

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4643002号  
(P4643002)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>G03F</b>	<b>7/00</b> (2006.01)	G03F	7/00 503
<b>G03F</b>	<b>7/004</b> (2006.01)	G03F	7/004 505
<b>G03F</b>	<b>7/039</b> (2006.01)	G03F	7/039
<b>G03F</b>	<b>7/38</b> (2006.01)	G03F	7/38 501
<b>B41C</b>	<b>1/10</b> (2006.01)	B41C	1/10

請求項の数 20 (全 65 頁)

(21) 出願番号	特願2000-517846 (P2000-517846)	(73) 特許権者	599029154
(86) (22) 出願日	平成10年10月26日 (1998.10.26)		コダック ポリクロム グラフィックス
(65) 公表番号	特表2001-520953 (P2001-520953A)		カンパニーリミテッド
(43) 公表日	平成13年11月6日 (2001.11.6)		アメリカ合衆国, コネチカット州 068
(86) 国際出願番号	PCT/GB1998/003191		51, ノーウォーク, メリット 7, 40
(87) 国際公開番号	W01999/021715		1
(87) 国際公開日	平成11年5月6日 (1999.5.6)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成17年10月26日 (2005.10.26)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	9722861.3	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成9年10月29日 (1997.10.29)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上のコーティングを備え、該コーティングがフェノール樹脂を含むポジ型組成物を含む赤外感受性印刷版前駆体の製造方法であって、該印刷版前駆体は赤外吸収化合物をさらに含み、溶媒中の組成物の基板への塗布、該組成物の乾燥、及びこうしてコーティングされた基板を、40から90の温度で少なくとも4時間、熱処理することを含む製造方法。

【請求項2】

組成物の乾燥が、溶媒中の組成物を備えた基板を、熱処理のために選択した温度を超える温度の下に熱処理のために選択した期間よりも短期間おくことにより行われる請求項1に記載の方法。

【請求項3】

該組成物が、その現像液への溶解度が偶発的なUV光によって増大しないものである請求項1又は2のいずれか一項に記載の方法。

【請求項4】

前記コーティングが、前記組成物の下に付加的な層を備え、該付加的な層が赤外放射を吸収し、これを熱に変換する赤外放射吸収化合物を含む請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

組成物が、水性現像液に可溶性フェノール樹脂及び該フェノール樹脂の水性現像液溶解

度を低下させる化合物を含む請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法であって、該組成物の水性現像液溶解度が加熱に際して増大し、該組成物の水性現像液溶解度が偶発的な UV 光によって増大しないことを特徴とする方法。

【請求項 6】

フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、少なくとも一の複素環に導入された四級化窒素原子を含む化合物である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、カルボニル官能基を含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

フェノール樹脂が官能基 Q を有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基 Q がジアジド基を有しない請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

フェノール樹脂が官能基 Q を有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基 Q が前記放射を受けた際に化学的に分解されない請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

フェノール樹脂が官能基 Q を有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基 Q が酸基もしくは酸生成基を含まず、それぞれの場合において前記放射を受けた際に除去される不安定な保護基によって保護されてなる請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

フェノール樹脂が官能基 Q を有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基 Q がさらに前記放射の吸収に本質的には寄与しない請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

フェノール樹脂が官能基 Q を有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、前記官能基 Q と同一分子のもしくはポリマー物質の他の分子との間に水素結合が存在する請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

官能化フェノール樹脂が、式  $R-(Q)_n$  によって定義され、式中、R がフェノール樹脂のポリマー鎖を表し、 $(Q)_n$  がこれに結合した官能基を表し、ここで Q は式 -T-Z の基を表し、T が同一分子もしくは隣接分子のポリマー鎖 R に水素結合する部分を表し、Z が同一分子もしくは隣接分子のポリマー鎖 R に任意に水素結合する別の部分を表す請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

官能化フェノール樹脂中の官能基 Q の、対応する非官能化フェノール樹脂中のヒドロキシ基に対する比率が、1 : 100 から 1 : 2 の範囲である請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

フェノール樹脂が、一般式  $R(Q)_n$  の樹脂エステルであって、式中、R がフェノール樹脂のポリマー鎖であり、Q が  $-O-T^1-Z$  を表し、式中  $T^1$  はカルボニル基、スルフィニル基もしくはスルホニル基、もしくは化学式  $-O-X(Z)-O-$  において X が  $-P(O)-$  を表す基を表し；式中 Z はアルキル、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、非芳香族複素環、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基であって、これらの各基は任意に置換され；ここでアリール及びヘテロアリール基の、及びアラルキルもしくはヘテロアラルキル基のアリール及びヘテロアリール部分の任意の置換基は、ハロ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、チオール、アミノ、任意に置換されたモノ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、任意に置換されたジ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、アミド、任意に置換されたモノ

10

20

30

40

50

- (C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、任意に置換されたジ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、任意に置換されたC<sub>2-4</sub>アルケニル、任意に置換されたC<sub>1-4</sub>アルキル、任意に置換されたC<sub>1-4</sub>アルコキシ、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニルアミノ、-COOH、任意に置換された(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニル及び任意に置換された(C<sub>1-4</sub>アルコキシ)カルボニル基；及び式中、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル及び非芳香族複素環基の、及びアラルキル及びヘテロアラルキル基のアルキル部分の、及び前記アリールもしくはヘテロアリール部分を任意に置換するアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルアミド、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルアミノ及びアルケニル部分の任意の置換基は、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボニル、ヒドロキシ、チオール、アミノ、モノ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、ジ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、アミド、モノ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、ジ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、C<sub>1-4</sub>アルコキシ、-COOH、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニルアミノ、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニル及び(C<sub>1-4</sub>アルコキシ)カルボニル基から選択される請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項16】

該組成物が、フェノール樹脂及び光分解可能なオニウム塩を含む請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

該組成物が、水性現像液への溶解に対する感熱性組成物の非加熱部の抵抗を増大させるための手段(以下、“現像液レジスト手段”)を含み、前記現像液レジスト手段が、以下

20

(A)ポリ(アルキレンオキシド)単位を含む化合物；

(B)シロキサン；

(C)多価アルコールのエステル、エーテル及びアミド；

より選択される一以上の化合物を含む請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

請求項1から17のいずれか一項に記載の方法によって製造される赤外感受性ポジ型平版印刷版前駆体自体。

【請求項19】

請求項18に記載の前駆体の組成物の選択された部分の加熱を行なう赤外放射線露光段階を含み、こうした部分を現像液可溶性とし、次いで水性現像液中での現像により前記の選択された部分が除去される印刷版の製造方法。

30

【請求項20】

請求項19に記載の方法によって製造される平版印刷版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本明細書は、平版印刷版前駆体の製造方法に関する。本発明は、さらに、こうした平版印刷版前駆体自体、及びその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

40

平版印刷の技術は、一般的に油性の製剤であるインク、及び水の不混和性にに基づき、従来の方法では、インクが画像もしくはパターン部に優先的に保持され、水もしくは湿し水が優先的に非画像もしくは非パターン部に優先的に保持される。適切に調製された表面を水で湿らせ、その後インクを塗布した場合、画像部がインクを受容して水を撥く一方で、背景もしくは非画像部は水を保持する。画像部上のインクは、その後画像を再生しようとする物質、例えば、紙、布等の表面上に転写される。一般的には、インクはブランケットと称される中間物質に転写され、今度はこのブランケットがインクを、画像を再生しようとする物質の表面上に転写する。

【0003】

新しいタイプの“無水”平版印刷では、油性のインク材料及び印刷版上の優先的にインク

50

受容性である画像部及び撥インク性非画像部のみが使用される。

【 0 0 0 4 】

一般的に使用されるタイプの平版印刷版前駆体（これは露光及び現像前のコーティングした印刷版を意味する）は、アルミニウム基板に施された放射感受性コーティングを有する。ネガ型平版印刷版前駆体は、適当な波長の放射を画像状に受けると露光部が硬化する放射感受性コーティングを備えている。現像の際、コーティングされた組成物の非露光部が除去されて画像を残す。その一方で、ポジ型平版印刷版前駆体は放射感受性コーティングを備え、これは適当な波長の放射に画像状に露光させた後、露光させた部分において非露光部よりも現像液に可溶性となる。いずれの場合も印刷版自体の画像部のみがインク受容性である。

10

【 0 0 0 5 】

画像及び非画像部の間の相違は、フィルムが確実に接着されるように真空中で印刷版前駆体に接着される露光行程中に生じる。印刷版前駆体は、その後放射源にあてられるが、従来はこれはUV光源である。ポジ型の前駆体を使用する場合、印刷版前駆体における画像に対応するフィルム部分は不透明であって、印刷版前駆体に光が射すことはなく、一方で非画像部に対応するフィルム状部分は透明であって、光はコーティングに伝わり、コーティングが溶解度を増して現像の際に除去される。

