

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5612598号
(P5612598)

(45) 発行日 平成26年10月22日(2014.10.22)

(24) 登録日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/039

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 505

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/00 503

請求項の数 7 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2011-542123 (P2011-542123)
 (86) (22) 出願日 平成21年12月14日 (2009.12.14)
 (65) 公表番号 特表2012-513039 (P2012-513039A)
 (43) 公表日 平成24年6月7日 (2012.6.7)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2009/006533
 (87) 國際公開番号 WO2010/080102
 (87) 國際公開日 平成22年7月15日 (2010.7.15)
 審査請求日 平成24年12月14日 (2012.12.14)
 (31) 優先権主張番号 12/339,469
 (32) 優先日 平成20年12月19日 (2008.12.19)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロ彻エ
 スター ステート ストリート 343
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

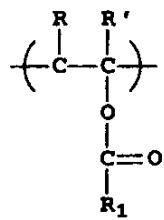
(54) 【発明の名称】ポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)を含有する輻射線感受性組成物及び要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

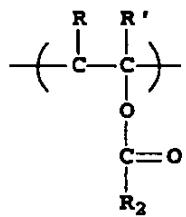
基材を含み、当該基材上に、水不溶性のポリマーバインダー及び赤外線吸収性化合物を含む画像形成性層を有するポジ型画像形成性要素であって、前記ポリマーバインダーが、ペンダントヒドロキシアリールカルボン酸エステル基を有する反復単位を含み、当該反復単位が全反復単位の少なくとも 20 モル%を構成し、前記ポリマーバインダーが、下記構造(Ia)～(Ic)：

【化1】



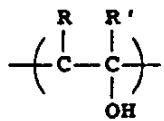
10

(Ia)



20

(Ib)



30

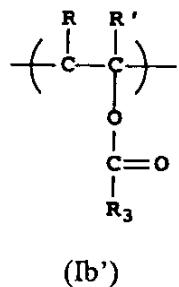
(ここで、全反復単位を基準として、構造(Ia)の反復単位は0~22モル%で存在し、構造(Ib)の反復単位は20~85モル%で存在し、構造(Ic)の反復単位は5~40モル%で存在し、R及びR'は、独立に、水素、又は置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換シクロアルキル基、又はハロ基であり、R₁は置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換シクロアルキル基であるか、又はヒドロキシアリール基以外の置換もしくは非置換アリール基であり、R₂は任意選択的に置換されていてもよいヒドロキシアリール基である。)

により表される反復単位を含む、ポジ型画像形成性要素。

【請求項2】

前記ポリマーバインダーが、さらに、構造(Ib')：

【化2】



10

(式中、R₃は、環状イミド基により置換されたヒドロキシアリール基である)により表される反復単位を0~60モル%の量で含み、構造(Ib)及び(Ib')により表される反復単位が少なくとも20モル%の量で存在する、請求項1に記載のポジ型画像形成性要素。

【請求項3】

全反復単位を基準として、構造(Ia)により表される反復単位が2~12モル%で存在し、構造(Ib)により表される反復単位が30~60モル%で存在し、構造(Ib')により表される反復単位が20~40モル%で存在し、構造(Ic)により表される反復単位が10~35モル%で存在し、構造(Ib)により表される反復単位と(Ib')により表される反復単位の合計が60~90モル%である、請求項2に記載のポジ型画像形成性要素。

20

【請求項4】

前記画像形成性層中に、さらに、着色染料又はUVもしくは可視光感受性成分、あるいはこれらの両方を含む、請求項1~3のいずれか一項に記載のポジ型画像形成性要素。

【請求項5】

印刷回路板を提供するために使用でき、前記画像形成性層の下側に、非導電性下層上の導電性材料を含む、請求項1~4のいずれか一項に記載のポジ型画像形成性要素。

30

【請求項6】

A) 請求項1~5のいずれか一項に記載のポジ型画像形成性要素を像様露光して露光領域及び非露光領域をもたらす工程、及び

B) 前記像様露光された要素を現像して、主に前記露光領域だけを除去する工程、を含む、画像形成された要素の製造方法。

【請求項7】

前記画像形成性要素が700~1200nmの波長で画像形成される、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、輻射線感受性組成物及びそれらの組成物を使用して製造されるポジ型画像形成性要素に関する。本発明は、それらの要素を画像形成して、平版印刷版又は印刷回路板として使用できる画像形成された要素を提供する方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷では、画像領域として知られるインク受容領域を親水性表面上に生成させる。その表面を水で濡らし、インクを適用すると、親水性領域は水を保持してインクを弾き、そしてインク受容領域はインクを受容して水を弾く。次いでインクは画像が再現されるべ

50

き適切な材料の表面に転写される。場合によって、インクをまず中間プランケットに転写することができ、次に、このプランケットが、画像が再現されるべき材料の表面にインクを転写させるために使用される。

【0003】

平版（又はオフセット）印刷版を作製するのに有用な画像形成性要素は、典型的には、基材（又は中間層）の親水性表面上に適用された1又は2つ以上の画像形成性層を含む。当該画像形成性層（1又は2つ以上）は、適切なバインダー中に分散された1又は2種以上の輻射線感受性成分を含むことができる。画像形成に続いて、画像形成性層（1又は2つ以上）の露光領域又は非露光領域が、好適な現像液により除去され、下側に位置する基材の親水性表面を露出させる。露光領域が除去される場合には、要素はポジ型と見なされる。逆に、非露光領域が除去される場合には、要素はネガ型と見なされる。各場合で、残される画像形成性層（1又は2つ以上）の領域はインク受容性であり、そして、現像プロセスによって露出した親水性表面の領域は、水及び水溶液（典型的には湿し水）を受容し、インクを弾く。

10

【0004】

同様に、印刷回路板（P C B）の生産におけるレジストパターン、薄膜及び厚膜回路、レジスタ、キャパシタ、及びインダクタ、マルチチップデバイス、集積回路、並びにアクティブ半導体デバイスを形成するために使用することもできる。

【0005】

コンピューターからのデジタルデータを使用してオフセット印刷版又は印刷回路板を直接形成する「レーザーダイレクト画像形成」法（L D I）が知られており、これらの方法は、マスキング用写真フィルムを用いた以前の方法を凌ぐ数多くの利点をもたらす。より効率的なレーザー、改良された画像形成性組成物及びそれらの成分から、この分野ではかなりの発展があった。

20

【0006】

感熱画像形成性要素は、適量の熱エネルギーに応答して、適量の熱エネルギーへの曝露により、又は適量の熱エネルギーを吸収して化学変換を受ける要素として分類できる。熱により誘起される化学変換の種類は、要素中の画像形成性組成物をアブレートすること、又は特定の現像液中での溶解度を変化させること、又は感熱性層の表面層の粘着性又は親水性もしくは疎水性を変化させることであります。このようなものとして、平版印刷表面又はP C B生産におけるレジストパターンとして役立つことができる画像形成性層の所定の領域を露出させるために、サーマルイメージングを用いることができる。

30

【0007】

ノボラック又は他のフェノール系ポリマー・バインダー及びジアゾキノン画像形成成分を含有するポジ型画像形成性組成物が、長年にわたって平版印刷版及びフォトレジストの業界において普及してきた。種々のフェノール系樹脂及び赤外線吸収性化合物に基づく画像形成性組成物も知られている。

【0008】

サーマル記録材料において有用な広範な感熱性組成物が英国特許第1,245,924号明細書（B r i n c k m a n）に記載されており、当該組成物によると、画像形成性層のいかなる所定の領域の所定の溶剤への溶解性を、記録材料と接触して配置されたグラフィックオリジナルのバックグラウンド領域から透過又は反射した短時間の高強度可視光及び/又は赤外線への間接的露光による層の加熱によって増加させることができる。

40

【0009】

感熱画像形成性の単層又は多層要素は、国際公開第97/39894号（H o a r e他）、国際公開第98/42507号（W e s t他）、国際公開第99/11458号（N g u e n g他）、米国特許第5,840,467号明細書（K i t a t a n i）、米国特許第6,060,217号明細書（N g u e n g他）、米国特許第6,060,218号明細書（V a n D a m m e他）、米国特許第6,110,646号明細書（U r a n o他）、米国特許第6,117,623号明細書（K a w a u c h i）、米国特許第6,1

50

43, 464号明細書(Kawauchi)、米国特許第6, 294, 311号明細書(Shimazu他)、米国特許第6, 352, 812号明細書(Shimazu他)、米国特許第6, 593, 055号明細書(Shimazu他)、米国特許第6, 352, 811号明細書(Patel他)、米国特許第6, 358, 669号明細書(Savaraiar-Hauck他)、米国特許第6, 528, 228号明細書(Savaraiar-Hauck他)、並びに米国特許出願公開第2002/0081522号明細書(Miyake他)及び米国特許出願公開第2004/0067432号明細書(Kitson他)にも記載されている。

【0010】

感熱性ポリビニルアセタールを含有するポジ型感熱画像形成性要素が米国特許第6, 255, 033号明細書及び米国特許第6, 541, 181号明細書(両方ともLevanon他)並びに国際公開第04/081662号(Memetea他)に記載されている。

【0011】

オフセット印刷版は、近年、画像形成感度(画像形成スピード)及び通常の印刷室の化学薬品に対する耐性(耐薬品性)に関する要求がますます増大している。しばしば、1つの望ましい特性をもたらすために使用される組成上の特徴が常に他の特性を改善するわけではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】英国特許第1, 245, 924号明細書

【特許文献2】国際公開第97/39894号

【特許文献3】国際公開第98/42507号

【特許文献4】国際公開第99/11458号

【特許文献5】米国特許第5, 840, 467号明細書

【特許文献6】米国特許第6, 060, 217号明細書

【特許文献7】米国特許第6, 060, 218号明細書

【特許文献8】米国特許第6, 110, 646号明細書

【特許文献9】米国特許第6, 117, 623号明細書

【特許文献10】米国特許第6, 143, 464号明細書

【特許文献11】米国特許第6, 294, 311号明細書

【特許文献12】米国特許第6, 352, 812号明細書

【特許文献13】米国特許第6, 593, 055号明細書

【特許文献14】米国特許第6, 352, 811号明細書

【特許文献15】米国特許第6, 358, 669号明細書

【特許文献16】米国特許第6, 528, 228号明細書

【特許文献17】米国特許出願公開第2002/0081522号明細書

【特許文献18】米国特許出願公開第2004/0067432号明細書

【特許文献19】米国特許第6, 255, 033号明細書

【特許文献20】米国特許第6, 541, 181号明細書

【特許文献21】国際公開第04/081662号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、基材を含み、当該基材上に、水不溶性のポリマーバインダー及び輻射線吸収性化合物を含む輻射線感受性組成物を含む画像形成性層を有するポジ型画像形成性要素であって、ポリマーバインダーが、ペンダントの置換又は非置換ヒドロキシリールカルボン酸エステル基を有する反復単位を含み、当該反復単位が全反復単位の少なくとも20モル%を構成するポジ型画像形成性要素を提供する。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

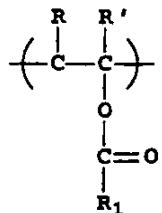
【0014】

本発明のより具体的な実施態様は、下記構造(Ia)～(Ic)により表される反復単位の1又は2種以上を含むポリマーバインダーを含む：

【0015】

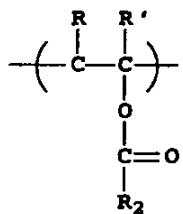
【化1】

10



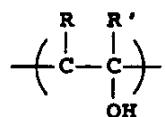
(Ia)

20



(Ib)

30



(Ic)

