

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5431931号  
(P5431931)

(45) 発行日 平成26年3月5日 (2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日 (2013.12.13)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/038 (2006.01)

G O 3 F 7/038 5 O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 3 F 7/029 (2006.01)

G O 3 F 7/029

G O 3 F 7/00 (2006.01)

G O 3 F 7/00 5 O 3

C O 8 F 220/56 (2006.01)

C O 8 F 220/56

請求項の数 4 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-521788 (P2009-521788)  
 (86) (22) 出願日 平成19年7月23日 (2007.7.23)  
 (65) 公表番号 特表2009-545005 (P2009-545005A)  
 (43) 公表日 平成21年12月17日 (2009.12.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/016541  
 (87) 国際公開番号 W02008/013766  
 (87) 国際公開日 平成20年1月31日 (2008.1.31)  
 審査請求日 平成22年7月14日 (2010.7.14)  
 (31) 優先権主張番号 11/494, 235  
 (32) 優先日 平成18年7月27日 (2006.7.27)  
 (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 ロチェ  
 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 敬  
 (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】 ネガ型輻射線感光性組成物及び画像形成性材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラジカル重合性成分、

画像形成輻射線に暴露すると前記ラジカル重合性成分の重合を開始するのに十分なラジカルを生成することができる開始剤組成物、

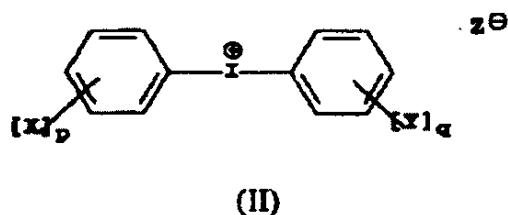
輻射線吸収化合物

を含んでなる輻射線感光性組成物であって、

当該開始剤組成物が、オニウム塩を含み、前記オニウム塩が、

下記構造 (I I) :

## 【化 1】



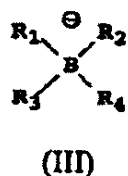
10

{ 上記式中、X 及び Y は独立して、ハロ、アルキル、アルキルオキシ、若しくはシクロアルキル基であり、又は 2 つ若しくは 3 つ以上の隣接する X 若しくは Y 基が結合して、それぞれのフェニル環と縮合環を形成することができ、p 及び q は独立して 0 又は整数 1 ~ 5 であるが、但し p 又は q が少なくとも 1 であることを条件とし、そして

Z<sup>-</sup> は、下記構造 (III) :

## 【化 2】

20



( 上記式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> は独立して、アルキル、アリール、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、若しくはヘテロシクリル基であるか、又は R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> のうちの 2 つ若しくは 3 つ以上が結合して、該ホウ素原子を有する複素環を形成することができる )

30

によって表される有機アニオンである }

によって表されるホウ酸ジアリールヨードニウム化合物を含む、

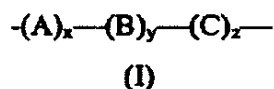
ホウ酸ヨードニウムであり、

当該輻射線感光性組成物が、

下記構造 (I) :

## 【化 3】

40



{ 上記式中、A は、ペンダント - C ( = O ) O - CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub> 基を含む反復単位を表し、B は、ペンダント・シアノ基を含む反復単位を表し、そして C は、A 及び B によって表されるもの以外であって、任意選択的にペンダント・カルボキシ基を含有する反復単位を含む反復単位を表し、

50

x は 1 ~ 50 重量 % であり、y は 30 ~ 80 重量 % であり、そして z は 20 ~ 70 重量 % である }

によって表される高分子バインダー

を含むことを特徴とする輻射線感光性組成物。

【請求項 2】

前記高分子バインダーが、25 で、2 - ブトキシエタノールの 80 重量 % 水溶液 1 グラム中、50 mg 未満の溶解度を有している請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 のいずれか一項に記載の輻射線感光性組成物を含む画像形成性要素を基板上に有して成る画像形成性要素。

10

【請求項 4】

A) 請求項 3 に記載のネガ型画像形成性要素を像様露光することにより、露光された領域と非露光領域とを形成し、そして

B) プレヒート工程を伴って又は伴わずに、前記像様露光された要素を現像して、前記非露光領域だけを除去する

ことを含んでなる、画像形成された要素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ネガ型の輻射線感光性組成物及び画像形成性要素、例えば、高められた耐溶剤性及び良好な感光性を有するネガ型の印刷用平版印刷版前駆体に関する。本発明はまた、これらの画像形成性要素を使用する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

平版印刷版前駆体を含む画像形成性材料を調製する際には、輻射線感光性組成物が日常的に使用されている。このような組成物は一般に、輻射線感光性成分、ラジカル重合性成分、開始剤系、及びバインダーを含み、これらはそれぞれ、物性、画像形成性能、及び画像特性の種々の改善を提供するための研究の焦点となっている。

【0003】

印刷版前駆体の分野における最近の開発は、レーザー又はレーザーダイオードによって画像形成することができ、より具体的には印刷機上で画像形成及び／又は現像することができる輻射線感光性組成物の使用に関する。レーザーはコンピュータにより直接的に制御することができるので、レーザー露光は、中間情報キャリア（又は「マスク」）としてコンベンショナルなハロゲン化銀グラフィック・アート・フィルムを必要としない。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、一般に、少なくとも 700 nm の波長を有する輻射線を放射し、ひいては、輻射線感光性組成物は、電磁スペクトルの近赤外領域又は赤外領域において感光性を有することが必要とされる。しかしながら、他の有用な輻射線感光性組成物は、紫外線又は可視線で画像形成するように構成されている。

30

【0004】

印刷版の調製のための輻射線感光性組成物を使用する 2 つの可能な方法がある。ネガ型印刷版の場合、輻射線感光性組成物中の露光された領域が硬化され、そして非露光領域が現像中に洗い落とされる。ポジ型印刷版の場合、露光された領域は現像剤中に溶解され、そして非露光領域は画像になる。

40

【0005】

反応性ポリマーバインダーを含有する種々のネガ型の輻射線感光性組成物及び画像形成性要素が当業者に知られている。これらの組成物及び要素のうちのいくつかは、例えば米国特許第 6,569,603 号明細書 (Furukawa)、同第 6,309,792 号明細書 (Hauck 他)、同第 6,582,882 号明細書 (Pappas 他)、同第 6,893,797 号明細書 (Munnelly 他)、同第 6,787,281 号明細書 (Tao 他)、米国特許出願公開

50

第2003/0118939 (West他)、及び欧州特許出願公開第1,079,276号明細書 (Lifka他)、及び同第1,449,650号明細書 (Goto) に記載されている。

【0006】

米国特許第6,899,994号明細書 (Huang他) には、アリル官能基を有する高分子バインダーを含有するネガ型画像形成性要素が記載されている。欧州特許出願公開第1,182,033号明細書 (Fujimaki他) にはまた、不飽和炭素-炭素基を有するポリマーを含有するネガ型要素が記載されている。さらに、米国特許第4,511,645号明細書 (Koike他) には、カルボン酸基及びペンダント炭素-炭素不飽和基双方を含む高分子バインダーを含んでなる感光性画像形成層を有する前増感型印刷版が記載されている。

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この技術分野の種々の輻射線感光性組成物を、容易に使用して、アリル官能基を有する高分子バインダーを含有するものを含めた、ネガ型画像形成性要素を調製することができる。しかしながら、デジタル画像形成速度を損なわないで、このような材料における画像形成された層の耐化学薬品 (溶剤) 性を改善する必要が未だにある。この問題は、複数の官能基、例えばペンダント・アリル及びシアノ基を有する独特の高分子バインダーを使用して解決されることがあるが、しかし、望ましくない架橋 (ゲル化) なしにこのようなポリマーを調製することは困難であった。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

本発明は、

ラジカル重合性成分、

画像形成輻射線に暴露すると前記ラジカル重合性成分の重合を開始するのに十分なラジカルを生成することができる開始剤組成物、

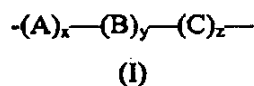
輻射線吸収化合物、及び

下記構造 (I) :

【0009】

【化1】

30



【0010】

{ 上記式中、Aは、ペンダント - C ( = O ) O - CH<sub>2</sub>CH = CH<sub>2</sub>基を含む反復単位を表し、Bは、ペンダント・シアノ基を含む反復単位を表し、そしてCは、A及びBによって表されるもの以外であって、任意選択的にペンダント・カルボキシ基を含有する反復単位を含む反復単位を表し、

40

xは1~50重量%であり、yは30~80重量%であり、そしてzは20~70重量%である }

によって表される高分子バインダー

を含んでなる輻射線感光性組成物を提供する。

【0011】

本発明はまた、

ラジカル重合性成分、

画像形成輻射線に暴露すると前記ラジカル重合性成分の重合を開始するのに十分なラジカルを生成することができる開始剤組成物、

50

輻射線吸収化合物、及び

上記構造（Ⅰ）によって表される高分子バインダーを含む画像形成性要素を基板上に有してなる画像形成性要素を提供する。

【 0 0 1 2 】

本発明はまた、

A) 本発明のネガ型画像形成性要素を像様露光することにより、露光された領域と非露光領域とを形成し、そして

B) プレヒート工程を伴って又は伴わずに、前記像様露光された要素を現像して、前記非露光領域だけを除去する

ことを含んでなる、画像形成された要素の製造方法も提供する。

10

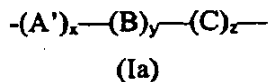
【 0 0 1 3 】

さらに、本発明は、構造（Ⅰ）によって表されるポリマーを形成する方法を含み、そしてこの方法は：

A) 下記構造（Ⅰa）：

【 0 0 1 4 】

【化 2】



20

【 0 0 1 5 】

（A' は、ペンダント・カルボキシ基を含む反復単位を表し、そして B、C、x、y、及び z は構造（Ⅰ）に関する上記規定の通りである）

によって表される前駆体ポリマーを用意又は調製し、そして

B) 前記ペンダント・カルボキシ基をペンダント - C(=O)O - CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> 基に変換するための条件下で塩基の存在において、前駆体ポリマーをアリル含有ハロゲン化物と反応させる

ことを含んでなる。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

我々は、ペンダント・アリル基を有する本明細書中に記載された特定の高分子バインダーを使用すると、結果として生じる画像形成された要素が、デジタル画像形成速度（感光性）を損なうことなしに、改善された耐溶剤性を有することを見いだした。結果として生じる画像形成された要素は、画像形成され、許容し得る現像性及び印刷耐久性（連続運転時間）のために多くの要素が必要とするコンベンショナルなプレヒートなしで、現像することができる。我々はまた、従来技術の方法の問題点を回避する独特の合成方法を用いて、これらの高分子バインダーを調製できることを見いだした。具体的には、われわれは、ペンダント・カルボキシ基をアリル含有ハロゲン化物と反応させることにより、アリル基をより良く結合できることを見いだした。このことは、既知の方法を用いた場合に発生するゲル化又は架橋を回避する。合成方法の更なる詳細は下に示す。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】図 1 は、下記例 2 に記載された耐有機溶剤性に関して特定のポリマーを試験することによって得られたデータを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

定義

特に断らない限り、本明細書中に使用する「輻射線感光性組成物」、「画像形成性要素

50

」及び「印刷版前駆体」という用語は、本発明の態様を意味するものとする。

【0019】

加えて、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、「ラジカル重合性成分」、「輻射線吸収化合物」、「高分子バインダー」、「追加の高分子バインダー」、「開始剤」、「共開始剤」、及び同様の用語はまた、このような成分の混合物も意味する。従って、単数を表す冠詞の使用は、単一の成分だけを必ずしも意味するものではない。

【0020】

さらに、特に断りのない限り、パーセンテージは乾燥重量パーセントを意味する。

【0021】

本発明の画像形成性要素は一般に「単層」画像形成性要素であり、このことにより、我々は、要素が画像形成にとって本質的なただ1つの層を含有することを意味するが、しかしこれらの要素は、種々の目的のために画像形成性層の下方又は上方（例えばトップコート）に1つ又は2つ以上の層を含んでもよい。

【0022】

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。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。