【 0 0 0 6 】

ほとんどのポジ型システムは、適当な現像液へのフェノール樹脂の本来的な溶解度の抑制に依存している。従来、これは、ジアジド部分、特にナフトキノンジアジド（NQD）部分の使用を通じて達成され、UV光を受けて初めて現像液に可溶性となる組成物が提供されてきた。

20

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

UV感受性ポジ型コーティングの性能への要求が増大するにつれ、NQD技術は限定的になってきた。さらに、デジタルもしくはレーザー画像技術が、平版印刷用のコーティングに新たな需要を生み出している。

【 0 0 0 8 】

平版現像液へのフェノール樹脂の溶解度が熱を加えると増大し得ることは、GB 1 2 4 5 9 2 4 によって既知である。熱は、放射吸収成分、例えばカーボンブラックもしくはMilorri Blue (C.I. Pigment Blue 27) の補助を得て赤外線によってもたらされてもよい。しかしながら、非露光部の市販の現像液に対する現像液レジスタンスは低く、NQD部分を含む市販のUV感受性組成物に比べて溶解性の差は僅かである。

30

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段及び発明の実施の形態 】

発明者は、新たな要求に応えるため、フェノール樹脂を含む新たなポジ型熱感受性システムを考案した。発明者の新たなシステム及び方法は、発明者の特許出願PCT/GB 97/01117、GB 9700877.5（以降PCT/GB 98/00132とする）、GB 9714169.1（以降PCT/GB 98/01953、MY PI 9803095及びZA 98/5913とする）、GB 9714172.5（以降PCT/GB 98/01957、MY PI 9803069及びZA 98/5912とする）、及びGB 9722862.1の主題であって、これらは全て本出願の優先日には未公開であった。発明者の新たなシステムにおいては、熱感受性組成物を基板に塗布して乾燥した後にその感受性に経時的な変化が生じ得、こうした作用が、露光前にも時が経つにつれて未露光組成物の現像液溶解度が減少する結果であることを観察している。このように、発明者が本明細書中で“感受性”と言及する場合、発明者は露光と現像の全行程の状況に置いてとらえている。発明者は、露光される組成物部分が、以下に露光に反応するかという問題に言及しているのではない。時にこの“感受性”は、当業者間では“操作速度”と呼称される。

40

【 0 0 1 0 】

50

発明者は、上記の新規なシステムを改善する方法を考案し、これによって不変的で安定な原料がエンドユーザーに供給可能である。本発明はまた、フェノール樹脂を含む他の組成物、例えば既述のGB1245924並びに以下に述べるUS5491046、5466557、5372915、5372907及びUS4708925のものなどに応用しても良い。

【0011】

本発明の第一の態様によれば、基板状にコーティングを備えてなる印刷版前駆体の製造方法が提供され、該コーティングはフェノール樹脂を含むポジ型組成物を含み、該製造方法は基板への溶媒中の組成物の塗布、該組成物の乾燥、及び、これに続くコーティングした基板の熱処理を含む。

10

【0012】

本発明の方法により製造された前駆体の組成物は、好ましくは熱感受性であり、パターン状露光の間に、その加熱された部分において現像液中の溶解度が増大するようなものである。好適には、これは直接の熱によって、あるいは、いずれの場合もコーティングによって熱に転化される荷電粒子放射または電磁気放射によって、パターン状に露光可能である。後者の場合には、コーティングがこれに対して感受性である電磁気放射は、好ましくは450nmを越える波長の（すなわち完全にまたは主に450nmを越える）もの、好ましくは500nmを越える、さらに好ましくは600nmを越えるものである。前駆体をパターン状に露光する際には、電磁気放射の使用が好ましい。

【0013】

前記の好ましい、熱感受性の組成物は、好ましくは組成物の特性を調整する調整手段を含む。こうした調整手段は、好ましくは、前記調整手段が前記組成物中に存在しない場合に対して組成物の現像液溶解度を変更するように整えられる。前記調整手段は、前記フェノール樹脂に共有結合しても、前記フェノール樹脂に共有結合されない化合物であってもよい。

20

【0014】

前記調整手段は、

- ・官能基Qであって、以下のあらゆる既述において“ ’ 169発明 ”として言及されるもの；
  - ・ジアジド部分；
  - ・少なくとも一の窒素原子が、四級化されているか、複素環中に導入されているか、あるいは四級化されて複素環中に導入されている窒素含有化合物であって、以下のあらゆる既述において“ ’ 117発明 ”として言及されるもの；
  - ・さらに別の組成物に関して以下のあらゆる既述に記載される潜在的ブレンステッド酸、オニウム塩もしくは酸生成化合物；
- から選択可能である。

30

【0015】

前記熱感受性組成物は、 ’ 117発明に関して以下に記載する試験1から5を通過することが好ましく、ここでは試験における“活性ポリマー”なる表示は、前記調整手段無しに既述された前記フェノール樹脂との表示に置き換えるべきであり；“可逆不溶化化合物”なる表示は、前記調整手段に置き換えられるべきである。

40

【0016】

上記の通り、本発明はジアジド部分を含む組成物に応用可能である。ジアジド部分を含む組成物がUV光以外、例えば直接の熱、もしくは荷電粒子放射もしくは500nmを越える電磁気放射によってパターン状に露光可能である。本発明は、これ以降“ ’ 172発明 ”と表示される。こうした組成物の露光行程用には、赤外光が好ましく、こうした組成物は適当な赤外光吸収剤を含むことが好ましい。本発明はこうしたあらゆる組成物に有用に応用可能であるが、ジアジド部分を含む組成物にも応用可能であり、従来のUV露光方法を意図する、もしくはこれに適合される。

【0017】

50

しかしながら、本発明の好ましい実施態様には、ジアジド部分を含まない組成物の熱処理が含まれる。

【0018】

該組成物は、現像液中のその溶解度が偶発的なUV光によって増大しないものであり；また、後述する'117発明について記載の試験6に合格するものであることが好ましい。

【0019】

適当な熱処理の実行によって、組成物の感受性が、経時的な変化のより少ないものとなることが判っている。更にまた、発明者は、それぞれの前駆体の製造の間に本発明による熱処理を施した場合、実際的な方法においてのみ露光可能な組成物があることも見出した。

【0020】

一般的に言えば、良い結果を得るためには、熱処理では高温を長期に渡り採用すべきであるが；有効な条件の範囲、及び本質的には経時的に一定の感受性を達成するための、実際的なレベルでの最適な条件は、各場合によって異なり、試行錯誤によって容易に決定可能である。適切な熱処理により、組成物中の安定な網目構造の形成が促進される。前記高温が低過ぎるならば、この安定な網目構造の形成に要する時間は、実際的というには長過ぎる。さらにまた、好適とされる最低の温度について、前記高温が、前駆体が輸送中もしくは貯蔵中に典型的にさらされうる温度より低くはないことが望ましく、そうでないと感受性の変化が起こり得る。したがって、熱処理は、少なくとも40、好ましくは少なくとも45、最も好ましくは少なくとも50で行うことが好ましい。上限については、あまりに高温であると所望の感受性のレベル及び安定性を得るために熱処理を行うべき時間が過度に臨界的となりがちであり、また、感受性が好適に安定な場合でさえも使用に処するには低過ぎる傾向がある。またしても、試行錯誤によりこの決定を容易に行うことができるが、指標としては、90を越えない温度、好ましくは85を越えない温度、最も好ましくは60を越えない温度を適用することが好ましい。50-60の範囲(境界を含む)が、本発明の方法において最も好ましい。

【0021】

熱処理のための時間もまた、試行錯誤によって決定可能である。一般的に、熱処理のための温度が低い程、時間を長くすべきである。しかしながら、全ての場合において、熱処理を少なくとも4時間、好ましくは少なくとも24時間、最も好ましくは、特に低温の場合には、少なくとも48時間行うことが望ましい。

【0022】

熱処理の時間及び温度の条件は、乾燥段階の時間及び温度の条件と対比しても良い。熱処理段階は、乾燥段階よりも低温で、より長時間行われることが好ましい。乾燥段階においては、目的は、組成物を“フラッシュ・ドライ”することである。時間は、典型的には15-600秒、特に25-250秒であるとよく、温度は、典型的には少なくとも70、好適には80-150、特に90-140であるとよい。乾燥段階は、コーティングが自己支持性となり、触れて乾燥した状態となるまで実行すべきである。しかしながら、乾燥段階(もしくは後の熱処理段階)において全ての溶媒を除去する必要はない(おそらく不可能でさえある)。実際、残留溶媒含量は、付加的な組成変量と見なすことができ、これによって該組成物が最適化可能であり、溶媒が高含量であると後のパターン状露光及び現像段階にとって有益であることが判っており；保持溶媒の多量な組成物であるほど、保持溶媒が少量の対応する組成物よりも高い感受性を示すことが判っている。