【0016】

ここで、全反復単位を基準として、構造(Ia)の反復単位は0～22モル%で存在し、構造(Ib)の反復単位は20～85モル%で存在し、構造(Ic)の反復単位は5～40モル%で存在し、R及びR'は、独立に、水素、又は置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換シクロアルキル基、又はハロ基であり、R₁は置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換シクロアルキル基であるか、又はヒドロキシアリール基以外の置換もしくは非置換アリール基であり、R₂は任意選択的に置換されていてもよいヒドロキシアリール基である。

40

【0017】

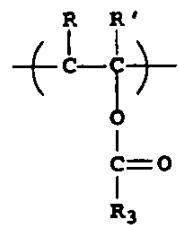
幾つかの実施態様において、R₂は非置換ヒドロキシアリール基であるが、他の実施態様において、R₂は環状イミド基により置換されたヒドロキシアリール基である。

【0018】

これらの実施態様において、ポリマーバインダーは、さらに、構造(b')：

【0019】

【化2】



10

【0020】

(式中、R₃は、環状イミド基により置換されたヒドロキシアリール基である)により表される反復単位を0~60モル%の量で含んでもよく、構造(Ib)及び(Ib')により表される反復単位が少なくとも20モル%の量で存在する。

【0021】

さらに、印刷版の製造方法は、

20

A)本発明のポジ型画像形成性要素を像様露光して露光領域及び非露光領域をもたらす工程、及び

B)像様露光された要素を現像して、主に露光領域だけを除去する工程、を含む。

【0022】

我々は、感度(フォトスピード)が改善されたポジ型の単層の感熱画像形成性要素が依然として求められていることを見出した。ポジ型の単層の感熱画像形成性要素が、印刷機の化学薬品、例えば平版印刷インク、湿し水及び洗浄で使用される溶剤に対して、産業界で既に使用されているポジ型印刷版と少なくとも同程度の耐性を有することも望ましい。

【0023】

本発明のポジ型輻射線感受性画像形成性要素は、画像形成感度の改善を示すことによって、上記問題を解決する。さらに、印刷用薬品に対するそれらの耐性は、産業界で使用されている印刷機の耐性と少なくとも同程度であり、幾つかの実施態様では、さらに改善される。さらに、我々は、当該画像形成性要素が、印刷適性が改善され、しかも高い解像度を有する画像をもたらすことを見出した。これらの利点は、画像形成性層において、ポリマーバインダーとして、上記の独特的部類の水不溶性ポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)を使用することにより達成された。ペンドントヒドロキシアリールカルボン酸エステル基上に環状イミド基を有するポリマーバインダーの幾つかは、予想外の改善された耐薬品性をもたらす。

【発明を実施するための形態】

30

【0024】

定義

特に断らない限り、本明細書で使用する場合、「ポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)」、「画像形成性要素」、「ポジ型画像形成性要素」、及び「平版印刷版前駆体」という用語は、本発明の実施態様を示すことを意図する。

「ポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)」という用語は、1又は2種以上のビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステルから誘導された少なくとも幾つかの反復単位を有するポリマーを示すことを意図する。「ポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)」という用語は、かかる反復単位のみを有するホモポリマー、1又は2種以上の他の重合性モノマーまたは均等な供給源から誘導された反復単位を有するコポ

40

50

リマーを包含する。

さらに、特に断らない限り、本明細書中に記載された種々の成分、例えば、「ポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)」、「輻射線吸収性化合物」、「二次ポリマー・バインダー」、及び「現像性向上化合物」は、各成分の混合物も指す。従って、単数を表す冠詞の使用は、单一の成分だけを必ずしも意味するものではなく、複数の成分又は成分の混合物をも含む。

特に断らない限り、百分率は質量%を示す。質量%は、配合物又は組成物中の全固形分又は層の全乾燥コーティング量を基準とすることができます。

【0025】

「单層画像形成性要素」という用語は、画像形成のために唯一つの層を必要とする画像形成性要素を意味するが、以下でより詳細に示すように、このような要素は、種々の特性を提供するために画像形成性層の下又は上に1又は2つ以上の層(例えばトップコート)を含んでもよい。10

本明細書中で用いる「輻射線吸収性化合物」という用語は、ある特定の輻射線波長に対して感受性であり、これらが配置された層内で光子を熱に変換することができる化合物を意味する。これらの化合物は「光熱変換材料」、「増感剤」、又は「光-熱変換体」としても知られている。

ポリマーに関連するあらゆる用語の定義を明らかにするために、International Union of Pure and Applied Chemistry(「IUPAC」)によって発行された「Glossary of Basic Terms in Polymer Science」, Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996) を参照されたい。20
しかし、本明細書中のあらゆる定義が支配的なものと見なされるべきである。

「ポリマー」及び「ポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)」という用語は、オリゴマーを包含する高及び低分子量ポリマーを意味し、ホモポリマー及びコポリマーの両方を包含する。

「コポリマー」という用語は、2種又は3種以上の異なるモノマーから誘導されたポリマー、又は、たとえ同じモノマーから誘導されるとても、2種又は3種以上の異なる反復単位を有するポリマーを意味する。

「主鎖」という用語は、複数のペンドント基が結合したポリマー中の原子鎖を意味する。このような主鎖の例は、1又は2種以上のエチレン系不飽和重合性モノマーの重合から得られた「全炭素」主鎖である。しかしながら、他の主鎖がヘテロ原子を含むこともでき、この場合、ポリマーは、縮合反応又は何らかの他の手段によって形成される。30

【0026】

用途

本明細書に記載の輻射線感受性組成物は、印刷回路板(PCB)の生産におけるレジストパターン、厚及び薄膜回路、レジスタ、キャパシタ、及びインダクタ、マルチチップデバイス、集積回路、並びにアクティブ半導体デバイスを形成するために使用することができます。さらに、本明細書に記載の輻射線感受性組成物は、ポジ型画像形成性要素を提供するために使用でき、次いで、平版印刷版を提供するためにそのポジ型画像形成性要素を使用できる。他の用途は当業者であれば容易に分かるであろう。例えば、本明細書に記載のポリマーは、コーティング、ペイント、及び任意の理由からバインダーを必要とする他の配合物において使用できる。40

【0027】

幾つかの実施態様において、本発明の画像形成性要素は、画像形成性層の下方に、非導電性基材(例えば、ガラス-エポキシ複合材料又はポリイミドから構成される)上の導電性材料(例えば銅又はアルミニウム)を含む印刷回路板である。

【0028】

輻射線感受性組成物

輻射線感受性組成物及び画像形成性要素は、以下に定義するとおりのポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)である1又は2種以上の水不溶性であり、任意選択的にアルカリ性溶液に可溶性であるポリマー・バインダーを含む。これらのポリマーは、輻50

射線感受性組成物又は画像形成性層中に存在する「一次 (p r i m a r y) 」ポリマーバインダーと見なす。有用なポリマーバインダーの質量平均分子量 (M_w) は、一般的に少なくとも 5,000 であり、そして最大 500,000 であることができ、典型的には 10,000 ~ 100,000 である。最適な M_w は、具体的なポリマーの部類及びその使用に伴って変化し得る。

【0029】

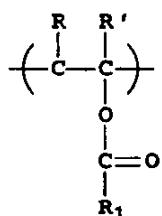
上記ポリマーバインダーは、ペンドントの置換又は非置換ヒドロキシアリールカルボン酸エステル基を有する反復単位を含み、当該反復単位は、全反復単位の少なくとも 20 モル% を構成する。

【0030】

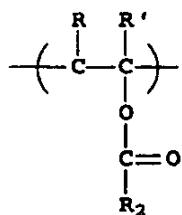
幾つかの実施態様において、一次ポリマーバインダーは、下記構造 (Ia) ~ (Ic) により表される反復単位を任意のランダムな順序で含む：

【0031】

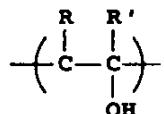
【化3】



(Ia)



(Ib)



(Ic).

【0032】

【化4】

ポリマーバインダーは、構造 (Ib) により表される反復単位に加えて又は構造 (Ib)

10

20

30

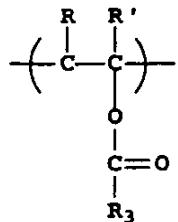
40

50

)により表される反復単位の代わりに、構造(Ib')により表される反復単位を含んでよい：

【0034】

【化5】



10

(Ib')

【0035】

ここで、全反復単位を基準として、構造(Ia)により表される反復単位は0～22モル%で存在し、構造(Ib)により表される反復単位は20～85モル%で存在し、構造(Ic)により表される反復単位は5～40モル%で存在し、構造(Ib')により表される反復単位は0～60モル%で存在することができる。例えば、構造(Ib)により表される反復単位と(Ib')により表される反復単位の合計は少なくとも20モル%であることができる。

20

【0036】

幾つかの実施態様において、全反復単位を基準として、構造(Ia)により表される反復単位は2～12モル%で存在し、構造(Ib)により表される反復単位は30～60モル%で存在し、構造(Ib')により表される反復単位は20～40モル%で存在し、構造(Ic)により表される反復単位は10～35モル%で存在し、構造(Ib)により表される反復単位と(Ib')により表される反復単位の合計は60～90モル%である。

30

【0037】

構造(Ia)、(Ib)、(Ib')及び(Ic)において、R及びR'は、独立に、水素、又は炭素原子数1～6の置換又は非置換の線状又は分岐アルキル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、クロロメチル、トリクロロメチル、iso-プロピル、iso-ブチル、t-ブチル、iso-ペンチル、neo-ペンチル、1-メチルブチル及びiso-ヘキシル基)、又は環内に3～6個の炭素原子を有する置換又は非置換のシクロアルキル環(例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル及びシクロヘキシル基)、又はハロ基(例えばフルオロ、クロロ、ブロモ又はヨード)である。典型的には、R及びR'は、独立に、水素、又は置換もしくは非置換のメチル又はクロロ基であり、あるいは、例えば、これらは独立に、水素、又は非置換メチルである。

40

【0038】

構造(Ia)において、R₁は、炭素原子数1～12の置換もしくは非置換アルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル及びドデシルなど)、環式環内に5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換シクロアルキル基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル及び4-メチルシクロヘキシル)、あるいは置換又は非置換アリール基(ヒドロキシアリール基以外)である。

【0039】

構造(Ib)において、R₂は芳香環内に6、10又は14個の炭素原子を有するヒドロキシ置換アリール基であって、さらに1又は2個以上のヒドロキシ置換基を有し、任意

50

選択的に 1 又は 2 個以上の他の置換基、例えばハロ（例えばクロロ又はブロモ）、ニトロ、分岐又は線状アルキル（1～12 個の炭素原子を有する）、分岐又は線状ハロアルキル（1～12 個の炭素原子を有する）、及びアリール基も有し、これらの置換基としては、例えばアルコキシ、アリールオキシ、チオアリールオキシ、ハロメチル、トリハロメチル、ハロ、ニトロ、アゾ、チオヒドロキシ、チオアルコキシ、ニトリル、アミノ、エテニル、カルボキシアルキル、フェニル、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール及び複素脂環式基が挙げられるが、これらに限定されない、ヒドロキシ置換フェニル基が特に有用である。

【0040】

10

構造 (I b') において、R₃ は、環状イミド基、例えば脂肪族又は芳香族イミド基（マレイイミド、フタルイミド、テトラクロロフタルイミド、ヒドロキシフタルイミド、カルボキシフタルイミド及びナフタルイミド基などが挙げられるが、これらに限定されない）などにより置換された芳香環内に 6 又は 10 個の炭素原子を有するヒドロキシ置換アリール基である。