【0023】

「グラフト」・ポリマー又はコポリマーは、分子量が少なくとも200の側鎖を有するポリマーを意味する。

【0024】

「ポリマー」という用語は、オリゴマーを含む高分子量及び低分子量ポリマーを意味し、そしてホモポリマー及びコポリマーを含む。

【0025】

「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を意味する。

【0026】

「主鎖」という用語は、複数のペンダント基が結合され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種又は2種以上のエチレン系不飽和型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。

【0027】

輻射線感光性組成物

本発明の1つの観点は、好適な電磁線を使用して重合可能である塗膜が必要であるところではどこでも、そして具体的には、塗布され、画像形成された組成物の非露光領域を除去することが望まれるところで有用性を有することができる、輻射線感光性組成物である。輻射線感光性組成物は、集積回路のためのプリント基板（印刷用回路基板）、ペイント組成物、成形用組成物、カラーフィルター、化学増幅レジスト、インプリント・リソグラフィ、マイクロ電子及びマイクロ光学デバイス、及びフォトマスク・リソグラフィ、及び好ましくは印刷された形態、例えば下でより詳細に定義する平版印刷版前駆体、及び画像形成された平版印刷版を調製するために、使用することができる。

【0028】

輻射線感光性組成物中に使用されるラジカル重合性成分は、ラジカル開始を用いて重合又は架橋することができる1つ又は2つ以上のエチレン系不飽和型重合性又は架橋性基を有する1種又は2種以上の化合物から成る。例えば、ラジカル重合性成分は、エチレン系不飽和型モノマー、オリゴマー、及び架橋性ポリマー、又はこのような化合物の組み合わせであることが可能である。

【0029】

重合又は架橋することができる好適なエチレン系不飽和型化合物は、アルコールの不飽和型エステル、例えばポリオール（メタ）アクリル酸エステルを含む、重合性基のうちの１つ又は２つ以上を有するエチレン系不飽和型重合性モノマーを含む。オリゴマー及び／又はプレポリマー、例えばウレタン（メタ）アクリレート、エポキシド（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、ラジカル架橋性ポリマー、及び不飽和型ポリエステル樹脂を使用することもできる。いくつかの態様の場合、ラジカル重合性成分はカルボキシ基を含む。

#### 【 0 0 3 0 】

特に有用なラジカル重合性成分は、複数のアクリレート及びメタクリレート基、及びこれらの組み合わせを含む付加重合性エチレン系不飽和基を含むラジカル重合性モノマー又はオリゴマー、又はラジカル架橋性ポリマー、又はこれらの材料クラスの組み合わせを含む。より具体的に有用なラジカル重合性化合物は、複数の重合性基を有する尿素ウレタン（メタ）アクリレート又はウレタン（メタ）アクリレートから誘導された化合物を含む。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートを基剤とするDESMODUR（登録商標）N100脂肪族ポリイソシアネート樹脂（Bayer Corp.、コネチカット州Milford）と、ヒドロキシエチルアクリレート及びペンタエリトリトールトリアクリレートとを反応させることにより、極めて好ましいラジカル重合性成分を調製することができる。他の好ましいラジカル重合性化合物、例えばSR 399（ジペンタエリトリトールペンタアクリレート）、SR355（ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート）、SR295（ペンタエリトリトールテトラアクリレート）、及び当業者には容易に明らかなその他のものがSartomer Co., Inc. から入手可能である。

#### 【 0 0 3 1 】

米国特許第 6 , 5 8 2 , 8 8 2 号明細書（上記）、及び同第 6 , 8 9 9 , 9 9 4 号明細書（上記）、及び同第 7 , 1 5 3 , 6 3 2 号明細書（Saraiya他）に記載された尿素ウレタン（メタ）アクリレート及びウレタン（メタ）アクリレートも有用である。

#### 【 0 0 3 2 】

数多くの他のラジカル重合性化合物が当業者に知られており、Photoreactive Polymers : The Science and Technology of Resists, A Reser, Wiley, New York, 1989, pp.102-177、B.M. Monroe著Radiation Curing: Science and Technology, S.P. Pappas編、Plenum, New York, 1992, pp. 399-440、及び「Polymer Imaging」A.B. Cohen及びP. Walker著、Imaging Processes and Material, J.M. Sturge他編、Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, pp. 226-262を含む多数の文献に記載されている。例えば、有用なラジカル重合性成分が、さらに欧州特許出願公開第 1 , 1 8 2 , 0 3 3 号明細書（上記）にも、段落 [ 0 1 7 0 ] から記載されている。

#### 【 0 0 3 3 】

ラジカル重合性成分は、輻射線による露光後に、組成物を水性現像剤中に不溶性にするのに十分な量で、輻射線感光性組成物中に存在する。この量は概ね、輻射線感光性組成物の乾燥重量を基準として、10～70%、好ましくは20～50%である。例えば、ラジカル重合性成分と高分子バインダー（下で説明する）との重量比は、一般に5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、そしてより好ましくは30：70～70：30である。

#### 【 0 0 3 4 】

輻射線感光性組成物は、画像形成輻射線に組成物を暴露するとラジカル重合性成分の重合を開始するのに十分なラジカルを生成することができる開始剤組成物を含む。開始剤組成物は、例えば150～1500nmの広域スペクトル範囲に相当する紫外線、可視光、及び／又は赤外線スペクトル領域内の電磁線に対して応答してよい。UV及び可視光感光性は概ね150～700nmである。好ましくは、開始剤組成物は、600～1300nmの赤外線又は近赤外線、そしてより好ましくは700～1200nmの赤外線に対して応答する。

#### 【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

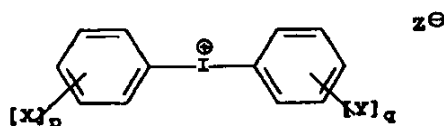
例えば有機ホウ素塩、*s*-トリアジン、ベンゾイル置換型化合物、オニウム塩（例えばヨードニウム、スルホニウム、ジアゾニウム、及びホスホニウム塩）、トリハロアルキル置換型化合物、メタロセン（例えばチタノセン）、ヘキサアリアルビスイミダゾール（HABIとして知られる）、ケトオキシム、チオ化合物、有機過酸化物、又はこれらの化合物クラスの中の2種又は3種以上の組み合わせを含む、このように使用することができる文献において知られている多数の化合物がある。有機ホウ素塩、*s*-トリアジン、ヨードニウム塩、ヘキサアリアルビスイミダゾール、又はこれらの組み合わせが好ましい。

【0036】

開始剤組成物は最も好ましくは、それぞれが下記構造（II）：

【0037】

【化3】



(II)

【0038】

によって表される1種又は2種以上のホウ酸ジアリアルヨードニウム化合物を含み、上記式中、X及びYは独立してハロ基（例えばフルオロ、クロロ、又はブロモ）、炭素原子数1～20の置換型又は無置換型アルキル基（例えばメチル、クロロメチル、エチル、2-メトキシエチル、*n*-プロピル、イソプロピル、イソブチル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、全ての分枝状及び線状ペンチル基、1-エチルペンチル、4-メチルペンチル、全てのヘキシル異性体、全てのオクチル異性体、ベンジル、4-メトキシベンジル、*p*-メチルベンジル、全てのドデシル異性体、全てのイコシル異性体、及び置換型又は無置換型モノ及びポリ分枝状及び線状ハロアルキル）、炭素原子数1～20の置換型又は無置換型アルキルオキシ（例えば置換型又は無置換型メトキシ、エトキシ、イソ-プロポキシ、*t*-ブトキシ、（2-ヒドロキシテトラデシル）オキシ、及び種々の他の線状及び分枝状アルキレンオキシアルコキシ基）、炭素環式芳香族環内炭素原子数6又は10の置換型又は無置換型アリアル基（例えばモノ及びポリハロフェニル及びナフチル基を含む置換型又は無置換型フェニル及びナフチル基）、又は環構造内炭素原子数3～8の置換型又は無置換型シクロアルキル基（例えば置換型又は無置換型シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、及びシクロオクチル基）である。好ましくは、X及びYは独立して置換型又は無置換型の、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～8のアルキルオキシ基、又は環内炭素原子数5又は6のシクロアルキル基であり、そしてより好ましくは、X及びYは独立して、炭素原子数3～6の置換型又は無置換型アルキル基（そして具体的には炭素原子数3～6の分枝状アルキル基）である。このように、X及びYは同じか又は異なる基であることが可能であり、種々のX基は同じか又は異なる基であることが可能であり、そして種々のY基は同じか又は異なる基であることが可能である。「対称」及び「非対称」双方のホウ酸ジアリアルヨードニウム化合物が本発明によって意図されるが、しかし「対称」化合物が好ましい（すなわち、これらは両フェニル環上に同じ基を有する）。

【0039】

加えて、2つ又は3つ以上の隣接するX又はY基を結合することにより、それぞれのフェニル環と縮合炭素環又は縮合複素環を形成することができる。

【0040】

X及びY基は、フェニル環上の任意の位置に位置することができるが、しかし好ましく

10

20

30

40

50



は、これらの基は 2 又は 4 位置に位置しており、そしてより好ましくは、いずれか又は両方のフェニル環上の 4 位置に位置している。

【 0 0 4 1 】

どのようなタイプの X 及び Y 基がヨードニウム中に存在するかとは無関係に、X 及び Y 置換基内の炭素原子数の和は 6 ~ 40 であり、好ましくは 8 ~ 40 である。従って、いくつかの化合物の場合、1 つ又は 2 つ以上の X 基が少なくとも 6 つの炭素原子を含むことができ、そして Y は存在しない ( q は 0 である )。或いは、1 つ又は 2 つ以上の Y 基が少なくとも 6 つの炭素原子を含むこともでき、そして X は存在しない ( p は 0 である )。さらに、X 及び Y 双方における炭素原子数の和が少なくとも 6 である限り、1 つ又は 2 つ以上の X 基が 6 つ未満の炭素原子を含むことができ、そして 1 つ又は 2 つ以上の Y 基が 6 つ未満の炭素原子を含むことができる。ここでもまた、両フェニル環上に全部で少なくとも 6 つの炭素原子が存在してよい。

10

【 0 0 4 2 】

構造 I において、p 及び q は独立して 0 又は整数 1 ~ 5 であり、この場合 p 又は q が少なくとも 1 であることを条件とする。好ましくは p 及び q の両方が少なくとも 1 であり、そしてより好ましくは p 及び q のそれぞれが 1 である。このように、X 又は Y 基によって置換されないフェニル環内の炭素原子は、それらの環位置に水素原子を有することが明らかである。

【 0 0 4 3 】

Z<sup>-</sup> は、下記構造 ( I I I ) :

20

【 0 0 4 4 】

【 化 4 】



(III)

30

【 0 0 4 5 】

によって表される有機ホウ酸アニオンであり、

上記式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> は独立して、フルオロアルキル基以外の炭素原子数 1 ~ 12 の置換型又は無置換型アルキル基 (例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソ - プロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、全てのペンチル基、2 - メチルペンチル、全てのヘキシル異性体、2 - エチルヘキシル、全てのオクチル異性体、2, 4, 4 - トリメチルペンチル、全てのノニル異性体、全てのデシル異性体、全てのウンデシル異性体、全てのドデシル異性体、メトキシメチル、及びベンジル)、芳香族環内炭素原子数 6 ~ 10 の置換型又は無置換型炭素環式アリール基 (例えばフェニル、p - メチルフェニル、2, 4 - メトキシフェニル、ナフチル、及びペンタフルオロフェニル基)、炭素原子数 2 ~ 12 の置換型又は無置換型アルケニル基 (例えばエテニル、2 - メチルエテニル、アリル、ビニルベンジル、アクリロイル、及びクロトノチル基)、炭素原子数 2 ~ 12 の置換型又は無置換型アルキニル基 (例えばエチニル、2 - メチルエチニル、及び 2, 3 - プロピニル基)、環構造内炭素原子数 3 ~ 8 の置換型又は無置換型シクロアルキル基 (例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシル、及びシクロオクチル基)、又は炭素、酸素、硫黄、及び窒素原子数 5 ~ 10 の置換型又は無置換型ヘテロシクリル基 (芳香族基及び非芳香族基の両方を含む。例えば置換型又は無置換型ピリジル、ピリミジル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、インドリル、キノリニル、オキサジアゾリル、及びベンゾオキサゾリル基) であ