【0023】

前駆体の製造を経て実行される本発明の熱処理の時間及び温度の条件もまた、後の露光行程の間の熱の送達と対照することができ、熱感受性であってこの行程に好ましい組成物については、後の熱の送達は非常に短期間で非常に高強度のものである。

【0024】

溶媒自体は重要ではない；該組成物が溶解可能であって、コーティングの使用後に蒸発によって除去可能なあらゆる溶媒が使用可能である。

【0025】

10

20

30

40

50

本発明の第一の目的が、組成物の感受性の経時的変化を、(既述の通り)より少なくすることであることは理解されよう。これは、おそらくは最も長い間隔である期間、印刷版前駆体の製造から使用者による印刷版前駆体の使用までの間、適切に検定される。この検定には、1時間が適当な時間であると思われる。厳密には、熱処理は、前記組成物の熱処理1年後に、既定の実際の現像液、例えばメタケイ酸ナトリウム五水和物の14重量%水溶液中での感受性減少が、15%を越えない；好ましくは10%を越えないようなものであることが好ましい。

## 【0026】

本発明の別の目的は、好ましい組成物の感受性が、熱処理後に少なくとも実施可能なレベルとすること；ただし、 $400\text{mJcm}^{-2}$ 以下、好ましくは $250\text{mJcm}^{-2}$ 以下、最も好ましくは $200\text{mJcm}^{-2}$ 以下とすることである。

10

## 【0027】

ノボラック樹脂は、本発明に有用であり、適当なフェノール、例えばフェノール自体、C-アルキル置換フェノール(クレゾール、キシレノール、p-tert-ブチル-フェノール、p-フェニルフェノール及びノニルフェノールを含む)、ジフェノール、例えばビスフェノールA(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)、及び適当なアルデヒド、例えばホルムアルデヒド、クロラール、アセトアルデヒド及びフルフルアルデヒドの間の縮合反応生成物であるので好適である。フェノール樹脂の調製に使用される触媒のタイプ及び反応物のモル比が、その分子構造を決定し、よって樹脂の物理特性を決定する。アルデヒド：フェノール比は0.5：1から1：1、好ましくは0.5：1から0.8：1であり、酸触媒が、ノボラックとして一般的に既知であり熱可塑性の特徴を有するこれらのフェノール樹脂の調製に使用される。アルデヒド：フェノール比が1：1より大で3：1までとより高く、塩基性触媒を用いると、レゾールとして既知のフェノール樹脂が生成し、これらは高温で熱硬化する性能によって特徴付けられる。

20

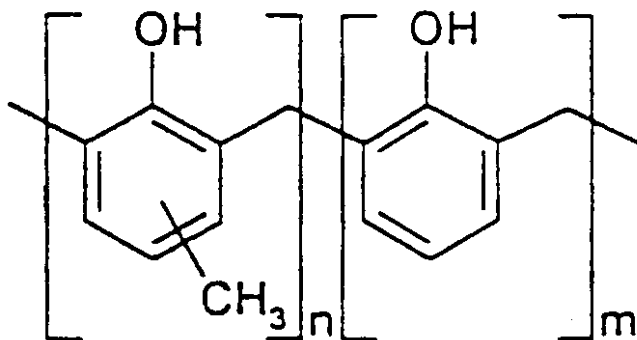
## 【0028】

本発明において特に有用なフェノール樹脂は、フェノール、C-アルキル置換フェノール(例えばクレゾール及びp-tert-ブチル-フェノール)、ジフェノール(例えばビスフェノールA)及びアルデヒド(例えばホルムアルデヒド)の間の相互作用による縮合生成物である。縮合物の調製経路によって、多岐に渡る構造及び特性を有するフェノール物質が生成可能である。本発明において特に有用なのは、ノボラック樹脂、レゾール樹脂及びノボラック/レゾール樹脂混合物である。最も好ましいのはノボラック樹脂である。好適なノボラック樹脂の例は、下記の一般式を有する。

30

## 【0029】

## 【化1】



40

式中  $n = m$ 

## 【0030】

好ましくは、該組成物が、組成物全重量に対してフェノール樹脂を、もしくはフェノール

50

樹脂類総計で少なくとも20%、より好ましくは少なくとも50%、最も好ましくは少なくとも70%含有する。該組成物中にフェノール樹脂と混合して含まれる別の好適なポリマーには、ポリ-4-ヒドロキシスチレン；4-ヒドロキシスチレンのコポリマー、例えば3-メチル-4-ヒドロキシスチレンもしくは4-メトキシスチレンとのコポリマー；メタクリル酸のコポリマー、例えば、スチレンとのコポリマー；マレイイミドのコポリマー、例えばスチレンとのコポリマー；ヒドロキシもしくはカルボキシ官能化セルロース；ジアルキルマレイイミドエステル；マレイン酸無水物のコポリマー、例えばスチレンとのコポリマー；及び特にマレイン酸無水物の加水分解ポリマーが含まれる。

#### 【0031】

該組成物は、パターン形成（露光）行程中に熱によってパターン状に溶解されることが好ましい。広義には、組成物にパターン状に熱を送達するために現在使用されるものでは、下記の三方法がある。

- ・直接の熱、これは伝導によって、熱した物質から直接熱を送達することを意味する。例えば、該組成物は熱ペンによる接触を受けても；あるいは該組成物がコーティングされた基板の裏面に熱した物質を接触させてもよい。熱した物質は、熱ペンであるとよい。

- ・偶発的な電磁放射の使用により該組成物を露光させ、電磁放射を直接的にもしくは該組成物の成分が化学反応を経ることにより熱に転換する。電磁放射は、組成物によって、例えば赤外光または紫外光または可視光でよい。好ましくは赤外光である。

- ・荷電粒子放射、例えば電子ビーム放射の使用。明らかに、根本的なレベルでは、荷電粒子式及び電磁式は相似であるが、実施レベルでは相違は明白である。

#### 【0032】

本発明に使用される好ましい熱感受性組成物の感受性を増大させるために、は、電磁放射を使用する露光を意図した態様に、付加的な成分、例えば偶発的な電磁放射を吸収して熱に転換することのできる放射吸収化合物（以降“放射吸収化合物”）を含むことが有用である。荷電粒子放射を用いた露光を目的とする態様において、適当な放射吸収化合物を含むこともまた望ましい。

#### 【0033】

露光のために電磁放射を要する好ましい組成物の中でも、該組成物は、レーザーを用いて直接露光可能なものであるとよい。好ましくは、こうしたレーザーは450nm、好ましくは500nm、さらに好ましくは600nm、特に700nmを越える光線を放出する。最も好ましくは、800nmを越える光線を放出する。好適には、これは1400nm未満、好ましくは1200nm未満の波長の光線を放出する。こうした組成物において、放射を熱に転換するのに好適な放射吸収化合物は、黒体放射吸収剤、例えばカーボンブラックまたはグラファイトであると有用である。これは市販の顔料、例えばBASF社提供のHeliogen GreenもしくはNH Laboratories Inc提供のNigrosine Base NG1もしくはAldrich提供のMilori Blue(C.I.Pigment Blue 27)でもよい。

#### 【0034】

本発明の方法に好適な組成物の露光に使用可能なレーザーの例には、450nmから1400nm、特に600nmから1100nmにて放射する半導体ダイオードレーザーが含まれる。例としては、1064nmにて放出するNd YAGレーザーがあるが、十分な造影力を有し、その放射を該組成物によって吸収されるあらゆるレーザーが使用可能である。

#### 【0035】

放射吸収化合物は、その吸収スペクトルが、放射源の波長アウトプットにおいて吸収の著しいものであることが好ましく、これは本発明の方法により製造された前駆体のパターン状露光において使用される。有機顔料もしくは染料、例えばフタロシアニン顔料であると有用である。あるいはまた、スクエリーリウム(squarylium)、メロシアニン、シアニン、インドリジン、ピリリウムもしくは金属ジチオリン族の染料もしくは顔料であってもよい。

#### 【0036】

パターン状露光のために赤外光を要する好ましい組成物においては、その現像液溶解度が

10

20

30

40

50

偶発的なUV光もしくは可視光によって増大されず、組成物の扱いが容易であることが好ましい。こうした組成物は、いかなるUV光または可視光感受性成分も含まないことが好ましい。しかしながら、他の成分、例えばUV光または可視光吸収染料もしくはUV光または可視光吸収性表層の存在のためにUV光または可視光によって活性化されないUV光または可視光感受性成分は、こうした組成物中に存在可能である。

