

可視及び赤外レーザー対応の光重合性組成物における
高感度化材料設計（構造と機構）に関する研究

2015年 1月

國田 一人

(千葉大学審査学位論文)

可視及び赤外レーザー対応の光重合性組成物における
高感度化材料設計（構造と機構）に関する研究

2015年 1月

國田 一人

目 次

	頁
第 1 章 序論	
1-1. 本研究の背景 -感光材料及び画像形成材料の有用性と求められる進化-	1
1-2. 従来の主要な光重合性組成物 -材料の機能と高感度化の分子設計-	3
1-3. 平版印刷版のデジタル化の流れ -レーザー直描型刷版 (CTP) へのプロセス革新と高感度化の必要性-	24
1-4. CTP における光重合性組成物について -構成材料の機能および感度の限界-	26
1-5. 本研究の目的と意義	28
1-6. 本論文の構成	30
[参考文献]	31

第2章 488 nm アルゴンイオンレーザー対応の光重合開始系 における増感助剤（逐次電子供与型開始剤）の構造と機能

第1節 緒言

- 2-1-1. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化 3 3
-高感度化添加剤としての α -アミノケトンの機能と機構-
- 2-1-2. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化と高機能化 3 6
-高感度化機構に基づく α -アミノオキシムエーテルの設計と機能-

第2節 実験 -合成及び測定-

- 2-2-1. 材料 3 7
- 2-2-2. 合成 3 7
 - 2-2-2-1. α -アミノケトン (AK1、AK2、M、R、S、T) 及び周辺化合物の合成
 - 2-2-2-2. α -アミノオキシムエーテル (AOE1-AOE11) 及び類縁体 (還元体 E、オキシム体 AO1) の合成
- 2-2-3. 測定及び評価 5 2
 - 2-2-3-1. α -アミノケトン化合物に関する測定
 - 2-2-3-2. α -アミノオキシムエーテル化合物に関する測定

第3節 結果と考察

- 2-3-1. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化 5 9
- α -アミノケトン化合物の構造と機能-
 - 2-3-1-1. 高感度化添加剤（第3成分）の探索
 - 2-3-1-2. α -アミノケトン AK1 の構造特異性理解 1（構造要因分離）
 - 2-3-1-3. α -アミノケトン AK1 の構造特異性理解 2（作用機構解析）
 - 2-3-1-4. レーザー露光感度
 - 2-3-1-5. [付録]：高感度化添加剤探索のための評価結果
- 2-3-2. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化と高機能化 8 3
- α -アミノオキシムエーテル化合物の構造と機能-
 - 2-3-2-1. 高機能高感度化添加剤の分子設計指針
 - 2-3-2-2. 新規高感度化添加剤の探索
 - 2-3-2-3. α -アミノオキシムエーテルへの現像促進機能付与
 - 2-3-2-4. α -アミノオキシムエーテルへの重合機能付与

第4節 結論

[参考文献]

9 4

9 5

第3章 488 nm アルゴンイオンレーザー対応の光重合開始系における 開始機能を付与したメロシアニン増感色素の構造と機能

第1節 緒言	96
3-1-1. トリアジン開始系におけるメロシアニン色素による高感度化 ートリメチルシリルメチル (TMSM) 基置換メロシアニン増感色素ー	
3-1-2. 高感度化の開始系設計	96
3-1-3. 増感色素の分子設計	98
第2節 実験 ー合成及び測定ー	
3-2-1. 材料	99
3-2-2. 合成	99
3-2-2-1. メロシアニン色素 (Dye1-4, DyeX1-X4) の合成	
3-2-3. 測定及び評価	107
3-2-3-1. トリメチルシリルメチル基置換メロシアニン増感色素に関する測定	
第3節 結果と考察	
3-3-1. トリアジン開始系におけるメロシアニン色素の高感度化 ートリメチルシリルメチル基置換メロシアニン増感色素の構造と機能ー	110
3-3-1-1. TMSM 基置換メロシアニン増感色素の原理確認	
3-3-1-2. TMSM 基置換メロシアニン増感色素の到達感度	
3-3-1-3. TMSM 基導入化合物の逐次電子供与型開始剤としての可能性	
第4節 結論	120
[参考文献]	121

第4章 高感度光重合性組成物における酸素の重合阻害を受けにくい α-アシロキシメタクリレート（架橋剤）の構造と機能	
第1節 緒言	1 2 2
4-1-1. 高感度光重合性組成物における超高感度化の必要性 -405 nm 半導体レーザー対応のための超高感度化-	
4-1-2. 高感度光重合性組成物における重合系の機能と超高感度化 - α -アシロキシメタクリレート多官能体（重合性架橋剤）-	1 2 6
4-1-3. 重合性化合物の分子設計指針	1 2 7
第2節 実験 -合成及び測定-	
4-2-1. 材料	1 2 8
4-2-2. 合成	1 2 8
4-2-2-1. α -アシロキシメタクリレート (Me ₂ X、Me ₄ X、X ₂ -X ₈ 、Y ₁ 、Y ₂)、 及び比較用化合物の合成	
4-2-3. 測定及び評価	1 3 3
第3節 結果と考察	
4-3-1. 高感度光重合性組成物における重合系の機能と超高感度化 - α -アシロキシメタクリレート多官能体（重合性架橋剤）の構造と機能-	1 3 6
4-3-1-1. 酸素の影響を受けにくい重合性化合物の探索	
4-3-1-2. α -アシロキシメタクリレートの重合性（溶液系）	
4-3-1-3. α -アシロキシメタクリレートの重合性（塗膜系）	
4-3-1-4. α -アシロキシメタクリレート多官能体混合による重合性（塗膜系）	
4-3-1-5. レーザー露光システムによる実評価	
第4節 結論	1 4 5
[参考文献]	1 4 6

第5章	830 nm 半導体レーザー対応光重合開始系における 感度・安定性を両立するオニウム塩開始剤の構造と機能	
第1節	緒言	147
5-1-1.	シアニン色素併用ラジカル発生系における開始剤の保存安定化 ートリアルコキシ置換ヨードニウム塩開始剤ー	
5-1-2.	シアニン色素併用酸発生系における開始剤の可視光安定化 ートリアルコキシ置換ジアゾニウム塩開始剤ー	148
第2節	実験 ー合成及び測定ー	
5-2-1.	材料	150
5-2-2.	合成	150
5-2-2-1.	トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩 (BT1、BT2) の合成	
5-2-2-2.	トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1、AT2、AT3) の合成	
5-2-3.	測定及び評価	163
5-2-3-1.	トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩に関する測定	
5-2-3-2.	トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩に関する測定	
第3節	結果と考察	
5-3-1.	シアニン色素併用ラジカル発生系における開始剤の保存安定化 ートリアルコキシ置換ヨードニウム塩開始剤の構造と機能ー	167
5-3-1-1.	赤外レーザー対応ラジカル発生系の探索	
5-3-1-2.	ラジカル発生系でのヨードニウム塩の保存安定性向上	
5-3-1-3.	赤外レーザー対応の CTP 用版材としての応用	
5-3-2.	シアニン色素併用酸発生系における開始剤の可視光安定化 ートリアルコキシ置換ジアゾニウム塩開始剤の構造と機能ー	170
5-3-2-1.	赤外レーザー対応酸発生系の探索	
5-3-2-2.	酸発生系でのジアゾニウム塩の可視光安定性向上	
5-3-2-3.	赤外レーザー対応の CTP 用版材としての応用	
第4節	結論	174
	[参考文献]	175

第 6 章 總括的結論	1 7 6
[研究業績一覽]	1 7 9
謝 辭	1 8 2

第1章 序論

1-1. 本研究の背景 —感光材料及び画像形成材料の有用性と求められる進化—

感光材料とは、「光」により化学反応（架橋、重合、分解、異性化など）を起こし何らかの物性変化（硬度変化、溶解性変化、極性変化、屈折率変化、色変化など）を伴う低分子、高分子または混合物の総称名である。現在では、歯科用接着剤、インクジェット用インク、印刷版、フォトレジスト、カラーフィルター、3次元造型、発光塗料、発色マーカー、CD、DVD、光学フィルムなど、多種多様な商品に応用されており、医療材料、印刷材料、電子材料、記録材料、光学材料などの各分野で重要性が増している材料技術である¹⁾。

特に、感光材料の中でも大きな位置を占める画像形成材料は、印刷材料分野や電子材料分野において極めて有用である。そして、近年のレーザー技術の発展に伴い、各種レーザー光源への対応（波長適合性&高感度化）など画像形成材料技術としてのさらなる進化が求められている。

画像形成材料は、露光部が架橋反応などにより現像液に不溶化するネガ型と露光部が分解反応などにより現像液に可溶化するポジ型の2種に大別される。さらに、光化学反応の増幅率に応じて、概して画像形成の感度が決まるものである（Table. 1-1）。

Table 1-1. 画像形成材料の分類（材料具体例と感度の相関）

画像	低感度型（1光子1反応）	高感度型1（光+熱増幅反応）	高感度型2（光増幅反応）
ネガ型	<ジアゾ架橋系> ①光反応性架橋剤： ・多官能ジアゾニウム塩 ②ポリマー： ・水酸基含有ポリマー	<酸縮合系> ①開始剤（酸発生）： ・スルホニウム塩 ②架橋剤： ・メチロール化合物 ③ポリマー： ・フェノール樹脂 （ポリヒドロキシスチレン）	<ラジカル重合系> ①開始剤（ラジカル発生）： ・トリハロメチルトリアジン ②架橋剤： ・多官能アクリレート ③ポリマー： ・アルカリ可溶性ポリマー
ポジ型	<NQD分解系> ①溶解阻止材： ・ナフトキノンジアジド （NQD）化合物 ②ポリマー： ・フェノール樹脂 （ノボラック）	<酸分解系> ①開始剤（酸発生）： ・スルホニウム塩 ②ポリマー： ・酸分解性アクリルポリマー	<解重合系> ・実用性の高いものなし

Table 1-1 に示すようにネガ型画像形成材料の中でも最も高感度な材料は、ラジカル重合を利用した光重合性組成物（高感度型 2）である。しかし、ラジカル重合を利用する場合、基底状態が 3 重項である酸素による重合阻害を回避する手段（真空下での露光、酸素遮断層の設置）が必要となる。一方、加熱プロセスは必要となるが、酸素の影響がなく、大気下で画像形成システムを構築できる酸縮合反応を利用した光酸硬化性組成物（高感度型 1）も実用的に高感度な画像形成材料として重要である。

通常、光重合性組成物は、開始系材料（開始剤、増感剤）、及び硬化系材料（架橋剤、ポリマー）からなる組成物であり、画像形成材料として応用する場合、光重合性組成物を溶剤に溶解し、支持体上へ塗布・乾燥して塗膜形成したものを使用する。従って、画像形成材料では、薄層塗膜系の光化学反応を主として扱うことになる。

現在では、紫外域から赤外域にまで広がる各種レーザーの実用化により、取り扱う光化学反応の主体は、極短波長の紫外光では電子線照射時と類似の反応となり、長波長の赤外光では高温加熱時と類似の反応となるため、従来よりも光化学反応を幅広く捉える必要性が生じている。

従来、画像形成材料としては、Hg ランプ光源から得られる g 線（波長 436 nm）や i 線（波長 365 nm）が使用されていたが、電子材料分野におけるフォトレジストの画像形成では、ムーアの法則に基づく半導体デバイスの集積度向上の要請から、高解像度化と高感度化が必要となり、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）、EUV（波長 13 nm）など、極短波長の紫外光へ化学反応領域がシフトしてきている。そして、高エネルギーの EUV 光では、露光により材料分子からはじき出された電子が作用する電子線照射時と類似の反応が起こることが知られている。

一方、印刷材料分野におけるレーザー直描型の革新的印刷システム；CTP（Computer-To-Plate）の画像形成²⁾では、高生産性・高画質化のための高感度化と熱安定性の両立が必要であり、可視光域での Ar⁺レーザー（波長 488 nm）、FD-YAG レーザー（波長 532 nm）、及び、赤外域での赤外半導体レーザー（波長 830 nm）、YAG レーザー（波長 1064 nm）など、長波長光へ化学反応領域がシフトしてきている。赤外域のレーザー光では、光励起された材料分子が熱的に失活して発熱し、1000 度以上の高温になる場合もあり、熱が関与する反応が起こることが知られている。

また、印刷材料分野では長波長光化とは別の動きもあった。それは、極微弱だが安価な紫色半導体レーザー（波長 405 nm）が発明され、2000 年頃から、ブルーレイディスクプレイヤーなどの民生用途での量産化が進んだことにより、当時、安価・高生産性の CTP システムを実現する機運が高まり、そのための超高感度な画像形成材料が必要となったことである。

以上のことから、「光」化学反応といっても電子や熱との境界線が曖昧になってきており、化学反応そのものを広く捉え、材料設計や分子設計を考える必要性が生じている。

また、特に CTP においては、各種レーザーに適合する（超）高感度化と安定性を両立した画像形成材料が強く求められており、化合物の分子設計が重要な研究課題となっている。

1-2. 従来の主要な光重合性組成物 —材料の機能と高感度化の分子設計—

上述のように、光重合性組成物は、開始系材料（①開始剤、②増感剤）³⁾、及び硬化系材料（③架橋剤、④ポリマー）からなる組成物である。光重合性組成物に使用される主な材料毎に、その機能と高感度化の設計について詳細に説明する。

[①開始剤]：

開始剤とは、熱、光、圧力、電子線等の外部刺激により活性種を発生し、重合を開始する物質の総称名である。重合には、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等があり、各重合機構に応じて、ラジカル、カチオン（強酸）、アニオン（求核種）等の重合開始種（活性種）を発生する開始剤の選択が必要となる（Table 1-2）。

Table 1-2. 開始剤とその分解機構による分類

開始種	開始剤構造	分解機構
ラジカル	A) ケトン類	1) α -開裂型 (Norrish I 型) 2) β -開裂型 3) 水素引き抜き型 [$n\pi^*$ 重項経由]
	B) 過酸化物 C) ジスルフィド D) オキシムエステル E) ロフィンダイマー F) トリハロメチルトリアジン G) アゾ化合物	X-X 開裂または C-X 開裂 (X = O, S, N, Cl)
	H) チタノセン	C-M 開裂 [配位子交換による開始種発生] (M: 金属)
	I) オニウム塩	C-X ⁺ 開裂 (X = I, S, N) [σ^* 重項経由で homolytic に開裂し、続く他分子からの水素引き抜き]
	J) スルホン酸エステル	C-O 開裂
アニオン	K) フェロセン類 ⁴⁾	機構詳細不明 (α -シアノアクリレートの光重合に使用)

本論文では、Table 1-2 記載のラジカル発生剤の中でも、トリハロメチルトリアジン（以下トリアジンと記載）、チタノセン、オニウム塩を主とした研究を取り上げた。また、オニウム塩については、酸発生剤としての機能もあり、この点についても若干触れることとした。

以下、代表的な開始剤について、その反応機構や高感度設計の研究を順に列挙する。

A-1) ケトン類： α -開裂型 (Norrish I 型)

2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(1)、ベンゾイン(2)等の O 原子置換アセトフェノン誘導体、N原子置換アセトフェノン誘導体(4)またはアシルホスフィン(5)が知られている (Fig. 1-1) ^{5) 6) 7)}。

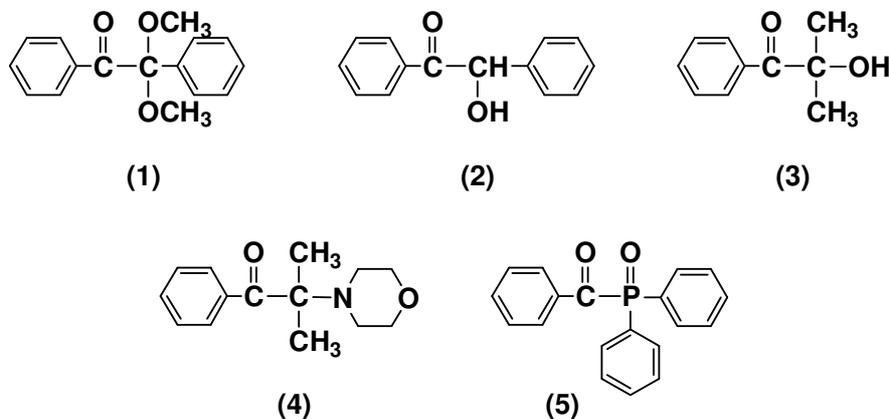
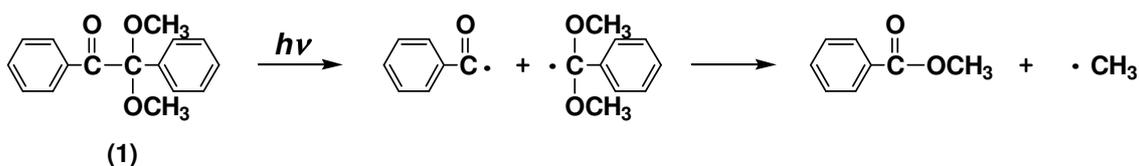


Fig. 1-1 α -開裂型 (Norrish I 型) ケトン開始剤の例

特に、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(1) (チバガイギー社製、商品名 Irgacure651) は、Hg ランプの輝線 365nm 光を吸収し、 $n \pi^* 1$ 重項から項間交差を経て、 $n \pi^* 3$ 重項となり、カルボニル α 位の C-C 結合開裂 (α -開裂型、Norrish I 型) が起こることによって有名である (Scheme 1-1、Fig. 1-2)。保存安定性も良く、光コーティング材料においても非常によく使用されている。



Scheme 1-1 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンの光開始反応

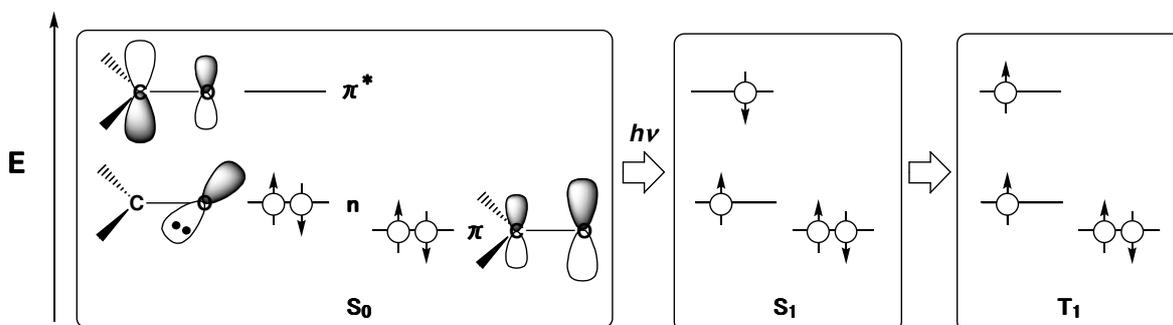
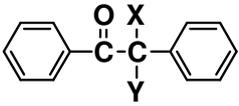


Fig. 1-2 カルボニル基の光反応機構 ($n \pi^* 1$ 重項経由の $n \pi^* 3$ 重項)

また、高感度化設計の研究として、アセトフェノン誘導体は、 α 位置換基の電子供与性が増加することで結合開裂速度が増加することが報告されている (Table 1-3) ⁸⁾。

Table 1-3. アセトフェノン誘導体の α -開裂速度⁸⁾

		
X	Y	k_0 (s ⁻¹)
H	H	2×10^6
H	CH ₃	3×10^7
CH ₃	CH ₃	1×10^8
H	OH	1.2×10^9
H	OCH ₃	$> 10^{10}$
H	OC ₄ H ₉	$> 10^{10}$
H	CN	$< 10^5$

A-2) ケトン類： β -開裂型

α -ハロゲノアセトフェノン(6)、 α -スルホニルアセトフェノン(7)、 α -スルホニルオキシアセトフェノン(8)等、 α 位に脱離性の高い置換基を有するアセトフェノン類が知られている (Fig. 1-3) ^{9) 10) 11)}。

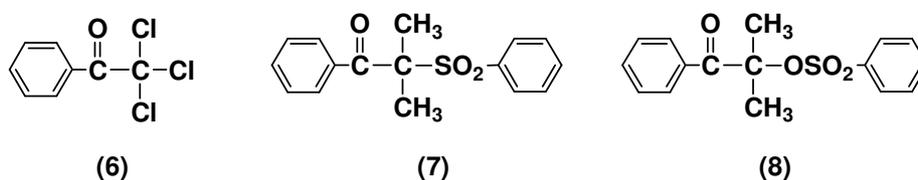
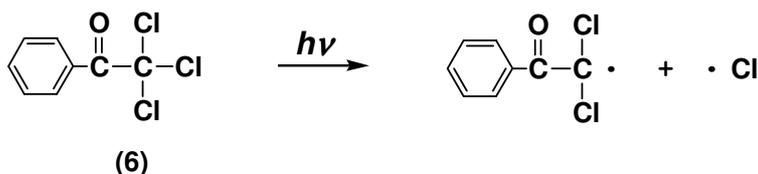


Fig. 1-3 β -開裂型ケトン開始剤の例

代表例として α -ハロゲノアセトフェノン(6)の C-Cl 結合開裂を記載する (Scheme 1-2)。また、F) トリハロメチルトリアジンも類似の反応機構とされている。

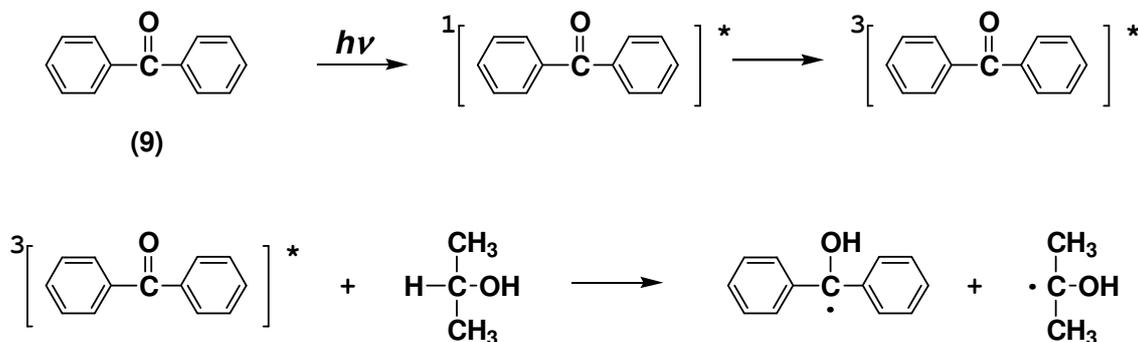


Scheme 1-2 α -ハロゲノアセトフェノンの光開始反応

A-3) ケトン類：水素引き抜き型 ($n\pi^*$ 3重項経由)

典型例としてベンゾフェノン(9)が知られており、 $n\pi^*$ の1重項から項間交差を経て、 $n\pi^*$ の3重項となり、水素供与体があると水素引き抜きを起こす (Scheme 1-3)。

水素供与体としてアルコールやアミンなどが一般的であり、高感度設計の研究として、各種水素供与体との反応速度定数が報告されている (Table 1-4)¹²⁾。



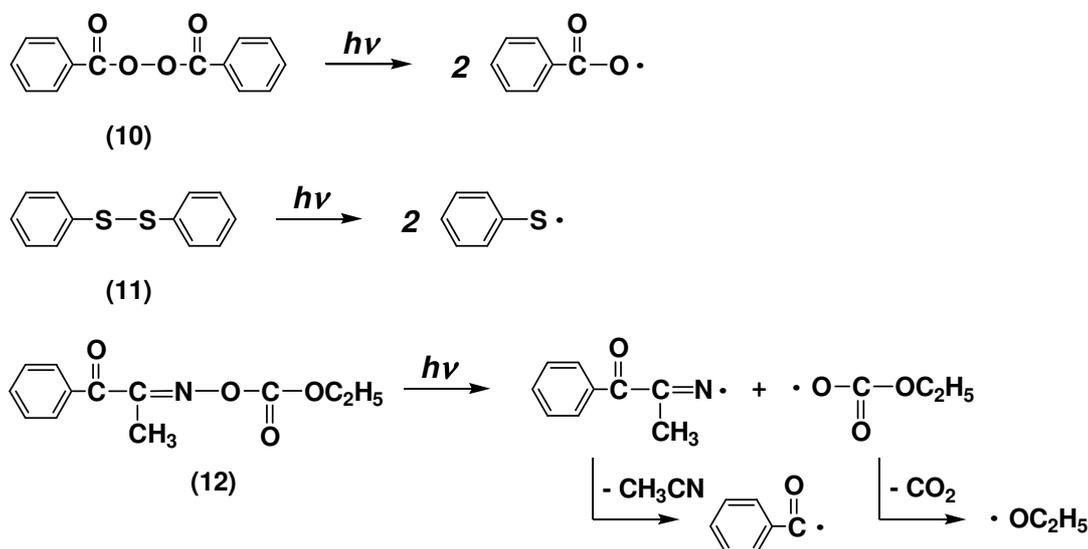
Scheme 1-3 ベンゾフェノンとアルコールの光開始反応

Table 1-4. ベンゾフェノン三重項と各種水素供与体との反応速度定数¹²⁾

Donor	k_q
Benzene	10^4
Cyclohexane	4×10^4
Methanol	3×10^5
Ethanol	6×10^5
Isopropanol	1×10^6
THF	4.5×10^6
<i>n</i> -Nonylmercaptan	1×10^7
Thiophenol	3×10^8
Triethylamine	2×10^9
(Oxygen)	(2×10^9)
Phenyl dimethylamine	3×10^9

B) ~G) 過酸化物(10)、ジスルフィド(11)、オキシムエステル(12)、ロフィンダイマー等

これらの化合物では、吸収する光エネルギー（約 400 kJ/mol）よりも結合エネルギーの小さい X-X 結合や C-X 結合（X=O, S, N, Cl）が容易に結合開裂する（Scheme 1-4）^{13) . 14) . 15)}。
 (O-O 結合は 145 kJ/mol、S-S 結合は 266 kJ/mol、C-N 結合は 273 kJ/mol である)。



Scheme 1-4 X-X、C-X などの弱い結合を有する開始剤の例とその光開始反応

実際に結合エネルギーと光源波長の間を見ても以下のように、300 nm 以下の UV 光では、理論上、ほとんどの結合開裂が可能になることがわかる (Fig. 1-4)。

しかし、このことは、可視域から赤外域に向けての低エネルギー光では、結合開裂が起こりにくく、また、結合開裂が起こるような弱い結合を有するものでは、原理的に熱安定性とのトレードオフとなることを意味している。光源が限定された上での高感度化設計の大きな課題である。

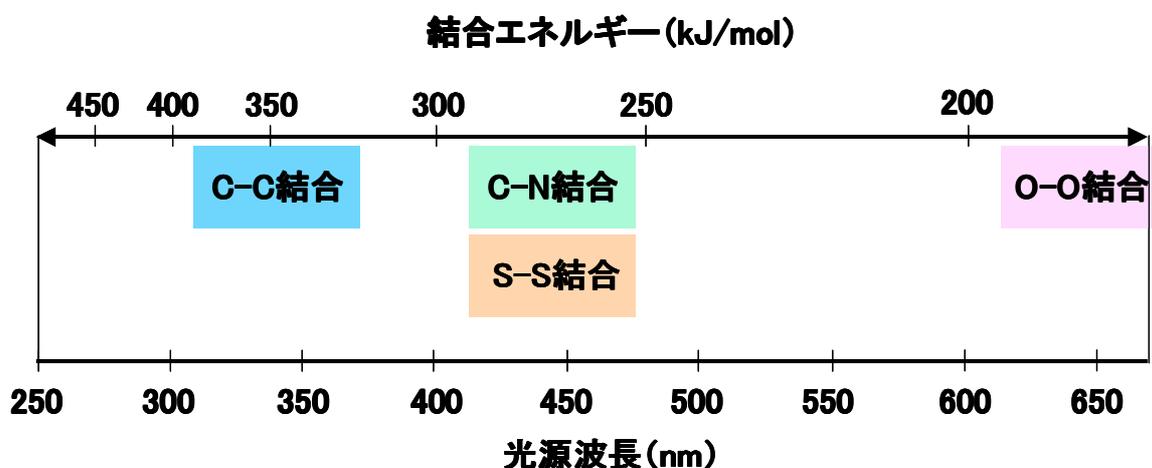
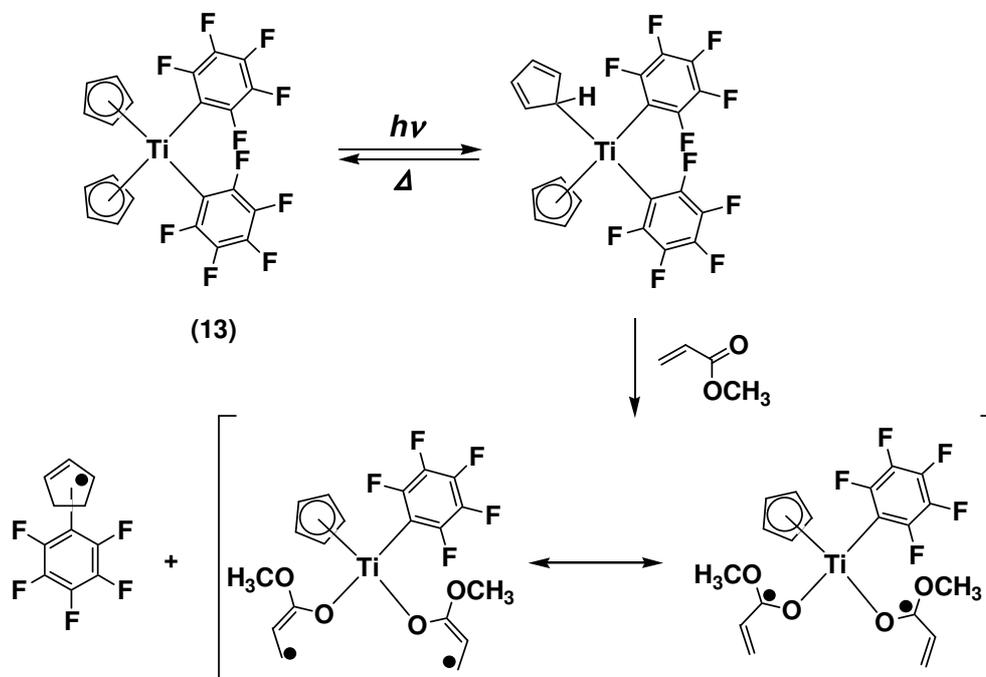


Fig. 1-4 結合エネルギーと光源波長の相関

H) チタノセン

特殊な化合物としてチタノセン (13) (チバガイギー社製、商品名 CGI-784) がある。光励起により配位子であるペンタジエニル環の中心金属への配位数が変化し、配位子と重合性モノマーが交換することで開始する例である (Scheme 1-5) ¹⁶⁾。



Scheme 1-5 チタノセンの光開始反応と重合開始機構 ¹⁶⁾

I) オニウム塩

代表的な化合物としてヨードニウム塩(14)、スルホニウム塩(15)等がある (Fig. 1-5)。主経路として σ^* 3重項からの C-X^+ 結合 ($\text{X}=\text{I}, \text{S}, \text{N}$) の homolytic な開裂とそれに続く他分子からの水素引き抜きにより、ラジカル重合開始剤およびカチオン重合開始剤 (酸発生) の両方の機能を有することが知られている ¹⁷⁾。

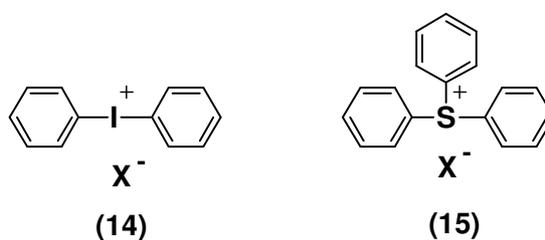
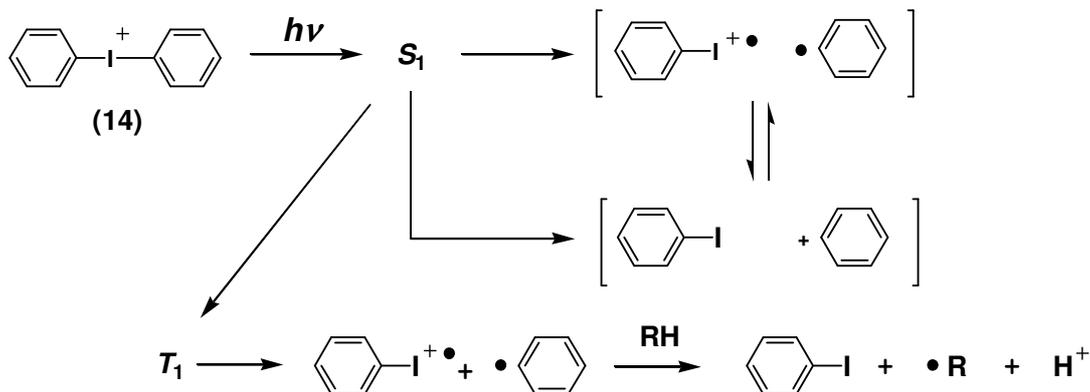


Fig. 5 オニウム塩開始剤の例

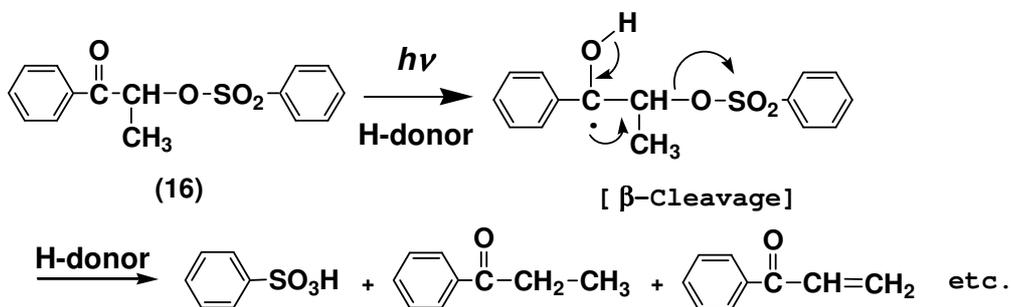
また、代表例としてヨードニウム塩の C-I 結合開裂を記載する (Scheme 1-6)。



Scheme 1-6 ヨードニウム塩の光開始反応¹⁷⁾

J) スルホン酸エステル

α -ケトスルホネート(16)は、励起 3 重項状態においてカルボニル基がマトリックスから水素を引き抜き、光還元される。引き続き C-O 結合が homolytic に開裂 (β -開裂) し、スルホン酸を発生する (Scheme 1-7)¹⁸⁾。



Scheme 1-7 α -ケトスルホネートの光開始反応¹⁸⁾

これら開始剤の主機能は重合開始種発生であり、いかに効率よく開始種を発生することができるかが高感度化設計の鍵である。また、後述する増感色素との組み合わせによる増感効率向上 (高感度化設計の一手段) のためには、酸化・還元電位、結合エネルギー等、開始剤分子の物性制御が非常に重要となってきた。

以上、詳述した光重合開始剤の開始機構は、直接光励起による開始機構であったが、次に説明する増感色素との組み合わせにより光増感による重合開始が可能となる。

[②増感剤 (光増感色素)]¹⁹⁾ :

増感剤とは、それ自身が光を吸収することで、直接的に光励起していない他の物質の反応を誘起する物質の総称名であるが、本論文での増感剤とは、特に上記開始剤と併用する光増感色素を意味する。すなわち、増感色素が外部刺激である光により励起され、近傍に存在する開始剤へのエネルギー移動、電子移動等により開始剤の分解を誘起し、上述の各重合開始種を発生させる物質である。

例えば、増感色素としては、クマリン系色素(17)、シアニン系色素(18)、メロシアニン系色素(19)、(チオ)キサントゲン系色素(20)、スクアリウム系色素(21)、(チア)ピリリウム系色素(22)、ベンジリデンケトン系色素(23)、ポルフィリン類(24)、アントラセン類(25)等、様々な化合物が知られている (Fig. 1-6)^{20) 21) 22) 23) 24)}。

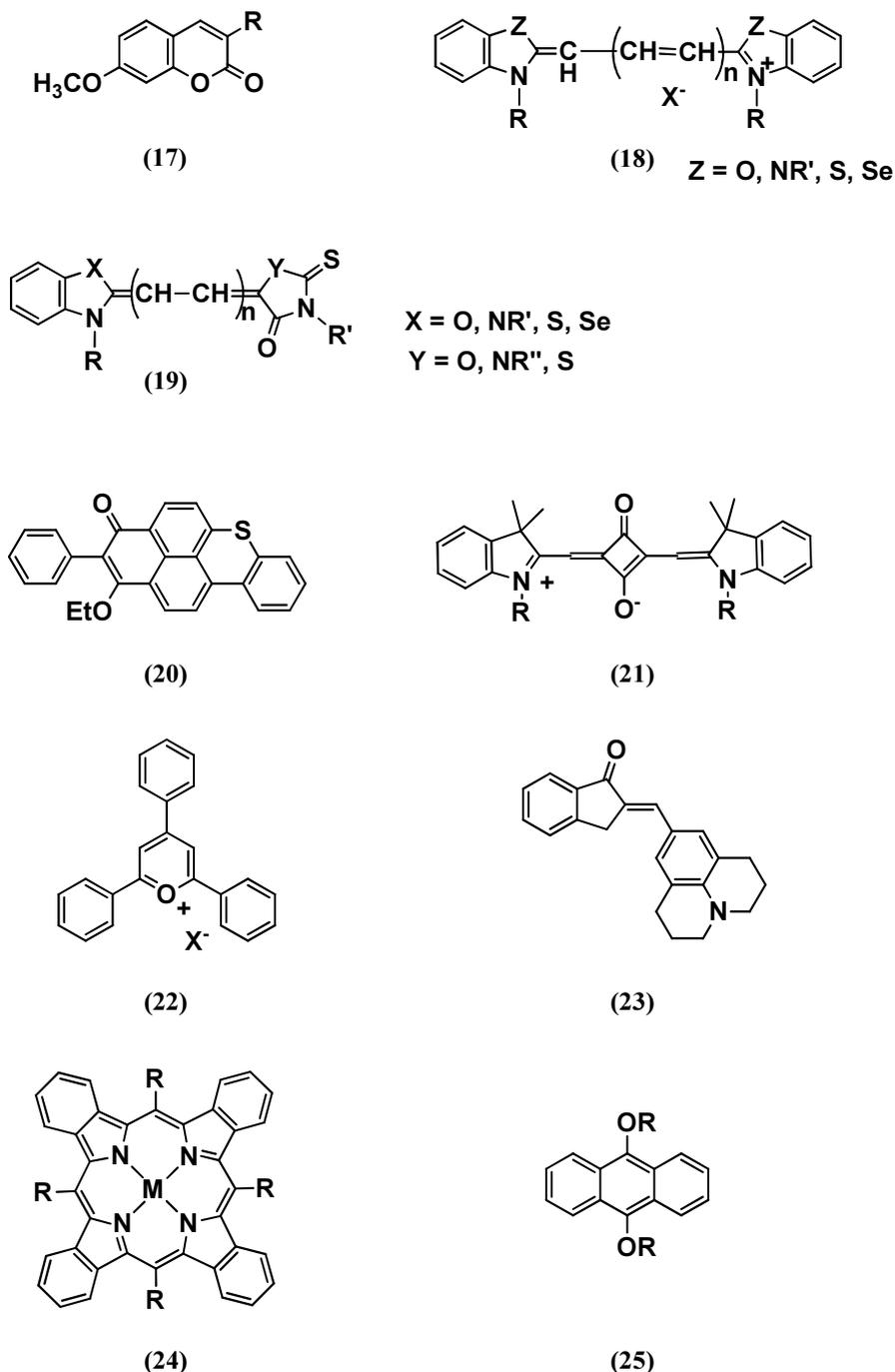


Fig. 1-6 増感色素の化合物例

これら増感色素の主機能は光吸収であり、光吸収波長&モル吸光係数制御のための分子設計が重要であるが、開始剤との組み合わせによる増感効率向上（高感度化）のためには、酸化・還元電位、蛍光&燐光の量子収率等、増感色素分子の物性制御が非常に重要となってきた（Fig. 1-7）。

Fig. 1-7 に示すように、光吸収特性向上においては、例えば、吸収波長を露光光源に対して適合するように長波化する設計（上段左図）、増感色素 1 分子の吸収光量を増加させるために、モル吸光係数を向上する設計（上段右図）を行っている。また、開始剤の増感効率向上においては、例えば、1 重項励起色素の酸化電位を上方へずらすことで、吸収波長（HOMO-LUMO エネルギーギャップに略対応）を変化させずに、増感色素から開始剤への電子移動を起しやすくなるような設計（下段）を行っている。

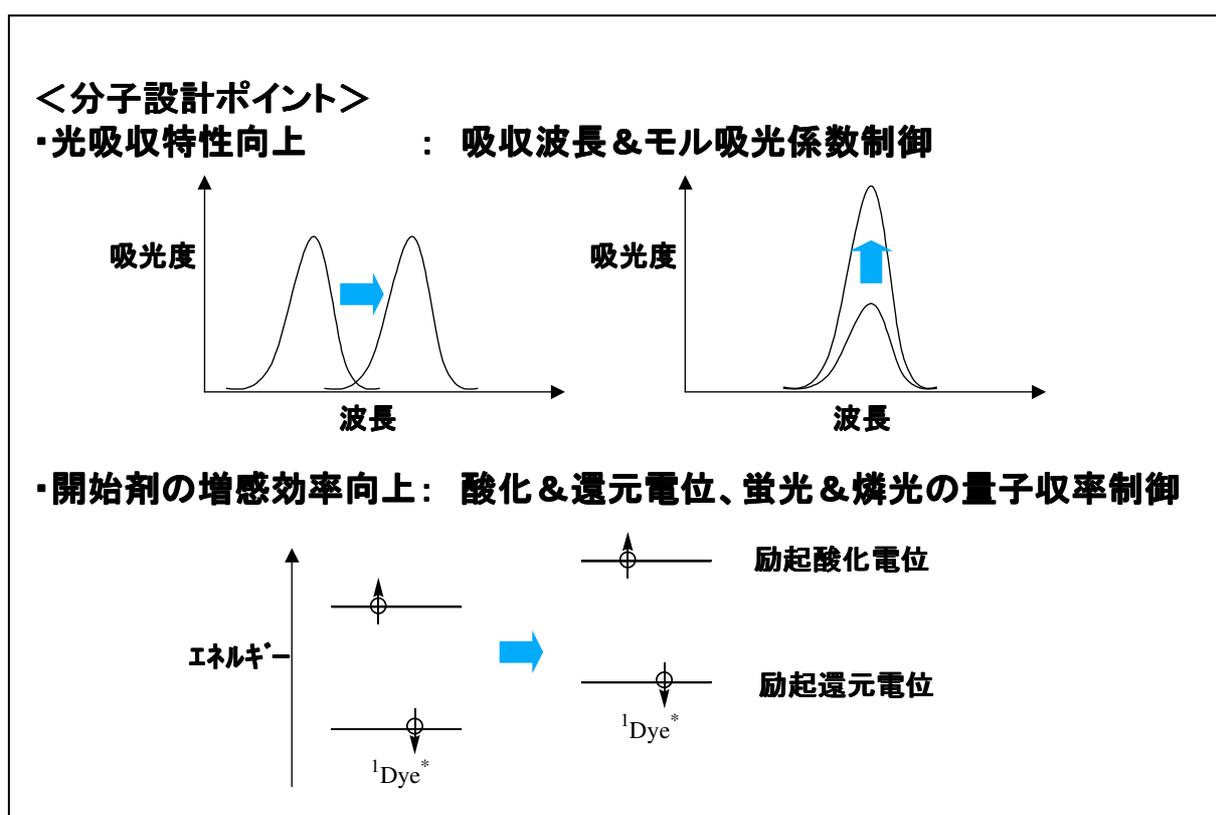


Fig. 1-7 増感色素における高感度化のための分子設計（物性制御）

次に、従来の増感色素と開始剤の組み合わせによる光増感開始系について詳述する。

光増感開始系は、①エネルギー移動型開始系、②電子移動型開始系に大きく2分される。

さらに、②電子移動型開始系は励起増感色素に対する開始剤の電子受容性および電子供与性により、M) 電子受容型開始剤系、N) 電子供与型開始剤系、O) 混合開始剤系 (3成分型開始系) の3種に分類される。以下に各開始剤系で起こる光反応と電子配置を記載する (Fig. 1-8)。

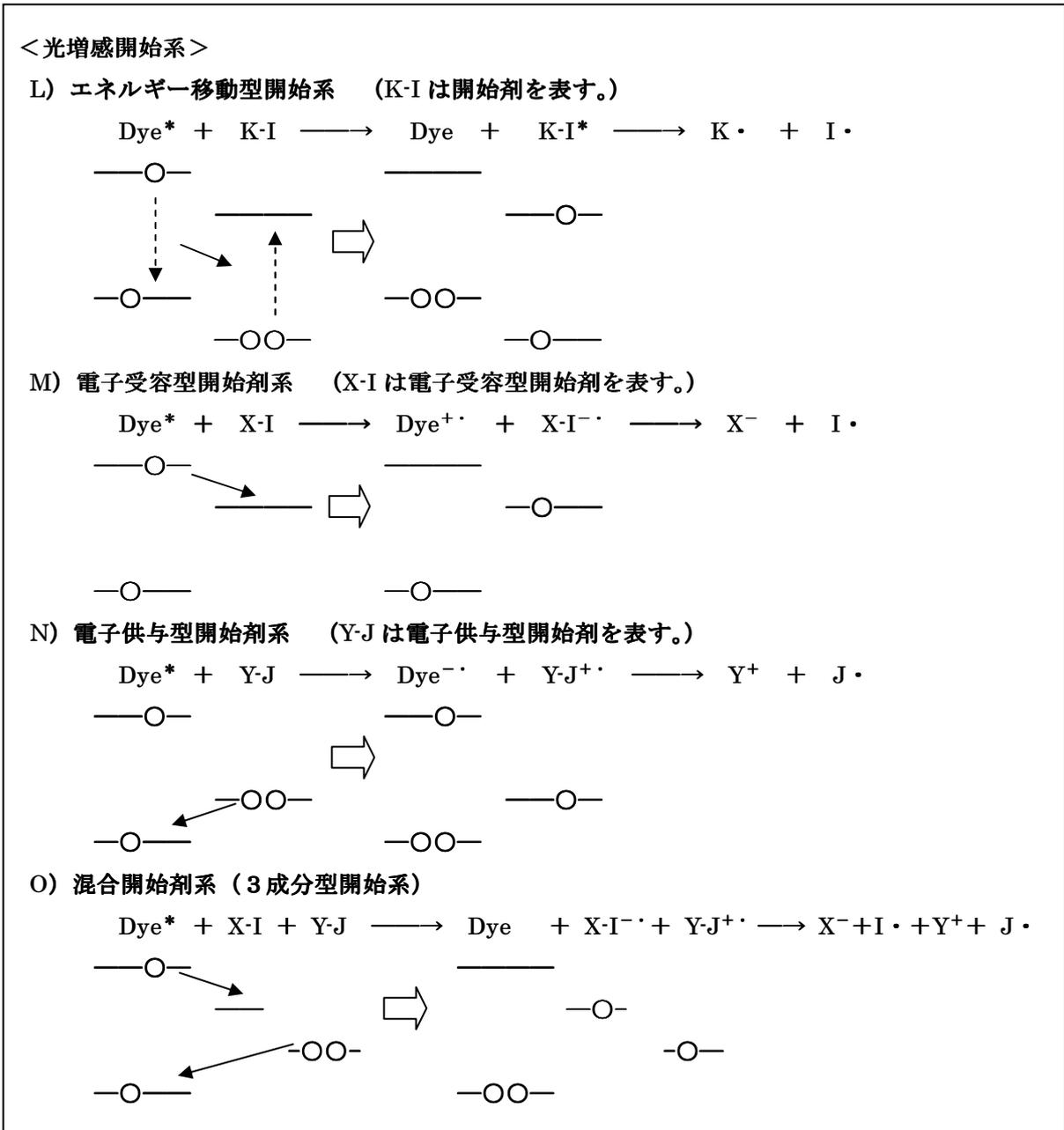


Fig. 1-8 光増感開始系の種類 (光開始反応と電子配置)

特に、長波増感が可能で、開始効率が高い電子移動型開始系について見ると、電子移動の起こり易さは、下記 Rehm-Weller の式による各電子移動過程に伴うギブズエネルギー変化量 (ΔG°) により表わされる。

従って、高感度化の設計指針としては、増感色素や開始剤の構造を変更し、これらの物性を制御することが重要となる。

<Rehm-Weller の式>

M) 電子受容型開始剤系のギブズエネルギー変化

$$\Delta G^\circ = E^\circ(\text{X-I} / \text{X-I}^{\cdot-}) + E^\circ(\text{Dye}^{\cdot+} / \text{Dye}) - e^2 / Dr - E^\circ(\text{Dye})$$

N) 電子供与型開始剤系のギブズエネルギー変化

$$\Delta G^\circ = E^\circ(\text{Y-J}^{\cdot+} / \text{Y-J}) - E^\circ(\text{Dye} / \text{Dye}^{\cdot-}) - e^2 / Dr - E^\circ(\text{Dye})$$

[上式、第1項、第2項は、開始剤および増感剤の標準酸化還元電位、第3項はラジカルイオン種間のクーロンエネルギー、第4項は増感剤の励起エネルギー]

さらに、Marcus の理論²⁵⁾によれば、これらの電子移動の速度定数は、上記ギブズエネルギー変化量 (ΔG°) が支配的であり、以下の式で表わされる。

<Marcus の理論>

- 電子移動の速度定数 : $k = \nu_n \cdot \kappa_n \cdot k_{el}$ [ν_n は核振動数、 κ_n は核因子、 k_{el} は電子的因子]
- 核因子 : $\kappa_n = \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G^\circ)^2 / 4\lambda$$
 [λ は再配列エネルギー]
- 核振動数・電子的因子 : $\nu_n \cdot k_{el} = 10^{13} \exp[-\beta(r - r_0)]$ [β は軌道パラメーター、 r は分子間距離、 r_0 は分子間 van der Waals 距離]

すなわち、 ΔG° が正ならば起こりにくく、負になるにつれて起こりやすくなる (Fig. 1-9)²⁶⁾。ある程度以上、負であれば、拡散律速速度定数で進行するようになるが²⁷⁾、あまりにも負になり過ぎると、電子移動前の原系と電子移動後の生成系のポテンシャルエネルギー関数の重なり合いが乏しくなり (Fig. 1-10)、かえって遅くなる (逆転領域 : inverted region)²⁸⁾ ことが知られている。

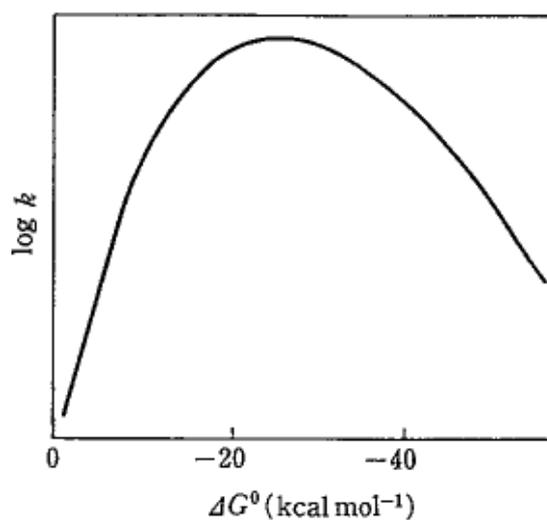


Fig. 1-9 光電子移動の速度定数 k とギブズエネルギーの変化 ΔG° との関係例²⁶⁾

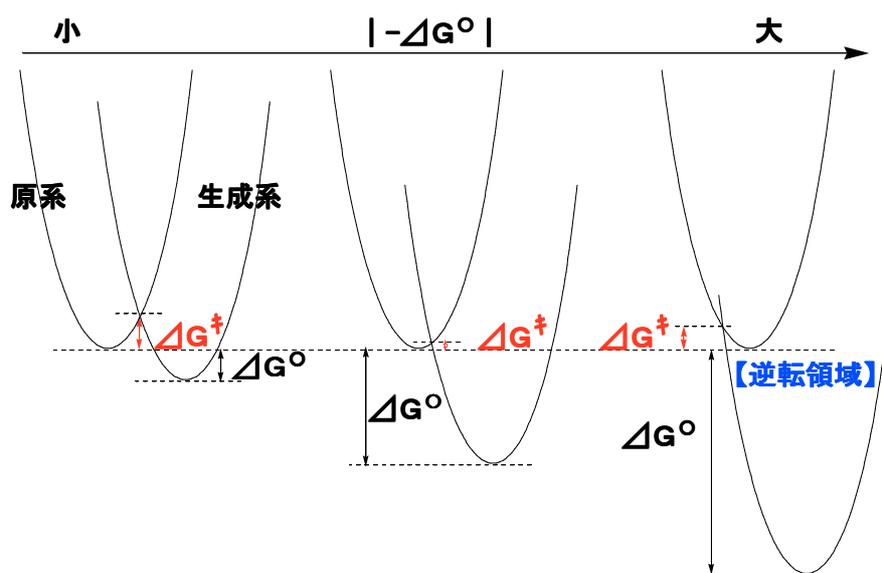
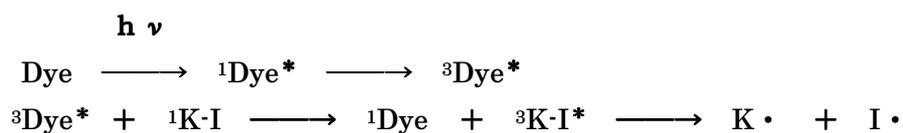


Fig. 1-10 原系生成系間の光電子移動に伴う活性化ギブス関数 ΔG^* の大きさ²⁸⁾

以下順に代表的な光増感開始系における化合物例について列挙する。

L) エネルギー移動型開始系 (励起 3 重項増感)

励起 3 重項増感とは、励起 3 重項状態の増感色素から開始剤へのエネルギー移動であり、励起増感色素と基底開始剤のスピン多重度の違いから、電子交換機構によりエネルギー移動が起こる (Scheme 1-9)。



Scheme 9 励起 3 重項増感による光開始反応

このような励起 3 重項増感の開始系としては、チオキサントン増感色素(26)と α -アミノアセトフェノン系開始剤(27)の組み合わせが知られている (Fig. 1-11)²⁹⁾。

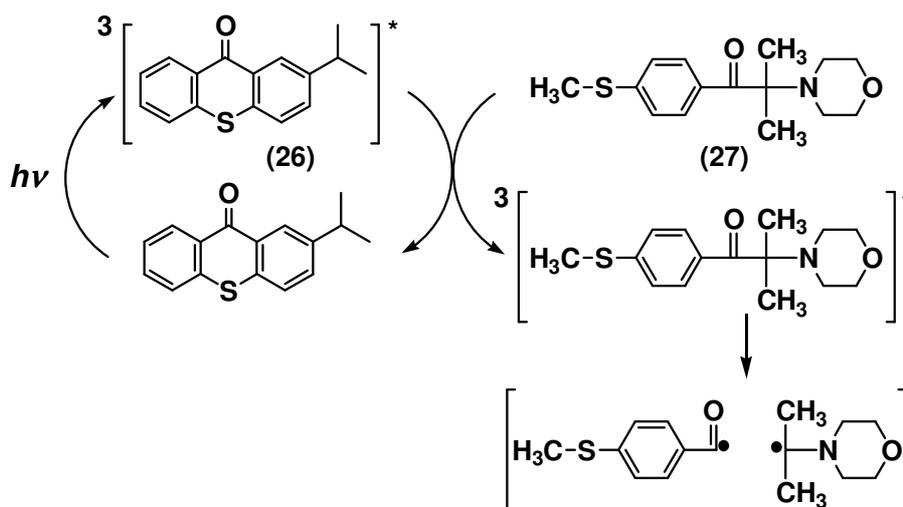
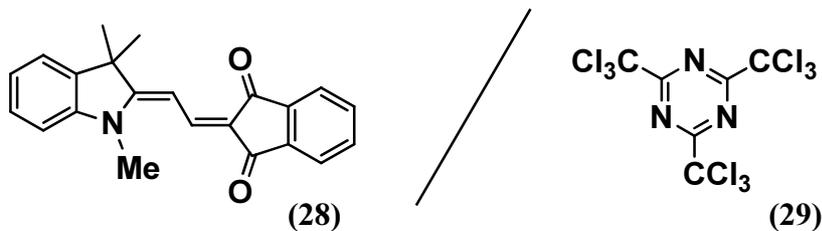


Fig. 1-11 チオキサントン増感色素と α -アミノアセトフェノン系開始剤の光反応機構²⁹⁾

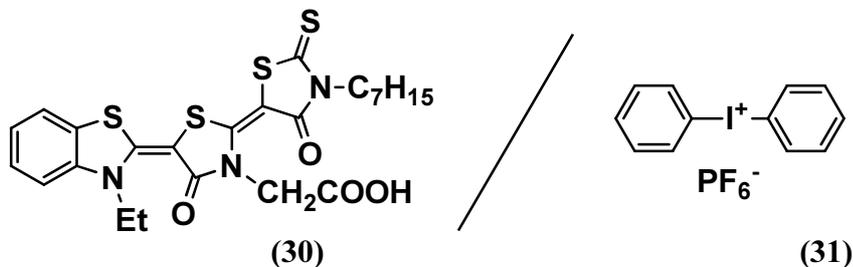
M) 電子受容型開始剤系

電子受容型開始剤系としては、メロシアニン色素(28)/トリクロロメチルトリアジン開始剤(29)³⁰⁾、アミノクマリン色素/アジニウム塩³¹⁾、メロシアニン色素(30)/ヨードニウム塩(31)³²⁾、ベンジリデン色素(23)/ヘキサアリアルビイミダゾール(32)³³⁾、チオキサンテン色素(20)と過酸化物(33)³⁴⁾の組み合わせ等が知られている (Fig. 1-12)。

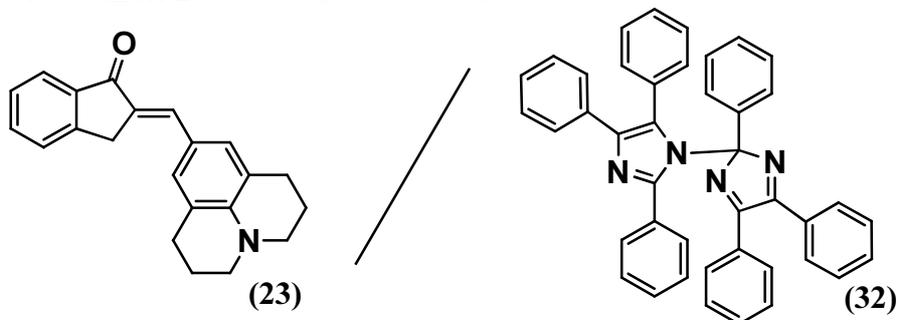
・メロシアニン色素とトリクロロメチルトリアジン



・メロシアニン色素とヨードニウム塩



・ベンジリデン色素とヘキサアリアルビイミダゾール



・チオキサンテン色素と過酸化物

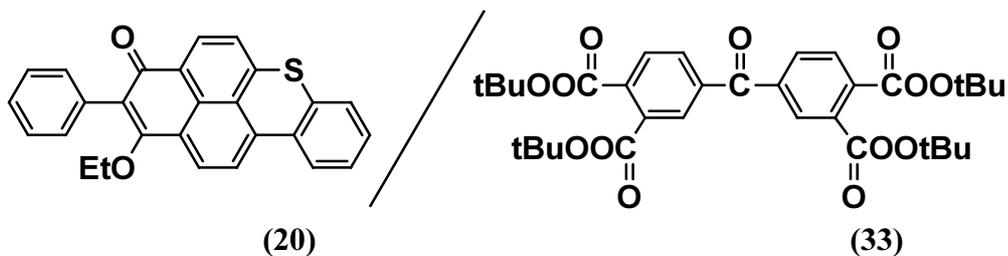
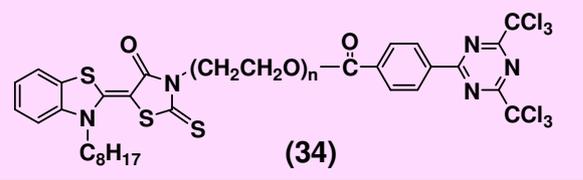
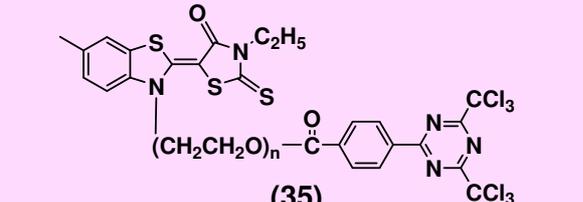
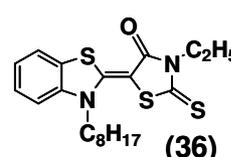
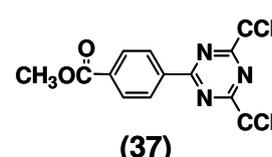


Fig. 1-12 電子受容開始剤系の例 (増感色素/開始剤)

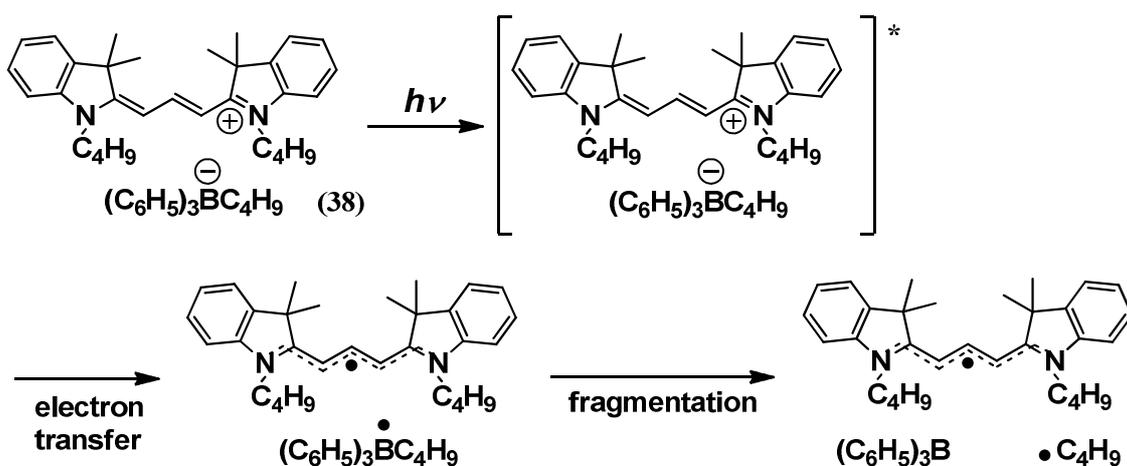
また、富士フィルムで見出された高感度化設計の例として、メロシアニン増感色素(34)–(36)とトリアジン開始剤(37)の距離の効果を利用した以下の例が知られている (Table 1-5) ³⁵⁾。

Table 1-5. メロシアニン増感色素連結設計によるトリアジン開始剤の高感度化 ³⁵⁾

開始剤系		λ max(nm)	感度(mJ/cm ²)	
 (34)	n=1	432	1.5	
	n=2	431	5.5	
 (35)	n=2	433	1.4	
	n=5	433	1.9	
 (36)	+	 (37)	432	15

N) 電子供与型開始剤系

電子供与型開始剤系としては、シアニン系色素／ボレート分子内塩開始剤(38)³⁶⁾、チオキサンテン色素／N-フェニルグリシン開始剤³⁷⁾の組み合わせが知られている (Scheme 1-10)。



Scheme 1-10 シアニン系色素／ボレート塩開始剤の光開始反応 ³⁶⁾

O) 電子受容型/供与型混合開始剤系 (3成分型開始系)

感材処方的な高感度化設計の一つとして、電子受容型開始剤と電子供与型開始剤の2種を併用する混合開始剤系研究がなされた。代表例として、チオキサニン系色素(20)/N-フェニルグリシン(39)/ヨードニウム塩(40)、ケトクマリン色素/アミン/ヨードニウム塩、カチオン色素/ポレート塩/過酸化物の組み合わせが知られている³⁷⁾。

3成分型開始系において、ヨードニウム塩(40)は還元分解によりラジカルを発生し、N-フェニルグリシン(39)は酸化により二酸化炭素を放出してラジカルを発生し、可視光域(490 nm)まで感光させることが可能な系であるとされている (Fig.1-13)。