40

50

る。或いは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ のうちの2つ又は3つ以上は一緒になって、該ホウ素原子を有する複素環を形成することもでき、このような環は例えば炭素、窒素、酸素、及び窒素原子数が最大7である。 $R_1$ から $R_4$ までのいずれの基もハロゲン原子を含有せず、特にフッ素原子を含有しない。

【0046】

好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は独立して、上で定義した置換型又は無置換型アルキル又はアリール基であり、そしてより好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ のうちの少なくとも3つが、同じか又は異なる置換型又は無置換型アリール基（例えば置換型又は無置換型フェニル基）である。最も好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ の全てが、同じか又は異なる置換型又は無置換型アリール基であり、そして最も好ましくは、これらの基の全てが同じ置換型又は無置換型フェニル基である。最も好ましくは $Z^-$ は、テトラフェニルボレートであり、フェニル基は置換型又は無置換型である（そして好ましくは全てが無置換型である）。

【0047】

本発明において有用な代表的なホウ酸ヨードニウムの一例としては、4 - オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、[4 - [(2 - ヒドロキシテトラデシル) - オキシ]フェニル]フェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、ビス(4 - *t* - ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフェニルボレート、4 - メチルフェニル - 4' - ヘキシルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、4 - メチルフェニル - 4' - シクロヘキシルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、ビス(*t* - ブチルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - ヘキシルフェニル - フェニルヨードニウム - テトラフェニルボレート、4 - メチルフェニル - 4' - シクロヘキシルフェニルヨードニウム *n* - ブチルトリフェニルボレート、4 - シクロヘキシルフェニル - フェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、2 - メチル - 4 - *t* - ブチルフェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、4 - メチルフェニル - 4' - ペンチルフェニルヨードニウムテトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、4 - メトキシフェニル - 4' - シクロヘキシルフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - メトキシフェニル - 4' - ドデシルフェニルヨードニウムテトラキス(4 - フルオロフェニル)ボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、及びビス(4 - *t* - ブチルフェニル)ヨードニウムテトラキス(1 - イミダゾリル)ボレートが挙げられる。好ましい化合物は、ビス(4 - *t* - ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフェニルボレート、4 - メチルフェニル - 4' - ヘキシルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、2 - メチル - 4 - *t* - ブチルフェニル - 4' - メチルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、及び4 - メチルフェニル - 4' - シクロヘキシルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレートを含む。これらの化合物のうちの2種又は3種の混合物を、開始剤組成物中に使用することもできる。

【0048】

ホウ酸ジアリールヨードニウム化合物は、一般に、ヨウ化アリールと置換型又は無置換型アレンとを反応させ、続いてホウ酸アニオンとイオン交換することにより調製することができる。種々の調製方法の詳細が、米国特許第6,306,555号(Schulz他)及びこれに引用された参考文献、及びCrivello, J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry, 37, 4241-4254 (1999)によって記載されている。

【0049】

1種又は2種以上の開始剤化合物を含む開始剤組成物は一般に、輻射線感光性組成物の総固形分、又は塗布された画像形成性層の乾燥重量を基準として0.5 ~ 30%の量で輻射線感光性組成物中に存在する。好ましくは、開始剤組成物は、2 ~ 20重量%の量で存在する。好ましい態様の場合、1種又は2種以上のホウ酸ジアリールヨードニウム化合物は一般には、ホウ酸ヨードニウム開始剤組成物の10 ~ 100%を占める。画像形成性要素の塗布された画像形成性層の場合、好ましいホウ酸ジアリールヨードニウム化合物は一

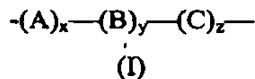
般に、少なくとも  $0.01 \text{ g/m}^2$ 、及び好ましくは  $0.03 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$  の量で存在する。

【0050】

輻射線感光性組成物中に使用される高分子バインダーは独特であり、そして独自に調製される。これらの高分子バインダーは、下記構造 (I)：

【0051】

【化5】



10

【0052】

によって表され、

上記式中、Aは、ペンダント - C(=O)O - CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>基を含む反復単位を表し、Bは、ペンダント・シアノ基を含む反復単位を表し、そしてCは、A及びBによって表されるもの以外の反復単位であって、任意選択的に、ペンダント・カルボキシ基を有する反復単位（例えば、カルボキシ基が下記のように - C(=O)O - CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>基に変換されない反復単位）を含む反復単位を表す。

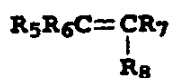
20

【0053】

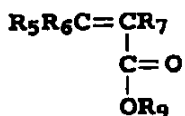
C反復単位の誘導源と成り得るモノマーは数多くあり、その一例としては、下記構造 (C<sub>1</sub>)、(C<sub>2</sub>)、(C<sub>3</sub>)、(C<sub>4</sub>)、及び (C<sub>5</sub>) によって表されるクラスのモノマーが挙げられる。ポリマーは、同じか又は異なるクラスのモノマーから誘導された反復単位を有することができる。

【0054】

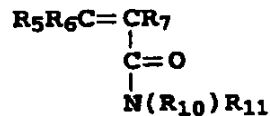
【化6】



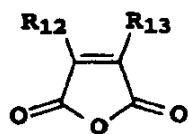
(C<sub>1</sub>)



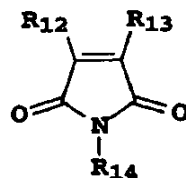
(C<sub>2</sub>)



(C<sub>3</sub>)



(C<sub>4</sub>)



(C<sub>5</sub>)

30

40

【0055】

これらの構造 (C<sub>1</sub>)、(C<sub>2</sub>)、(C<sub>3</sub>)、(C<sub>4</sub>)、及び (C<sub>5</sub>) において、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は独立して、水素、又は置換型又は無置換型のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、フェニル、ハロ、シアノ、アシル、アシルオキシ、又はアルコキシ基であり、炭素含有

50

基の炭素原子数は最大6である。或いは、 $R_5$ 及び $R_6$ は結合することにより、環内原子数が最大8の炭素環又は複素環を形成するのに必要な原子を提供することもできる。例えば、 $R_5$ 及び $R_6$ は結合することにより、不飽和炭素原子に結合された  $-NHC(=O)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-NHC(=O)CH_2CH_2-$ 、 $CH_2C(=O)OC(=O)-$ 、 $(CH_2)_2C(=O)OC(=O)-$ 、 $CH_2C(=O)OC(=O)CH_2-$  基を形成することができる。好ましくは、 $R_5$ 及び $R_6$ は独立して、水素又はアルキル又はハロ基であり、そしてより好ましくは、これらは独立して、水素、メチル、又はクロロ基であり、この場合水素が両基にとって最も好ましい。

#### 【0056】

$R_7$ は水素、又は置換型又は無置換型のアルキル、アリール、シクロアルキル、ハロ、シアノ基であり、この場合、炭素含有基の炭素原子数は最大6である。好ましくは、 $R_7$ は水素又はメチルである。

10

#### 【0057】

$R_8$ は水素、又は炭素原子数が最大6の置換型又は無置換型のアルキル、N-カルバゾール、フェニル、ハロ、又はシアノ基である。好ましくは、 $R_8$ は、フェニル、N-カルバゾール、4-カルボキシフェニル、又はシアノ基である。

#### 【0058】

$R_9$ は水素、又は炭素原子数が最大20の置換型又は無置換型のアルキル基、炭素原子数2~20のアルケニル基、環内炭素原子数5~10のシクロアルキル又はシクロアルケニル基、フェニル基、又は炭素原子数2~20のアルコキシアルキレン基である。好ましくは、 $R_9$ は水素、又はメチル、エチル、ベンジル、又はメトキシメチル基である。

20

#### 【0059】

$R_{10}$ 及び $R_{11}$ は独立して、水素、又は炭素原子数が最大12の置換型又は無置換型のアルキル基、炭素原子数2~12のアルケニル基、環内炭素原子数が少なくとも5のシクロアルキル基、又は環内炭素原子数が少なくとも5のシクロアルケニル基、フェニル基、又は炭素原子数2~12のアルコキシアルキレン基である。好ましくは、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は独立して水素、又はメチル、ベンジル、又はメトキシメチル基である。

#### 【0060】

$R_{12}$ 及び $R_{13}$ は独立して、水素、又は炭素原子数が最大7の置換型又は無置換型のアルキル基、炭素原子数2~6のアルケニル基、フェニル基、フェニル基、ハロ、シアノ、炭素原子数が最大6のアシル基、炭素原子数が最大6のアシルオキシ基、炭素原子数が最大6のアルコキシ基である。好ましくは、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は独立して水素、又はメチル、又はフェニル基である。

30

#### 【0061】

$R_{14}$ は水素、又は炭素原子数が最大7の置換型又は無置換型のアルキル基（ベンジルを含む）、フェニル基、又はヒドロキシ基である。好ましくは、 $R_{14}$ は水素、又はフェニル、又は4-カルボキシフェニル基である。

#### 【0062】

構造(I)において、 $x$ は1~50重量%（1~50モル%に相当）であり、 $y$ は30~80重量%（35~80モル%に相当）であり、そして $z$ は20~70重量%（20~70モル%に相当）である。好ましくは、 $x$ は5~50重量%であり、 $y$ は30~60重量%であり、そして $z$ は30~60重量%であり、そしてより好ましくは、 $x$ は5~35重量%であり、 $y$ は30~50重量%であり、そして $z$ は30~50重量%である。

40

#### 【0063】

好ましくは、 $B$ は、(メタ)アクリロニトリルから誘導された反復単位を表し、そして $C$ は、1種又は2種以上の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、ビニルカルバゾール、スチレン及びこれらのスチレン誘導体、N置換型マレイミド、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、ビニルアセテート、ビニルケトン（例えばビニルメチルケトン）、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、及びビニルポリアクリルシラン（例えばビニルトリメチルシラン）から誘導された反復単位を表す。

50

最も好ましくは、Bは、アクリロニトリルから誘導された反復単位を表し、そしてCは、メタクリル酸、アクリル酸、ビニルカルバゾール、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、スチレン、及びN-フェニルアレイミドのうちの1種又は2種以上から誘導される。いくつかの態様の場合、Cは：(a)カルボキシ基を含むモノマー（例えばアクリル酸又はメタクリル酸）、(b)ビニルカルバゾール、及び(c)1種又は2種以上の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、スチレン及びこれらのスチレン誘導体、N置換型マレイミド、無水マレイン酸、ビニルアセテート、ビニルケトン（例えばビニルメチルケトン）、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、及びビニルポリアクリルシラン（例えばビニルトリメチルシラン）の組み合わせから誘導することができる。

10

## 【0064】

構造(I)によって表されるいくつかの特に有用な高分子バインダーは、実施例におけるポリマーA、B及びCとして以下で特定される。

## 【0065】

構造(I)によって表される高分子バインダーは一般に、組成物又は層の総固形分を基準として、10～70重量%の量で輻射線感光性組成物（及び画像形成性層）中に存在する。好ましくは、その量は20～50重量%である。

## 【0066】

構造(I)の高分子バインダーの分子量は一般に2,000～1,000,000、好ましくは10,000～200,000である。高分子バインダーの酸価(mg KOH/g)は一般に、公知の方法を用いて測定して20～400である。

20

## 【0067】

高分子バインダーは、25℃で、2-ブトキシエタノールの80重量%水溶液1グラム中、50mg未満（好ましくは25mg未満）の溶解度を有するものと定義することもできる。加えて、2-ブトキシエタノールの80重量%水溶液中に10分間にわたって処理した後に、有用な高分子バインダーが呈する光学濃度損失は60%未満（好ましくは光学濃度損失40%未満）である。コンベンショナルな濃度計を使用して下記例1で実証するように、光学濃度を測定することができる。

## 【0068】

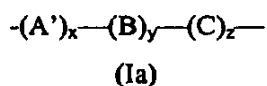
これらの独特の高分子バインダーは、従来の方法を用いた場合に直面するゲル化の問題を回避する独特の合成方法を用いて調製される。より具体的には、構造(I)によって表されるポリマーは：