**【0037】**

顔料は一般的に該組成物中に不溶性であり、粒子を含む。一般的に、これらは広帯域吸収剤であり、好ましくは200nmを越える、好ましくは400nmを越える波長領域の電磁放射を効率よく吸収し、熱に転化することができる。一般的にこれらは放射によって分解されない。これらは一般的に、非加熱組成物の現像液への溶解度には全く影響しないか、または僅かな影響しか及ぼさない。対照的に、染料は一般的に組成物中に可溶性である。一般的にこれらは狭帯域吸収剤であり、典型的には100nmを越えない波長領域の電磁放射でないと効率よく吸収して熱に転化することができないため、造影に用いようとする放射の波長を考慮して選択せねばならない。多くの染料が非加熱組成物の現像液への溶解度に著しい効果を有し、典型的には溶解度を格段に低下させ、こうした染料を使用することは本発明の範疇ではない。

10

**【0038】**

好適には、放射吸収化合物は、存在する場合は、組成物全重量に対して少なくとも0.25%、好ましくは少なくとも0.5%、さらに好ましくは少なくとも1%、最も好ましくは少なくとも2%、好ましくは25%まで、更に好ましくは20%まで、最も好ましくは15%までを構成する。放射吸収化合物の好ましい重量範囲は、組成物全重量に対して2-15%と表示可能である。特に、染料の場合には、この範囲は組成物全重量に対して0.25-15%、好ましくは0.5-8%であるとよく、一方で顔料の場合には、この範囲は組成物全重量に対して1-25%、好ましくは2-15%であるとよい。顔料については、5-15%が特に好適である。各場合において、記載の数字は組成物全重量に対するパーセンテージを表す。一以上の放射吸収化合物があってもよい。ここにこうした化合物の割合を表示したのは、これらの総含量を表示したものである。

20

**【0039】**

本発明において使用される組成物は、多くのポジ型組成物中に存在するように、別の成分、例えば安定化添加剤、不活性着色剤、及び付加的な不活性ポリマー結合剤を含有可能である。

30

**【0040】**

本発明の所定の実施態様においては、放射吸収化合物を含む付加的な層を使用可能である。この多層構造によって画像形成層の機能に影響を与えずにより多量の吸収剤が使用可能であるため、高感受性とする方法を供することができる。原則としては、所望の吸収帯で十分に強く吸収するあらゆる放射吸収物質が、均一なコーティング中に導入もしくは組み合わせ可能である。染料、金属及び顔料(金属酸化物を含む)が蒸着層の形態で使用可能である。こうしたフィルムの形成及び使用のための技術は、例えばEP0652483に記載の通り、当業者にはよく知られている。

**【0041】**

前記印刷版前駆体には、その表面に熱感受性組成物が施された基板が含まれる。前記基板は、非インク受容性としてもよい。前記基板は、湿し水を用いる従来の平版印刷に使用される親水性表面を備えていても、無水印刷における使用に好適な剥離表面(release surface)を備えていても良い。

40

**【0042】**

前記基板は、非金属層を含有可能である。好ましい非金属層には、プラスチック、紙などの層が含まれる。好ましいプラスチックにはポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが含まれる。

**【0043】**

前記基板は、印刷において使用可能なあらゆるタイプの基板であってよい。例えば、これ

50

はシリンダーもしくは好ましくは平板を含んでも良い。

【0044】

基板は、平版技術においてはよく知られ、放射感応性組成物をコーティングし、支持板の表面を印刷背景として作用させることができる、通常陽極処理、砂目立て及び前陽極処理 (post-anodic treatment) を経たアルミニウム板であると良い。平版として本発明において使用可能な別の基板は、写真工業において使用されるプラスチック物質基材もしくは加工紙基材である。特に有用なプラスチック物質基材は、その表面親水性を付与するため代用されるポリエチレンテレフタレートである。また、いわゆるコロナ放電処理を施した塗被紙も使用可能である。

【0045】

明細書中、組成物が現像液可溶性であると述べた場合、これは平版印刷版現像行程において有用な程度に選択された現像液に可溶であることを意味する。組成物が現像液不溶性であると述べた場合、これは平版印刷版現像行程において有用な程度に選択された現像液に不溶であることを意味する。

【0046】

したがって、好ましい実施態様において、ポジ型平版印刷版は、本発明の方法によって製造される前駆体のパターン状露光及び現像の後に得られる。パターン状露光の間に熱にさらされた後、該組成物の現像液可溶性は、対応する非露光組成物の溶解度を上回る。好ましい実施態様では、ここに記載したとおり、この溶解度の差は、付加的な成分によって、及び/または樹脂調整によって増大する。好ましくは、こうした手段がパターン状露光に先立って樹脂の溶解度を減少させる。続くパターン状露光を受け、該組成物の露光部は、現像液に対して非露光部よりも溶解度が高まる。したがって、パターン状露光を受け、非露光組成物及び露光組成物との溶解度の差に変化が生じる。こうして露光部では該組成物が溶解してパターンを形成する。

【0047】

本発明の方法により製造されるコーティングされた印刷版前駆体は、使用の際には記録材料に接触させた元画像の背景部から透過もしくは反射された高強度の放射に短期間あてることにより、間接的にパターン状に加熱可能である。

【0048】

現像液は、ポリマー物質の性質に依存するが、好ましくは水性現像液である。水性現像液の共通成分は、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、有機溶媒、例えばベンジルアルコール、及びアルカリ性成分、例えば無機メタケイ酸塩、有機メタケイ酸塩、水酸化物もしくは重炭酸塩である。

【0049】

好ましくは、水性現像液は無機もしくは有機のメタケイ酸塩を含有するアルカリ性現像液である。

【0050】

上記の通り、本発明の方法を有利に適用可能な好ましい組成物は、赤外吸収化合物を含有する。好適な赤外吸収化合物の例は、下記の通りである。

【0051】

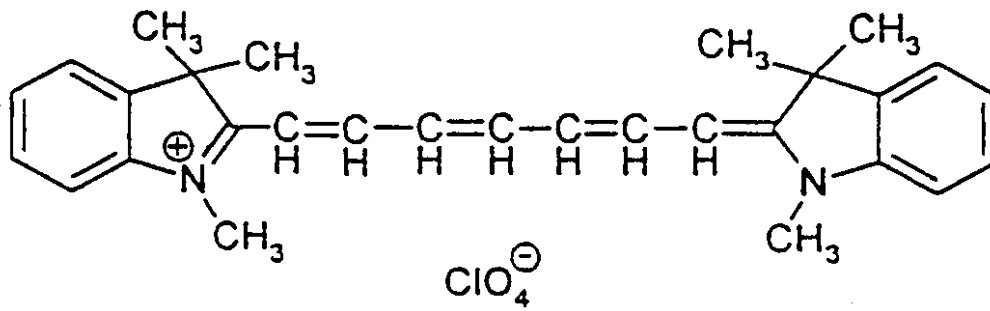
【化2】

10

20

30

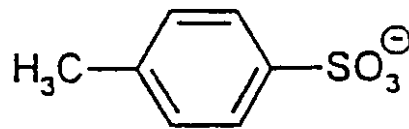
40



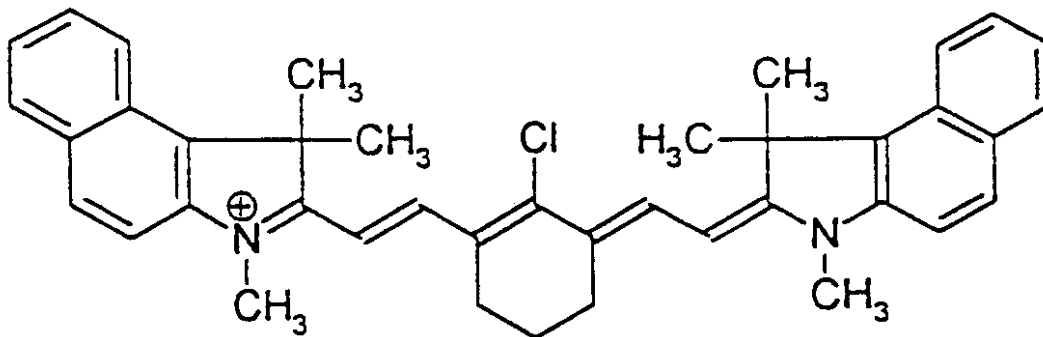
10

【 0 0 5 2 】

【 化 3 】



20



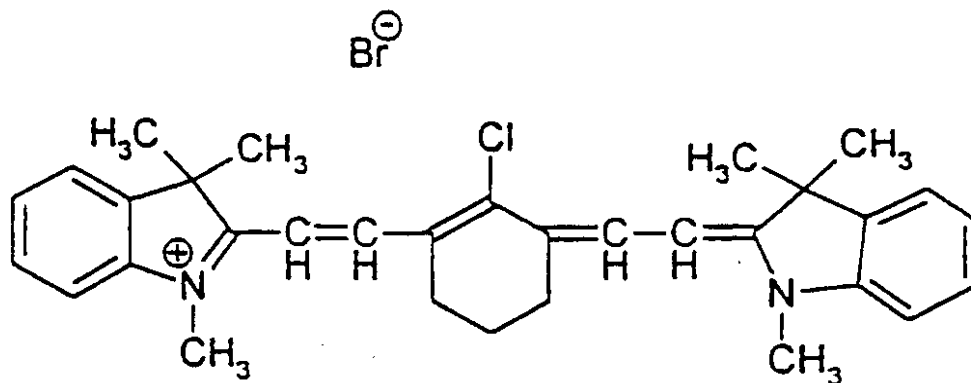
30

【 0 0 5 3 】

さらに、下記の構造を有するとされる、Reidel de Haen UK, Middlesex, England提供のK F654B PINAが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