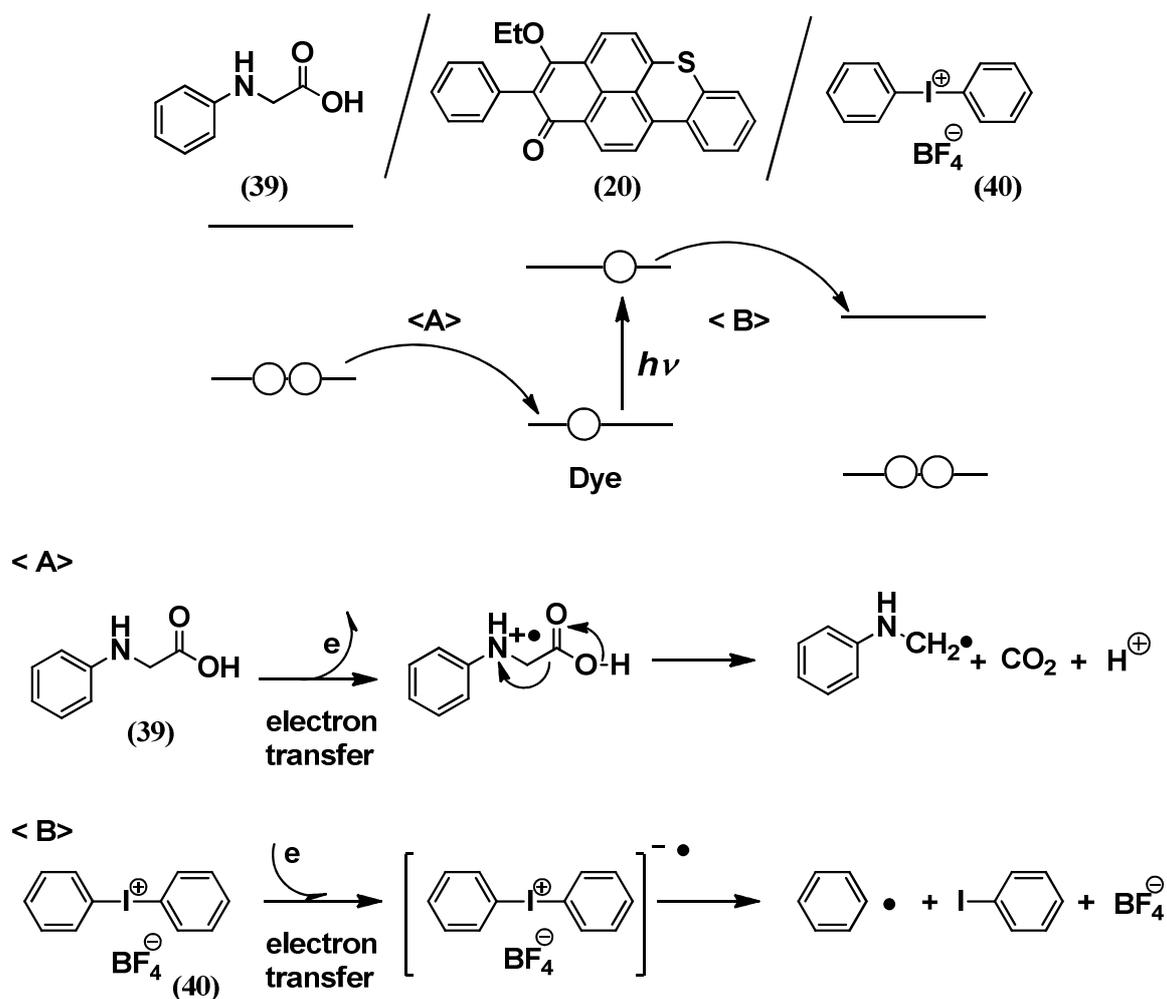


Fig. 1-13 チオキサニン系色素/N-フェニルグリシン/ヨードニウム塩の光開始機構³⁷⁾

[③架橋剤] :

架橋剤とは、上述の各種開始種を触媒的に利用し、連鎖架橋反応を起こし、系を硬化させる物質である。例えば、ラジカル重合系においては、ラジカル重合性のアクリル基やメタクリル基を分子内に複数有するオリゴマー型化合物（重合性基の数に応じて、多官能架橋剤と称する）が挙げられる。一方、カチオン重合系においては、エポキシ基を有するオリゴマー型化合物などが挙げられる。また、カチオン重合系と同じく強酸で開始される酸縮合系では、多官能メチロール化合物が架橋剤として使用される。以下、開始剤の光開始反応と合わせて図示する（Fig. 1-14）³⁸⁾。

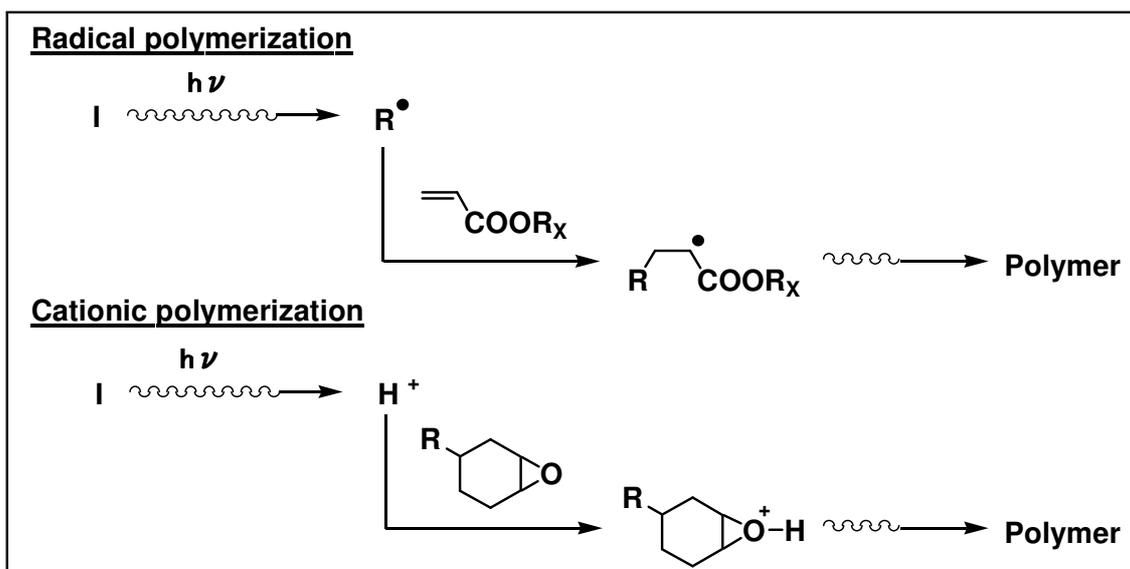


Fig. 1-14 各種光重合開始剤と重合反応³⁸⁾

また、光ラジカル重合の過程は、より詳細に見ると以下の3つの過程からなる。すなわち、開始剤が光励起によりラジカルを発生し、重合性モノマーと反応する開始過程、次に、重合性モノマーが連鎖的に重合しポリマーへと成長する成長過程、最後にポリマー成長が停止する停止過程である (Fig. 1-15)³⁸⁾。各過程の速度 (R_i : 開始、R_p : 成長、R_t : 停止) は、図中の式で表わされる。

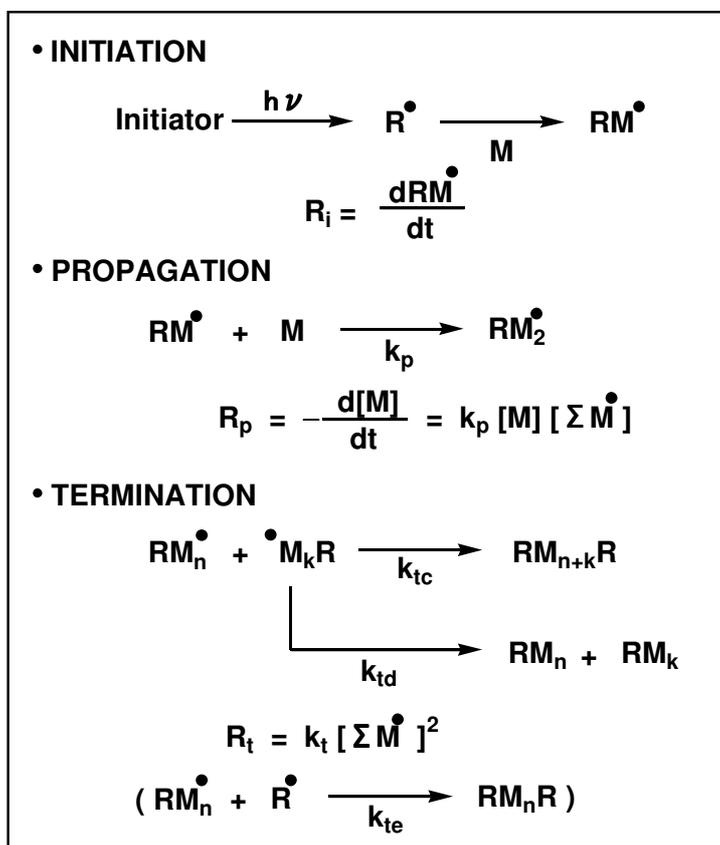


Fig. 1-15 光ラジカル重合過程とその速度式³⁸⁾

これら架橋剤の機能は連鎖架橋反応であり、Fig. 1-15 に示すように、高感度化のためには、いかに開始反応効率と成長反応効率を向上し、停止反応を抑制できるかが設計の鍵となる。

架橋剤は、開始系とは異なり、膜物性にも直接的に影響を及ぼす。また、商品毎に膜物性の目標値が異なる場合が多く、架橋剤の変更は大幅な光重合系の変更となる。そのため、開始剤ほど高感度化に対する系統的な研究がなされていない。また、アクリル基やメタクリル基などの反応性の高い重合性基が既にあるため、高感度化設計に関しては、重合性基自体の研究よりも、むしろ、アクリル基を利用した多官能化などの架橋剤分子の全体構造設計に研究が集中しているのが実状である (Fig. 1-16—Fig. 1-19)³⁹⁾。従って、架橋剤における新しい重合性基からの高感度化技術開発に関しては、多くの研究余地が残されていると言える。

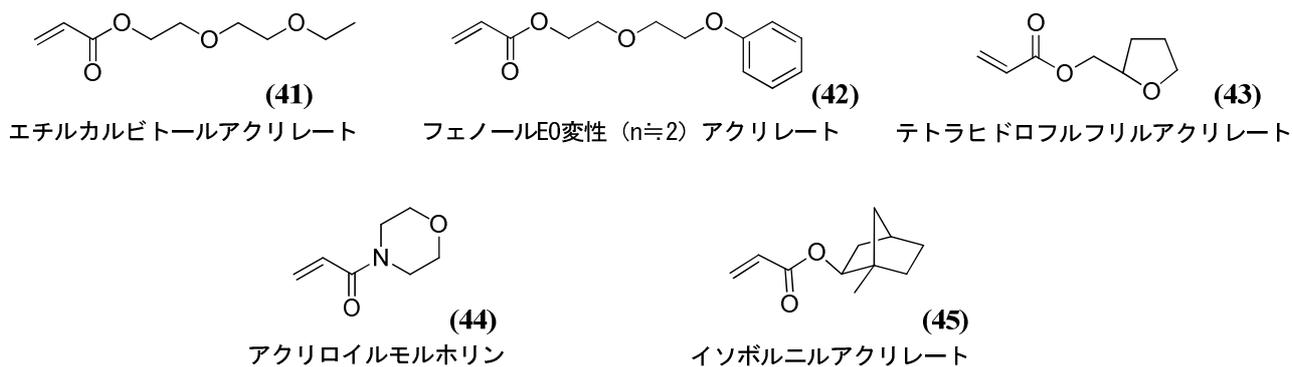


Fig. 1-16 重合性化合物 (単官能型)

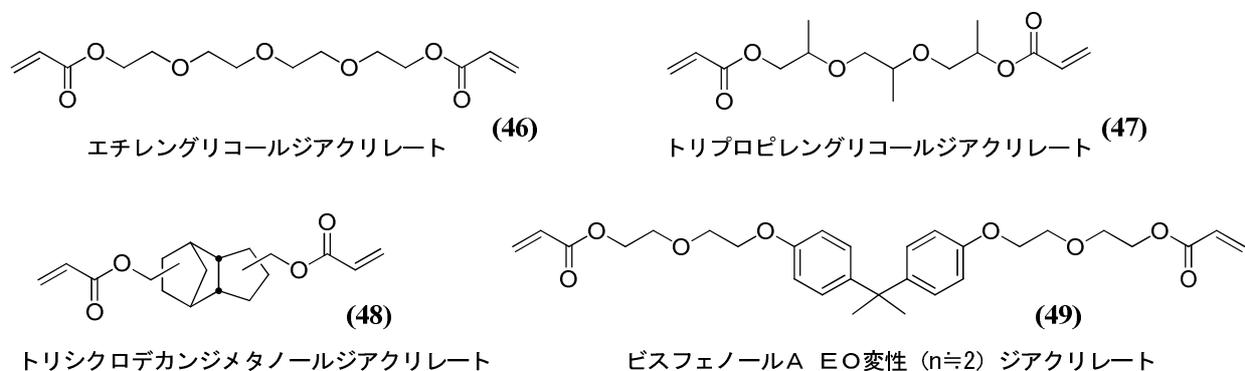


Fig. 1-17 重合性架橋剤 (2官能型)

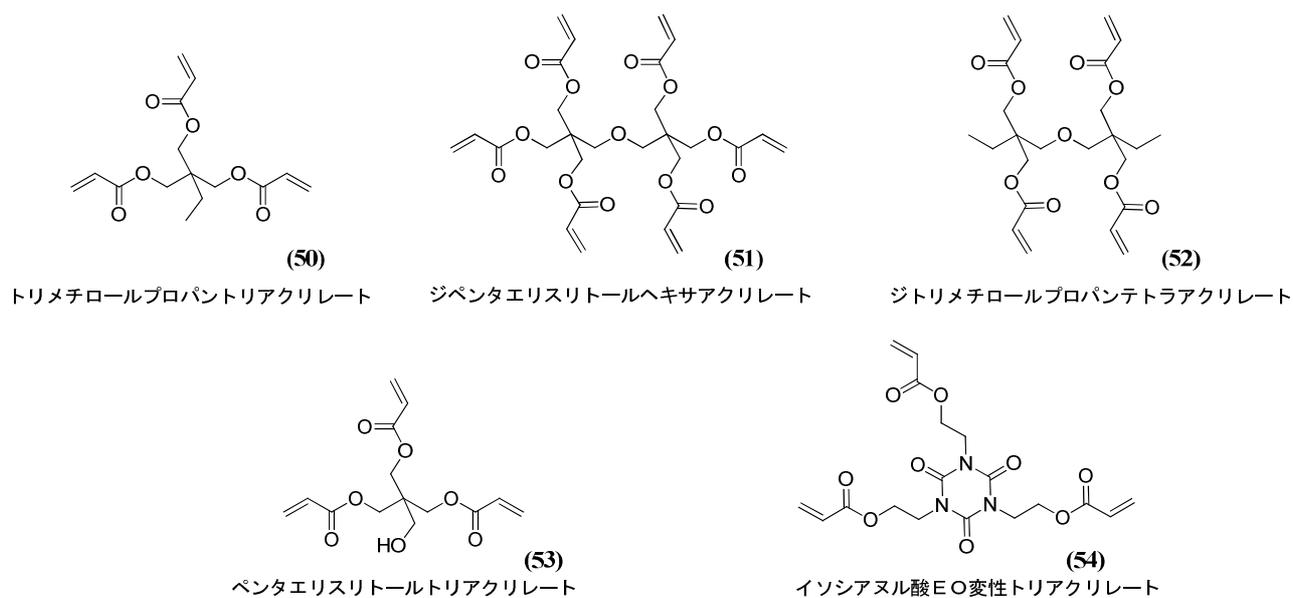
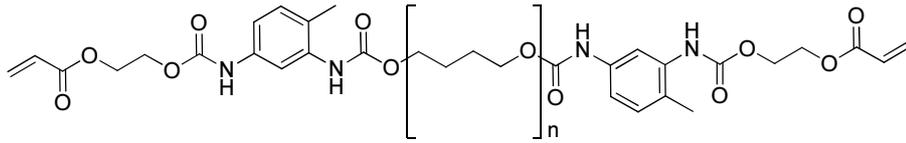
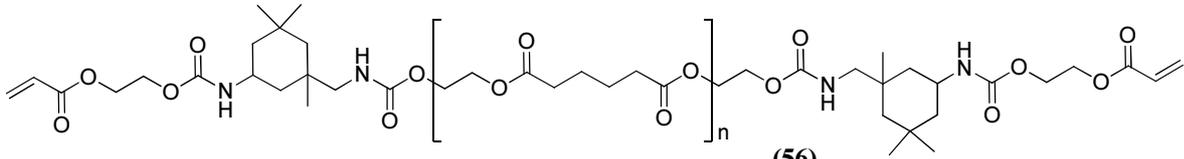


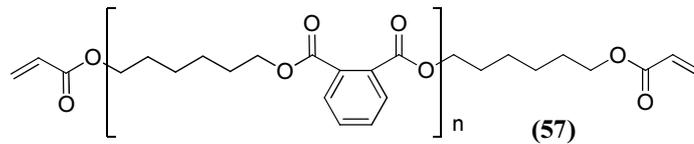
Fig. 1-18 重合性架橋剤 (多官能型)



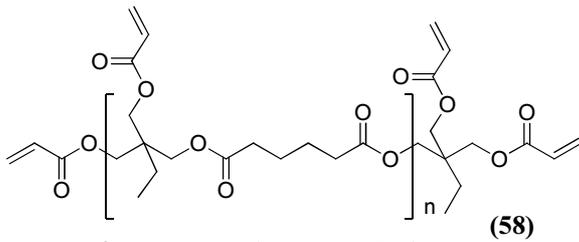
(55)
PTMG, TDI, HEAからなるウレタンアクリレート



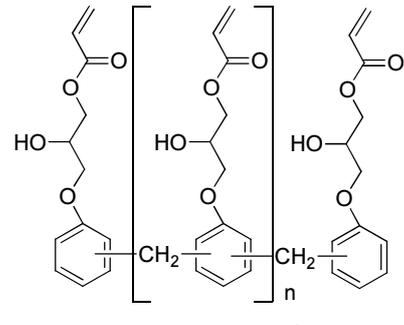
(56)
ポリエチレングリコールアジペート, IPDI, HEAからなるウレタンアクリレート



(57)
ヘキサンジオールとフタル酸からなるポリエステルアクリレート



(58)
トリメチロールプロパンとアジピン酸からなるポリエステルアクリレート



(59)
フェノールノボラック型エポキシアクリレート

Fig. 1-19 重合性架橋剤 (オリゴマー・ポリマー)

【④ポリマー】⁴⁰⁾ :

ポリマーとは、高分子化合物のことであるが、光重合性組成物におけるポリマーとは、支持体上で感光膜を形成し、固定化するために使用される通称バインダーと呼ばれるポリマー（例えば、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル）、或いは、画像形成の際に、露光部と未露光部での現像液に対する溶解度の差を増幅する目的で設計されたアルカリ可溶性ポリマー（ポリメタクリル酸共重合体、フェノール樹脂など）のことを指す。

通常、ポリマーにおける高感度化では、架橋剤との相溶性や架橋剤の運動性を向上するために、親疎水性やガラス転移温度等の物性を変更することが行われる。具体的には共重合成分の構造や分子量及び分散度などを設計変更することが挙げられる。

また、架橋剤と反応する部位をポリマーの主鎖や側鎖に導入することも高感度化設計として一般的である。光重合性組成物に使用する上述のポリマーは、架橋剤と同様に商品固有の設計の側面が強く、高感度化に関し、系統的な研究が比較的なされていない材料である。

以上、光重合性組成物に含まれる各材料における機能と従来の高感度化の設計の概略について述べた。

1-3. 平版印刷版のデジタル化の流れ

—レーザー直描型刷版（CTP）へのプロセス革新と高感度化の必要性—

平版印刷版分野においては、ここ 20 年の間に、画像マスクフィルムを介して、Hg ランプにて全面露光するコンベンショナル PS 版（Pre-Sensitized Plate）からコンピューター上で作成した画像を印刷原版上へ、直接、レーザー光により描画し印刷版を作成する CTP（Computer-To-Plate）システムへの技術革新があり、各種、紫外域から赤外域（350～850 nm）のレーザー光源へ対応する（光源対応化）ために、画像形成材料、特に光重合性組成物とその中で使用する新規の開始系、重合系が研究・開発され、急速に発展してきた経緯がある（Fig. 1-20、Fig. 1-21）²⁾。

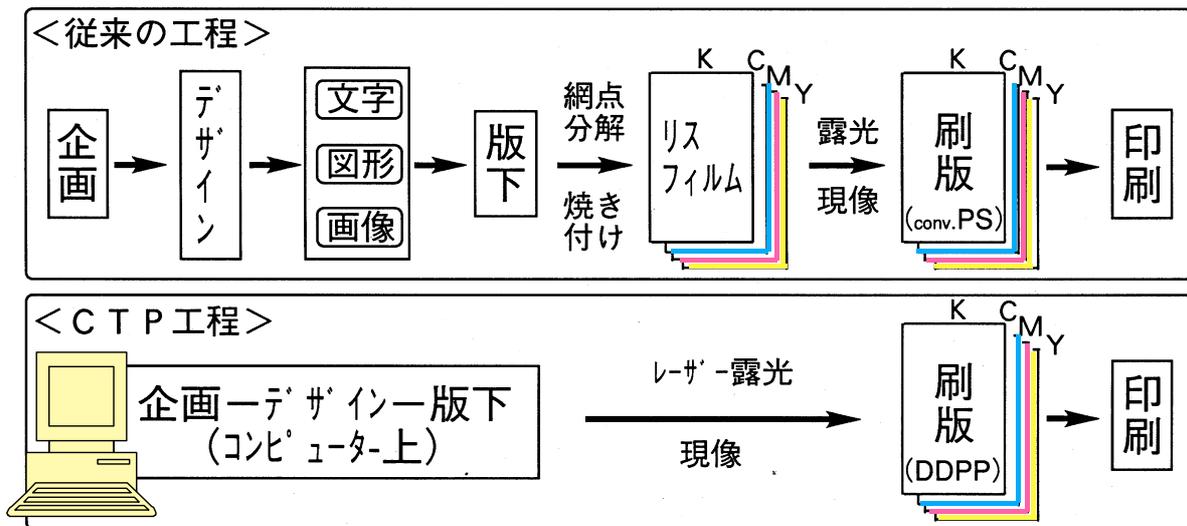


Fig. 1-20 平版印刷版システムの技術革新（上段；従来 PS 版システム、下段：CTP システム）

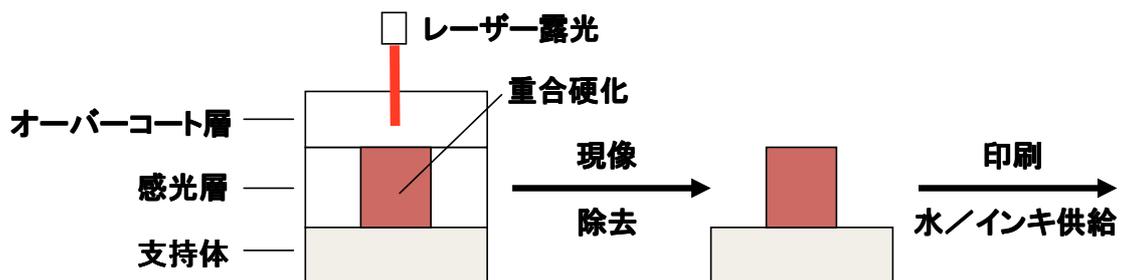


Fig. 1-21 CTP における画像形成プロセス（光重合型の例）

この分野での開始系研究の課題である上記光源対応化とは、具体的には、分子設計および感材処方設計による波長適合化（主に増感色素の吸収波長制御）と低出力の可視レーザー光に対応する高感度化（開始系の高効率化）技術の開発である。

また、高感度化とトレードオフとなる熱安定性（感材の保存安定性）との両立も重要であり、特に低エネルギー光である赤外レーザー光の利用では最大の課題であった（Fig. 1-22）。

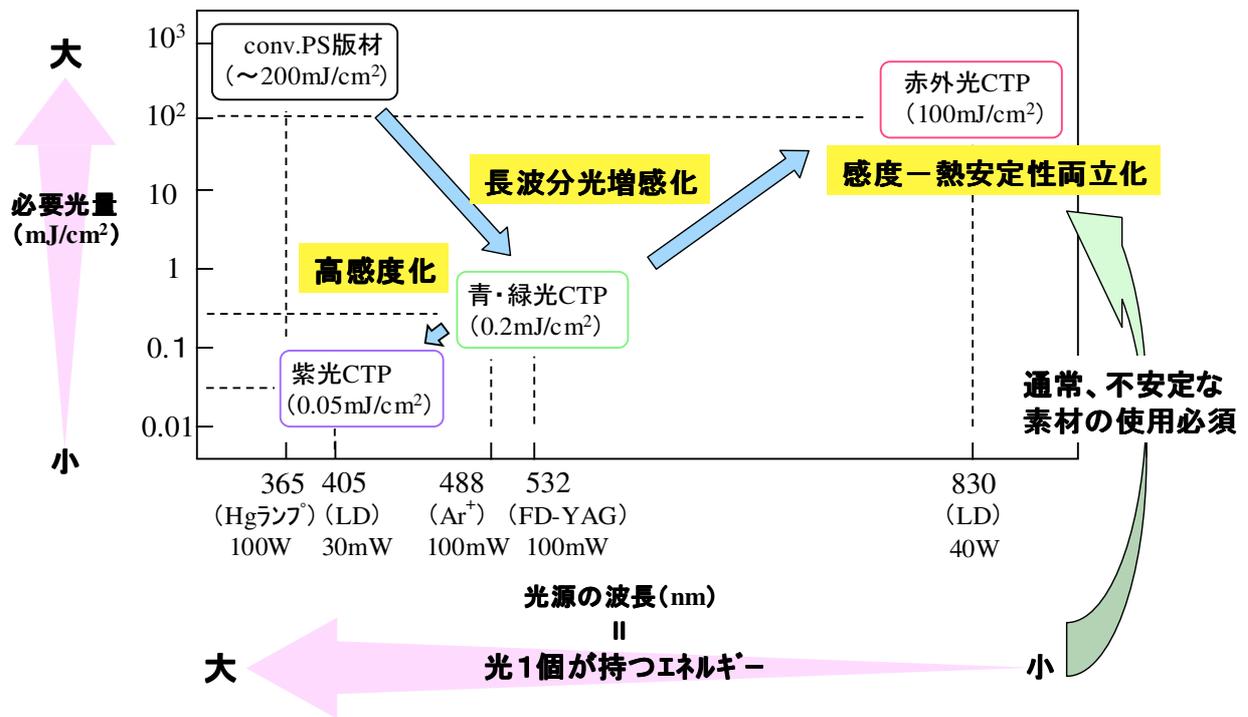


Fig. 1-22 レーザ直描型平版印刷版（CTP）における画像形成材料の研究の変遷

1-4. CTPにおける光重合性組成物について—構成材料の機能および感度の限界—

CTPにおける光重合性組成物は、開始系材料（①開始剤&②増感色素）、及び硬化系材料（③重合性架橋剤&④アルカリ可溶性ポリマー）からなり、感光層露光部では以下のような重合反応が進行する（Fig. 1-23）。即ち、増感色素が光を吸収し励起される。励起された増感色素が開始剤を分解しラジカル開始種が発生する。ラジカル開始種が重合性架橋剤やアルカリ可溶性ポリマーと重合架橋反応を起こし硬化する。

その後、未露光部はアルカリ現像液にて除去され、露光部はアルカリ不要となり除去されずに残り、画像が形成される。

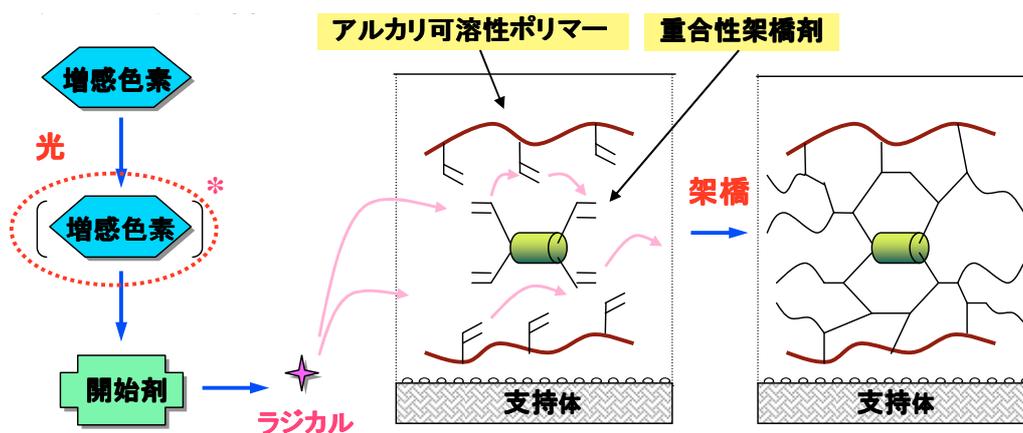


Fig. 1-23 CTPにおける光重合性組成物とその機能

既に、光重合性組成物を構成する各材料と高感度化のための分子設計の概略については述べた。

以下、印刷材料として光重合性組成物で感光層を形成した際の薄層塗膜系での高感度化について考える。そのために、重合系全体の反応速度の総合的指標である『**重合感度**』の視点が必要となる。

『重合感度』

重合性組成物を実際の硬化系に応用するためには、硬化速度（ゲル化速度）が重要となる。しかし、上記のような1分子や2分子が関与した単純な素反応速度論的な一般式で表わすことは難しく、モデル硬化系として幾つかの仮定をおいた上での統計学的解釈に基づく取り扱いがなされている。

硬化系モデルに応じた種々の式が提案されているが、最も古典的なものとして、Reiser の式⁴¹⁾が知られている。

<Reiser の式>

$$EA\Phi\rho_0 = rdP/M_0$$

E：単位面積当たりの露光エネルギー、r：硬化系の厚さ、d：硬化系の重量密度

P：光架橋密度（＝架橋しているモノマーユニット数／モノマーユニットの総数）

A：光吸収効率、Φ：反応の量子収率（増幅反応の場合、その増幅倍率となり > 1）

M₀：モノマーの分子量、M_w：架橋前のポリマーの重量平均分子量

ρ₀：2官能モノマーの含有率

さらに、Stockmayer のランダム架橋モデル⁴²⁾： $P = M_0/M_w$ （ゲル化点ではモノマーユニット総数は架橋前のポリマー重量平均分子量に等しくなる）を仮定としておくことで、重合感度（ゲル化点に達する最小露光エネルギー）については、下式となる。

$$\text{重合感度： } E_G = rd/AM_w\Phi\rho_0$$

ここで、波長 365nm の光によるラジカル重合型の印刷版（薄層塗膜系）を想定した数値として、 $r = 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、 $d = 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、 $A = 1.0 \text{ mol}^{-1}$ 、 $M_w = 1.0 \times 10^5$ 、 $\Phi = 5.0 \times 10^3$ 、 $\rho_0 = 0.1$ を代入すると、**重合感度** $E_G = 2.0 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2 = 0.66 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ （365 nm 光のエネルギー $E_{365} = 3.28 \times 10^{11} \text{ } \mu\text{J/mol}$ を使用し、J 単位に換算した）と理論的な重合感度が算出される。

しかし、本論文の研究以前には、**重合感度（≒画像形成感度）数十 $\mu\text{J/cm}^2$** の感光材（印刷耐久性などを考慮した実用感度では、数百 $\mu\text{J/cm}^2$ ）が報告されているのみであり、理論値には遠く及んでいなかった。

このことは、光ラジカル重合型の材料に関しては、高感度化研究の余地があることを示唆している。実際に本論文で後述する材料によって、**画像形成感度 5～20 $\mu\text{J/cm}^2$** （実用感度 50～200 $\mu\text{J/cm}^2$ ）の CTP を実現することができたことから、そのことが実感できる。

そして、光重合性組成物の高感度化研究は、画像形成材料技術として有用なだけでなく、冒頭に述べたように様々な製品への適用が可能である基幹技術である。

1-5. 本研究の目的と意義

本研究では、ネガ型の画像形成材料として有用な光重合組成物に着眼し、特に、可視域及び赤外域でのレーザー光源対応化のために必須の高感度化とそのトレードオフである熱安定性の両立に焦点を当て、各主要材料設計に対する研究を行った。即ち、各種レーザー光対応の光重合組成物に使用される特徴的な開始系材料（増感色素、開始剤、増感助剤）、硬化系材料（重合性架橋剤）と各材料の分子構造上の特異性と物性、並びにそれにより発現される画像形成に関わる機能や画像形成機構に注目し研究を行った。

特に、開始系材料として、増感色素、開始剤、増感助剤の組み合わせからなる3成分型重合開始系に、先ず焦点を当てた。3成分型開始系に着目した理由は以下の通りである。

- (1) 3成分型開始系（増感色素／電子受容型開始剤／電子供与型開始剤）は、2成分型開始系（増感色素／開始剤）よりもラジカル発生における光量子収率の点で、原理的に高感度に行ける。しかし、従来の3成分型開始系では、励起エネルギーギャップの狭い可視域から赤外域での適用には、熱的安定性と両立が大きな課題であった。従って、本研究では、新たな3成分型開始系の可能性を検討することが光重合性組成物における材料設計の進歩につながると考えた。

次に、開始系材料と併用する硬化系材料（重合性架橋剤）についても本研究の対象とした。その理由は以下の通りである。

- (2) 硬化系材料は開始系材料の研究と比べ、抜本的な化合物設計としては、十分にはなされて来なかった。それは、アクリル基やメタクリル基のような反応性の高い重合性基が既に存在し、重合性基そのものの研究ではなく、アクリル基を利用した架橋剤の構造設計が主になったことが原因と考える。そこで、本研究では、ラジカル重合反応の原理的境界である酸素による重合阻害を受けにくい新たな重合性基の可能性について注目し、ここをブレイクスルーすることが光重合性組成物における材料設計の大きな進歩につながると考えた。

最後に、熱と光の両方を利用できる赤外線半導体レーザーに対応する光重合性組成物における開始系について研究した。熱安定性の高い新たなラジカル発生系と関連性の高い酸発生系にも着目し検討を行った。その理由は以下の通りである。

- (3) 赤外線半導体レーザーは、従来の熱のみを利用する炭酸ガスレーザーとは異なり、熱と光を利用できる新たに実用化されたレーザー光源である。従って、赤外線半導体レーザーに対応する開始系材料の研究はほとんどなかった。上述のように熱安定性の課題は可視レーザーよりも厳しくなるが、その反面、可視レーザーでは黄色灯或いは暗室でしか扱えなかった感光材料を可視光下でも取り扱える新たなメリットがあった。そこで、本研究では、感度と熱安定性と可視光安定性が鼎立する新たな開始系の可能性について検討した。このことは、即ち、光重合性組成物における材料設計の新たな広がりにつながると考えた。

ここで、本研究の高感度化設計の取り組みを整理すると以下となる (Table 1-6)。

高感度化設計とは、「**重合系全体の高感度化 = 開始系の高感度化 * 硬化系の高感度化**」であり、本研究で検討した材料設計の領域を取り扱う章番号にて記した。

また、レーザー光源対応化による研究分類も合わせて示す (Table 1-7)。

Table 1-6. 高感度化設計

高感度化	材料からのアプローチ	具体的な物性制御&機能設計
X) 開始系の高感度化	1) 開始剤の分子設計 [第3章、第5章]	<ul style="list-style-type: none"> ・高効率分解 ・高活性ラジカル発生 (or 酸発生)
	2) 増感色素の分子設計 [第4章 (緒言)]	<ul style="list-style-type: none"> ・高ε化 ・開始剤との高効率光相互作用
Y) 硬化系の高感度化	1) 架橋剤の分子設計 [第4章] 2) ポリマーの分子設計	<ul style="list-style-type: none"> ・重合性↑ (成長速度定数 k_p ↑、停止速度定数 k_t ↓) ・ゲル化効率↑ (多官能化、重合性基の移動度↑)
Z) その他の高感度化	1) 高感度化添加剤 (増感助剤) の分子設計 [第2章]	<ul style="list-style-type: none"> ・酸素捕捉機能 (アミン等)
	2) 感材設計&プロセス設計	<ul style="list-style-type: none"> ・感光層最上層への酸素遮断層形成 ・真空/窒素雰囲気下での光照射 ・光源の高照度化 (発生ラジカル量↑)

Table 1-7. レーザー光源対応化での研究分類

レーザー光源	光重合性組成物			
	増感色素	開始剤	増感助剤	重合性架橋剤
405 nm Violet-LD	[第4章 (緒言)]			[第4章]
488 nm Ar イオン 532 nm FD-YAG	[第3章]		[第2章]	[第4章]
830 nm IR-LD		[第5章]		

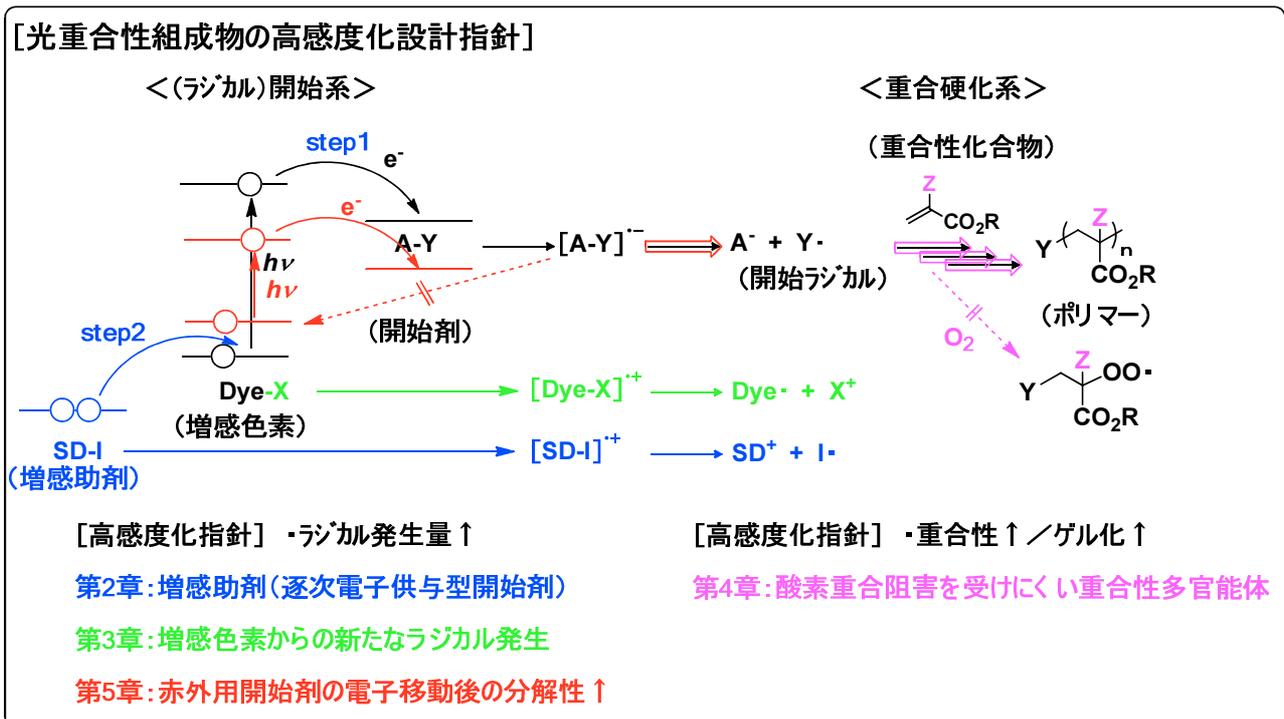
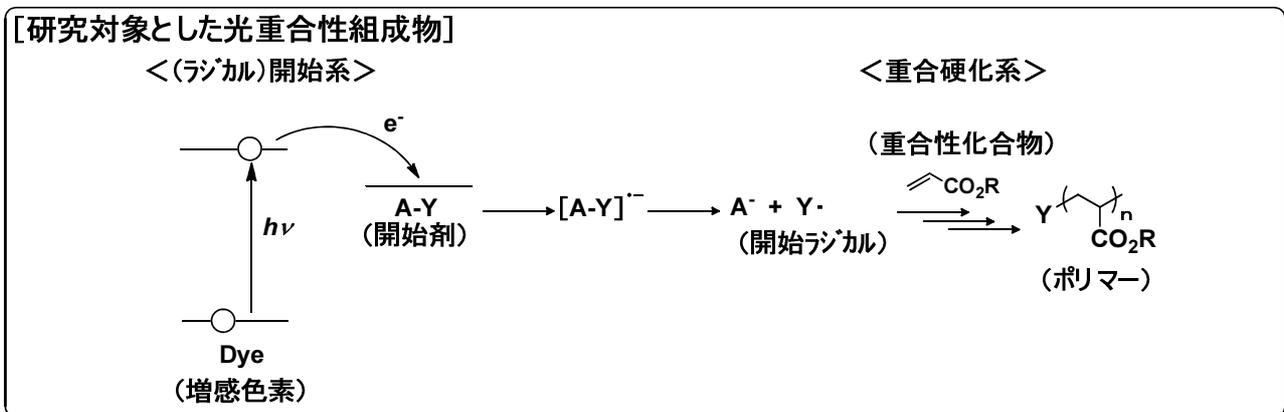
高感度化を主目的に、また、トレードオフとなる熱安定性との両立を考慮し、特徴的な構造を有する多種の化合物に対し、その構造と機能、及び高感度化作用機構について研究した。

本研究で取り上げたこれらの開始系材料、硬化系材料を通し、新たな開始剤、増感色素、増感助剤、及び架橋剤一般に対する特性の理解が深まるとともに、各材料における新たな構造設計は、今後の画像形成材料のみならず光重合性組成物全般の研究に広く利用できるものとする。

1-6. 本論文の構成

本論文は以下の通り、第1章序論から第6章総括的結論まで、計6章の構成になっている。第2章では、可視光レーザー対応の光重合性組成物の主要成分である開始系において、感度向上剤として機能する新たな増感助剤の構造とその特異性、高感度化作用機構、及びさらなる高機能設計付与の可能性についての研究を記述した。第3章では、同じく可視光レーザー対応の光重合性組成物の主要成分である開始系において、高感度化のための新たな増感色素の構造とその機構についての研究を記述した。第4章では、光重合系組成物のもう一つの主要成分である硬化系における酸素の影響を受けにくい新たなラジカル重合性架橋剤の構造とその特性についての研究を記述した。第5章では、赤外線レーザー対応の光開始系における新たな熱安定なラジカル開始剤と新たな可視光安定な酸発生剤についての構造と機能についての研究を記述した。また、これら各章では、研究により見出した新規な分子構造を有する材料を用いた光重合性組成物（或いは光硬化性組成物）が、最先端の印刷材料である CTP 版材への適用の可能性及び有効性を有することを示した。

本論文にて研究した光重合性組成物における高感度化設計指針を以下にまとめる。



[参考文献]

- 1) a) J. P. Fouassier, J. F. Rabek, “*Radiation Curing in Polymer Science and Technology Photoinitiating System*”, Elsevier, Amsterdam, (1993).
b) 角田隆弘, “新・感光性樹脂”, 印刷学会出版部, (1972).
c) 山岡亜夫, 森田浩, “感光性樹脂”, 共立出版, 1988.
- 2) a) 近藤俊一, 日本印刷学会誌, **41** (1) 48 (2004).
b) 占部良彦, 印刷雑誌, **87**, 3 (2004).
c) 近藤俊一, 工業材料, **48** (2), 54 (2000).
- 3) a) 徳丸克己, “有機光化学反応論”, 東京化学同人 (1973).
b) N. J. Turro, “*Modern Molecular Photochemistry*”, Benjamin (1978).
- 4) 特開平 9-249708 to スリーホンツ`.
- 5) A. Borer, R. Kirchmayr, G. Rist, *Helv. Chim. Acta*, **61** (1), 305 (1978).
- 6) R. Golden, *Proc. RadTech*, Florence, 11 (1989).
- 7) A. F. Jacobine, J. P. Fouassier, J. F. Rabek, “*Radiation Curing in Polymer Science and Technology*”, Elsevier, London (1993).
- 8) A. Carroy, *Proc. RadTech*, Mediterraneo, 489 (1993).
- 9) A. Abel, S. C. Lapin, J. J. Schouten, G. K. Noren, E. J. Moschovis, *Proc. RadTech*, Mediterraneo, 501 (1993).
- 10) W. J. Burlant, F. J. Vara, E. A. Jurczak, J. A. Dougherty, *Proc. RadTech*, Mediterraneo, 513 (1993).
- 11) F. D. Lewis, R. T. Lautenbach, H.-G. Heine, W. Hatman, and H. Rudolph, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1519 (1975).
- 12) J. P. Fouassier, *J. Chem. Phys.*, **80**, 339 (1983).
- 13) S. Suyama, Y. Higuchi, H. Kumura, *Chem. Lett.*, **9**, 1705 (1992).
- 14) Y. Nambu, M. H. Acar, T. Suzuki, T. Endo, *Makromol. Chem.*, **189**, 495 (1988).
- 15) J. P. Fouassier, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **18**, 157 (1988).
- 16) J. Finter, M. Riediker, O. Rohde, B. Rotzinger, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **24**, 177 (1989).
- 17) a) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Symp.*, **56**, 383 (1976).
b) J. W. Knapczyk, W. E. McEwen, *J. Org. Chem.*, **35**, 2539 (1970).
c) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 977 (1979).
- 18) a) EP-84515 (1983) to Ciba Geigy.
b) G. Berner, R. Kirchmayr, W. Rutsch, *J. Rad. Curing*, **13**, 10 (1986).
- 19) 徳丸克己, 大河原信, “増感剤”, 講談社, (1987).
- 20) R. S. Davidson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **73**, 81 (1993).
- 21) B. M. Monroe, G. C. Weed, *Chem. Rev.*, **93**, 435 (1993).
- 22) J. P. Fouassier, “*Photochemistry and Photophysics*”, **2**, 1 (1990).

- 23) 曾呂利忠弘, 1995 年度印刷・情報記録・表示研究会講座要旨集, 46 (1996).
- 24) a) D. F. Eaton, “*Advance in Photochemistry*”, 13, 427 (1986).
b) 特開昭 62-150242 to Mead Corp.
c) 特開昭 63-143043 to 日本ペイント.
d) 特開平 4-29756 to Hoechst.
e) 特開平 5-210240 to 三菱化学.
f) 特開平 8-220758 to 富士写真フィルム.
- 25) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24, 966 (1956).
- 26) J. R. Miller, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6488 (1982).
- 27) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 8, 259 (1980).
- 28) J. R. Miller, J. V. Beitz, K. Huddelston, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 5057 (1984).
- 29) V. Desobry, K. Dietliker, R. Huesler, W. Rutsch, H. Loeliger, *Polym. Paint. Colour J.*, 178, 913 (1988).
- 30) 特開昭 59-89303 to 富士写真フィルム.
- 31) 特開昭 63-143537 to E. Kodak.
- 32) USP4304923 (1981) to 3M.
- 33) J. L. R. Williams, D. P. Specht, S. Farid, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 1022 (1983).
- 34) 山岡垂夫, 小関健一, サークットテクノロジー, 2, 50 (1987).
- 35) K. Kawamura, *Proc. RadTech, Asia*, 271 (1997).
- 36) S. Chatterjee, P. Gottschalk, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 6329 (1990).
- 37) a) M. Harada, Y. Takimoto, N. Noma, Y. Sirota, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 4, 51 (1991).
b) J. P. Fouassier, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1779 (1992).
c) 特開平 3-179003 to 昭和電工.
- 38) J. P. Fouassier, “*Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring*”, Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York (1995).
- 39) 大房一樹, 日本印刷学会誌, 40 (3), 161 (2003).
- 40) a) 村橋俊介, 藤田博, 野櫻俊一, “高分子化学第 3 版”, 共立出版 (1985).
b) 高分子学会編, “高分子データ・ハンドブックー基礎編ー”, 培風館 (1986).
c) 高分子学会編, “高分子の合成と反応(1)”, 共立出版 (1992).
d) M. Kamachi, *Adv. Polym. Sci.*, 82, 207 (1987).
e) T. Otsu, B. Yamada, S. Kobatake, *Polym. J.*, 24, 281 (1992).
f) G. F. Meijs, E. Rizzardo, *Makromol. Chem.*, 191, 1545 (1990).
g) 高分子学会編, “新高分子実験学 5 高分子の構造(1)”, 磁気共鳴法, 共立出版 (1995).
h) 松本章一, 高分子加工, 48 (2), 50 (1999).
i) M. L. Coote, *Trends Polym. Sci.*, 4, 189 (1996).
j) M. Buback, *Macromol. Symp.*, 111, 229 (1996).
- 41) A. Reiser, E. Pitts, *Photogr. Sci. Eng.*, 20, 225 (1976).
- 42) a) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 11, 45 (1943).
b) W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, 12, 125 (1944).

第2章 488 nm アルゴンイオンレーザー対応の光重合開始系における増感助剤（逐次電子供与型開始剤）の構造と機能^{[A1]、[A2]}

第1節 緒言

2-1-1. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化 —高感度化添加剤としての α -アミノケトンの機能と機構—

近年、レーザー技術の発展は目覚しく、紫外、可視、赤外といった各種のレーザー光源が容易に入手可能となり、様々な応用製品が創出されている。特に、レーザーによる画像形成は産業的にも非常に有用であり、その一例として、平版印刷分野における革新的デジタル製版システムであるCTP（Computer-to-Plate）がある¹⁾。

CTPとは、コンピューター上で作成した原稿（画像、文字などのデジタル情報）をCTP用版材に画像様に直接レーザー露光し、現像処理を経て、印刷版を出力するシステムである。リスフィルムを介し水銀ランプで面露光する従来の製版システムと比較し、CTPでは、デジタル処理により、リスフィルム等の中間材が不要となり、大幅に生産性が向上し、カラー商業印刷や新聞印刷などに広く使用できる。

一方、CTP用版材実現には、各種レーザー光源への波長適合性と微弱なレーザー光量に対応する高感度な画像形成反応（Hgランプ用版材に比べ1000倍以上高感度）が必要である。

特に、高感度化はCTPの利点である高生産性確保の点で重要であり、その他にも、版材の保存安定性や現像処理安定性、作製した印刷版の耐刷性などを確保する必要がある。

可視レーザーとして普及しているアルゴンイオンレーザー（波長488 nm、実用光量0.20 mJ/cm²）の利用を目的に、レーザー光を吸収し開始ラジカルを発生する光重合開始系（増感色素／開始剤）と開始ラジカルをトリガーとして重合架橋する硬化系（重合性架橋剤／アルカリ可溶性ポリマー）からなる高感度光重合系に着眼し、そのエンジンとなる光重合開始系の高感度化について検討した。

光重合開始系の高感度化では、そのトレードオフである保存安定性（熱的反応）との両立が技術的に最重要課題である。

我々は、これまでの広範な光重合開始系の検討から、レーザー光波長適合性に優れ、比較的高感度で保存安定性が良好な開始系としてメロシアニン増感色素とトリアジン開始剤からなる下記の2成分開始系を見出した（Fig. 2-1）²⁾。しかし、高生産性が可能なCTP用版材実現のためには、少なくとも、さらに2倍以上の高感度化が必要であった。



Fig. 2-1 488 nm レーザーに対応する開始系（プロトタイプ）

そこで、2成分開始系（メロシアンイン増感色素／トリアジン開始剤）に対し、高感度化効果を有する添加剤（第3成分）を探索した。

2成分開始系の開始機構は、レーザー光により励起されたメロシアンインからトリアジンに1電子が移動、還元されたトリアジンが分解し、開始ラジカルを発生する電子移動型開始系（トリアジンは電子受容型開始剤として機能する）であることが報告されている³⁾。

このことを踏まえると、高感度化のための第3成分としては、いくつかの探索指針が考えられる。例えば、①アミノ酸やボレートなどの電子供与型開始剤を利用した高効率3成分開始系を構築する方法（Fig. 2-2）⁴⁾、或いは、②アミン、チオールなどのラジカル連鎖移動や溶存酸素捕捉を利用して高感度化を狙う方法などである（Fig. 2-3）⁵⁾。

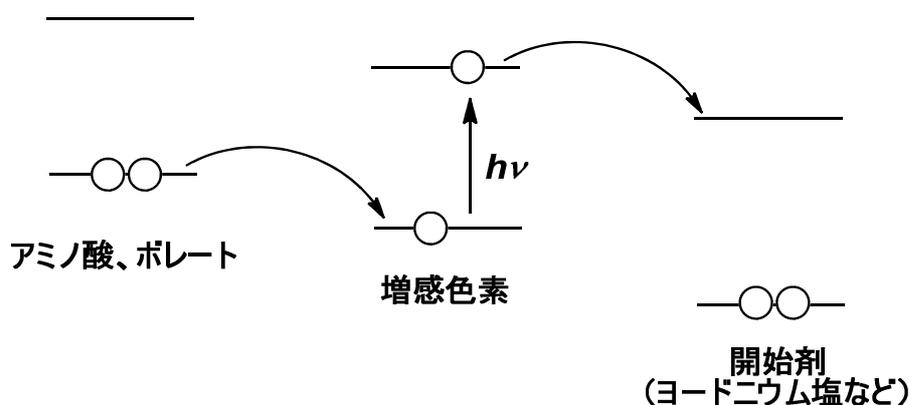


Fig. 2-2 アミノ酸を利用した高効率3成分開始系の例

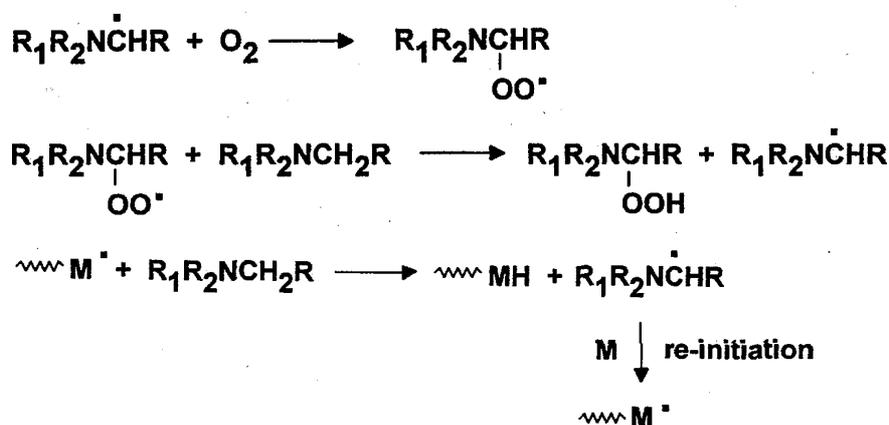


Fig. 2-3 アミン添加による高感度化作用機構（酸素捕捉と連鎖移動）⁵⁾

これらの探索指針により、種々の化合物を第3成分として感光層に添加し、感度と保存安定性を評価した。結果を第3節（2-3-1）にて詳述するが、第3成分として添加することで、感度を2倍以上に向上できる特定の α -アミノケトン（AK1 など）を見出した。この新たな3成分開始系を使用した版材は保存安定性にも優れ、CTP用版材としての実用感度に到達した。

さらに、特定の α -アミノケトン **AK1** の高感度化作用機構についても研究を深めた。

α -アミノケトン **AK1** は、トリアジン開始剤への光電子移動後に発生したメロシアン色素カチオンラジカルにより、 α -アミノケトン **AK1** 自身が酸化分解し、第2の開始ラジカルを発生する逐次電子供与型開始剤として機能するものと推定した (Fig. 2-4)。

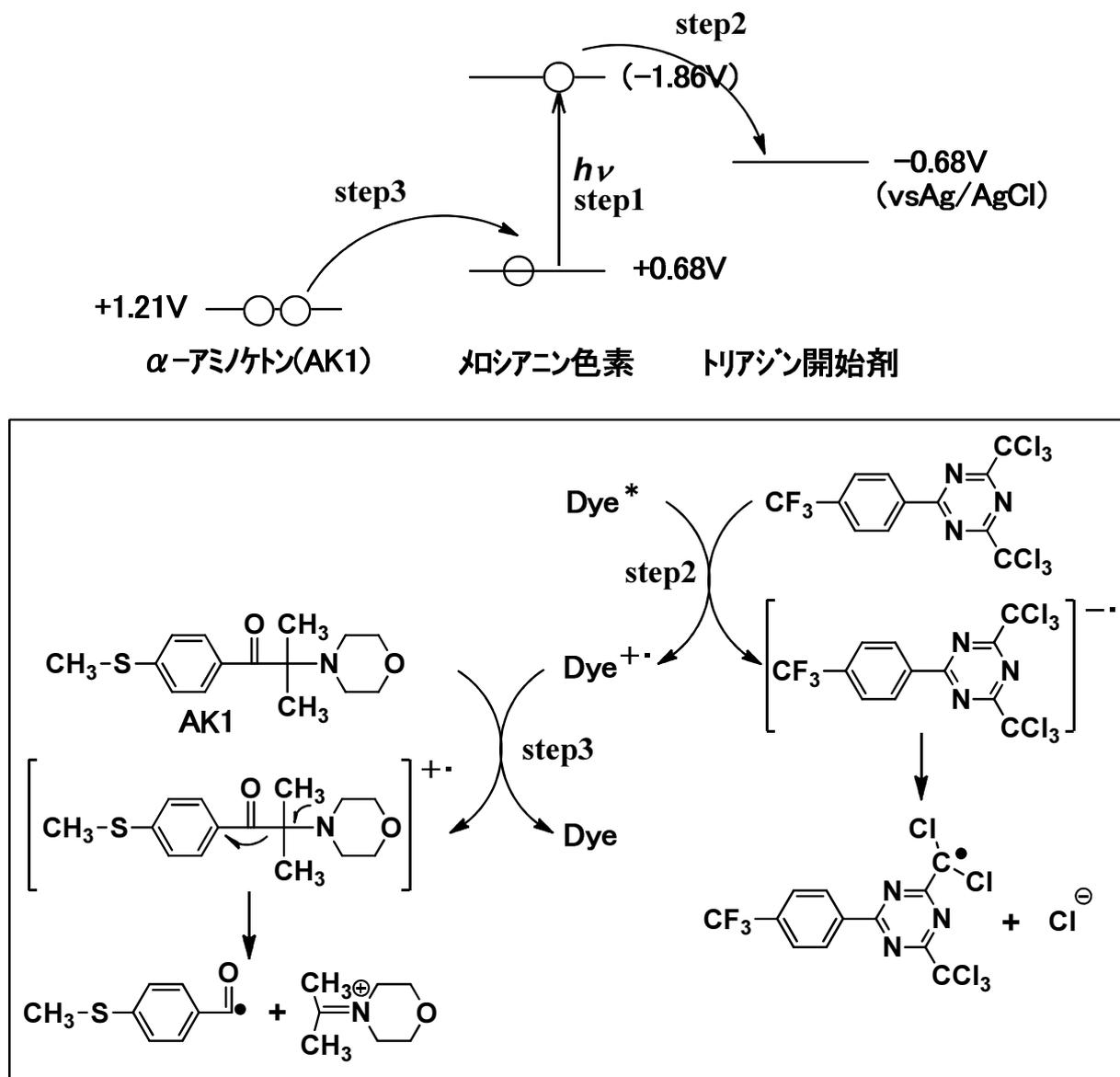


Fig. 2-4 α -アミノケトン AK1 の高感度化作用の推定機構

2-1-2. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化と高機能化 -高感度化機構に基づく新規 α -アミノオキシムエーテルの設計と機能-

前項 2-1-1 で述べたように、可視レーザーとして普及しているアルゴンイオンレーザー（波長 488 nm、実用光量 0.20 mJ/cm²）の利用を目的に、光重合開始系と重合硬化系からなる高感度フォトポリマー系を検討し、光重合開始系として、メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤／ α -アミノケトン（逐次電子供与型開始剤）の 3 成分系により、可視光レーザーの実用光量に適合する感度と保存安定性の両立に成功した^[A1]。

しかし、CTP 実用上は、現像処理安定性（長期現像処理時に現像浴から析出物が発生）や耐刷性（特に画質を決めるハイライト部微小点の硬化不良による消失）などの課題があった。

そこで、現像促進機能や重合機能を付与した新たな高感度化添加剤の分子設計を検討した。高感度化と保存安定性を両立した α -アミノケトン **AK1** の高感度化作用機構、すなわち、新たに明らかにした逐次電子供与型開始剤の設計概念（Fig. 2-4）を利用することを考えた。

結果を第 3 節（2-3-2）にて詳述するが、 α -アミノケトンの高感度化作用を保持し現像促進機能と重合機能を付与した新規の α -アミノオキシムエーテルを数種見出した。そして、上述の課題を解決したより実用性の高い、特に CTP 用版材に適合する光重合性組成物の実現に成功した。

以下、2-1-1：高感度化添加剤としての α -アミノケトンの機能と機構^[A1]、及び、2-1-2：高感度化機構に基づく新規 α -アミノオキシムエーテルの設計と機能^[A2] についての研究内容を順に詳述する。

第2節 実験 –合成及び測定–

2-2-1. 材料

素材の合成に使用した試薬、溶剤類は東京化成製、和光純薬工業製、アルドリッチ社製の市販品を使用した。特に α -アミノケトン (AK1) は、チバガイギー社製 (IR-907) を入手し標品として使用した。*p*-クロロメチルスチレンは、セイメケミカル社製 (CMS-14) を使用した。

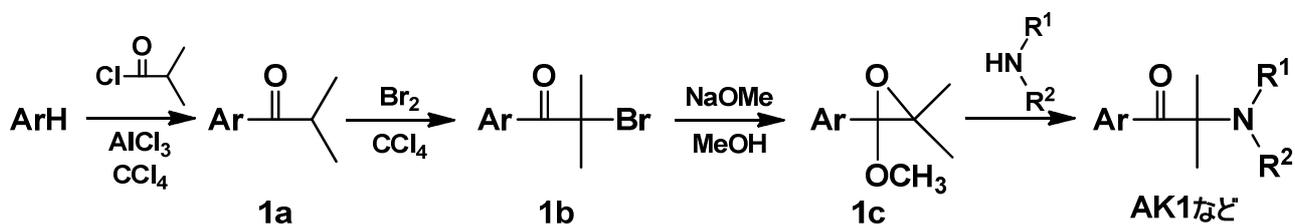
また、版材評価に使用した重合性架橋剤 (ペンタエリスリトールテトラアクリレート) は新中村化学社製、酸素遮断層に用いたポリビニルアルコール (重合度 1000–2000、けん化度 95–99 mol%) はクラレ社製、親水化処理されたアルミ支持体は富士フイルム社製のもの入手し使用した。その他の材料は、以下により合成し使用した。

2-2-2. 合成

2-2-2-1. α -アミノケトン (AK1、AK2、M、R、S、T) 及び周辺化合物の合成

(1) α -アミノケトンの一般的な合成例

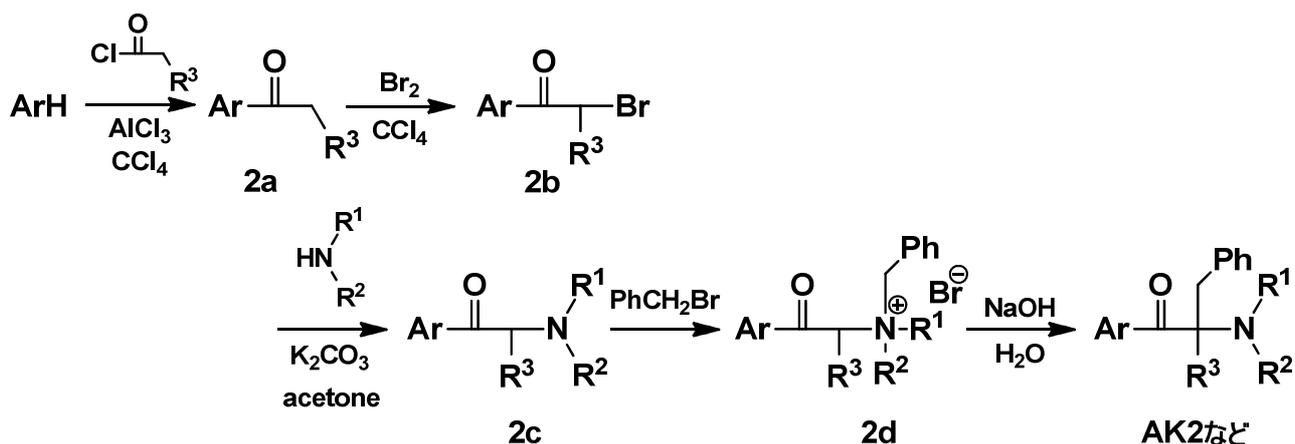
α -アミノケトン (AK1、M、R、S、T) は、Scheme 2-1⁶⁾ に従い、 α -アミノケトン (AK2) は、Scheme 2-2⁷⁾ に従い合成した。



Scheme 2-1. α -アミノケトン類縁体の合成 1

Scheme 2-1 の説明 [α-アミノケトン (AK1 など) の合成に使用] :

置換ベンゼン (ArH) をフリーデルクラフツ反応によりアシル化しケトン体 (1a) へと変換した。さらに、ケトン体 (1a) を臭素化しブロモケトン体 (1b) へと変換し、次にナトリウムメトキシドとの反応によりエポキシ体 (1c) へと変換した。最後に、所望のアミンと反応させることにより、目的物である α-アミノケトン (AK1 など) を得た。



Scheme 2-2. α-アミノケトン類縁体の合成 2

Scheme 2-2 の説明 [α-アミノケトン (AK2 など) の合成に使用]

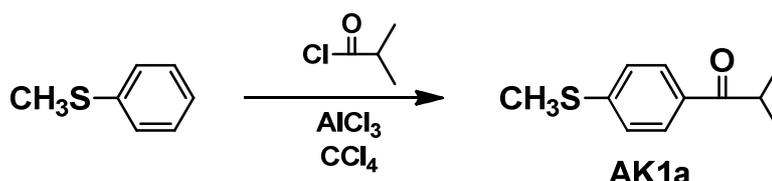
置換ベンゼン (ArH) をフリーデルクラフツ反応によりアシル化しケトン体 (2a) へと変換した。さらに、ケトン体 (2a) を臭素化しブロモケトン体 (2b) へと変換し、次に所望のアミンとの反応によりアミノケトン体 (2c) へと変換した。ブロモベンゼンとの反応により 4 級アンモニウム塩 (2d) とし、アルカリで転位させることにより、目的物である α-アミノケトン (AK2 など) を得た。

以下、代表的な化合物である α-アミノケトン (AK1、S、AK2) の合成について、具体的に記載する (AK1 に関しては、構造同定のための ¹H NMR、MASS を例示)。

[Scheme 2-1 による α -アミノケトン (AK1) の合成]

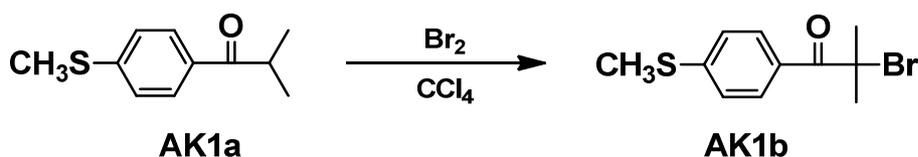
(2) ケトン体 (AK1a) の合成

三口フラスコにメチルチオベンゼン 0.20 mol、塩化アルミ 0.20 mol、四塩化炭素 500 ml を入れ、氷冷下攪拌しスラリー状の溶液とした。この四塩化炭素溶液に、イソブチロイルクロライド 0.20 mol を 1 時間かけて滴下し、0 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、水 500 ml を 2 時間かけて滴下し、分離した四塩化炭素相を分液ロートにて分離した。四塩化炭素相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮することにより、ケトン体 (AK1a) を得た (白色固体、単離収率 60 %、mp 43.5-44.0 °C)。



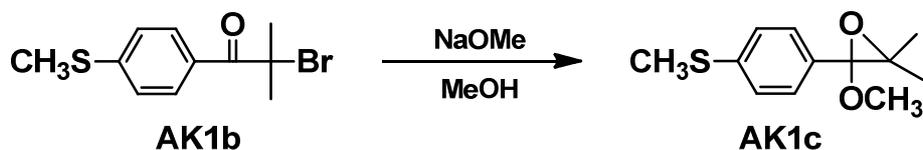
(3) ブロモケトン体 (AK1b) の合成

三口フラスコにケトン体 (AK1a) 0.10 mol を四塩化炭素 300 ml に溶解し、室温下で臭素 0.10 mol を 0.5 時間かけて滴下し、4 時間攪拌した。反応終了後、水 300 ml を入れ、分離した四塩化炭素相を分液ロートにて分離した。四塩化炭素相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮することにより得た淡黄色液体にメタノール 30 ml を加えて、冷却攪拌することによって結晶化した。結晶をヌッチェで濾取することによってブロモケトン体 (AK1b) を得た (白色固体、単離収率 100 %、mp 47.0-48.0 °C)。



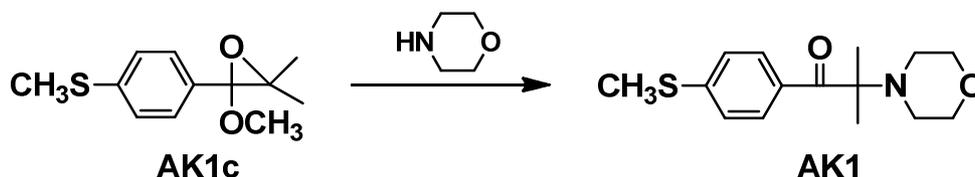
(4) エポキシ体 (AK1c) の合成

三口フラスコにブロモケトン体 (AK1b) 0.10 mol をメタノール 300 ml に溶解し、室温下で攪拌しながらナトリウムメトキシドの 28 %メタノール溶液 (SM-28) 0.10 mol を少しずつ入れ、2 時間攪拌した。反応終了後、濃縮することにより、エポキシ体 (AK1c) を得た (白色固体、単離収率 95 %、mp 57.0-59.0 °C)。



(5) α -アミノケトン (AK1) の合成

三口フラスコにエポキシ体 (AK1c) 0.10 mol、モルフォリン 100 ml を入れ、150 °C で 24 時間加熱攪拌した。反応終了後、メタノール、水 500 ml の混合液へ投入し、氷冷下攪拌することにより、結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、 α -アミノケトン (AK1) を得た (白色固体、単離収率 80 %)。



また、合成物 (AK1) は、構造既知のチバガイギー社製 IR-907 と物性を比較し、同一物であることを確認した。

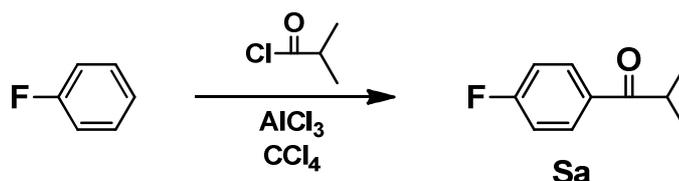
市販品 IR-907: 白色固体; mp 75.0–76.0 °C; E_{ox} +1.21 V; ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.53-8.50 (dm, J =7.5 Hz, 2H), 7.24-7.21 (dm, J =7.5 Hz, 2H), 3.71-3.68 (m, 4H), 2.59-2.56 (m, 4H), 2.53 (s, 3H), 1.31 (s, 6H); MS (m/z) 279 (M⁺; calcd for C₁₅H₂₁NO₂S: 279.40).