【0041】

構造 (I a)、(I b)、(I b') 及び (I c) により表される反復単位を含む一次ポリマーバインダーは、先に示した反復単位により定義されるもの以外の反復単位を含んで良く、かかる反復単位は当業者に明らかであろう。例えば、本発明において有用なポリマーバインダーは、構造 (I a)～(I c) により定義される反復単位に特に限られない。しかしながら、幾つかに実施態様において、構造 (I a)、(I b)、(I b') 及び (I d) で具体的に定義される反復単位のみが存在する。

20

【0042】

構造 (I a)～(I c) で定義した部類の反復単位に由来する複数のタイプの反復単位であって異なる置換基を有するものが存在してもよい。例えば、異なる R₁ 基を有する複数のタイプの反復単位が存在してもよく、異なる R₂ 基を有する複数のタイプの反復単位が存在してもよく、或いは、異なる R₃ 基を有する複数のタイプの反復単位が存在してもよい。さらに、ポリマーバインダー中の反復単位の数及びタイプは、一般的に、順序がランダムである。従って、例えば、構造 (I a)～(I c) により表される反復単位は、任意のランダムな順序で提供されてよい。

30

【0043】

画像形成性層を形成する輻射線感受性組成物中的一次ポリマーバインダーの含有量は、一般的に、全乾燥質量の 40～95%、典型的には全乾燥質量の 50～80% である。

【0044】

本発明において使用される一次ポリマーバインダーは、ジメチルスルホキシド (DMSO) 又は N-メチルピロリドン (NMP) 中、塩基性触媒、例えば金属水酸化物、金属アルコキシド及び環状アミンなどの存在下での、ポリビニルアルコールとのヒドロキシ置換芳香族酸のアルキル又はアリールエステルのエステル転移反応によって調製できる。

【0045】

一次ポリマーバインダーの幾つかの実施態様は、芳香環上でアミン又は環状イミド（例えばフタルイミド基など）により置換されたペンドントヒドロキシアリールカルボン酸基を有する。かかるポリマーは、DMSO 又は NMP 中、塩基性触媒、例えば金属水酸化物、金属アルコキシド及び環状アミンなどの存在下で、ポリビニルアルコールとのヒドロキシル置換芳香族酸のアルキル又はアリールエステルのアミン又は環状イミド誘導体のエステル転移反応によって、或いは、DMSO 又は NMP 中、塩基性触媒、例えば金属水酸化物、金属アルコキシド及び環状アミンなどの存在下で、ポリビニルアルコールとのヒドロキシル置換芳香族酸のアルキル又はアリールエステルの環状イミド誘導体及び / 又はヒドロキシル置換芳香族酸のアリールエステルの混合物のエステル転移反応によって調製できる。

40

【0046】

50

Acta Polymerica 41 (1990), Nr.5, 285-289で、K. Henning他は、p - トルエンスルホン酸又はイオン交換樹脂の存在下、酸性触媒のもとで、エチレン - ビニルアルコールコポリマーとのp - ヒドロキシ安息香酸及びo - ヒドロキシ安息香酸(サリチル酸)のエステル化を述べている。これらの反応は、p - ヒドロキシ安息香酸の場合に20%以下という低い変換率をもたらし、サリチル酸の場合には、わずかに10~12%である。

【0047】

p - アミノサリチル酸とポリビニルアルコールとのエステルも、2 - ヒドロキシ - 4 - アミノ安息香酸の塩化物を使用して低変換率で合成され、得られたポリマー中のエステル単位は10モル%よりも低かった(S.N. Ushakov他、*Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 141, 1171 - 1191, 1961)。塩基性触媒(NaOCH₃)のもと、2 - ヒドロキシ - 4 - アミノサリチル酸のメチルエステルをポリビニルアルコールとエステル転移反応させた場合に同様な低いレベルのエステル化が観察された(I.S. Varga, S. Wolkover, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 41, 431, 1964)。

【0048】

ポリ(ビニルアルコール - co - 没食子酸ビニル)の合成が、G. Jialanella及びI. Piirma, *Polymer Bulletin* 18, 385-389 (1987)に記載されており、この場合では、カリウムt - ブトキシドの存在下、DMSO中で、トリヒドロキシベンゾエートをエステル交換させた。合成されたポリマーは水溶性であり、変換率が低いことが示唆された。

【0049】

本発明において有用なポリマーの合成の場合、われわれは、ポリビニルアルコール(PVA)とのヒドロキシ安息香酸のメチル又はフェニルエステルのエステル転移反応のための塩基性触媒を、PVAを溶解することのできる有機溶剤(NMP又はDMSO)中で使用した。使用した触媒は、ナトリウムメトキシド、カリウムt - ブトキシド、乾燥KOH、及びDBU(1, 8 - ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデク - 7 - エン)(98%)のような環状アミンであった。エステル転移反応の前にPVAを乾燥させることは重要である。我々は、PVAのポリ(ビニルアルコール - co - ヒドロキシ置換酸芳香族カルボン酸エステル)のコポリマーへの変換が、o - ヒドロキシ安息香酸(サリチル酸)の場合に非常に高く、3又は4 - ヒドロキシ置換安息香酸、3, 4 - ジヒドロキシ安息香酸、及び没食子酸のエステルの場合の低い10~20%と比べて、85~90%に達したことを知り驚いた。ニトロサリチル酸のメチルエステル中のニトロ基のような電子吸引基を含むo - ヒドロキシ安息香酸のエステルがPVAとのエステル転移反応において使用される場合にも、変換率は低い。

【0050】

本明細書に記載の一次ポリマーバインダーは、単独で、又は本明細書において「二次(secondary)ポリマーバインダー」と記載するアルカリ可溶性ポリマーバインダーとの混合物で使用できる。これらのさらなるポリマーバインダーとしては、ポリ(ビニルアセタール)、例えば、米国特許第6, 255, 033号及び第6, 541, 181号明細書(上記)、国際公開第04/081662号(これも上記)、並びに米国特許出願公開第2008/0206678号明細書に記載されているポリ(ビニルアセタール)が挙げられる。

【0051】

一次ポリマーバインダーとともに使用できる二次ポリマーバインダーのタイプに特に制限はない。一般的に、画像形成性要素のポジ型輻射線感受性を損なわないという観点から、二次ポリマーバインダーも、一般的にアルカリ可溶性ポリマーである。

【0052】

他の有用な二次ポリマーバインダーとしては、フェノール系樹脂、例えばノボラック樹脂、例えばフェノールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、m - クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、p - クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、m - / p - 混合クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、フェノールとクレゾール(m - 、p - 、又はm - / p - 混合物)とホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、ピロガロー

10

20

30

40

50

ルとアセトンとの縮合コポリマーが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、側鎖にフェノール基を含む化合物を共重合することにより得られるコポリマーを使用することもできる。かかるポリマーバインダーの混合物を使用することもできる。

【0053】

質量平均分子量が少なくとも1500であり、数平均分子量が少なくとも300であるノボラック樹脂が有用である。一般的に、質量平均分子量は3,000~300,000であり、数平均分子量は500~250,000であり、分散度（質量平均分子量／数平均分子量）は、1.1~10の範囲内である。

【0054】

1又は2種以上のポリマーと1又は2種以上のフェノール系樹脂との混合物などの、上記一次ポリマーバインダーの特定の混合物を使用することができる。例えば、構造(Ia)~(Id)のうちの少なくとも1つにより定義される1又は2種以上のポリマーと1又は2種以上のノボラック又はレゾール樹脂（又はノボラック及びレゾール樹脂の双方）との混合物を使用することができる。10

【0055】

他の二次ポリマーバインダーの例としては、主鎖及び／又は側鎖（ペンドント基）上に下記(1)~(5)の酸性基を有する下記の部類のポリマーが挙げられる。

- (1) スルホンアミド(-SO₂NH-R)、
- (2) 置換スルホンアミドに基づく酸基（以後、活性イミド基と呼ぶ）[例えば-SO₂NHCOR、SO₂NHSO₂R、-CONHSO₂R]、20
- (3) カルボン酸基(-CO₂H)、
- (4) スルホン酸基(-SO₃H)、及び
- (5) リン酸基(-OP(O)₃H₂)。

上述の基(1)~(5)におけるRは水素又は炭化水素基を表す。

【0056】

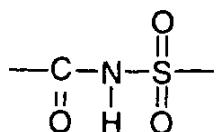
グループ(1)のスルホンアミド基を有する代表的な二次ポリマーバインダーは、例えば、スルホンアミド基を有する化合物から誘導される主成分としての最小構成単位から成るポリマーである。従って、このような化合物の例としては、少なくとも1つの水素原子が窒素原子に結合されている少なくとも1つのスルホンアミド基と、少なくとも1つの重合性不飽和基とを、その分子中に有する化合物が挙げられる。これらの化合物には、m-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、及びN-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミドがある。そのため、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、例えばm-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、又はN-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミドから成るホモポリマー又はコポリマーを使用することができる。30

【0057】

グループ(2)の活性化イミド基を有する二次ポリマーバインダーの例は、主成分として活性化イミド基を有する化合物から誘導された反復単位を含むポリマーである。かかる化合物の例としては、下記構造式によって定義される部分を有する重合性不飽和化合物が挙げられる。40

【0058】

【化6】



【0059】

10

N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド及びN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミドは、かかる重合性化合物の例である。

グループ(3)～(5)のいずれかを有する二次ポリマーバインダーとしては、所望の酸性基、又は重合後にかかる酸性基に変換することができる基を有するエチレン系不飽和重合性モノマーを反応させることにより容易に調製されるバインダーが挙げられる。

【0060】

上記(1)～(5)から選択された酸性基を有する最低限の構成単位に関しては、ポリマー中に唯一種の酸性基を使用する必要はなく、実施態様によっては、少なくとも2種の酸性基を有することが有用な場合がある。言うまでもなく、二次ポリマーバインダー中の反復単位毎に酸性基のうちの1つを有する必要はなく、通常は少なくとも10モル%、典型的には少なくとも20モル%が、上記酸性基のうちの1つを有する反復単位を含む。

20

【0061】

二次ポリマーバインダーは、少なくとも2,000の質量平均分子量、及び少なくとも500の数平均分子量を有することが可能である。典型的には、質量平均分子量は5,000～300,000であり、数平均分子量は800～250,000であり、分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1～1.0である。

【0062】

二次ポリマーバインダーの混合物を、1又は2種以上の一次ポリマーバインダーと併用してもよい。二次ポリマーバインダーは、輻射線感受性組成物又は画像形成性層内の全ポリマーバインダーの乾燥質量を基準として、少なくとも1質量%かつ50質量%以下の量で、典型的には5～30質量%の量で存在することができる。

30

【0063】

輻射線感受性組成物は、1又は2以上の部類の化合物から選択できる現像性向上化合物をさらに含む。国際公開第2004/081662号(上記)には、ポジ型組成物及び要素の感度を高めて必要とされる画像形成エネルギーを低減するために、酸性の性質を有する様々な現像性向上化合物をフェノール系ポリマー又はポリ(ビニルアセタール)と使用することが記載されている。

【0064】

酸性の現像性向上化合物(ADEC)、例えばカルボン酸又は環状酸無水物、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類、ホスホン酸エステル、フェノール類、スルホンアミド類、又はスルホンイミド類などは現像ラチチュード及び耐刷性のさらなる向上をもたらすことができる。かかる化合物の代表例は、米国特許出願公開第2005/0214677号明細書(上記)の[0030]～[0036]に示されている。米国特許出願公開第2005/0214677号明細書を、これらの酸性の現像性向上化合物について本明細書で援用する。かかる化合物は、輻射線感受性組成物又は画像形成性層の全乾燥質量を基準にして0.1～30質量%の量で存在することができる。