【 化 4 】



40

【 0 0 5 5 】

50

本発明は、その組成物がフェノール樹脂を含むあらゆる前駆体に有益に適用可能であるが、特にパターン状露光により前駆体の選択部分に熱が送達されるように準備した組成物に適用可能である。

【0056】

このように本発明は、ここに参照のために取り込むこととするGB1245924に記載の熱感受性フェノール樹脂システムに応用可能であるが、これらはフェノール樹脂及び放射吸収剤、好ましくは黒体吸収剤、例えばカーボンブラックもしくはMilor Blueを含み、パターン状露光の際に組成物の溶解度の相違を助長する別の成分を含まない単純なシステムである。

【0057】

本発明はまた、ここに参照のために取り込むこととするUS5491046に記載のシステムに応用可能であるが、その熱感受性組成物には潜在的プレステッド酸が含まれる。これらはネガ型及びポジ型であり、本発明の内容においては、後者が懸案となっている。

【0058】

US5491046のシステムにおいては、前記熱感受性組成物はレゾール樹脂、ノボラック樹脂、潜在的プレステッド酸及び赤外吸収剤を含有可能であり、前記組成物は紫外光及び赤外光のいずれにも感受性であるよう調製される。

【0059】

任意に、印刷速度増加剤として、テレフタルアミドが配合可能である。

任意に、画像/非画像のコントラストを助長するために3,4,5-トリメトキシ安息香酸を配合可能である。

【0060】

前記レゾール樹脂はビスフェノールA及びホルムアルデヒドから調製可能である。前記ノボラック樹脂はm-クレゾール及びホルムアルデヒドから調製可能である。

【0061】

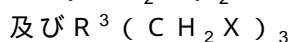
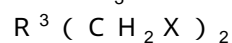
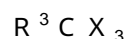
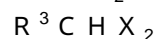
“潜在的プレステッド酸”なる用語は、分解によってプレステッド酸を形成する前駆体を意味する。この目的に好適なプレステッド酸の典型例はトリフルオロメタンスルホン酸及びヘキサフルオロリン酸である。

【0062】

イオン性潜在的プレステッド酸もまた好適である。これらの例には、オニウム塩、特にヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、セレノニウム、ジアゾニウム及びアルソニウム塩が含まれる。特に有用なオニウム塩の特定の例には、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモナート、フェニルメチル-オルト-シアノベンジルスルホニウム=トリフルオロメタン=スルホナート、及び2-メトキシ-4-アミノフェニル=ジアゾニウム=ヘキサフルオロホスファートが含まれる。

【0063】

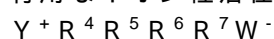
非イオン性の潜在的プレステッド酸もまた好適である。これらの例には、下式の化合物が含まれる：



式中、XがCl、Br、F、またはCF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>であって、R<sup>3</sup>が芳香族基、脂肪族基もしくは芳香族及び脂肪族の組み合わせである。

【0064】

有用なイオン性潜在的プレステッド酸には、下式に表されるものが含まれる：



式中、Yはヨウ化物であって、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は電子非共有電子対であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はアリ

10

20

30

40

50

ールもしくは置換アリール基である。YがSまたはSeである場合、R<sup>7</sup>は電子非共有電子対であり、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>としてはアリール基、置換アリール基、脂肪族基もしくは置換脂肪族基が可能である。YがPもしくはAsである場合、R<sup>7</sup>としてはアリール基、置換アリール基、脂肪族基もしくは置換脂肪族基が可能である。Wとしては、BF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、SbF<sub>6</sub>、CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、ClO<sub>4</sub>、AsF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>、もしくはそのpHが3未満の対応するあらゆる酸が可能である。

【0065】

参照用にここに取り込むものとする米国特許第4708925号に記載のあらゆるオニウム塩が潜在的プレステッド酸として使用可能である。

【0066】

ジアゾニウム塩の使用が、潜在的プレステッド酸として特に好ましい。これらは赤外領域では他のプレステッド酸と同等の感受性を、紫外領域ではより高い感受性を供する。

【0067】

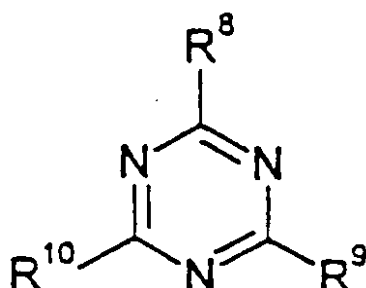
有用な潜在的プレステッド酸の付加的な類は、ハロアルキル置換s-トリアジンである。ハロアルキル置換s-トリアジンは、よく知られた光分解性酸生成剤である。この目的のためのこれら化合物の使用は、例えば、参照用に取り込むものとする米国特許第3779778号に記載されている。

【0068】

本発明における使用に好ましいハロアルキル置換s-トリアジンは、下式の化合物であって、式中R<sup>8</sup>は置換または無置換の脂肪族もしくは芳香族基及びR<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、個別にハロアルキル基である。

【0069】

【化5】



【0070】

上記化学式において、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が、炭素原子1から4のハロアルキル基であることが特に好ましい。

【0071】

R<sup>8</sup>はs-トリアジン化合物の光分解性酸生成能を損なうことのない、あらゆる置換基を含有可能である。こうした置換基は、アルキル基及びアルコキシ基を含む。

【0072】

特に好ましいハロアルキル置換s-トリアジンは、下式の化合物であって、R<sub>8</sub>は置換もしくは無置換の脂肪族もしくは芳香族基であって、各Xは個別にハロゲン原子であることが好ましい。

【0073】

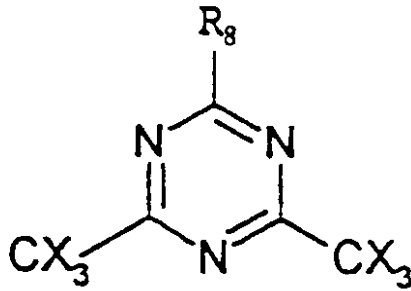
【化6】

10

20

30

40



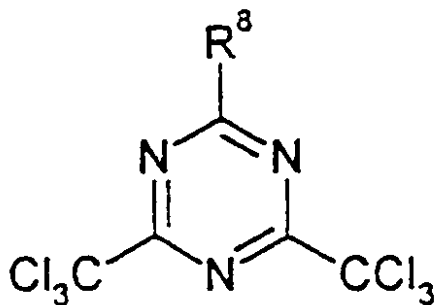
10

## 【0074】

これらの実施態様における使用に最も好ましい八口アルキル置換 s-トリアジン化合物は、下式のものであって、式中 R<sup>8</sup> は炭素原子 6 から 15 のアリール基、例えば、フェニルもしくはナフチルである。

## 【0075】

## 【化7】



20

## 【0076】

赤外吸収剤は、前述の通りであるとよい。

## 【0077】

本発明はまた、米国特許第 5491046 号に関連し、さらに参照用に取り込むこととする米国特許第 5466557 号、5372915 号及び 5372907 号に記載の同様のシステムに適用可能である。

30

## 【0078】

本発明はまた、米国特許第 4708925 号に記載のオニウム塩を含むフェノール樹脂に適用可能である。好適なオニウム塩には、ヨードニウム、スルホニウム、プロモニウム、クロロニウム、オキシスルホニウム、スルホキソニウム、セレノニウム、テルロニウム、ホスホニウム及びアルソニウム塩が含まれる。好ましくは、ヨードニウム、スルホニウムもしくはオキシスルホニウム塩が存在する。