合成物 AK1: 白色固体; mp 75.0–76.0 °C; E_{ox} +1.21 V; ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.54-8.50 (dm, J =7.5 Hz, 2H), 7.24-7.21 (dm, J =7.5 Hz, 2H), 3.71-3.69 (m, 4H), 2.60-2.56 (m, 4H), 2.53 (s, 3H), 1.31 (s, 6H); MS (m/z) 279 (M⁺; calcd for C₁₅H₂₁NO₂S: 279.40).

[Scheme 2-1 を使用した α -アミノケトン (S) の合成]

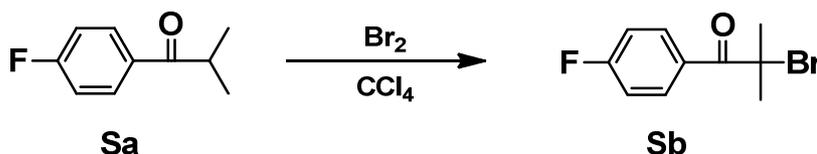
(6) ケトン体 (Sa) の合成

三口フラスコにフルオロベンゼン 0.20 mol、塩化アルミ 0.40 mol、四塩化炭素 300 ml を入れ、氷冷下攪拌しスラリー状の溶液とした。この四塩化炭素溶液に、イソブチロイルクロライド 0.20 mol を 1 時間かけて滴下し、50 °C に加熱し 1 時間攪拌した。反応終了後、水 500 ml をゆっくりと 2 時間かけて滴下し、分離した四塩化炭素相を分液ロートにて分離した。四塩化炭素相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥後、濃縮することにより、ケトン体 (Sa) を得た (無色液体、単離収率 57 %)。



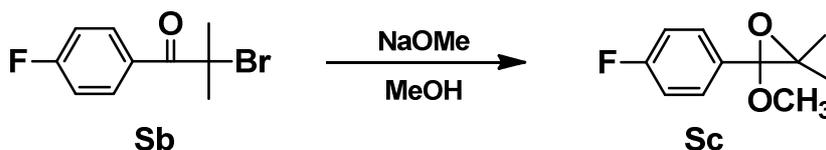
(7) プロモケトン体 (Sb) の合成

三口フラスコにケトン体 (Sa) 0.10 mol を四塩化炭素 300 ml に溶解し、室温下で臭素 0.10 mol を 0.5 時間かけて滴下し、4 時間攪拌した。反応終了後、水 300 ml を入れ、分離した四塩化炭素相を分液ロートにて分離した。四塩化炭素相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮することにより、プロモケトン体 (Sb) を得た (淡黄色液体、単離収率 77 %)。



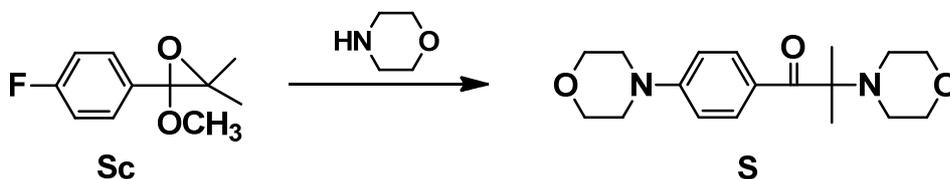
(8) エポキシ体 (Sc) の合成

三口フラスコにプロモケトン体 (Sb) 0.10 mol をメタノール 300 ml に溶解し、室温下で攪拌しながらナトリウムメトキシドの 28 %メタノール溶液 (SM-28) 0.10 mol を少しずつ入れ、2 時間攪拌した。反応終了後、濃縮することにより、エポキシ体 (Sc) を得た (淡黄色液体、単離収率 89 %)。



(9) α -アミノケトン (S) の合成

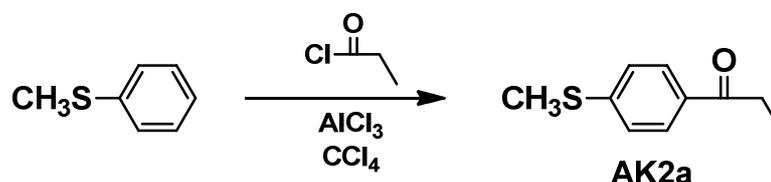
三口フラスコにエポキシ体 (AK1c) 0.10 mol、炭酸カリウム 0.12 mol、モルフォリン 100 ml を入れ、150 °C で 72 時間加熱し還流攪拌した。反応終了後、水 500 ml へ投入し、氷冷下攪拌することにより、結晶が析出する。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することにより、 α -アミノケトン (S) を得た (白色固体、単離収率 73 %)。



[Scheme 2-2 による α -アミノケトン (AK2) の合成]

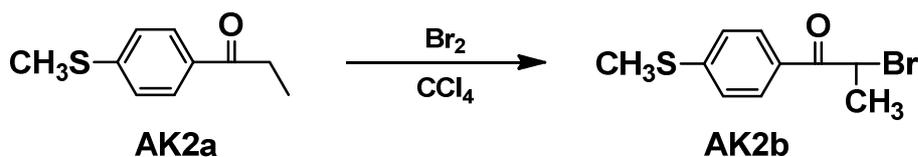
(10) ケトン体 (AK2a) の合成

三口フラスコにメチルチオベンゼン 0.20 mol、塩化アルミ 0.20 mol、四塩化炭素 300 ml を入れ、氷冷下攪拌しスラリー状の溶液とした。この四塩化炭素溶液に、プロピオニルクロライド 0.20 mol を 1 時間かけて滴下し、0 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、水 500 ml を 2 時間かけて滴下し、分離した四塩化炭素相を分液ロートにて分離した。四塩化炭素相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮することにより得た固体に、冷やしたヘキサン 400 ml を加えて 1 時間攪拌し、結晶をヌッチェで濾取することでケトン体 (AK2a) を得た (白色固体、単離収率 73 %)。



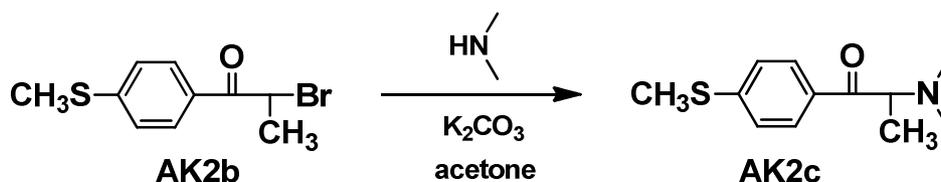
(11) ブロモケトン体 (AK2b) の合成

三口フラスコにケトン体 (AK2a) 0.10 mol を四塩化炭素 300 ml に溶解し、室温下で臭素 0.10 mol を 0.5 時間かけて滴下し、4 時間攪拌した。反応終了後、水 300 ml を入れ、分離した四塩化炭素相を分液ロートにて分離した。四塩化炭素相を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮することにより得た液体にメタノール 200 ml、ヘキサン 50 ml を加え冷却することで結晶を析出させた。結晶をヌッチェにて濾取することでブロモケトン体 (AK2b) を得た (白色固体、単離収率 52 %)。



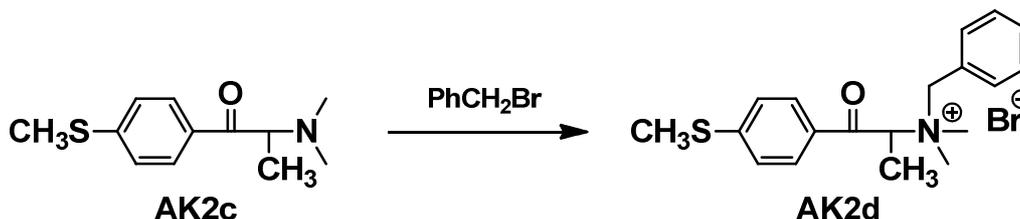
(12) アミノケトン体 (AK2c) の合成

三口フラスコにブロモケトン体 (AK2b) 0.05 mol、炭酸カリウム 0.05 mol、アセトン 100 ml を入れ、攪拌しスラリー状の溶液とした。室温下で攪拌しながらジメチルアミンの 50% 水溶液 0.25 mol を滴下し、2 時間攪拌した。反応終了後、水 300 ml に投入し、酢酸エチル 300 ml を加えて分液ロートにて酢酸エチル相を分液し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮することにより、アミノケトン体 (AK2c) を得た (無色液体、単離収率 99%)。



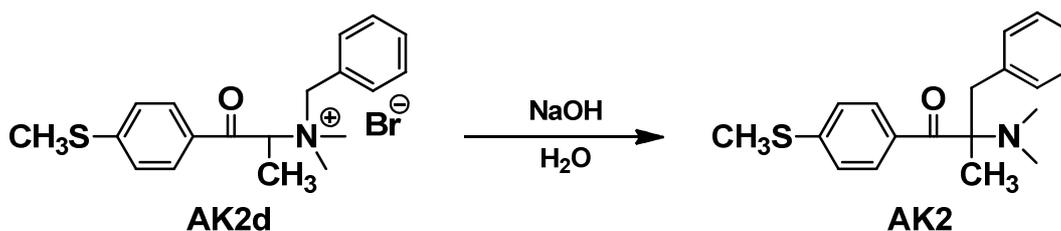
(13) 4級アンモニウム塩 (AK2d) の合成

三口フラスコにアミノケトン体 (AK2c) 0.10 mol、ベンジルブロミド 0.10 mol を入れ、室温で攪拌すると粘調液体化し、酢酸エチル 20 ml、ヘキサン 20 ml で洗浄することで、4級アンモニウム塩 (AK2d) を得た (淡黄色粘調液体、単離収率 100%)。



(14) α-アミノケトン (AK2) の合成

三口フラスコに 4級アンモニウム塩 (AK2d) 0.10 mol と水 100 ml を入れ、室温で攪拌しながら、水酸化ナトリウム 0.10 mol を入れ、室温で 2 時間攪拌した。反応終了後、水 200 ml に投入し、酢酸エチル 200 ml を加えて分液ロートにて酢酸エチル相を分液し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸マグネシウムにて乾燥後、濃縮することにより、α-アミノケトン (AK2) を得た (無色粘調液体、単離収率 88%)。



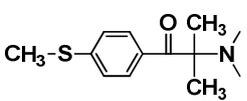
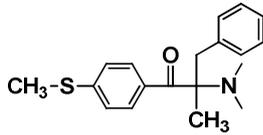
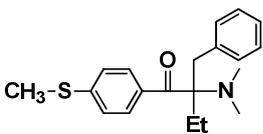
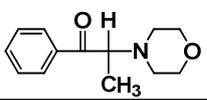
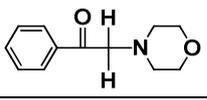
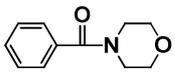
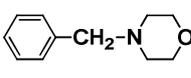
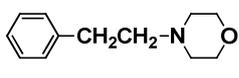
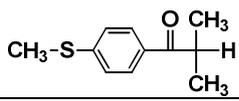
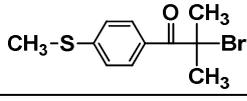
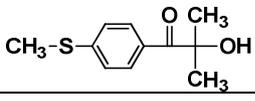
以上のようにして合成した α -アミノケトン及び評価に使用した合成物について、その物性データ (分子量、HPLC 純度、色、形状、融点、酸化電位 (Eox)) を以下に記載する (Table 2-1、2-2)。

Table 2-1. 合成した α -アミノケトンの物性

略号	化合物	分子量 (計算値)	HPLC ^a 純度 (%)	性状	mp (°C)	Eox (V) (Ag/AgCl)
AK1		279.40	100.0	白色固体	75.0-76.0	+1.21
M		233.31	99.7	白色固体	81.0-81.5	+1.22
R		263.33	98.0	白色固体	77.0-78.5	+1.20
C1		293.36	97.6	白色固体	87.0-88.0	+1.20
S		318.41	100.0	白色固体	115.0-116.0	+0.94
T		311.40	99.1	無色粘調液体	—	+1.43
V		332.44	97.1	白色固体	106.0-108.0	+0.89
C2		346.46	100.0	白色固体	182.0-183.0	N.A
W		293.42	100.0	白色固体	95.0-97.0	+1.02
C3		349.49	99.0	白色固体	75.0-76.0	N.A
C4		295.46	100.0	白色固体	75.0-77.0	+1.20
X		350.48	96.0	白色固体	61.0-64.0	N.A
C5		322.47	100.0	白色固体	73.0-74.0	+0.87

^a HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

Table 2-2. 合成した α -アミノケトン及び評価に使用した合成物の物性

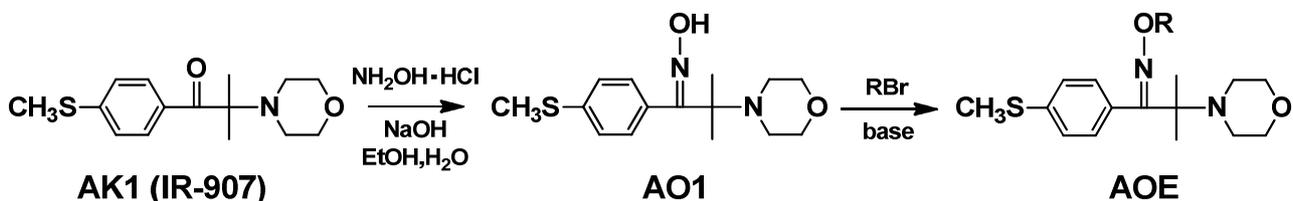
略号	化合物	分子量 (計算値)	HPLC ^a 純度(%)	性状	mp(°C)	Eox(V) (Ag/AgCl)
C6		237.36	99.6	無色液体	—	+1.25
AK2		313.46	98.5	無色粘調液体	—	+1.06
AK3		327.48	99.0	無色粘調液体	—	+1.06
N		219.28	100.0	白色固体	45.0-46.0	N.A
O		205.25	100.0	白色固体	58.0-60.0	N.A
P		191.23	100.0	白色固体	74.0-75.0	N.A
C		177.24	100.0	無色液体	—	N.A
D		191.27	100.0	無色液体	—	N.A
AK1a		194.29	100.0	白色固体	43.5-44.0	+1.56
AK1b		273.19	100.0	白色固体	47.0-48.0	N.A
Q		210.29	100.0	無色粘調液体	—	N.A

^a HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトニリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

2-2-2-2. α -アミノオキシムエーテル (AOE1-AOE11)、及び、類縁体 (還元体 E、オキシム体 AO1) の合成

(1) α -アミノオキシムエーテルの一般的な合成例

α -アミノオキシムエーテル (AOE1-AOE11) は、Scheme 2-3 に従い合成した。



Scheme 2-3. α -アミノオキシムエーテルの合成

Scheme 2-3 の説明 [α -アミノオキシムエーテル (AOE1 など) の合成]

原料であるチバガイギー社製 (IR-907) をヒドロキシルアミンと反応させることによりオキシム体 (AO1) へと変換した。さらに、オキシム体 (AO1) を臭化アルキルと反応させて、目的物であるオキシムエーテル体 (AOE) を得た。

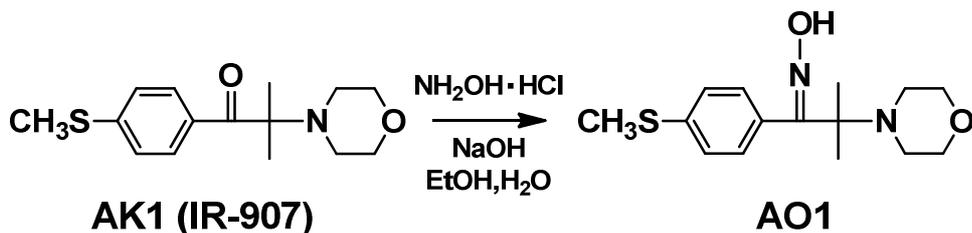
以下、代表的な α -アミノオキシムエーテル (AOE1、AOE4、AOE9) の合成について具体的に記載する (AOE4、AOE9 に関しては、構造同定のための $^1\text{H NMR}$ を例示)。

[Scheme 2-3 による α -アミノオキシム (AO1) 及び α -アミノオキシムエーテル (AOE1、AOE4、AOE9) の合成]

(2) α -アミノオキシム (AO1) の合成

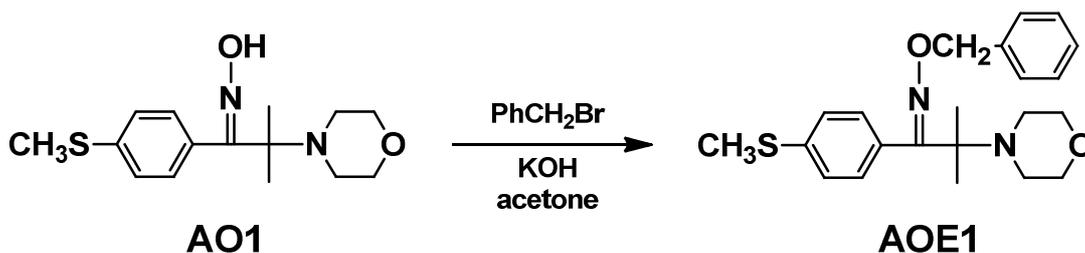
三口フラスコにチバガイギー社製 IR-907 0.5 mol、ヒドロキシルアミン塩酸塩 1.5 mol、エタノール 400 ml、及び水 80 ml を入れ、70 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し還流攪拌下、水酸化ナトリウム 3.0 mol を 10 回に分け、3 時間かけて添加し、さらに 2 時間攪拌した。反応終了後、水 2500 ml の入ったビーカーへ反応液を投入し、氷冷下攪拌することにより、結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、 α -アミノオキシム体 (AO1) の粗結晶を得た (白色固体、単離収率 94 %)。

さらに、高純度化するために、酢酸エチル 1000 ml でリスラリーし、目的物である α -アミノオキシム (AO1) (白色固体、単離収率 87 %、HPLC 純度 100 %) を得た。



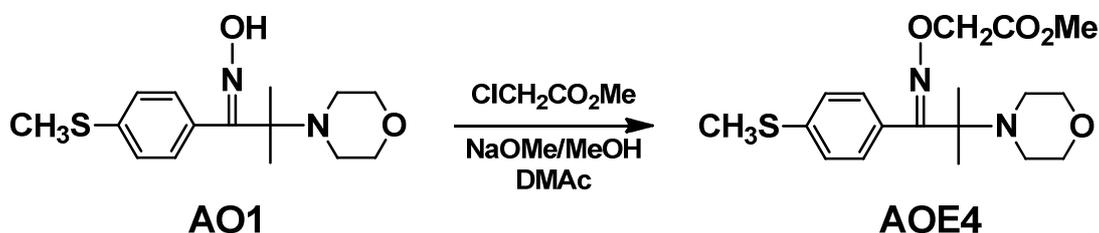
(3) α -アミノオキシムエーテル (AOE1) の合成

三口フラスコにオキシム体 (AO1) 0.2 mol、水酸化カリウム 0.3 mol、アセトン 200 ml を入れ、100°C に加熱し還流攪拌下、臭化ベンジル 0.22 mol を 1 時間かけて滴下し、4 時間攪拌した。反応終了後、メタノール 500 ml と水 2000 ml の入ったビーカーへ反応液を投入し、氷冷下攪拌することにより、結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、 α -アミノオキシムエーテル (AOE1) を得た (白色固体、単離収率 68%)。



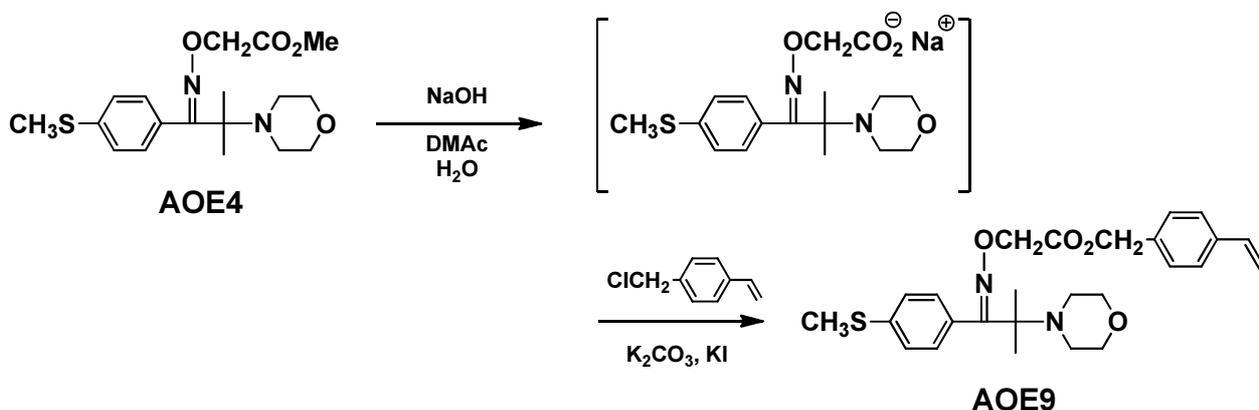
(4) α -アミノオキシムエーテル (AOE4) の合成

三口フラスコにオキシム体 (AO1) 0.2 mol、クロロ酢酸メチル 0.3 mol、*N,N*-ジメチルアセトアミド 200 ml を入れ、室温で攪拌下、ナトリウムメトキシドの 28% メタノール溶液 (SM-28) 0.3 mol を 1 時間かけて滴下し、水冷により 30 °C 以下を保持し、2 時間攪拌した。反応終了後、メタノール 500 ml と水 2000 ml の入ったビーカーへ反応液を投入し、氷冷下攪拌することにより、結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、 α -アミノオキシムエーテル (AOE4) の粗結晶を得た (淡褐色固体、単離収率 91%、HPLC 純度 92%)。さらに、高純度化するために、メタノール 300 ml でリスラリーし、目的物である α -アミノオキシムエーテル (AOE4) を得た (白色固体、単離収率 92%、HPLC 純度 98.3%) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.41-7.36 (dm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.26-7.21 (dm, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.57 (s, 2H), 3.75-3.69 (m, 4H), 3.72 (s, 3H), 2.65-2.59 (m, 4H), 2.48 (s, 3H), 1.14 (s, 6H).



(5) α -アミノオキシムエーテル (AOE9) の合成

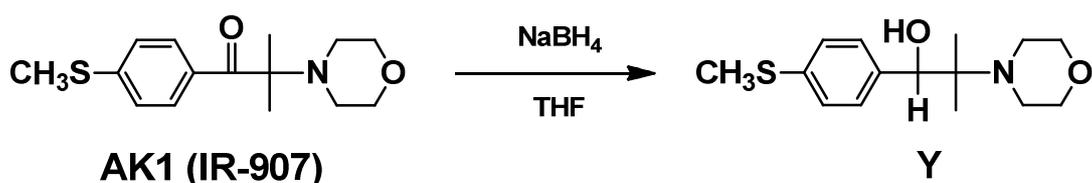
三口フラスコに α -アミノオキシムエーテル (AOE4) 0.1 mol、水酸化ナトリウム 0.1 mol、水 30 ml、*N,N*-ジメチルアセトアミド 100 ml を入れ、60 °C で 1 時間攪拌した。続いて、ヨウ化カリウム 0.05 mol を添加し、90 °C で加熱攪拌下、*p*-クロロメチルスチレン 0.1 mol を 1 時間かけて滴下し、さらに 1 時間攪拌した。反応終了後、メタノール 50 ml と水 50 ml 添加し氷冷下攪拌することで結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、 α -アミノオキシムエーテル (AOE9) の粗結晶を得た (淡褐色固体、単離収率 79 %)。さらに、高純度化するために、エタノール 500 ml、水 60 ml を入れたビーカーに粗結晶を入れ、加熱後、氷冷下で攪拌し、再度析出した結晶をヌッチェにて濾取することで目的物である α -アミノオキシムエーテル (AOE9) を得た (白色固体、単離収率 64 %、HPLC 純度 99 %) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.42-7.38 (dm, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.34-7.24 (m, 4H), 7.23-7.17 (dm, $J=8.0$ Hz, 2H), 6.71 (dd, $J=10.4$ and 17.2 Hz, 1H), 5.76 (dd, $J=0.8$ and 17.2 Hz, 1H), 5.27 (dd, $J=0.8$ and 10.4 Hz, 1H), 5.16 (s, 2H), 4.60 (s, 2H), 3.68-3.62 (m, 4H), 2.61-2.55 (m, 4H), 2.48 (s, 3H), 1.10 (s, 6H).



[その他の化合物： α -アミノケトンの還元体 (Y)、及び α -アミノオキシムエーテルのアルカリ加水分解物 (AOECA) の合成]

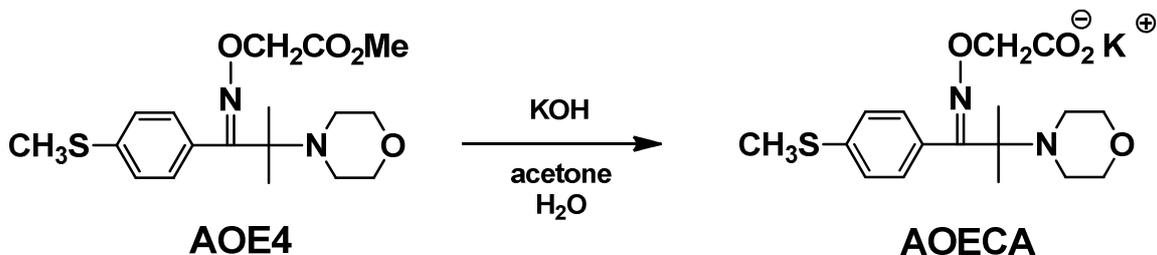
(6) α -アミノケトンの還元体 Y の合成

三口フラスコに α -アミノケトン (IR-907) 0.01 mol、乾燥テトラヒドロフラン 50 ml を入れ、氷冷下攪拌し、水素化ホウ素ナトリウム 0.01 mol を 3 回に分け添加し、2 時間攪拌した。反応終了後、水 300 ml の入ったビーカーへ反応液を投入し、結晶が析出する。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、 α -アミノケトンの還元体 (Y) を得た (白色固体、単離収率 57%)。



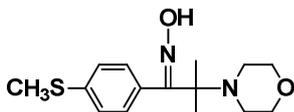
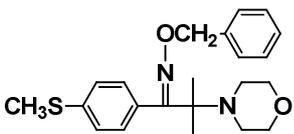
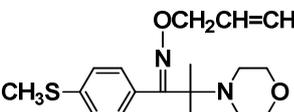
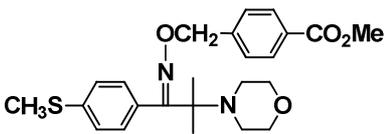
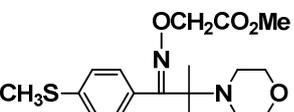
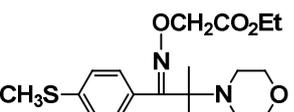
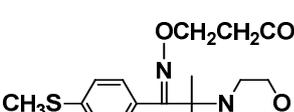
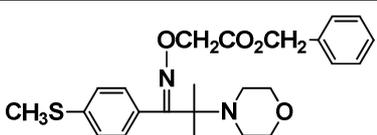
(7) α -アミノオキシムエーテルのアルカリ加水分解物；カルボン酸塩 (AOECA) の合成

三口フラスコに α -アミノオキシムエーテル (AOE4) 0.02 mol、水酸化カリウム 0.02 mol、水 9 ml、アセトン 21 ml を入れ、60 °C で 1 時間攪拌した。続いて、濃縮乾固し、 α -アミノオキシムエーテルの加水分解物であるカルボン酸塩 (AOECA) を得た (無色粘調物、HPLC 純度 100%) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.32-7.25 (dm, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.21-7.14 (dm, $J=7.5$ Hz, 2H), 4.20 (s, 2H), 3.75-3.69 (m, 4H), 2.65-2.58 (m, 4H), 2.48 (s, 3H), 1.14 (s, 6H).



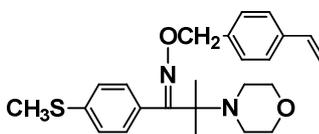
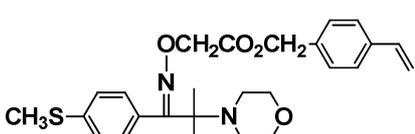
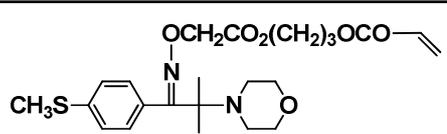
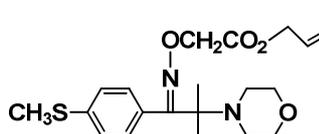
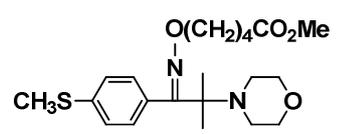
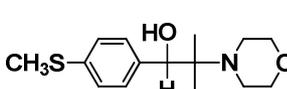
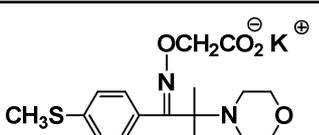
以上のようにして合成した α -アミノオキシムエーテル、及び評価に使用した合成物について、その物性データ（分子量、HPLC 純度、色、形状、融点）を以下に記載する（Table 2-3、Table 2-4）。

Table 2-3. 合成した α -アミノオキシム及び α -アミノオキシムエーテルの物性

略号	化合物	分子量 (計算値)	HPLC ^a 純度(%)	性状	mp(°C)
AO1		294.41	100.0	白色固体	178.5-179.0
AOE1		384.53	100.0	白色固体	87.5-88.0
AOE2		334.48	100.0	白色固体	87.5-88.0
AOE3		442.57	96.3	白色固体	111.5-113.0
AOE4		366.48	98.3	白色固体	75.5-76.5
AOE5		380.50	100.0	白色固体	65.0-66.0
AOE6		380.50	98.9	白色固体	56.0-57.0
AOE7		442.57	96.5	白色固体	70.0-74.0

^a HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

Table 2-4. 合成した α -アミノオキシムエーテル及び評価に使用した合成物の物性

略号	化合物	分子量 (計算値)	HPLC ^a 純度(%)	性状	mp(°C)
AOE8		410.57	100.0	白色固体	85.0–86.0
AOE9		468.61	99.0	白色固体	90.0–91.0
AOE10		464.57	96.0	無色液体	—
AOE11		392.51	98.0	白色固体	43.0–44.0
AOE12		408.55	98.0	白色固体	68.0–69.5
Y		281.41	100.0	白色固体	146.0–147.0
AOECA		390.54	100.0	無色粘調液体	—

^a HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

2-2-3. 測定及び評価

2-2-3-1. α -アミノケトン化合物に関する測定

(1) 分析装置

合成物の構造同定には、 ^1H NMR (ブルカー・バイオスピン社製 AC250) 及び GC-MASS (日立製作所製 M-80B) を使用した。また、合成物の純度分析、及び分離精製には HPLC* (ウォーターズ社製 Waters600) を使用した。酸化還元電位測定には、ポテンシオメータ** (北斗電工社製 GPIB POTENTIALSTAT/GALVANOSTAT HA-501G、ARBITRARY FUNCTION GENERATOR HB-105) を使用した。

* 逆相系液体クロマトグラフィー (HPLC) により、下記の条件下で純度及び保持時間を測定した。保持時間は親疎水性の指標とした。

[測定条件]

- ・カラム : NOVA-PAC C-18 (逆相カラム)、8 mm×10 cm
- ・溶離液 : アセトニトリル/緩衝液 = 50/50~80/20 (体積比)
- ・緩衝液 : リン酸/トリエチルアミン/イオン交換水 = 1/1/100 (体積比)
- ・流量 : 2 ml/min
- ・検出 : UV 254 nm 及び RI

** ポテンシオメータにより、下記の条件下で酸化還元電位を測定した。電位は光電子移動効率の指標とした。

[測定条件]

- ・参照電極 : Ag/AgCl 電極
- ・対極 : Pt 電極
- ・作用電極 : Pt 回転ディスク電極
- ・電解液 : 過塩素酸テトラブチルアンモニウム塩/アセトニトリル
- ・印加電圧 : -1.5 V~+2.0 V

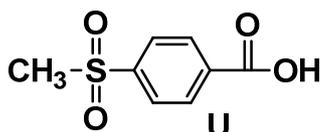
(2) 色素カチオンラジカルと α -アミノケトン AK1 の反応解析

UV 吸収変化測定には、ストップフローラピッドスキャン分光測定装置 (ユニソク社製 RSP-1000-03T) を使用した。測定はメロシアン色素の 4.0×10^{-5} M アセトニトリル溶液に、鉄フェナントロリン錯体 ; $[\text{Fe}(\text{Phen})_3] (\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の 4.0×10^{-5} M 溶液を UV 測定セル内で添加することで色素カチオンラジカルを生成し、UV 吸収を測定した。続いて、 α -アミノケトン AK1 の 4.0×10^{-3} M アセトニトリル溶液をセル内に混合し、40 ms 毎に 16 回、345-535 nm の範囲で UV 吸収変化を測定した。

(3) 酸化反応物解析

上記 (1) の酸化還元電位測定と同じポテンシオメータにおいて、対電極を電解用の Pt メッシュに変更し、 α -アミノケトン AK1 を +1.5 V で電解酸化して、**反応物 U** を得た。反応物の単離と構造同定は、上記 (1) の HPLC、 ^1H NMR、及び GC-MASS 装置を使用した。

以下に、得られた **反応物 U** の ^1H NMR と MASS を記載する。尚、**反応物 U** のスペクトルは市販の 4-(メチルスルホニル)安息香酸のスペクトルとも一致した。



反応物 U: ^1H NMR (CDCl_3) δ 11.0-11.3 (brs, 1H), 8.35-8.20 (dm, $J = 7.3$ Hz, 2H), 8.20-8.05 (dm, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.30 (s, 3H); MS (m/z) 200 (M^+ · calcd for $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{S}$: 200.21).

(4) 評価用版材の作製

粗面化及び陽極酸化により親水化処理されたアルミニウム支持体上に、**Fig. 2-5** に示すメロシアニン増感色素 ($X = \text{H}$; $E_{\text{ox}} +0.68$ V vs Ag/AgCl)、及びトリアジン開始剤 ($Z = \text{CF}_3$; $E_{\text{red}} -0.68$ V vs Ag/AgCl)、重合性架橋剤 (ペンタエリスリトールテトラアクリレート)、アルカリ可溶性ポリマー (アリルメタクリレート/メタクリル酸 = 80/20 共重合体、重量平均分子量 4.3 万)、顔料 (銅フタロシアニン系青顔料) からなる光重合性感光層を設け、その上に酸素遮断能を有するオーバーコート層 (主成分がポリビニルアルコール) を設けた基準版材を作製した (**Fig. 2-6**)。 α -アミノケトンなどの高感度化添加剤の探索には、この基準版材の感光層に評価する化合物を添加した版材を作製した。

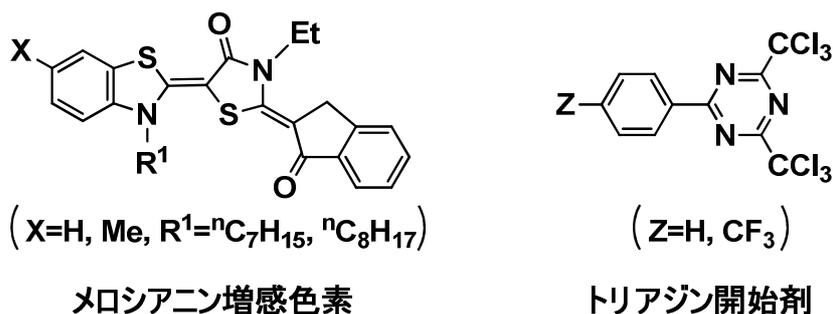
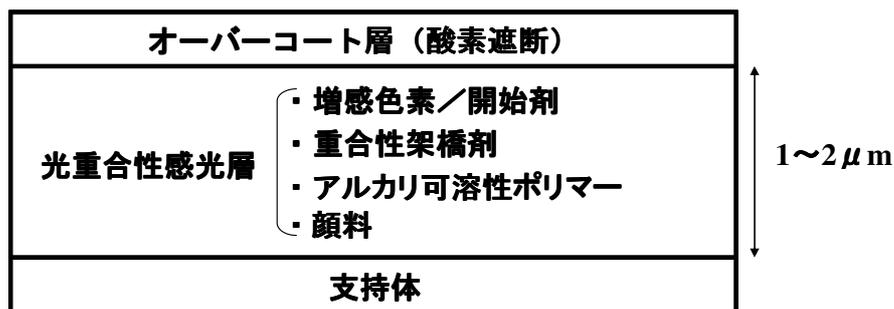


Fig. 2-5 増感色素と開始剤の分子構造



[光重合性感光層組成の例]

・ メロシアンイン増感色素：	2.5 wt%
・ トリアジン開始剤：	2.5 wt%
・ 重合性架橋剤：	35.0 wt%
・ アルカリ可溶性ポリマー：	45.0 wt%
・ 顔料：	6.0 wt%
(・ 高感度化添加剤：	9.0 wt%)

Fig. 2-6 基準版材の感光層構成

(5) 感度評価

488 nm のレーザー露光に対応するモデル感度評価として、上記の評価用版材に、富士 P S ステップガイド (富士フィルム社製、初段の透過光学濃度が 0.05 で順次 0.15 ずつ増加する 15 段のグレイスケール) を密着させ、バンドパスフィルター (ケンコー光学フィルター BP-49 : 中心波長 490 nm、半値幅 10 nm) を介して、キセノンランプにて既知の光量となるように露光した。露光後にアルカリ現像液 (pH12.0) に 25 °C で 10 秒間浸漬し、現像後に画像が得られた最も高い段数 (最も低露光部) を読み、画像形成に必要な最低露光量 (感度) を算出した。添加剤無しの感度を 1.0 (0.30 mJ/cm²) とし、その相対感度で評価した (2 倍に増感した場合は、相対感度は 2.0 となる)。

(6) 保存安定性評価

上記評価用版材を 50 °C、20 %RH で 3 日間、恒温室に入れ、上記 (5) と同様にして相対感度を算出した。恒温室に入れる前の版材を 3 日間室温で放置したもの (Fr : フレッシュ) に対し、恒温室に入れた後の版材 (DT : ドライサーモ) の相対感度の変化がないものが保存安定性良好な版材である。

尚、保存安定性が悪い版材では、感度変化や未露光部分が熱硬化して現像できない (現像不良) 場合がある。

(7) CTP 製版システムによる実評価

アルゴンイオンレーザー搭載のインナードラム型露光機 Celic8000CTP (FFEI 社製) で露光後、専用の自動現像機 LP-850P (現像液 LP-D 使用) にて現像処理し、画像を形成した。製版工程 (画像形成) を Fig. 2-7 に示す。

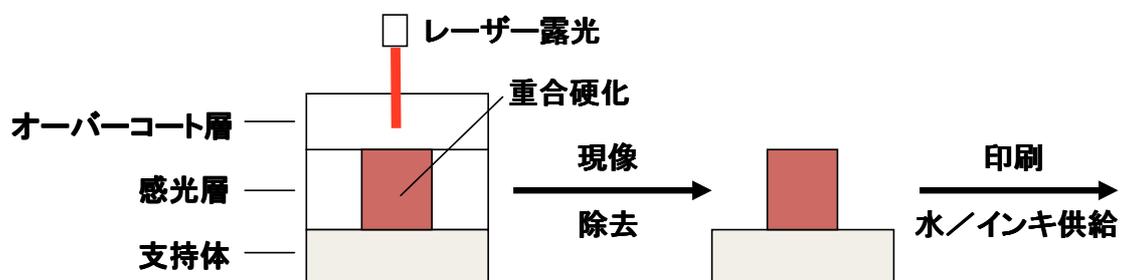


Fig. 2-7 製版工程 (画像形成)

2-2-3-2. α -アミノオキシムエーテル化合物に関する測定

(1) 分析装置

構造同定には、 ^1H NMR (ブルカー・バイオスピン社製 AC250、AVANCE400) 及び GC-MASS (日立製作所製 M-80B) を使用した。分離精製&純度分析には HPLC* (ウォーターズ社製 Waters600)、UV 吸収測定には紫外可視分光光度計 (島津製作所製 UV-260) を使用した。酸化還元電位測定には、ポテンシオメータ** (北斗電工社製 GPIB POTENTIostat/GALVANostat HA-501G、ARBITRARY FUNCTION GENERATOR HB-105) を使用した。

* 逆相系液体クロマトグラフィー (HPLC) により、下記の条件下で純度及び保持時間を測定した。保持時間は親疎水性の指標とした。

[測定条件]

- ・カラム : NOVA-PAC C-18 (逆相カラム)、8 mm×10 cm
- ・溶離液 : アセトニトリル/バッファー液=50/50 (体積比)
- ・緩衝液 : リン酸/トリエチルアミン/イオン交換水=1/1/100 (体積比)
- ・流量 : 2 ml/min
- ・検出 : UV 254 nm 及び RI

** ポテンシオメータにより、下記の条件下で酸化還元電位を測定した。電位は光電子移動効率の指標とした。

[測定条件]

- ・参照電極 : Ag/AgCl 電極
- ・対極 : Pt 電極
- ・作用電極 : Pt 回転ディスク電極
- ・電解液 : 過塩素酸テトラブチルアンモニウム塩/アセトニトリル
- ・印加電圧 : -1.5 V~+2.0 V

(2) 評価用版材の作製

親水化処理されたアルミニウム支持体上に、Fig. 2-8 に示すメロシアン増感色素 ; (2*Z*,5*E*)-3-ethyl-5-(3-heptylbenzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-ylidene)-2-(1-oxo-1*H*-inden-2(3*H*)-ylidene)thiazolidin-4-one (E_{ox} +0.68 V vs Ag/AgCl)、及びトリアジン開始剤 ; 2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1,3,5-triazine (E_{red} -0.68 V vs Ag/AgCl)、重合性架橋剤 (ペンタエリスリトールテトラアクリレート)、アルカリ可溶性ポリマー (アリルメタクリレート/メタクリル酸=80/20 共重合体、重量平均分子量 4.3 万)、顔料からなる光重合性感光層を設け、その上に酸素遮断能を有するオーバーコート層 (主成分ポリビニルアルコール) を設けた基準版材を作製した

(Fig. 2-9)。 α -アミノケトンなどの高感度化添加剤の探索には、この基準版材の感光層に評価する化合物を添加した版材を作製した。

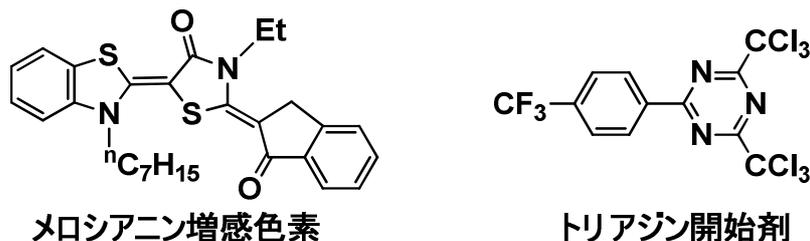
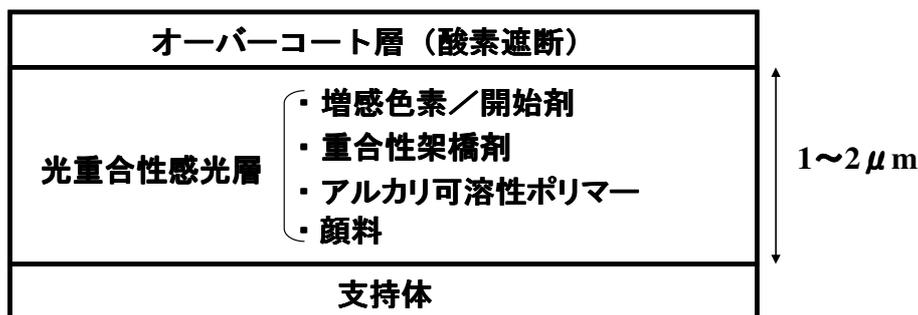


Fig. 2-8 増感色素と開始剤の分子構造



[光重合性感光層組成の例]

- | | |
|-----------------|-----------|
| ・ メロシアニン増感色素 : | 2.5 wt% |
| ・ トリアジン開始剤 : | 2.5 wt% |
| ・ 重合性架橋剤 : | 35.0 wt% |
| ・ アルカリ可溶性ポリマー : | 44.0 wt% |
| ・ 顔料 : | 6.0 wt% |
| (・ 高感度化添加剤 : | 10.0 wt%) |

Fig. 2-9 基準版材の感光層構成

(3) 感度評価

488 nm のレーザー露光に対応するモデル感度評価として、上記の評価用版材に、富士P S ステップガイド (富士フィルム社製、初段の透過光学濃度が 0.05 で順次 0.15 ずつ増加する 15 段のグレイスケール) を密着させ、バンドパスフィルター (ケンコー光学フィルターBP-49 : 中心波長 490 nm、半値幅 10 nm) を介して、キセノンランプにて既知の光量となるように露光した。露光後にアルカリ現像液 (pH12.0) に 25 °C で 10 秒間浸漬し、現像後に画像が得られた最も高い段数 (最も低露光部) を読み、画像形成に必要な最低露光量 (感度) を算出した。添加剤無しの感度を 1.0 (0.3 mJ/cm²) とし、その相対感度で評価した (2 倍に増感した場合は、相対感度は 2.0 となる)。

(4) 保存安定性評価

上記評価用版材を 50 °C、20 %RH で 3 日間、恒温室内に入れ、上記 (3) と同様にして相対感度を算出した。恒温室内に入れる前の版材を 3 日間室温で放置したもの (Fr : フレッシュ) に対し、恒温室内に入れた後の版材 (DT : ドライサーモ) の相対感度の変化がないものが保存安定性良好な版材である。尚、保存安定性が悪い版材では、感度変化や未露光部分が熱硬化して現像できない (現像不良) 場合がある。

(5) 現像液溶解性評価

上記評価用版材の感光層 1 m² 相当を現像液 100 ml に溶解し、KOH で pH12.5 に調整後、析出物の有無を目視で確認した。尚、この評価は実際の自動現像機での長期現像処理安定性 (実用目標 1 ヶ月間連続処理、版材 1000 m² に相当) の再現実験である。

(6) ハイライト耐刷評価

アルゴンイオンレーザー搭載の露光機 XLP4000 (Optronics 社製) にて、4000 dpi、175 lpi、0.15 mJ/cm² の条件で露光後、同社製の自動現像機 850NX (富士フィルム社製現像液 LP-D 使用) にて現像処理し、画像を形成した (Fig. 2-10)。得られた印刷版の 2 % ハイライト部の耐刷性を下記印刷評価にて調べた。

印刷機ハイデルベルグ社製 SOR-KZ (湿し水は富士フィルム社製 EU-3 (1 : 100) にイソプロパノール 10 % 添加したもの、インキは大日本インキ社製 G (N) を使用した) にて印刷し、印刷スタートから 5000 枚毎に印刷版の版面をプレートクリーナー (富士フィルム社製 CL2) にて拭き、インクを除去した。印刷物の 2 % ハイライトの付きが保持されているプレート拭き取り回数を確認し、ハイライト耐刷性 (重合性) の指標とした。

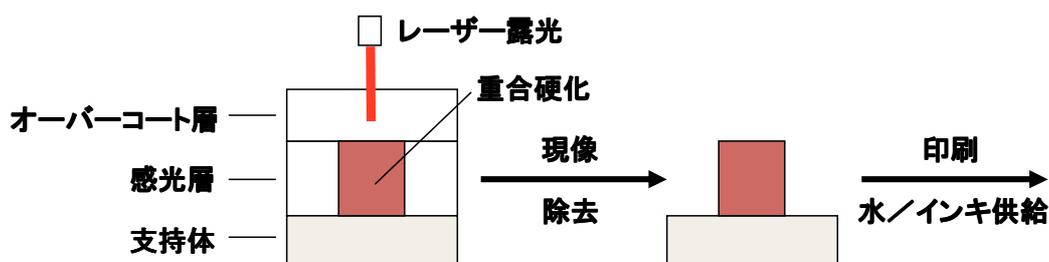


Fig. 2-10 製版工程 (画像形成)

第3節 結果と考察

2-3-1. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化 - α -アミノケトン化合物の構造と機能 -

2-3-1-1. 高感度化添加剤（第3成分）の探索

2成分開始系（メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤）に対し、高感度化効果を有する添加剤（第3成分）を探索するため、観点①：電子供与性開始剤、観点②：ラジカル連鎖移動剤等、種々の観点での化合物を第3成分として感光層に添加し、感度と保存安定性を評価した。主な結果*を Fig. 2-11、Fig. 2-12 に示す。

尚、Fig. 2-11、2-12 では、観点①として、トリフェニルアミン（A）、ボレート（G）、アミノ酸（L）を検討し、観点②として、モルフォリン誘導体（B・F、AK1）、及びその他連鎖移動性が期待できる化合物（H・K）を検討した。

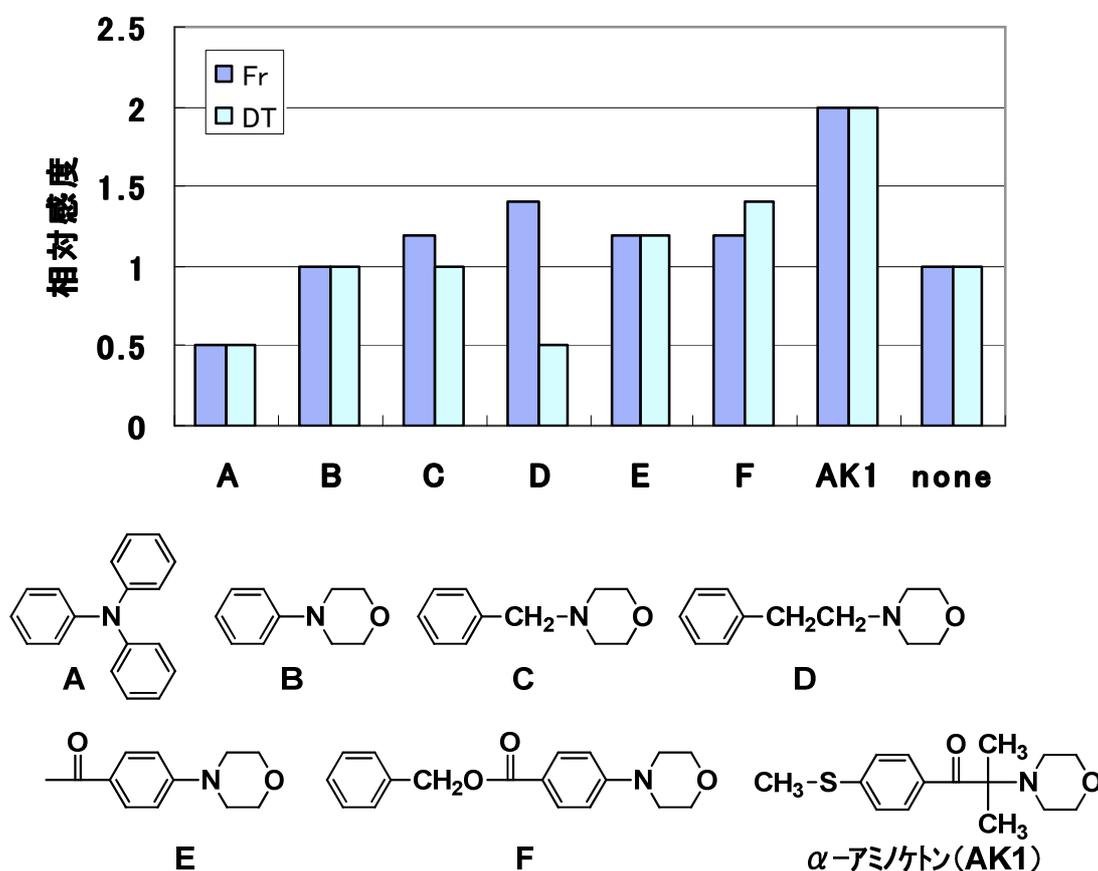


Fig. 2-11 アミン化合物の感度と保存安定性

(Fr : 室温, 3 日後の感材, DT : 50 °C, 20 %RH, 3 日後の感材の相対感度)

*論旨を明確化するために、高感度添加剤として評価した化合物の内、代表的な化合物のみを本文に記載した。探索した全ての化合物の評価結果は、2-3-1-5 [付録] に記載する。

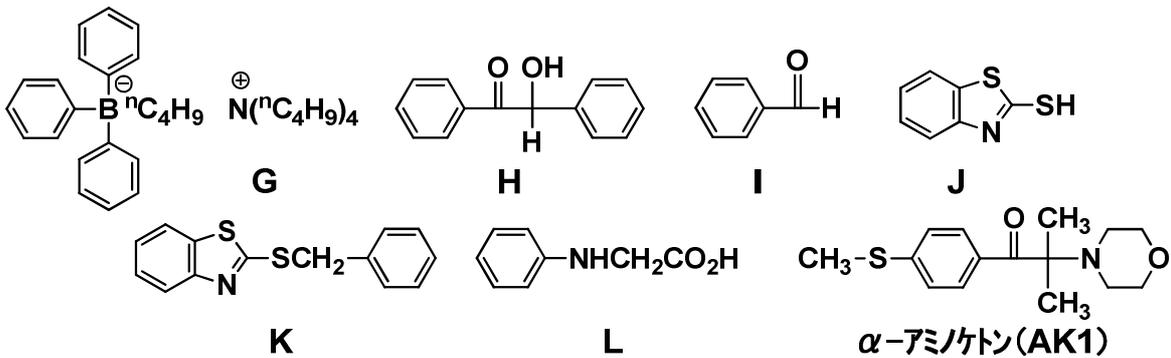
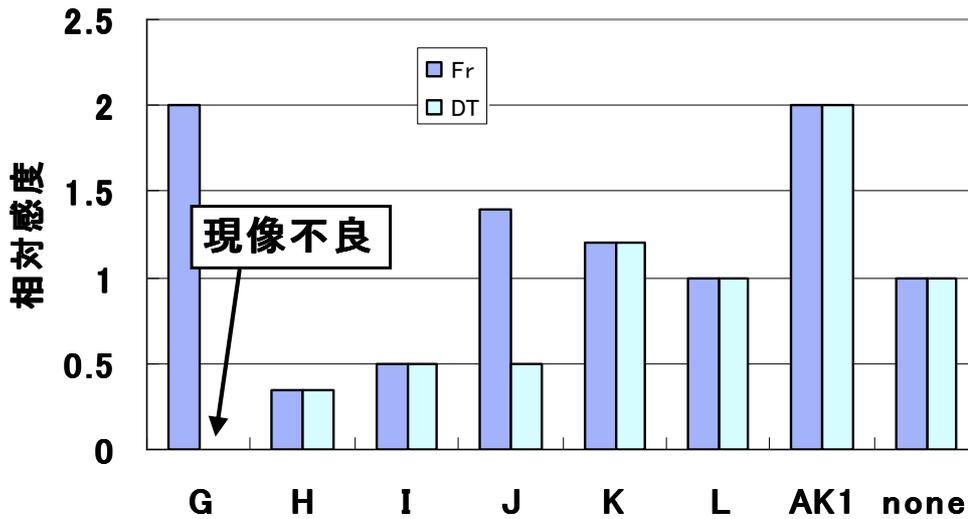


Fig. 2-12 その他化合物の感度と保存安定性

(Fr : 室温, 3日後の感材、DT : 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度)

Fig. 2-11、2-12 から、特異的に α -アミノケトン (AK1) が、無添加に対し2倍の感度向上効果があり、保存安定性にも優れていることが分かった。

観点①では、トリフェニルアミン A は感度が低下し、電子供与性開始剤であるボレート G は、高感度化したが、DT 感材で現像不良となり、保存安定性との両立ができないことが分かった。

トリフェニルアミン A の感度低下は、A の持つ重合禁止効果であることを別途検証しており、ボレート G の現像不良は、G の感光層中での熱安定に起因するものと考えられる。

また、電子供与性開始剤であるアミノ酸 L は、本系では感度向上効果が見られなかった。

観点②では、化合物 H、I は感度が低下 (重合禁止効果と推定)、チオール (J) は Fr 感材で高感度化するが DT 感材では感度が低下した。チオール J の DT 感材減感は SH 基が架橋剤のアクリル基と熱的に付加反応し消失するものと推定している。また、チオエーテル (K) では、DT 感材での感度低下もなく若干の感度向上が見られることから SH 基の反応が示唆される。

以上のことから、 α -アミノケトン AK1 が如何に特異的であるかが分かった。

次に、 α -アミノケトン AK1 の特異性について考えるために、既存の情報を整理した。

第 1 章で述べたように、 α -アミノケトン AK1 は紫外光用の光重合開始剤であり、より長波光への対応には、チオキサントン系色素との 3 重項エネルギー移動増感による開始ラジカル発生機構が報告されている (Fig. 2-13)⁸⁾。

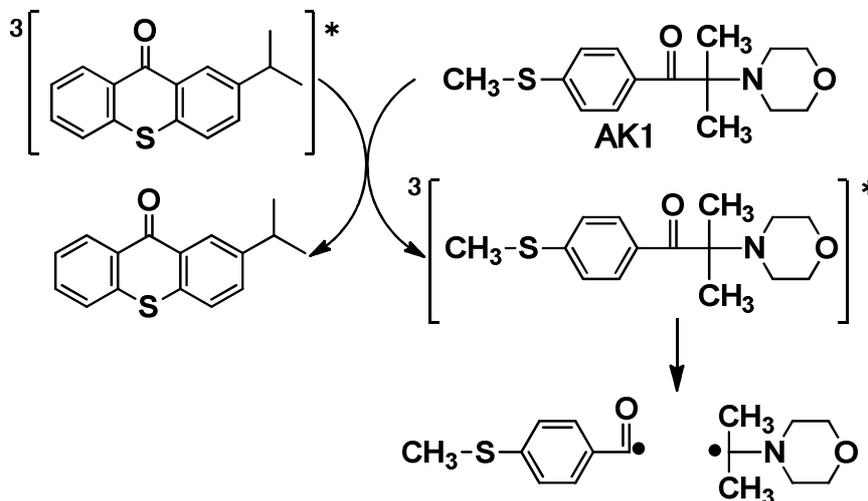


Fig. 2-13 α -アミノケトン AK1 の開始ラジカル発生機構⁸⁾

しかし、メロシアニン色素と α -アミノケトン AK1 との 2 成分系では、画像は形成できず、本系では、Fig. 2-13 のような 3 重項エネルギー移動増感機構による光重合反応は起こらないことを別途確認済みである (Fig. 2-14)。