30

A) 下記構造(Ia)：

## 【0069】

## 【化7】



40

## 【0070】

(A'は、ペンダント・カルボキシ基を含む反復単位を表し、そしてB、C、x、y、及びzは上に定義した通りである)

によって表される前駆体ポリマーを用意又は調製し、そして

B) 前記ペンダント・カルボキシ基をペンダント-C(=O)O-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>基に変換するための条件下で塩基の存在において、前駆体ポリマーをアリル含有ハロゲン化物と反応させる

ことによって調製することができる。

## 【0071】

50

当業者であればこの教示内容から明らかとなるように、A' によって表される反復単位のうち全てがペンダント - C(=O)O - CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>基に変換されなくてもよいと理解できよう。これらの変換されないA' 反復単位は実際には、ペンダントカルボキシ基を有するC反復単位として高分子バインダー中に含まれることになる。

【0072】

有用な塩基は有機又は無機であることが可能であり、そしてその一例としては、水酸化物（例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ベリリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、及び水酸化バリウム）、炭酸塩（例えば炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、及び重炭酸カリウム）、金属アルコキシド（例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシド）、及び有機アミン（例えばトリエチルアミン）、ピリジン、及び1, 8 - ジアザビシクロ[5, 4, 0] - ウンデス - 7 - エンが挙げられる。好ましい塩基は、水酸化物、トリアルキルアミン、ピリジン、及び1, 8 - ジアザビシクロ[5, 4, 0] - ウンデス - 7 - エンである。

10

【0073】

反応において使用されるアリル含有ハロゲン化物は、アリル反応基を有する任意の有機ハロゲン化物となることができ、例えば、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、アリルアルコール、及び酢酸アリルを含む。好ましいアリル含有ハロゲン化物は、塩化アリル又は臭化アリルである。

【0074】

20

前駆体ポリマーをアリルハロゲン化物と反応させることは一般に、20 ~ 150（好ましくは20 ~ 100）の温度で1 ~ 48時間（好ましくは1 ~ 5時間）にわたって、又は、A' 反復単位内のカルボキシ基の少なくとも25モル%が、A反復単位に関して上で定義したアリル含有基に変換されるまで実施される。好ましくは、カルボキシ基の少なくとも50モル%がこのように変換される。

【0075】

輻射線感光性組成物は加えて、ネガ型輻射線感光性組成物中に使用するために当業者に知られている周知の高分子バインダーを含むこともできる。これらの追加の高分子バインダーの分子量は一般に2,000 ~ 1,000,000、好ましくは10,000 ~ 200,000である。高分子バインダーの酸価（mg KOH/g）は一般に、公知の方法を用いて測定して20 ~ 400である。ただし、高分子バインダーの混合物が使用される場合、総高分子バインダーの少なくとも25重量%（好ましくは少なくとも40重量%）が、上で定義された構造（I）によって表されるものから成る。

30

【0076】

追加の高分子バインダーの一例としては、（メタ）アクリル酸エステル樹脂、ポリビニルアセタール、フェノール樹脂、スチレンから誘導されたポリマー、N - 置換型環状イミド、又は無水マレイン酸、例えば欧州特許出願公開第1,182,033号明細書（上記）及び米国特許第6,309,792号明細書（上記）、同第6,352,812号（Shimazu他）、同6,569,603号明細書（上記）、及び同第6,893,797号明細書（上記）が挙げられる。同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第11/356,518号明細書（Tao他によって2006年2月17日付けで出願）に記載されているペンダントN - カルバゾール部分を有するビニルカルバゾール・ポリマー、及び同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第11/349,376号明細書（Tao他によって2006年2月7日付けで出願）に記載されたペンダント反応性ビニル基を有するポリマーも有用である。

40

【0077】

他の有用な追加の高分子バインダーは、水又は水/溶剤混合物、例えばファウンテン溶液中に分散可能、現像可能、又は溶解可能である。このような高分子バインダーは、高分子エマルジョン、分散体、又は画像形成性要素を「機上（on-press）」現像性にするのできるペンダント・ポリ（アルキレンオキシド）側鎖を有するグラフト・ポリマーを含

50

む。このような高分子バインダーは、例えば米国特許第6,582,882号明細書及び同第6,899,994号明細書(両方とも上記)に記載されている。いくつかの事例において、これらの追加の高分子バインダーは、不連続粒子として画像形成性層内に存在する。

【0078】

他の有用な追加の高分子バインダーは、疎水性主鎖を有し、そして下記a)及びb)の両方の反復単位を含むか、又はb)反復単位を単独で含む:

- a) 疎水性主鎖に直接に結合されたペンダント・シアノ基を有する反復単位、及び
- b) ポリ(アルキレンオキシド)セグメントを含むペンダント基を有する反復単位。

【0079】

これらの追加の高分子バインダーは、ポリ(アルキレンオキシド)セグメント、そして好ましくはポリ(エチレンオキシド)セグメントを含む。これらのポリマーは、主鎖ポリマーとポリ(アルキレンオキシド)ペンダント側鎖又はセグメントとを有するグラフト・コポリマー、又は(アルキレンオキシド)含有反復単位と(アルキレンオキシド)非含有反復単位とのブロックを有するブロック・コポリマーであることが可能である。グラフト・コポリマー及びブロック・コポリマーの両方は加えて、疎水性主鎖に直接に結合されたペンダント・シアノ基を有することもできる。アルキレンオキシド構成単位は一般に、 $C_1 \sim C_6$ アルキレンオキシド基であり、より典型的には $C_1 \sim C_3$ アルキレンオキシド基である。アルキレン部分は、これらの線状又は分枝状又は置換型の形であることが可能である。ポリ(エチレンオキシド)及びポリ(プロピレンオキシド)セグメントが好ましく、そしてポリ(エチレンオキシド)セグメントが最も好ましい。

【0080】

いくつかの態様の場合、追加の高分子バインダーは、ポリ(アルキレンオキシド)セグメントを含む反復単位だけを含有するが、しかし他の態様の場合、追加の高分子バインダーは、ポリ(アルキレンオキシド)セグメントを含む反復単位、並びに疎水性主鎖に直接に結合されたペンダント・シアノ基を有する反復単位を含む。一例としては、このような反復単位は、シアノ、シアノ置換型アルキレン基、又はシアノ末端アルキレン基を含むペンダント基を含むことができる。反復単位は、エチレン系不飽和型重合性モノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルシアノアクリレート、エチルシアノアクリレート、又はこれらの組み合わせから誘導することもできる。しかし、他のコンベンショナル手段によってポリマー内にシアノ基を導入することもできる。このようなシアノ含有高分子バインダーの例が、例えば米国特許出願第2005/003285号明細書(Hayashi他)に記載されている。

【0081】

例えば、このような追加の高分子バインダーは、好適なエチレン系不飽和型重合性モノマー又はマクロマー、例えば:

- A) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、又はこれらの組み合わせ、
  - B) アクリル酸又はメタクリル酸のポリ(アルキレンオキシド)エステル、例えばポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(エチレングリコール)メチルエステルメタクリレート、又はこれらの組み合わせ、及び
  - C) 任意選択の、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ヒドロキシスチレン、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、アクリルアミド、メタクリルアミドのようなモノマー、又はこのようなモノマーの組み合わせ、
- の組み合わせ又は混合物を重合することによって形成することができる。

【0082】

このような追加の高分子バインダー中のポリ(アルキレンオキシド)セグメントの量は、0.5~60重量%、好ましくは2~50重量%、より好ましくは5~40重量%、そして最も好ましくは5~20重量%である。ブロック・コポリマー中の(アルキレンオキシド)セグメントの量は一般に、5~60重量%、好ましくは10~50重量%、より好ましくは10~30重量%である。ポリ(アルキレンオキシド)側鎖を有する高分子バイ

10

20

30

40

50

ンダーは不連続粒子の形態で存在することも可能である。

【 0 0 8 3 】

上記追加の高分子バインダーは一般に、輻射線感光性組成物の総固形分、又はこれから調製された画像形成性層の乾燥重量を基準として、10～75%、そして好ましくは20～50%の量で存在することができる。

【 0 0 8 4 】

いくつかの態様の場合、上記高分子バインダーとの組み合わせで追加の「二次」高分子バインダーを含むことが有用な場合がある。このような追加の二次高分子バインダーは、Hybridur、例えばHybridur 540、560、570、580、870、及び878アクリル-ウレタン・ハイブリッド分散体の商品名のもとで、Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA)から分散体の形で商業的に入手可能のアクリル-ウレタン・ハイブリッドポリマーを含む。追加の二次高分子バインダーは輻射線感光性組成物中に、組成物の総固形分、又は画像形成性層の乾燥塗布重量を基準として、5～40重量%の量で存在してよい。

【 0 0 8 5 】

輻射線感光性組成物はまた、所期波長の輻射線に対して感光する輻射線吸収化合物（「増感剤」と呼ばれることもある）を含む。これらの化合物は、輻射線を吸収し、そして画像形成中の重合を容易にする。輻射線吸収化合物は、150～1400nmの波長を有する輻射線に対して感光することができる。UV線及び可視光に対して感光性の化合物は一般に、150～600nm、好ましくは200～550nmの $\lambda_{max}$ を有する。

【 0 0 8 6 】

好ましくは、輻射線吸収化合物は、赤外線及び近赤外線、すなわち600～1400nm、好ましくは700～1200nmの輻射線に対して感光する。このような輻射線吸収化合物は、カーボンブラック及びその他のIR吸収顔料及び種々のIR感光性色素（「IR色素」）を含み、IR色素が好ましい。

【 0 0 8 7 】

好適なIR色素の一例としては、アゾ色素、スクアリリウム色素、クロコネート色素、トリアリールアミン色素、チオアゾリウム色素、インドリウム色素、オキシノール色素、オキサキノリウム色素、シアニン色素、メロシアニン色素、フタロシアニン色素、インドシアニン色素、インドトリカルボシアニン色素、オキサトリカルボシアニン色素、チオシアニン色素、チアトリカルボシアニン色素、メロシアニン色素、クリプトシアニン色素、ナフトロシアニン色素、ポリアニリン色素、ポリピロール色素、ポリチオフェン色素、カルコゲノピリロアリーリデン及びピ(カルコゲノピリロ)ポリメチン色素、オキシインドリジン色素、ピリリウム色素、ピラゾリンアゾ色素、オキサジン色素、ナフトキノン色素、アントラキノン色素、キノンイミン色素、メチン色素、アリールメチン色素、スクアリン色素、オキサゾール色素、クロコニン色素、ポルフィリン色素、及び前記色素クラスの任意の置換形態又はイオン形態が挙げられる。好適な色素は、米国特許第5,208,135号明細書(Patel他)、同第6,569,603号明細書(上記)、及び同第6,787,281号明細書(上記)、及び欧州特許出願公開第1,182,033号明細書(上記)にも記載されている。

【 0 0 8 8 】

好適なシアニン色素の1つのクラスに関する一般的な説明は、国際公開第2004/101280号パンフレット(本明細書中に引用する)の段落[0026]における式によって示されている。低分子量IR吸収色素に加えて、ポリマーに結合されたIR色素部分を使用することもできる。さらに、IR色素カチオンを使用することもでき、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中に含むポリマーとイオン相互作用する色素塩のIR吸収部分である。

【 0 0 8 9 】

近赤外線吸収シアニン色素も有用であり、これらは例えば米国特許第6,309,792号明細書(Hauck他)、同第6,264,920号明細書(Achilefu他)、同第6,153,356号明細書(Urano他)、同第5,496,903号明細書(Watanate他)に



記載されている。好適な色素は、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、Baie D'Urfe) 及びFE W Chemicals (独国) 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・レーザービームのための他の有用な色素が、例えば米国特許第4,973,572号明細書 (DeBoer) に記載されている。

#### 【0090】

有用なIR吸収化合物はまた、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な可溶化基で表面官能化されたカーボンブラックを含む。親水性、非イオン性ポリマーにグラフトされるカーボンブラック、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ボンブラック、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。