## 【0079】

オニウム塩は、一般的には組成物中に、フェノール樹脂及びオニウム塩の全重量に対して 1 から 40 % の範囲の量で含まれる。オニウム塩の量は、非露光組成物と露光組成物との間に所望の溶解度の差を生じさせるように選択される。レゾール樹脂は、十分な溶解度の差を保証するため、通常はフェノール樹脂及びオニウム塩の全重量に対して少なくとも 5 重量% のオニウム塩を要する。一般的に、レゾール樹脂を用いる組成物は、少なくとも 7 重量% のオニウム塩を含む。より少量のオニウム塩、一般的には 1 から 40 重量% の範囲のオニウム塩を含むノボラック樹脂を含む組成物において、十分な溶解度の差を達成することができる。好適には、こうした組成物の別の成分としては、組成物中 10 重量% までのスペクトル増感剤であって、以下の群より選択される：ジフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、メチン及びポリメチン（オキソノール、シアニン及びメロシアニンを含む）染料、チアゾール、チアジン、アジン、アミノケトン、ポルフィリン、有色の芳香族多

40

50

環式炭化水素、p-置換アミノスチリル化合物、アミノトリアジルメタン、ポリアリーレン、ポリアリールポリレン、2,5-ジフェニルイソベンゾフラン、2,5-ジアリールシクロペンタジエン、ジアリールフラン、ジアリールチオフラン、ジアリールピロール、ポリアリールフェニレン、クマリン及びポリアリール-2-ピラゾリン。これらの組成物についての更なる情報は、米国4708925号に開示されており、その記載をここに参照用として取り込むものとする。

【0080】

ここに、本発明の方法に応用可能な特許出願の主題である、出願人による五つの新規なシステムを、個別に詳細に説明する。

【0081】

上述の本発明の方法は、ここで'117発明と呼称される、出願人による特許出願PCT/GB97/01117に記載の出願人による新規な組成物に応用可能である。この特許出願は、本発明の優先日には未公開であり、その後国際特許出願公開97/39894号として公開された。続く頁は、PCT明細書から導入したものである。これらの段落では“水性現像液可溶性ポリマー物質”及び“活性ポリマー”なる語を用いており、熱処理による安定化を含む本発明の内容においては、これらの用語はフェノール樹脂を意味する。

【0082】

'117発明の一の態様により、以下“活性ポリマー”と呼称される水性現像液可溶性ポリマー物質を含むインク受容性熱感受性組成物、及び、以下“可逆不溶化合物”と呼称され、ポリマー物質の水性現像液溶解度を減少させる化合物が供され、該組成物の水性現像液溶解度は加熱に際して増大し、該組成物の水性現像液溶解度が偶発的なUV光によっては増大しないことを特徴とする。

【0083】

'117発明の別の態様によれば、前記活性ポリマーを含む組成物を含むコーティングを備え、前記可逆不溶化合物が親水性表面を有する基板の上にコーティングされてなり、該組成物の水性現像液溶解度が加熱に際して増大し、該組成物の水性現像液溶解度が偶発的なUV光によって増大しないことを特徴とするポジ型平版印刷版前駆体が提供される。

【0084】

'117発明の熱感受性組成物の感受性を増大させるためには、付加的成分、すなわち、放射を吸収して熱に転化することのできる放射吸収化合物を配合することが有用である。好適な放射吸収化合物の例は、その好ましい量と共に、上記の通りである。

【0085】

したがって、'117発明の別の態様は、平版印刷版前駆体において、前記コーティングが放射を優先的に吸収し、前記放射を熱に転化するように好適に適合させたものである。

【0086】

したがって、'117発明の好ましい実施態様により、親水性表面を有する基板の上に前記活性ポリマーを含むインク受容性熱感受性組成物、前記可逆不溶化合物及び前記放射吸収化合物を備え、該組成物の水性現像液溶解度が加熱に際して増大し、該組成物の水性現像液溶解度が偶発的なUV光によって増大しないことを特徴とする熱感受性ポジ型背反印刷版前駆体が提供される。

【0087】

'117発明の更に好ましい実施態様では、熱感受性ポジ型平版印刷版前駆体であって、前記コーティングが、インク受容性及び熱感受性の組成物の下に更に別の層を備え、該付加的な層が放射吸収化合物を含むものが提供される。

【0088】

'117発明の更に好ましい実施態様では、親水性表面を有する基板の上に、前記活性ポリマー及び、前記可逆不溶化合物であって前記放射吸収化合物でもある化合物を含むインク受容性で熱感受性の組成物を備えてなり、該組成物の水性現像液溶解度が加熱に際して増大せず、該組成物の水性現像液溶解度が偶発的なUV光によって増大しないことを特徴とする熱感受性ポジ型平版印刷版前駆体が提供される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 9 】

' 1 1 7 の組成物の記載において、該組成物の水性現像液溶解度が加熱に際して増大するとの記載は、これが実質的に、すなわち平版印刷行程に有用な量で増大することを意味する。該組成物の水性現像液溶解度が偶発的なUV光によって増大しないとの記載は、これが実質的に、すなわちUV安全光を適用せねばならないことを意味する量では増大しないことを意味する。したがって、UV放射に際しての溶解度の僅かな増大は、' 1 1 7 発明の範囲内で許容可能である。

## 【 0 0 9 0 】

このように、' 1 1 7 発明の全ての好ましい実施態様において、熱式露光及び現像の後にポジ型平版印刷版が得られる。コーティングされた組成物の水性現像液溶解度は、活性ポリマー単独の溶解度に対して著しく減少する。続く適当な放射への露光に際して、該組成物の加熱部分は、未処理部分よりも現像溶液中に可溶性が高くなる。したがって、パターン状露光に際し、非露光組成物と露光組成物との溶解度の差における変化が生じる。こうして、露光部において該組成物は溶解し、印刷版の隠れた表面を露呈する。

## 【 0 0 9 1 】

出願人が' 1 1 7 発明が如何に作用するかといふいかなる理論的な説明によっても限定されることを望まない一方、活性ポリマーと可逆不溶化化合物との間に熱に脆い複合体が形成される。この複合体は可逆的に形成され、該複合体への熱の適用により分解して該組成物に水性現像液溶解度を回復させることができる。本願発明における使用に好適なポリマー物質は、複合化されていない場合に電子豊富な官能基を有し、また、該ポリマー物質の水性現像液溶解度を減少させる適当な化合物は電子不足であると思われる。該組成物内の成分の分解が必要であるとも、もしくは今日までに試験されたあらゆる実施例においていかなる本質的な分解がおきたとも思われない。

## 【 0 0 9 2 】

適当なポリマー物質の水への溶解度を減少させる多数の化合物が、可逆不溶化化合物として使用に処されている。

可逆不溶化化合物の有用な群は、窒素含有化合物であって、少なくとも一の窒素原子が四級化されているか、複素環に導入されているか、または四級化されて複素環に導入されているものである。

## 【 0 0 9 3 】

有用な四級化窒素含有化合物の例は、トリアリールメタン染料、例えばCrystal Violet (CI basic violet 3)及びEthyl Violet及びテトラアルキルアンモニウム化合物、例えばCetrinideである。

## 【 0 0 9 4 】

さらに好ましい可逆不溶化化合物は、窒素含有複素環化合物である。

好適な窒素含有複素環化合物は、キノリン及びトリアゾール、例えば1, 2, 4-トリアゾールである。

最も好ましい可逆不溶化化合物は、四級化複素環化合物である。

## 【 0 0 9 5 】

好適な四級化複素環化合物の例は、イミダゾール化合物、例えばMonazoline C、Monazoline O、Monazoline CY及びMonazoline Tで、全てMona Industries製のもの、キノリニウム化合物、例えば1-エチル-2-メチル-キノリニウムヨード及び1-エチル-4-メチルキノリニウムヨード、及びベンゾチアゾリウム化合物、例えば3-エチル-2-メチルベンゾチアゾリウムヨード、及びピリジニウム化合物、例えばセチルピリジニウムブロミド、エチルピオロゲンジブロミド及びフルオロピリジニウムテトラフルオロボラートである。

## 【 0 0 9 6 】

有用なキノリニウムもしくはベンゾチアゾリウム化合物は、カチオン性シアニン染料、例えばキノリジンプルー及び3-エチル-2-[3-(3-エチル-2(3H)-ベンゾチアゾリデン)-2-メチル-1-プロペニル]ベンゾチアゾリウムヨード、及び下式の化合物である。

。

10

20

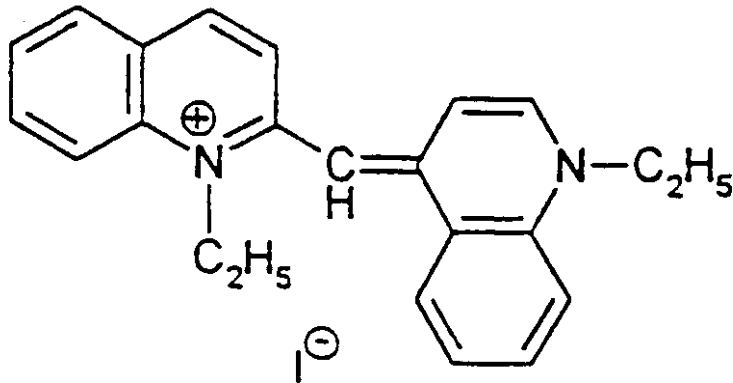
30

40

50

【 0 0 9 7 】

【 化 8 】



10

【 0 0 9 8 】

可逆不溶化化合物のさらに有用な類は、カルボニル官能基含有化合物である。

好適なカルボニル含有化合物の例は、 $\alpha$ -ナフトフラボン、 $\beta$ -ナフトフラボン、2,3-ジフェニル-1-インデネオン、フラボン、フラバノン、キサントン、ベンゾフェノン、N-(4-プロモブチル)フタルイミド及びフェナントレンキノンである。