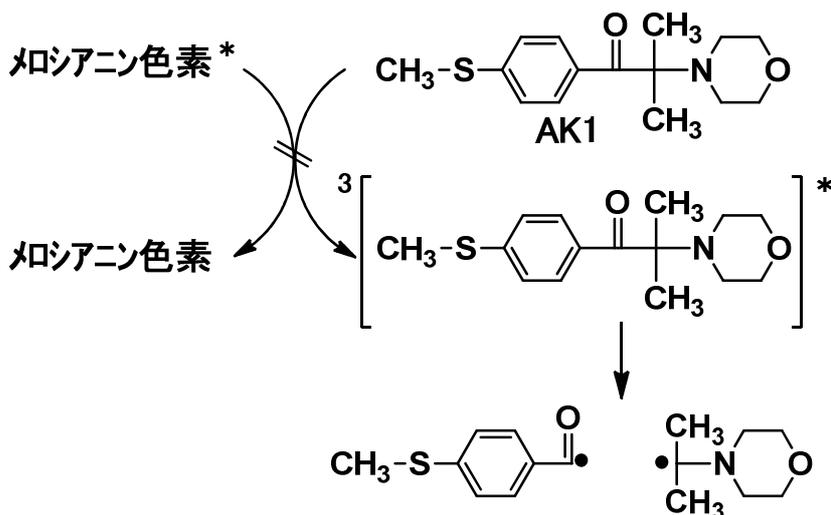


Fig. 2-14 α -アミノケトン AK1 のメロシアニン色素による増感 (未反応)

2-3-1-2. α -アミノケトン AK1 の構造特異性理解 1 (構造要因分離)

α -アミノケトン AK1 の構造特異性理解のため、部分構造や置換基を系統的に変更した多種の類縁体を合成し、感度と保存安定性の評価*を行った (Fig. 2-15、Fig. 2-16)。

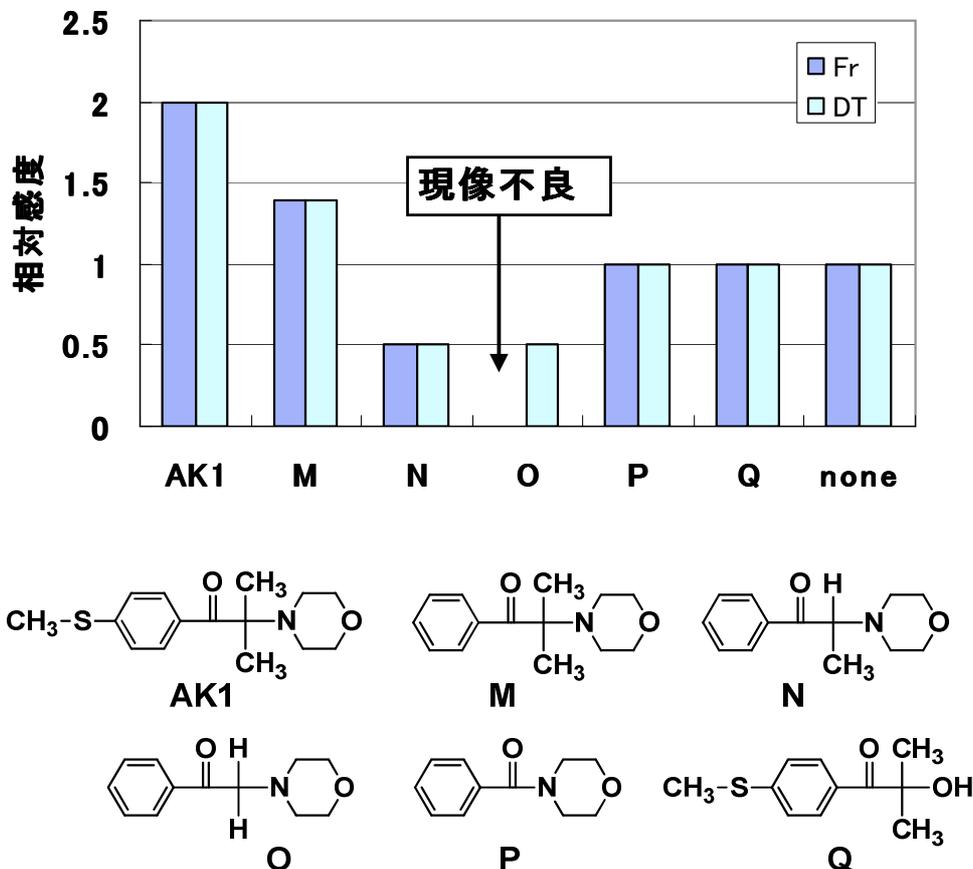


Fig.2-15 部分構造変更による感度と保存安定性

(Fr : 室温, 3日後の感材、DT : 50℃, 20%RH, 3日後の感材の相対感度)

Fig. 2-15 より、 α -アミノケトン AK1 及び M に感度向上効果が見られ、アミド (P) やアルコール (Q) では、全く感度向上効果は見られなかった。また、 α 位に水素を有する α -アミノケトン (N) 及び (O) では、感度が低下した。特に、化合物 O は、Fr 感材では現像できず、DT 感材で現像できるようになった。化合物 O はカルボニル α 位の水素引き抜きによるラジカル発生が起こり易く、かつモルホリノ基が塩基として働く化合物である。恐らく、Fr 感材では水素引き抜きによるラジカル発生により未露光部も硬化し現像不良となるが、DT 感材では加熱の影響で、ポリマーの側鎖カルボン酸との塩形成などが起こり、逆にラジカル発生が抑制されたものと推定する。

以上のことから、感度向上効果として、カルボニルの α 位に 4 級炭素を有するアミノケトン構造が特異的に有効であることが分かった。但し、 α -アミノケトン AK1 及び M の感度向上効果に差が見られることから、さらに、その置換基効果について詳しく調べる必要がある。

*論旨を明確化するために、高感度添加剤として評価した化合物の内、代表的な化合物のみを本文に記載した。探索した全ての化合物の評価結果は、2-3-1-5 [付録] に記載する。

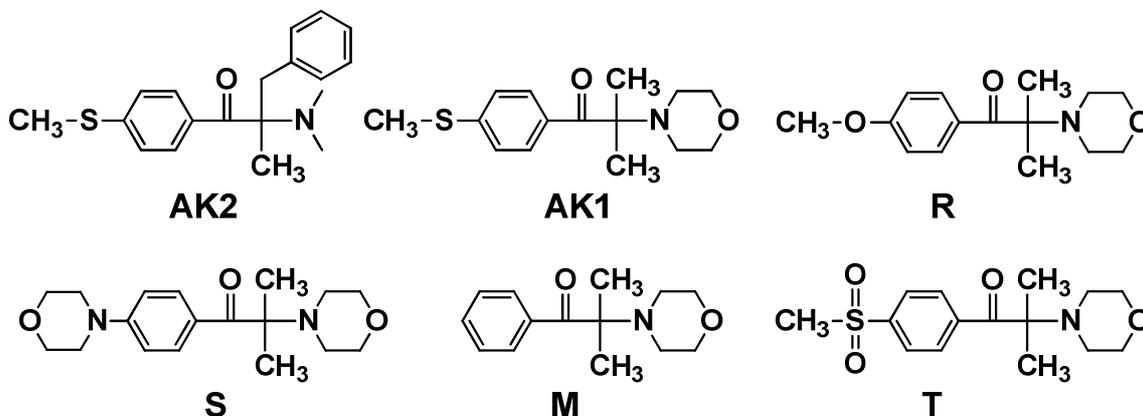
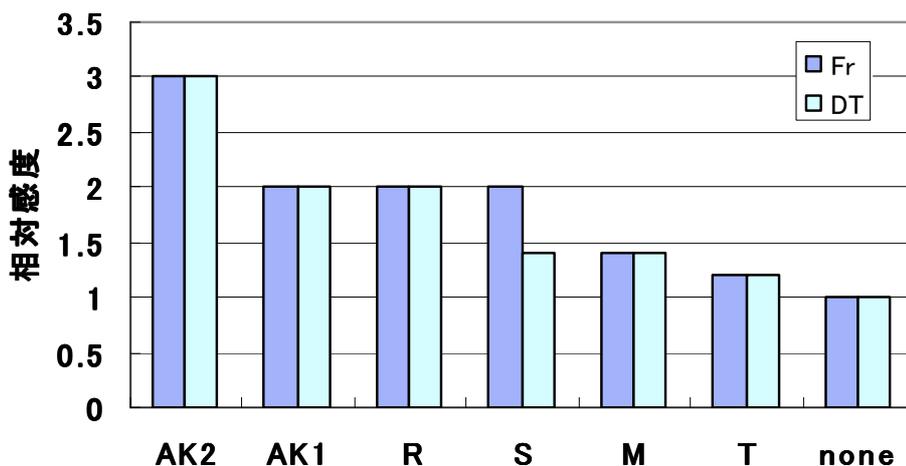


Fig. 2-16 置換基変更による感度と保存安定性

(Fr : 室温, 3 日後の感材、DT : 50 °C, 20 %RH, 3 日後の感材の相対感度)

Fig. 2-16 より、ベンゼン環上の置換基や 4 級炭素を含むアミノ部位の構造変更で感度向上効果が大きく変化することが分かる。

新規の α -アミノケトン (AK2) が α -アミノケトン AK1 よりも感度向上効果が高く、保存安定性良好であることを見出した。また、化合物 (S) は DT 感材では高感度向上効果が低下した。化合物 (M)、(T) については、AK1 よりも感度向上効果が低かった (これらの置換基効果については、2-3-1-3 で詳述する)。尚、化合物 S は、芳香環部のモルフォリノ基が塩基として働き、DT 感材作製時の熱により、感光層中のアルカリ可溶性ポリマーのカルボン酸と一部塩形成したものと推定される。

2-3-1-3. α -アミノケトン AK1 の構造特異性理解 2 (作用機構解析)

α -アミノケトン AK1 は直接励起により分解し、開始ラジカルを発生できることから、メロシアンイン/トリアジン2成分開始系と反応し、 α -アミノケトン AK1 由来の開始ラジカルを発生しているものと推定し、反応及び分解挙動を下記1)～3)の観点で検討した。

- 1) 色素カチオンラジカルと α -アミノケトン AK1 の反応 (Fig. 2-17)
- 2) α -アミノケトン AK1 の酸化分解挙動 (Fig. 2-18)
- 3) α -アミノケトン AK1 の電解酸化による生成物 (Fig. 2-19)

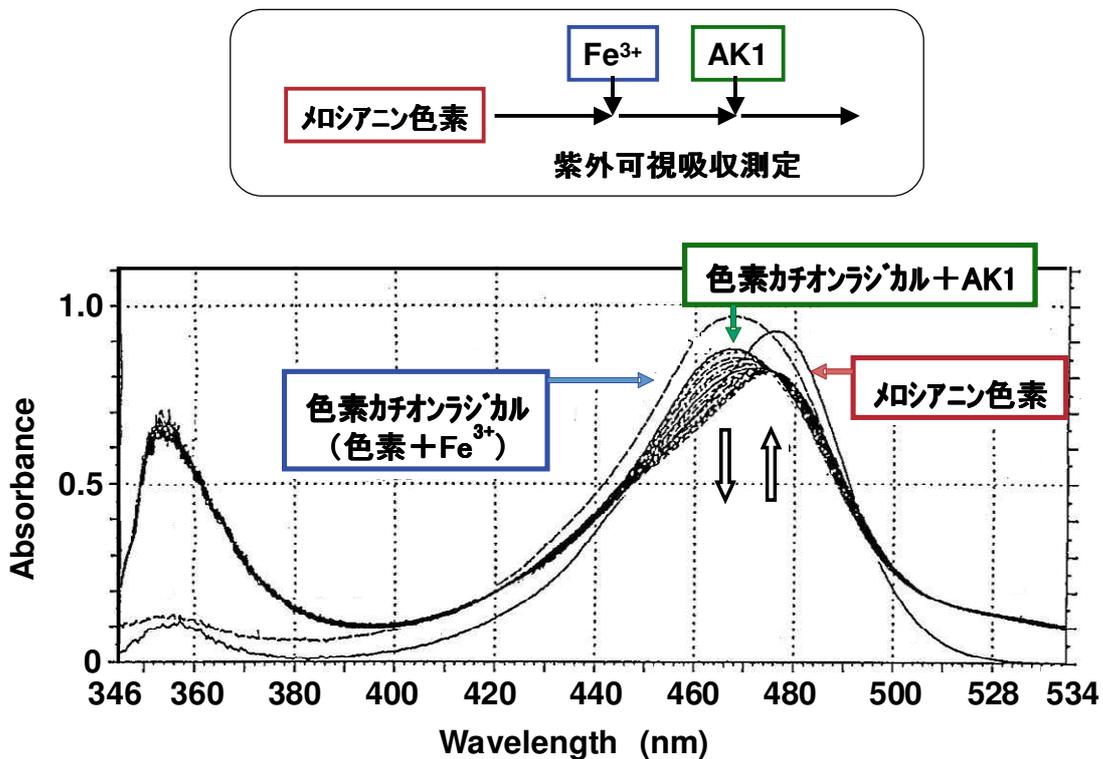


Fig. 2-17 色素カチオンラジカルと α -アミノケトン AK1 の反応

Fig. 2-17 のストップフロー解析の結果から、 α -アミノケトン AK1 は色素カチオンラジカルと反応し色素を再生することが分かる。即ち、色素カチオンラジカルにより AK1 が酸化されていることが推測される。また、反応は非常に遅く、反応速度定数 $k < 10^2 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ であった。

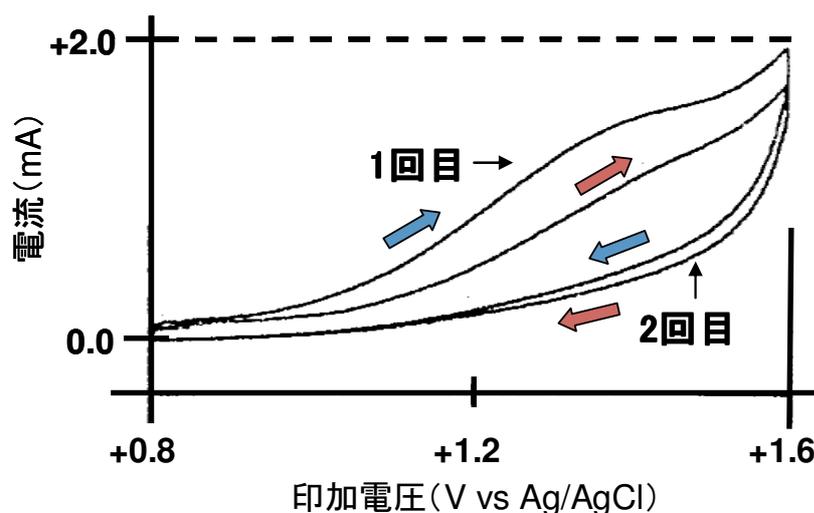


Fig. 2-18 α -アミノケトン AK1 の酸化分解挙動

Fig. 2-18 のサイクリックボルタンメトリーの結果より、AK1 の酸化波 (+0.8 V \rightarrow +1.6 V へ酸化) と還元波 (+1.6 V \rightarrow +0.8 V へ還元) が点对称の形状となっていないことから、 α -アミノケトン AK1 は酸化により分解することが分かる。

また、 α -アミノケトン AK1 の電解酸化による分解物は、 ^1H NMR と MASS 分析の結果から、カルボニルと 4 級炭素が C-C 開裂した**反応物 (U)** であることを確認した (Fig. 2-19)。

尚、電解酸化では、長時間の酸化条件に曝されたため、メチルチオ基の S 原子が、スルホン構造 ($-\text{SO}_2-$) にまで、さらに酸化が進んだものと考えられる。

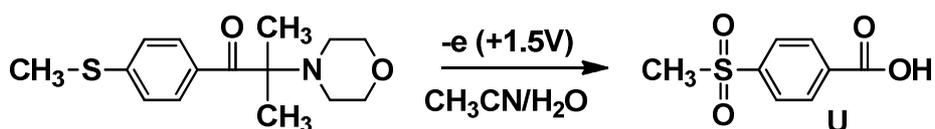


Fig. 2-19 電解酸化による反応物 (U)

以上の結果と各化合物の電位関係を踏まえ、 α -アミノケトン **AK1** の高感度化作用機構を **Fig. 2-20** のように推定する。尚、色素の励起酸化電位 (-1.86 V) は、基底状態の色素の酸化電位から 488 nm 光のエネルギー (2.54 eV) を差し引いて算出した。

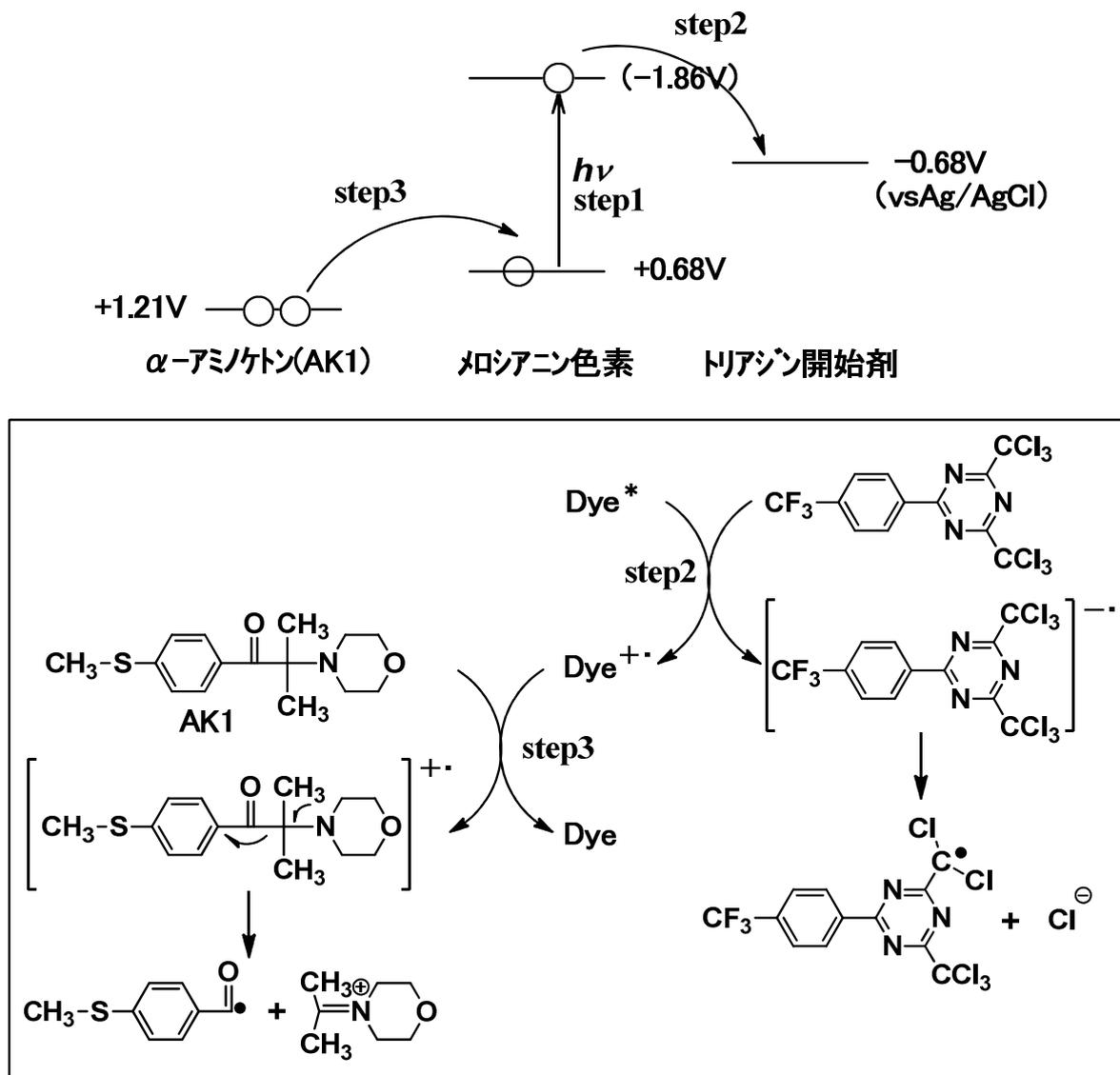


Fig. 2-20 α -アミノケトン **AK1** による高感度化作用の推定機構

即ち、まず、色素が光を吸収し励起色素となり (step1)、次に、励起色素からトリアジンへの電子移動が起こり (step2)、トリアジン由来の開始ラジカルが発生する。最後に、生成した色素カチオンラジカルにより **AK1** が酸化され (step3)、**AK1** 由来の第2の開始ラジカルとイミニウムイオンが発生する。

ここで、**AK1** は電子供与性の開始剤 (逐次電子供与型開始剤) として働くが、色素カチオンラジカルの電位よりもエネルギー的に安定化した位置に酸化電位があるため、**AK1** から色素カチオンラジカルへの電子移動は吸熱的であり、反応が遅くなるものと考えられる。尚、先に述べたように、**AK1** は励起色素により直接的に増感しないこと、及び酸化により C-C 結合開裂することにも矛盾しない。

また、この高感度化作用機構から、酸化分解性の点で α -アミノケトン **AK1** の構造特異性や類縁体の置換基効果も説明が可能となる。このことを推定分解機構でのエネルギー概念図を使用し考察した (**Fig. 2-21**)。

Fig. 2-21 では、 α -アミノケトン化合物が酸化される過程 1 と C-C 結合開裂が起こる過程 2 のエネルギー関係を図示している。

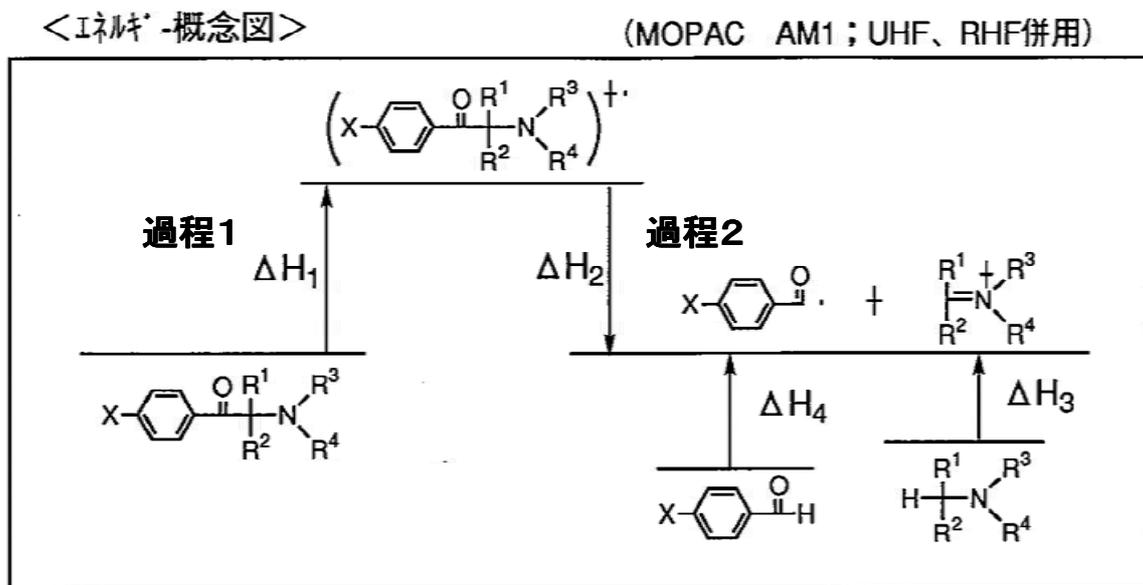


Fig. 2-21 α -アミノケトン推定分解機構エネルギー概念図

Fig. 2-21 に示す過程 1 では、**Fig. 2-22** で示す α -アミノケトンの HOMO (ベンゼン環上に電子密度が大きい) から色素カチオンラジカルへの電子移動が起こる。このことから、 α -アミノケトンの酸化され易さの指標として、MO 計算 (MOPAC, AM1, RHF) により得たイオン化ポテンシャル (IP) を使用し、**Fig. 2-16** のベンゼン環上の置換基効果との相関を検証した (**Fig. 2-23**)。

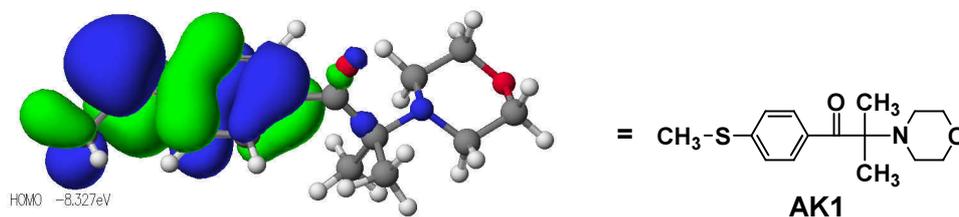


Fig. 2-22 α -アミノケトン **AK1** の MO 計算 (HOMO)

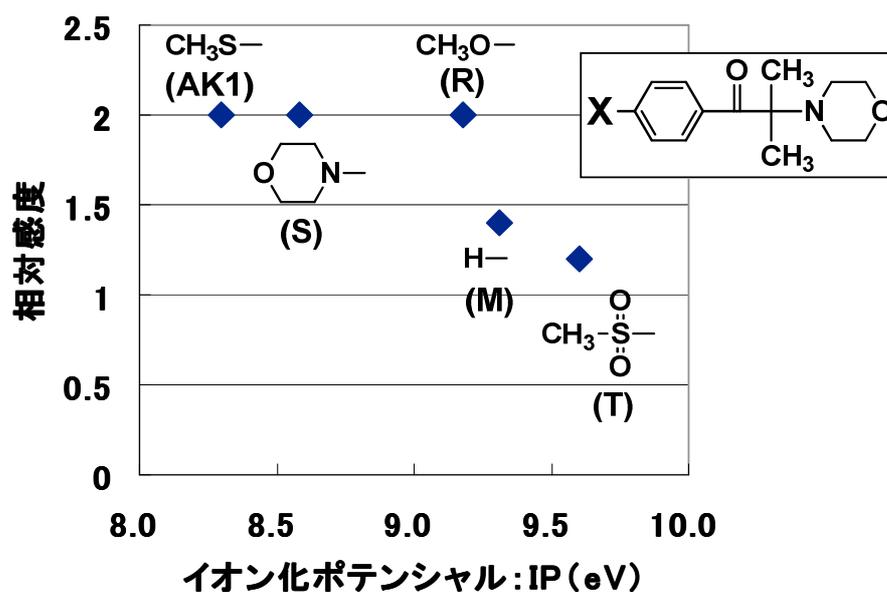


Fig. 2-23 α -アミノケトンの芳香環上の置換基 X の効果 (IP と相対感度)

Fig. 2-23 に示すように、メチルチオ基、メチルオキシ基、モルフォリノ基といった電子供与性基で高感度であり、高感度化効果と酸化され易さ (IP) との間に良い相関がみられる。

一方、過程 2 では、C-C 結合開裂のし易さの指標として、イミニウムイオンの安定性 ΔH_3 (生成エンタルピー) を使用し、Fig. 2-16 の 4 級炭素アミン部との相関を検証した (Fig. 2-24)。

尚、4 級炭素アミン部の効果をより詳細に見るために、 α -アミノケトン (AK3)、(C4)、及び (C6) を追加合成し評価した。

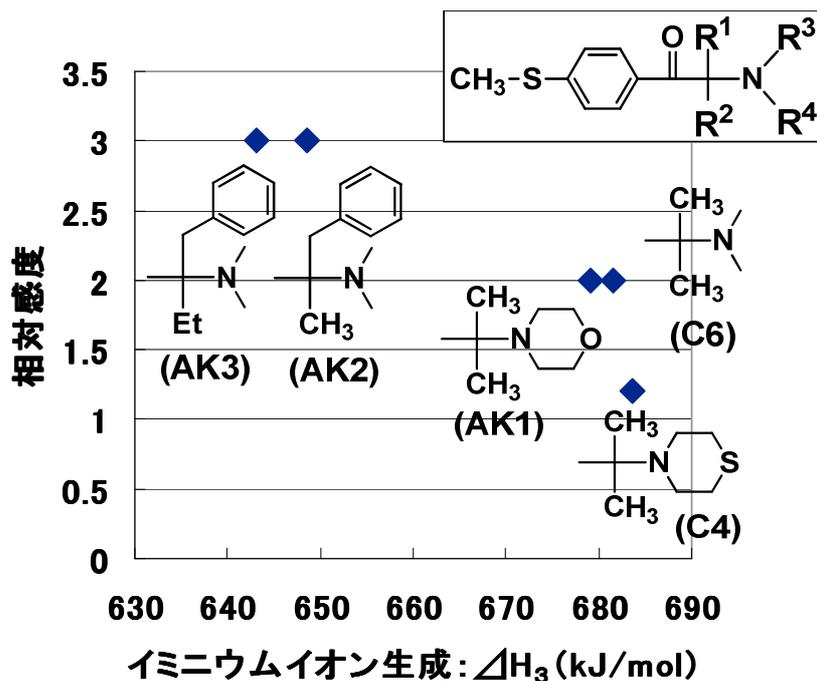


Fig. 2-24 α-アミノケトンの4級炭素アミン部の効果 (ΔH₃と相対感度)

Fig.2-24 から、α-アミノケトン AK2 同等の感度向上効果を有する AK3 (保存安定性も良好；2-3-1-5に記載)を見出した。

また、α-アミノケトン AK2、AK3 が α-アミノケトン AK1 よりも高感度なこと、モルフォリノ基 (AK1) やジメチル基 (C6) が、チオモルフォリノ基 (C4) よりも高感度なことは、4級炭素アミン部の C-C 結合開裂のし易さ (α位置換基の立体障害やアミノ基の求核性が影響) との間の比較的良い相関により理解できる。

一方、AK1、AK2 及び AK3 は、単独及び感光層中でも熱的に安定であること、AK1、AK2 及び AK3 は励起色素からトリアジンへの電子移動後に、電子供与的な開始剤として機能 (逐次電子供与型開始剤として作用) するため、元の2成分開始系の安定性を保持し、高感度化と保存安定性との両立が可能になったものと推察する。

2-3-1-4. レーザー露光感度

今回、見出した新たな光重合開始系 (メロシアン増感色素/トリアジン開始剤/特定のα-アミノケトン AK1 及び AK2) について、実際に 488 nm アルゴンイオンレーザー露光、及び現像処理を行い、画像形成感度を確認した。

結果は、いずれも 0.15 mJ/cm² の露光量で十分な画像形成ができ、CTP 用版材として実用可能な目標感度 0.20 mJ/cm² に到達することを確認できた。

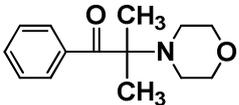
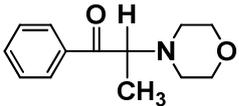
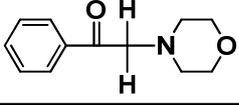
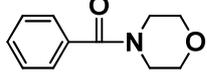
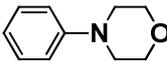
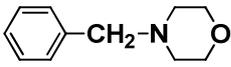
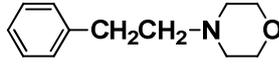
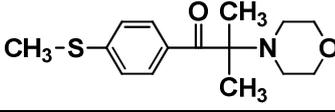
2-3-1-5. [付録]：高感度化添加剤探索のための評価結果

本文では省略した高感度添加剤探索のために評価した化合物を化合物群毎に以下に記載する。

[α -アミノケトン誘導体の評価結果]

- ① α -アミノケトンの連結部の変更 (Table 2-5)
- ② α -アミノケトンのアミン部の変更 (Table 2-6)
- ③ α -アミノケトンの芳香環部の変更 (Table 2-7) .
- ④ α -アミノケトンの4級炭素部の変更 (Table 2-8) .
- ⑤ α -アミノケトンの芳香環部の変更 (酸化性 IP&Eox との相関) (Table 2-9)
- ⑥ α -アミノケトンの4級炭素&アミン部の変更 (イミニウムイオン安定性との相関) (Table 2-10)

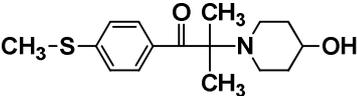
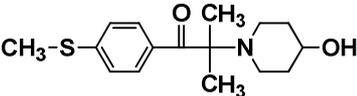
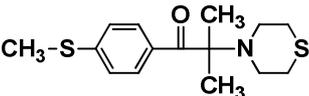
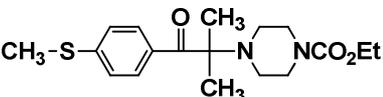
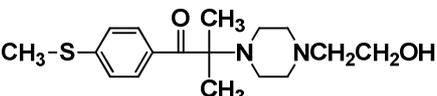
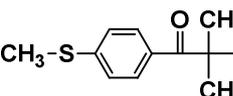
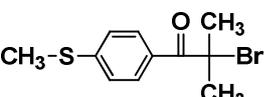
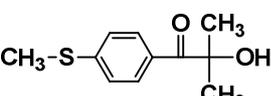
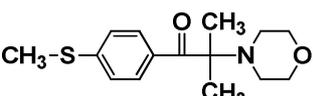
Table 2-5. α -アミノケトンの連結部の変更における評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
M		1.4/1.4	2.8	81.0-81.5
N		0.5/0.5	2.4	45.0-46.0
O		現像不良/0.5	2.2	58.0-60.0
P		1.0/1.0	2.0	74.0-75.0
B		1.0/1.0	3.4	51.0-54.0
C		1.2/1.0	2.2	oil
D		1.4/0.7	2.4	oil
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0-76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加:noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトニトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

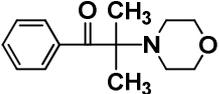
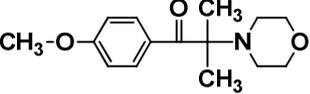
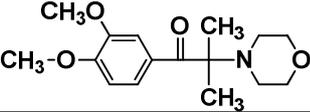
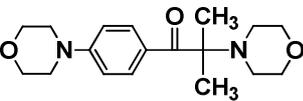
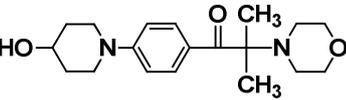
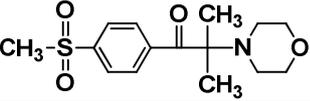
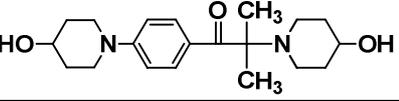
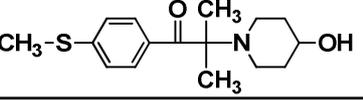
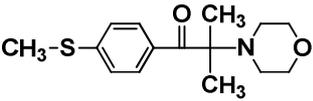
Table 2-6. α -アミノケトンのアミン部の変更における評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
W		1.2/1.4	2.8	95.0–97.0
C3		1.4/1.4	5.7	75.0–76.0
C4		1.2/1.2	7.3	75.0–77.0
X		1.4/1.4	7.5	61.0–64.0
C5		0.5/0.3	3.6	73.0–74.0
AK1a		1.0/1.0	9.6	43.5–44.0
AK1b		1.0/1.0	18.6	95.0–97.0
Q		1.0/1.0	3.9	oil
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0–76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度, DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相ラム, アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50, 2 ml/min

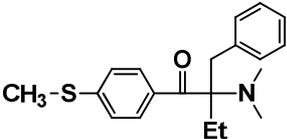
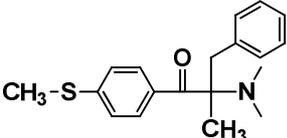
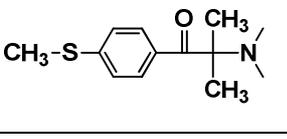
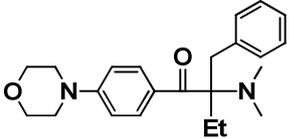
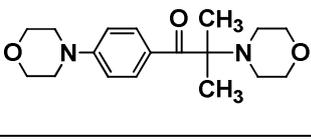
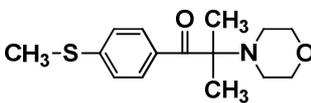
Table 2-7. α -アミノケトンの芳香環部の変更における評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp(°C)
M		1.4/1.4	2.8	81.0–81.5
R		2.0/2.0	3.8	77.0–78.5
C1		1.7/1.7	2.9	87.0–88.0
S		2.0/1.4	2.8	115.0–116.0
V		1.4/1.4	2.7	106.0–108.0
T		1.2/1.2	2.1	43.5–44.0
C2		1.0/1.0	1.9	182.0–183.0
W		1.2/1.4	2.9	95.0–97.0
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0–76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

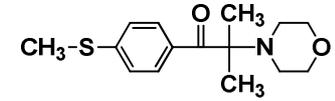
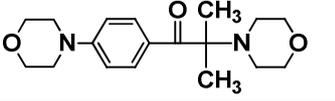
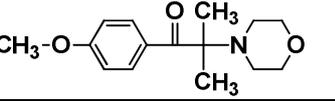
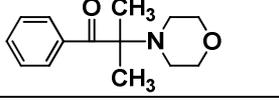
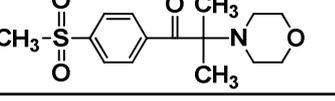
^b HPLC分析: C-18逆相ラム、アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

Table 2-8. α -アミノケトンの4級炭素部の変更における評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	mp(°C)	Eox(V) (Ag/AgCl)
AK3		3.0/3.0	oil	+1.06
AK2		3.0/3.0	oil	+1.06
C6		2.0/2.0	oil	+1.25
IR369		3.0/2.5	116.0-119.0	N.A
S		2.0/1.4	115.0-116.0	+0.94
AK1 (type)		2.0/2.0	75.0-76.0	+1.21
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加:noneを1.0とする)

Table 2-9. α -アミノケトンの芳香環部の変更 (相対感度と酸化性 IP 及び E_{ox} との相関)

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr)	IP (eV) ^b	E_{ox} (V) (Ag/AgCl)
AK1 (type)		2.0	+8.33	+1.21
S		2.0	+8.58	+0.94
R		2.0	+9.18	+1.20
M		1.4	+9.31	+1.22
T		1.2	+9.60	+1.43
	none	1.0	—	—

^a Fr. 室温, 3日後の感材の相対感度 (無添加:noneを1.0とする), ^b MO計算(MOPAC, AM1, RHF法)

<変更部位 X>

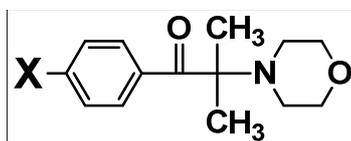
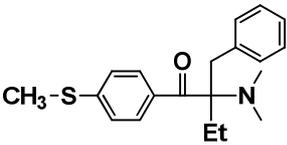
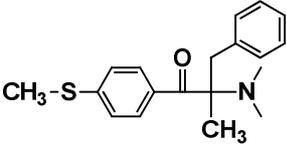
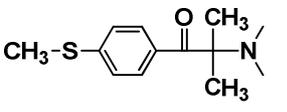
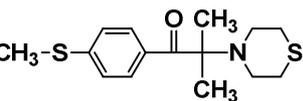
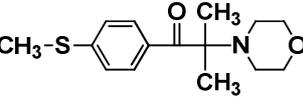
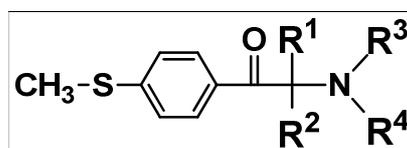


Table 2-10. α -アミノケトンの4級炭素&アミン部の変更 (イミニウムイオン安定性との相関)

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr)	ES値 (立体的大きさ)	イミニウムイオン ^b ΔH_3 (kJ/mol)
AK3		3.0	-3.0	643.1
AK2		3.0	-2.9	648.5
C6		2.0	-2.5	681.6
C4		1.2	-2.5	683.7
AK1 (type)		2.0	-2.5	679.1
	none	1.0	—	—

^a Fr. 室温, 3日後の感材の相対感度 (無添加:noneを1.0とする), ^b MO計算(MOPAC, AM1, RHF法)

<変更部位 R¹-R⁴>



[その他化合物の評価結果]

モルフォリン類、チオール・チオエーテル類、ベンゾイン類、アルデヒド類、アゾ類、アシルヒド
ラジン類、トリアジン類について記載 (Table 2-11—Table 2-17)。

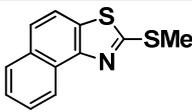
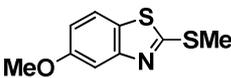
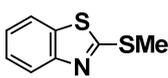
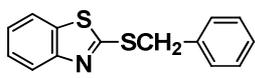
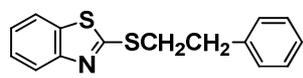
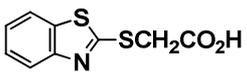
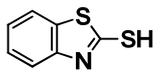
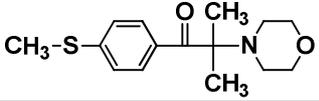
Table 2-11. モルフォリン類の評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
D1		1.2/1.4	2.6	oil
D2		1.7/0.5	2.7	oil
D3		1.7/0.7	2.9	oil
D4		0.5/1.2	1.9	85.0–86.0
D5		0.5/1.2	1.5	oil
E		1.2/1.2	2.5	96.0–98.0
F		1.2/1.4	5.5	138.0–141.0
D6		0.5/0.5	1.8	oil
D7		現像不良 /現像不良	3.4	78.0–79.0
D8		現像不良 /現像不良	3.6	oil
D9		0.3/0.3	8.6	105.0–107.0
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0–76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

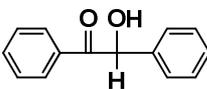
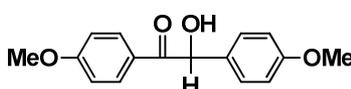
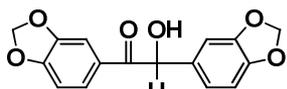
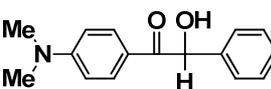
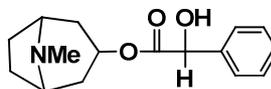
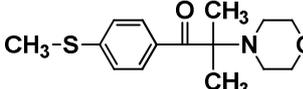
Table 2-12. チオール及びチオエーテル類の評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
E1		0.5/0.5	26.2	oil
E2		0.5/0.5	7.2	oil
E3		0.5/0.5	7.3	oil
K		1.2/1.2	28.0	oil
E4		1.2/1.2	41.5	oil
E5		0.5/0.5	2.8	154.0–156.0
J		1.4/0.5	2.9	177.0–179.0
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0–76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

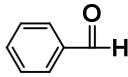
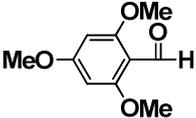
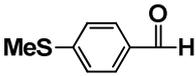
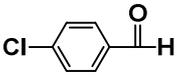
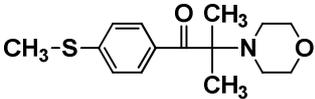
Table 2-13. ベンゾイン類の評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
H		0.3/0.3	3.5	135.0–137.0
F1		0.3/0.3	3.5	110.0–112.0
F2		0.3/0.3	3.1	125.0–126.0
F3		0.3/0.3	4.2	161.0–163.0
F4		0.5/0.3	2.1	99.0–100.0
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0–76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトニトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

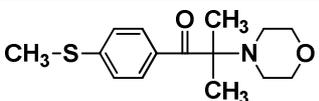
Table 2-14. アルデヒド類の評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
I		0.5/0.5	N.A	oil
G1		1.0/1.0	N.A	oil
G2		1.0/1.0	N.A	oil
G3		1.0/1.0	N.A	46.0-47.0
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0-76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトニトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

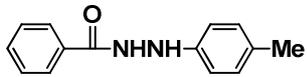
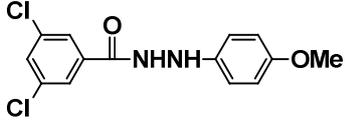
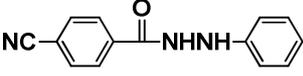
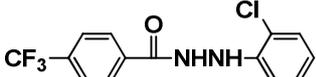
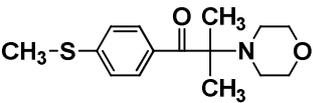
Table 2-15. アゾ類の評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
H1	$\text{MeCO}_2\text{-C}(\text{Me})(\text{tBu})\text{-N=N-C}(\text{Me})(\text{tBu})\text{-OCOMe}$	1.2/1.0	N.D	120.9
H2	$\text{iPrCO}_2\text{-C}(\text{Me})(\text{tBu})\text{-N=N-C}(\text{Me})(\text{tBu})\text{-OCOiPr}$	1.0/1.0	N.D	88.4
H3	$\text{MeCO}_2\text{-C}(\text{Me})(\text{iPr})\text{-N=N-C}(\text{Me})(\text{iPr})\text{-OCOMe}$	1.2/1.0	N.D	60.0
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0-76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度, DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム, アセトニトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50, 2 ml/min

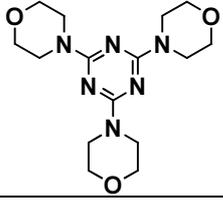
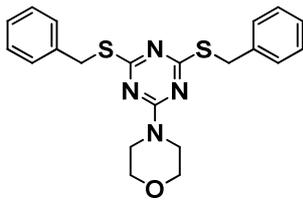
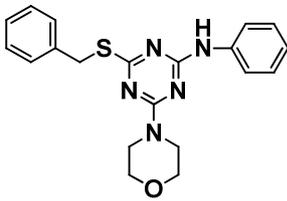
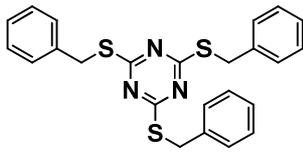
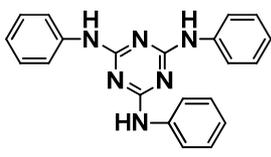
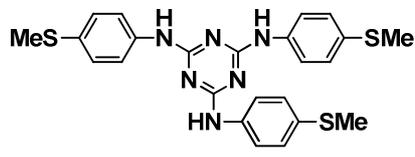
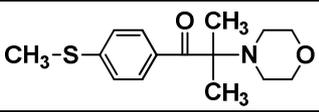
Table 2-16. アシルヒドラジン類の評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
J1		0.3/0.3	N.A	N.A
J2		0.3/0.3	N.A	N.A
J3		0.3/0.3	N.A	N.A
J4		0.5/0.5	N.A	N.A
J5		現像不良 /現像不良	N.A	N.A
J6		現像不良 /現像不良	N.A	N.A
AK1 (type)		2.0/2.0	3.8	75.0-76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトニトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 50/50、2 ml/min

Table 2-17. トリアジン類の評価結果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	HPLC ^b 保持時間 (min)	mp (°C)
K1		溶解性NG 評価できず	2.1	278.0–282.0
K2		1.4/1.7	5.7	116.0–117.0
K3		1.4/1.7	3.5	171.0–172.0
K4		1.0/1.0	14.7	81.0–85.0
K5		溶解性NG 評価できず	3.9	232.0–234.0
K6		溶解性NG 評価できず	3.5	198.0–199.0
AK1 (type)		2.0/2.0	3.1	75.0–76.0
	none	1.0/1.0	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度, DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^b HPLC分析: C-18逆相カラム, アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 80/20, 2 ml/min

2-3-2. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化と高機能化 - α -アミノオキシムエーテル化合物の構造と機能 -

2-3-2-1. 高機能高感度化添加剤の分子設計指針

現像促進機能や重合機能を付与した新たな高感度化添加剤の分子設計を検討した。

高感度化と保存安定性の両立を示した α -アミノケトン AK1 の高感度化作用機構を利用することを考え、まずは、現像促進機能付与のために、 α -アミノケトン AK1 のアリール部やアミノ部の構造変更を検討した (Fig. 2-25)。

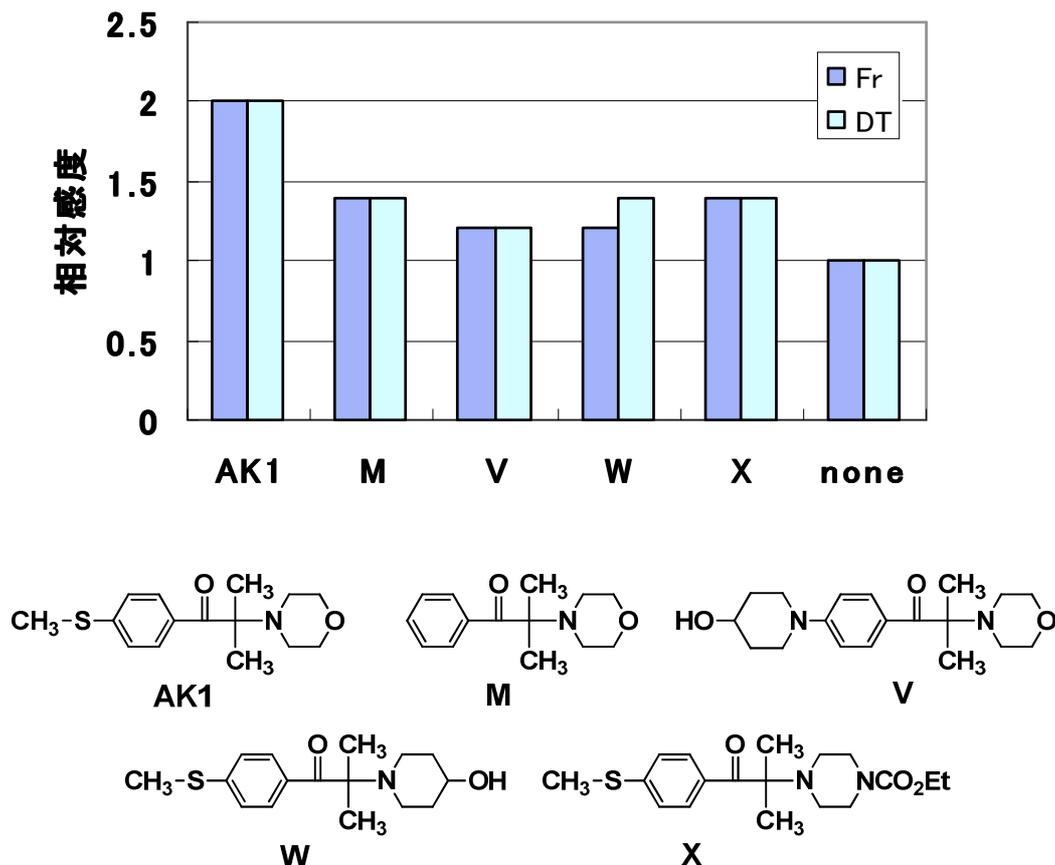


Fig. 2-25 α -アミノケトンの構造特異性

(Fr : 室温, 3 日後の感材、DT : 50 °C, 20 %RH, 3 日後の感材の相対感度)

Fig. 2-25 より、メチルチオ基やモルホリノ基の変更は、高感度化作用を著しく低下させることが分かる。前節 2-3-1 で述べたように、 α -アミノケトン化合物の高感度化作用は、吸熱的な反応のため、置換基や分子構造の変化に対し、敏感であり、大きく感度向上効果に影響を与えるものとする。

そこで次に、新規高感度化添加剤の分子設計指針として、カルボニル基の変更を考えた。特に上記作用機構利用に対して、カルボニル基と類似の電子的効果を有する置換基への変換とその置換基への機能性付与を考えた (Fig.2-26)。

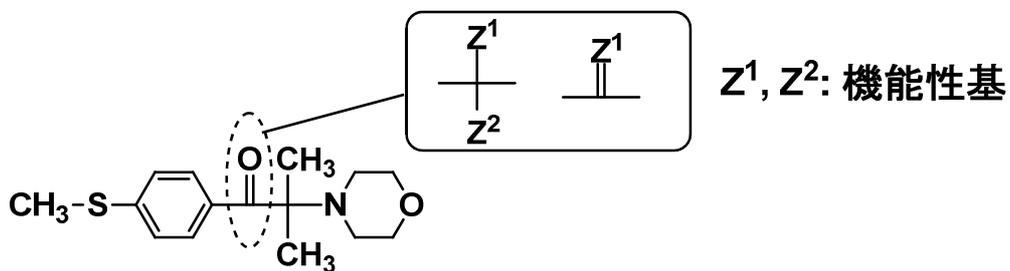
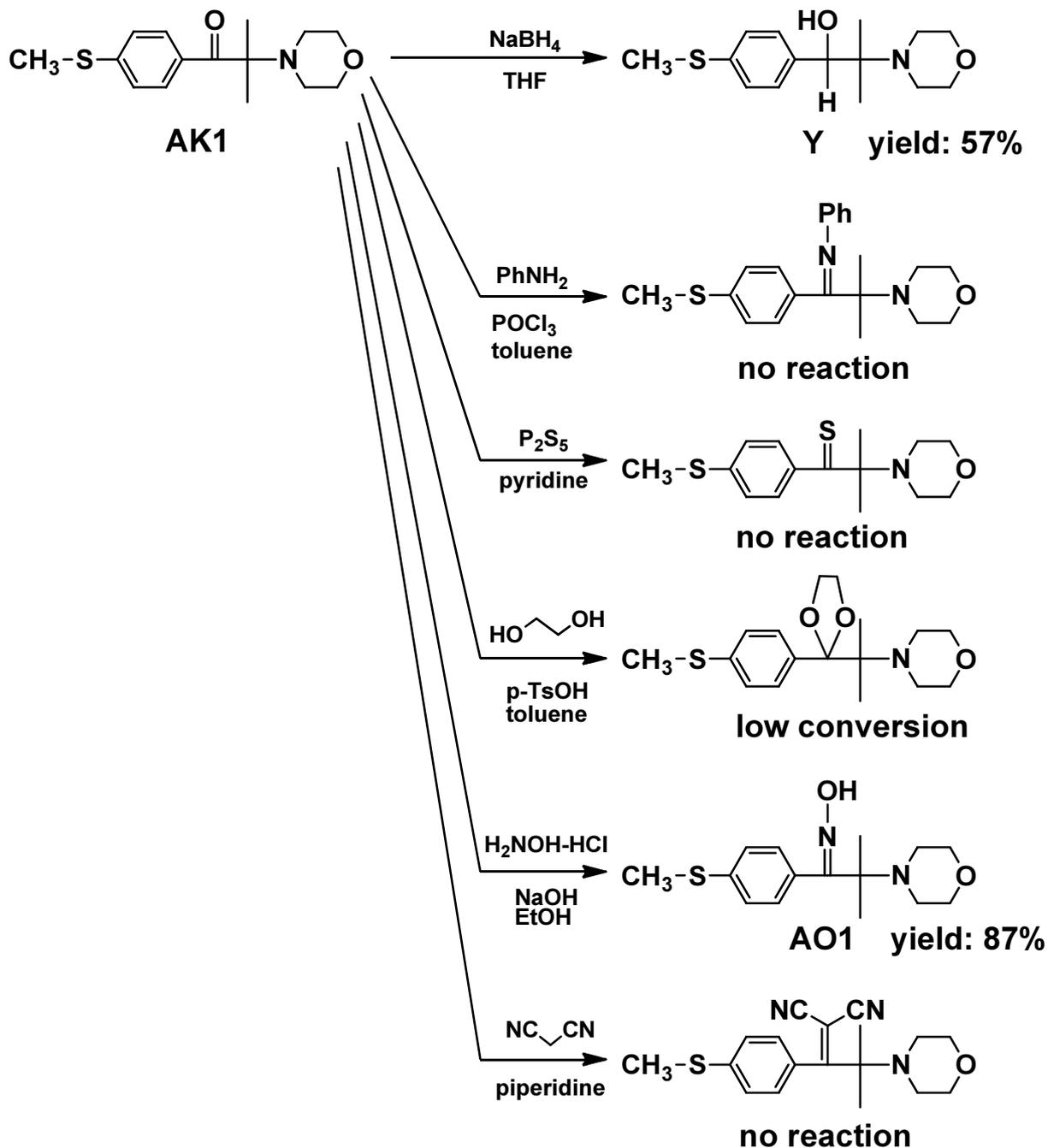


Fig. 2-26 分子設計指針

2-3-2-2. 新規高感度化添加剤の探索

α -アミノケトンAK1を原料として、カルボニル基の変更を検討した結果を以下に示す(Scheme 2-4、Scheme 2-5)。

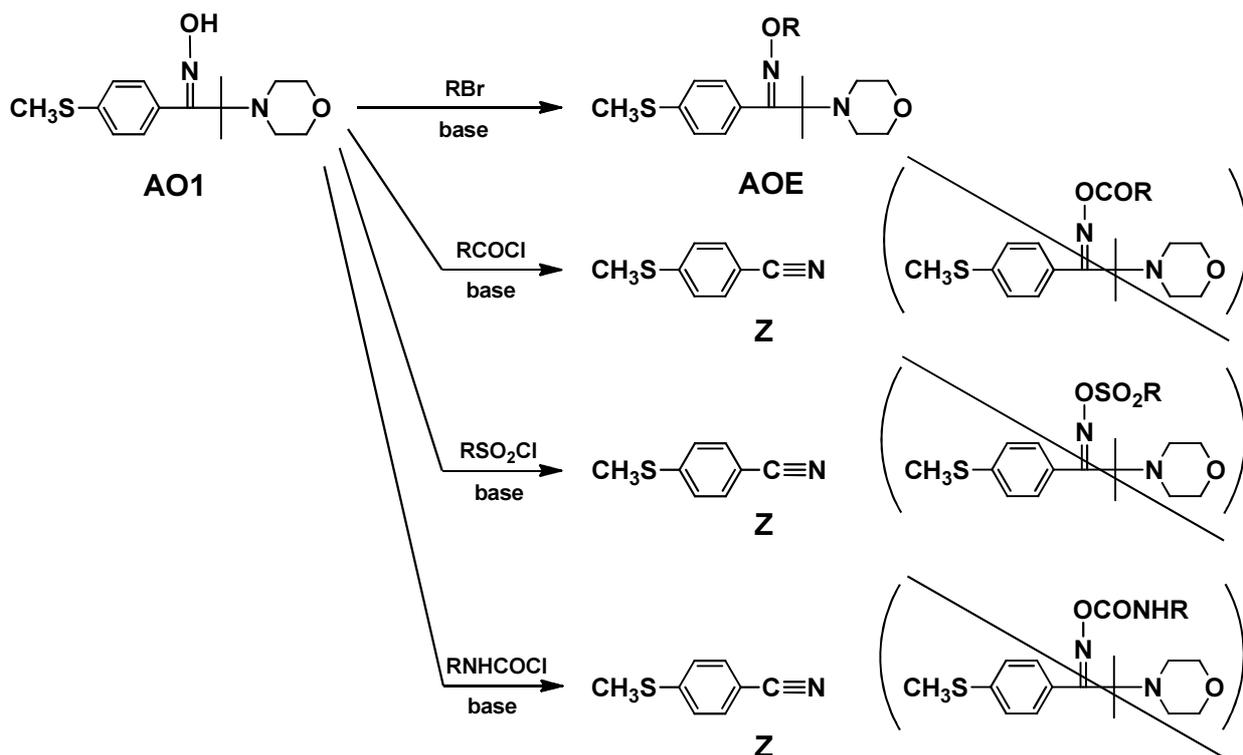


Scheme 2-4 カルボニル基の変更⁹⁾

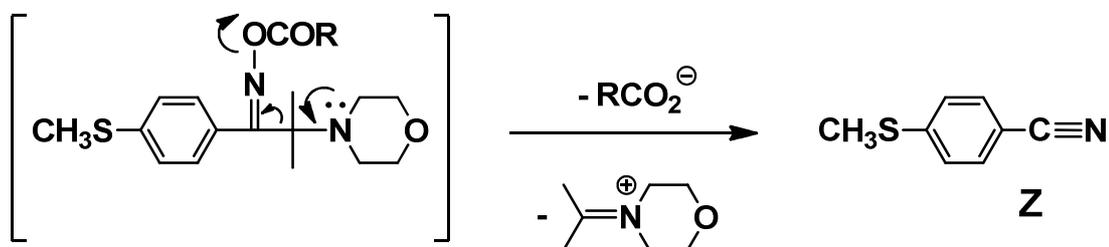
Scheme 2-4 から、 α -アミノケトン AK1 は、アセトフェノンのような通常のケトンとは異なり、カルボニル基周りの立体障害により反応性に乏しいことが分かる。本検討で単離に成功したものは、還元体 (Y) とオキシム体 (AO1) であった。

Scheme 2-5 では、さらに、オキシム体 AO1 を原料とした誘導体の合成を検討し、オキシムエーテル体 (AOE) を得ることができた。

一方、オキシムエステルやオキシムスルホン酸エステルなどへの誘導では、対応するニトリル体 (Z) が定量的に得られた。これは、Scheme 2-6 に示すような異常ベックマン転位¹⁰⁾ が起こっているものと推定される。



Scheme 2-5 オキシム誘導体の合成



Scheme 2-6 ニトリル体生成の推定機構

上記で得られたケトン還元体、オキシム、及びオキシムエーテル体の高感度化効果と保存安定性を評価した (Fig. 2-27)。

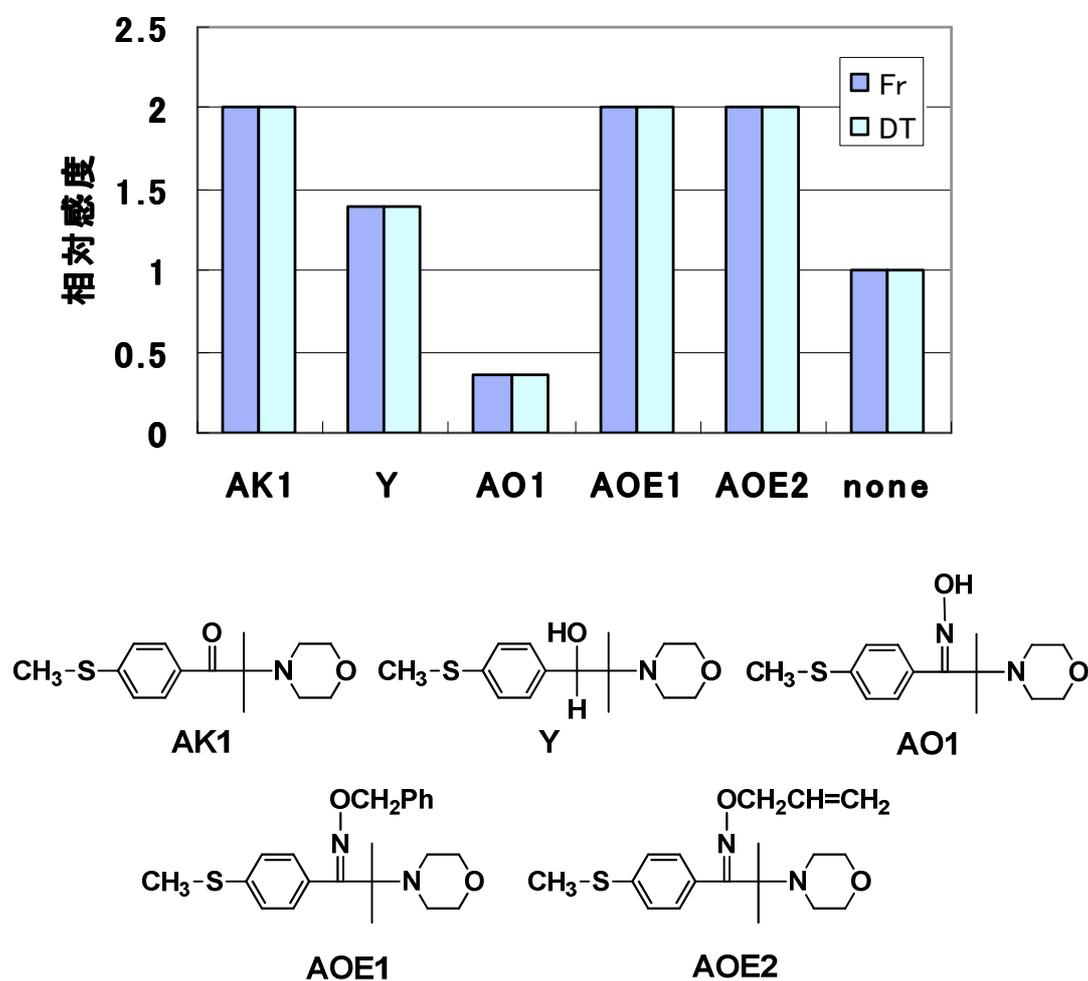


Fig. 2-26 カルボニル変更体の感度と保存安定性

(Fr : 室温, 3 日後の感材、DT : 50 °C, 20 %RH, 3 日後の感材の相対感度)