40

【0065】

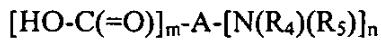
輻射線感受性組成物は、同時係属の本願出願人に譲渡された米国特許出願第11/959,492号明細書(Levanon及びNakashにより2007年12月19日に

50

出願)に記載されているような1又は2種以上の現像性向上化合物(DEC)を含む現像性向上組成物も挙げられる。代表的な現像性向上化合物は、下記構造(DEC)により定義できる。

【0066】

【化7】



(DEC)

10

【0067】

構造DECにおいて、R₄及びR₅は同じであっても異なっていてもよく、水素、あるいは置換又は非置換の炭素数1～6の線状又は分岐アルキル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、クロロメチル、トリクロロメチル、iso-プロピル、iso-ブチル、t-ブチル、iso-ペンチル、neo-ペンチル、1-メチルブチル及びiso-ヘキシル基など)、炭化水素環中に5～10個の炭素原子を有する置換又は非置換のシクロアルキル基、あるいは芳香族環中に6、10もしくは14個の炭素原子を有する置換又は非置換アリール基であることができる。実施態様によっては、R₄及びR₅は、同じ又は異なる置換又は非置換アリール基(例えばフェニル又はナフチル基)であることができ、Aが-[N(R₄)(R₅)]_nに直接結合している場合に、R₁及びR₂の少なくとも1つが置換又は非置換アリール基であることが特に有用である。

20

【0068】

他の実施態様において、R₄及びR₅は、同じ又は異なる、水素、あるいは置換もしくは非置換の、線状もしくは分岐状の炭素原子数1～6のアルキル基(上記)、置換もしくは非置換のシクロヘキシル基、又は置換もしくは非置換のフェニルもしくはナフチル基であることができる。

30

構造(DEC)において、Aは鎖中に少なくとも1個の炭素、窒素、硫黄又は酸素原子を有する置換もしくは非置換有機連結基である。Aは、-[N(R₄)(R₅)]_nに直接結合した置換又は非置換アリーレン基(例えば置換又は非置換フェニレン基など)も含む。従って、Aは1又は2個以上のアリーレン基(例えば、芳香環内に6又は10個の炭素原子を有する)、シクロアルキレン基(例えば、炭素環式環内に5～10個の炭素原子を有する)、アルキレン基(例えば鎖内に1～12個の炭素原子を有し、線状及び分岐状の基を包含する)、オキシ基、チオ基、アミド基、カルボニル基、カルボンアミド基、スルホニアミド基、エテニレン(-CH=CH-)基、エチニレン(-CC-)基及びセレノ基、又はこれらの組み合わせを含むことができる。幾つかの特に有用な実施態様において、Aは、置換又は非置換アリーレン基(例えば置換又は非置換フェニレン基)から成る。

40

【0069】

構造(DEC)において、mは1～4(典型的には1又は2)の整数であり、nは1～4(典型的には1又は2)の整数であり、mとnとは同じであっても異なっていてよい。

さらに他に実施態様において、現像性向上化合物は、下記構造(DEC₁)によって定義することもできる:

【0070】

【化8】

[HO-C(=O)]_m-B-A-[N(R₄)(R₅)]_n
(DEC₁)

【0071】

ここで、R₄ 及び R₅ は先に定義したとおりであり、A は、- [N (R₄) (R₅)]_n に直接結合した置換又は非置換フェニレンを有する有機連結基であり、B は単結合であるか又は鎖内に少なくとも 1 個の炭素、酸素、硫黄又は窒素原子を有する有機連結基であり、m は 1 又は 2 の整数であり、n は 1 又は 2 の整数である。「B」有機連結基は、B がアリーレン基を含むことは必要でないということを除いて、先に定義した A と同様に定義でき、通常、B は、存在する場合に、A と異なる。

10

【0072】

上記のアリール（及びアリーレン）基、シクロアルキル基、及びアルキル（及びアルキレン）基は、必要に応じて 4 個以下の置換基を有してよく、かかる置換基としては、ヒドロキシ、メトキシ及び他のアルコキシ基、アリールオキシ基、例えばフェニルオキシ基、チオアリールオキシ基など、ハロメチル基、トリハロメチル基、ハロ基、ニトロ基、アゾ基、チオヒドロキシ基、チオアルコキシ基、例えばチオメチル基、シアノ基、アミノ基、カルボキシ基、エテニル基及び他のアルケニル基、カルボキシアルキル基、アリール基、例えばフェニル基、アルキル基、アルキニル基、シクロアルキル基、ヘテロアリール基及び複素脂環式基などが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0073】

画像形成性要素は、1 又は 2 種以上のアミノ安息香酸、ジメチルアミノ安息香酸、アミノサリチル酸、インドール酢酸、アニリノ二酢酸、N - フェニルグリシン、又はこれらの任意の組み合わせを現像性向上化合物として含むことができる。例えば、かかる化合物としては、4 - アミノ安息香酸、4 - (N , N' - ジメチルアミノ) 安息香酸、アニリノ(二)酢酸、N - フェニルグリシン、3 - インドール酢酸及び 4 - アミノサリチル酸が挙げられるが、これらに限定されない。

30

上記の 1 又は 2 種以上の現像性向上化合物は、一般的に、1 ~ 30 質量 %、典型的には 2 ~ 20 質量 % の量で存在する。

【0074】

多くの実施態様において、輻射線感受性組成物及び画像形成性要素は、40 ~ 95 質量 % の被覆量で存在する上記のポリマーバインダー、1 ~ 30 質量 % の量で存在する 1 又は 2 種以上の現像性向上化合物、及び 1 ~ 15 質量 % の量で存在する赤外線吸収性化合物である 1 又は 2 種以上の輻射線吸収性化合物を有することができる。

30

【0075】

構造 (DEC) 又は (DEC₁) の現像性向上化合物の 1 又は 2 種以上を、米国特許出願公開第 2005 / 0214677 号明細書（上記）の段落 [0030] ~ [0036] に示されている 1 又は 2 種以上の酸性現像性向上化合物 (ADEC) と組み合わせて使用することも可能である。米国特許出願公開第 2005 / 0214677 号明細書の記載は、これらの酸性現像性向上化合物について、本明細書で援用する。

40

幾つかの例において、これらの酸性現像性向上化合物のうちの少なくとも 2 種を、構造 (DEC) 又は (DEC₁) で先に記載した現像性向上化合物のうちの 1 又は 2 種以上（例えば 2 種）と組み合わせて使用できる。

【0076】

上記の現像性向上化合物のうちの 2 種との組み合わせで、構造 (DEC) 又は (DEC₁) により表される 1 又は 2 種以上の化合物と 1 又は 2 種以上の (ADEC) 現像性向上

50

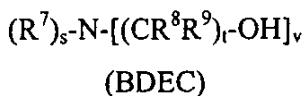
化合物とのモル比は 0 . 1 : 1 ~ 1 0 : 1 、より典型的には 0 . 5 : 1 ~ 2 : 1 である。

【 0 0 7 7 】

さらに、構造 (D E C) 又は (D E C₁) により表される現像性向上化合物を、下記構造 (B D E C) により定義できる塩基性の現像性向上化合物と組み合わせて使用できる：

【 0 0 7 8 】

【化 9】



10

【 0 0 7 9 】

ここで、 t は 1 ~ 6 であり、 s は 0 、 1 又は 2 であり、 v は 1 ~ 3 であり、ただし、 s と v の和は 3 である。 s が 1 である場合には、 R⁷ は、水素、又はアルキル、アルキルアミン、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、アリールアミン又はヘテロアリール基であり、 s が 2 である場合には、複数の R⁷ 基は同じ又は異なるアルキル、アルキルアミン、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、アリールアミン又はヘテロアリール基であるか、あるいは 2 個の R⁷ 基が窒素原子と一緒に置換又は非置換の複素環式環を形成することができる。 R⁸ 及び R⁹ は独立に水素又はアルキル基である。

20

【 0 0 8 0 】

かかる有機 B D E C 化合物の例は、 N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリドン、 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、 N - フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 2 - [ビス (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - ヒドロキシメチル - 1 , 3 - プロパンジオール、 N , N , N ' , N ' - テトラキス (2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、 N , N , N ' , N ' - テトラキス (2 - ヒドロキシプロピル) - エチレンジアミン、 3 - [(2 - ヒドロキシエチル) フェニルアミノ] プロピオニトリル、及びヘキサヒドロ - 1 , 3 , 5 - トリス (2 - ヒドロキシエチル) - s - トリアジンである。これらの化合物の 2 種又は 3 種以上の混合物も有用である。

30

【 0 0 8 1 】

上記の現像性向上化合物のうちの 2 種との組み合わせで、構造 (D E C) 又は (D E C₁) により表される 1 又は 2 種以上の化合物と 1 又は 2 種以上の (B D E C) 現像性向上化合物とのモル比は 0 . 1 : 1 ~ 1 0 : 1 、より典型的には 0 . 5 : 1 ~ 2 : 1 である。

さらに、構造 (D E C) 又は (D E C₁) により表される現像性向上化合物を、 A D E C 化合物として先に示した化合物のうちの 1 又は 2 種以上、及び構造 (B D E C) により先に示した化合物の 1 又は 2 種以上と、任意の適切なモル比で組み合わせて使用することができる。

輻射線感受性組成物は、画像形成性層について以下に記載する他の任意の添加剤を含んでもよい。

40

【 0 0 8 2 】

画像形成性要素

画像形成性要素はポジ型画像形成性要素であり、本明細書に記載した一次ポリマーバインダーは、一般的、 1 つの画像形成性層中にポリマーバインダーとして存在する。上記のように、一次ポリマーバインダーは唯一のポリマーバインダーであってもよく、あるいは、 1 又は 2 種以上のポリマーバインダーとの混合物で使用される。

【 0 0 8 3 】

一般的に、画像形成性要素は、 1 又は 2 種以上のポリマーバインダー、輻射線吸収性化合物（下記）、任意選択的に現像性向上組成物、及び他の任意添加剤を含む輻射線感受性組成物を適切な基材に適切に適用して画像形成性層を形成することによって形成される。

50

この基材は、配合物の適用の前に、下記のような種々の方法で処理又はコーティングすることができる。例えば、基材は、付着性又は親水性の改善のために「中間層」を提供するように処理することができ、画像形成層は中間層上に適用される。

【0084】

基材は、一般的に、親水性表面、又は画像形成側に適用された画像形成用配合物よりも親水性が高い表面を有する。基材は支持体を含み、当該支持体は、画像形成性要素、例えば平版印刷版などを製造するために従来使用されている任意の材料から構成できる。基材は通常、シート、フィルム又は箔の形態にあり、丈夫であり、安定であり、そして可撓性であり、また色記録がフルカラー画像を示すような使用条件下では耐寸法変化性である。典型的には、支持体は、ポリマーフィルム（例えばポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースエステルポリマー、及びポリスチレンフィルム）、ガラス、セラミック、金属シート又は箔、又は剛性紙（樹脂コート紙及び金属化紙を含む）、又はこれらの材料のうちのいずれかの積層体（例えばポリエステルフィルム上へのアルミニウム箔の積層体）などのいかなる自立性材料であってもよい。金属支持体としては、アルミニウム、銅、亜鉛、チタン及びこれらの合金のシート又は箔が挙げられる。10

【0085】

ポリマーフィルム支持体の片面又は両面を、親水性を高めるために「下引き」層で改質することができ、或いは、平坦性を高めるために、紙支持体を同様にコーティングすることができる。下引き層材料の例としては、アルコキシシラン、アミノ-プロピルトリエトキシシラン、グリシジオキシプロピル-トリエトキシシラン、及びエポキシ官能性ポリマー、ならびに、ハロゲン化銀写真フィルムに使用されるコンベンショナルな親水性下引き材料（例えばゼラチン、及び他の天然由来及び合成の親水性コロイド、ならびに塩化ビニリデンコポリマーなどのビニルポリマー）が挙げられるが、これらに限定されない。20