【 0 0 9 9 】

20

可逆不溶化化合物は、下記の一般式の化合物であると良く、

式中、 $Q_1$ は任意に置換されたフェニルまたはアルキル基であって、 $a$ は0, 1または2を表し、 $Q_2$ はハロゲン原子もしくはあらゆるアルコキシ基を表す。好ましくは、 $Q_1$ は $C_{1-4}$ アルキルフェニル基、例えばトリイル基、もしくは $C_{1-4}$ アルキル基を表す。好ましくは $Q_2$ は塩素原子もしくは $C_{1-4}$ アルコキシ基、特にエトキシ基を表す。

【 0 1 0 0 】

【 化 9 】



30

【 0 1 0 1 】

他の有用な可逆不溶化化合物は、アクリジンオレンジベース (CI solvent orange 15) である。

他の有用な可逆不溶化化合物は、フェロセニウム化合物、例えばフェロセニウムヘキサフルオロホスファートである。

【 0 1 0 2 】

第一の態様における可逆不溶化化合物と相互作用する活性ポリマーに加えて、該組成物は、このように相互作用せず、ここに記載したような現像液レジスト手段ではないポリマー物質を含有可能である。ポリマー物質の混合物を有するこうした組成物においては、活性ポリマーは付加的なポリマー物質よりも低重量で存在可能であることに注意すべきである。好適には、活性ポリマーは、組成物中に存在するポリマー物質全重量に対して少なくとも10%、好ましくは少なくとも25%、さらに好ましくは少なくとも50%、の量で存在する。最も好ましくは、しかしながら、活性ポリマーは、相互作用しない前記のあらゆる付加的ポリマーを除外して存在する。

40

【 0 1 0 3 】

該組成物の大部分は、活性ポリマー及び、存在する場合は付加的ポリマー物質であって、相互作用しないものを含むポリマー物質から構成されることが好ましい。該組成物のより残り部分は可逆不溶化化合物によって構成されることが好ましい。

【 0 1 0 4 】

ここに定義した大部分とは、組成物全重量の少なくとも50%、好ましくは少なくとも6

50

5%、最も好ましくは少なくとも80%であると好適である。

ここに定義した残り部分とは、組成物全重量の50%未満、好ましくは20%まで、最も好ましくは15%までであると好適である。

【0105】

好適には、可逆不溶化化合物は、組成物全重量の少なくとも1%、好ましくは少なくとも2%、好ましくは15%まで、より好ましくは25%までを構成する。

【0106】

したがって、可逆不溶化化合物の好ましい重量範囲は、組成物全重量の2から15%ということができる。

【0107】

前記可逆不溶化化合物と相互作用する一以上の活性ポリマーがあってもよい。こうした物質の割合は、その総含量について言及したとおりである。同様に、このように相互作用しない一以上のポリマー物質があってもよい。こうした物質の割合は、その総含量について言及したとおりである。同様に、一以上の可逆不溶化化合物があってもよい。こうした物質の割合は、その総含量について言及したとおりである。

【0108】

6の簡単な試験、1から6を行い、活性ポリマー及び可逆不溶化化合物を含む組成物及び適当な水性現像液が、117発明に記載されている使用に好適か否かを決定することができる。

【0109】

試験1：可逆不溶化化合物を含まず、活性ポリマーを含む組成物を親水性支持板にコーティングし、乾燥させる。その後、該表面にインクを盛った。均一なインクコーティングが得られるならば、該組成物は層としておいた際に親油性である。

試験2：可逆不溶化化合物を含まず、活性ポリマーを含む組成物でコーティングされた親水性支持板を、適当な水性現像液中で、試行錯誤によって決定される適当な時間、但し典型的には30から60秒間、室温にて処理し、その後濯ぎ、乾燥させてインク盛りする。インク表面が全く得られなければ、該組成物が現像液中に溶解しているのである。

試験3：活性ポリマー及び可逆不溶化化合物を含む組成物を親水性支持板にコーティングし、乾燥させ、インク盛りする。均一なインクコーティングが得られれば、該組成物は層としておいた際に親油性である。

【0110】

試験4：活性ポリマー及び可逆不溶化化合物を含む組成物でコーティングされた親水性支持板を、適当な水性現像液中で、試行錯誤によって決定される適当な時間、但し典型的には30から60秒間、室温にて処理し、その後濯ぎ、乾燥させてインク盛りする。均一なインクコーティングが得られれば、該組成物は現像液中に本質的には溶解しない。

試験5：活性ポリマー及び可逆不溶化化合物を含む組成物でコーティングされた親水性支持板を、オープン中で加熱し、該組成物を適当な温度の下に適当な時間おく。その後これを適当な水性現像液中で、相応な時間、室温にて処理する。該表面を乾燥させ、インク盛りする。インク表面が全く得られない場合は、加熱した組成物が現像液中に溶解している。

【0111】

温度及び時間は、該組成物用に選択された成分及びその割合に依存する。簡単な試行錯誤実験を行って適切な条件が決定可能である。こうした実験によって試験に合格する条件が見出せない場合は、結論として、該組成物がこの試験に合格しないということになる。

【0112】

好ましくは、典型的な条件としては、活性ポリマー及び可逆不溶化化合物を含む組成物を、オープン中で加熱し、該組成物が50 から160 の温度に5から20秒間達するようにする。その後これを適当な水性現像液中で、試行錯誤によって決定される適当な時間、但し典型的には30から120秒間、室温にて処理する。

最も好ましくは、活性ポリマー及び可逆不溶化化合物を含む組成物を、オープン中で加熱

10

20

30

40

50

し、該組成物が50 から120 の温度に10から15秒間達するようにする。その後これを適当な水性現像液中で、30から90秒間、室温にて処理する。

【0113】

試験6：活性ポリマー及び可逆不溶化合物を含む組成物でコーティングされた親水性支持板を、試行錯誤によって決定される適当な時間、但し典型的には30秒間、UV光にあてる。その後、これを適当な水性現像液中で、試行錯誤によって決定される適当な時間、但し典型的には30から60秒間、室温にて処理する。その後、該表面を乾燥させ、インク盛りする。コーティングがインク盛りされたならば、UV光により誘発される該組成物の溶解は起こっておらず、したがって組成物は、通常の露光条件に対して好適な強度を有している。

10

【0114】

組成物が6つの試験全てに合格する場合、これは'117発明の組成物における使用に好適である。

【0115】

ポリマー物質の水性現像液溶解度を減少させ、さらに'117発明の実施態様に好適な光吸収性化合物でもある化合物は、好ましくはシアニン染料、最も好ましくは600nmより高い波長で吸収するキノリニウムシアニン染料である。

【0116】

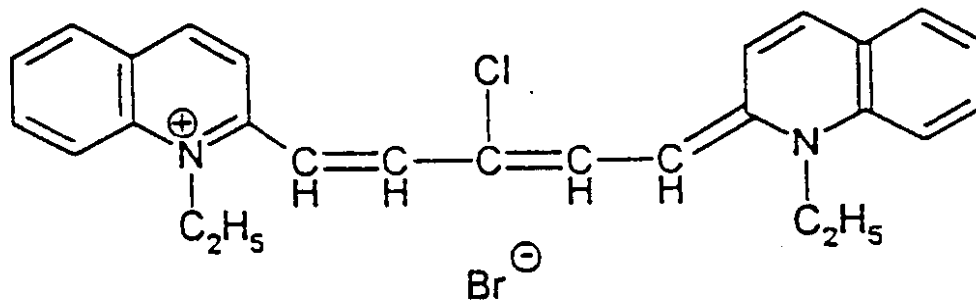
こうした化合物の例は、下記の通りである。

2-[3-クロロ-5-(1-エチル-2(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]-1-エチルキノリニウムブロミド