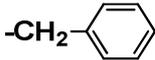
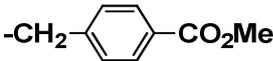
Fig. 2-27 から、 α -アミノオキシムエーテル AOE1、AOE2 は、 α -アミノケトン AK1 同等の高感度化効果を有することが分かる。また、オキシム体 AO1 では、感度が低下し、還元体 Y は、効果は小さいが高感度化効果を示した。AO1 は、オキシム基による重合禁止効果のために感度が低下したものと推測される。また、還元体 Y は系中で酸化し、元の α -アミノケトン AK1 を生成し、高感度化効果を示したものと推測する。

ところで、ここで重要なことは、オキシムエーテル体においては、そのエーテル構造を変更しても高感度化効果が保持されることである。即ち、このオキシムエーテル部への高機能化（現像促進機能、及び重合機能の付与）が可能であることを意味する。

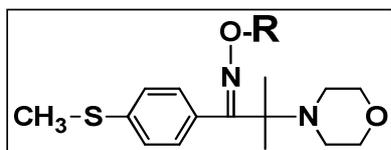
2-3-2-3. α -アミノオキシムエーテルへの現像促進機能付与

現像促進機能付与のため、アルカリ可溶性基の導入を考え、以下の化合物を合成した。感度・保存安定性と現像液溶解性の評価結果を Table 2-18 に示す。

Table 2-18. α -アミノオキシムエーテル誘導体の評価 1

化合物	置換基R ^a	相対感度 ^b (Fr/DT)	現像液溶解性 ^c	mp(°C)
AOE1		2.0/2.0	× : 結晶析出	87.5-88.0
AOE3		2.0/2.0	○ : 析出物なし	111.5-113.0
AOE4	-CH ₂ CO ₂ Me	2.0/2.0	○ : 析出物なし	75.5-76.5
AOE5	-CH ₂ CO ₂ Et	2.0/2.0	× : 粉状析出	65.0-66.0
AOE6	-CH ₂ CH ₂ CO ₂ Me	2.0/2.0	○ : 析出物なし	56.0-57.0
AOE7		2.0/2.0	○ : 析出物なし	70.0-74.0
	type: AK1	2.0/2.0	× : 結晶析出	75.0-76.0
	none	1.0/1.0	○ : 析出物なし	—

^a 化合物の構造:



^b Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加: noneを1.0とする)

^c 感光層1m²をアルカリ現像液100mlに溶解し、目視評価

Table 2-18 から、末端にメチルエステル基もしくはベンジルエステル基を有する α -アミノオキシムエーテル体 (AOE3)、(AOE4)、(AOE6)、(AOE7) が現像液に溶解し、現像液からの析出がなく、溶解性が向上することが分かった。尚、これらの化合物は現像液中で加水分解し、**カルボン酸塩 (AOECA)** となることを別途、標品合成による構造解析と HPLC 分析により確認した (Fig. 2-28)。

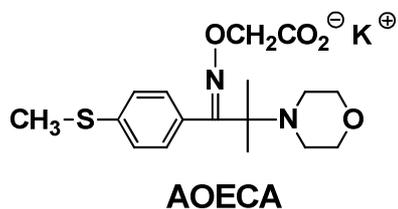
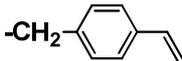
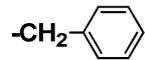
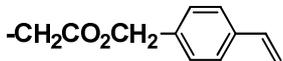
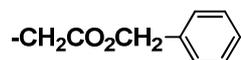
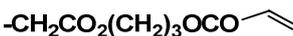
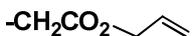


Fig. 2-28 **カルボン酸塩 AOECA (AOE4 の加水分解物)**

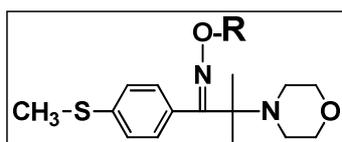
2-3-2-4. α -アミノオキシムエーテルへの重合機能付与

次に、重合機能付与のため、重合性基の導入を考え、以下の化合物を合成した。感度・保存安定性、現像液溶解性、及び重合硬化性（ハイライト耐刷性で評価）についての評価結果を Table 2-19 に示す。また、CL2 クリーナー拭き回数によるハイライト付きの結果を Fig. 2-29 に示す。

Table 2-19. α -アミノオキシムエーテル誘導体の評価 2

化合物	置換基R ^a	相対感度 ^b (Fr/DT)	現像液溶解性 ^c	ハイライト付き ^d (クリーナー回数)	mp(°C)
AOE8		2.0/2.0	×	80	85.0-86.0
AOE1		2.0/2.0	×	20	87.5-88.0
AOE9		2.0/2.0	○	80	90.0-91.0
AOE7		2.0/2.0	○	10	70.0-74.0
AOE10		2.0/2.0	×	40	oil
AOE11		2.0/2.0	○	40	43.0-44.0
AOE4	-CH ₂ CO ₂ Me	2.0/2.0	○	20	75.5-76.5
	none	1.0/1.0	○	<10	—

^a 化合物の構造:



^b Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度（無添加: noneを1.0とする）

^c 感光層1m²をアルカリ現像液100mlに溶解し、目視評価

^d 印刷機に掛けた版材を5000枚毎にクリーナー拭きし2%ハイライト付きを目視評価

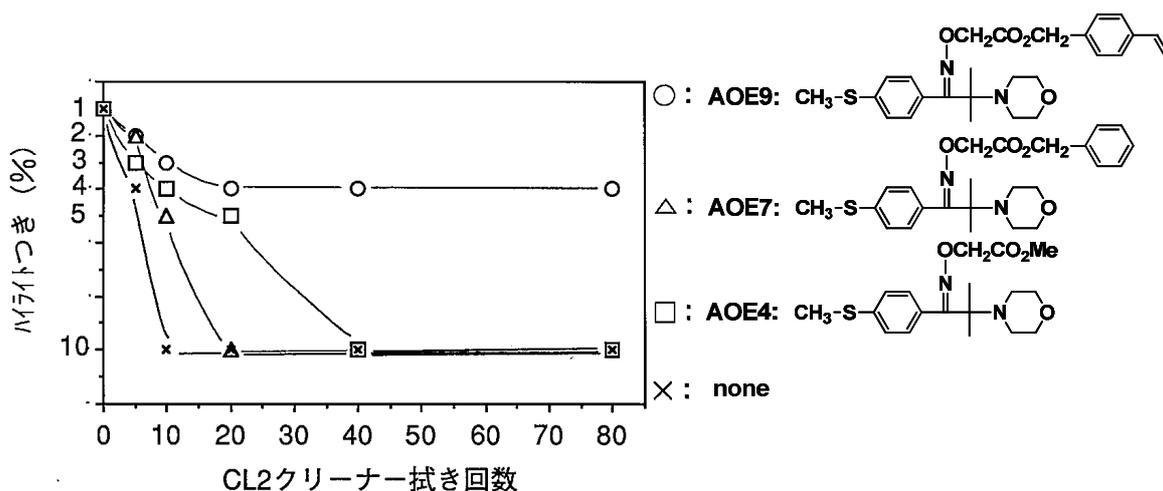


Fig. 2-29 CL2 クリーナー拭き回数とハイライト付き

Table 2-19 の結果から、オキシムエーテル部に重合性基を付与した α -アミノオキシムエーテル (AOE8)、(AOE9)、(AOE10)、(AOE11) は、小点の重合硬化性 (ハイライト付き) 向上に効果があることが分かった。その中でも、重合性基としてスチレン構造を持つ α -アミノオキシムエーテル AOE8、AOE9 が高い効果があった。特に、アルカリ可溶性基と重合性基を併せ持つ α -アミノオキシムエーテル AOE9 が、感度・保存安定性、現像液溶解性、重合硬化性 (ハイライト付き) の全てを満足する化合物であることが分かった。

ハイライト硬化性 (耐刷性) 向上の機構は明確ではないが、重合性基の中でも、特にスチレン構造が一番良い結果を与えたことから次のように推定する。

α -アミノオキシムエーテルは色素に対し添加量が多く (5 倍モル)、重合性基を持たない α -アミノオキシムエーテルの場合には、未反応の分子が重合に関与せずに感光層中にそのままの形で残存する。しかし、スチレン基を有する α -アミノオキシムエーテルでは、重合によりアクリレート架橋剤やアルカリ可溶性ポリマーとともに、硬化系内に取り込まれることで、スチレンの芳香環の共重合硬化による強固な膜質へと変化し、インクや溶剤に対する耐性が向上したものと推察する。別途、 α -アミノオキシムエーテル AOE9 を使用した CTP 用版材は、488 nm アルゴンイオンレーザー搭載の CTP システムでの目標である 1 ヶ月間の長期連続使用において、現像処理安定性 (版材 1000 m² を処理可能) を満足し、ハイライト部の耐刷性 (20 万枚以上) も実用レベルに達していることを確認した。

最後に、 α -アミノオキシムエーテルの高感度作用機構を理解するために、単独の光重合開始能について調べた (α -アミノケトンと比較として評価した)。

まず、適正露光のために各化合物の単体の吸収波長を確認した (Fig. 2-30)。続いて、色素及び開始剤抜ききの版材を作製し、感度評価により光重合開始能を見積もった。順に詳述する。

Fig. 2-30 に示すように、 α -アミノオキシムエーテル (AOE2: λ_{\max} 262 nm、 ϵ $1.28 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ 、AOE4: λ_{\max} 263 nm、 ϵ $1.27 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)、及び α -アミノオキシム (AO1: λ_{\max} 262 nm、 ϵ $1.29 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) は、 α -アミノケトン (AK1: λ_{\max} 305 nm、 ϵ $1.83 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) に比較し、約 40 nm 短波長化していることが分かった。

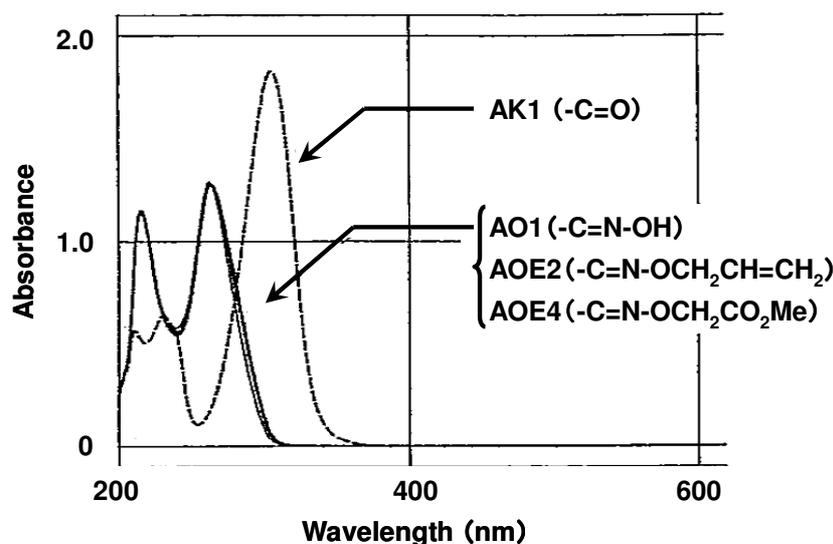


Fig. 2-30 α -アミノオキシム誘導体と α -アミノケトンのUV吸収スペクトル比較

次に、上述 2-2-3-2 (2) の版材の作製に準じて、開始系として、メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤を含まない α -アミノオキシムエーテル AOE4 のみ、または α -アミノケトン AK1 のみを使用した 2 種の版材を作製した。上述 2-2-3-2 (3) の感度評価に準じて、露光条件を波長 251 nm 光 (低圧 Hg 灯に、バンドパスフィルター：中心 251 nm、半値幅 15 nm を使用)、光量 650 mJ/cm^2 に変更し、後は同様にして感度評価を行った。

その結果、 α -アミノケトン AK1 は光硬化性が高く高感度であるのに対し、 α -アミノオキシムエーテルは光硬化性が非常に乏しいことが分かった (α -アミノケトン感度の 1/48)。

このことは、カルボニル基 $n \pi^*$ 遷移による α 位の C-C 結合開裂が、オキシム構造になることで起こりにくくなっていることが原因と考えられる。

単独の光重合開始能が低い α -アミノオキシムエーテルをメロシアニン色素/トリアジン開始系に添加することで、 α -アミノケトン同等の感度向上効果を示すことは、 α -アミノケトンの高感度作用機構として推定した色素カチオンラジカルでの酸化分解による第2のラジカル発生機構（逐次電子供与型開始剤としての作用）により説明が可能である。従って、 α -アミノオキシムエーテルの場合にも同様に色素カチオンラジカルによる酸化分解が起こっているものと考えられる (Fig.2-31)。

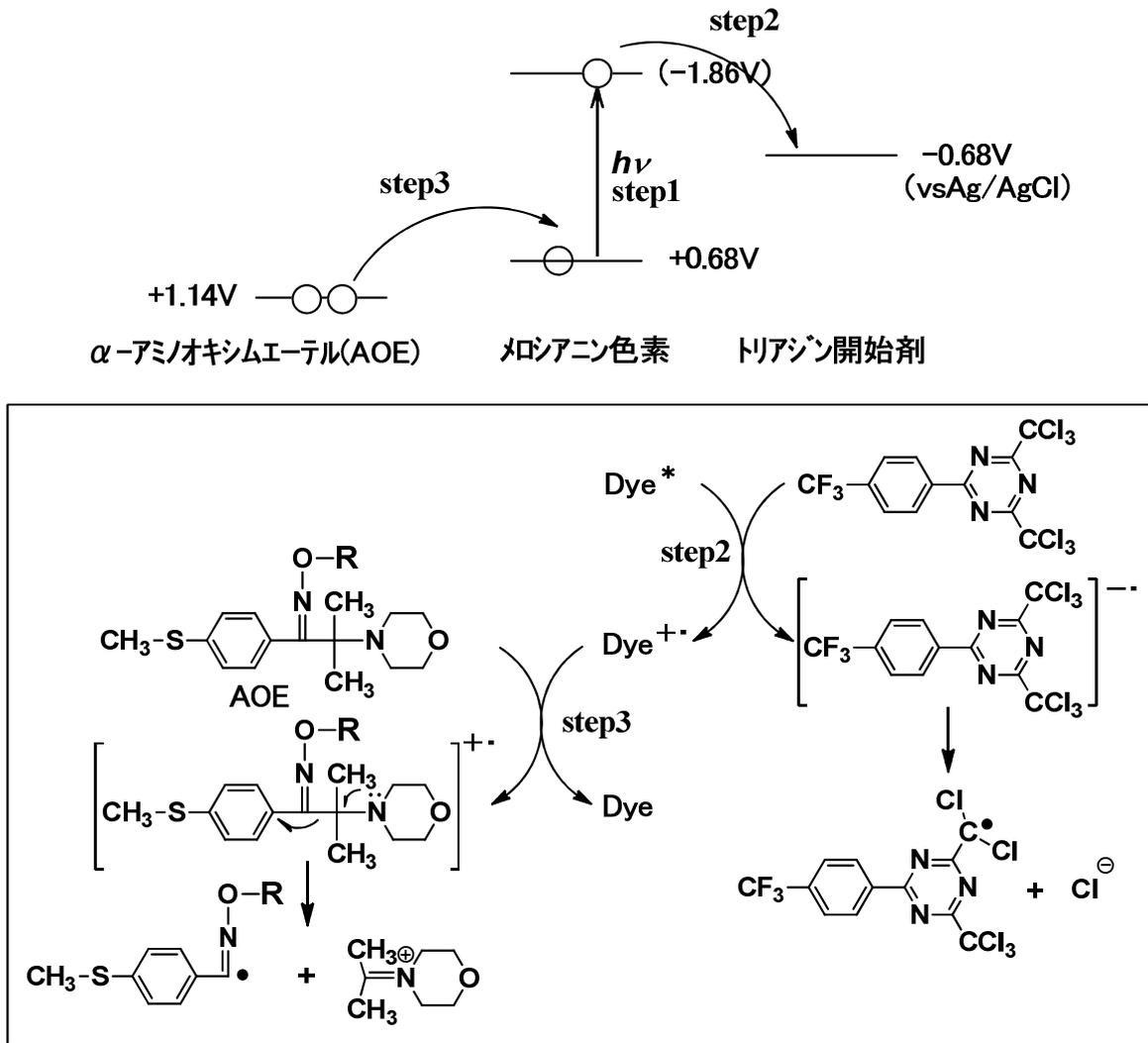


Fig. 2-31 α -アミノオキシムエーテルの高感度化推定機構

第4節 結論

2-3-1では、メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤からなる光重合開始系に、第3成分として特定の α -アミノケトンAK1等を添加することで、2倍以上の感度向上と保存安定性を両立した。また、 α -アミノケトンAK1の高感度化作用機構は、酸化分解による第2の開始ラジカル発生（逐次電子供与型開始剤の機能）であると推定した（Fig. 2-32）。そして、新開始系を用いた版材は488 nmアルゴンイオンレーザー対応CTPの実用感度に到達した。

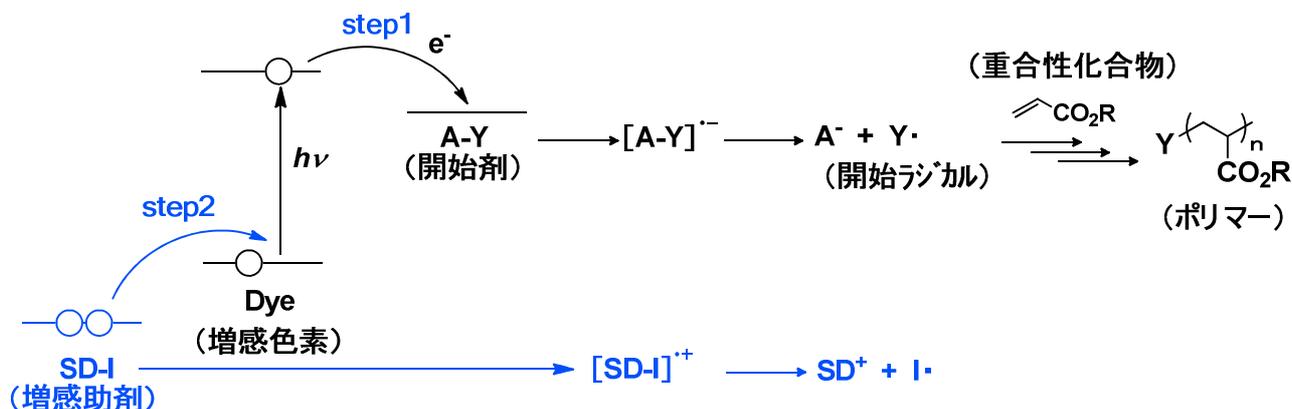


Fig. 2-32 逐次電子供与型開始剤 (SD-I) の機能

2-3-2では、2-3-1で得た高感度化機構の利用により、高感度化効果に加え、現像促進機能及び重合機能を付与した新規 α -アミノオキシムエーテルAOE9; 4-vinylbenzyl=2-[2-methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholinopropylidene]aminoxyacetateを見出した（Fig.2-33）。

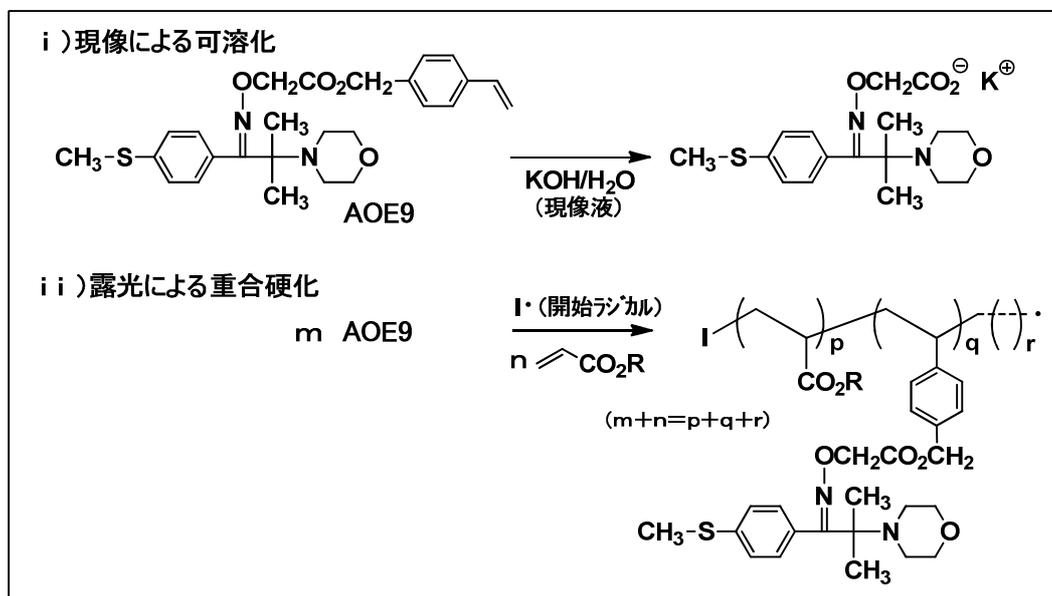


Fig. 2-33 α -アミノオキシムエーテルの現像促進及び重合機能

α -アミノオキシムエーテルAOE9を2成分光重合開始系（メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤）に併用することで、現像性、ハイト硬化性が向上し、488 nmアルゴンイオンレーザー対応のより実用性の高いCTP用版材を創出することに成功した。

これら高感度な光重合開始系はCTP用版材以外の様々な商品へも応用可能な材料技術である。

[参考文献]

- 1) 近藤俊一, 日本印刷学会誌, **41**(1), 48 (2004).
- 2) 梅原明, 近藤俊一, 田本公爾, 松藤明博, 日本化学会誌, **1984** (1), 192 (1984).
- 3) K. Kawamura, T. Amemiya, Y. Nakai, M. Takashima, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 591 (2009).
- 4) a) M. Harada, Y. Takimoto, N. Noma, Y. Sirota, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 51 (1991).
b) S. Chatterjee, P. D. Davis, P. Gottschalk, M. E. Kurz, B. Sauerwein, X. Yang, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6329 (1990).
- 5) E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).
- 6) C. L. Stevens, C. H. Chang, *J. Org. Chem.*, **27**, 4392 (1962).
- 7) R. Huesler, R. Luisoli, *EP 1468994 A1*, 2004.
- 8) V. Desobry, K. Dietliker, R. Huesler, W. Rutsch, H. Loeliger, *Polym. Paint. Colour J.*, **178**, 913 (1988).
- 9) a) A. W. Weston, R. J. Michaelles, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1381 (1951).
b) E. U. Elam, H. E. Davis, *J. Org. Chem.*, **32**, 1562 (1967).
c) T. K. Mukherjee, L. A. Levasseur, *J. Org. Chem.*, **30**, 644 (1965).
- 10) J. A. Marshall, N. H. Andersen, P. C. Johnson, *J. Org. Chem.*, **35**, 186 (1970).

第3章 488 nm アルゴンイオンレーザー対応の光重合開始系における開始機能を付与したメロシアニン増感色素の構造と機能^[A3]

第1節 緒言

3-1-1. トリアジン開始系におけるメロシアニン色素による高感度化 —トリメチルシリルメチル (TMSM) 基置換メロシアニン増感色素—

可視レーザー対応の CTP で使用する版材には、レーザー光源への波長適合性（従来の水銀ランプ用版材に対し 100 nm 長波長化）と微弱なレーザー光量に対応する高感度な画像形成反応（従来の水銀ランプ用版材に対し 1000 倍以上高感度）が必要である。また、高感度化は CTP の利点である高生産性確保の点で特に重要な性能である¹⁾。

第2章では、可視レーザーとして普及しているアルゴンイオンレーザー（波長 488 nm、実用光量 0.20 mJ/cm²）の利用を目的に、レーザー光を吸収し開始ラジカルを発生する光重合開始系（増感色素／開始剤）と開始ラジカルをトリガーとして重合架橋する硬化系（架橋剤／アルカリ可溶性ポリマー）からなる高感度光重合系に着眼し、そのエンジンとなる光重合開始系の高感度化について第3成分となる高感度化添加剤（増感助剤）についての検討を詳述した。

光重合開始系の高感度化では、そのトレードオフである保存安定性（熱的反応）との両立が技術的に最重要課題であり、逐次電子供与型開始剤という新技術により、一定の成果が得られた。その技術の分子設計上での限界を調べるため、さらに研究を行った。

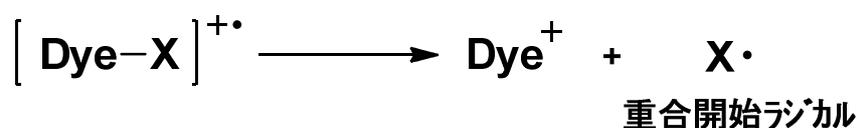
即ち、本章でも、レーザー光波長適合性に優れ、比較的高感度で保存安定性が良好な開始系であるメロシアニン色素とトリアジン開始剤からなる2成分開始系を研究対象として取り上げ、電子供与型開始剤の機能を付与した新たな増感色素による高感度化について研究を行った。

3-1-2. 高感度化の開始系設計

メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤からなる2成分開始系の開始機構は、レーザー光により励起されたメロシアニンからトリアジンに1電子が移動し、還元されたトリアジンが分解して開始ラジカルを発生する電子移動型開始系（トリアジンは電子受容型開始剤として機能）であることが報告されている²⁾。

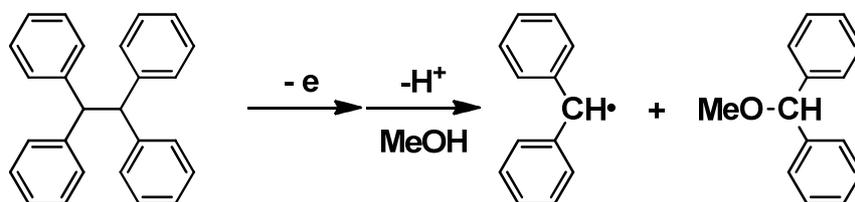
従って、高感度化のための設計指針としては、①開始剤のラジカル発生効率向上、②増感色素の増感効率向上、③第3成分添加による開始効率向上または重合効率向上³⁾が考えられる。

3章では、②と③に着眼した新たな増感色素の設計（増感色素への開始機能の付与）を検討した。具体的には、電子移動後の増感色素のカチオンラジカルから第2の開始ラジカルを発生することにより、開始系の効率を高め、高感度化を実現する設計である（Scheme 3-1）。

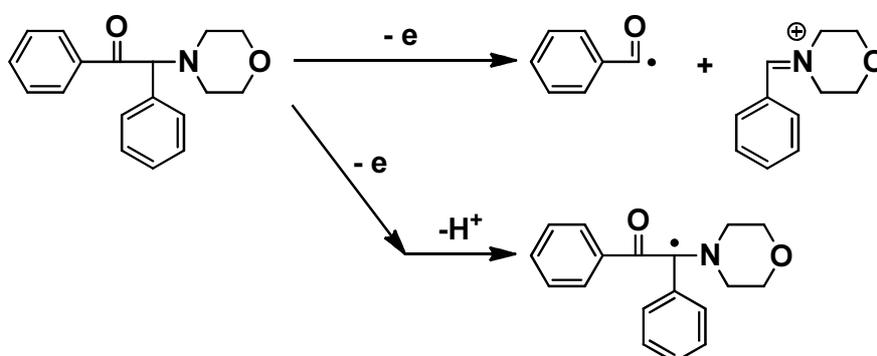


Scheme 3-1 増感色素への開始機能付与設計

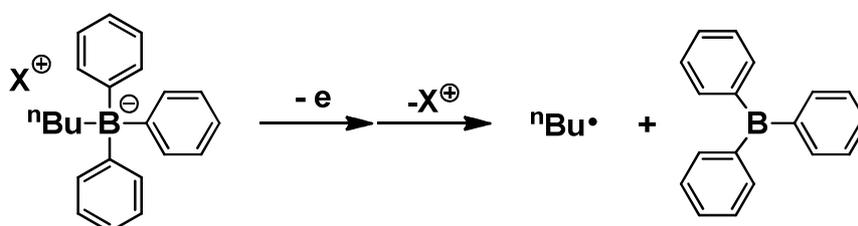
次に、酸化的にラジカルを発生する化合物を調査した。ジベンジル⁴⁾、 α -アミノケトン⁵⁾、ボレート化合物⁶⁾、トリメチルシリルメチルベンゼン⁷⁾などが報告されていた (Scheme 3-2–Scheme 3-5)。特に、このシリル化合物は構造が非常に単純で、増感色素への導入も容易と考えられた。



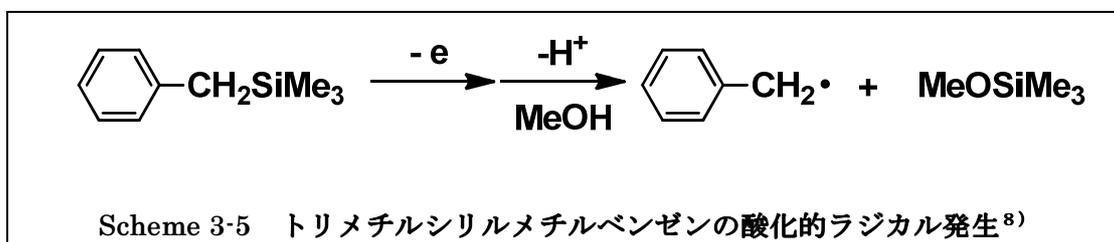
Scheme 3-2 ジベンジルの酸化的ラジカル発生⁵⁾



Scheme 3-3 α -アミノケトンの酸化的ラジカル発生⁶⁾



Scheme 3-4 ボレート化合物の酸化的ラジカル発生⁷⁾



そこで、トリメチルシリルメチル基 (TMSM 基) をメロシアニン増感色素に導入し、OH 基を有する重合性架橋剤を併用することで、第2の開始ラジカル発生機能を付与することを考えた。

3-1-3. 増感色素の分子設計 (TMSM 基付与)

色素の TMSM 基から、酸化分解により開始ラジカルを効率良く発生させるためには、色素の HOMO (最高被占軌道) 上の電子密度が最も高い原子へ TMSM 基を導入することが有効であると考えた。MO 計算 (MOPAC, AM1) によるモデル色素の HOMO を Fig. 3-1 に示す (尚、HOMO 上の電子密度は青と緑の拡がりの大きさで表現され、青と緑の色の差は、波動関数の符号+-の違いであり、結合性又は反結合性が分かる)。

Fig. 3-1 の結果から、合成難易度も考慮し、HOMO 上の電子密度が最も高い N 原子上へ TMSM 基を導入することにした。

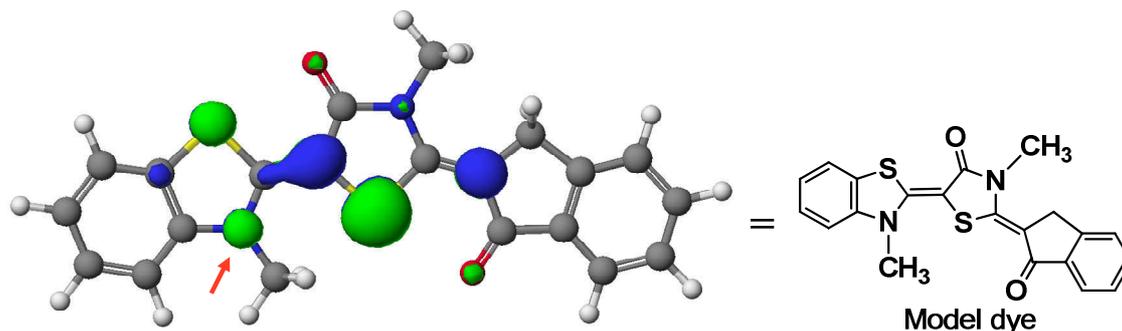


Fig. 3-1 色素母核の HOMO (矢印は TMSM 基導入部位)

結果は第3節 (3-3-1-3) で詳述するが、増感色素にトリメチルシリルメチル基 (TMSM 基) を導入することで、保存安定性を維持し、感度を2倍以上に向上 (最大5倍化) することに成功し、増感色素における新たな分子設計指針を見出した。この新たな増感色素を使用した版材は、CTP 用版材としての実用感度である 0.20 mJ/cm^2 以下を満足した。以下、その検討内容について詳述する。

第2節 実験 —合成及び測定—

3-2-1. 材料

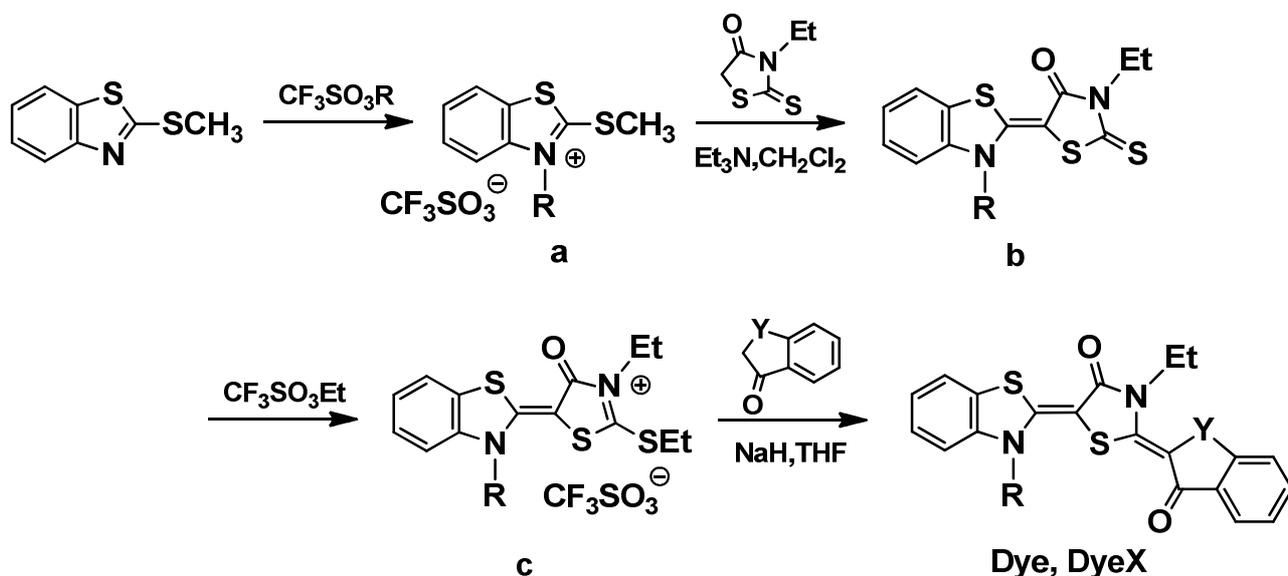
素材の合成に使用した試薬、溶剤類は東京化成製、和光純薬工業製、アルドリッチ社製の市販品を使用した。また、版材評価に使用した重合性架橋剤（ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート）は新中村化学社製、酸素遮断層に用いたポリビニルアルコール（重合度 1000-2000、けん化度 95-99 mol%）はクラレ社製、親水化処理されたアルミ支持体は富士フィルム社製のものを入手し使用した。その他の材料は、以下により合成し使用した。

3-2-2. 合成

3-2-2-1. メロシアニン色素 (Dye1-4、DyeX1-X4) の合成

(1) メロシアニン色素の一般的な合成例

メロシアニン色素 (Dye1、Dye2、Dye3、Dye4)、及びトリメチルシリルメチル基置換メロシアニン色素 (DyeX1、DyeX2、DyeX3、DyeX4) は、Scheme 3-6 に従い合成した。



Scheme 3-6 メロシアニン色素の合成

Scheme 3-6 の説明 [メロシアニン色素 (Dye、DyeX など) の合成に使用]

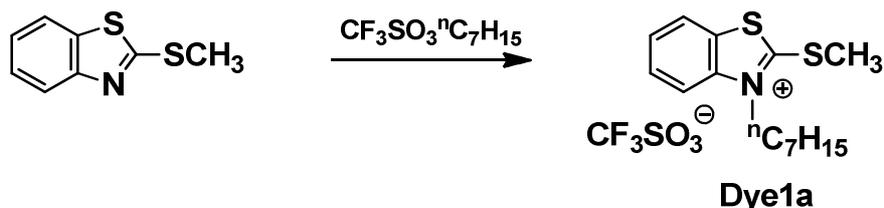
ベンゾチアゾールのメチルチオエーテルをアルキルトリフラートと反応させ、アンモニウム塩 (a) へと変換した。さらに、アンモニウム塩 (a) をN-エチルローダニンと反応させて、2核メロシアニン体 (b) へと変換し、次にエチルトリフラートとを反応させ、2核メロシアニン4級塩 (c) へと変換した。最後に所望の置換インダノン (In) と反応させることで、目的物であるメロシアニン色素 (Dye、DyeX) を得た。

以下、代表的なメロシアニン色素 (Dye1、DyeX1) の合成について、具体的に記載する (Dye1、DyeX1 に関しては、構造同定のための $^1\text{H NMR}$ を例示)。

[Scheme 3-6 を使用したメロシアニン色素 (Dye1) の合成]

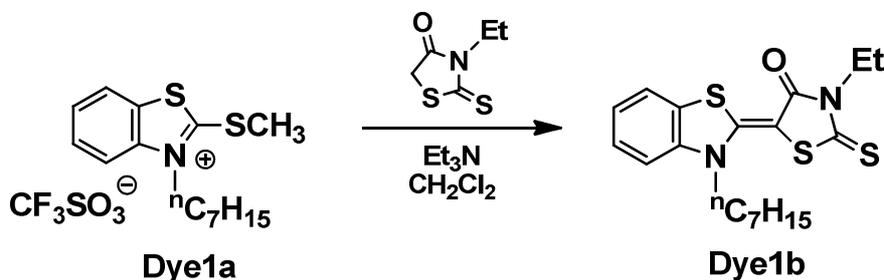
(2) アンモニウム塩 (Dye1a) の合成

三口フラスコにベンゾチアゾールの *S*-メチルエーテル 0.05 mol、トリメチルシリルメチルトリフラート 0.06 mol、塩化メチレン 100 ml を入れ室温で攪拌した。2 時間攪拌後に減圧濃縮し固体化した。そこへ、酢酸エチル 50 ml、ヘキサン 50 ml を入れて氷冷下で攪拌し、得られた結晶をヌッチェで濾取することで、アンモニウム塩 (Dye1a) を得た (白色固体、単離収率 86 %)。



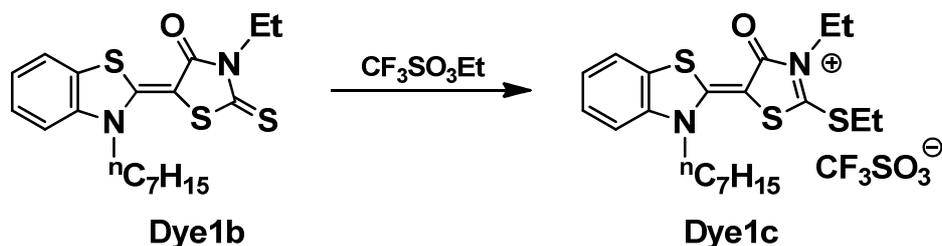
(3) 2核メロシアニン体 (Dye1b) の合成

三口フラスコにアンモニウム塩 (Dye1a) 0.05 mol、トリエチルアミン 0.10 mol を塩化メチレン 50 ml に溶解し、室温下で *N*-エチルローダニン 0.05 mol を加え、2 時間攪拌した。反応終了後、メタノール 250 ml を入れたビーカーに攪拌しながら投入し、結晶を析出させた。結晶をヌッチェで濾取することにより、2核メロシアニン体 (Dye1b) を得た (黄褐色固体、単離収率 85 %)。



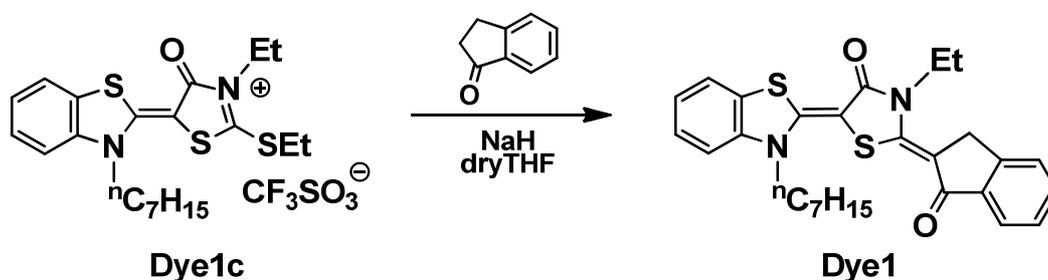
(4) 2核メロシアニン4級塩 (Dye1c) の合成

三口フラスコに2核メロシアニン体 (Dye1b) 0.02 mol、エチルトリフラート 0.04 mol を入れ、120 °C で 1 時間攪拌後 (均一液体化)、70 °C まで冷却し、ここへ、酢酸エチル 150 ml、ヘキサン 100 ml を添加し、氷冷下で攪拌することで結晶を析出させた。結晶をヌッチェで濾過することで、2核メロシアニン4級塩 (Dye1c) を得た (黄褐色固体、単離収率 76 %)。



(5) メロシアニン色素 (Dye1) の合成

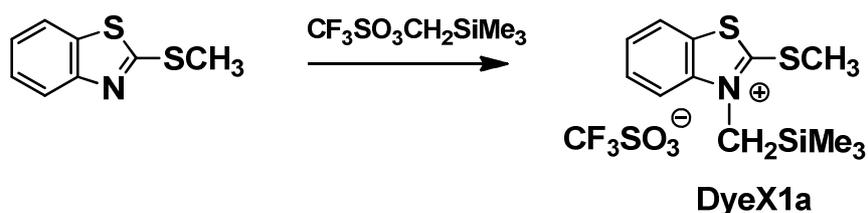
三口フラスコに2核メロシアニン4級塩 (Dye1c) 0.01 mol、インダノン 0.02 mol を乾燥したテトラヒドロフラン (dry THF) 50 ml に溶解し、氷冷下で 60 %水素化ナトリウム 0.02 mol を加え、1 時間攪拌し、さらに室温で 3 時間攪拌した。反応終了後に、メタノール 200 ml、水 100 ml を入れ、氷冷下で攪拌することで結晶を析出させた。結晶をヌッチェで濾取し、メロシアニン色素 (Dye1) の粗結晶を得た。さらに、粗結晶を塩化メチレン 50 ml に溶解し、酢酸エチル 300 ml を添加し攪拌することで、結晶を析出させた。結晶をヌッチェで濾取することでメロシアニン色素 (Dye1) を得た (褐色固体、単離収率 32 %) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.86-7.84 (dm, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.55-7.53 (dm, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.50-7.49 (dm, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.43-7.39 (m, 1H), 7.37-7.35 (dm, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.21-7.19 (dm, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.17-7.15 (dm, $J=7.5$ Hz, 1H), 4.45 (t, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.29 (q, $J=8.0$ Hz, 2H), 4.08 (s, 2H), 1.97 (tt, $J=8.0$ and 8.0 Hz, 2H), 1.60-1.54 (m, 2H), 1.43-1.38 (m, 2H), 1.40 (t, $J=8.0$ Hz, 3H), 1.33-1.26 (m, 4H), 0.88 (t, $J=8.0$ Hz, 3H).



[Scheme 3-6 を使用した TMSM 基置換メロシアン色素 (DyeX1) の合成]

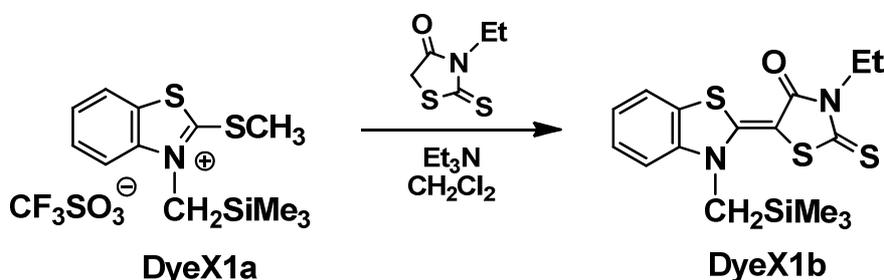
(6) アンモニウム塩 (DyeX1a) の合成

三口フラスコにベンゾチアゾールの *S*-メチルエーテル 0.10 mol、トリメチルシリルメチルトリフラート 0.11 mol、塩化メチレン 100 ml を入れ室温で攪拌した。2 時間攪拌後に減圧濃縮し固体化した。そこへ、酢酸エチル 100 ml を添加して攪拌し、得られた結晶をヌッチェで濾取することで、アンモニウム塩 (DyeX1a) を得た (白色固体、単離収率 92%)。



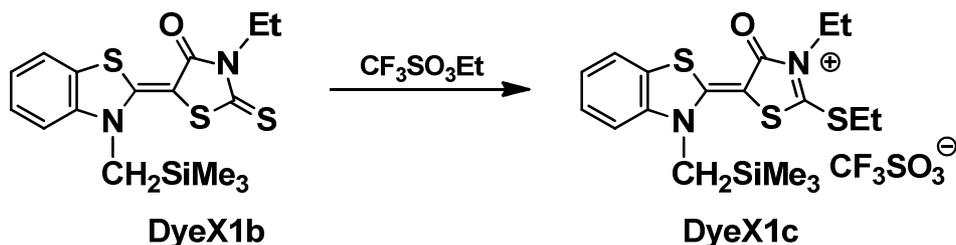
(7) 2核メロシアン体 (DyeX1b) の合成

三口フラスコにアンモニウム塩 (DyeX1a) 0.05 mol、トリエチルアミン 0.10 mol を塩化メチレン 50 ml に溶解し、室温下で *N*-エチルローダニン 0.05 mol を加え、2 時間攪拌した。反応終了後、メタノール 250 ml を入れたビーカーに投入し、攪拌することで結晶を析出させた。結晶をヌッチェで濾取することにより、2核メロシアン体 (DyeX1b) を得た (黄褐色固体、単離収率 87%)。



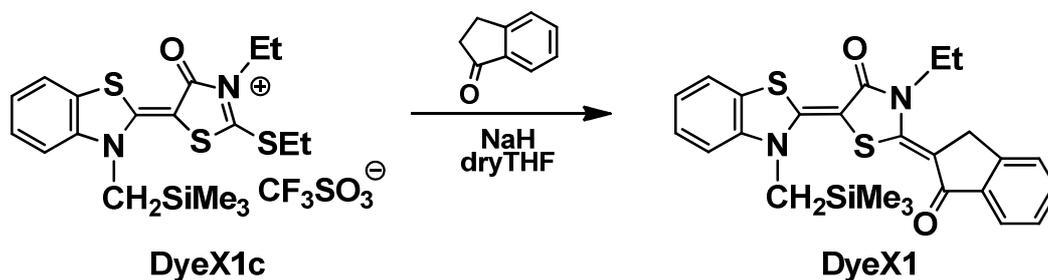
(8) 2核メロシアン4級塩 (DyeX1c) の合成

三口フラスコに2核メロシアン体 (DyeX1b) 0.02 mol、エチルトリフラート 0.04 mol を入れ、120 °C で 1 時間攪拌後 (均一液体化)、70 °C まで冷却し、ここへ、酢酸エチル 150 ml、ヘキサン 100 ml を添加し、室温で攪拌することで結晶を析出させた。析出した結晶をヌッチェで濾過することで、2核メロシアン4級塩 (DyeX1c) を得た (黄褐色固体、単離収率 85%)。



(9) メロシアニン色素 (DyeX1) の合成

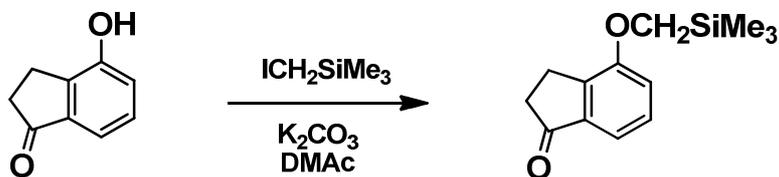
三口フラスコに2核メロシアニン4級塩 (DyeX1c) 0.01 mol、インダノン 0.02 mol を乾燥したテトラヒドロフラン (dry THF) 150 ml に溶解し、氷冷下で60%水素化ナトリウム 0.02 mol を加え、1時間攪拌した。その後、室温で2時間攪拌した。反応終了後、減圧濃縮して得た固体を塩化メチレンに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/塩化メチレン=10/1) にて精製することで、メロシアニン色素 (DyeX1) を得た (褐色固体、単離収率 25%) ;
 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.87-7.85 (dm, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.58-7.56 (dm, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.52-7.49 (m, 2H), 7.42-7.35 (m, 2H), 7.22-7.18 (m, 1H), 7.16-7.14 (m, 1H), 4.29 (q, $J=7.1$ Hz, 2H), 4.21 (s, 2H), 4.09 (s, 2H), 1.40 (t, $J=7.1$ Hz, 3H), 0.26 (s, 9H).



[Scheme 3-6 を使用した TMSM 基置換メロシアニン色素 (DyeX5) の合成]

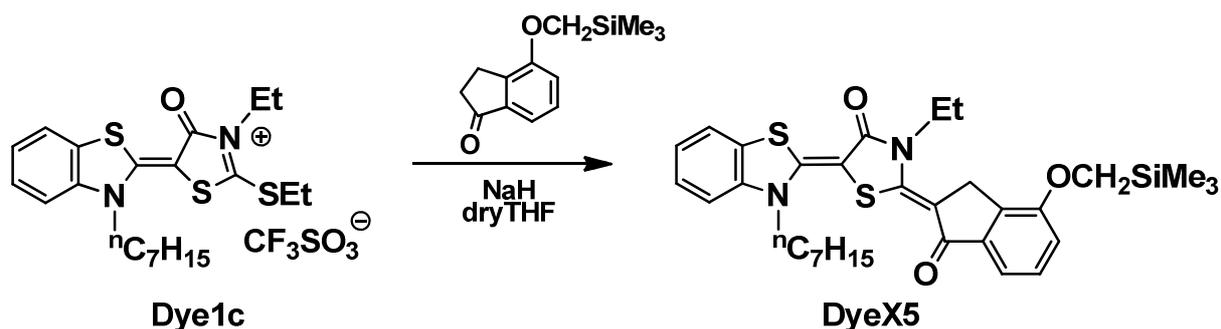
(10) TMSM 基置換インダノン (InX) の合成

三口フラスコに4-ヒドロキシインダノン 0.05 mol、ヨウ化トリメチルシリルメチル (TMSM-I) 0.06 mol、炭酸カリウム 0.06 mol、*N,N*-ジメチルアセトアミド 20 ml、アセトン 100 ml を入れ、攪拌しながら 100 °C で7時間加熱還流した。反応終了後、氷水 1000 ml を入れたビーカーに投入することで結晶を析出させた。1時間攪拌後、結晶をヌッチェで濾取することで TMSM 基置換インダノン (InX) を得た (白色固体、単離収率 57%)。



(11) メロシアニン色素 (DyeX5) の合成

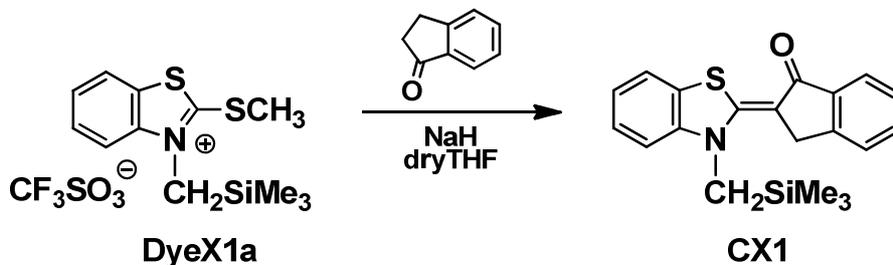
三口フラスコに2核メロシアニン4級塩 (Dye1c) 0.01 mol、インダノン 0.02 mol を乾燥したテトラヒドロフラン (dry THF) 50 ml に溶解し、氷冷下で 60 %水素化ナトリウム 0.02 mol を加え、1時間攪拌し、さらに室温で3時間攪拌した。反応終了後に、メタノール 200 ml、水 100 ml、飽和食塩水 20 ml を入れ、氷冷下で攪拌することで結晶を析出させた。結晶をヌッチェで濾取し、メロシアニン色素 (DyeX5) の粗結晶を得た。さらに、粗結晶を塩化メチレン 50 ml に溶解し、酢酸エチル 300 ml を添加することで再結析させた。1時間攪拌後、結晶をヌッチェで濾取することでメロシアニン色素 (DyeX5) を得た (褐色固体、単離収率 35 %)。



[その他、増感助剤効果検討用 TMSM 基導入化合物 (CX1) の合成]

(12) 2核インダノンメロシアニン (CX1) の合成

三口フラスコにアンモニウム塩 (DyeX1a) 0.01 mol、インダノン 0.02 mol を乾燥したテトラヒドロフラン (dry THF) 100 ml に溶解し、氷冷下で 60 %水素化ナトリウム 0.02 mol を加え、3時間攪拌した。反応終了後、水 300 ml を添加し、酢酸エチル 300 ml で抽出した。酢酸エチル相を硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して得た固体を塩化メチレンに溶解し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/塩化メチレン=10/1) に通すことで、メロシアニン色素 (CX1) を得た (黄色固体、単離収率 34 %)。



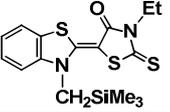
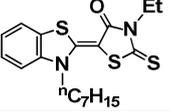
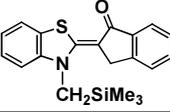
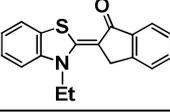
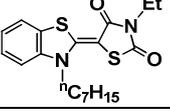
以上のようにして合成した色素、及び評価に使用した合成物について、その物性データ（分子量、色、形状、融点、酸化電位（Eox）、吸収特性）を以下に記載する。

Table 3-1. 合成したメロシアニン色素の物性（TMSM 基置換色素は DyeX）

略号	化合物	分子量 (計算値)	性状	mp (°C)	Eox(V) vsAg/AgCl	λ_{\max} (nm) ^a [ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)]	488nm [ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)]
Dye1		490.68	褐色固体	193.0-194.0	+0.68	480.5 [6.8x10 ⁴]	[6.1x10 ⁴]
Dye2		492.65	褐色固体	228.0-229.0	+0.67	504.8 [6.6x10 ⁴]	[5.4x10 ⁴]
Dye3		566.78	褐色固体	196.0-197.0	+0.71	482.8 [6.7x10 ⁴]	[6.4x10 ⁴]
Dye4		518.73	褐色固体	176.0-177.0	+0.65	483.6 [6.7x10 ⁴]	[6.5x10 ⁴]
Dye5		520.71	褐色固体	>260.0	+0.68	478.0 [N.D./不完溶]	[N.D./不完溶]
DyeX1		478.70	褐色固体	>260.0	+0.65	486.6 [6.8x10 ⁴]	[6.8x10 ⁴]
DyeX2		480.67	褐色固体	>260.0	+0.66	511.0 [6.6x10 ⁴]	[5.2x10 ⁴]
DyeX3		554.80	褐色固体	173.0-175.0	+0.68	488.6 [6.5x10 ⁴]	[6.5x10 ⁴]
DyeX4		506.75	褐色固体	240.0-241.0	+0.65	488.8 [6.3x10 ⁴]	[6.3x10 ⁴]
DyeX5		592.89	褐色固体	>260.0	+0.67	477.6 [7.2x10 ⁴]	[5.5x10 ⁴]

^a メタノール溶液

Table 3-2. 合成した TMSM 基導入化合物及び比較用化合物 (Dye1b、CA1、CA2) の物性

略号	化合物	分子量 (計算値)	性状	mp(°C)	Eox(V) vsAg/AgCl	$\lambda_{\max}(\text{nm})^a$ [$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$]	488nm [$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$]
DyeX1b		380.62	黄褐色固体	232.0–233.0	+0.85	431.2 [6.4x10 ⁴]	[0.0]
Dye1b		392.60	黄褐色固体	168.0–170.0	+0.88	427.6 [6.3x10 ⁴]	[0.0]
CX1		351.54	黄色固体	177.0–178.0 (分解)	+0.81	416.8 [3.9x10 ⁴]	[0.0]
CA1		293.38	黄色固体	205.0–215.0 (分解)	+0.86	411.0 [4.4x10 ⁴]	[0.0]
CX2		364.56	黄色固体	204.0–205.0	+0.90	381.4 [4.1x10 ⁴]	[0.0]
CA2		376.54	黄色固体	128.0–129.0	+0.94	377.2 [4.3x10 ⁴]	[0.0]

^a メタノール溶液

3-2-3. 測定及び評価

3-2-3-1. トリメチルシリルメチル基置換メロシアニン増感色素に関する測定

(1) 分析装置

合成物の構造同定には、¹H NMR (BRUKER・BIOSPIN 社製 AVANCE400) を使用した。純度分析には HPLC* (WATERS 社製 Model Waters600) を使用した。UV 吸収測定には、紫外可視分光光度計(島津製作所製 UV-260)を使用した。蛍光測定には、蛍光スペクトロフォトメーター(JOBIN YVON 社製 SPEX Fluorolog-3) を使用した。酸化還元電位測定には、ポテンシオメータ** (北斗電工社製 GPIB POTENTIostat/GALVANostat HA-501G、ARBITRARY FUNCTION GENERATOR HB-105) を使用した。電解 UV 吸収変化測定には、ストップフローラピッドスキヤン分光測定装置 (ユニソク社製 RSP-1000-03T) を使用した。分子軌道 (MO) 計算には、Cache (富士通社製) MOPAC AM1 を使用した。

* 逆相系液体クロマトグラフィー (HPLC) により、下記の条件下で合成時の反応進行を確認した。

[測定条件]

- ・カラム : NOVA-PAC C-18 (逆相カラム)、8 mm×10 cm
- ・溶離液 : アセトニトリル/緩衝液=90/10 ~ 50/50 (体積比)
- ・緩衝液 : リン酸/トリエチルアミン/イオン交換水=1/1/100 (体積比)
- ・流量 : 2 ml/min
- ・検出 : UV 254 nm 及び RI

** ポテンシオメータにより、下記の条件下で酸化還元電位を測定した。電位は光電子移動効率の指標とした。

[測定条件]

- ・参照電極 : Ag/AgCl 電極
- ・対極 : Pt 電極
- ・作用電極 : Pt 回転ディスク電極
- ・電解液 : 過塩素酸テトラブチルアンモニウム塩/アセトニトリル
- ・印加電圧 : -1.5 V~+2.0 V

(2) 色素の酸化による吸収変化測定

電解 UV 吸収変化測定には、上記 (1) のポテンシオメータとストップフローラピッドスキャン分光測定装置を接続したものを使用した。測定はメロシアン色素の 1.0×10^{-5} M メタノール溶液 (電解質として過塩素酸テトラエチルアンモニウムを 0.077 M 含有) に対し、UV 測定セル内で +1.0 V の電圧を 3 s 間印加し、その後、2 s 毎に計 11 回、350-650 nm の範囲を 20 ms で測定した。

(3) 評価用版材の作製

親水化処理されたアルミニウム支持体上に、評価するメロシアン増感色素、トリアジン開始剤；2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1,3,5-triazine (Fig. 3-2)、重合性架橋剤 (ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート)、アルカリ可溶性ポリマー (アリルメタクリレート/メタクリル酸=80/20 共重合体、重量平均分子量 4.3 万)、顔料 (銅フタロシアン青顔料) からなる光重合性感光層を設け、その上に酸素遮断能を有するオーバーコート層 (主成分がポリビニルアルコール) を設けた版材を作製した (Fig. 3-3)。

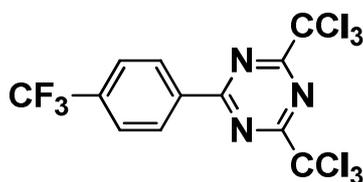
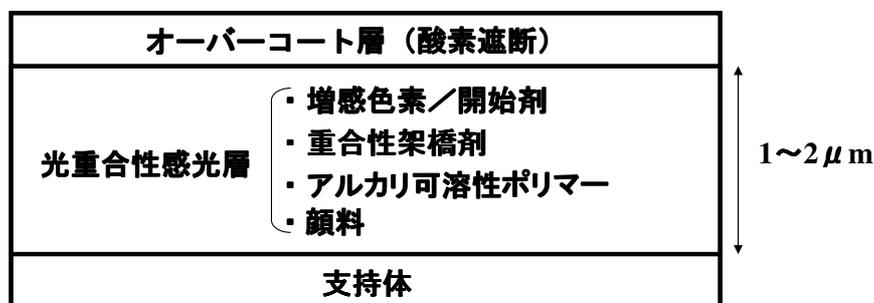


Fig. 3-2 トリアジン開始剤の分子構造



[光重合性感光層組成の例]

- | | |
|---------------|-----------|
| ・メロシアン増感色素： | 2.5 wt%* |
| ・トリアジン開始剤： | 2.5 wt% |
| ・重合性架橋剤： | 35.0 wt% |
| ・アルカリ可溶性ポリマー： | 44.0 wt% |
| ・顔料： | 6.0 wt% |
| (・高感度化添加剤： | 10.0 wt%) |

*色素は記載添加量を基準として、光学濃度合わせのため微調整した。

Fig. 3-3 版材の感光層構成

(4) 感度評価

488 nm のレーザー露光に対応するモデル感度評価として、上記の評価用版材に、富士P Sステップガイド（富士フィルム社製、初段の透過光学濃度が 0.05 で順次 0.15 ずつ増加する 15 段のグレイスケール）を密着させ、バンドパスフィルター（ケンコー光学フィルターBP-49：中心波長 490 nm、半値幅 10 nm）を介して、キセノンランプにて既知の光量となるように露光した。露光後にアルカリ現像液（pH12.0）に 25 °C で 10 秒間浸漬し、現像後に画像が得られた最高段数を読み、画像形成に必要な最低露光量（感度）を算出した。基準色素 **Dye1** の感度を 1.0 (3.0 mJ/cm²) とし相対感度で評価した（2 倍に高感度化した場合、相対感度は 2.0 となる）。

(5) 保存安定性評価

上記評価用版材を 50 °C、20 %RH で 3 日間、恒温室に入れ、上記（4）と同様にして相対感度を算出した。恒温室に入れる前の版材を 3 日間室温で放置したもの（Fr：フレッシュ）と恒温室に入れた後の版材（DT：ドライサーモ）の相対感度の変化がないものが保存安定性良好な版材である。

尚、保存安定性が悪い版材では、感度変化、暗重合による全面現像不良が見られる。

(6) 励起色素の蛍光消光率の解析

ポリエチレンテレフタレート支持体上に、上記（3）で使用したメロシアニン増感色素、トリアジン開始剤、重合性架橋剤、及びバインダーからなる光重合性感光層を設けた試料を作製した（色素に対し消光剤となるトリアジン添加量を 5 段階に変化させた）。作製した試料を上記（1）記載の機器を使用し蛍光強度を測定した。解析には、蛍光消光率を見積もるため、Perrin プロット⁸⁾を使用した。

(7) CTP 製版システムによる実感度評価

アルゴンイオンレーザー搭載のインナードラム型露光機 Celic8000CTP（FFEI 製）で露光後、専用の自動現像機 LP-850P（現像液 LP-D 使用）にて現像処理し、画像を形成した。製版工程（画像形成）を Fig. 3-4 に示す。