【0086】

1つの基材は、物理的砂目立て、電気化学的砂目立て、化学的砂目立て、及びこれに続く陽極酸化を含む、当業者に知られた技術によってコーティング又は処理することができるアルミニウム支持体から構成される。アルミニウムシートは、化学的又は電気化学的に砂目立て、リン酸又は硫酸、及びコンベンショナルな手順を用いて陽極酸化することができる。

【0087】

例えばシリケート、デキストリン、フッ化カルシウムジルコニアム、ヘキサフルオロケイ酸、ホスフェート／フッ化ナトリウム、ポリ（ビニルホスホン酸）（P V P A）、ビニルホスホン酸コポリマー、ポリ（アクリル酸）、又はアクリル酸コポリマー溶液、或いは英國特許第2,098,627号明細書及び日本国特開昭57-195697号公報（両方ともH e r t i n g他）でアルミニウム支持体を処理することにより、任意選択の中間層を形成することができる。研磨及び陽極酸化が施されたアルミニウム支持体は、表面親水性を改善するために周知の手順を用いてポリ（アクリル酸）で処理することができる。30

【0088】

基材の厚さは様々な値を取り得るが、印刷に由来する摩耗に耐えるのに十分な厚さを有し、しかも印刷版の周りに巻き付けるのに十分に薄くあるべきである。幾つかの実施態様としては、厚さ100～600μmの処理されたアルミニウム箔が挙げられる。40

【0089】

基材の裏側（非画像形成側）には、画像形成性要素の取り扱い及び「感触」を改善するために、静電防止剤及び／又はスリップ層又は艶消し層を被覆することができる。

基材は、輻射線感受性組成物が適用された円筒形表面であってもよく、ひいては印刷機の一体部分であってもよい。かかる画像形成されたシリンダーの使用は、例えば米国特許第5,713,287号明細書（G e l b a r t）に記載されている。

【0090】

画像形成性層（及び輻射線感受性組成物）は、典型的には、1又は2種以上の輻射線吸収性化合物を含む。これらの化合物は、150～1500nmの任意の好適なエネルギー50

形態（例えばUV線、可視光及びIR線）に対して感受性であることができるが、これらは典型的には赤外線に対して感受性であり、そのため、かかる輻射線吸収性化合物は、一般的に、700～1400nm、典型的には750～1200nmの輻射線を吸収する赤外線吸収性化合物（「IR吸収性化合物」）として知られる。画像形成性層は、一般的には、画像形成性要素中の最外層である。

【0091】

好適なIR吸収性化合物の例としては、例えばアゾ染料、スクアリリウム染料、クロコネート染料、トリアリールアミン染料、チアゾリウム染料、インドリウム染料、オキソノール染料、オキサゾリウム染料、シアニン染料、メロシアニン染料、フタロシアニン染料、インドシアニン染料、インドトリカルボシアニン染料、ヘミシアニン染料、ストレプトシアニン染料、オキサトリカルボシアニン染料、チオシアニン染料、チアトリカルボシアニン染料、メロシアニン染料、クリプトシアニン染料、ナフタロシアニン染料、ポリアニリン染料、ポリピロール染料、ポリチオフェン染料、カルコゲノピリロアリーリデン及びビ（カルコゲノピリロ）ポリメチン染料、オキシンドリジン染料、ピリリウム染料、ピラゾリンアゾ染料、オキサジン染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、キノンイミン染料、メチニン染料、アリールメチニン染料、ポリメチン染料、スクアリン染料、オキサゾール染料、クロコニン染料、ポルフィリン染料、及び前記染料の部類の任意の置換形態物又はイオン形態物などが挙げられるが、これらに限定されない。好適な染料は、例えば米国特許第4,973,572号明細書（De Boer）、及び第5,208,135号明細書（Patel他）、第5,244,771号明細書（Jandrue Sr.他）及び第5,401,618号明細書（Chapman他）、並びに欧州特許出願公開第0823327号明細書（Nagasaki他）に開示されている。
10
20

【0092】

アニオン性発色団を有するシアニン染料も有用である。例えば、シアニン染料は、2つの複素環式基を有する発色団を有することができる。別の態様の場合、シアニン染料は、少なくとも2つのスルホン酸基、例えば2つのスルホン酸基と2つのインドレニン基とを有することができる。このタイプの有用なIR感光性シアニン染料が、米国特許出願公開第2005-0130059号明細書（Tao）に記載されている。

好適なシアニン染料の有用な部類に関する一般的記述が、国際公開第2004/101280号パンフレット（Munnell Ily他）の【0026】において式で示されている。
30

【0093】

低分子量IR吸収染料に加えて、ポリマーに結合されたIR染料部分を使用することもできる。さらに、IR染料カチオンを使用することができ、すなわち、このカチオンは、カルボキシ、スルホ、ホスホ又はホスホノ基を側鎖に含むポリマーとイオン相互作用する染料塩のIR吸収部分である。

【0094】

近赤外線吸収シアニン染料も有用であり、例えば米国特許第6,309,792号明細書（Hauck他）、第6,264,920号明細書（Achillefu他）、第6,153,356号明細書（Urano他）、第5,496,903号明細書（Watanabe他）に記載されている。好適な染料は、コンベンショナルな方法及び出発材料を用いて形成することができ、或いは、American Dye Source（カナダ国ケベック州ベ-デュルフェ）及びFEW Chemicals（ドイツ国）を含む種々の商業的供給元から得ることができる。近赤外線ダイオードレーザーピームのための他の有用な染料が、例えば米国特許第4,973,572号明細書（上記）に記載されている。
40

【0095】

有用なIR吸収性化合物は、カーボンブラック、例えば当業者によく知られているように可溶化基で表面官能化されたカーボンブラックなどの種々の顔料であることができる。親水性の非イオン性ポリマーにグラフト化されたカーボンブラック、例えばFX-GE-003（Nippon Shokubai製）、又はアニオン基で表面官能化されたカー
50

ポンブラック、例えばCAB-O-JET(登録商標)200又はCAB-O-JET(登録商標)300(Cabot Corporation製)も有用である。他の有用な顔料としては、ヘリオゲン・グリーン、ニグロシン・ベース、酸化鉄(III)、酸化マンガン、ブリシアン・ブルー、及びパリス・ブルーが挙げられる。顔料粒子のサイズは、画像形成性層の厚さを上回るべきではなく、好ましくは、粒子のサイズは、画像形成性層の厚さの半分未満になる。

【0096】

画像形成性要素において、輻射線吸収性化合物は、一般的に、0.1~30質量%の乾燥被覆量で存在し、典型的には0.5~20質量%の乾燥被覆量で存在する。この目的に必要な特定の量は、使用される具体的な化合物に応じて、当業者は容易に判るであろう。

10

【0097】

あるいは、輻射線吸収性化合物は、画像形成性層と熱的に接触する別個の層に含まれてもよい。従って、画像形成中に、当該別個の層中の輻射線吸収性化合物の作用を、当該化合物が当初は含まれていなかった画像形成性層に移すことができる。

【0098】

画像形成性層(及び輻射線感受性組成物)は、着色剤染料又はUVもしくは可視光感受性成分である1又は2種以上の追加の化合物を含むこともできる。アルカリ性現像剤中に可溶性の着色剤染料が有用である。着色剤染料のための有用な極性基としては、エーテル基、アミン基、アゾ基、ニトロ基、フェロセニウム基、スルホキシド基、スルホン基、ジアゾ基、ジアゾニウム基、ケト基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル基、トリアリールメタン基、オニウム基(例えばスルホニウム、インドニウム及びホスホニウム基など)、窒素原子が複素環に組み込まれている基、及び正電荷を帯びた原子を含有する基(例えば第四級化アンモニウム基など)が挙げられるが、これらに限定されない。着色剤染料として有用な正電荷を帯びた窒素原子を含有する化合物としては、例えばテトラルキルアンモニウム化合物、及び第四級化複素環式化合物、例えばキノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ピリジニウム化合物、及びイミダゾリウム化合物が挙げられる。溶解抑制剤として有用な代表的な化合物は例えば、米国特許第6,294,311号明細書(上記)に記載されている。有用な着色剤染料としては、トリアリールメタン染料、例えばエチル・バイオレット、クリスタル・バイオレット、マラカイト・グリーン、ブリリアント・グリーン、ビクトリア・ブルーB、ビクトリア・ブルーR、及びビクトリアピュアブルーB O、BASONYL(登録商標)バイオレット610及びD11(フランス国ロンジュモー所在のPCAS)が挙げられる。これらの化合物は、現像された画像形成性要素における非露光(非画像形成)領域を露光された(画像形成された)領域から区別するコントラスト染料として作用することもできる。

20

【0099】

着色剤染料が画像形成性層中に存在する場合には、その量は広範に変えることができるが、一般的には、0.5質量%~30質量%の量で存在する。

画像形成性層(及び輻射線感受性組成物)は、さらに、様々な添加剤、例えば分散剤、保湿剤、殺生物剤、可塑剤、コーティング適性又はその他の特性のための界面活性剤、耐摩耗性ポリマー、増粘剤、充填剤及び增量剤、pH調整剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、抗酸化剤、現像助剤、レオロジー調整剤、又はこれらの組み合わせ、あるいは平版印刷分野において一般的に使用されている任意の他の添加剤を、コンベンショナルな量で含むことができる。

30

【0100】

ポジ型画像形成性要素は、コンベンショナルなコーティング法又はラミネーション法を用いて、基材の表面(及び表面上に設けられた任意の親水性層)の上方に画像形成性層(輻射線感受性組成物)配合物を適用することにより製造することができる。例えば、適切なコーティング用溶剤中に所望の成分を分散又は溶解させることにより配合物を適用することができ、得られた配合物は、好適な装置及び手順、例えばスピンドルコーティング、ナイフコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、スロットコーティング、バ

40

50

一コーティング、ワイヤロッドコーティング、ローラーコーティング、又は押出ホッパーコーティングを用いて、基材に適用される。配合物は、適切な支持体（例えば印刷機上印刷シリンダー）上に吹き付けることによっても適用できる。

【0101】

画像形成性層のコーティング量は、 $0.5 \sim 3.5 \text{ g/m}^2$ 、典型的には $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

層配合物をコーティングするために使用される溶剤は、配合物中のポリマーバインダー及び他のポリマー材料及び非ポリマー成分の性質に応じて選択される。一般的に、画像形成性層配合物は、当業者によく知られている条件及び技術を用いて、アセトン、メチルエチルケトン、又は別のケトン、テトラヒドロフラン、1-メトキシ-2-プロパノール、N-メチルピロリドン、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、-ブチロラクトン、及びこれらの混合物からコーティングされる。10

【0102】

あるいは、それぞれの層組成物の溶融混合物からコンベンショナルな押出コーティング法により層（1又は2層以上）を適用することもできる。典型的には、かかる溶融混合物は、揮発性有機溶剤を含有しない。

他の配合物のコーティング前に溶剤を除去するために、種々の層配合物の適用の間に、中間乾燥工程を用いることができる。乾燥工程は、種々の層の混合を防止するのを助けることもできる。

本発明に従ってポジ型画像形成性要素を製造する代表的な方法を、実施例において後述する。20

【0103】

基材上で画像形成性層を乾燥させた後（すなわち、コーティングが自立性となり、指触乾燥状態になった後）、要素を少なくとも4時間、好ましくは少なくとも20時間にわたって、又は少なくとも24時間にわたって、40～90（典型的には50～70）で熱処理することができる。最大熱処理時間は数日間の長さであってもよいが、しかし熱処理のための最適な時間及び温度は、常套的試験によって容易に決定することができる。この熱処理は、「状態調節」ステップとしても知られている。かかる処理は、例えば欧州特許第823,327号明細書（Nagasaki他）及び第1,024,958号明細書（McCullough他）に記載されている。30