10

#### 【0091】

輻射線吸収化合物は輻射線感光性組成物中に、画像形成性層の総乾燥重量にも相当する組成物中の総固形分を基準として、概ね% ~ 30%、そして好ましくは2 ~ 15%の量で存在することができる。或いは、この量は、反射率UV-可視分光光度測定によって測定して、乾燥被膜中0.05 ~ 3、好ましくは0.1 ~ 1.5の範囲の吸収率によって定義することもできる。これを目的として必要とされる具体的な量は、使用される具体的な化合物に応じて、当業者には容易に明らかになる。

#### 【0092】

輻射線感光性組成物は、分子量200 ~ 4000 (好ましくは500 ~ 2000) のポリ(アルキレングリコール)又はそのエーテル又はエステルを含むこともできる。この添加剤は、組成物の総固形分、又は画像形成性層の総乾燥重量を基準として、2 ~ 50重量% (好ましくは5 ~ 30%) の量で存在する。このタイプの特に有用な添加剤の一例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、及びポリエチレングリコールモノメタクリレートのうちの1種又は2種以上が挙げられる。また、SR9036 (エトキシ化(30)ビスフェノールAジメタクリレート)、CD9038 (エトキシ化(30)ビスフェノールAジアクリレート)、及びSR494 (エトキシ化(5)ペンタエリトリールテトラアクリレート)、及び全てSartomer Company, Inc. から得ることができる同様の化合物も有用である。

20

30

#### 【0093】

輻射線感光性組成物は、組成物の総固形分、又は画像形成性層の総乾燥重量を基準として最大20重量%の量の、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルイミダゾール)、又はポリエステルを含むこともできる。

#### 【0094】

輻射線感光性組成物は、分散剤、保湿剤、殺生物剤、可塑剤、塗布性又はその他の特性のための界面活性剤、粘度形成剤、書き込み画像の視覚化を可能にするための色素及び着色剤、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、又は平版印刷分野において共通に使用される任意の他の添加物を一例として含む種々の任意の化合物を、コンベンショナルな量で含むこともできる。有用な粘度形成剤は、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリ(ビニルピロリドン)を含む。

40

#### 【0095】

いくつかの態様の場合、輻射線感光性組成物はまた、メルカプタン誘導体、例えばメルカプトトリアゾール(例えば3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-メチル-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾール、及び5-(p-アミノフェニル)-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール)を含む。種々のメルカプトベンズイ

50

ミダゾール、メルカプトベンズチアゾール、及びメルカプトベンゾオキサゾールが存在してもよい。

【 0 0 9 6 】

画像形成性要素

画像形成性要素は、画像形成性層を形成するのに適した基板に上記輻射線感光性組成物を好適に適用することによって形成される。この基板は、輻射線感光性組成物の適用前に、下記のような種々の方法で処理又は塗布することができる。好ましくは、本発明の輻射線感光性組成物を含んでなる単一の画像形成性層だけが存在する。基板が、改善された付着性又は親水性のために「中間層」を提供するように処理されているならば、適用された輻射線感光性組成物は一般に「トップ」層又は最外層と考えられる。しかしながら、これらの中間層は「画像形成性層」であるとは考えられない。国際公開第 9 9 / 0 6 8 9 0 号パンフレット（Pappas他）に記載されているように画像形成性層に上塗り層（例えば酸素不透過性トップ塗膜）として従来より知られているものを適用する必要は通常はないが、所望の場合にはこれを使用することができる。このような上塗り層は、1 種又は 2 種の水溶性ポリマー、例えばポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（ビニルイミダゾール）を含むことができ、そして一般には、 $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$  の乾燥塗膜重量で存在する。

【 0 0 9 7 】

基板は一般に、親水性表面、又は少なくとも、画像形成側上の適用された輻射線感光性組成物よりも高親水性である表面を有している。基板は、画像形成性要素、例えば平版印刷版を調製するために従来より使用されている任意の材料から構成され得る支持体を含んでなる。基板は通常、シート、フィルム、又はフォイルの形態を成しており、そして強固であり、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見当合わせする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、高分子フィルム（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、金属シート又はフォイル、又は剛性紙（樹脂塗布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ラミネーション（例えばポリエステルフィルム上へのアルミニウムフォイルのラミネーション）を含むいかなる自立型材料であってもよい。金属支持体は、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フォイルを含む。

【 0 0 9 8 】

高分子フィルム支持体の一方又は両方の平らな表面を、親水性を高めるために「下塗り」層で改質することができ、或いは、平坦性を高めるために、紙支持体を同様に塗布することができる。下塗り層材料の一例としては、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、並びに、ハロゲン化銀写真フィルムにおいて使用されるコンベンショナルな親水性下塗り材料（例えばゼラチン、及びその他の自然発生型及び合成型の親水性コロイド、並びに塩化ビニリデンコポリマーを含むビニルポリマー）が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

好ましい基板は、物理的グレイニング、電気化学的グレイニング、化学的グレイニング、及び陽極酸化を含む、当業者に知られた技術によって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。好ましくは、アルミニウム・シートは、リン酸又は硫酸、及びコンベンショナルな手順を用いて電気化学的に陽極酸化される。

【 0 1 0 0 】

例えばケイ酸塩、デキストリン、フッ化カルシウムジルコニウム、ヘキサフルオロケイ酸、フッ化物、例えばフッ化ナトリウムを含有するリン酸塩溶液（PF）、ポリ（ビニルホスホン酸）（PVPA）、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でアルミニウム支持体を処理することにより、中間層を形成することができる。好ましくは、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、機械的グレイニング、リン酸陽極酸化を施され、また、ポリ（アクリル酸）で

処理される。

【0101】

基板の厚さは多様であることが可能であるが、しかし、印刷から生じる摩耗に耐えるのに十分に厚く、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。好ましい態様は、厚さ100  $\mu\text{m}$  ~ 600  $\mu\text{m}$ の処理されたアルミホイルを含む。

【0102】

基板の裏側(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。

【0103】

基板は、輻射線感光性組成物が適用された円筒形表面であってもよく、ひいては印刷ブレスの一体部分であってもよい。このような画像形成胴の使用は、例えば米国特許第5,713,287号明細書(Gelbart)に記載されている。

【0104】

輻射線感光性組成物は、任意の好適な装置及び手順、例えばスピン塗布、ナイフ塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、スロット塗布、バー塗布、ワイヤロッド塗布、ローラ塗布、又は押し出しホッパー塗布を用いて、塗布用液体中の溶液又は分散体として基板に適用することができる。組成物は、好適な支持体(例えば機上印刷胴)上に噴霧することにより適用することもできる。好ましくは輻射線感光性組成物は、最外層として適用される。

【0105】

このような製造方法の実例は、ラジカル重合性成分、開始剤組成物、輻射線吸収化合物、高分子バインダー、及び輻射線感光性組成物の任意の他の成分を、好適な有機溶剤[例えばメチルエチルケトン(2-ブタノン)、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、イソ-プロピルアルコール、アセトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、n-プロパノール、テトラヒドロフラン、及び当業者に容易に明らかなその他のもの、並びにこれらの混合物]中で混合し、結果として生じた溶液を基板に適用し、そして、好適な乾燥条件下で蒸発させることにより、溶剤を除去することである。好ましい塗布用溶剤及び代表的な画像形成性層配合物は、下記例に記載されている。適切な乾燥後、画像形成性層の塗膜重量は、概ね0.1 ~ 5  $\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは0.5 ~ 3.5  $\text{g}/\text{m}^2$ 、そしてより好ましくは0.5 ~ 1.5  $\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0106】

現像性を高めるために、又は断熱層として作用するために、画像形成性層の下側に層が存在することもできる。下側の層は、現像剤中に可溶性又は少なくとも分散性であるべきであり、そして好ましくは比較的低い熱伝導率係数を有する。

【0107】

画像形成性要素は、例えば印刷版前駆体、印刷胴、印刷スリーブ、及び印刷テープ(可撓性印刷ウェブを含む)を含むいかなる有用な形態をも有することができる。好ましくは、画像形成性部材は、好適な基板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版前駆体である。印刷胴及びスリーブは、円筒形態の基板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板として、中空又は中実の金属コアを使用することが

【0108】

画像形成条件

使用中、画像形成性要素は、輻射線感光性組成物中に存在する輻射線吸収化合物に応じて、波長150 ~ 1500 nmの好適な輻射線源、例えばUV、可視光、近赤外線又は赤外線の好適な輻射線源に暴露される。好ましくは、画像形成は、波長700 ~ 1200 nmの赤外線レーザーを使用して行われる。画像形成性要素に露光を施す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、好ましくはダイオード・レーザーであるが、しかし他のレーザー、例えば気体又は固体レーザーを使用することもできる。レーザー画像形成のための出力、強度、及び露

10

20

30

40

50

光時間の組み合わせは、当業者には容易に明らかである。目下、商業的に利用的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、波長 800 ~ 850 nm 又は 1060 ~ 1120 nm の赤外線を放射する。

#### 【0109】

画像形成装置は、版セッターとしてだけ機能することができ、或いは、平版印刷機内にこれを直接的に内蔵することもできる。後者の場合、印刷は画像形成及び現像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軽減することができる。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、平床型記録器として、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の一例は、波長約 830 nm の近赤外線を放射するレーザー・ダイオードを含有する、Eastman Kodak Company (カナダ国ブリティッシュコロンビア州Burnaby在) から入手可能な Creo Trendsetter (登録商標) イメージセッターのモデルとして入手することができる。他の好適な輻射線源は、波長 1064 nm で作動する Crescent 42T Platesetter (イリノイ州Chicago在、Gerber Scientificから入手可能)、及び Screen PlateRite 4300 シリーズ又は 8600 シリーズの版セッター (イリノイ州Chicago在、Screenから入手可能) を含む。追加の有用な輻射線源は、要素が印刷版胴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を含む。好適なダイレクト画像形成印刷機の例は、Heidelberg SM74-DI 印刷機 (オハイオ州Dayton在、Heidelbergから入手可能) を含む。

10

#### 【0110】

画像形成は一般には、 $20 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、好ましくは  $50 \sim 300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の画像形成エネルギーで行うことができる。

20

#### 【0111】

本発明の実施においてはレーザー画像形成が好ましいが、熱エネルギーを像様に提供する任意の他の手段によって画像形成を行うこともできる。例えば米国特許第 5,488,025 号明細書 (Martin 他) に記載された「サーマル印刷」として知られているものにおいて熱抵抗ヘッド (サーマル印刷ヘッド) を使用して画像形成を達成することができる。サーマル印刷ヘッドは、商業的に利用可能である (例えば Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001、及び TDK Thermal Head F415 HH7-1089)。

#### 【0112】

##### 現像及び印刷

画像形成後のプレヒート工程の必要無しに、画像形成された要素を、コンベンショナルな処理及びコンベンショナルな現像剤を用いて「機外(off-press)」現像することができる。

30

#### 【0113】

機外現像のためには、現像組成物は一般に、界面活性剤、キレート剤 (例えばエチレンジアミン四酢酸の塩)、有機溶剤 (例えばベンジルアルコール)、及びアルカリ成分 (例えば無機メタケイ酸塩、有機メタケイ酸塩、水酸化物、及び重炭酸塩) を含む。アルカリ現像剤の pH は好ましくは 7 ~ 14 である。画像形成された要素は一般に、コンベンショナルな処理条件を用いて現像される。水性アルカリ現像剤及び溶剤系アルカリ現像剤の両方を使用することができ、後者のタイプの現像剤が好ましい。

40

#### 【0114】

有用なアルカリ水性現像剤は、3000 Developer、9000 Developer、GOLDSTAR Developer、GREENSTAR Developer、ThermalPro Developer、PROTHERM Developer、MX1813 Developer、及び MX1710 Developer (全て Eastman Kodak Company から入手可能) を含む。これらの組成物はまた一般的には、界面活性剤、キレート剤 (例えばエチレンジアミン四酢酸の塩)、及びアルカリ成分 (例えば無機メタケイ酸塩、有機メタケイ酸塩、水酸化物、及び重炭酸塩) を含む。