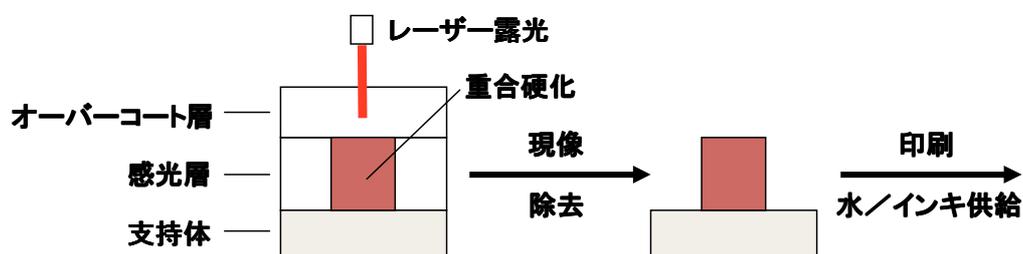


Fig. 3-4 製版工程（画像形成）

第3節 結果と考察

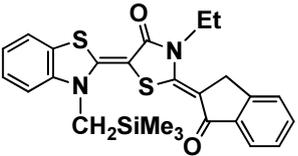
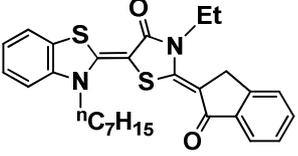
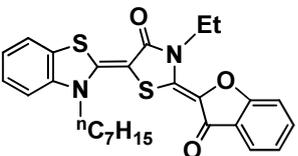
3-3-1. トリアジン開始系におけるメロシアニン色素による高感度化 —トリメチルシリルメチル基置換メロシアニン増感色素の構造と機能—

3-3-1-1. TMSM 基置換メロシアニン増感色素の原理確認

TMSM 基置換色素 (DyeX) と比較用の色素 (Dye) を合成した。TMSM 基置換色素は結晶性が高く、結晶析出のために、光重合性組成物への添加量は通常の 1/12 倍となり、低光学濃度の版材しか作製できなかつたが、原理確認のため評価した。感度と保存安定性の結果を色素物性 (酸化電位、吸収極大波長とモル吸光係数) とともに Table 3-3 に示す。

尚、色素添加量微調整にて、488nm の光学濃度が 0.03 となるように補正し、各版材の光吸収量は同一である。

Table 3-3. TMSM 基置換色素の感度と保存安定性

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	Eox(V) vsAg/AgCl	$\lambda_{\max}(\text{nm})^b$ [$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$]	488nm ^b [$\epsilon (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$]
DyeX1		2.0/2.0	+0.65	486.6 [6.8x10 ⁴]	[6.8x10 ⁴]
Dye1		1.0/1.0	+0.68	480.5 [6.8x10 ⁴]	[6.1x10 ⁴]
DyeX2		1.4/1.4	+0.66	511.0 [6.6x10 ⁴]	[5.2x10 ⁴]
Dye2		0.7/0.7	+0.67	504.8 [6.6x10 ⁴]	[5.4x10 ⁴]

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (Dye1を1.0とする)

^b メタノール溶液

Table3-3 より、TMSM 基を導入した色素 (DyeX1、DyeX2) は、導入していない色素 (Dye1、Dye2) に比べ、2 倍高感度であり、DT 感材の結果から保存安定性も良好であることが分かった。

一方、感度に影響する酸化電位や吸収特性は対比する色素間では略同等 (488 nm の分子吸光係数を比較すると、Dye1 : $6.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と DyeX1 : $6.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、Dye2 : $5.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と DyeX2 : $5.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) であり、版材の光学濃度を統一していることから高感度化は明らかに、TMSM 基を導入した効果であると考えられる。

尚、TMSM 基を導入した色素 (DyeX1、DyeX2) は、導入していない色素 (Dye1、Dye2) に比べて、約 6 nm 長波化している (Fig. 3-5)。これは、TMSM 基を導入することで C-Si の σ 軌道と色素の HOMO が相互作用し、新たな HOMO を形成したことによる効果と考えられる (Fig. 3-6)。

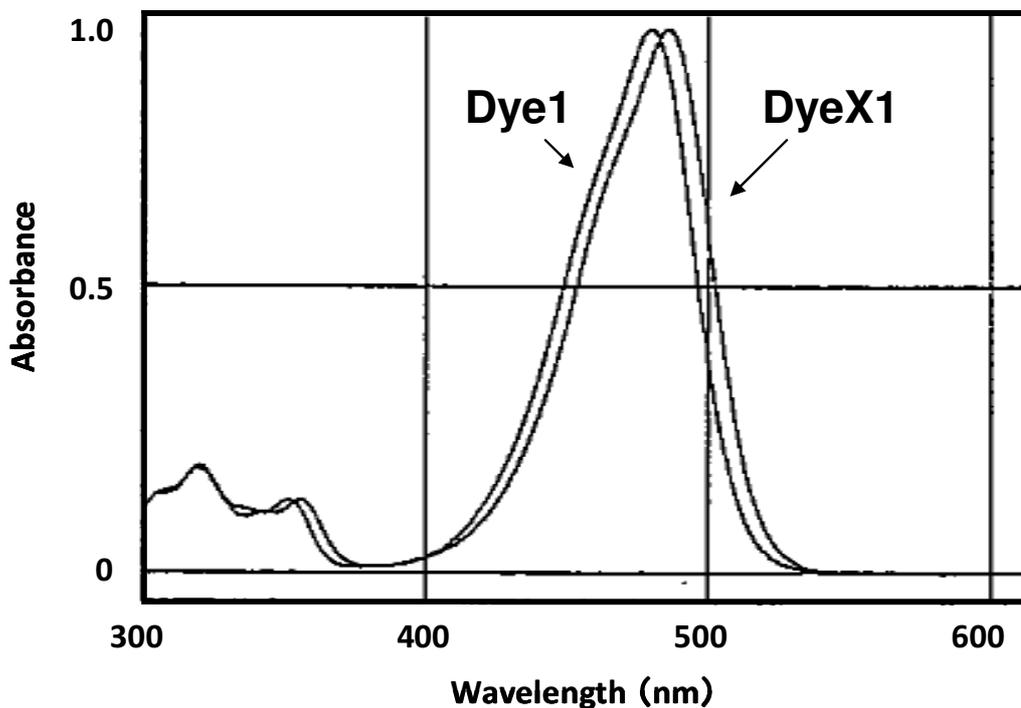


Fig. 3-5 TMSM 基導入の有無による色素の吸収比較(Dye1、DyeX1)

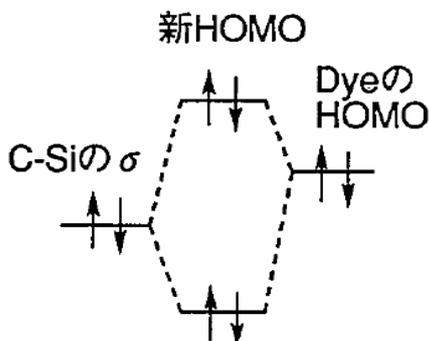


Fig. 3-6 TMSM 基導入による分子軌道的効果

次に、サイクリックボルタンメトリー (CV) による色素の酸化分解挙動解析、及び電解ストップトフローによる酸化時の UV 吸収変化測定を検討した (Fig.3-7、Fig.3-8)。

尚、Fig.3-7、Fig.3-8 では、比較のために、各々上段：CV、下段：UV 吸収変化の測定結果を記した。

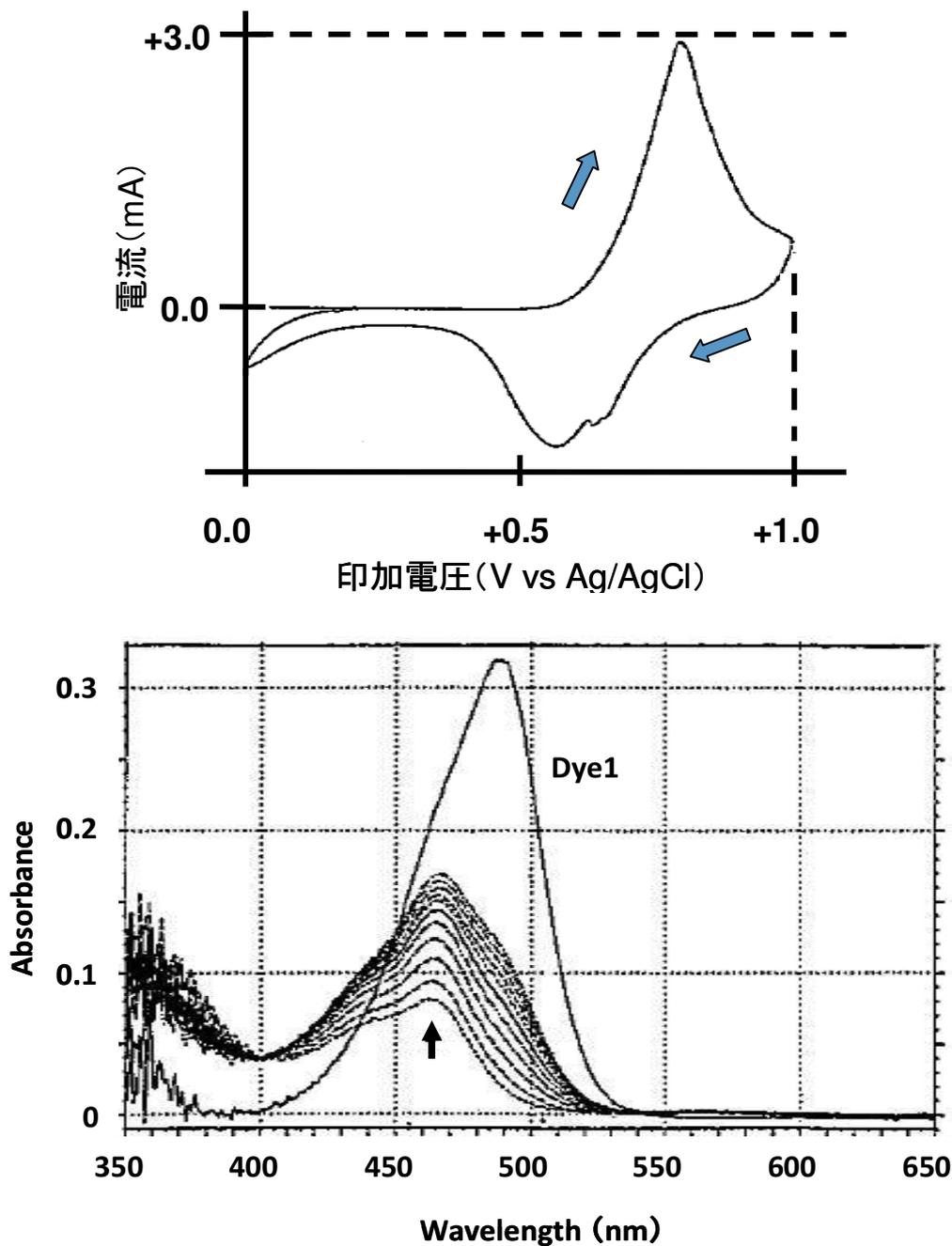


Fig. 3-7 比較用色素 (Dye1) の酸化分解挙動 (上段：CV、下段：UV 吸収)

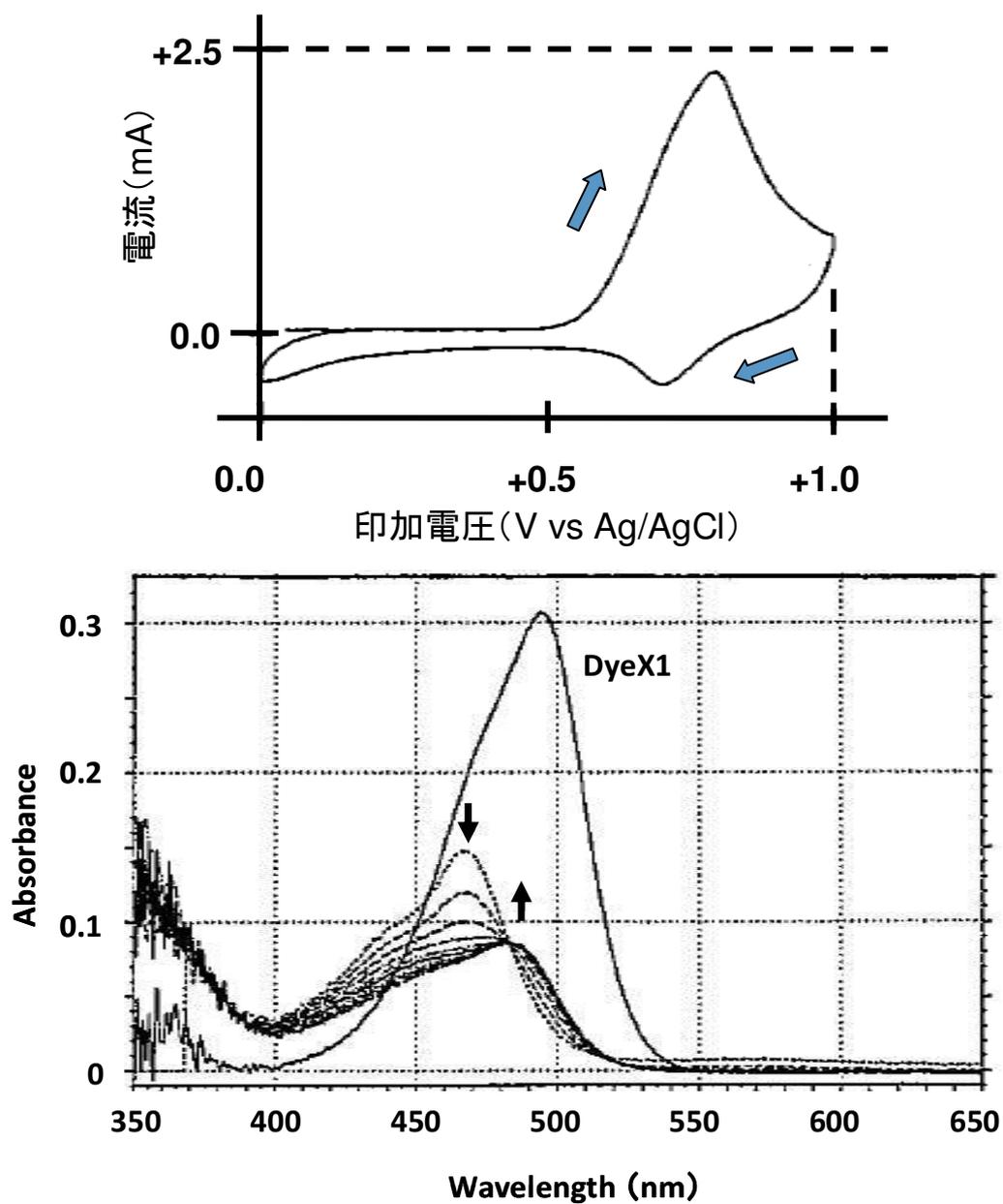


Fig. 3-8 TMSM 基置換色素 (DyeX1) の酸化分解挙動 (上段 : CV、下段 : UV 吸収)

まず、**Fig.3-7** の **Dye1** の CV 結果からは、酸化波に対し還元波が点対称形に近いことから、酸化されて生成した色素カチオンラジカルの大部分が還元されて、元の色素を形成していることが伺える。また、酸化時の UV 吸収変化からは、電圧印加前の **Dye1** の吸収 (λ max 488 nm) が、+1.0 V の電圧印加後に λ max 465 nm の色素カチオンラジカルの吸収へ変化し、さらに、色素カチオンラジカルの吸収は、時間 (2 s 間隔で 20 ms 測定) と共に増加していく様子が分かる。

一方、**Fig. 3-8** の **TMSM 基**置換色素 (**DyeX1**) では、酸化波に対し還元波が小さく、**Dye1** よりも酸化分解性が向上していることが示唆される。また、酸化時の UV 吸収変化からは、**DyeX1** の吸収 (λ max 495 nm) が、電圧印加後に生成した λ max 468 nm の色素カチオンラジカルの吸収へと変化し、時間経過と共に消失し、一方で、 λ max 486 nm の新たな吸収 (λ max 488 nm の吸収と形状から、**Dye1** に分子構造が近い化合物の吸収と推定) へと変化していく様子が分かる。

以上のことから **DyeX1** では、**TMSM 基**導入により酸化分解が生じ、**TMSM 基**の脱離が生起しているものと推察される。

3-3-1-2. TMSM 基置換メロシアニン増感色素の到達感度

TMSM 基置換色素による到達感度を確認するためには、版材へ通常の光学濃度 0.4-0.6 で添加できる結晶性の低い TMSM 色素が必要であり、その設計と合成を検討した。具体的にはインダノン部置換基 Y (Fig. 3-9) の立体障害を大きくすることで、色素の平面性を崩し、結晶性を低下させることができた。通常量添加した版材を作製し、評価結果と色素物性を Table 3-4 に示す。

尚、色素添加量微調整にて、488 nm の光学濃度が 0.5 となるように補正し、各版材の光吸収量は同一である。

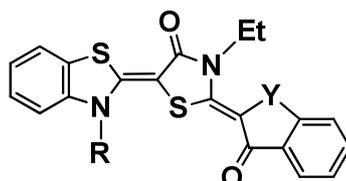


Fig. 3-9 メロシアニン色素の構造

Table 3-4. TMSM 基置換色素の感度と保存安定性

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	Eox(V) vsAg/AgCl	λ_{\max} (nm) ^b [ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)]	488nm ^b [ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)]
DyeX3		2.0/2.0	0.68	488.6 [6.5x10 ⁴]	[6.5x10 ⁴]
Dye3		0.6/0.6	0.71	482.8 [6.7x10 ⁴]	[6.4x10 ⁴]
DyeX4		1.0/1.0	0.65	488.8 [6.3x10 ⁴]	[6.3x10 ⁴]
Dye4		0.2/0.2	0.68	483.6 [6.7x10 ⁴]	[6.5x10 ⁴]
Dye1		1.0/1.0	0.68	480.5 [6.8x10 ⁴]	[6.1x10 ⁴]

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (Dye1を1.0とする)

^b メタノール溶液

Table 3-4 より、TMSM 基を導入した色素 (DyeX3、DyeX4) は、比較用色素 (Dye3、Dye4) に対し、2 倍以上高感度であり、保存安定性も良好であることが分かる。

また、DyeX3 を使用した版材の実感度は CTP 版材に必要な 0.20 mJ/cm^2 以下を示した。

尚、488 nm の分子吸光係数は、Dye3: $6.4 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と DyeX3: $6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、Dye4: $6.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と DyeX4: $6.3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ と略同一であり、版材の光学濃度を統一していることから色素吸収による感度への影響はないと考える。

次に、高感度化の要因を調べるため、トリアジン開始剤の開始効率を Perrin プロットにより評価した。具体的には、励起色素のトリアジン開始剤による蛍光消光率の解析を検討した (Fig.3-10)。

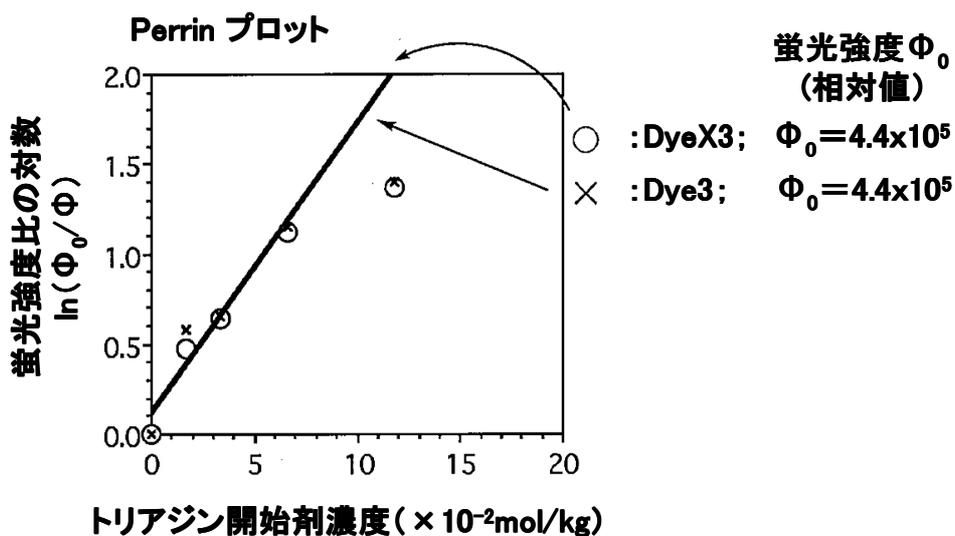
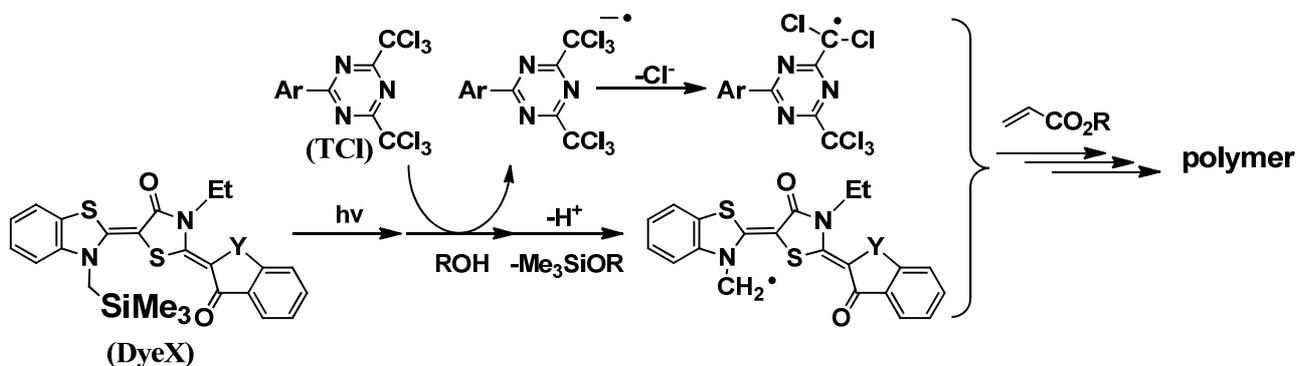


Fig. 3-10 TMSM 基置換色素の蛍光消光率(Perrin プロット)

Fig. 3-10 から、TMSM 基導入の有無に関係なく、色素の蛍光強度、及びトリアジン開始剤を消光剤とした場合の励起色素の蛍光消光率は一致した。

即ち、高感度化の理由がトリアジン開始剤の開始効率向上ではないことが示唆される。

上述の電解酸化時の UV 吸収変化の点も考慮し、TMSM 基置換色素の高感度化効果は、トリアジン開始剤(TCI)由来の開始ラジカル発生とは別に、TMSM 基由来の第 2 の開始ラジカル発生であると推察した (Scheme 3-7)。



Scheme 3-7. TMSM 基置換色素 (DyeX) からの第 2 の開始ラジカル発生

尚、増感色素の構造（置換基 Y : Scheme 3-7）により TMSM 基の高感度化効果が異なる理由については不明であるが、色素カチオンラジカルの安定性や N 上の電子密度などの相違が影響していることが考えられる。

以上、HOMO 上の電子密度の高い位置に TMSM 基を導入した実験結果を示したが、HOMO 上の電子密度の低い位置に TMSM 基を導入した場合の効果を検証するため、TMSM 基導入色素（DyeX5）と比較用色素（Dye5）を合成した（Fig. 3-11, Fig. 3-12）。

しかし、両色素とも塗布溶剤溶解性が極めて低く（結晶析出性大）、塗膜形成ができないため感度評価には至らなかった。

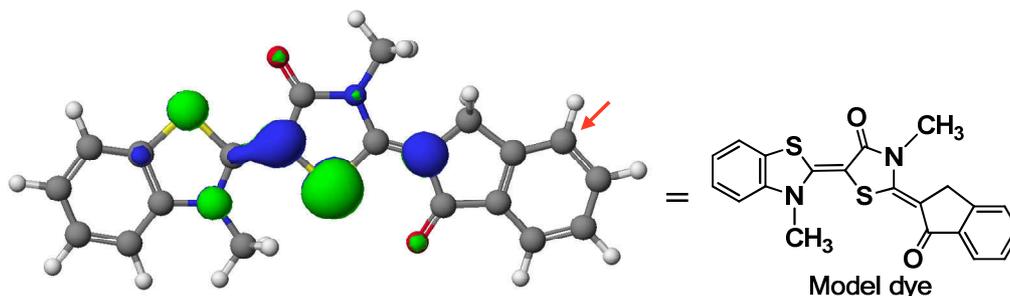


Fig. 3-11 色素母核の HOMO（矢印は TMSM 基導入部位）

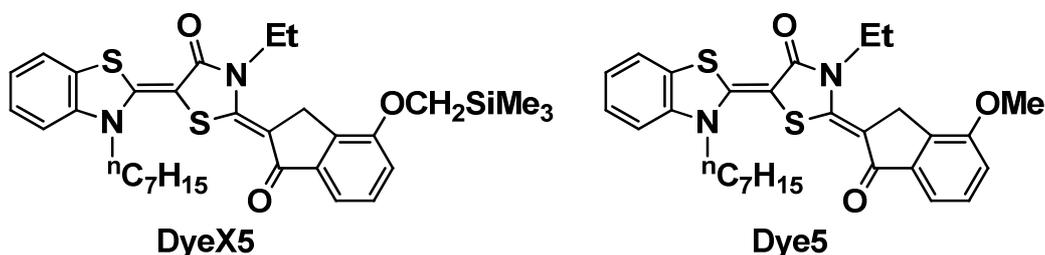


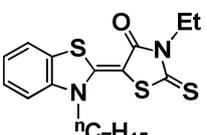
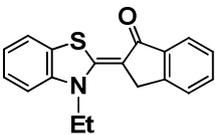
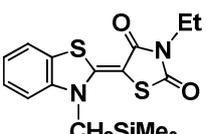
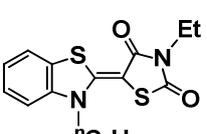
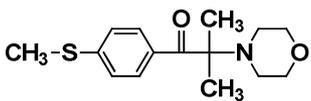
Fig. 3-12 色素の構造（TMSM 基導入 : DyeX5、比較用 : Dye5）

3-3-1-3. TMSM 基導入化合物の逐次電子供与型開始剤としての可能性

次に、TMSM 基の高感度作用の推定機構から、メロシアン増感色素／トリアジン開始剤の2成分開始系に対し、第3成分の逐次電子供与型開始剤としての添加効果を検討した (Table 3-5)。

尚、比較として、TMSM 基を導入していない化合物 (Dye1b、CA1、CA2)、及び第2章で詳述した α -アミンケトン AK1 を同時評価した。

Table 3-5. TMSM 基導入化合物の逐次電子供与型開始剤としての効果

略号	化合物	相対感度 ^a (Fr/DT)	Eox(V) vsAg/AgCl	λ max(nm) ^b [ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)]	488nm ^b [ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)]
DyeX1b		0.9/0.9	+0.85	431.2 [6.4x10 ⁴]	[0.0]
Dye1b		1.0/1.0	+0.88	427.6 [6.3x10 ⁴]	[0.0]
CX1		1.0/1.0	+0.81	416.8 [3.9x10 ⁴]	[0.0]
CA1		1.0/1.0	+0.86	411.0 [4.4x10 ⁴]	[0.0]
CX2		0.9/0.9	+0.90	381.4 [4.1x10 ⁴]	[0.0]
CA2		1.0/1.0	+0.94	377.2 [4.3x10 ⁴]	[0.0]
AK1		2.0/2.0	+1.21	305.0 [1.8x10 ⁴]	[0.0]
	none	1.0/1.0	—	—	—

^a Fr: 室温, 3日後の感材の相対感度、DT: 50 °C, 20 %RH, 3日後の感材の相対感度 (無添加:noneを1.0とする)

^b メタノール溶液

Table 3-5 より、TMSM 基導入化合物 (DyeX1b、CX1、CX2) には、 α -アミノケトン AK1 のような高感度化作用 (逐次電子供与型開始剤としての効果) は見られないことが分かった。このことから、TMSM 基は増感色素に直結することにより高感度化作用を発現できることが理解できた。

尚、代表的な例として、TMSM 基導入化合物 (CX2) と比較化合物 (CA2) のサイクリックボルタメトリー分析の結果を Fig. 3-13 に示す。TMSM 基導入した CX2 は CA2 対し、酸化分解しやすくなっていることが確認できた。即ち、CX2 は原理的には、逐次電子供与型開始剤として機能できることが分かる。

そして、酸化電位的には、TMSM 基導入化合物 CX2 (+0.90 V) は、 α -アミノケトン AK1 (+1.21 V) よりも色素カチオンラジカルへの電子移動が有利にあるにも関わらず、高感度化作用を示さないことは興味深い。

このことは、 α -アミノケトン AK1 と色素カチオンラジカルの電子移動は特異的であり、例えば、2 分子間の相互作用により、電子移動前に活性錯合体を形成するなど、不利な吸熱的電子移動を補完するというようなことが想像されるが、十分な検証を行うには至っていない。

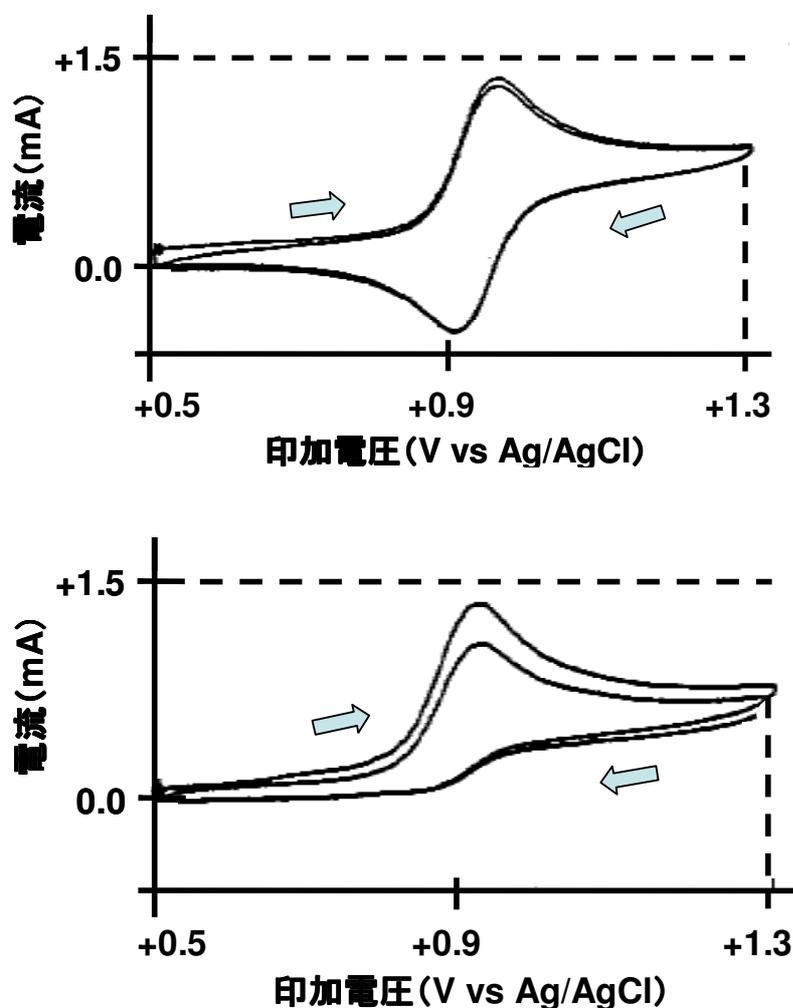


Fig. 3-13 酸化分解挙動 (上段: 比較用 CA2、下段: TMSM 基導入 CX2)

第4節 結論

メロシアン増感色素／トリアジン開始剤からなる光重合開始系において、増感色素に **TMSM 基** を導入することで、2倍以上高感度化し、保存安定性とも両立することに成功した。

また、この **TMSM 基** 置換色素の高感度化作用機構は、トリアジン開始剤への光電子移動後に生じた色素カチオンラジカル経由の **TMSM 基** の分解による第2の開始ラジカル発生であると推察した (Fig. 3-14)。

一方、**TMSM 基** を導入した化合物を増感助剤 (増感色素／開始剤系に添加) として使用することも考えられたが、感度向上の効果は見られなかった。このことから、**TMSM 基** が導入された増感色素として使用することが高感度化作用を発現する条件であることが示された。

さらに、本報告の開始系 (**TMSM 基** 置換メロシアン色素 **DyeX3** ; (2*Z*, 5*E*)-3-ethyl-2-(1-oxo-3-phenyl-1*H*-inden-2(3*H*)-ylidene)-5-(3-((trimethylsilyl)methyl)benzo[*d*]thiazol-2(3*H*)-ylidene)thiazolidin-4-one / トリアジン開始剤 ; 2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1,3,5-triazine の2成分系) を組み込んだ版材は 488 nm アルゴンイオンレーザー対応の CTP で求められる実用感度域 (0.2 mJ/cm²) に到達した。

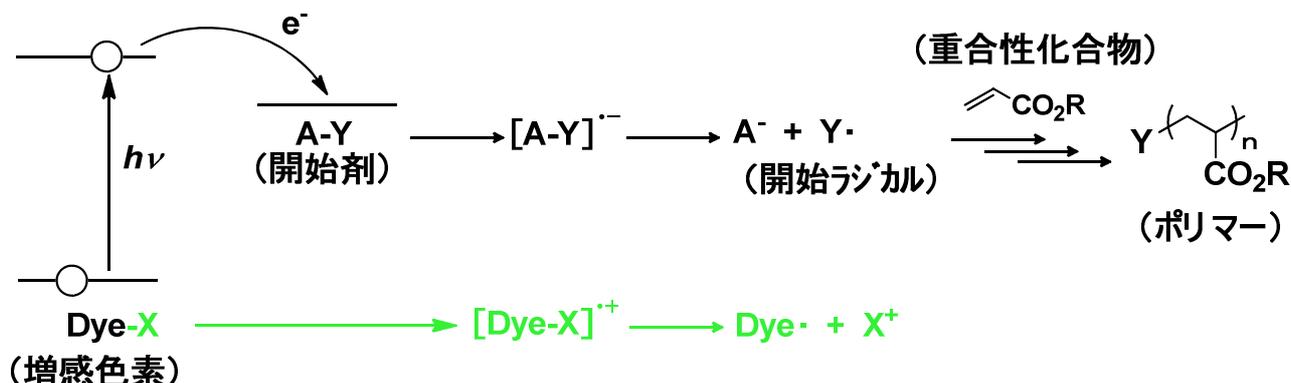


Fig. 3-14 トリメチルシリルメチル基置換色素 (Dye-X) の推定高感度化機構

尚、第2章で詳述したメロシアン増感色素／トリアジン開始剤の2成分開始系に対し、特定の α -アミノケトンを追加した3成分開始系では、光励起された色素がトリアジンへ電子移動し、生成した色素カチオンラジカルが増感助剤である α -アミノケトンを酸化分解することで、 α -アミノケトン由来の第2の開始ラジカルを発生する高感度化作用機構を推定した。

α -アミノケトンから色素カチオンラジカルへの電子移動は吸熱的であり、 α -アミノケトンの酸化電位と色素の酸化電位との関係が高感度化効果に影響する系であり、増感助剤や色素の設計の自由度が低いことが難点であった。

しかし、**TMSM 基** 置換色素の場合、電子受容型の増感色素母核であれば、他のレーザー波長に適合するどのような増感色素でも、電位に左右されずに、感度向上が見込める原理的な優位性があると考えられる。

[参考文献]

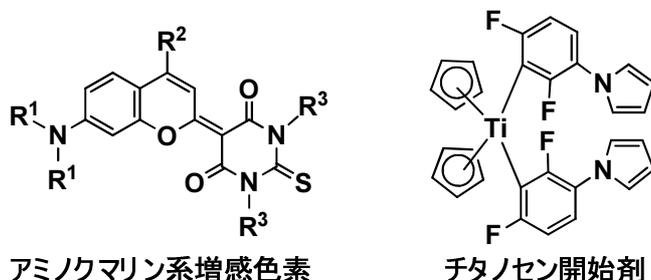
- 1) 近藤俊一, 日本印刷学会誌, **41** (1), 48 (2004).
- 2) K. Kawamura, T. Amemiya, Y. Nakai, M. Takashima, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 591 (2009).
- 3) a) S. Chatterjee, P. D. Davis, P. Gottschalk, M. E. Kurz, B. Sauerwein, X. Yang, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6329 (1990).
b) M. Harada, Y. Takimoto, N. Noma, Y. Sirota, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 51 (1991).
c) E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).
- 4) D. R. Arnold, A. J. Maroulis, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5931 (1976).
- 5) L. Y. C. Lee, X. Ci, C. Giannotti, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 175 (1986).
- 6) S. Chatterjee, P. Gottschalk, P. D. Davis, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2326 (1988)..
- 7) J. P. Dinnocenzo, S. Farid, J. L. Goodman, I. R. Gould, W. P. Todd, S. L. Mattes, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8973 (1989).
- 8) J. Perrin, *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris*, **184**, 1097 (1927); **178**, 1978 (1924).

第4章 高感度光重合性組成物における酸素の重合阻害を受けにくい α -アシロキシメタクリレート（架橋剤）の構造と機能 [A4]

第1節 緒言

4-1-1. 高感度光重合性組成物における超高感度化の必要性 -405nm 半導体レーザー対応のための超高感度化-

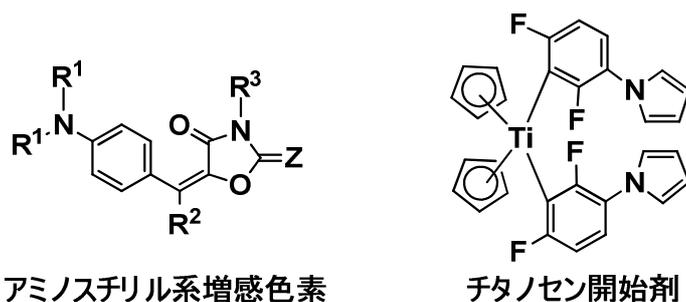
レーザー技術の進歩は目覚しく、CTP の分野では、488 nm アルゴンイオンレーザーの次に、より量産性の高いレーザー光源である 532 nm FD-YAG レーザーが登場した。両光源の出力は近く、光重合性組成物に要求される感度としては同等であったが、波長適合性の観点で既に見出した 488 nm 対応開始系は使用できず、新たな 532 nm 対応開始系が必要となった。我々は、532 nm 対応開始系として、アミノケトクマリン系増感色素とチタノセン開始剤の組み合わせを見出し、532 nm レーザー対応にも成功した (Fig.4-1) ¹⁾。



アミノクマリン系増感色素
チタノセン開始剤
Fig. 4-1 FD-YAG レーザー (532 nm) 対応の開始系

さらにその数年後、安価で小型の 405 nm InGaN 系半導体レーザー（通称 Violet レーザー）が発見され、量産化されつつあった。しかし、405 nm 半導体レーザーは従来の 532 nm レーザーと異なり、光源出力が低く、光重合性組成物として、4 倍以上の高感度化が必要であった。また、当然のことながら、波長適合性も必要であった。405 nm 半導体レーザーは経済的なシステムを構築できるといったメリットだけでなく、488 nm、及び 532 nm レーザーの従来システムに比較して、より明るいセーフライト下（黄色灯）での作業が可能となるメリットがあった。

この 4 倍以上という超高感度化に対し、観点①：光重合開始系材料の高感度化、観点②：重合硬化系材料の高感度化の 2 つのアプローチを考え検討した。観点①に関しては、渋谷らと協働でアミノスチリル系増感色素とチタノセン開始剤の組み合わせを見出した (Fig. 4-2) ^{[B1][B2]}。



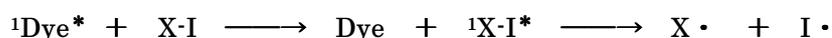
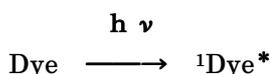
アミノスチリル系増感色素
チタノセン開始剤
Fig. 4-2 InGaN 系半導体レーザー (405 nm) 対応の開始系

以下、超高感度開始系の研究内容についてその概要を述べる。

Fig. 4-2 に示す開始系は、第 2 章、第 3 章で研究した電子移動増感系とは異なり、励起 1 重項状態のアミノスチリル系増感色素からチタノセン開始剤へのエネルギー移動により、チタノセン由来の開始ラジカルが生成し重合が進行するものと考えられている。

また、このような励起 1 重項エネルギー移動増感（下式）は、励起寿命の長い 3 重項エネルギー移動増感（例えば、チオキサントン増感色素など）を利用した系が一般的であるのに対して、知見の少ない開始系でもある。

【励起 1 重項エネルギー移動増感】



（式中、Dye は増感色素、X-I は開始剤、I・は開始ラジカル、X・は離脱基を表す。）

エネルギー移動増感の機構としては、i) 双極子-双極子機構（Förster 機構、共鳴機構：励起増感色素と開始剤とが接触せずエネルギー移動を生起）²⁾、ii) 電子交換機構（Dexter 機構、衝突機構：励起増感色素と開始剤とが接触しエネルギー移動を生起）³⁾ の 2 種の形態が知られており、それぞれのエネルギー移動の速度定数は下式で与えられる。

Kinetic Constant of Energy Transfer : k

(Dipole-Dipole Mechanism) overlap integral

$$k \propto \int f_{\text{Dye}} \cdot \epsilon_{\text{in}} / \nu^4 d\nu \quad f_{\text{Dye}}: \text{emission spectrum of Dye}$$

(Electron Exchange Mechanism)

ϵ_{in} : absorption spectrum of Initiator

$$k \propto \int f_{\text{Dye}} \cdot \epsilon_{\text{in}} d\nu$$

すなわち、i) 双極子-双極子機構では、励起増感色素と開始剤との相互作用が起こるためには、両者の振動する双極子がそれぞれ大きい値を持つことが必要である。また、離れた位置でも双極子が作用することからエネルギー移動が媒質の粘度によって影響されない特徴を有する。一方、ii) 電子交換機構では、励起増感剤と基底開始剤の電子雲が衝突することで混合しエネルギーの移動が起こる。従って、拡散律速度定数を超えることはなく、媒質の粘度が低い方が大きくなる特徴を有する。

このエネルギー移動増感型開始系の高効率化（高感度化）設計としては、先の数式が示すように、i)、ii) のいずれの機構においても、増感色素の発光スペクトル (f_{Dye}) および開始剤の吸収スペクトル (ϵ_{in}) の各強度が大きく、かつよく重なり合うことが重要となる (Fig. 4-3)。

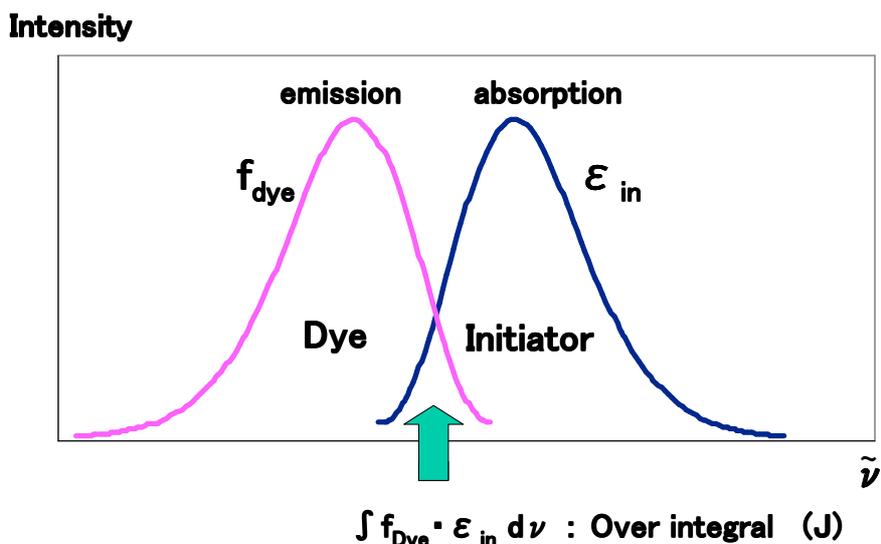


Fig. 4-3 色素の発光と 開始剤の吸収の重なり積分 J [B1] [B2]

このような高感度化の観点で見出したのが、新規高発光オキサゾリジノン型アミノスチリル系色素 (Dye) 及びチタノセン開始剤 (R-X) の組み合わせである。以下、Fig. 4-4 に、その光反応機構を示し、増感色素分子設計のポイントに記載する。

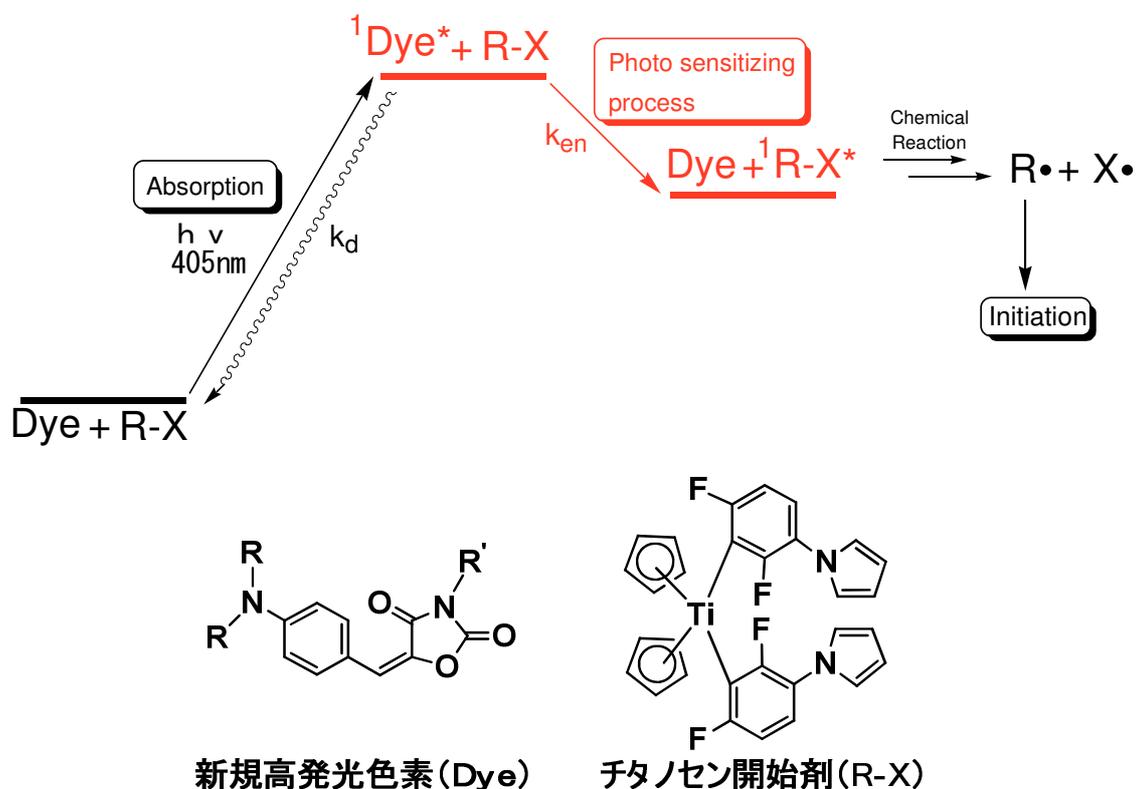


Fig. 4-4 アミノスチリル色素 (Dye) とチタノセン開始剤 (R-X) の光反応機構 [B1] [B2]

Fig. 4-4 では、増感色素の分子設計として、エネルギー移動効率向上 ($k_{en} \uparrow$) を考えた。即ち、増感色素の蛍光強度向上による重なり積分を大きくする設計により、**Fig. 4-2** の既存のアミノスチリル系色素をリード化合物として、その置換基変更により、蛍光強度を5倍に向上した新規の高発光オキサゾリジノン型アミノスチリル系色素 (**Dye**) を見出した。

新規色素とチタノセン開始剤によるエネルギー移動では、消光半径 17 \AA 、蛍光消光率 70% 、実用感度 $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の超高感度な開始系を実現した。

以上が観点①：光重合開始系材料の高感度化のアプローチによる研究成果である。

一方、観点②：重合硬化系材料の高感度化のアプローチに関する研究について以下詳述する。

観点②は、光源に依らない抜本的な高感度化材料技術開発であり、CTP 以外の製品にも汎用性が期待できる材料が得られる。また、重合硬化系の高感度化は、研究実績の少ない領域であり、新たな分子設計が期待されている領域でもある（次項 **4-1-2** で詳述）。

4-1-2. 高感度光重合性組成物における重合系の機能と超高感度化 - α -アシロキシメタクリレート多官能体 (重合性架橋剤) -

光重合性組成物における重合硬化系の高感度化設計には、重合開始効率向上、重合速度向上、及び重合反応率向上等がある。また、広く重合硬化系を捉えると、アクリレートなどのラジカル重合に対し、エポキシなどのカチオン重合も汎用的に使用される⁴⁾。

カチオン重合の特徴は、空気下での重合が可能であるが、重合反応性に乏しく、室温での高い反応性が必要な場合には、保存安定性が悪い材料を選択せざるを得ない制約がある。一方、ラジカル重合の特徴は、発熱的で重合反応速度も高く、保存安定性も良好な材料が選択できるが、その反面、酸素による重合阻害（ラジカルが空気中の酸素に捕捉され、重合が停止する）があり、使用条件の制約（真空下での露光や感光層への酸素遮断層の設置）がある。

上述の CTP で使用しているラジカル重合系では、ポリビニルアルコールなどの酸素遮断層を光重合性層の最上層に設置することで、高感度化をはかってきた。しかし、酸素遮断層の設計は限界（高結晶性による酸素遮断能と現像除去性のトレードオフ）にきており、超高感度化を考えた場合、光重合性層として酸素による重合阻害を抜本的に低減する方法が必要であった。

一方、従来からある酸素による重合阻害低減の試みとしては、連鎖移動を利用した開始剤からのアプローチ⁵⁾ や重合性化合物からのアプローチ⁶⁾ が報告されているが、いずれも、高感度化と保存安定性を両立する本質的な設計は見出されていなかった。

4-1-3. 重合性化合物の分子設計指針

酸素による重合阻害低減の分子設計を得るために、ラジカル重合における下記①-④の各反応過程に分解して考えた。

①**開始過程**：開始ラジカルが重合性化合物に反応してラジカル成長末端を生成する。

②**成長過程**：ラジカル成長末端に対し、重合性化合物が連鎖的に重合反応し高分子量化する。

一方、重合成長を阻害する過程には以下がある。

③**酸素停止過程**：ラジカル末端に対して、酸素が反応し重合が停止（酸素による重合阻害）する。

④**再結合過程**：ラジカル成長末端どうしが反応し重合停止する。

すなわち、②成長、③酸素停止、④再結合の3つ反応過程は、常に競争しており、酸素による重合阻害とは、ラジカル成長末端への酸素の反応速度が重合性化合物の反応速度よりも大きい場合に起こることになる (Fig. 4-5)。

そこで、この点を踏まえて、②成長反応速度 > ③酸素停止反応速度となるような新規の重合性化合物を探索した。

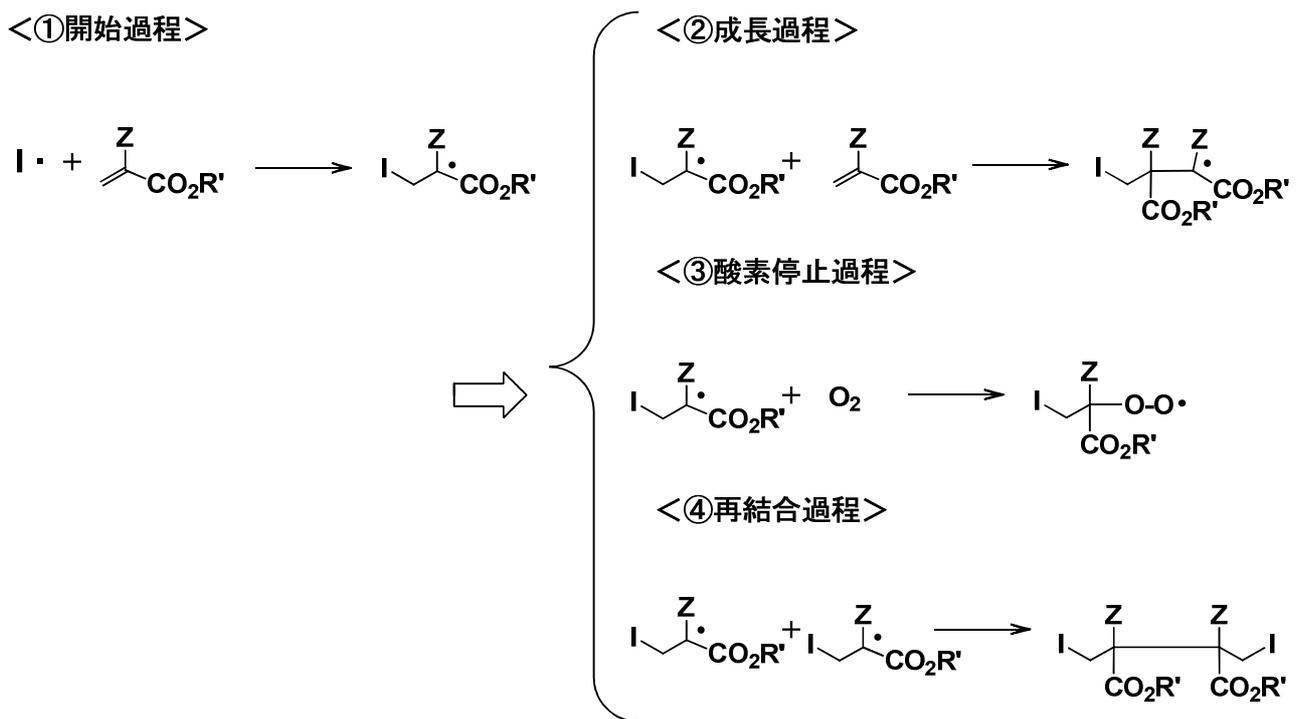


Fig. 4-5 重合における各反応過程

本章では、酸素による重合阻害を低減した新規の α -アシロキシメタクリレート多官能体（重合性架橋剤）を見出したので、以下その検討内容を報告する。

第2節 実験 —合成及び測定—

4-2-1. 材料

素材の合成に使用した試薬、溶剤類は東京化成製、和光純薬工業製、アルドリッチ社製の市販品を使用した。また、版材評価に使用したチタノセン開始剤はチバガイギー社製 (CGI-784)、重合性架橋剤 (ペンタエリスリトールテトラアクリレート) は新中村化学社製、酸素遮断層に用いたポリビニルアルコール (重合度 1000-2000、けん化度 95-99 mol%) はクラレ社製、親水化処理されたアルミ支持体は富士フィルム社製のものを入手し使用した。その他の材料は、以下により合成し使用した。

4-2-2. 合成

4-2-2-1. α -アシロキシメタクリレート (Me2X、Me4X、X2-X8、Y1、Y2)、及び比較用化合物の合成

(1) α -アシロキシメタクリレートの一般的な合成例

α -アシロキシメタクリレート (Me2X、Me4X、X2-X8、Y1、Y2) は、Scheme 4-1⁷⁾に従い合成した。



Scheme 4-1 α -アシロキシメタクリレートの合成

Scheme 4-1 の説明 [α -アシロキシメタクリレート (Me2X、X4、Y2 など) の合成に使用]

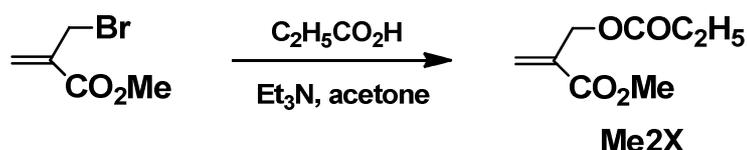
α -ブromoメチルアクリル酸エステルをトリエチルアミンと反応させることで、系中でアンモニウム中間体 (単離可能) とし、さらに、所望のカルボン酸と反応させることにより、目的物である α -アシロキシメタクリレート (Me2X、X4、Y2 など) を得た。

以下、代表的な化合物である α -アシロキシメタクリレート (Me2X、X4、Y2) の合成について、具体的に記載する (X4、Y2 に関しては、構造同定のための ¹H NMR を例示)。

[Scheme 4-1 を使用した α -アシロキシメタクリレート (Me2X) の合成]

(2) α -アシロキシメタクリレート (Me2X) の合成

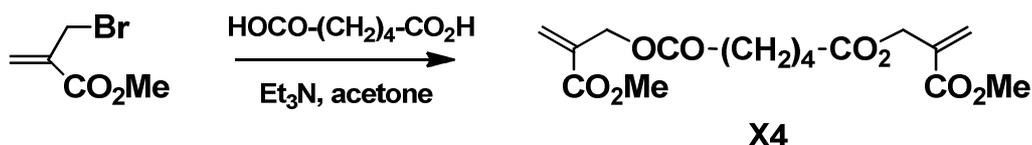
三口フラスコに α -ブロモメチルアクリル酸メチル 0.10 mol、プロピオン酸 0.10 mol、アセトン 100 ml を入れ、室温で攪拌しトリエチルアミン 0.10 mol を添加した。室温で 3 時間攪拌し反応終了後、水 200 ml、酢酸エチル 200 ml を加え、分離した酢酸エチル相を分液ロートにて分離した。酢酸エチル相を 0.01 M 塩酸水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水にて洗浄し、硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮することで α -アシロキシメタクリレート (Me2X) を得た (無色液体、単離収率 90%)。



[Scheme 4-1 を使用した α -アシロキシメタクリレート 2 官能体 (X4) の合成]

(3) α -アシロキシメタクリレート 2 官能体 (X4) の合成

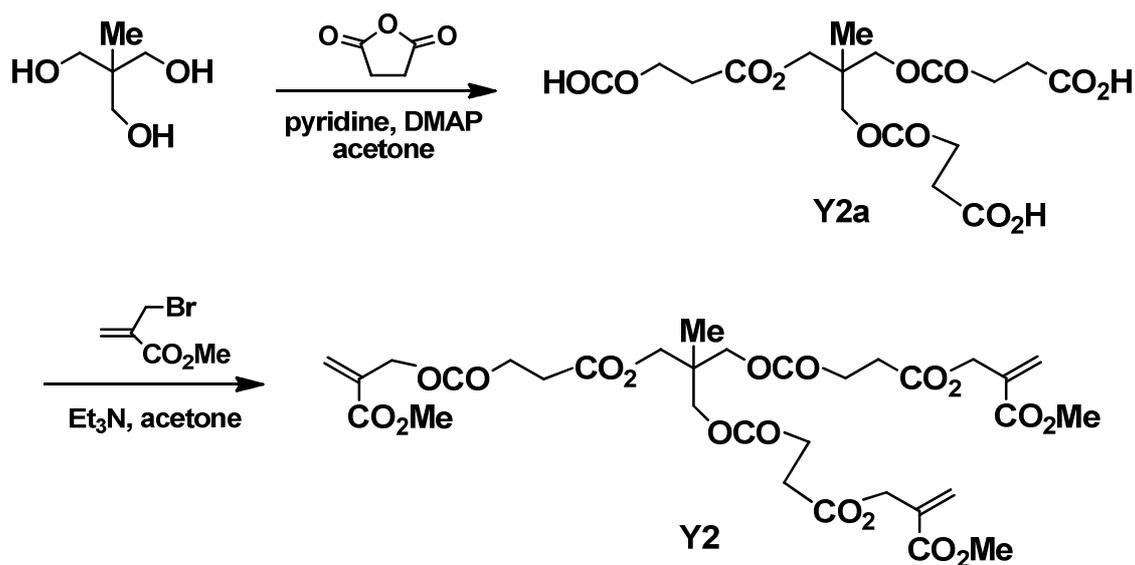
三口フラスコに α -ブロモメチルアクリル酸メチル 0.10 mol、アジピン酸 0.05 mol、アセトン 100 ml を入れ、室温で攪拌しトリエチルアミン 0.10 mol を添加した。室温で 3 時間攪拌し反応終了後、水 300 ml を加え、攪拌することで結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、 α -アシロキシメタクリレート 2 官能体 (X4) を得た (白色固体、単離収率 90%) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 6.39-6.35 (m, 2H), 5.86-5.82 (m, 2H), 4.82-4.78 (m, 4H), 3.78 (s, 6H), 2.40-2.34 (m, 4H), 1.70-1.64 (m, 4H).



[Scheme 4-1 を使用した α -アシロキシメタクリレート 3 官能体 (Y2) の合成]

(4) α -アシロキシメタクリレート 3 官能体 (Y2) 合成

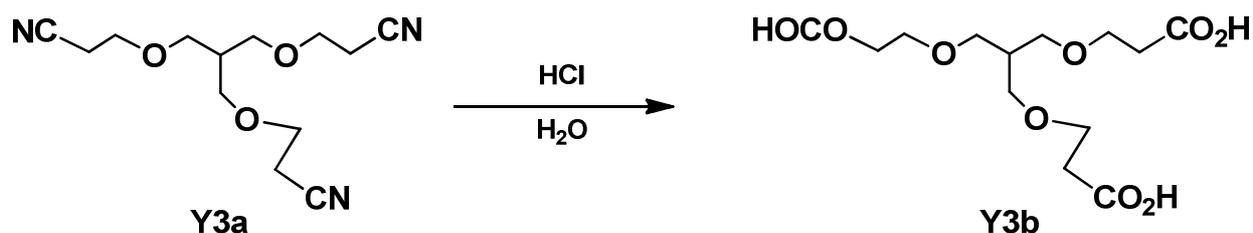
三口フラスコにトリメチロールエタン 0.05 mol、無水コハク酸 0.15 mol、アセトン 200 ml を入れ、室温で攪拌し、トリエチルアミン 0.15 mol、4-(*N,N*-ジメチルアミノ)ピリジン 0.015 mol を添加した。24 時間攪拌し反応終了後、¹H NMR にて 3 官能カルボン酸体 (Y2a) の生成を確認した。続いて、室温で攪拌しながら、 α -ブロモメチルアクリル酸メチル 0.15 mol を 1 時間で滴下、さらにトリエチルアミン 0.05 mol を添加した。室温で 3 時間攪拌し反応終了後、水 500 ml を加え、酢酸エチル 500 ml で抽出し、酢酸エチル層を 0.01 N 塩酸水溶液、飽和食塩水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮し無色の液体を得た。この液体をシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=90/10) により分離精製し、減圧濃縮後に 0 °C で冷却することで結晶化し α -アシロキシメタクリレート 3 官能体 (Y2) を得た (白色固体、単離収率 39 %) ; ¹H NMR (CDCl₃) δ 6.40-6.36 (m, 3H), 5.86-5.82 (m, 3H), 4.84-4.80 (m, 6H), 4.02 (s, 6H), 3.77 (s, 9H), 2.68-0.62 (m, 12H), 1.00 (s, 3H).