【0104】

熱処理中に、画像形成性要素を非透水性シート材料で包み込むか覆って、前駆体からの水分の除去に対する有効なバリアーとすることも望ましいであろう。このシート材料は、画像形成性要素（又はその積層体）の形状にぴったり合うように十分に可撓性であり、一般的に、画像形成性要素（又はその積層体）の形状に密着する。例えば、画像形成性要素又はその積層体の端部の周りを密封する。かかる非水透過性シート材料としては、ポリマーフィルム又は金属箔が挙げられ、ポリマーフィルム又は金属箔は、画像形成性要素又はその積層体の端部の周りを密封する。

【0105】

代わりに、画像形成性要素（又はその積層体）の熱処理（又は状態調節）は、相対湿度が25%、または30%に調節された環境中で実施される。相対湿度は、所定の温度で飽和に必要とした水の量の百分率として表される空気中の水蒸気の量として定義される。40

【0106】

通常、少なくとも5個、かつ、100個以下の画像形成性要素を同時に熱処理する。かかる積層体が少なくとも500個の画像形成性要素を含むのがより一般的である。代わりに、画像形成性要素を、コイルの形態で熱処理し、その後に、個々の要素に切断してもよい。かかるコイル状物は、少なくとも 1000 cm^2 、より典型的には少なくとも 3000 cm^2 の画像形成可能な表面を含むことができる。隣り合うコイル状物又は「らせん状物」もしくはコイル状物、あるいは積層体を構成するコイル状物もしくは層は、必要に応じて、インターリービング材料（interleaving material）、例え50

ばプラスチック又は樹脂（例えばポリテン）によりサイジングされたものであってもよい紙又は薄葉紙により分離されていてもよい。

【0107】

画像形成及び現像

本発明の画像形成性要素は、例えば印刷版前駆体、印刷シリンダー、印刷スリーブ、及び印刷テープ（可撓性印刷ウェブを包含）などのいかなる有用な形態をも有することができる。例えば、画像形成性部材は、平版印刷版を形成するための平版印刷版前駆体である。

【0108】

印刷版前駆体は、好適な基材上に配置された所要の画像形成性層を有する、任意の有用なサイズ及び形状（例えば正方形又は長方形）から成ることができる。印刷シリンダー及びスリーブは、円筒形態の基材と画像形成層とを有する回転印刷部材として知られる。印刷スリーブのための基材として、中空又は中実の金属コアを使用することができる。10

【0109】

使用中、画像形成性要素は、輻射線感受性組成物中に存在する輻射線吸収性化合物に応じて、波長150～1500nmの輻射線、例えばUV、可視線又は赤外線の好適な供給源に暴露される。ほとんどの実施態様の場合、画像形成は、波長700～1400nmの赤外線レーザーを使用して行われる。画像形成部材を露光するために使用されるレーザーは、ダイオードレーザーシステムの信頼性及びメンテナンスの手間の少なさにより、ダイオードレーザーであることが可能であるが、他のレーザー、例えば気体又は固体レーザーも使用できる。レーザー画像形成のための出力、強度及び露光時間の組み合わせは、当業者であれば容易に分かるであろう。目下、商業的に入手可能なイメージセッターにおいて使用される高性能レーザー又はレーザーダイオードは、750～1200nmの範囲で1又は2以上の波長の赤外線を放出する。20

【0110】

画像形成装置は、プレートセッターとしてだけ機能することができ、あるいは、画像形成装置は平版印刷機に直接組み込まれていてもよい。後者の場合、印刷は画像形成直後に開始することができ、これにより印刷機設定時間をかなり短縮することができる。画像形成装置は、画像形成性部材をドラムの内側又は外側の円筒面に装着した状態で、フラットベッド型記録器として、又はドラム型記録器として構成することができる。有用な画像形成装置は、波長830nmの近赤外線を放出するレーザーダイオードを備えるEastman Kodak Company（カナダ国ブリティッシュコロンビア州バーナビー）から入手可能な幾つかのモデルのKodak Trendsetter（登録商標）イメージセッターとして入手可能である。他の好適な画像形成供給源としては、波長1064nmで作動するCrescent 42Tプレートセッター（イリノイ州シカゴ所在のGerber Scientificから入手可能）、及びScreen Platerite 4300シリーズ又は8600シリーズのプレートセッター（イリノイ州シカゴ所在のScreenから入手可能）が挙げられる。さらなる有用な輻射線源としては、要素が印刷版シリンダーに取り付けられている間に要素に画像を形成するために使用することができるダイレクト画像形成印刷機が挙げられる。好適なダイレクト画像形成印刷機の例としては、Heidelberg SM74-DIプレス（オハイオ州デイトン所在のHeidelbergから入手可能）が挙げられる。3040

【0111】

IR画像形成スピードは、30～1500mJ/cm²、又は40～300mJ/cm²であることができる。

レーザー画像形成が通常実施されるが、画像形成は、画像様に熱エネルギーを提供する任意の他の手段によっても供給できる。例えば、画像形成は、例えば米国特許第5,488,025号明細書（Martin他）記載されているように、熱抵抗ヘッド（サーマルプリントヘッド）を使用して実施できる（いわゆる「サーマルプリント」として知られている）。サーマルプリントヘッドは市販されている（例えば、Fujitsuサーマルヘ

10

20

30

40

50

ツド F T P - 0 4 0 M C S 0 0 1 及び T D K サーマルヘッド F 4 1 5 H H 7 - 1 0 8
9として)。

【 0 1 1 2 】

画像形成は、一般的に、ダイレクトデジタル画像形成法を使用して実施される。画像信号は、コンピューターにビットマップデータファイルとして記憶される。かかるファイルを生成させるために、ラスタ画像プロセッサー(R I P)又は他の適切な手段を使用できる。ビットマップは、スクリーン周波数及び角度に加えて色の色相を規定するように構成される。

【 0 1 1 3 】

画像形成性要素の画像形成によって、画像形成(露光)領域及び非画像形成(非露光)領域の潜像を含む画像形成された要素が生じる。この画像形成された要素を、適切な現像液で現像すると、主に画像形成性層の露光領域及びその下側の任意の層だけが除去されて、基材の親水性表面が露出する。この場合、かかる画像形成性要素は「ポジ型」(例えば、「ポジ型」の平版印刷版前駆体)である。

【 0 1 1 4 】

例えば、現像は、画像形成性層の画像形成された(露光された)領域を除去するのに十分な時間であるが、画像形成性層の非画像形成(非露光)領域を除去するほどには長くない時間にわたって実施される。従って、画像形成性層の画像形成された(露光された)領域は、現像液に「可溶性」又は現像液中で「除去可能」と記述される。なぜならば、これらの領域は、画像形成性層の非画像形成(非露光)領域よりも容易に、前記单一処理液中で除去され、溶解し、又は分散されるからである。従って「可溶性」という用語は、「分散性」であることをも意味する。

【 0 1 1 5 】

画像形成された要素は、一般的に、コンベンショナルな処理条件を使用して現像される。水性アルカリ性現像液及び有機溶剤含有現像液の両方を使用できる。本発明の方法のほとんどの実施態様において、ポジ型の画像形成された要素を処理するために通常使用されている高 pH の水性アルカリ性現像液が使用される。

【 0 1 1 6 】

かかる水性アルカリ性現像剤は、一般的に、少なくとも 9 の pH、典型的には少なくとも 11 の pH を有する。有用なアルカリ性水性現像液としては、3000 ディベロッパー(Developer)、9000 ディベロッパー、GoldStar ディベロッパー、GoldStar Plus ディベロッパー、GreenStar Premium ディベロッパー、GREENSTAR ディベロッパー、Thermal Pro ディベロッパー、PROTHERM ディベロッパー、MX1813 ディベロッパー、及び MX1710 ディベロッパー(これらはすべて、Eastman Kodak Company から入手可能)、並びに Fuji HD P7 ディベロッパー(Fuji Photo)及び Energy CTP ディベロッパー(Agfa)が挙げられる。これらの組成物は、一般的に、界面活性剤、キレート化剤(例えば、エチレンジアミン四酢酸の塩)及び様々なアルカリ性成分(例えば、無機メタケイ酸塩類、有機メタケイ酸塩類、水酸化物及び重炭酸塩)も含有する。

【 0 1 1 7 】

ネガ型の画像形成された要素を処理するために通常使用されている現像液を使用することもできる。かかる現像液は、一般的に、水と混和性である 1 又は 2 種以上の有機溶剤を含む単相溶液である。有用な有機溶剤は、フェノールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドとの反応生成物[例えば、エチレングリコールフェニルエーテル(フェノキシエタノール)など]、ベンジルアルコール、6 個以下の炭素原子を有する酸とのエチレングリコールのエステル及び 6 個以下の炭素原子を有する酸とのプロピレングリコールのエステル、ならびにエチレングリコールの、ジエチレングリコールの及びプロピレングリコールのエーテル(6 個以下の炭素原子を有するアルキル基を有する)、例えばメトキシエタノール及び 2 - プトキシエタノールである。1 又は 2 種以上のこれら有機溶剤が、一般的

10

20

30

40

50

に、現像液の全質量を基準として0.5~15%の量で存在する。かかる現像液は、中性、アルカリ性、又は僅かに酸性のpHのものであることができる。これらの現像液のほとんどはアルカリ性pHであり、例えば11以下のpHを有する。

【0118】

代表的な有機溶剤含有現像液としては、ND-1ディベロッパー、955ディベロッパー、「2イン1」ディベロッパー、956ディベロッパー、及び980ディベロッパー(全てEastman Kodak Companyから入手可能)、HDN-1ディベロッパー(Fujifilmから入手可能)、並びにEN-232ディベロッパー(Agfaから入手可能)が挙げられる。

【0119】

一般的に、現像液は、現像液を含有するアプリケーターで外層を擦るか又は拭うことにより、画像形成された要素に適用される。あるいは、画像形成された要素に現像液をブラシ塗布することもでき、又は露光された領域を除去するのに十分な力で要素に吹き付けることにより現像液を適用することができる。さらに、現像液中に画像形成された要素を浸漬することもできる。全ての場合において、印刷室の化学薬品に対して優れた耐性を有する平版印刷版において、現像画像が生成する。現像は、適切なローラー、ブラシ、タンク、及び、必要に応じて供給、廃棄又は再循環のための配管を含む適切な装置で実施できる。

【0120】

現像の次に、画像形成された要素を水ですすぎ、適切な方式で乾燥させることができる。乾燥させた要素を、コンベンショナルなガム引き溶液(好ましくはアラビアゴム)で処理してもよい。

画像形成され現像された要素を、得られた画像形成された要素のランレンジスを増加させるために実施できるポストベーク作業でベーキングすることができる。ベーキングは、例えば、220~260で1~10分間、又は120で30分間で実施できる。

【0121】

画像形成された要素の印刷面に平版印刷インク及び湿し水を適用することにより印刷を実施できる。インクは、画像形成性層の非画像形成(非露光又は非除去)領域により取り込まれ、湿し水は、画像形成及び現像プロセスによって露出された基材の親水性表面により取り込まれる。インクは、次いで、その上に画像の所望の刷りを提供するために、好適な受容材料(例えば布地、紙、金属、ガラス又はプラスチック)に転写される。必要に応じて、画像形成された部材から受容材料へインクを転写するために、中間「ブランケット」ローラーを使用できる。画像形成された部材は、必要に応じて、コンベンショナルなクリーニング手段及び化学薬品を使用して、刷りの間にクリーニングすることができる。