#### 【0115】

溶剤系アルカリ現像剤は一般に、水と混和可能な 1 種又は 2 種以上の有機溶剤の単一相

50

溶液である。有用な有機溶剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドとのフェノールの反応生成物〔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)〕、ベンジルアルコール、エチレングリコール及びプロピレングリコールの炭素原子数6以下の酸とのエステル、及び炭素原子数6以下のアルキル基を有する、エチレングリコール、ジエチレングリコール、及びプロピレングリコールのエーテル、例えば2-エチルエタノール、及び2-ブトキシエタノールを含む。有機溶剤は一般に、現像剤総重量を基準として0.5～15%の量で存在する。有機現像剤は、pHが中性、アルカリ性、又は弱酸性であってよく、好ましくは、これらはpHがアルカリ性である。

【0116】

代表的な溶剤系現像剤は、ND-1 Developer、Developer 980、2 in 1 Developer、及び956 Developer (Eastman Kodak Companyから入手可能)を含む。

【0117】

一般に、アルカリ現像剤は、現像剤を含有するアプリケーション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。或いは、画像形成された要素は、現像剤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外層に噴霧することにより、現像剤を適用することができる。この場合もやはり、現像剤中に画像形成された要素を浸漬することができる。全ての事例において、印刷室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、現像された画像が生成される。

【0118】

機外現像に続いて、画像形成された要素は水で濯ぎ、そして好適な様式で乾燥させることができる。乾燥させた要素は、コンベンショナルなガミング溶液(好ましくはアラビアゴム)で処理することもできる。加えて、UV線又は可視光にブランケットを暴露することを伴うか又は伴わずに、後ベキング作業を実施することもできる。或いは、画像形成された要素の性能を高めるために、後UVフラッド状露光(熱なし)を用いることもできる。

【0119】

画像形成・現像された要素の印刷面に平版インク及びファウンテン溶液を適用することにより、印刷を実施することができる。ファウンテン溶液は、非露光領域、すなわち、画像形成・現像工程によって露出された親水性基板の表面によって取り込まれ、そしてインクは、画像形成された層の画像形成された(露光された)領域によって取り込まれる。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。所望の場合、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」ローラを使用することができる。画像形成された部材は、所望の場合には、コンベンショナルなクリーニング手段を使用して、刷りの間にクリーニングすることができる。

【0120】

本発明のいくつかの画像形成性要素は、現像可能な「機上」型となることができる。このタイプの現像は、上記現像溶液の使用を回避する。画像形成された要素は、印刷機上に直接的に載置され、画像形成性層内の非露光領域が、好適なファウンテン溶液、平版インク、又は印刷時における初期刷り中にはその両方によって除去される。水性ファウンテン溶液の典型的な成分は、pH緩衝剤、減感剤、界面活性剤及び湿潤剤、保湿剤、低沸点溶剤、殺生物剤、消泡剤、及び金属イオン封鎖剤を含む。ファウンテン溶液の代表例は、Varn Litho Etch 142W + Varn PAR (アルコール代替物)(イリノイ州Addison在、Varn Internationalから入手可能)である。或いは、画像形成性要素は、印刷機上で画像形成及び現像の両方を施すこともできる。

【実施例】

【0121】

下記例は、本発明の実施を例示するために提供されるものであって、本発明を限定しようとする意図するものでは決していない。

【0122】

10

20

30

40

50

例において使用される成分及び材料、及び評価において用いられる分析法は下記の通りであった。特に断りのない限り、成分は、Aldrich Chemical Company ( ウィスコンシン州 Milwaukee) から得ることができる：

B L O は、 $\gamma$ -ブチロラク톤を表す。

【 0 1 2 3 】

Byk ( 登録商標 ) 307 は、25 重量 % キシレン / メトキシプロピルアセテート溶液中の、Byk Chemie (コネチカット州 Wallingford) から得られたポリエトキシ化ジメチルポリシロキサン・コポリマーである。

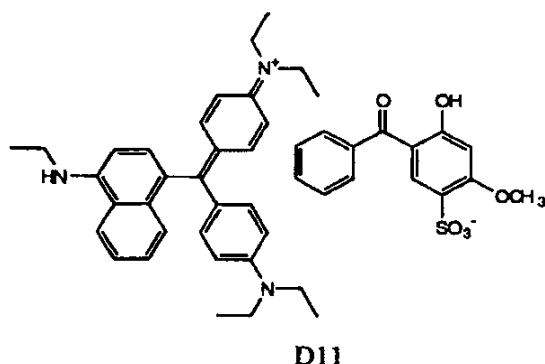
【 0 1 2 4 】

D 1 1 は、PCAS ( 仏国 Longjumeau ) から入手可能な下記構造を有する着色色素である。

10

【 0 1 2 5 】

【 化 8 】



20

【 0 1 2 6 】

D M A C は N , N ' - ジメチルアセトアミドを表す。

【 0 1 2 7 】

グラフト・ポリマー 1 は、20 重量 % のスチレン、70 重量 % のアクリロニトリル、及び 10 重量 % のポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレートを含む、プロパノール / 水 ( 80 / 20 ) 中 24 % のポリマー分散体である。

30

【 0 1 2 8 】

開始剤 A は、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムテトラフェニルボレートである。

【 0 1 2 9 】

開始剤 B は、ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェートである。

【 0 1 3 0 】

Irganox ( 登録商標 ) 1035 は、チオジエチレンビス ( 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナメート ) であり、Ciba Specialty Chemicals Company から得られた。

40

【 0 1 3 1 】

I R T は、Showa Denko ( 日本国 ) から得られた I R 色素である。

【 0 1 3 2 】

M E K は、メチルエチルケトンである。

【 0 1 3 3 】

オリゴマー A は、Desmodur N 100 をヒドロキシエチルアクリレート及びペンタエリトリトールトリアクリレートと反応させることにより調製されたウレタンアクリレートである ( M E K 中 80 重量 % ) 。

【 0 1 3 4 】

50

オリゴマー B は、Kowa American ( ニューヨーク州 New York ) から得られたジペンタエリトリートルヘキサアクリレートである。

【 0 1 3 5 】

P E G D A は、ポリエチレングリコールジアクリレート ( M W = 7 0 0 ) である。

【 0 1 3 6 】

P G M E は、1-メトキシ - 2 - プロパノールであり、これはDowanol PMとしても知られている。

【 0 1 3 7 】

Phosmer PEは、Uni-Chemical Co., Ltd. (日本国) から得られた 4 ~ 5 つのエチレングリコール単位を含むエチレングリコールメタクリレートホスフェートである。

10

【 0 1 3 8 】

顔料 A ( 9 5 1 ) は、アセトアルデヒドでアセタール化されたポリ ( ビニルアルコール ) 、ブチルアルデヒド、及び 4 - ホルミル安息香酸から誘導されたポリビニルアセタール 7 . 7 部と、Irgalith Blue GLV0 ( 銅 - フタロシアニン C . I . ピグメントブルー 1 5 : 4 ) 7 6 . 9 部と、Disperbyk ( 登録商標 ) 167 分散剤 ( Byk Chemie から入手 ) 1 5 . 4 部との、1 - メトキシ - 2 - プロパノール中の 2 7 % 固形分分散体である。

【 0 1 3 9 】

ポリマー 1 は、標準的な付加重合条件下でアリルメタクリレート ( 8 0 重量 % ) とメチルメタクリレート ( 2 0 重量 % ) とから誘導されたコポリマー ( 1 0 % ジエチルケトン溶液 ) である。

20

【 0 1 4 0 】

S R 3 9 9 は、Sartomer Company, Inc. ( ペンシルヴェニア州 Exton ) から得られたジペンタエリトリートルペンタアクリレートである。

【 0 1 4 1 】

956 Developer は、溶剤系 ( フェノキシエタノール ) アルカリ性ネガ現像剤 ( Eastman Kodak Company ) である。

【 0 1 4 2 】

ポリマー A ( 本発明 ) の合成調製 :

磁気攪拌器、温度調節器、及び N<sub>2</sub> 入口を備えた 1 0 0 0 m l の三口フラスコ内に、A I B N [ 2 , 2 ' - アゾビス ( イソ - ブチロニトリル ) 、Vazo-64、1 . 6 g ] 、メチルメタクリレート ( 2 0 g ) 、アクリロニトリル ( 2 4 g ) 、N - ビニルカルバゾール ( 2 0 g 、Polymer Dajac から入手 ) 、メタクリル酸 ( 1 6 g ) 、及び D M A C ( 3 2 0 g ) を入れた。反応混合物を 6 0 まで加熱し、そして N<sub>2</sub> 保護下で一晩 ( 1 6 時間 ) にわたって攪拌した。% N . V . を 2 0 % と測定した。

30

【 0 1 4 3 】

( 窒素保護を除去した後 ) 上記反応混合物に、水 ( 4 0 g ) 中の水酸化カリウム ( 5 . 2 g ) をゆっくりと添加し、そして粘性液体を形成した。混合物を 1 0 分間にわたって攪拌した後、臭化アリル ( 1 3 . 3 g ) を添加し、そして混合物を 3 時間にわたって 5 5 で攪拌した。D M A C ( 4 0 g ) 中の濃 ( 3 6 % ) 塩酸 ( 1 2 g ) をフラスコに添加し、そして反応混合物をさらに 3 時間にわたって攪拌した。結果として生じた反応混合物を次いで、1 2 リットルの氷水と 2 0 g の濃塩酸との混合物中に、攪拌しながらゆっくりと滴下した。結果として生じた沈殿物を濾過し、2 0 0 0 m l のプロパノールで洗浄し、これに続いて 2 0 0 0 m l の水で洗浄した。濾過後に白い微粉末を得た。粉末を室温で一晩にわたって、次いで 5 0 で 3 時間にわたって乾燥させることにより、8 0 g のポリマー固形物を得た。

40

【 0 1 4 4 】

ポリマー B ( 本発明 ) の合成調製 :

磁気攪拌器、温度調節器、及び N<sub>2</sub> 入口を備えた 1 0 0 0 m l の三口フラスコ内に、A I B N ( 1 . 6 g ) 、メチルメタクリレート ( 1 0 g ) 、アクリロニトリル ( 2 4 g ) 、ビニルカルバゾール ( 2 0 g ) 、メタクリル酸 ( 2 6 g ) 、及び D M A C ( 3 2 0 g ) を

50

入れた。反応混合物を60℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で一晩(16時間)にわたって攪拌した。非揮発分の%を20%と測定した。窒素保護を除去し、そして、水(80g)中の水酸化カリウム(14.3g)をゆっくりと添加した。粘性液体を形成した。混合物を10分間にわたって攪拌した後、臭化アリル(31g)を添加し、そして混合物を3時間にわたって55℃で攪拌した。DMAC(40g)中の濃(36%)塩酸(26g)をフラスコに添加し、そして混合物をさらに3時間にわたって攪拌した。反応混合物を濾過することにより、形成された無機塩を除去し、そして濾液を次いで、12リットルの水と濃塩酸(20g)との混合物に、攪拌しながらゆっくりと滴下した。沈殿物を濾過し、2000mlのプロパノールで洗浄し、これに続いてさらに2000mlの水で洗浄した。濾過後に白い微粉末を得た。粉末を40℃で10時間にわたって乾燥させることにより、63gのポリマー固形物を得た。

10

## 【0145】

ポリマーC(本発明)の合成調製:

磁気攪拌器、温度調節器、及びN<sub>2</sub>入口を備えた1000mlの三口フラスコ内に、AIBN(1.6g)、メチルメタクリレート(16g)、アクリロニトリル(28g)、ビニルカルバゾール(16g)、メタクリル酸(20g)、及びDMAC(320g)を入れた。反応混合物を60℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で一晩(16時間)にわたって攪拌した。非揮発分の%を20%と測定した。窒素保護を除去し、そして、水(40g)中の水酸化カリウム(7.8g)をゆっくりと添加した。粘性液体を形成した。混合物を10分間にわたって攪拌した後、臭化アリル(16.9g)を添加し、そして混合物を3時間にわたって55℃で攪拌した。DMAC(40g)中の濃(36%)塩酸(14.5g)をフラスコに添加し、そして混合物をさらに3時間にわたって攪拌した。反応混合物を濾過することにより、形成された無機塩を除去し、そして濾液を次いで、12リットルの水と濃塩酸(20g)との混合物に、攪拌しながらゆっくりと滴下した。沈殿物を濾過し、2000mlのプロパノールで洗浄し、これに続いてさらに2000mlの水で洗浄した。濾過後に白い微粉末を得た。粉末を40℃で10時間にわたって乾燥させることにより、65gのポリマー固形物を得た。