[Scheme 4-1 を使用した α -アシロキシメタクリレート 3 官能体 (Y3) の合成]

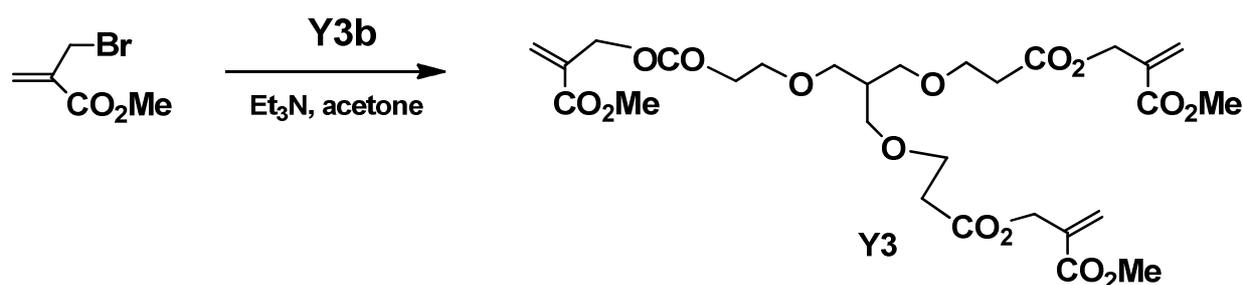
(5) 3 官能カルボン酸体 (Y3b) の合成

三口フラスコにトリス (2-シアノエトキシプロパン) (Y3a) 0.1 mol、濃塩酸 100 ml を入れ、100 °C で還流攪拌し、24 時間攪拌し反応終了後、アセトニトリル 300 ml を加え、攪拌すると塩化アンモニウムが析出した。ヌッチェにて塩化アンモニウムを濾過した。得られた濾液を減圧濃縮し、アセトニトリル 300 ml を加え、硫酸ナトリウムで乾燥し、再度ヌッチェにて濾過し、濾液を減圧濃縮することで、3 官能カルボン酸体 (Y3b) を得た (淡黄色液体、単離収率 90 %)。



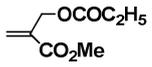
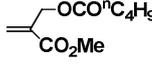
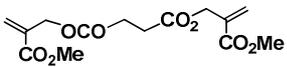
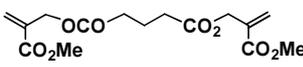
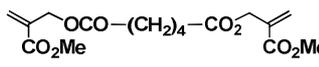
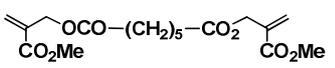
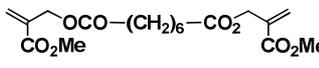
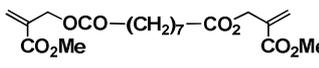
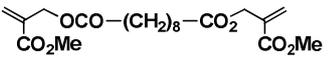
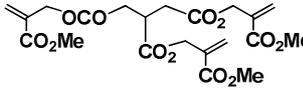
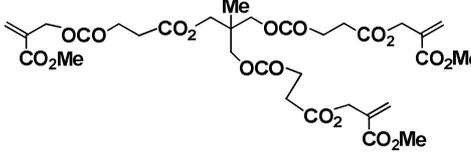
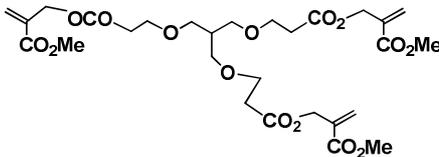
(6) α -アシロキシメタクリレート架橋剤 (Y3) の合成

三口フラスコに α -ブロモメチルアクリル酸メチル 0.3 mol、3 官能カルボン酸体 (Y3b) 0.1 mol、アセトン 400 ml を入れ、室温で攪拌しトリエチルアミン 0.35 mol を添加した。室温で 3 時間攪拌し反応終了後、水 500 ml を加え、酢酸エチル 500 ml で抽出し、酢酸エチル相を 0.01 N 塩酸水溶液、飽和食塩水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧濃縮することで無色の液体を得た。この液体をシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=90/10) により分離精製し、減圧濃縮することで α -アシロキシメタクリレート 3 官能体 (Y3) を得た (無色粘調液体、単離収率 10 %)。



以上のようにして合成した α -アシロキシメタクリレート化合物の物性データ（分子量、HPLC純度、色、形状、融点）を以下に記載する。

Table 4-1. 合成した α -アシロキシメタクリレート化合物の物性

略号	化合物	分子量 (計算値)	HPLC ^a 純度(%)	性状	mp(°C)
Me2X		172.18	100.0	無色液体	—
Me4X		200.23	99.0	無色液体	—
X2		314.29	99.0	白色固体	106.0-107.0
X3		328.31	100.0	白色固体	70.5-71.0
X4		342.34	98.0	白色固体	74.4-75.5
X5		356.37	98.7	白色固体	66.2-67.0
X6		370.39	100.0	白色固体	70.6-72.0
X7		384.42	98.9	白色固体	67.6-68.9
X8		398.45	99.3	白色固体	72.9-74.0
Y1		470.42	99.0	白色固体	61.1-62.0
Y2		714.67	99.6	白色固体	37.3-38.0
Y3		616.61	98.5	無色粘調液体	—

^a HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 90/10~50/50、2 ml/min

4-2-3. 測定及び評価

(1) 分析装置

構造同定には、¹H NMR (バリアン社製 Gemini300) を使用した。分離精製&純度分析には HPLC * (ウォーターズ社製 Model Waters600) を使用した。モノマー反応速度解析には GC (島津製作所社製 GC-9A) 及び GPC (東ソー社製 HLC-8020) を使用した。分子軌道 (MO) 計算には Cache (富士通社製) MOPAC PM3 UHF 法を使用した。

* 逆相系液体クロマトグラフィー (HPLC) により、下記の条件下で純度を測定した。

[測定条件]

- ・ カラム : NOVA-PAC C-18 (逆相カラム)、8 mm×10 cm
- ・ 溶離液 : アセトニトリル/緩衝液=90/10 ~ 50/50 (体積比)
- ・ 緩衝液 : リン酸/トリエチルアミン/イオン交換水=1/1/100 (体積比)
- ・ 流量 : 2 ml/min
- ・ 検出 : UV 254 nm 及び RI

(2) 溶液系での重合性評価

評価する重合性化合物 (0.39 mol/L)、アゾ系熱重合開始剤 (和光純薬社製 V-65、0.01 mol/L)、内部標準物質 : 酢酸ヘキシル (0.39 mol/L) を含有する 1-メトキシ-2-プロパノール溶液を作製し、65 °C に加熱した。反応液を 15 分間隔で抜き取り、GPC を使用して生成ポリマー分子量を測定**し、GC を使用して反応消失したモノマー量を測定***した。GC の結果を擬一次プロットにより解析し、全重合反応速度 R_p を算出した。

** ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により、下記の条件下でポリスチレン標準にて重量平均分子量を測定した。

[測定条件]

- ・ GPC : 東ソー製 HLC-8020
- ・ カラム : GMHXL、G4000HXL、G3000HXL、G2000HXL (4 本)
- ・ 溶離液 : THF (1 ml/min ; 40 °C)
- ・ 検出 : UV 254 nm 及び RI

*** ガスクロマトグラフィー (GC) により、下記の条件下で酢酸ヘキシル内部標準にて反応消失したモノマー量を測定した。

[測定条件]

- ・ GC : 島津製作所社製 GC-9A
- ・ カラム : SE-30
- ・ インジェクション温度 : 280 °C
- ・ 検出温度 : 100-150 °C

(3) 評価用版材の作製 (Fig. 4-6、Fig. 4-7)

①UV 露光用：親水化処理されたアルミニウム支持体上に、チタノセン開始剤、評価する重合性架橋剤、アルカリ可溶性ポリマー（アリルメタクリレート／メタクリル酸＝80／20 共重合体、重量平均分子量 4.3 万）、顔料からなる光重合性感光層を設けたモデル版材を作製した。

②532 nm FD-YAG レーザー露光用：上記モデル版材に対し、レーザー光源対応のためのアミノクマリン系増感色素を添加した版材を作製した。

③405 nm 半導体レーザー露光用：上記モデル版材に対し、レーザー光源対応のためのアミノスチリル系色素を添加した版材を作製した。

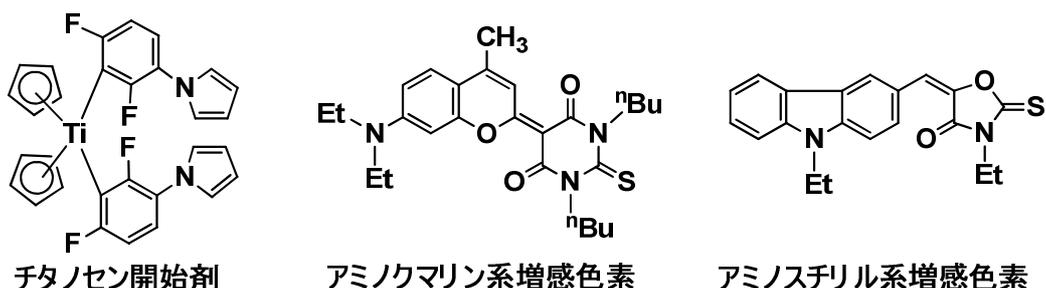
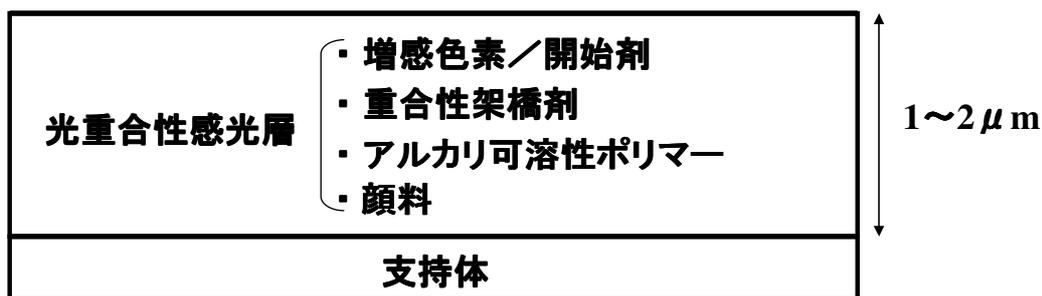


Fig. 4-6 開始剤と増感色素の分子構造



[光重合性感光層組成の例] UV 露光用*、及び 532 nm レーザー用

(・増感色素：	2.0 wt%) *
・チタノセン開始剤：	5.0 wt%
・重合性架橋剤：	30.0 wt%
・アルカリ可溶性ポリマー：	56.0 wt%
・顔料：	7.0 wt%

* UV 露光用には増感色素を添加しない。

[光重合性感光層組成の例] 405nm レーザー用

・増感色素：	3.5 wt%
・チタノセン開始剤：	1.5 wt%
・重合性架橋剤：	35.0 wt%
・アルカリ可溶性ポリマー：	53.0 wt%
・顔料：	7.0 wt%

Fig. 4-7 版材の感光層構成

(4) 塗膜系での重合性（不溶化率）評価

上記(3) -①で作製した UV 露光用モデル版材に対し、アイロータリープリンター（EYE GRAPHICS 社製 RP311、水銀ランプ使用）にて、波長 405 nm の光が版面で光量 5.0 mJ/cm² となるように調整し面露光した。露光後に 120 °C で 20 秒間加熱し、続いて、2-メトキシプロパノール/アセトン=1：1 の混合液にて 2 時間浸漬し乾燥した。

露光前後の重量変化を百分率で表し不溶化率とした（露光硬化で感光層が完全に残存すると 100 %となる）。尚、露光後の放置時間に対する重合反応の影響を排除する目的（測定精度のばらつき抑制）で、露光後に加熱した。

また、酸素濃度の違いによる重合阻害の大きさを見積もるため、真空度を変えて同様にして重合性を評価した。

(5) レーザー感度評価 (Fig. 4-8)

上記(3) -①で作製した 532 nm FD-YAG レーザー露光用版材を使用し、FD-YAG レーザー搭載の露光機 Platejet4 (CSI 社製) にて、2540 dpi、175 lpi、1.50 mJ/cm² の条件で露光後、自動現像機 LP-850P II (富士フィルム社製、現像液 LP-D 使用) にて現像処理し、画像を形成した。得られた印刷版の画像形成感度を調べた。

上記(3) -②で作製した 405nm 半導体レーザー露光用版材を使用し、InGaN 系半導体レーザー搭載の露光機 Luxel Platesetter V-9600 (富士フィルム社製) にて、2540 dpi、175 lpi、0.25 mJ/cm² の条件で露光後、自動現像機 LP-850P II (富士フィルム社製、現像液 DV-2 使用) にて現像処理し、画像を形成した。得られた印刷版の画像形成感度を調べた。

また、上記評価用版材を室温で 3 日間放置し、同様にして感度を算出した。放置する前の版材と放置後の版材の感度変化がないものが保存安定性良好な版材である。

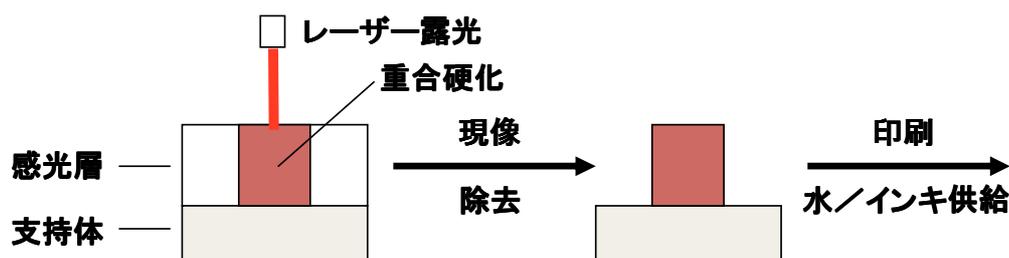


Fig. 4-8 製版工程（画像形成）

第3節 結果と考察

4-3-1. 高感度光重合性組成物における重合系の機能と高感度化

- α -アシロキシメタクリレート多官能体（重合性架橋剤）の構造と機能-

4-3-1-1. 酸素の影響を受けにくい重合性化合物の探索

酸素との反応性が低い新たな重合性化合物（或いは重合性基）を探索するため、アクリレート類似の構造を有する化合物に対し、各反応過程の起こりやすさ（生成エンタルピー ΔH ；Fig. 4-9に記載）をMO計算（MOPAC, AM1, UHF法）により見積もった（Table 4-2）。

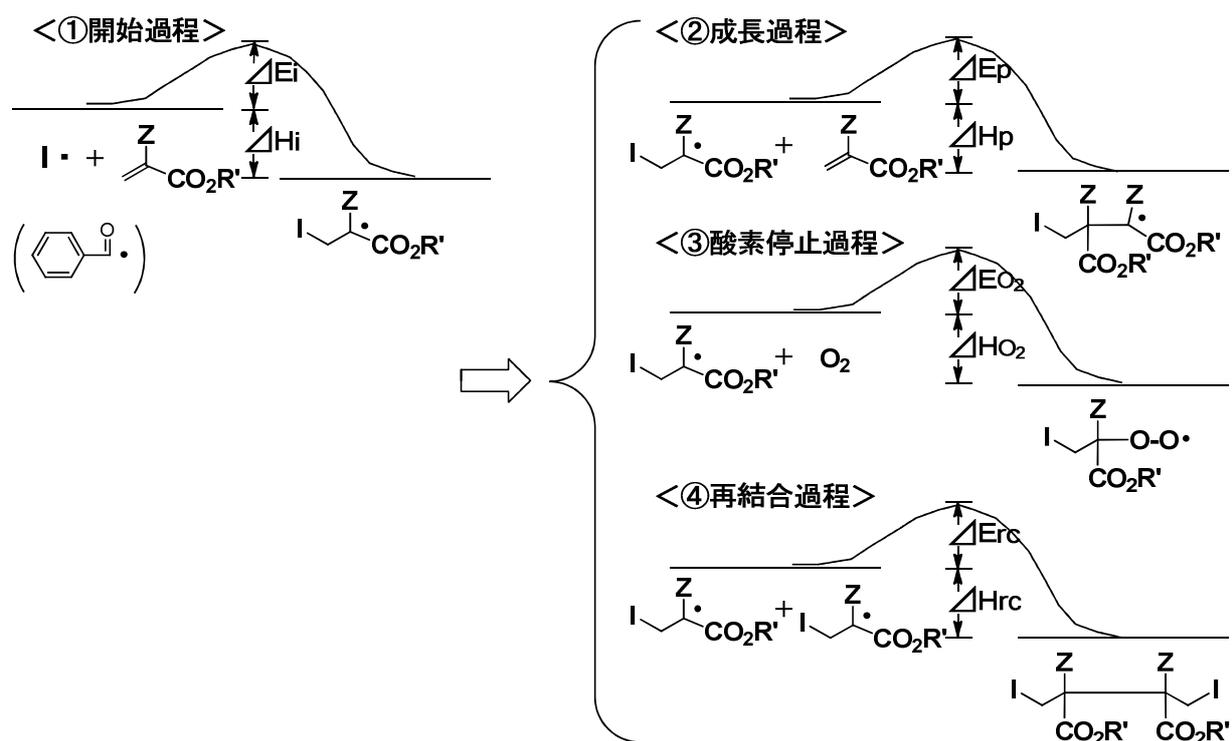


Fig. 4-9 重合における各反応過程（MO計算用モデル）

Table 4-2. 各反応過程の生成エンタルピー

Z = ^a	生成エンタルピー ^o -(kcal/mol)			
	ΔHi	ΔHp	ΔHo_2	ΔHrc
CH ₂ OCOMe	-21.6	-12.5	-0.8	-16.6
CH ₂ OCOPh	-21.8	-12.5	-0.8	-20.3
CH ₂ OH	-13.8	-24.6	-11.1	-34.5
CH ₂ OMe	-13.0	-19.5	-9.6	-36.1
H	-21.1	-20.9	-8.2	-39.8
Me	-19.6	-16.0	-3.4	-20.5
^t Bu	-19.0	-0.9	+2.6	+28.5
CH ₂ CO ₂ Me	-21.4	-5.3	+1.0	-13.7

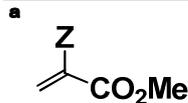


Table 4-2 より、アクリレート (Z=H) やメタクリレート (Z=Me) は、重合成長しやすい (ΔHp が負に大) が、再結合停止が起こりやすく (ΔHrc が負に大)、また、酸素の重合阻害も受けやすい (ΔHo_2 が負) ことが分かった。

尚、イタコネート (Z=CH₂CO₂Me) は重合性に乏しく、tert-ブチルアクリレート (Z=^tBu) ⁸⁾ は重合しないことが知られており、計算結果の妥当性が確認できる。

一方、メタクリレートに近い重合成長のしやすさで、かつ再結合停止が起こりにくいことが報告されている α -アシロキシメタクリレート (Z=CH₂OCOMe) ⁷⁾ もまた、計算結果の妥当性を支持する。さらに、 α -アシロキシメタクリレートの計算結果からは、新たに、酸素の重合阻害が起こりにくいことが示唆された。

この結果は、 α 位にアシロキシ基を置換したことによる電子的要因と立体的要因によるものと推測される。即ち、アシロキシ基の電子吸引効果によりラジカル成長末端の重合性化合物への付加が有利となり、メタクリレートに近い重合成長のしやすさとなる。また、アシロキシ基の立体障害により、ラジカル成長末端どうしの結合による停止は起こりにくくなる。停止反応が起こりにくいことは、さらに重合成長反応を有利にする。

一方、アシロキシ基は、付加する酸素分子に対して立体的な障害や電子的な反発として作用し、ラジカル成長末端と酸素との付加物を不安定化させる。このことが、アクリレートやメタクリレートよりも酸素との反応を起こしにくくする要因であると考えられる (Fig. 4-10)。

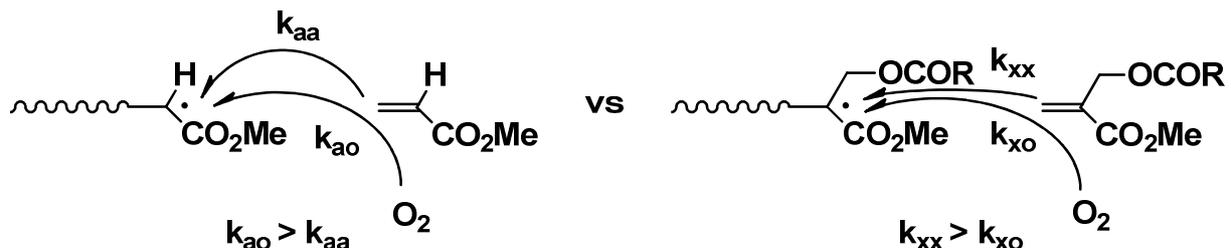


Fig. 4-10 重合性基の構造による酸素の付加反応性の違い
(左: アクリレート、右: α -アシロキシメタクリレート)

4-3-1-2. α -アシロキシメタクリレートの重合性 (溶液系)

上述の計算結果を実系で確認するため、2種の α -アシロキシメタクリレートを合成し、重合速度 R_p と生成する高分子の数平均分子量 M_n を調べた (Table 4-3)。

Table 4-3. α -アシロキシメタクリレートの重合性

	BuA	BuMA	Me2X	Me4X
重合速度 R_p (mol/L/s) ^a	4.9×10^{-5}	3.5×10^{-5}	3.7×10^{-5}	3.2×10^{-5}
数平均分子量 M_n ^b	3.6×10^3	7.1×10^3	4.3×10^3	4.1×10^3

^a GC分析、擬一次プロットにより初期速度を算出

^b GPC分析 (THF、RI検出、スチレン換算)

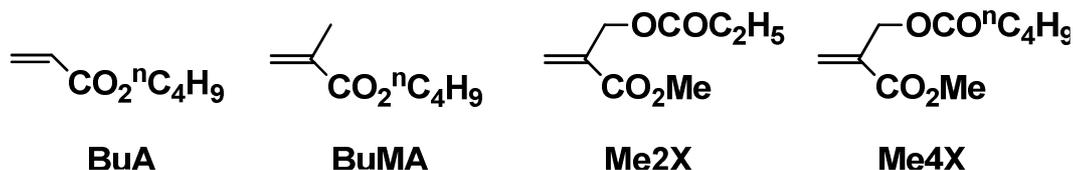


Table 4-3 より、溶液系では、 α -アシロキシメタクリレート化合物 (Me2X、Me4X) は、アクリレート (BuA) やメタクリレート (BuMA) に近い重合性 (重合速度 R_p と生成する高分子の数平均分子量 M_n) を有することが分かった。

即ち、 α -アシロキシメタクリレートが、アクリレートなどと同様に重合性基として使用できることを確認できたので、次に、分子の運動性 (ラジカル移動度) が低下し、酸素による重合阻害の大きさを評価できる塗膜系にて検討した。

4-3-1-3. α -アシロキシメタクリレート多官能体の重合性 (塗膜系)

塗膜系の重合硬化挙動 (不溶化率) 測定のため、 α -アシロキシメタクリレート重合性基を1分子内に多数有する多官能体 (重合性架橋剤) の構造へと設計変更した。

具体的には、2官能体 (重合性基を2個有する化合物 X2、X3) と3官能体 (重合性基を3個有する化合物 Y1、Y2) を合成し、汎用的なアクリレート4官能体 (PETA) との比較により重合性を評価した (Fig. 4-11)。

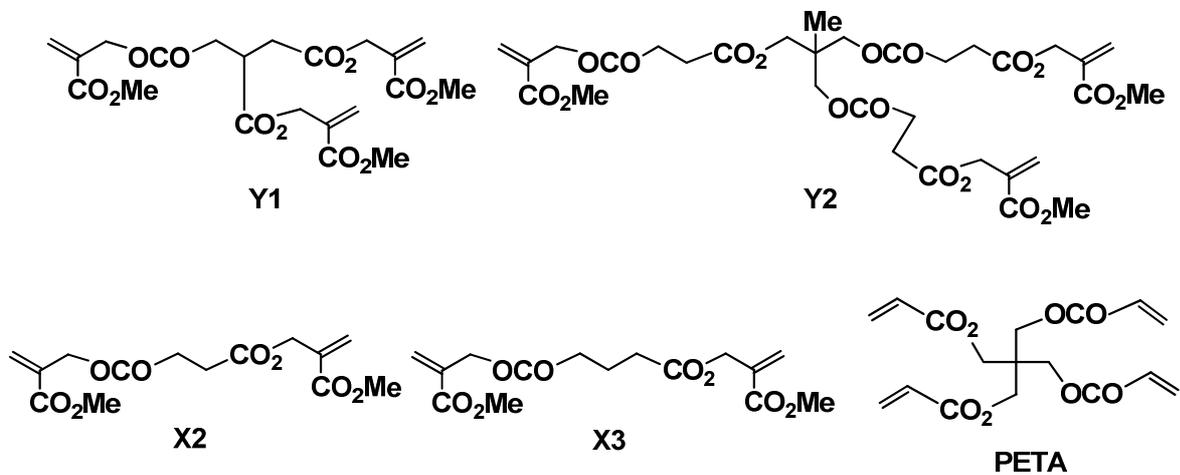


Fig. 4-11 α -アシロキシメタクリレート架橋剤の重合性

Fig. 4-11 より、どの重合性架橋剤も高真空から大気圧に酸素量を増やすことで、重合度は低下するが、2官能体 X3 は大気圧でも不溶化し、酸素による重合阻害を受けにくいことが分かった。

一方、2官能体 X2 及び3官能体 Y1、Y2 では、そのような酸素の重合阻害抑制の効果は見られなかった。

ここで、重合性基間の連結鎖の構造について考える。連結鎖上の分岐構造（エステル構造や3級及び4級炭素構造）は、分子の運動性を低下し、ラジカル末端と重合性基の接近を妨げ、重合成長を阻害することが考えられる。そこで、重合性基間のエステル等運動性の低い構造までの連結鎖長（-CH₂-連結）に着目すると、**X2**では炭素2個分、**Y1**では炭素1個分、**Y2**では炭素2個分であり、**X3**は炭素3個分である。すなわち、連結鎖の柔軟性に由来する重合性基の運動性低下により重合成長が遅くなり、酸素の影響を受けやすくなったものとする。

検証のため、2官能体において、重合性基間の連結鎖長を変更したものを合成し、その影響を評価した（Fig. 4-12）。

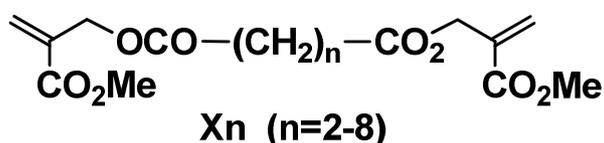
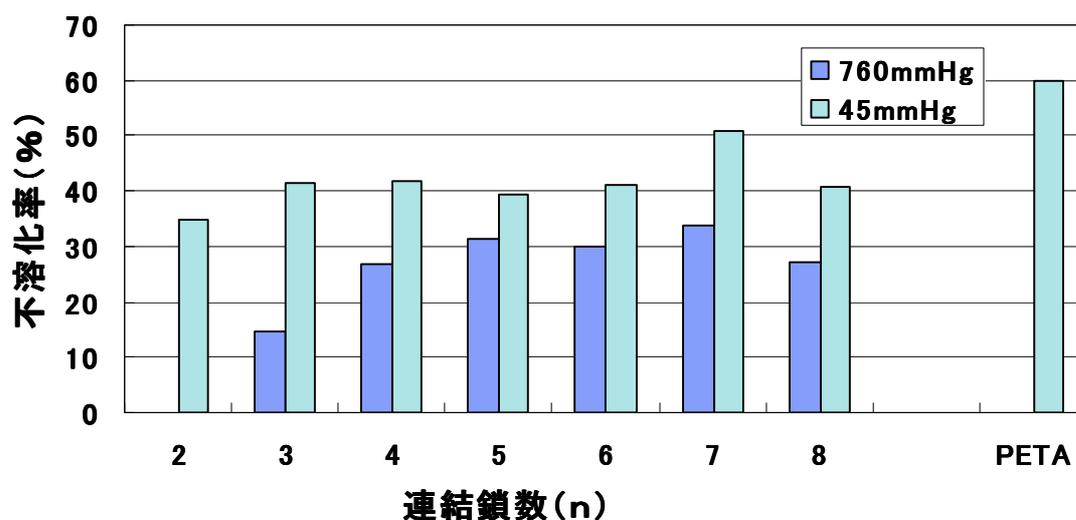


Fig. 4-12 2官能体架橋剤の連結鎖長の影響

Fig. 4-12より、連結鎖数 $n=7$ (**X7**) までは酸素下での重合性は増加し、連結鎖数 $n=8$ (**X8**) で低下する傾向が認められた。

連結鎖が短い $n=2-4$ (**X2-X4**) では、分子内の重合性基間が近くに位置し、重合性基の運動性の低下によりラジカル末端と重合性基との反応が阻害され、分子サイズの小さな酸素との反応の方が有利となったものとする。また、連結鎖が長い $n=8$ (**X8**) では、1分子内に占める重合性基の割合が小さいため、塗膜内に存在する重合性基密度が減少し、重合よりも酸素との反応が優先したと推察する。

次に、3官能体 Y2 についても、連結鎖上の剛直なエステル基を運動性の高い-O-連結に変更し、重合性基の運動性向上を狙った3官能体 Y3 を合成し評価した (Fig. 4-13)。

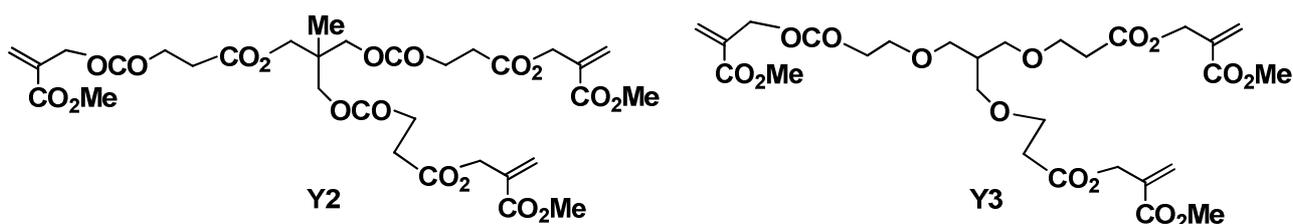
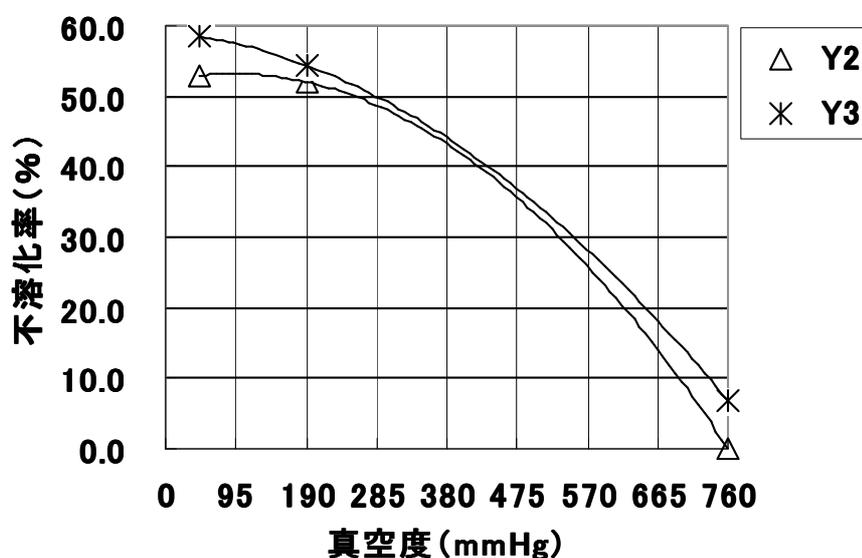


Fig. 4-13 α -アシロキシメタクリレート3官能架橋剤の重合性 (立体障害の効果)

Fig. 4-13 において、大気圧 760mmHg での不溶化率に着目すると、Y3 では、Y2 には見られなかった酸素による重合阻害を抑制する効果は弱いながらも見られた。

このことから、3官能体でも重合性基間連結鎖による影響があること、また、3官能体の場合には、連結鎖の影響だけでなく、そもそも分子サイズが大きく、分子の並進運動性が低いことも影響し、2官能体に比較して重合成長が遅くなり、酸素の影響をより受けやすくなったものと推察する。

[仮説] :

重合性基の共重合反応性の違いから、 α -アシロキシメタクリレート成長末端ラジカルからアクリレートへの反応は遅く、アクリレート成長末端ラジカルから α -アシロキシメタクリレートへの反応は速い。その結果、酸素の影響を受けにくい α -アシロキシメタクリレート成長末端ラジカルの反応性が律速となる (Fig. 4-15)。

すなわち、アクリレートのみの系では、酸素の重合阻害を受け重合が進まないのに対し、アクリレートと α -アシロキシメタクリレートを混合すると、 α -アシロキシメタクリレート成長末端ラジカルが生成しやすく、酸素との反応性を抑えながら重合が進行する。

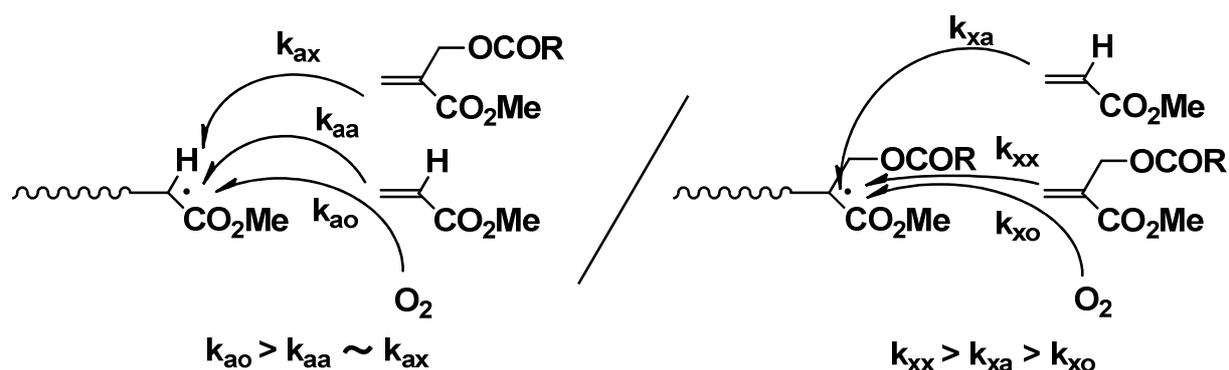


Fig. 4-15 ラジカル末端に対する反応性の違い (図中、 k は各種反応速度定数を表す)

このような各重合性架橋剤における重合成長反応と酸素との反応の競争をより詳細に見るために、測定精度向上のために実施していた露光後の加熱処理を無くし、放置時間による不溶化率の違いについて調べた (Fig. 4-16)。

その意図は、加熱を無くすことで、重合性基の運動性が低くなり、ラジカル末端と酸素との反応、及びラジカル末端と重合性基との反応の速度差が大きくなるとの想定である。

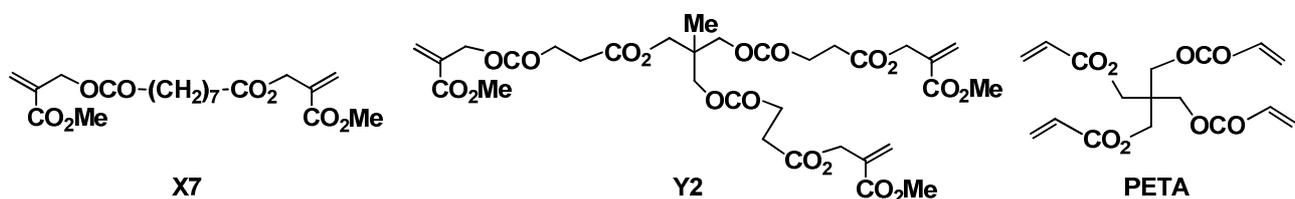
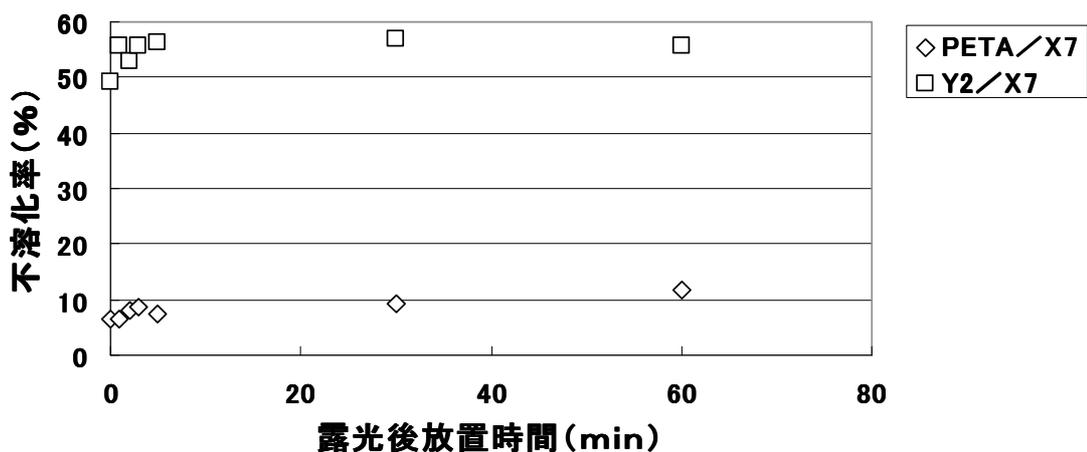


Fig. 4-16 架橋剤混合による重合性（後加熱なし）

Fig. 4-16 より、 α -アシロキシメタクリレートのみ混合系 (Y2/X7) では、加熱なしでも、初期から十分な不溶化率であるのに対し、アクリレートとの混合系 (PETA/X7) においては、重合（不溶化率）の進行が遅く、加熱なしでは、酸素の影響を大きく受けることが分かった。

即ち、アクリレートとの混合系では、重合を進めるために加熱が必要であることを示しており、この結果は、上述の仮説や加熱時の想定を支持するものであると考える。

4-3-1-5. レーザー露光システムによる実評価

上記で見出した新規の α -アシロキシメタクリレート架橋剤の混合系 (Y2/X7) を使用した酸素遮断層のない版材について、実際に 532 nm FD-YAG レーザー露光および 405 nm 半導体 LD レーザーによる画像形成感度を評価した。

結果は、532 nm FD-YAG レーザー露光では、感度 0.22 mJ/cm² (従来アクリレート架橋剤: PETA 使用では画像形成不可) であり、保存安定性も良好である。

また、405 nm 半導体 LD レーザー露光では、感度 0.13 mJ/cm² (従来アクリレート架橋剤: PETA 使用では画像形成不可) であり、保存安定性も良好である。

この結果は、 α -アシロキシメタクリレート架橋剤は、レーザー露光による版材（酸素遮断層不要）として使用した場合には、酸素による重合阻害を低減し、実質的に高感度化することを示している。

第4節 結論

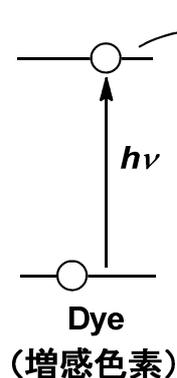
酸素の重合阻害を低減する新規の α -アシロキシメタクリレート多官能体（重合性架橋剤）を見出した。特に、 α -アシロキシメタクリレート基間の連結鎖における分岐構造までの距離が一定長以上の場合、酸素による重合阻害を抑制する効果が顕著となり、その効果は、 α -アシロキシメタクリレート多官能体 **X7 ; bis(2-(methoxycarbonyl)allyl)nonanedioate** で最大化した。このことは、重合成長反応が酸素による重合停止や再結合停止に対し生成エンタルピー的に有利であるためと推察した (Fig. 4-17)。

また、この重合性架橋剤を使用することで、従来のアクリレート多官能体（重合性架橋剤）では困難な酸素遮断層のない版材を実現できた。

また、酸素遮断不要な感光層ができる利点は、印刷版材だけに留まらない、光重合性組成物としての硬化プロセスが酸素に弱いという原理に対し、新たな突破口を示す結果である。

即ち、従来の真空プロセスが必要であった製品全般に展開可能であり、今後も様々な光重合性組成物を利用した産業分野へ応用が広がることが期待できる。

<(ラジカル)開始系>



<重合硬化系>

(重合性化合物)

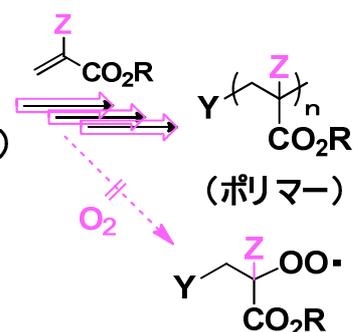


Fig. 4-17 新規 α -アシロキシメタクリレート化合物による酸素の重合阻害低減

[参考文献]

- 1) 近藤俊一, 富士フィルム研究報告, No.43, 27 (1998).
- 2) T. Förster, *Ann. Physik*, **2**, 55 (1948).
- 3) D. C. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 (1983).
- 4) J. P. Fouassier, "*Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring*", Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, (1995).
- 5) S. Jockusch, N. J. Turo, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3921 (1999).
- 6) C. Decker, F. Morel, S. Jönsson, S. Clark, C. Hoyle, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1005 (1999).
- 7) a) B. Yamada, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1837 (1991).
b) D. Avci, L. J. Mathias, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2937 (1994).
c) D. Avci, L. J. Mathias, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 3191 (1996).
- 8) B. Giese, S. Lachhein, *Angew. Chem.*, **93**, 1016 (1981).

第5章 830 nm 半導体レーザー対応光重合開始系における 感度・安定性を両立するオニウム塩開始剤の構造と機能^[A5]

第1節 緒言

5-1-1. シアニン色素併用ラジカル発生系における開始剤の保存安定化 — トリアルコキシ置換ヨードニウム塩開始剤 —

赤外線レーザーでは、可視レーザーとは異なる大きな2つの特徴（利点と課題）がある。

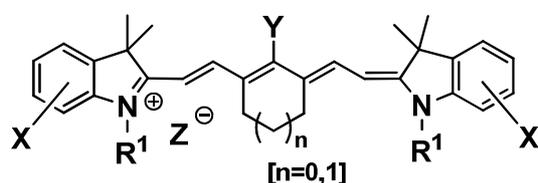
第1に、赤外線レーザーは出力が数十Wと高く、可視レーザーの増感機構として一般的な電子移動またはエネルギー移動による開始剤の分解だけでなく、赤外増感色素から発生する熱そのものも利用できる利点がある。しかし、赤外増感色素は、可視光増感色素に比較し、励起エネルギーが小さく、開始系が熱的に不安定となる傾向があるので、熱安定性の良い開始系を見出すことが重要課題である。

第2に、可視レーザーでは、暗室もしくはオレンジ灯などの環境下でしか取り扱えなかった感材が、可視域に吸収がなく、赤外域に吸収がある開始系を設計することで、明室（蛍光灯またはUVカット蛍光灯）での取り扱いが可能となる利点がある。即ち、増感色素や開始剤の可視光吸収低減の設計が重要課題となる。

このことから、CTPシステムとしては、安価・高生産性を訴求点とする可視光レーザーを利用したシステムと明室取り扱い・高画質を訴求点とする赤外線レーザーを利用した2つのシステムが考えられる¹⁾。そして、赤外線レーザーに対応する版材としては、赤外線波長適合性、熱安定性（保存安定性）、可視光安定性（明室可）の3点の付与が必要である。

我々は、赤外線レーザーとして半導体レーザー（光源波長830 nm、必要光量150 mJ/cm²）の利用を目的に、光重合性版材に有用なラジカル発生系（赤外増感色素／開始剤）を探索した。

ラジカル発生が期待できる開始剤として、第2-4章で使用したトリアジン開始剤、チタノセン開始剤、光だけでなく熱分解も期待できるオニウム塩（ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩）²⁾、ポリマー合成に使用する熱分解性のアゾ化合物などに着眼し、これらの開始剤と併用する赤外線レーザーによる長波分光増感可能でかつ可視光吸収のない色素を探索した。その結果、単体の熱安定性の高い色素として、以下に示すシアニン色素を見出した（Fig. 5-1）。



シアニン増感色素

Fig. 5-1 可視光透明性に優れ熱安定性の良い赤外線吸収色素

次に、このシアニン増感色素に対し、適合する高感度な開始剤を探索した結果、ヨードニウム塩開始剤が高感度であることを見出した。しかし、既存のヨードニウム塩開始剤は、ヨードニウム塩単体の熱安定性と感度が原理的なトレードオフとなっており、熱安定性向上（版材での保存安定性付与）が大きな課題であった。

我々は、この課題を解決する新規の熱安定なトリアルコキシ置換ヨードニウム塩を見出し、シアニン増感色素との組み合わせにより新たなラジカル発生系を構築した。

そして、この新規の赤外線レーザー対応の開始系を利用した CTP 用版材では、赤外波長適合性、熱安定性、可視光安定性の3点が鼎立し、赤外線レーザー対応の CTP 用版材としての基本性能を満足することに成功した。

5-1-2. シアニン色素併用酸発生系における開始剤の可視光安定化 —トリアルコキシ置換ジアゾニウム塩開始剤—

一方、赤外線レーザーとして半導体レーザー（光源波長 830 nm、必要光量 150 mJ/cm²）の利用を目的に、上述のラジカル重合型版材とは異なり、酸素の影響を受けない酸硬化型版材の可能性についても検討した。酸硬化型版材について、簡単にその特徴を述べる。

酸硬化型版材では、酸発生系をフェノール樹脂／メチロール架橋剤のような酸縮合系と併用することで画像を形成する（Fig. 5-2）。即ち、露光により酸を発生させ、その酸を触媒として脱水縮合反応により露光部を硬化する方法である。但し、この系では、酸素の影響を受けない（実用上は酸素遮断層が不要であり現像処理廃液負荷が低い）、そのかわりに脱水縮合反応促進のために加熱（オープン）を必要とする特徴がある。

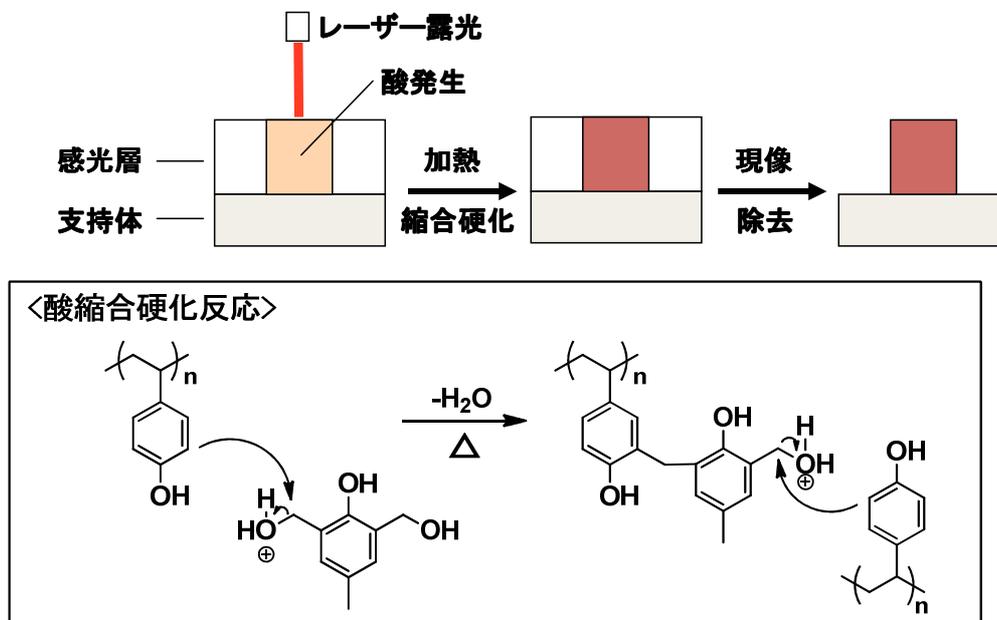
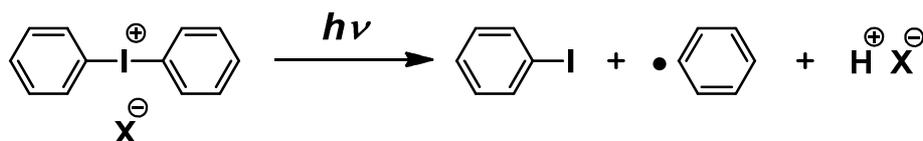


Fig. 5-2 酸硬化型版材と画像形成（酸縮合反応）

我々は、酸硬化型版材に適用する赤外線レーザー対応の酸発生系（赤外増感色素／開始剤）を探索した。

酸発生が期待できる開始剤としては、オニウム塩（ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩）²⁾ が知られており、これらに着眼した。

オニウム塩は、**第1章**でも述べたようにラジカルと酸の両方を発生できる特異的な化合物である。**Scheme 5-1** にヨードニウム塩の光分解反応について記載したが、他のオニウム塩でも同様の機構でラジカル及び酸を発生する。



Scheme 5-1 ヨードニウム塩の光分解によるラジカル及び酸発生

そこで、オニウム塩を中心に赤外色素による長波分光増感可能な組み合わせを探索した。

具体的には、増感色素として、可視域に吸収が少なく赤外域に吸収を持つシアニン、フタロシアニン、スクアリウムなど、公知の色素を選択し、開始剤として、酸とラジカル両方を発生可能なジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩など、公知の化合物を中心に検討した。

その結果、シアニン増感色素とジアゾニウム塩開始剤の組み合わせが高感度であることを見出した。しかし、既存のジアゾニウム塩開始剤では、可視光安定性が不足しており、その向上が課題であった。我々は、この課題を解決する新規の可視光安定なトリアルコキシ置換ジアゾニウム塩を見出し、シアニン増感色素との組み合わせにより新たな酸発生系を構築した。

そして、この開始系を利用した CTP 用版材もまた、赤外波長適合性、熱安定性、可視光安定性の3点が鼎立し、赤外線レーザー対応の CTP 用版材としての基本性能を満足することに成功した。

但し、酸硬化型版材の場合、脱水縮合反応を利用している性質上、露光後にヒーターによる加熱が必要である点が、ラジカル硬化型版材に比較して、不利な点であるが、一方で、フェノール樹脂の架橋硬化により、実用上は印刷耐久性が非常に高いという利点がある。

以下、**5-1-1**：トリアルコキシ置換ヨードニウム塩ラジカル開始剤、及び、**5-1-2**：トリアルコキシ置換ジアゾニウム塩酸開始剤についての研究を順に詳述する。

第2節 実験 —合成及び測定—

5-2-1. 材料

素材の合成に使用した試薬、溶剤類は東京化成製、和光純薬工業製、アルドリッチ社製の市販品を使用した。特に、ラジカル発生系の版材評価に使用した重合性架橋剤（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）は新中村化学社製、酸素遮断層に用いたポリビニルアルコール（重合度 1000-2000、けん化度 95-99 mol%）はクラレ社製、親水化処理されたアルミ支持体は富士フィルム社製のもの入手し使用した。

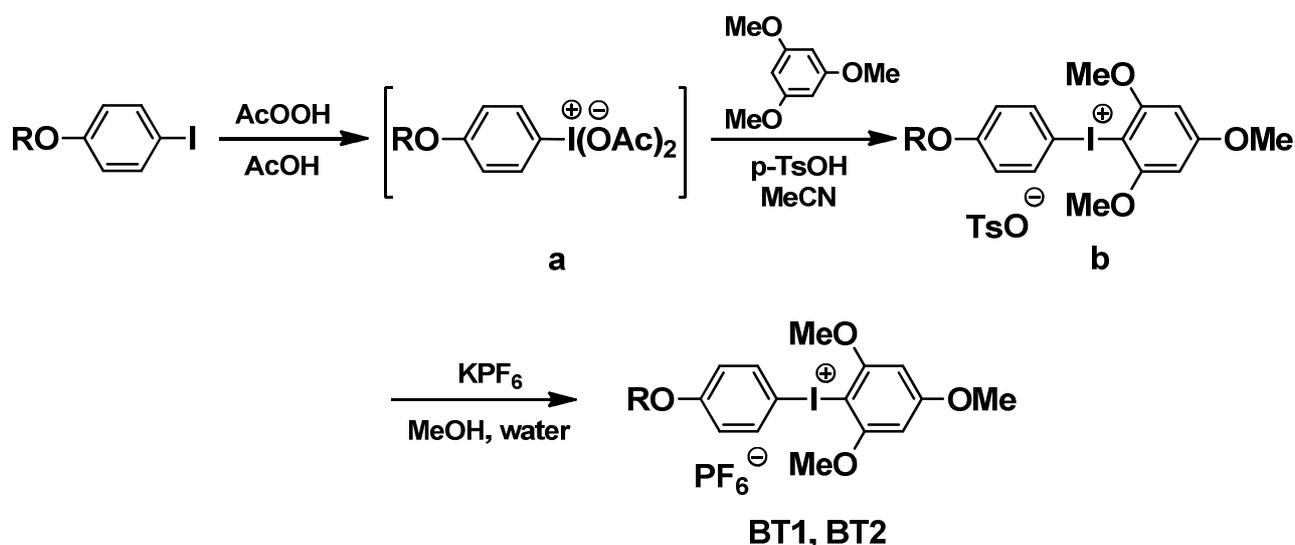
また、酸発生系の版材評価に使用したフェノール樹脂：ポリヒドロキシスチレン（PHS）は、丸善石油化学社製（Lyncur-MS4P）、酸架橋剤（2, 6-ジメチロール-*p*-クレゾール）は本州化学工業社製）を入手し使用した。その他の材料は、以下により合成し使用した。

5-2-2. 合成

5-2-2-1. トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩（BT1、BT2）の合成

（1）トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩の一般的な合成例

トリアルコキシ置換ヨードニウム塩（BT1、BT2）は、Scheme 5-2 に従い合成した。



Scheme 5-2 トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩の合成

Scheme 5-2 の説明 [トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩（BT1、BT2）の合成に使用]

原料である *p*-アルコキシヨードベンゼンを過酢酸でヨードベンゼンジアセテート中間体 (a) へと変換し、1, 3, 5-トリメトキシベンゼンと反応させることで、トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩のトシル塩 (b) (単離可能) へと変換した。最後に、ヘキサフルオロリンカリウムで塩交換することで、目的のトリアルコキシ基置換ヨードニウム塩 (BT1、BT2) を得た。

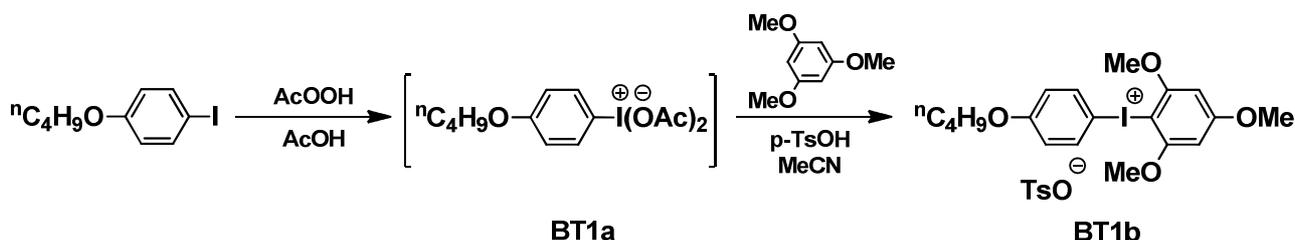
以下、代表的なトリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT1、BT、BB) の合成について、具体的に記載する (BT1、BT、BB に関しては、構造同定のための $^1\text{H NMR}$ を例示)。

[Scheme 5-2 によるトリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT1) の合成]

(2) トリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT1b) の合成

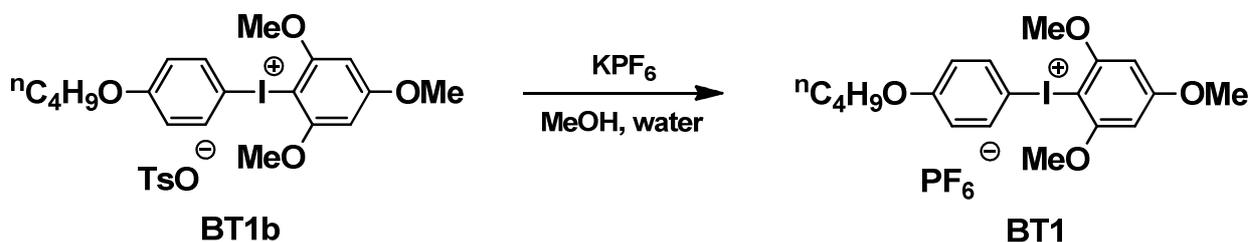
三口フラスコに *p*-ブトキシヨードベンゼン 0.05 mol、酢酸 200 ml を入れ、氷冷下で攪拌しながら、38 % 過酢酸 0.12 mol の酢酸溶液を 1 時間かけて滴下し、室温で 12 時間攪拌した (中間体 BT1a の系中での生成を $^1\text{H NMR}$ にて原料の消失により確認した)。

次に、反応液を氷冷下攪拌しながらアセトニトリル 200 ml を滴下し、1, 3, 5-トリメトキシベンゼン 0.05 mol を加えた。さらに、*p*-トルエンスルホン酸 0.05 mol をアセトニトリル 100 ml に溶解した溶液を反応液に 1 時間かけて滴下した。5 °C 以下で 2 時間攪拌し、反応液を氷水 1000 ml の入ったビーカーに投入し、ジクロロメタン 1000 ml で抽出した。ジクロロメタン相を亜硫酸ナトリウム 1.0 mol を溶解した水溶液 1000 ml で洗浄し、さらに水 1000 ml で 2 回洗浄した。続いて、溶媒量が 1/10 になるまで減圧濃縮し、酢酸エチル 200 ml を加え、再度濃縮し、冷蔵庫で一日放置することで結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、トリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT1b) を得た (白色固体、単離収率 45 %)。



(3) トリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT1) の合成

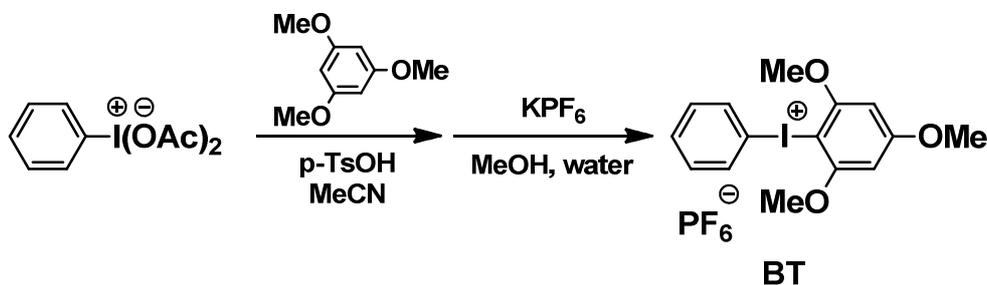
ビーカーにトリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT1b) 0.05 mol、メタノール 200 ml を入れ、さらに、ヘキサフルオロリン酸カリウム 0.30 mol を水 1000 ml に溶解した水溶液を添加し、氷冷下で 1 時間攪拌した。ジクロロメタン 1000 ml で抽出し、ジクロロメタン相を水 1000 ml で洗浄した。続いて、溶媒量が 1/10 になるまで減圧濃縮し、酢酸エチル 200 ml を加え、再度濃縮することで結晶が析出した。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、トリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT1) を得た (白色固体、単離収率 90 %) ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.77 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.78 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 6.15 (s, 2H), 3.90 (t, $J=7.1$ Hz, 2H), 3.89 (s, 6H), 3.85 (s, 3H), 1.77-1.71 (m, 2H), 1.48-1.41 (m, 2H), 0.95 (t, $J=7.2$ Hz, 3H)。



[その他のヨードニウム塩 (BT、BB) の合成]

(4) トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩 (BT) の合成

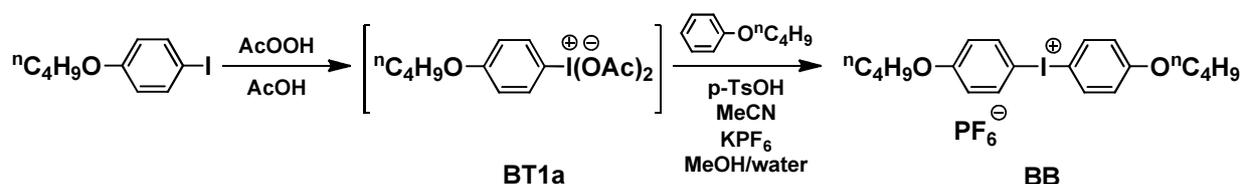
三口フラスコにヨードベンゼンジアセテート 0.04 mol、アセトニトリル 70 ml を入れ、氷冷下で攪拌し、1, 3, 5-トリメトキシベンゼン 0.04 mol、酢酸 1 ml を順に 5 °C 以下を保持するようにゆっくりと添加した。その後、*p*-トルエンスルホン酸 0.04 mol とアセトニトリル 30 ml とを混合した懸濁液を上記反応液に 30 分かけて滴下した。2 時間攪拌後、反応液を室温に戻し、クロロホルム 300 ml、ヘキサフルオロリン酸カリウム 0.20 mol、水 600 ml の入ったビーカーに投入した。1 時間攪拌し、クロロホルム相を分液ロートにより分離し、減圧濃縮すると結晶が析出した。乾燥することで、トリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BT) を得た (白色固体、単離収率 73 %) ; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7.89-7.85 (m, 2H), 7.50-7.42 (m, 1H), 7.35-7.27 (m, 2H), 6.71 (s, 2H), 3.87 (s, 9H)。



(5) ジアルコキシ基置換ヨードニウム塩 (BB) の合成

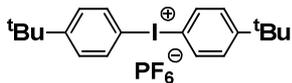
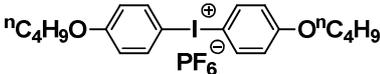
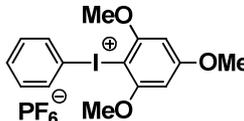
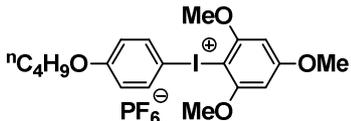
三口フラスコに *p*-ブトキシヨードベンゼン 0.05 mol、酢酸 200 ml を入れ、氷冷下で攪拌しながら、38 % 過酢酸 0.12 mol の酢酸溶液を 1 時間かけて滴下し、室温で 12 時間攪拌した (中間体 BT1a の系中での生成を ¹H NMR にて原料の消失により確認した)。

次に、反応液を氷冷下攪拌しながらアセトニトリル 200 ml を滴下し、ブトキシベンゼン 0.05 mol を加えた。さらに、*p*-トルエンスルホン酸 0.05 mol をアセトニトリル 100 ml に溶解した溶液を反応液に 1 時間かけて滴下した。5 °C 以下で 2 時間攪拌し、反応液を室温に戻し、ジクロロメタン 1000 ml、ヘキサフルオロリン酸カリウム 0.20 mol、水 1000 ml の入ったビーカーに投入した。1 時間攪拌し、ジクロロメタン相を亜硫酸ナトリウム 1.0 mol を溶解した水溶液 1000 ml で洗浄し、続いて水 1000 ml で 2 回洗浄した。続いて、溶媒量が 1/10 になるまで減圧濃縮し、酢酸エチル 200 ml を加え、再度濃縮し、0 °C で一日放置することで結晶を析出させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、トリアルコキシ置換ヨードニウム塩 (BB) を得た (白色固体、単離収率 53 %) ; ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ 8.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 4.00 (t, *J* = 6.4 Hz, 4H), 1.71-1.60 (m, 4H), 1.46-1.32 (m, 4H), 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H)。



以上のようにして合成したヨードニウム塩の物性（分子量、HPLC 純度、色、形状、分解温度）を以下に記載する（Table 5-1）。

Table 5-1. 合成したヨードニウム塩の物性

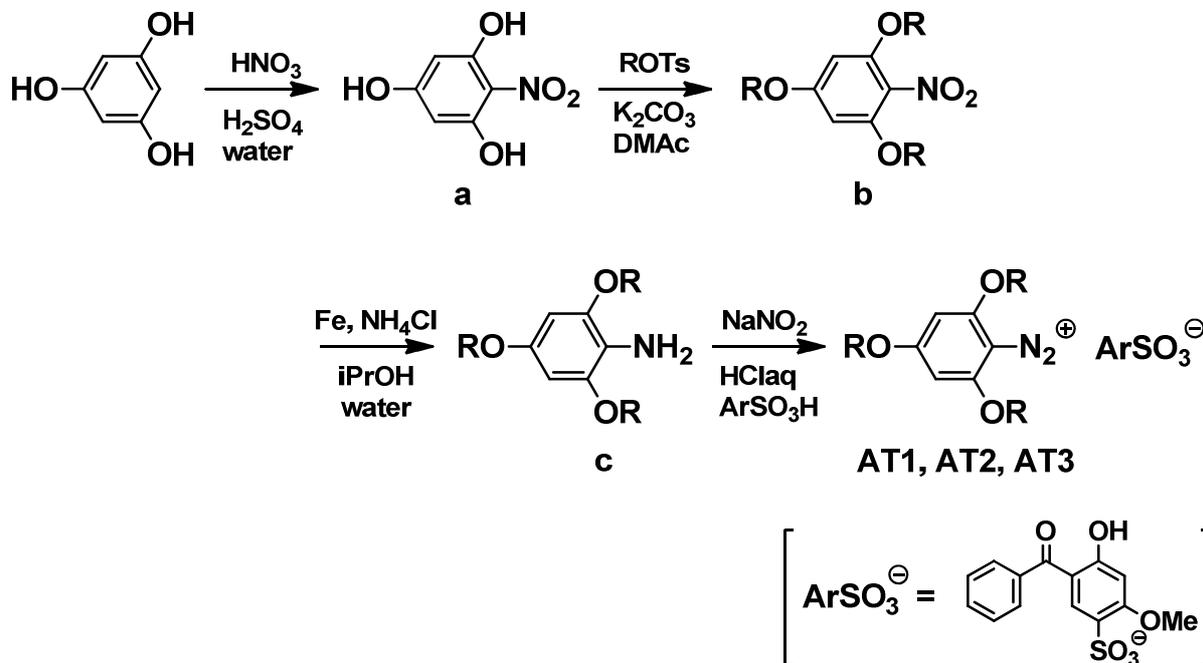
略号	化合物	分子量 (計算値)	HPLC ^a 純度 (%)	性状	dp (°C)
B		538.29	98.7	白色固体	160.0
BB		570.29	99.0	白色固体	163.0
BT		516.15	98.3	白色固体	121.0
BT1		588.26	99.1	白色固体	147.6
BT2		616.31	98.0	白色固体	139.5

^a HPLC分析: C-18逆相カラム、アセトニトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液 = 90/10~50/50、2 ml/min

5-2-2-2. トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1、AT2、AT3) の合成

(1) トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩の一般的な合成

トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1、AT2、AT3) は、Scheme 6-1 に従い合成した。



Scheme 5-3 トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩の合成

Scheme 5-3 の説明 [トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1、AT2、AT3) の合成に使用]

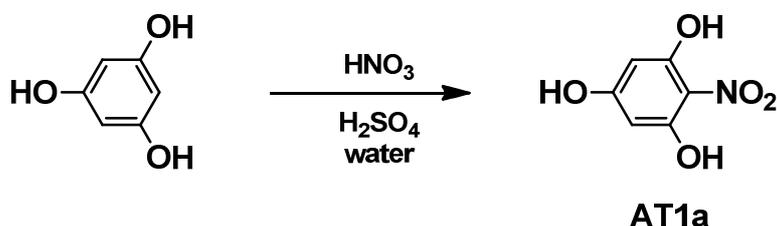
原料である 1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼンを硝酸でニトロ化し、ニトロ体 (a) を得た。次に、*p*-トルエンスルホン酸アルキルでエーテル化しエーテル体 (b) を得、さらに、還元鉄によりアミン体 (c) へと変換し、最後に、亜硝酸ナトリウムで酸化し、目的のトリアルコキシ置換ジアゾニウム塩 (AT1、AT2、AT3) を得た。

以下、代表的なトリアルコキシ置換ジアゾニウム塩 (AT1) の合成について、具体的に記載する (AT1 に関しては構造同定のための ¹H NMR を記載)。

[Scheme 5-3 によるトリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1) の合成]

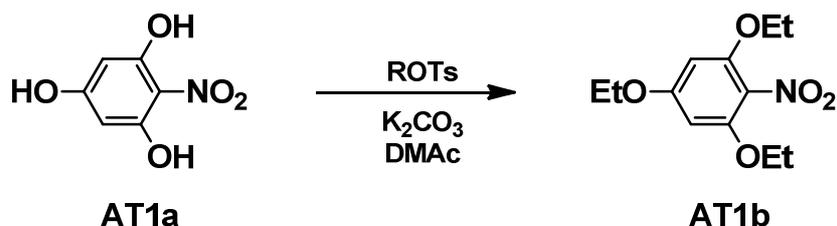
(2) ニトロ体 (AT1a) の合成

三口フラスコに1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン・2水和物 1.0 mol、希硫酸 (濃硫酸 300 ml + 水 300 ml) を加え氷冷下攪拌し、内温を 20 °C 以下に保持しながら硝酸-硫酸混合液 (69 %濃硝酸 2.0 mol + 濃硝酸 100 ml + 水 100 ml) を 20 分で滴下した。5 時間攪拌後、反応液を氷水 3500 ml の入ったビーカーへ投入し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌツチェにて結晶を濾取し、冷水 2000 ml で洗浄することで、ニトロ体 (AT1a) の wet 粗結晶を得た。続いて、wet 粗結晶をメタノール 50 ml、水 950 ml の入ったビーカーに投入し、室温で 2 時間攪拌後、ヌツチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、ニトロ体 (AT1a) を得た (淡黄色固体、単離収率 58 %)。



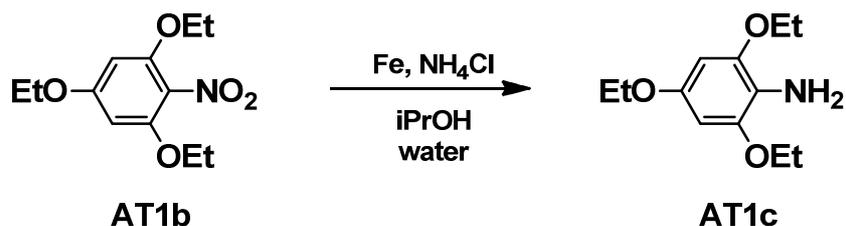
(3) エーテル体 (AT1b) の合成

三口フラスコにニトロ体 (AT1a) 1.0 mol、炭酸カリウム 3.0 mol、*N,N*-ジメチルアセトアミド 700 ml を入れ、80 °C に加熱攪拌しながらエチルトシレート 3.0 mol を 3 時間かけて滴下した。続いて 120 °C に昇温し 1 時間攪拌後、反応液を室温まで冷却し、水 6000 ml の入ったビーカーへ投入し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌツチェにて結晶を濾取し、水 3000 ml で洗浄し乾燥することで、エーテル体 (AT1b) を得た (淡黄色固体、単離収率 68 %)。



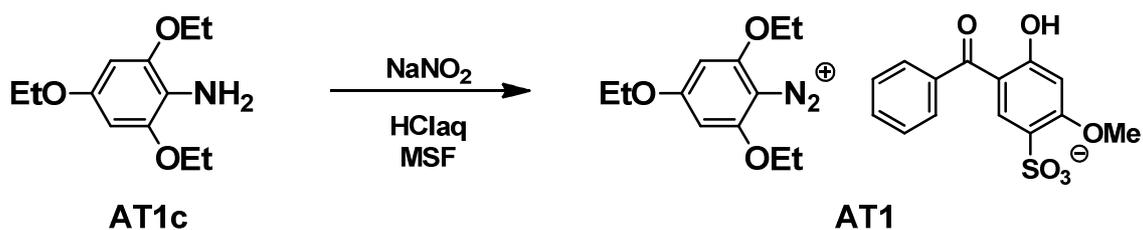
(4) アミン体 (AT1c) の合成

三口フラスコに、還元鉄 10 mol、塩化アンモニウム 2.0 mol、水 100 ml、イソプロピルアルコール 200 ml を入れ、80 °C に加熱攪拌しながらエーテル体 1.0 mol をイソプロピルアルコール 1000 ml に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。5 時間攪拌後、反応液をセライトの入ったヌッチェにて濾過し鉄を除去した。濾液に水 720 ml を加え、氷冷下で 2 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌッチェにて結晶を濾取し、水 1000 ml で洗浄し乾燥することで、アミン体 (AT1c) を得た (白色固体、単離収率 70 %)。



(5) トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1) の合成

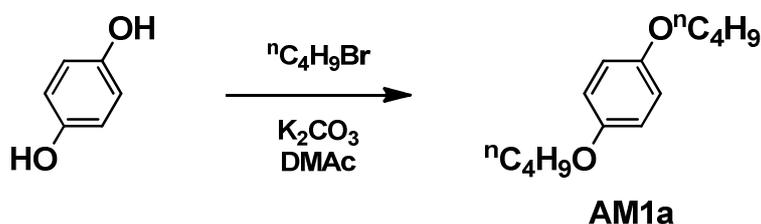
三口フラスコに、アミン体 1.0 mol、濃塩酸 300 ml、水 1500 ml を入れ、氷冷下攪拌しながら亜硝酸ナトリウム 1.5 mol を水 500 ml に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。2 時間攪拌後、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸・2水和物・10%イソプロピルアルコール含有 (MSF) 1.0 mol を添加し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌッチェにて結晶を濾取し、氷水 500 ml で洗浄し、乾燥することで、トリアルコキシ置換ジアゾニウム塩 (AT1) を得た (黄白色固体、単離収率 83 %) ; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) δ 12.28 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.66-7.53 (m, 5H), 6.66 (s, 2H), 6.57 (s, 1H), 4.37 (q, $J=6.8$ Hz, 4H), 4.31 (q, $J=6.8$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.30 (t, $J=6.8$ Hz, 9H).