本発明の実施を例示するために以下の実施例を示すが、実施例により本発明が限定されるものではない。

【実施例】

【0122】

実施例の作製及び使用において以下の成分を使用した。特に断らない限り、これらの成分は、Aldrich Chemical Company(ウィスコンシン州ミルウォーキー)から入手可能である。

BF-03は、Chang Chun Petrochemical Co. Ltd.(台湾)から入手した、加水分解度98%(Mw=15,000)のポリビニルアルコールを表す。

クリスタル・バイオレット(C.I.42555)はベーシック・バイオレット3($m_{ax} = 588\text{ nm}$)である。

DBUは1,8-ジアゾビシクロ[5,4,0]ウンデク-7-エン(98%)を表す。

DMABAは4-(ジメチルアミノ)安息香酸を表す。

DMFAはN,N-ジメチルホルムアミドを表す。

10

20

30

40

50

D N S E P C は、 Sanbo Chemical Industries Co., Ltd. (日本国) から入手した、 p - クレゾール樹脂の 2 - ジアゾ - 1 - ナフトール - 4 - スルホン酸エステルを表す。

D M S O はジメチルスルホキシドを表す。

K O H は水酸化カリウムペレット (85 % + A C S グレード) として使用した。

L B 9 9 0 0 は Hexion Specialty Chemicals (オハイオ州コロンバス) から入手したレゾール樹脂である。

M E K はメチルエチルケトンを表す。

M M S は A c r o s Organics (ベルギー国ギール) から入手したメチルサリチル酸のメチルエステルを表す。 10

N M P は N - メチルピロリドンを表す。

P M は 1 - メトキシ - 2 - プロパノールを表し、 LyondellBasell Industries (オランダ国) から Arcosolve (登録商標) PM として入手可能である。

S 0 0 9 4 は F E W Chemicals (フランス国) から入手した赤外線吸収性染料 ($\lambda_{\text{max}} = 813 \text{ nm}$) である。

S a l . s a l . a c i d は、 A c r o s Organics (ベルギー国ギール) から入手したサリチルサリチル酸を表す。

S a l o 1 はサリチル酸のフェニルエステルを表す。

スダン・ブラック B は中性ジアゾ染料 (C . U . 2 6 1 5 0) である。 20

ビクトリア・ブルー R はトリアリールメタン染料 (ベーシック・ブルー 1 1 、 C . I . 4 4 0 4 0) である。

【 0 1 2 3 】

N - フタルイミドサリチル酸メチルエステルの調製 :

メカニカルスターーラー及び D e a n - S t a r k 分離カラムを備えた 2 . 5 リットル丸底ガラス容器に 2 0 0 g のアミノサリチル酸メチルエステルと 1 8 3 g のフタル酸無水物を入れた。次に、この反応容器に 1 . 5 k g のアニソールを入れた。混合物を攪拌しながらアニソールの還流点まで加熱した。 D e a n - S t a r k 分離器でアニソールから水を分離した。水の量が計算値に達したら、加熱をさらに 1 時間続けた。加熱を停止し、反応混合物を室温に冷却した。析出した生成物を濾過により取り出し、フィルター上でトルエンにより洗浄し、乾燥させた。生成物の収率は 85 ~ 90 % であった。生成物は、結晶化を必要としないほど十分に純粋であった (融点 2 1 8 ~ 2 1 9) 。 30

【 0 1 2 4 】

ポリマー A の調製 :

水冷式凝縮器、滴下漏斗及び温度計を備え、 D M S O (4 5 0 g) を含む反応容器に B F - 0 3 (5 0 g) を加えた。絶えず攪拌しながら、混合物が透明溶液になるまで、混合物を 80 度で 30 分間加熱した。この溶液に、アニソール (1 0 0 g) を加え、真空 (1 0 m m H g) を適用した。水 : アニソールの共沸混合物が若干の D M S O と一緒に留去された。カリウム t - ブトキシド (1 2 . 5 g) 及びサリチル酸メチル (1 5 0 g) を加えた。攪拌及び加熱下で反応混合物に真空 (1 0 m m H g) を 1 8 時間適用し、放出されたメタノール及び t - ブタノールを留去した。反応混合物を室温に冷却し、 1 0 g の 37 % H C l により中和し、次に 6 k g の 1 : 1 水 / メタノール混合物とブレンドした。析出したポリマーを水で洗浄し、濾過し、真空中 50 度で 24 時間乾燥させて、 1 4 8 g の乾燥ポリマー A を得た。 40

【 0 1 2 5 】

ポリマー B の調製 :

カリウム t - ブトキシドの代わりに K O H (1 5 . 5 g) を反応混合物に加えたことを除いてポリマー A の調製について記載したのと同様にしてポリマー B を調製した。 K O H が完全に溶解したときに、アニソール (1 0 0 g) を反応混合物に加え、アニソール : 水共沸混合物を留去した。蒸留後、反応混合物を真空下 80 度さらに 12 時間攪拌及び加 50

熱した。反応混合物を室温に冷却し、10 g の 37% HCl により中和し、次に 6 kg の 1 : 1 水 / エタノール混合物とブレンドした。析出したポリマーを水で洗浄し、濾過し、真空中 50 °C で 24 時間乾燥させて、136 g の乾燥ポリマー B を得た。

【0126】

ポリマー C の調製 :

水冷式凝縮器及び温度計を備え、50 g の DMSO を含む反応容器に BF-03 ポリビニルアルコール (8.8 g) を加えた。絶えず攪拌しながら、混合物が透明溶液になるまで、混合物を 80 °C で 0.5 時間加熱した。次に、反応混合物に 3.05 g の DBU 及び 13.0 g のサリチル酸メチルを加えた。攪拌及び加熱下で反応混合物に真空 (10 mmHg) を 12 時間適用し、放出されたメタノールを留去した。次に、反応混合物を室温に冷却し、0.5 kg の 1 : 1 水 / メタノール混合物とブレンドした。得られた析出したポリマーを水で洗浄し、濾過し、真空中 50 °C で 24 時間乾燥させて、24.5 g の乾燥ポリマー C を得た。10

【0127】

ポリマー D の調製 :

水冷式凝縮器及び温度計を備え、450 g の DMSO を含む反応容器に BF-03 ポリビニルアルコール (50 g) を加えた。絶えず攪拌しながら、混合物が透明溶液になるまで、混合物を 80 °C で 0.5 時間加熱した。次に、反応混合物に 12.5 g のカリウム t - ブトキシド及び 240 g の Salol を加えた。攪拌及び加熱下で反応を 12 時間続け、反応混合物を室温に冷却し、10 g の 37% HCl により中和し、次に 6 kg の 1 : 1 水 / メタノール混合物とブレンドした。得られた析出ポリマーを水で洗浄し、濾過し、アセトン中に溶解させ、そして MEOH 中で再析出させた。得られた析出物を濾過し、真空中 50 °C で 24 時間乾燥させて、128 g の乾燥ポリマー D を得た。20

【0128】

ポリマー E の調製 :

サリチル酸メチルの代わりに 185 g の MMS を使用したことを除いてポリマー A を調製するために使用した手順を繰り返し、152 g のポリマー E を得た。

【0129】

ポリマー F の調製 :

サリチル酸メチルの代わりに 186.1 g の 4 - アミノサリチル酸メチルエステルを使用したことを除いてポリマー A を調製するために使用した手順を繰り返し、123 g のポリマー F を得た。30

【0130】

ポリマー G の調製 :

サリチル酸メチルの代わりに 200 g の 4 - フタルイミドサリチル酸メチルエステルを使用したことを除いてポリマー A を調製するために使用した手順を繰り返し、208 g のポリマー G を得た。

【0131】

ポリマー H の調製 :

132 g の 4 - フタルイミドサリチル酸メチルエステルを 101 g のサリチル酸メチルと組み合わせたことを除いてポリマー G を調製するために使用した手順を繰り返し、198.5 g のポリマー H を得た。40

【0132】

発明例 1 :

本発明の画像形成性要素を以下のように作製した。以下の成分を使用して輻射線感受性組成物を調製した。

ポリマー A	8.38 g
L B 9900 (PM 中 50%)	8.82 g
ピクトリア・ブルー R	0.36 g
S 0094 IR 染料	0.36 g

スダン・ブラック B	0 . 1 4 g
D M A B A	0 . 7 9 g
M E K	3 7 g
P M	6 3 g

【0133】

この組成物を濾過し、一般的な方法によりリン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムの水溶液を使用する処理にかけられた電気化学的に砂目立てされ陽極酸化されたアルミニウム基材に適用し、その結果得られた画像形成性層コーティングを、Glunz & Jensen "Unigraph Quartz" オープンで100°で1分間乾燥させた。画像形成性層の乾燥コーティング量は1.5 g / m²であった。

10

【0134】

得られた画像形成性層を、40 mJ / cm² ~ 150 mJ / cm² のエネルギー範囲で Kodak Lotem 400 Quantumイメージヤーで露光し、次いで、7.5%メタケイ酸カリウム溶液を使用してGlunz & Jensen "Interplate 85HD" プロセッサーで23°で20秒間現像した。得られた印刷版を、感度(クリアリングポイント(Clearing Point)：露光領域が所与の温度及び時間で現像液により完全に除去された最低画像形成エネルギー)、及びリニアリティポイント(Linearity Point)：2001 piスクリーンで50%ドットが50% ± 0.2%ドットとして再生されるエネルギー)、非画像形成(非露光)領域でのシアン濃度の減少、耐溶剤性、ベーキング性能、及び印刷機上ランレンジス(ベーキングなし、2001 piで1%のドットが損傷しない)について評価した。

20

【0135】

露光後に、画像形成された要素を、Wisconsin SPC-HD 34/125 オープンで260°で0.5 m / 分 ~ 1.0 m / 分のスピードでベーキングした。次に、DMFAを印刷版表面に5分間適用し、次に布で拭いた。コーティングが除去されなかつた条件をフルベーキングとして見なした。結果を下記表Iに示す。

【0136】

【表1】

表I				
クリアーポイント (mJ/cm ²)	リニアポイント (mJ/cm ²)	シアン濃度の減少 (%)	ベーキング性能 (T/スピード)	ランレンジス刷数 (×1000)
45	90	1.3	260°C / 1 m / 分	200

【0137】

表Iの結果から、本発明の範囲内の一次ポリマーであるポリ(サリチル酸ビニル)を含む輻射線感受性組成物が、700 ~ 1000 nmでデジタル画像形成装置で画像形成された場合に優れた感度に加えて優れた印刷機性能を有する容易にベーキングされる画像形成性要素をもたらしたことが分かる。

40

【0138】

発明例2：

本発明の別の画像形成性要素を以下のように作製した。以下の成分を使用して輻射線感受性組成物を調製した：

ポリマーB	1 . 1 6 g
L B 9 9 0 0 (P M 中 5 0 %)	1 . 0 3 g
クリスタル・バイオレット	0 . 0 4 g
S 0 0 9 4 I R 染料	0 . 0 5 g
D N S E P C	0 . 1 g
スダン・ブラックB	0 . 0 4 g

50

D M A B A	0 . 1 2 g
M E K	4 . 6 g
P M	7 . 9 g

【 0 1 3 9 】

この組成物を濾過し、一般的な方法によりリン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムの水溶液を使用する処理にかけられた電気化学的に砂目立てされ陽極酸化されたアルミニウム基材に適用し、その結果得られた画像形成性層コーティングを、G l u n z & J e n s e n “U n i g r a p h Q u a r t z” オーブンで 100 °C で 1 分間乾燥させた。画像形成性層の乾燥コーティング量は 1 . 5 g / m² であった。