20

## 【0146】

ポリマーD(比較)の合成調製:

磁気攪拌器、温度調節器、及びN<sub>2</sub>入口を備えた250mlの三口フラスコ内に、AIBN(0.4g)、メチルメタクリレート(5g)、アクリロニトリル(6g)、ビニルカルバゾール(5g)、アリルメタクリレート(2g)、メタクリル酸(2g)、及びDMAC(80g)を入れた。混合物を60℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で攪拌した。6時間の反応後に、反応混合物はゲル化した。

30

## 【0147】

ポリマーE(比較)の合成調製:

磁気攪拌器、温度調節器、及びN<sub>2</sub>入口を備えた250mlの三口フラスコ内に、AIBN(0.4g)、メチルメタクリレート(2.5g)、アクリロニトリル(6g)、ビニルカルバゾール(5g)、アリルメタクリレート(5.5g)、メタクリル酸(1g)、及びDMAC(80g)を入れた。混合物を60℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で攪拌した。2.5時間の反応後に、反応混合物はゲル化した。

40

## 【0148】

ポリマーF(比較)の合成調製:

磁気攪拌器、温度調節器、及びN<sub>2</sub>入口を備えた250mlの三口フラスコ内に、AIBN(0.4g)、メチルメタクリレート(4g)、アクリロニトリル(7g)、ビニルカルバゾール(4g)、アリルメタクリレート(3g)、メタクリル酸(2g)、及びDMAC(80g)を入れた。混合物を60℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で攪拌した。4時間の反応後に、反応混合物はゲル化した。

## 【0149】

ポリマーX(本発明)の合成調製:

50



磁気攪拌器、温度調節器、及びN<sub>2</sub>入口を備えた1000mlの三口フラスコ内に、AIBN[2,2'-アゾビス(イソ-ブチロニトリル)、Vazo-64、1.6g]、メチルメタクリレート(12g)、アクリロニトリル(25g)、N-ビニルカルバゾール(18g、Polymer Dajacから入手)、メタクリル酸(25g)、及びDMAC(320g)を入れた。反応混合物を75℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で一晩(約16時間)にわたって攪拌した。%N.V.を約20%と測定した。

【0150】

(窒素保護を除去した後)上記反応混合物に、水(40g)中の水酸化カリウム(11.8g)をゆっくりと添加し、そして粘性液体を形成した。混合物を20分間にわたって攪拌した後、臭化アリル(25.5g)を添加し、そして混合物を3時間にわたって55℃で攪拌した。DMAC(50g)中の濃(36%)塩酸(23g)をフラスコに添加し、そして反応混合物をさらに3時間にわたって攪拌した。結果として生じた反応混合物を次いで、12リットルの氷水と20gの濃塩酸との混合物中に、攪拌しながらゆっくりと滴下した。結果として生じた沈殿物を濾過し、2000mlのプロパノールで洗浄し、これに続いて3000mlの水で洗浄した。濾過後に白い微粉末を得た。粉末を室温で一晩にわたって、次いで50℃で3時間にわたって乾燥させることにより、81gのポリマー固形物を得た。

10

【0151】

ポリマーY(本発明)の合成調製:

磁気攪拌器、温度調節器、及びN<sub>2</sub>入口を備えた1000mlの三口フラスコ内に、AIBN[2,2'-アゾビス(イソ-ブチロニトリル)、Vazo-64、0.8g]、メチルメタクリレート(6g)、アクリロニトリル(18g)、N-ビニルカルバゾール(6g、Polymer Dajacから入手)、メタクリル酸(10g)、及びDMAC(160g)を入れた。反応混合物を75℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で一晩(約16時間)にわたって攪拌した。%N.V.を約20%と測定した。

20

【0152】

(窒素保護を除去した後)上記反応混合物に、水(15g)中の水酸化カリウム(4.3g)をゆっくりと添加し、そして粘性液体を形成した。混合物を10分間にわたって攪拌した後、臭化アリル(9.2g)を添加し、そして混合物を3時間にわたって55℃で攪拌した。DMAC(20g)中の濃(36%)塩酸(8g)をフラスコに添加し、そして反応混合物をさらに3時間にわたって攪拌した。結果として生じた反応混合物を次いで、6リットルの氷水と10gの濃塩酸との混合物中に、攪拌しながらゆっくりと滴下した。結果として生じた沈殿物を濾過し、1000mlのプロパノールで洗浄し、これに続いて2000mlの水で洗浄した。濾過後に白い微粉末を得た。粉末を室温で一晩にわたって、次いで50℃で3時間にわたって乾燥させることにより、39gのポリマー固形物を得た。

30

【0153】

ポリマーZ(比較)の合成調製:

磁気攪拌器、温度調節器、及びN<sub>2</sub>入口を備えた1000mlの三口フラスコ内に、AIBN[2,2'-アゾビス(イソ-ブチロニトリル)、Vazo-64、0.8g]、メチルメタクリレート(11.5g)、アクリロニトリル(8g)、N-ビニルカルバゾール(8g、Polymer Dajacから入手)、メタクリル酸(12.5g)、及びDMAC(160g)を入れた。反応混合物を70℃まで加熱し、そしてN<sub>2</sub>保護下で一晩(約16時間)にわたって攪拌した。%N.V.を約20%と測定した。

40

【0154】

(窒素保護を除去した後)上記反応混合物に、水(20g)中の水酸化カリウム(5.9g)をゆっくりと添加し、そして粘性液体を形成した。混合物を10分間にわたって攪拌した後、臭化アリル(12.8g)を添加し、そして混合物を3時間にわたって55℃で攪拌した。DMAC(25g)中の濃(36%)塩酸(11.5g)をフラスコに添加し、そして反応混合物をさらに3時間にわたって攪拌した。結果として生じた反応混合物

50

を次いで、6リットルの氷水と10gの濃塩酸との混合物中に、攪拌しながらゆっくりと滴下した。結果として生じた沈殿物を濾過し、1000mlのプロパノールで洗浄し、これに続いて2000mlの水で洗浄した。濾過後に白い微粉末を得た。粉末を室温で一晩にわたって、次いで50℃で3時間にわたって乾燥させることにより、39gのポリマー固形物を得た。

#### 【0155】

##### 例1：種々の高分子バインダーの耐溶剤性試験

この例は、本発明以外的高分子バインダーと比較した、本発明に従って調製された高分子バインダーの耐化学薬品（溶剤）性を実証する。

#### 【0156】

##### 方法1：

上で特定されたポリマーA、B、C及びポリマー1（それぞれ1g）を個別に、2-ブトキシエチルエタノールの80重量%水溶液20g中に、16時間にわたって25℃で攪拌した。その結果としての混合物を濾過し、そして捕集した固形物を水で洗浄し、40℃で8時間にわたって乾燥させた。回収したポリマー固形物を秤量し、そしてポリマーA、B、C、及びポリマー1に関してそれぞれ0.88g、0.79g、0.82g、及び0gであることが判った。こうして、ポリマーの溶解度（80重量%の2-ブトキシエタノール溶液1g当たりのmg）が、下記表Iに記載されているように測定された。

#### 【0157】

##### 【表1】

表I

ポリマーA	ポリマーB	ポリマーC	ポリマー1
6.0	10.5	9.0	>50.0

#### 【0158】

##### 方法2：

上で特定されたポリマーA、B、C及びポリマー1を個別に、ポリマーA、B、及びCのそれぞれに関して8重量%溶液を達成し、またポリマー1に関しては4.6重量%溶液を達成するように、PGME（65重量%）とMEK（35重量%）との溶剤混合物中に溶解した。D11色素（0.5重量%）を、視覚的な目的でそれぞれの溶液に添加した。これらの非画像形成性溶液を個別に、電気化学的グレイニング及び硫酸陽極酸化を施されたアルミニウム基板（いずれもPVPAで後処理されている）上に巻線ロッドを使用することにより塗布し、次いで120℃に設定されたRanarコンベヤ炉内でほぼ2分間の滞留時間にわたって乾燥させた。塗布されたそれぞれのポリマー被膜上に、2-ブトキシエタノール溶液の80重量%水溶液を2分間のインターバルで最大12分間にわたって滴下した。水で液滴を濯ぎ落とした後、溶剤が接触した領域内の光学濃度を、シアン・フィルタを有する商業的な濃度計D196（Gretag-Macbeth AG、スイス国Regensdorf）を使用して測定した。

#### 【0159】

溶剤混合物との12分間にわたる接触後の光学濃度損失パーセンテージは下記の通りであった：ポリマー1の塗布層に関しては99%、ポリマーAの塗布層に関しては5.8%、ポリマーBの塗布層に関しては23%、そしてポリマーCの塗布層に関しては15%。ポリマーA、B、及びCが、ポリマー1と比較して溶剤混合物に対して著しく改善された耐性を呈したことは明らかである。

#### 【0160】

種々のポリマーの耐有機溶剤性を下記のように評価した：

上で特定されたポリマーX、Y、及びZを個別に、ポリマーX、Y、及びZのそれぞれに関して8重量%溶液を達成するように、BLO（15重量%）、水（10重量%）、P

10

20

30

40

50

GME (20重量%)、及びMEK (55重量%)の溶剤混合物中に溶解した。D11色素 (1.0重量%)を、視覚的な目的でそれぞれの溶液に添加した。これらの非画像形成性溶液を個別に、電気化学的グレイニング及び硫酸陽極酸化を施されたアルミニウム基板 (いずれもPVPAで後処理されている)上に巻線ロッドを使用することにより塗布し、次いで約120に設定されたRanarコンベヤ炉内でほぼ2分間の滞留時間にわたって乾燥させた。塗布されたそれぞれのポリマー被膜上に、2-ブトキシ-エタノール溶液の80重量%水溶液を30秒間のインターバルで最大300秒間にわたって滴下した。水で液滴を濯ぎ落とした後、溶剤が接触した領域内の光学濃度を、シアン・フィルタを有する商業的な濃度計D196 (Gretag-Macbeth AG、スイス国Regensdorf)を使用して測定した。光学濃度対溶剤溶液接触時間のプロットを、図1に示す。より良好な耐有機溶剤性を有するポリマーは、溶剤溶液との接触後により高い光学濃度を維持した。アクリロニトリルから誘導された少なくとも30重量%の反復単位を有するポリマーX及びYは、ポリマーZ (アクリロニトリルから誘導された反復単位を20重量%しか有さない)と比較して著しく改善された耐溶剤混合物性を呈したことは明らかである。

10

#### 【0161】

##### 例2：単層ネガ型画像形成性要素及び版

ポリマーA (1.05g)、オリゴマーA (0.73g)、SR-399 (0.56g)、開始剤A (0.19g)、IR色素1 (0.083g)、Irganox (登録商標) 1035 (0.44g、MEK中5%)、顔料951 (0.30g)、PEGDA (0.24g)、Phosmer PE (0.033g)、及び10%Byk (登録商標) 307溶液 (0.28g)を、PGME (30.2g)及びMEK (15.9g)中に溶解することにより、画像形成性層塗布用配合物を調製した。

20

#### 【0162】

この配合物を、電気化学的グレイニング及び硫酸陽極酸化を施された、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム (PF)で後処理されているアルミニウム基板上に塗布することにより、回転ドラム上で約2分間にわたって170°F (77)で乾燥させたときに乾燥塗膜重量1.3g/m<sup>2</sup>を提供した。結果として生じる画像形成性要素試料に次いで、CREO Trendsetter (登録商標) 3244xイメージセッター上において、4.5ワット出力及び変化するドラム速度 (250~60rpm)で、830nmのIRレーザーによる像露光を施し、そしてこれらの試料を、25の956 Developerを含有するNE 34処理装置 (Eastman Kodak Company)内で現像した。安定なベタ濃度及びクリーンな背景を達成するための最小エネルギーは約85mJ/cm<sup>2</sup>であった。