[その他のジアゾニウム塩 (AM1) の合成]

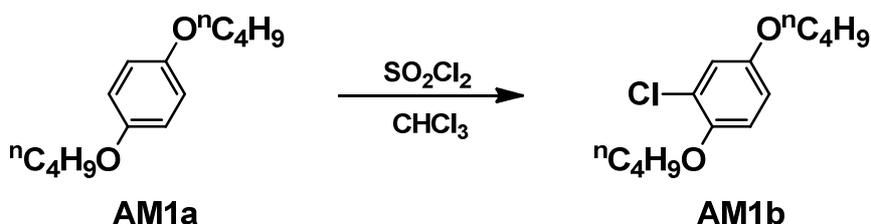
(6) ジエーテル体 (AM1a) の合成

三口フラスコにヒドロキノン 1.0 mol、炭酸カリウム 2.4 mol、*N, N*-ジメチルアセトアミド 200 ml を入れ、100 °C で攪拌しながらブチルブロマイド 2.2 mol を 1 時間かけて滴下した。5 時間攪拌後、反応液を水 4000 ml の入ったビーカーへ投入し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌッチェにて結晶を濾取し、冷水 2000 ml で洗浄することで、ジエーテル体 (AM1a) の wet 粗結晶を得た。続いて、wet 粗結晶をメタノール 1000 ml の入ったビーカーに投入し、50 °C に加熱後冷却し再結晶させた。ヌッチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、ジエーテル体 (AM1a) を得た (無色固体、単離収率 62 %、HPLC 純度 100 %)。



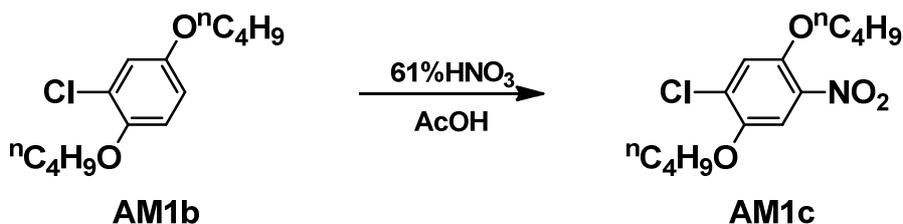
(7) クロロ体 (AM1b) の合成

三口フラスコにジエーテル体 1.0 mol、クロロホルム 1000 ml を入れ、室温で攪拌しながら、塩化スルフリル 1.1 mol を 1 時間かけて滴下した。6 時間攪拌後、濃縮することで、クロロ体 (AM1b) 粗体を得た (黄色液体、粗体収率 100 %、モノクロロ体 65 %、ジクロロ体 29 %含有)。



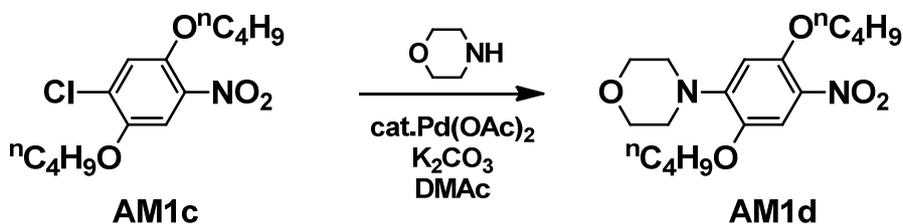
(8) ニトロ体 (AM1c) の合成

三口フラスコにクロロ体 (AM1b) 0.5 mol、酢酸 500 ml を入れ、15 °C に冷却攪拌しながら、61 %硝酸 0.55 mol を 1 時間かけて滴下した。5 時間後、反応液を水 5000 ml の入ったビーカーへ投入し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌツチェにて結晶を濾取し、水 2000 ml で洗浄し、wet 結晶をメタノール 2000 ml で再結晶することで、ニトロ体 (AM1c) を得た (黄色針状結晶、単離収率 84 %、mp 75.0-75.5 °C、HPLC 純度 96 %)。



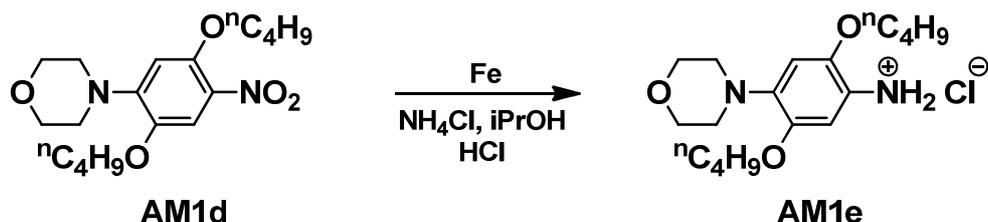
(9) モルホリノ体 (AM1d) の合成

三口フラスコにニトロ体 (AM1c) 0.1 mol、炭酸カリウム 0.12 mol、モルホリン 0.4 mol、酢酸パラジウム 0.005 mol、*N,N*-ジメチルアセトアミド 100 ml を入れ、140 °C で 5 時間攪拌後、反応液を水 500 ml の入ったビーカーへ投入し、1 時間攪拌すると褐色結晶が析出した。ヌツチェにて結晶を濾取し、wet 結晶をメタノール 500 ml で再結晶することで、モルホリノ体 (AM1d) を得た (黄色固体、単離収率 68 %、HPLC 純度 100 %)。



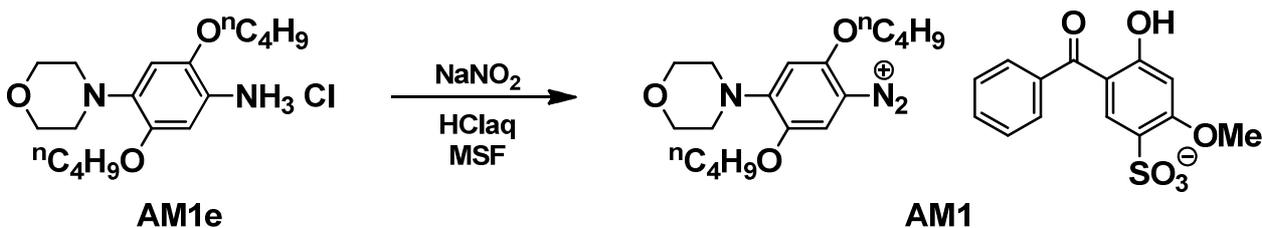
(10) アミン塩酸塩 (AM1e) の合成

三口フラスコに、還元鉄 1 mol、塩化アンモニウム 0.2 mol、水 20 ml、イソプロピルアルコール 100 ml を入れ、80 °C に加熱攪拌しながらニトロ体 (AM1d) 0.1 mol を 2 回に分けて添加した。5 時間攪拌後、反応液をセライトの入ったヌッチェにて濾過し鉄を除去した。濾液に水 200 ml を加え、酢酸エチル 200 ml で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥後、濾紙にて濾過し、濾液に濃塩酸 20 ml を加え、減圧濃縮することでアミン塩酸塩 (AM1e) を得た (淡桃白色固体、単離収率 98 %、HPLC 純度 99 %)。



(11) モルホリノ基置換ジアゾニウム塩 (AM1) の合成

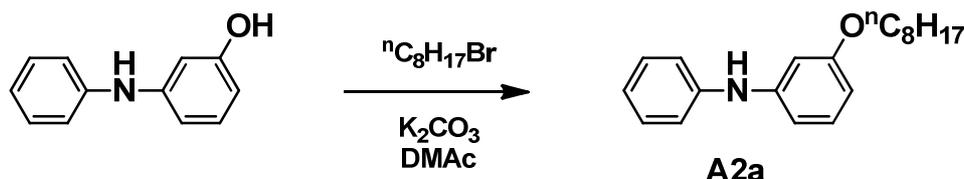
三口フラスコに、アミン塩酸塩 0.3 mol、濃塩酸 100 ml、メタノール 500 ml を入れ、氷冷下攪拌しながら亜硝酸ナトリウム 0.3 mol を水 50 ml に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。2 時間攪拌後、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸・2水和物・10%イソプロピルアルコール含有 (MSF) 1.0 mol を添加し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌッチェにて結晶を濾取し、氷水 500 ml で洗浄し、乾燥することで、モルホリノ置換ジアゾニウム塩 (AM1) を得た (黄色固体、単離収率 80 %)。



[その他のジアゾニウム塩 (A2) の合成]

(1 2) エーテル体 (A2a) の合成

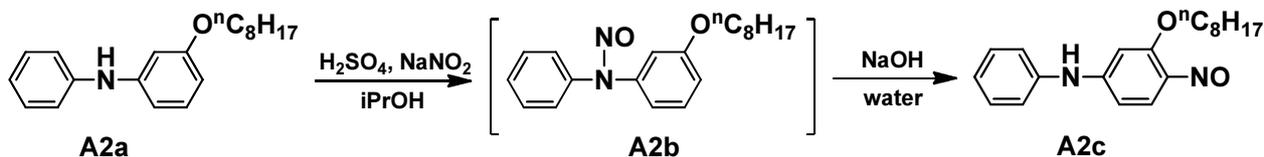
三口フラスコに 3-ヒドロキシジフェニルアミン 0.1 mol、炭酸カリウム 0.13 mol、*N,N*-ジメチルアセトアミド 50 ml を入れ、160 °C で還流攪拌しながら *n*-オクチルブロマイド 0.11 mol を 1 時間かけて滴下した。5 時間攪拌後、反応液をエタノール 500 ml 及び水 300 ml の入ったビーカーへ投入し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌツチェにて結晶を濾取し、冷水 1000 ml で洗浄することで、エーテル体 (A1a) を得た (無色固体、単離収率 94 %、HPLC 純度 100 %)。



(1 3) ニトロソ体 (A2b) の合成

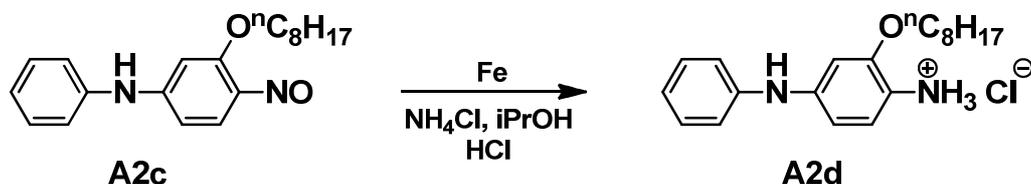
三口フラスコにエーテル体 (A2a) 0.1 mol、イソプロパノール 500 ml を入れ、水冷下攪拌しながら濃硫酸 1.0 mol を 30 分で滴下した。続いて亜硝酸ナトリウム 0.2 mol を水 40 ml に溶解した溶液を 30 分で滴下した (中間体である *N*-ニトロソ体 A2b の生成を ¹H NMR にて確認)。24 時間後に反応液を氷水で冷却し、水酸化ナトリウム 100 g を水 300 ml に溶解した溶液を 30 分で滴下した。

2 時間攪拌後、反応液を飽和食塩水 3000 ml の入ったビーカーへ投入し、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌツチェにて結晶を濾取し、乾燥することで、ニトロソ体 (A2c) を得た (淡灰色固体、単離収率 96 %)。



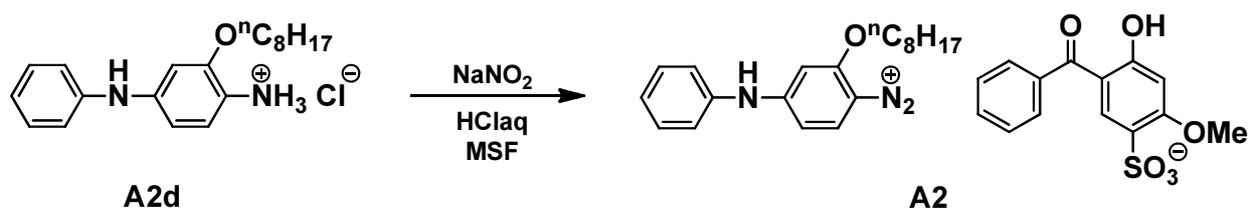
(1 4) アミン塩酸塩 (A2d) の合成

三口フラスコに、還元鉄 6.0 mol、塩化アンモニウム 2.0 mol、水 20 ml、イソプロピルアルコール 50 ml を入れ、80 °C に加熱攪拌しながらニトロソ体 (A2c) 0.1 mol をイソプロピルアルコール 200 ml に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。6 時間攪拌後、反応液をセライトの入ったヌツチェにて濾過し鉄を除去した。濾液に濃塩酸 10 ml を加え、減圧濃縮した後に、酢酸エチル 200 ml を加え、加熱しながらヌツチェで濾過することでアミン塩酸塩 (A2d) を得た (白色固体、単離収率 88 %)。



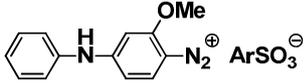
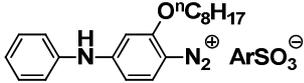
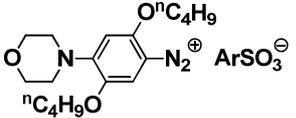
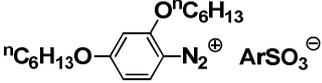
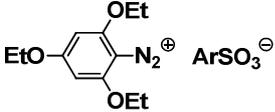
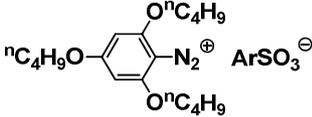
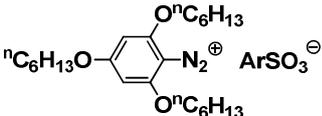
(15) アニリノ基置換ジアゾニウム塩 (A2) 合成

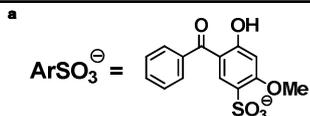
三口フラスコに、アミン塩酸塩 (A2d) 0.1 mol、濃塩酸 40 ml、メタノール 1000 ml を入れ、氷冷下攪拌しながら亜硝酸ナトリウム 0.2 mol を水 100 ml に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下した。2 時間攪拌後、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸・2水和物・10% イソプロピルアルコール含有 (MSF) 0.4 mol を水 2000 ml、1 時間攪拌すると結晶が析出した。ヌッチェにて結晶を濾取し、氷水 500 ml で洗浄し、乾燥することで、アニリノ置換ジアゾニウム塩 (A2) を得た (黄色固体、単離収率 85%)。



以上のようにして得たジアゾニウム塩の分子量、HPLC 純度、色、形状、単体の分解温度、PHS(Polyhydroxystyrene)中での分解温度*を以下に記載する (Table 5-2)。

Table 5-2. 合成したジアゾニウム塩の物性

略号	化合物 ^a	分子量 (計算値)	HPLC ^b 純度(%)	性状	dp (°C) [PHS中]
A		533.55	99.0	黄色固体	176.0-180.0 [207.0]
A2		631.74	99.2	黄色固体	150.0 [205.0]
AM1		641.73	98.0	黄色固体	128.0 [200.0]
AD		612.73	97.8	黄白色固体	102.0 [200.0]
AT1		544.57	99.5	黄白色固体	145.0-147.0 [221.0]
AT2		628.73	98.0	黄白色固体	132.0-134.0 [220.0]
AT3		712.89	98.1	黄白色固体	129.0-132.0 [221.0]



^b HPLC分析: C-18逆相カラム
アセトリル/リン酸-トリエチルアミン緩衝液=90/10~50/50、2 ml/min

*ジアゾニウム塩 (0.25mmol)、PHS (丸善石油化学社製 Lyncur-MS4P) 1.0 g をメタノール/塩化メチレン=1/1 に溶解し、減圧乾燥後に得られた固体を下記 5-2-3-2 (1) 記載の熱分析装置で測定した。

5-2-3. 測定及び評価

5-2-3-1. トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩に関する測定

(1) 分析装置

構造同定には、¹H NMR(ブルカー・バイオスピン社製 AVANCE400)及び GC-MASS (日立製作所製 M-80B) を使用した。分離精製&純度分析には HPLC (ウォーターズ社製 Waters600) *を使用した。

* 逆相系液体クロマトグラフィー (HPLC) により、下記の条件下で純度を測定した。

[測定条件]

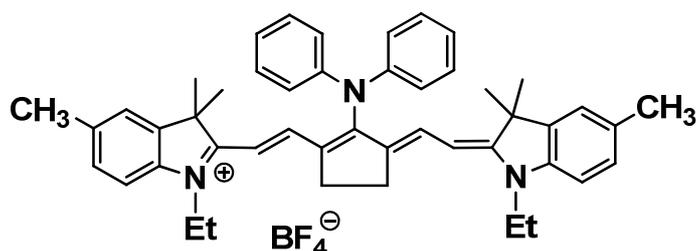
- ・ カラム : NOVA-PAC C-18 (逆相カラム)、8 mm×10 cm
- ・ 溶離液 : アセトニトリル/緩衝液=90/10 ~ 50/50 (体積比)
- ・ 緩衝液 : リン酸/トリエチルアミン/イオン交換水=1/1/100 (体積比)
- ・ 流量 : 2 ml/min
- ・ 検出 : UV 254 nm 及び RI

(2) 評価用版材の作製

ラジカル発生系: 親水化処理されたアルミニウム支持体上に Fig. 5-3 に示すシアニン増感色素 1 ; 2-((E)-2-((E)-2-diphenylamino)-3-((E)-2-(1-ethyl-3,3,5-trimethylindolin-2-ylidene)ethylidene)cyclopent-1-en-1-yl)vinyl)-1-ethyl-3,3,5-trimethyl-3*H*-indol-1-ium tetrafluoroborate

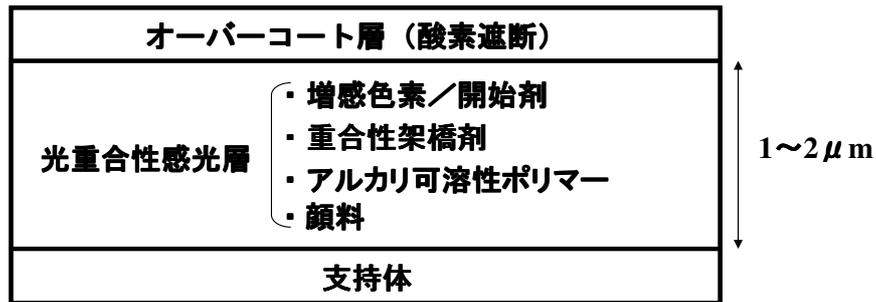
(Eox +0.39 V vs Ag/AgCl)、評価する開始剤、重合性架橋剤 (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)、及びバインダー (ポリメチルメタクリレート、重量平均分子量 5 万) からなるラジカル重合性感光層を設け、その上に酸素遮断機能を有するオーバーコート層 (主成分がポリビニルアルコール) を設けた版材を作製した (Fig. 5-4)。

tetrafluoroborate



シアニン増感色素1

Fig. 5-3 シアニン増感色素の分子構造



[ラジカル重合性感光層組成の例]

・ シアニン増感色素 :	2.0 wt%
・ 評価する開始剤 :	18.0 wt%
・ 重合性架橋剤 :	50.0 wt%
・ バインダー :	30.0 wt%

Fig. 5-4 ラジカル重合性感光層を有する版材の層構成

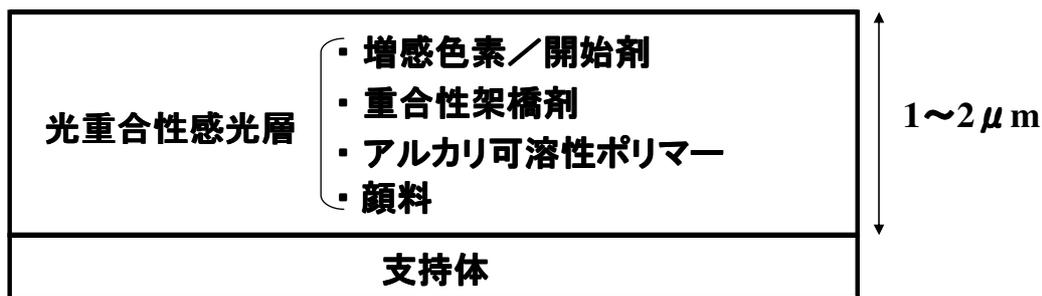
(3) レーザー露光による相対感度評価

ラジカル発生系：上記(2)で作製したラジカル重合性版材を 830 nm 半導体レーザー露光装置 (Creo 社製 Trendsetter3244) で、版面露光量が 150 mJ/cm² となるように露光した。紫外可視分光光度計 UV を使用し、光波長 400 nm - 700 nm におけるシアニン色素の露光前後での吸収面積変化 (露光後の吸収面積 - 露光前の吸収面積) から開始剤の分解量を見積もり、感度として算出した。

感度は基準のヨードニウム塩 (B) (Table. 5-1 に記載) の吸収面積変化に対する相対値として示した。吸収面積変化が 2 倍に増加した場合には、相対感度は 2.0 となる。

(4) 保存安定性評価

上記評価用版材を 60 °C、35 %RH で 3 日間、恒温室に入れ、上記(3)と同様にして相対感度を算出した。恒温室に入れる前の版材を室温で 3 日間放置した版材 (Fr : フレッシュ) と恒温室に入れた後の版材 (DT : ドライサーモ) の相対感度の変化を保存安定性の指標として示した。



[酸縮合性感光層組成の例]

・シアン増感色素：	7.0 wt%
・評価する開始剤：	8.5 wt%
・酸架橋剤：	21.0 wt%
・バインダー：	64.0 wt%

Fig. 5-6 酸縮合性感光層を有する版材の層構成

(3) レーザー露光による相対感度評価

酸発生系： 上記(2)で作製した酸縮合性版材を 830 nm 半導体レーザー露光装置 (Creo 社製 Trendsetter3244) で既知の光量となるように露光した。露光後の版材を 140 °C で 75 秒間加熱し、続いて、アルカリ現像液 (pH12.0) に 25 °C で 30 秒間浸漬して画像が得られる必要露光量 (感度) を算出した。感度は基準のジアゾニウム塩 (A) (Table. 5-2 に記載) の感度に対する相対値として示した。2 倍に高感度化 (必要露光量が半分) した場合には、相対感度は 2.0 となる。

(4) 加熱による酸発生率測定

シリコンウエハー上に、評価する開始剤、バインダー (PHS) からなるモデル感光層を設けた感材を作製し、ホットプレートを使用して 180 °C で 60 秒間加熱した。

加熱後にモデル感光層をアセトンで抽出し、酸発色するニュートラルレッド色素を加えて UV 吸収を測定した。

加熱後の光波長 400 nm - 600 nm における色素の吸収面積に対し、開始剤が 100 % 分解した場合の吸収面積を 100 として酸発生率を算出した。

(5) 保存安定性評価

上記評価用版材を 60 °C、35 %RH で 3 日間、恒温室に入れ、上記(3)と同様にして相対感度を算出した。恒温室に入れる前の版材を室温で 3 日間放置した版材 (Fr : フレッシュ) と恒温室に入れた後の版材 (DT : ドライサーモ) の相対感度の変化を保存安定性の指標として示した。

(6) 可視光安定性評価

上記評価用版材を波長 350 nm 以下の UV 光をカットした蛍光灯下に 1000 Lux で 2 時間放置し、上記(3)と同様にして相対感度を測定した。蛍光灯下放置前後の相対感度の変化を可視光安定性の指標とした。

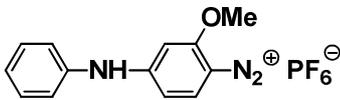
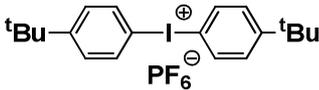
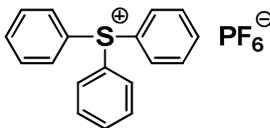
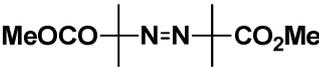
第3節 結果と考察

5-3-1. シアニン色素併用ラジカル発生系における開始剤の保存安定化 —トリアルコキシ置換ヨードニウム塩開始剤の構造と機能—

5-3-1-1. 赤外レーザー対応ラジカル発生系の探索

赤外増感色素をシアニン増感色素 1 (Fig. 5-3 記載) として、ラジカル発生系として使用できる開始剤を評価した結果を Table 5-3 に示す。

Table 5-3. ラジカル開始剤での感度と各種安定性

entry	略号	化合物	相対感度 ^a	保存安定性 ^b	可視光安定性 ^c
1	DP		未硬化 (<0.1)	NG (変色)	NG (変色)
2	B		1.0	NG	OK
3	SP		0.2	OK	OK
4	AZ		0.2	NG	OK

^aヨードニウム塩(B)の感度を1.0とした相対感度

^b60 °C, 35 %RH, 3日後の感材と室温, 3日後の感材の感度差がないものをOKとした。

^c350 nmUVカット蛍光灯下に1000 Lux、2時間放置した感材と放置前の感材の感度差がないものをOKとした。

Table 5-3 より、entry 2 のシアニン増感色素 1/ヨードニウム塩 (B) の組み合わせが高感度で可視光安定性も高いことが分かった。但し、保存安定性は不十分であった。一方、entry3 のスルホニウム塩 (SP) との組み合わせでは、保存安定性は良いものの低感度となった。

このように、公知の色素と開始剤の組み合わせでは、感度、保存安定性、可視光安定性を鼎立するラジカル発生系がないことが分かった。そこで次に、ヨードニウム塩の保存性向上を検討した。

5-3-1-2. ラジカル発生系でのヨードニウム塩の保存安定性向上

ヨードニウム塩単体の熱分析と保存後の感光層成分解析により、保存安定性劣化の原因はヨードニウム塩の熱分解ではなく、水分など感光層中に存在する求核剤による分解であることが判明した。

一方、ヨードニウム塩開始剤は、メロシアンなどの増感色素との組み合わせにおいて、光電子移動による還元分解型の開始剤であることが知られている³⁾。従って、ヨードニウム塩に電子供与性基を導入すると、保存安定性は向上するが、光電子移動が起こりにくくなり低感度化する。

そこで、感度と安定性の両立のために、求核剤との反応位置であるヨードニウム塩 *ipso* 位の立体的な保護に着眼し、トリアルコキシ基を導入することを考え、検証した (Table 5-4)。

尚、トリアルコキシ基導入により還元電位が浅くなり電子移動が起こりにくくなる損分は、C-I 結合開裂時の立体障害解消による生成エンタルピーの利得で補えると想定した。

Table 5-4. トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩の評価

entry	略号	化合物	相対感度 ^a	保存安定性 ^b	可視光安定性 ^c
1	B		1.0	NG	OK
2	BB		1.1	NG	OK
3	BT		1.0	NG	OK
4	BT1		1.0	OK	OK
5	BT2		1.0	OK	OK

^aヨードニウム塩(B)の感度を1.0とした相対感度

^b60 °C, 35 %RH, 3日後の感材と室温, 3日後の感材の感度差がないものをOKとした。

^c350 nmUVカット蛍光灯下に1000 Lux、2時間放置した感材と放置前の感材の感度差がないものをOKとした。

Table 5-4 より、entry 4、及び entry 5 のトリアルコキシ基置換ヨードニウム塩 (BT1、BT2) は、保存安定性も良好で感度も目標域であり、可視光安定性を鼎立した。

保存安定性の悪い entry3 (BT) と BT1/BT2 との比較からは、*p*位アルコキシ基を含む4つのアルコキシ基の電子供与効果により、BT1/BT2 の保存安定性が向上しているものと考えられる。

また、高感度で保存安定性の悪い entry2 (BB) と BT1/BT2 との比較から、*o*位アルコキシ基の立体的効果が BT1/BT2 の感度と保存安定性を両立させていることが考えられる。

5-3-1-3. 赤外レーザー対応の CTP 用版材としての応用

見出した新たなラジカル発生系 (シアニン増感色素 1/トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩 BT1) を使用した CTP 用版材を作製した。

版材の赤外レーザー (光源波長 830 nm) 露光システムによる画像形成感度は、150 mJ/cm² を満足しており、保存安定性や明室での取り扱い性も良好であり、赤外線レーザー対応の CTP 用版材として実用可能であることを確認した。

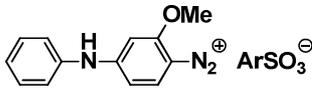
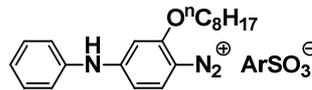
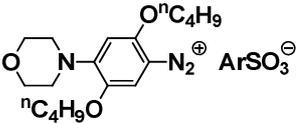
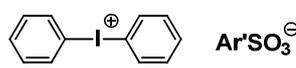
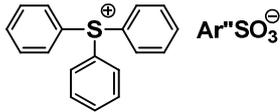
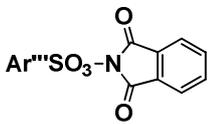
5-3-2. シアニン色素併用酸発生系における開始剤の可視光安定化 - トリアルコキシ置換ジアゾニウム塩開始剤の構造と機能 -

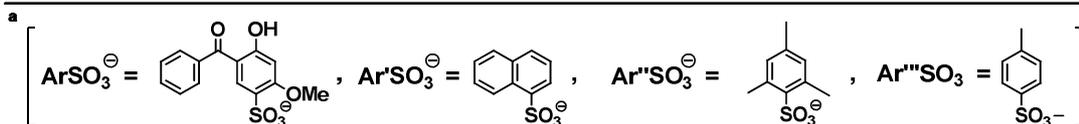
5-3-2-1. 赤外レーザー対応酸発生系の探索

赤外レーザーを吸収する赤外増感色素と開始剤の2成分開始系を調査し、酸発生系では、増感色素としてシアニン色素2 (Fig. 5-5に記載) を使用した場合が良好な結果を示した。

以下、シアニン増感色素2と併用した酸発生剤の評価結果(感度、保存安定性、可視光安定性)をTable 5-5に示す。

Table 5-5. 酸発生剤の感度と各種安定性

entry	略号	化合物 ^a	相対感度 ^b	酸発生率 ^c (%)	保存 ^d 安定性	可視光 ^e 安定性
1	A		1.0	80	OK	NG
2	A2		0.6	50	OK	NG
3	AM1		<0.1	0	OK	NG (変色)
4	IS		0.8	5	NG	OK
5	SS		<0.1	0	OK	OK
6	NSI		0.4	35	NG	OK



^b ジアゾニウム塩(A)の感度を1.0とした相対感度

^c 開始剤とPHSを混合したモル膜を180℃, 60s加熱した時の酸発生率

^d 60℃, 35%RH, 3日後の感材と室温, 3日後の感材の感度差がないものをOKとした。

^e 350 nmUVカット蛍光灯下に1000 Lux, 2時間放置した感材と放置前の感材の感度差がないものをOKとした。

Table 5-5 より、entry 1 のシアニン色素／ジアゾニウム塩 (A) の組み合わせが高感度であり、目標相対感度 1.0 に到達し、熱による酸発生率も高く、保存安定性も良好であった。但し、可視光安定性は不十分であった。

一方、entry2 のジアゾニウム塩 (A2) は、ジアゾニウム塩 A に比べ、酸発生率や感度が低く、entry3 のジアゾニウム塩 (AM1) では、酸発生率が 0% であった。

また、entry4 のヨードニウム塩 (IS)、entry5 のスルホニウム塩 (SS)、entry6 のイミドスルホネート (NSI) はいずれも感度が低かった。

entry2 のジアゾニウム塩 (A2) のジアゾニウム塩 A に対する感度低下は、A2 の分子量が大きいことによる酸発生率低下と考えられ、entry3 のジアゾニウム塩 (AM1) は、熱分解後に塩基性の高いモルフォリノ化合物が発生し、酸を捕捉しているものと推定される。

また、熱による酸発生率が高いジアゾニウム塩がヨードニウム塩、スルホニウム塩などに対して高感度なことから、この系の増感機構にはレーザー露光による熱の発生が関与していることが示唆される。

尚、上述 5-3-1 のラジカル発生系 (アクリル樹脂使用) で保存安定性に問題のあったジアゾニウム塩が、酸発生系では良好なのは、ジアゾニウム塩 (A) 単体の分解温度が 176-180 °C であるのに対し、フェノール樹脂中では 207 °C と安定化 (Table 5-2 に記載) していることに由来するものと考えられる。

以上の結果から、公知の色素と開始剤の組み合わせでは、感度、保存安定性、可視光安定性を鼎立する酸発生系がないことが分かった。次に、ジアゾニウム塩の可視光安定性向上を検討した。

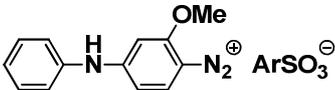
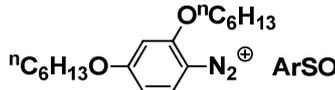
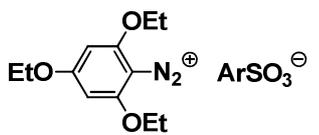
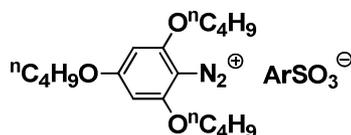
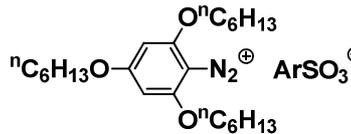
5-3-2-2. 酸発生系でのジアゾニウム塩の可視光安定性向上

ジアゾニウム塩の可視光安定性不足の原因は、ジアゾニウム塩 (A) が可視光に感光域を有しており、蛍光灯で直接励起し酸を発生するためと考えた。即ち、ジアゾニウム塩 (A) は波長 370 nm 付近に吸収極大を有し、波長 400 nm 以上まで長波吸収の裾が延びている。蛍光灯下での取り扱いには、少なくとも吸収極大波長を 350 nm 以下にし、長波吸収の裾は 400 nm 以下にする必要がある。従って、ジアゾニウム塩の可視光吸収低減 (短波長化) の分子設計を検討した。

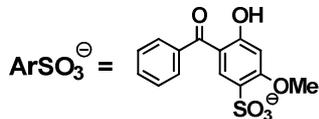
一方、ジアゾニウム塩は、ジアゾニオ基を有するベンゼン環への置換基効果 (電子的効果において、電子吸引性基導入で短波長化するが、熱的に不安定化すること) が報告⁴⁾ されており、短波長化と熱安定性はトレードオフである。

そこで、電子的効果以外に、立体的効果によるジアゾニオ基の安定化に着眼し、ベンゼン環上へのトリアルコキシ基の導入を検討した。感度と保存安定性の評価結果を Table 5-6 に、UV 吸収比較を Fig. 5-6 に示す。

Table 5-6. トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩の評価

entry	略号	化合物 ^a	相対感度 ^b	保存安定性 ^c	可視光安定性 ^d
1	A		1.0	OK	NG
2	AD		0.8	NG	OK
3	AT1		1.0	OK	OK
4	AT2		0.7	OK	OK
5	AT3		0.6	OK	OK

^a



^b ジアゾニウム塩(A)の感度を1.0とした相対感度

^c 60 °C, 35 %RH, 3日後の感材と室温, 3日後の感材の感度差がないものをOKとした。

^d 350 nmUVカット蛍光灯下に1000 Lux、2時間放置した感材と放置前の感材の感度差がないものをOKとした。

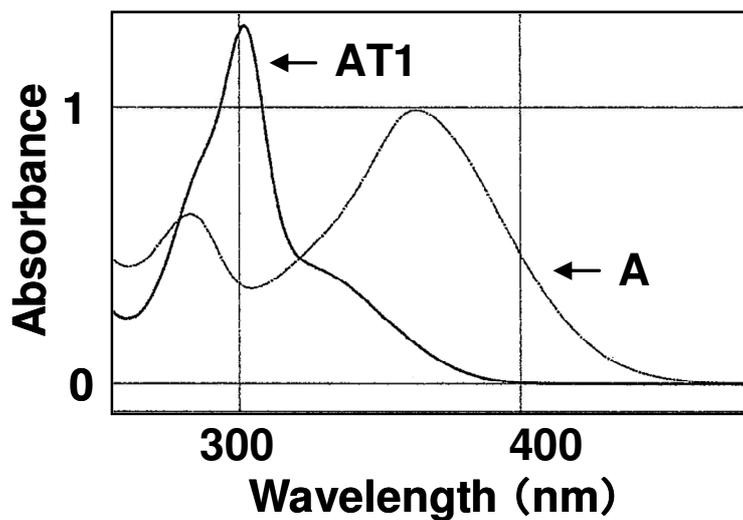


Fig.5-6 ジアゾニウム塩のUV吸収スペクトル比較

Table 5-6 より、トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1、AT2、AT3) は保存安定性も可視光安定性も共に良好であることが分かる。特に、AT1 は、感度も高く目標域である。AT1、AT2、AT3 間の感度の違いは分子量と相関し、増加に伴い減少することから、1 分子当りの酸発生量の違いと考えられる。

また、ジアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AD) の保存安定性は低く、電子供与性の大きいアミノ基を有する A との比較から電子的効果が保存安定性にとって重要であることが分かる。

AD に対しトリアルコキシ置換体 AT3 は保存安定性が向上しており、第 3 のアルコキシ基の電子的効果とジアゾニオ基 *ipso* 位を保護する立体的効果が保存安定性に寄与しているものと推察する。

一方、Fig. 5-6 からは、トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 (AT1) が、ジアゾニウム塩 (A) に対し、吸収極大波長及び長波吸収の裾が短波長化しており、可視光安定性が良好であることが理解できる。

5-3-2-3. 赤外レーザー対応の CTP 用版材としての応用

見出した新たな酸発生系 (シアニン増感色素 2/トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩 AT1) を使用した CTP 用版材を作製した。

版材の赤外レーザー (光源波長 830 nm) 露光システムによる画像形成感度は、150 mJ/cm² を満足しており、保存安定性や明室での取り扱い性も良好であり、赤外レーザー対応の CTP 用版材として実用可能であることを確認した。

第4節 結論

赤外レーザー（光源波長 830 nm）に対応し、高感度かつ保存安定性と可視光安定性を鼎立する新規の開始系、下記①、②を見出した。

①ラジカル発生系：シアニン増感色素 1 / トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩開始剤 (BT1 ; (4-butoxyphenyl)(2,4,6-trimethoxyphenyl)iodonium hexafluorophosphate(V))

②酸発生系：シアニン増感色素 2 / トリアルコキシ基置換ジアゾニウム塩開始剤 (AT1 ; 2,4,6-triethoxybenzenediazonium 5-benozyl-4-hydroxy-2-methoxybenzenesulfonate)

下記 Fig. 5-7 に、①及び②の系のラジカル及び酸発生の推定機構をまとめて記載する。

尚、別途測定した BT1 の還元電位 ; $E_{red} -0.66 \text{ V vs Ag/AgCl}$ 、及び AT1 の還元電位 ; $E_{red} +0.04 \text{ V vs Ag/AgCl}$ を使用し、色素の励起酸化電位は、基底状態の各色素の酸化電位から 830 nm 光のエネルギー (1.49 eV) を差し引いて算出したものを使用した。

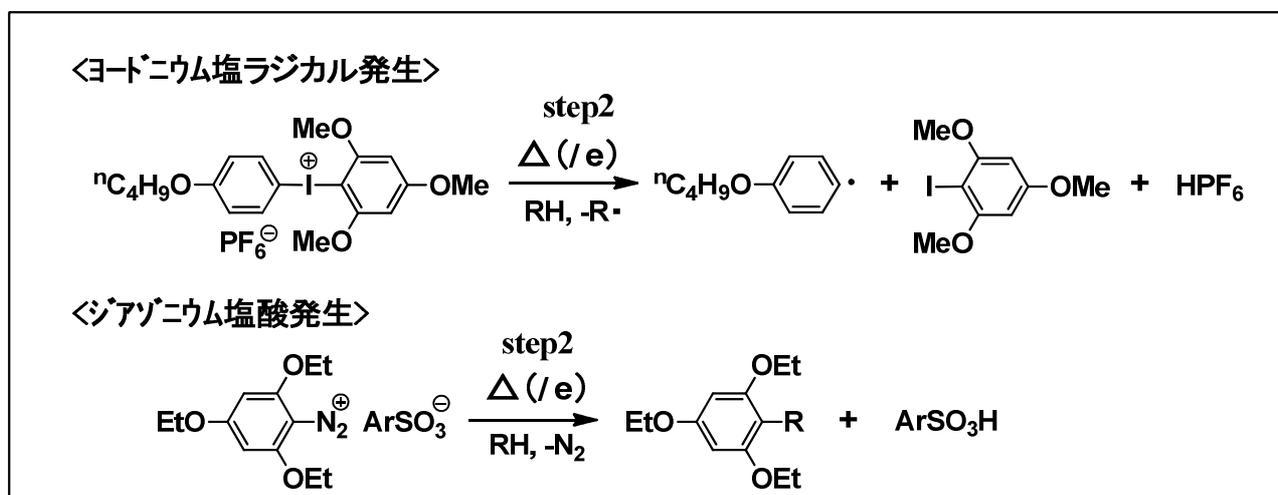
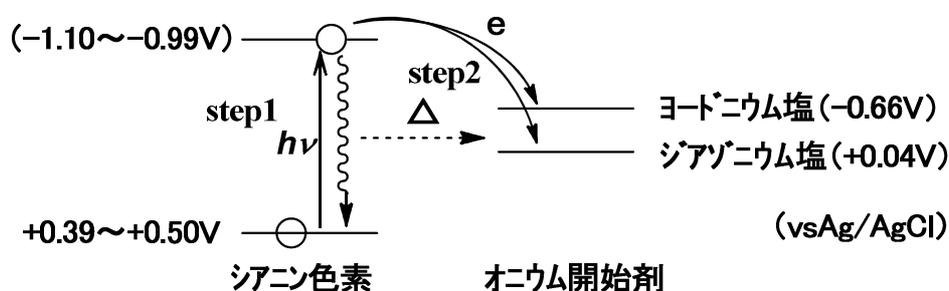


Fig.5-7 オニウム塩の光/熱分解による推定ラジカル及び酸発生機構

①では、ヨードニウム塩に対する求核分解を *o*位のアルコキシ基導入による立体効果で抑制し、赤外域で難しいとされる保存安定性の問題を解決した。

②では、ジアゾニウム塩母核へのトリアルコキシ基導入による立体効果とともに、UV 吸収の低波長化で、保存安定性と可視光安定性の問題を解決した。

これらの開始系は、赤外レーザーのメリットである明室で取り扱える画期的な開始系であり、CTP をはじめ他の応用展開が考えられる。

[参考文献]

- 1) 近藤俊一, 日本印刷学会誌, **41** (1), 48 (2004).
- 2) J. P. Fouassier, “*Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring*”, Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, (1995).
- 3) J. P. Fouassier, D. Burr, J. V. Crivello, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **49** (3), 317-24 (1989).
- 4) a) M. Sukigara, K. Honda, S. Kikuchi, *J. Photogr. Sci.*, **18** (2), 38-40 (1970).
b) M. Sukigara, S. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**(5), 1077 (1967).
c) M. Sukigara, S. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**(5), 1082 (1967).

第6章 総括的結論

ここでは、本研究で得られた成果を総括的にまとめる。

6-1. 本研究の対象

本研究では、ネガ型の画像形成材料として有用な光重合性組成物に着眼し、特に、可視域及び赤外域でのレーザー光源対応化のために必須の高感度化とそのトレードオフである熱安定性の両立に焦点を当て、主要材料設計に対する研究を行った。即ち、各種レーザー光対応の光重合性組成物に使用される特徴的な開始系材料（増感色素、開始剤、増感助剤）、硬化系材料（重合性架橋剤）と各材料の分子構造上の特異性と物性、並びにそれにより発現される画像形成に関わる機能や画像形成機構に注目し研究を行った。

特に、開始系材料として、増感色素、開始剤、増感助剤の組み合わせからなる3成分型重合開始系に、先ず焦点を当てた。具体的には、メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤からなる電子移動型の光重合開始系を例に、1) α -アミノケトン化合物、2) α -アミノオキシムエーテル化合物、及び3) トリメチルシリルメチル (TMSM) 基置換メロシアニン増感色素の構造とその機能及び高感度化作用機構について調べた。

次に、開始系材料と併用する硬化系材料（重合性架橋剤）についての高感度化も本研究の対象とした。具体的には、 α -アシロキシメタクリレート化合物及び多官能体の構造とその機能及び高感度化作用機構について調べた。

最後に、熱と光の両エネルギーを利用できる赤外線半導体レーザーに対応する光重合性組成物における開始系について研究した。熱安定性の高い新たなラジカル発生系に加え、関連性のある酸発生系にも着目し検討を行った。具体的には、シアニン増感色素と併用する1) トリアルコキシ基置換ヨードニウム塩ラジカル発生剤、2) トリアルコキシ基置換ジアゾニウム酸発生剤の構造とその機能について調べた。

6-2. メロシアニン色素／トリアジン開始系における高感度化と高機能化

— 1) 高感度化添加剤としての α -アミノケトン化合物の機能と機構 —

— 2) α -アミノオキシムエーテル化合物の構造と機能 —

メロシアニン増感色素／トリアジン開始剤からなる光重合開始系に、第3成分として特定の α -アミノケトン化合物を添加することで、2倍以上の感度向上と保存安定性を両立した。

また、この α -アミノケトンの高感度化作用機構は、 α -アミノケトンの特異的な構造要因の把握、電気化学的な実験、光化学反応解析等の結果から、 α -アミノケトンが色素カチオンラジカルにより、酸化的に分解し、第2の開始ラジカル発生する逐次電子供与型開始剤として作用しているものと推定した。

このメロシアニン増感色素／トリアジン開始剤／特定の α -アミノケトン（酸化的分解し易い構造を有するAK1、AK2など）の3成分開始系を使用した版材において、488 nm アルゴンイオンレーザー対応 CTP の実用感度を実現した。

さらに、上記 α -アミノケトンの研究で得た高感度化作用機構を応用することで、高い感度向上効果に加え、現像促進機能、及び重合機能を付与した新規の α -アミノオキシムエーテル (AOE9 など) を見出した。

また、 α -アミノオキシムエーテルは、単体での光励起によるラジカル発生機能が α -アミノケトンに比べ、硬化感度 1/48 倍と非常に低いため、 α -アミノケトンに近い高感度化効果を示すには、同様の機構が妥当であると考えた。即ち、色素カチオンラジカルによる酸化的分解による第 2 の開始ラジカル発生 (逐次電子供与型開始剤としての作用) が起こっているものと推察した。

メロシアニン増感色素 / トリアジン開始剤 / α -アミノオキシムエーテル (AOE9) の新 3 成分開始系を使用した版材は、488 nm アルゴンイオンレーザー対応における現像安定性や耐刷性を改良するより実用性の高い CTP 用版材を創出することに成功した。

これら高感度な光重合開始系は CTP 用版材以外の様々な商品へも応用可能である材料技術である。

6-3. トリアジン開始系におけるメロシアニン色素による高感度化 —トリメチルシリルメチル (TMSM) 基置換メロシアニン増感色素—

メロシアニン増感色素 / トリアジン開始剤からなる光重合開始系において、増感色素に TMSM 基を導入することで、2 倍以上の高感度化と保存安定性が両立できることを見出した。

また、この TMSM 基置換色素の高感度化作用機構は、トリアジン開始剤への光電子移動後に生じた色素カチオンラジカル経由の TMSM 基の酸化的分解による第 2 の開始ラジカル発生であると推察した。

このことは、3 成分開始系における逐次電子供与型開始剤の機能を増感色素に持たせることで、2 成分開始系で 3 成分開始系の感度向上効果を再現するという新たな発想を具現化したものである。

一方、TMSM 基を導入した化合物を第 3 成分の増感助剤 (増感色素 / 開始剤系に添加) として使用することを検討したが、感度向上の効果は見られなかった。このことから、TMSM 基は増感色素に導入することが高感度化作用を有効に発現する条件であることが明確になった。

さらに、本報告の開始系 (TMSM 基置換メロシアニン色素 (DyeX3) / トリアジン開始剤の 2 成分系) を組み込んだ版材は 488 nm アルゴンイオンレーザー対応の CTP で求められる実用感度域に到達した。

尚、第 2 章で詳述したメロシアニン増感色素 / トリアジン開始剤 / α -アミノケトンの 3 成分開始系では、 α -アミノケトンから色素カチオンラジカルへの電子移動は吸熱的であり、 α -アミノケトンの酸化電位と色素の酸化電位との関係が高感度化発現に大きく影響する系であった。その結果、増感助剤や増感色素の分子設計の自由度の点で問題があった。

一方、TMSM 基置換色素の場合、電子受容型の増感色素であれば、他のレーザー波長に適合するどのような増感色素でも、TMSM 基の導入により感度向上が見込める優位性があるものと考えられる。

6-4. 高感度光重合性組成物における重合系の機能と超高感度化

— α -アシロキシメタクリレート多官能体（重合性架橋剤） —

酸素の重合阻害を低減する新規の α -アシロキシメタクリレート化合物及び多官能体を見出した。 α -アシロキシメタクリレート単官能化合物の α 位アシロキシ基における立体的・電子的効果や α -アシロキシメタクリレート化合物の官能基数、連結鎖長、及び分岐鎖の効果を調べた結果、 α -アシロキシメタクリレートにおける酸素の重合阻害を低減する機能は、重合成長反応が酸素による重合停止や再結合停止に対し生成エンタルピー的に有利であることによると推察した。

また、 α -アシロキシメタクリレート多官能体を重合性架橋剤（X7/Y2）として使用することで、従来のアクリレート架橋剤では困難な酸素遮断層のないCTP版材を実現した。

酸素遮断不要な感光層ができる利点は、印刷版材だけに留まらず、光重合性組成物としての硬化プロセスが酸素に弱いという原理的課題に対し、新たな突破口を示す結果である。

即ち、従来の真空プロセスが必要であった製品全般に展開可能であり、様々な光重合性組成物を利用した産業分野への応用が期待できる。

6-5. シアニン色素併用系における開始剤の感度、保存安定性、可視光安定性の鼎立

— 1) トリアルコキシ置換ヨードニウム塩（ラジカル発生剤） —

— 2) トリアルコキシ置換ジアゾニウム塩（酸発生発生剤） —

赤外レーザー（光源波長 830 nm）に対応する新規の開始系 1)、2) を見出した。

1) ラジカル発生系：シアニン増感色素／トリアルコキシ置換ヨードニウム塩開始剤（BT1）

2) 酸発生系：シアニン増感色素／トリアルコキシ置換ジアゾニウム塩開始剤（AT1）

1) ラジカル発生系では、従来のヨードニウム塩で問題となった求核分解反応による保存安定性の問題に対し、導入したトリアルコキシ置換基の電子的・立体的効果により、感度（C-I⁺結合開裂による分解性）との両立を実現した。

2) 酸発生系では、トリアルコキシ置換ジアゾニウム塩開始剤を新たに見出した。従来のジアゾニウム塩の課題であった可視光吸収に対する光安定性付与と感度（C-N⁺結合開裂による分解性）との両立をトリアルコキシ置換の電子的（吸収の短波化）効果により解決することに成功した。

即ち、これらの開始系は、赤外域で難しいとされる保存安定性の問題を解決し、赤外レーザーのメリットである明室で取り扱える画期的な開始系であり、CTPをはじめ他の応用展開が考えられる。

以上、高感度化を主目的に、トレードオフとなる熱安定性（或いは赤外レーザーの場合には可視光安定性）との両立を念頭に、特徴的な構造を有する多種の化合物に対し、その構造と機能、及び高感度作用機構について研究した。

第2、3章で詳述した可視レーザー対応の新たな増感助剤（逐次電子供与型開始剤）及び開始機能のある高感度な増感色素の研究、第4章で詳述したラジカル重合反応の原理限界である酸素による重合阻害を受けにくい新たな重合性化合物（重合性架橋剤）の研究、第5章で詳述した赤外レーザー対応の感度と熱安定性と可視光安定性を鼎立した新たな開始系（開始剤）の研究は、光重合性組成物における材料設計の新たな広がりにつながる。

即ち、本研究で取り上げたこれらの開始系材料、重合硬化系材料を通し、開始剤、増感色素、増感助剤、及び架橋剤一般に対する特性の理解が深まるとともに、各材料における新たな構造設計は、今後の画像形成材料のみならず光重合性組成物全般に広く利用できる成果であると考えられる。

[研究業績一覧]

1. 本論文の基礎となる発表論文

- [A 1] 國田一人, 曾呂利忠弘, “可視レーザー対応高感度光重合開始系- α -アミノケトン増感助剤-”, 日本印刷学会誌, **51(5)**, 347 (2014).
- [A 2] 國田一人, “多機能付与した可視レーザー対応高感度光重合開始系- α -アミノオキシムエーテル増感助剤-”, 日本印刷学会誌, **51(6)**, 450 (2014).
- [A 3] 國田一人, “可視レーザー対応高感度光重合開始系-トリメチルシリルメチル基で置換された新規メロシアニン増感色素-”, 日本印刷学会誌, **51(5)**, 354 (2014).
- [A 4] K. Kunita, “Highly Sensitive α -Acyloxymethacrylate Cross-linking Agents with High Curability in the Presence of Atmospheric Oxygen”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27 (6)**, 677 (2014).
- [A 5] K. Kunita, H. Oohashi, Y. Ooshima, “Novel Trialkoxy-Substituted Onium Salts as Highly Sensitive and Stable Photoinitiators Reactive to IR Laser”, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27 (6)**, 695 (2014).

2. 本論文に関連する発表論文

- [B 1] 渋谷明規, 小泉滋夫, 國田一人, 日本印刷学会誌, **42 (4)**, 214 (2005).
- [B 2] A. Shibuya, K. Kunita, S. Koizumi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **26 (2)**, 249 (2013).
- [B 3] 青島桂太郎, 小林史和, 中西治雄, 菊池敬, 西川伸夫, 中村一平, 大島康仁, 國田一人, 北谷克司, 富士フイルム研究報告 No.44, 33 (1999).
- [B 4] 小田晃央, 光本知由, 遠藤彰浩, 國田一人, 大橋秀和, 富士フイルム研究報告 No.52, 24 (2007).

3. 本論文の基礎となる発明

- [C 1] 國田一人, 近藤俊一, 特許第 3498869 号 (出願 1995、登録 2003); EP724197; USP5703140; DP69604601 to Fuji Film.
- [C 2] 國田一人, 東達治, 特許第 3723312 号 (出願 1997、登録 2005); EP080741; USP5051367; DP69800779 to Fuji Film.
- [C 3] 國田一人, 岡本安男, 特開平 10-045816 (1998) to Fuji Film.
- [C 4] 國田一人, 特許第 4414607 号 (出願 2001, 登録 2009); EP1241528; USP6787622; CNP 1250574 to Fuji Film.
- [C 5] 國田一人, 特開 2003-055305 to Fuji Film.
- [C 6] 國田一人, 近藤俊一, 特開 2003-280187 to Fuji Film.
- [C 7] 國田一人, 特開 2006-008880 to Fuji Film.
- [C 8] 國田一人, 特許 3983425 号 (出願 1999, 登録 2007); EP1072955; USP6423462; DP60026205 to Fuji Film.
- [C 9] 嶋田和人、國田一人, 特開 2007-119434 to Fuji Film.
- [C 10] 嶋田和人、國田一人, 特開 2007-176904 to Fuji Film.
- [C 11] 國田一人, 青島桂太郎, 特開 2000-035669 to Fuji Film.

他、出願特許 計約 180 件

4. 本研究に関する学会発表又は学術講演発表

[D 1] K.Kunita, “High-Efficiency Radical Generation by Using the Novel Dye Having an Organosilicone Moiety for Photopolymerization Initiation with Visible Laser”, The 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&Cat), 2014.

[D 2] 國田一人, “開始剤と増感剤”, 第 17 回フォトポリマー講習会, 2005 (東京理科大学).

[D 3] 國田一人, “バイオレットレーザー対応高感度光重合開始系の開発及びそのフォトポリマーCTP (Computer To Plate) への応用”, 第 22 回サステイナブルテクノロジー研究会, 2014.

5. 本研究に関する技術展示発表

[E 1] K.Kunita, “High Sensitivity Photopolymer CTP Plate for Violet LD (New CTP Technology)”, Drupa, 2000 (in Germany).

6. 本研究に関する学会受賞歴

1998 年： 日本印刷学会技術賞

「フォトポリマー型 CTP 刷版 LPA, LPY の開発」
三須寛、近藤俊一、曾呂利忠弘、國田一人

2004 年： 日本印刷学会論文賞

「Violet レーザー対応フォトポリマーCTP システムの開発」
渋谷明規、小泉滋夫、國田一人

2012 年： 有機合成化学協会賞 (技術的なもの)

「バイオレットレーザー対応高感度光重合開始系の開発及びそのフォトポリマーCTP への応用」
渋谷明規、國田一人

謝 辞

本論文の作成にあたり、多大なる御指導ならびに御議論を賜りました、千葉大学工学部 高原茂准教授に心から感謝いたします。また、有益なご助言ならびに御検討をいただきました、千葉大学工学部 星野勝義教授、久下謙一教授、唐津孝教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、長年にわたり御指導を賜るとともに、研究環境を与えてくださりました、元富士フイルム（株）青谷能昌氏、世良英史氏、八木原盛夫氏、井上伸昭氏、富士フイルム（株）青合利明フェローに深く感謝いたします。

また、共に研究し、議論し、力を合わせて粘り強く合成および解析・評価実験を行ってきました、元富士フイルム（株）近藤俊一氏、小泉滋夫氏、安陪幸雄氏、富士フイルム（株）青島桂太郎氏、曾呂利忠弘氏、小林史和氏、中村一平氏、藤牧一広氏、大橋秀和氏、大島康仁氏、嶋田和人氏、渋谷明規氏に感謝いたします。

最後に、本論文をまとめるにあたり、基礎となる論文の校正の点でアドバイスをいただいた伊勢俊大氏、小林克氏に感謝いたします。