【 0 1 4 0 】

得られた画像形成性要素を、高解像度画像を有するマスクを使用して、「A C T I N A E」蛍光フレームで 20 秒間かけて画像形成した。次に、画像形成された要素を 6 % メタケイ酸カリウム溶液中で 23 °C で 20 秒間現像し、シアン濃度の減少 (C D L) が 4 . 8 % でシャープな画像がもたらされた。

【 0 1 4 1 】

この例の第 2 の画像形成性要素を、40 mJ / cm² ~ 120 mJ / cm² のエネルギー範囲で Kodak Lotem 400 Quantum イメージャーで露光し、次いで、6 % メタケイ酸カリウムの溶液中で 23 °C で 30 秒間現像した。得られた印刷版を、感度 (クリアリングポイント：露光領域が所与の温度及び時間で現像液により完全に除去された最低画像形成エネルギー)、リニアリティポイント：2001 ppi スクリーンで 50 % ドットが 50 % ± 0 . 2 % ドットとして再生されるエネルギー)、及び非画像形成 (非露光) 領域でのシアン濃度の減少について評価した。この第 2 の印刷版についての結果を表 II に示す。

【 0 1 4 2 】

【表 2】

表 II

クリアポイント (mJ/cm ²)	リニアリティポイント (mJ/cm ²)	シアン濃度の減少 (%)
50	90	10.3

10

20

30

【 0 1 4 3 】

表 II 中の結果から、本発明の範囲内的一次ポリマーであるポリ(サリチル酸ビニル)及び DNQ 誘導体を含む輻射線感受性組成物が、700 ~ 1000 nm でデジタル画像形成装置で画像形成された場合又は 300 ~ 500 nm で画像形成された場合に優れた感度に加えて優れた印刷機性能を有する容易にベーキングされる画像形成性要素をもたらしたこと分かる。

【 0 1 4 4 】

発明例 3 :

本発明の別の画像形成性要素を以下のように作製した。以下の成分を使用して輻射線感受性組成物を調製した：

ポリマー C	1 . 7 g
L B 9 9 0 0 (P M 中 5 0 %)	1 . 4 g
ピクトリア・ブルー R	0 . 0 7 g
スダン・ブラック B	0 . 0 2 8 g
D N S E P C	0 . 1 4 g
D M A B A	0 . 1 5 4 g
M E K	6 g
P M	1 0 . 4 g

40

50

【0145】

この組成物を濾過し、一般的な方法によりリン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムの水溶液を使用する処理にかけられた電気化学的に砂目立てされ陽極酸化されたアルミニウム基材に適用し、その結果得られた画像形成性層コーティングを、G l u n z & J e n s e n “U n i g r a p h Q u a r t z” オープンで100 で1分間乾燥させた。画像形成性層の乾燥コーティング量は1.5 g / m²であった。

【0146】

得られた画像形成性要素を、高解像度画像を有するマスクを使用して、「A C T I N A E」蛍光フレームで20秒間かけて画像形成した。次に、画像形成された要素を7%メタケイ酸カリウム溶液中23 で13秒間現像し、シアン濃度の減少が4.0%でシャープな画像がもたらされた。

10

【0147】

発明例4：

本発明の別の画像形成性要素を以下のように作製した。以下の成分を使用して輻射線感受性組成物を調製した：

ポリマーG	10.02 g	
S 0094 IR 染料	0.34 g	
スダン・ブラックB	0.14 g	
クリスタル・バイオレット	0.27 g	
2,4-ジヒドロキシ安息香酸	2 g	20
N M P	70 g	
P M	86 g	

【0148】

この組成物を濾過し、一般的な方法によりリン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムの水溶液を使用する処理にかけられた電気化学的に砂目立てされ陽極酸化されたアルミニウム基材に適用し、その結果得られた画像形成性層コーティングを、G l u n z & J e n s e n “U n i g r a p h Q u a r t z” オープンで130 で1分間乾燥させた。画像形成性層の乾燥コーティング量は約1.5 g / m²であった。

【0149】

得られた画像形成性層を、間紙とともに60 及び相対湿度30%で48時間状態調節した。次に、この画像形成性要素を、60mJ / cm² ~ 180mJ / cm² のエネルギー範囲でK o d a k L o t e m 400 Q u a n t u mイメージヤーで露光し、次いで、6.8%メタケイ酸カリウム溶液を使用してG l u n z & J e n s e n “I n t e r P l a t e r 85HD” プロセッサーで23 で30秒間現像した。得られた印刷版を、感度（クリアリングポイント：露光領域が所与の温度及び時間で現像液により完全に除去された最低画像形成エネルギー）、及びリニアリティポイント：2001 p iスクリーンで50%ドットが50% ± 0.2%ドットとして再生されるエネルギー）、非画像形成（非露光）領域でのシアン濃度の減少、耐溶剤性、ベーキング性能、及び印刷機上ランディングス（ベーキングなし、2001 p iで1%のドットが損傷しない）について評価した。

30

【0150】

露光後に、画像形成された要素を、W i s c o n s i n S P C - H D 34 / 125 オープンで260 で0.5 m / 分 ~ 1.0 m / 分のスピードでベーキングした。次に、D M F A を印刷版表面に5分間適用し、次に布で拭いた。コーティングが除去されなかつた条件をフルベーキングとして見なした。結果を下記表I I Iに示す。

40

【0151】

【表3】

表III

クリアポイント (mJ/cm ²)	リニアポイント (mJ/cm ²)	シアン濃度の減少 (%)	ベーキング性能 (T/スピード)	ランレングス刷数 (×1000)
90	170	0.5	250°C/0.75m/分	150

【0152】

発明例5：

本発明の別の画像形成性要素を以下のように作製した。以下の成分を使用して輻射線感受性組成物を調製した：

ポリマーH	1.7 g
S 0094 IR 染料	0.04 g
ビクトリア・ブルーR	0.037 g
スダン・ブラックB	0.014 g
Sal.sal.acid	0.135 g
D M A B A	0.134 g
N M P	6 g
P M	10.4 g

【0153】

この組成物を濾過し、一般的な方法によりリン酸ナトリウムとフッ化ナトリウムの水溶液を使用する処理にかけられた電気化学的に砂目立てされ陽極酸化されたアルミニウム基材に適用し、その結果得られた画像形成性層コーティングを、Glunz & Jense n “Unigraph Quartz”オープンで130°で1分間乾燥させた。画像形成性層の乾燥コーティング量は約1.5 g/m²であった。

【0154】

得られた画像形成性層を、間紙とともに60°及び相対湿度30%で48時間状態調節した。次に、この画像形成性要素を、60 mJ/cm² ~ 180 mJ/cm² のエネルギー範囲でKodak Lotem 400 Quantumイメージヤーで露光し、次いで、6.0%メタケイ酸カリウム溶液を使用してGlunz & Jense n “Inter Plate r 85HD”プロセッサーで23°で30秒間現像した。得られた印刷版を、感度(クリアリングポイント：露光領域が所与の温度及び時間で現像液により完全に除去された最低画像形成エネルギー)、及びリニアリティポイント：2001 piスクリーンで50%ドットが50%±0.2%ドットとして再生されるエネルギー)、非画像形成(非露光)領域でのシアン濃度の減少、耐溶剤性、ベーキング性能、及び印刷機上ランレングス(ベーキングなし、2001 piで1%のドットが損傷しない)について評価した。

【0155】

露光後に、画像形成された要素を、Wisconsin SPC-HD 34/125オープンで260°で0.5 m/min ~ 1.0 m/minのスピードでベーキングした。次に、DMFAを印刷版表面に5分間適用し、次に布で拭いた。コーティングが除去されなかつた条件をフルベーキングとして見なした。結果を下記表IVに示す。

【0156】

10

20

30

40

【表4】

表IV

クリアポイント (mJ/cm ²)	リニアポイント (mJ/cm ²)	シアン濃度の減少 (%)	ベーキング性能 (T/スピード)	ランレングス刷数 (×1000)
60	140	0.5	250°C/0.75m/分	200

【0157】

10

耐溶剤性評価：

比較例1及び2：

2つの市販のポジ型印刷版前駆体を本発明の画像形成性要素と比較した。これらの市販の要素は、Eastman Kodak Company（コネティカット州ノーウォーク）から入手可能なKodak SWORD ULTRAサーマル印刷版と、Fujifilm PhotoのLH-PJE印刷版であった。Kodak SWORD ULTRAサーマル印刷版は、本発明の範囲外の主たるポリマーバインダーを含む画像形成性層を含み。Fujifilm PhotoのLH-PJE印刷版は、1つの画像形成性層を有し、この画像形成性層も本発明の範囲外である。

発明例1、4及び5と比較例1及び2の要素を以下の試験で評価した：

20

UVウォッシュ(UV Wash)に対する耐性 試験1： 画像形成され現像された印刷版上に5分間隔で10分間までVaron UVウォッシュの滴を載せ、次に滴を布で除去した。除去された印刷層の量を評価した。

UVウォッシュに対する耐性 試験2： 画像形成され現像された印刷版上に5分間隔で10分間まで、4:1比のジアセトンアルコール(ADA)と水の混合物の滴を載せ、次に滴を布で除去した。除去された印刷層の量を評価した。

アルコールサブ湿し水(Alcohol-Sub Fountain Solution)に対する耐性： 画像形成され現像された印刷版上に5分間隔で10分間まで4:1比の2-ブトキシエタノール(BC)と水の混合物の滴を載せ、次に滴を布で除去した。除去された印刷層の量を評価した。

30

【0158】

これらの試験の結果を下記表Vに示す。これらの結果から、本発明の範囲内の環状イミド部分を含む一次バインダーであるポリ(ビニルヒドロキシアリールカルボン酸エステル)を含む組成物が、広範な印刷用薬品に対して優れた耐溶剤性を示すことが判る。

本発明の特定の好ましい実施態様を特に参照して本発明を詳しく説明したが、当然のことながら本発明の精神及び範囲内で偏光及び改良を行うことができる。

【0159】

【表5】

例	ポリマー	耐溶剤性					
		アルコール湿し水に対する耐性			UVウォッシュに対する耐性		
		BC : H ₂ O (4 : 1)	DAA : H ₂ O (4 : 1)		UVウォッシュ (Varin)		
発明1	A	5分	10分	5分	10分	5分	10分
	G	*	*	*	*	*	*
発明4	H	0	0	0	3	0	2
発明5	H	3.5	5 %	0	5 %	3	17 %
比較1 (Kodak SWORD ULTRA)		14%	19%	15%	38%	8 %	12 %
比較2 (Fuji LH-PJE)		0	1 %	28%	70%	1 %	1.2 %

* コーティングが溶解またはほどんど溶解した。

フロントページの続き

(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 モシェ レバノン
イスラエル国, 49002 テイクバ, ベタク, ハトヌファ 7 ストリート

(72)発明者 ジョージー ビリナ
イスラエル国, 49002 テイクバ, ベタク, ハトヌファ 7 ストリート

(72)発明者 ウラジミール カンペル
イスラエル国, 49002 テイクバ, ベタク, ハトヌファ 7 ストリート

(72)発明者 ラリサ ポステル
イスラエル国, 46103 ヘルツリア, ハマダ ストリート 3

(72)発明者 マリナ ルビン
イスラエル国, 46103 ヘルツリア, ハマダ ストリート 3

(72)発明者 タニア クルトサー
イスラエル国, 49002 テイクバ, ベタク, ハトヌファ 7 ストリート

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2006-053487(JP,A)
特開平07-333839(JP,A)
特開昭50-008658(JP,A)
特開2006-154099(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 00 - 7 / 18