30

#### 【0163】

他の画像形成性要素試料を、48又は38/80%湿度で5日間にわたってインキュベートし、次いで同様に画像形成及び現像した。これらの試料は同様なデジタル速度を示し、その結果としてクリーンな背景を示した。別の画像形成性要素試料を120mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、次いで1.5%炭酸カルシウムを含有する摩耗性インクを使用してMiehle枚葉紙供給印刷機上に装着することにより、少なくとも約15,000部の良好な刷りを生成した。

#### 【0164】

##### 例3：トップ塗膜を有するネガ型画像形成性要素

例2に従って、画像形成性要素を調製した。画像形成性層には、水中9.7%のAirvol 203 (162.8g、ポリビニルアルコール)、水中2.0%のポリビニルイミダゾール (13.9g)、2-プロパノール (11.8g)、及び水 (111.4g)を含有する溶液を上塗りした。画像形成性層配合物と同様に上塗り層配合物を適用した後、結果として生じた画像形成性要素を、回転ドラム上で約1分間にわたって170°F (77)で乾燥させることにより、約0.5g/m<sup>2</sup>の上塗り層の乾燥塗膜重量をもたらした。

40

#### 【0165】

画像形成性要素試料を次いで、CREO Trendsetter (登録商標) 3244xイメージセッター上において、2.5ワット出力及び変化するドラム速度 (250~60rpm)で、83

50

0 nmのIRレーザーに暴露し、そして、25 の956 Developerを含有するNE 34処理装置内で現像した。安定なベタ濃度及びクリーンな背景を達成するための最小エネルギーは約50 mJ / cm<sup>2</sup>であった。同じ要素の試料を、48 で5日間にわたってインキュベートし、画像形成し、そして現像し、同様のデジタル速度及びクリーンな背景を示した。別の画像形成性要素試料を80 mJ / cm<sup>2</sup>で露光し、次いで1.5%炭酸カルシウムを含有する摩耗性インクを使用してMiehle枚葉紙供給印刷機上に装着することにより、少なくとも約20,000部の良好な刷りを生成した。

#### 【0166】

##### 例4：ポリマーBを含有する画像形成性要素

ポリマーB(1.05 g)、オリゴマーA(0.73 g)、SR-399(0.56 g)、開始剤A(0.19 g)、IR色素1(0.083 g)、Irganox(登録商標)1035(0.44 g、MEK中5%)、顔料951(0.30 g)、PEGDA(0.24 g)、Phosmer PE(0.033 g)、及び10%Byk(登録商標)307溶液(0.28 g)を、PGME(30.2 g)及びMEK(15.9 g)中に溶解することにより、画像形成性層塗布用配合物を調製した。

#### 【0167】

この配合物を、電気化学的グレイニング及び硫酸陽極酸化を施された、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム(PF)で後処理されているアルミニウム基板上に塗布することにより、回転ドラム上で約2分間にわたって170°F(77)で乾燥させたときに乾燥塗膜重量約1.3 g / m<sup>2</sup>を提供した。結果として生じる画像形成性要素試料に次いで、CREO Trendsetter(登録商標)3244xイメージセッター上において、4.5ワット出力及び変化するドラム速度(250~60 rpm)で、830 nmのIRレーザーによる像様露光を施し、そしてこれらの試料を、25 の956 Developerを含有するNE 34処理装置内で現像した。安定なベタ濃度及びクリーンな背景を達成するための最小エネルギーは約65 mJ / cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0168】

他の画像形成性要素試料を、48 又は38 / 80%湿度で5日間にわたってインキュベートし、次いで同様に画像形成及び現像した。これらの試料は同様なデジタル速度を示し、その結果としてクリーンな背景を示した。別の画像形成性要素試料を120 mJ / cm<sup>2</sup>で露光し、次いで1.5%炭酸カルシウムを含有する摩耗性インクを使用してMiehle枚葉紙供給印刷機上に装着することにより、少なくとも約15,000部の良好な刷りを生成した。

#### 【0169】

同じ画像形成性層配合物をまた、電気化学的グレイニング及び硫酸陽極酸化を施された、ポリ(ビニルリン酸)(PVPA)で後処理されているアルミニウム基板に適用した。結果として生じる画像形成性要素を上記のものと同じ方法で露光した。安定なベタ濃度及びクリーンな背景を達成するための最小エネルギーはやはり約120 mJ / cm<sup>2</sup>であった。同様にインキュベートされた要素は同様なデジタル速度及びクリーンな背景を示した。PVPAで処理された基板を有するさらに別の画像形成性要素を160 mJ / cm<sup>2</sup>で露光し、次いで1.5%炭酸カルシウムを含有する摩耗性インクを使用してMiehle枚葉紙供給印刷機上に装着することにより、少なくとも約20,000部の良好な刷りを生成した。

#### 【0170】

##### 例5：PVPA上塗り層を有する画像形成性要素

例4において記載される画像形成性要素を、上記例3で説明したように、上塗り層を有するように調製した。次いで、例4に記載したように、要素に像様露光及び現像を施した。PFで後処理された基板を有する要素の場合、背景は、現像後に僅かな汚れを示した。PVPAで後処理された基板を含有する要素の場合、安定なベタ濃度及びクリーンな背景を達成するための最小エネルギーは約60 mJ / cm<sup>2</sup>であった。他の画像形成性要素試料を、48 又は38 / 80%湿度で5日間にわたってインキュベートし、次いで同様

に画像形成及び現像した。これらの試料は同様なデジタル速度を示し、その結果としてクリーンな背景を示した。他の画像形成性要素試料を  $120 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で露光し、次いで  $1.5\%$  炭酸カルシウムを含有する摩耗性インクを使用してMiehle枚葉紙供給印刷機上に装着することにより、少なくとも約  $20,000$  部の良好な刷りを生成した。

【0171】

例6：ポリマーCを含有する画像形成性要素

ポリマーAの代わりにポリマーC ( $1.05 \text{ g}$ ) を使用することを除けば上記例2に記載されているように、画像形成性要素を調製し、画像形成し、そして現像した。安定なベタ濃度及びクリーンな背景を達成するための最小エネルギーは約  $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

【0172】

他の画像形成性要素試料を、 $48^\circ\text{C}$  又は  $38^\circ\text{C}$  /  $80\%$  湿度で5日間にわたってインキュベートし、次いで同様に画像形成及び現像した。これらの試料は同様なデジタル速度を示し、その結果としてクリーンな背景を示した。

【0173】

例7：ポリマーX及び開始剤Aを含有する画像形成性要素

ポリマーX ( $1.04 \text{ g}$ )、オリゴマーB ( $1.27 \text{ g}$ )、グラフト・ポリマー1 ( $4.91 \text{ g}$ )、SR-399 ( $3.17 \text{ g}$ 、MEK中  $40\%$ )、開始剤A ( $0.40 \text{ g}$ )、IRT ( $0.17 \text{ g}$ )、トリメトキシシリルプロピルメチレート ( $0.12 \text{ g}$ )、顔料951 ( $0.64 \text{ g}$ )、Phosmer PE ( $0.12 \text{ g}$ )、及び  $10\%$  Byk (登録商標) 307溶液 ( $0.58 \text{ g}$ ) を、PGME ( $50.7 \text{ g}$ )、水 ( $4.7 \text{ g}$ ) 及びMEK ( $31.1 \text{ g}$ ) 中に溶解することにより、画像形成性層塗布用配合物を調製した。

【0174】

この配合物を、電気化学的グレイニング及び硫酸陽極酸化を施された、ポリ(ビニルリン酸)で後処理されているアルミニウム基板上に塗布することにより、回転ドラム上で約2分間にわたって  $210^\circ\text{F}$  ( $99^\circ\text{C}$ ) で乾燥させたときに乾燥塗膜重量約  $1.2 \text{ g} / \text{m}^2$  を提供した。結果として生じる画像形成性要素試料に次いで、CREO Trendsetter (登録商標) 3244xイメージセッター上において、 $5.5$  ワット出力及び変化するドラム速度 ( $250 \sim 60 \text{ rpm}$ ) で、 $830 \text{ nm}$  のIRレーザーによる像露光を施し、そしてこれらの試料を、 $25^\circ\text{C}$  の955 Developerを含有するNE 34処理装置内で現像した。安定なベタ濃度及びクリーンな背景を達成するための最小エネルギーは約  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  であった。

【0175】

他の画像形成性要素試料を、 $48^\circ\text{C}$  又は  $38^\circ\text{C}$  /  $75\%$  湿度で5日間にわたってインキュベートし、次いで同様に画像形成及び現像した。これらの試料は同様なデジタル速度を示し、その結果としてクリーンな背景を示した。別の画像形成性要素試料を  $110 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で露光し、次いで  $1.5\%$  炭酸カルシウムを含有する摩耗性インクを使用してMiehle枚葉紙供給印刷機上に装着することにより、少なくとも約  $15,000$  部の良好な刷りを生成した。

【0176】

例8：開始剤Bを含有するポリマーXを含有する画像形成性要素

ポリマーX ( $1.04 \text{ g}$ )、オリゴマーB ( $1.27 \text{ g}$ )、グラフト・ポリマー1 ( $4.91 \text{ g}$ )、SR-399 ( $3.17 \text{ g}$ 、MEK中  $40\%$ )、開始剤B ( $0.40 \text{ g}$ )、IRT ( $0.17 \text{ g}$ )、トリメトキシシリルプロピルメチレート ( $0.12 \text{ g}$ )、顔料951 ( $0.64 \text{ g}$ )、Phosmer PE ( $0.12 \text{ g}$ )、及び  $10\%$  Byk (登録商標) 307溶液 ( $0.58 \text{ g}$ ) を、PGME ( $50.7 \text{ g}$ )、水 ( $4.7 \text{ g}$ ) 及びMEK ( $31.1 \text{ g}$ ) 中に溶解することにより、画像形成性層塗布用配合物を調製した。

【0177】

この配合物を、電気化学的グレイニング及び硫酸陽極酸化を施された、ポリ(ビニルリン酸)で後処理されているアルミニウム基板上に塗布することにより、回転ドラム上で約

10

20

30

40

50

2分間にわたって210°F(99℃)で乾燥させたときに乾燥塗膜重量約1.2g/m<sup>2</sup>を提供した。結果として生じる画像形成性要素試料に次いで、CREO Trendsetter(登録商標) 3244xイメージセッター上において、5.5ワット出力及び変化するドラム速度(250~60rpm)で、830nmのIRレーザーによる像露光を施し、そしてこれらの試料を、25%の955 Developerを含有するNE 34処理装置内で現像した。180mJ/cm<sup>2</sup>まで、極めて弱い画像が得られた。

【図1】

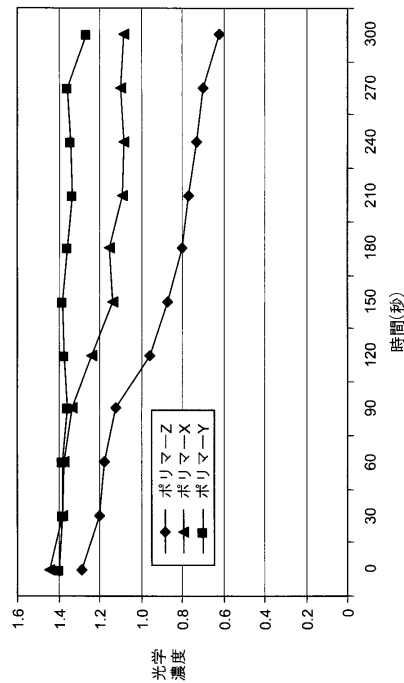


FIG. 1

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>C 0 8 F 220/10</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 220/10
<i>C 0 8 F 220/06</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 220/06
<i>C 0 8 F 8/00</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 8/00
<i>C 0 8 F 290/12</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 290/12

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 タオ, ティン

アメリカ合衆国, コロラド 8 0 5 2 5 , フォート コリンズ, エイボンデイル ロード 7 3 0  
8

(72)発明者 ベックリー, スコット エイ.

アメリカ合衆国, コロラド 8 0 5 5 0 , ウィンザー, チェスナット ストリート 6 1 9 # 2  
8

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 国際公開第2005/064402(WO, A1)

特開2004-077761(JP, A)

国際公開第2006/028440(WO, A1)

特開2002-244277(JP, A)

特表2009-538446(JP, A)

特開2002-107916(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2