20

【0117】

【化10】



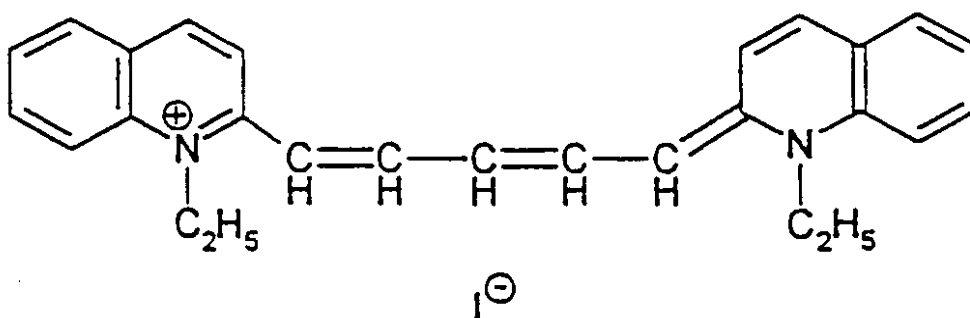
30

【0118】

1-エチル-2-[5-(1-エチル-2(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]キノリニウムヨード

【0119】

【化11】



40

【0120】

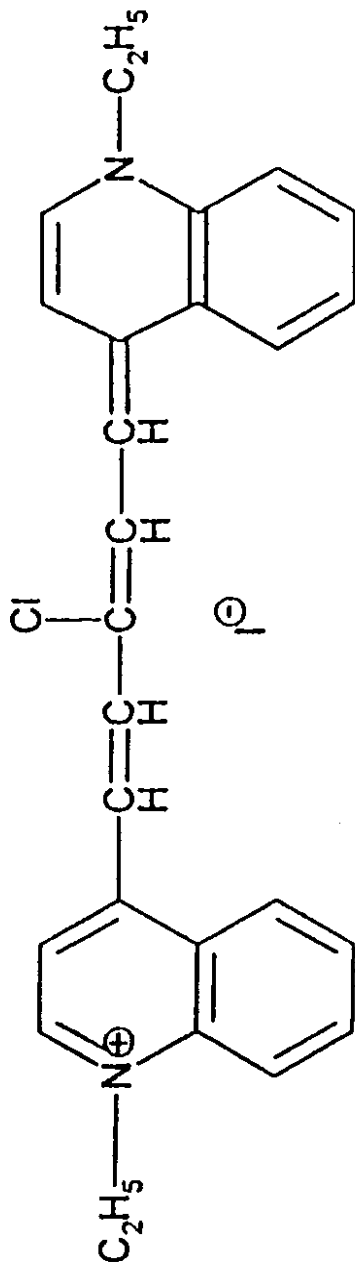
4-[3-クロロ-5-(1-エチル-4(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]-

50

1-エチルキノリニウムヨード

【0121】

【化12】



10

20

30

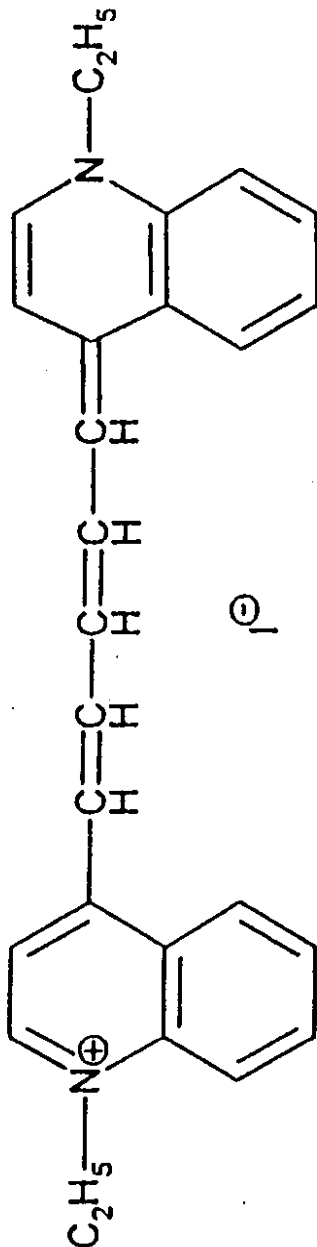
【0122】

1-エチル-4-[5-(1-エチル-4(1H)-キノリニリデン)-1,3-ペンタジエニル]キノリニウムヨード

40

【0123】

【化13】



10

20

30

## 【0124】

ここで、出願人による先願'117発明の全般的な説明を終了するが、これには本発明を応用可能である。

## 【0125】

上記の本発明の方法は、出願人による未公開の英国特許出願第9714169号（以降、'169発明と呼称）で、現在PCT/GB98/01953, MY PI 9803095及びZA 98/5913として手続中のものに記載の出願人による新規な組成物に適用可能である。以下の頁は、これらの明細書から挿入されている。これらの文では“ポリマー物質”なる用語を用いているが、本発明の内容において、この語はフェノール樹脂を示す。

40

## 【0126】

'169発明の第一の態様により、基板上に予め決定したレジストパターンを作成する方法が提供され、該方法は、基板を含み、その上にコーティングが施され、コーティングにはポジ型組成物が含まれてなる前駆体への放射のパターン状の適用；及び現像液を用いた該パターンの現像を含み；前記組成物が官能基Qを有するポリマー物質を含み、官能化ポ

50

リマー物質が放射の送達前には現像液不溶性であり、その後は現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qがナフトキノンジアジド(NQD)もしくはベンゾキノンジアジド(BQD)基を含まないことを特徴とする。

【0127】

169発明の第二の態様により、基板上に予め決定したレジストパターンを作成する方法が提供され、該方法は、基板を含み、その上にコーティングが施され、コーティングにはポジ型組成物が含まれてなる前駆体への放射のパターン状の適用；及び現像液を用いた該パターンの現像を含み；前記組成物が官能基Qを有するポリマー物質を含み、官能化ポリマー物質が放射の送達前には現像液不溶性であり、その後は現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qがジアジド基を含まないことを特徴とする。

10

【0128】

169発明の第三の態様により、基板上に予め決定したレジストパターンを作成する方法が提供され、該方法は、基板を含み、その上にコーティングが施され、コーティングにはポジ型組成物が含まれてなる前駆体への放射のパターン状の適用；及び現像液を用いた該パターンの現像を含み；前記組成物が官能基Qを有するポリマー物質を含み、官能化ポリマー物質が放射の送達前には現像液不溶性であり、その後は現像液可溶性となる特性を有し、官能基が前記放射を受けて化学的に分解しないことを特徴とする。“化学的に分解しない”は、共有結合が、前記放射によって全く破壊されないことを意味するが、これは該方法の有効性を顕著に示す。

【0129】

169発明の第四の態様により、基板上に予め決定したレジストパターンを作成する方法が提供され、該方法は、基板を含み、その上にコーティングが施され、コーティングにはポジ型組成物が含まれてなる前駆体への放射のパターン状の適用；及び現像液を用いた該パターンの現像を含み；前記組成物が官能基Qを有するポリマー物質を含み、官能化ポリマー物質が放射の送達前には現像液不溶性であり、その後は現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qが酸基もしくは酸生成基を含まず、いずれの場合も前記放射を受けて除去される不安定な保護基によって保護されてなることを特徴とする。

20

【0130】

169発明の第五の態様により、基板上に予め決定したレジストパターンを作成する方法が提供され、該方法は、基板を含み、その上にコーティングが施され、コーティングにはポジ型組成物が含まれてなる前駆体への放射のパターン状の適用；及び現像液を用いた該パターンの現像を含み；前記組成物が官能基Qを有するポリマー物質を含み、官能化ポリマー物質が放射の送達前には現像液不溶性であり、その後は現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qがさらに前記放射の吸収に本質的に関与するのではないことを特徴とする。

30

【0131】

169発明に関して、対応する非官能化ポリマー物質と官能化ポリマー物質とを比べた溶解度の差異には、幾つかの作用が含まれるが、前記放射を受けた際の酸生成は、既存のシステムに対して顕著ではないとされている。さらに、重要な作用の一つは、官能基Qとポリマー物質の別の基との間の水素結合相互作用であるとされている。分子内水素結合は、より重要である確率が高いが、分子間水素結合もまた重要であり、幾つかのシステムではより重要性が高い。したがって、官能化ポリマー物質が、官能基Qとポリマー物質との共有結合に加えて前記官能基Qとポリマー物質の別の基との間の水素結合を有するものであると好適である。

40

【0132】

169発明の第六の態様により、基板上に予め決定したレジストパターンを作成する方法が提供され、該方法は、基板を含み、その上にコーティングが施され、コーティングにはポジ型組成物が含まれてなる前駆体への放射のパターン状の適用；及び現像液を用いた該パターンの現像を含み；前記組成物が官能基Qを有するポリマー物質を含み、官能化ポリマー物質が放射の送達前には現像液不溶性であり、その後は現像液可溶性となる特性を

50

有し、前記官能基Qとポリマー物質の同一分子もしくは別の分子の他の基との間に水素結合があることを特徴とする。

【0133】

169発明の組成物の熱感受性組成物の感受性を増大させるために、付加的な成分、すなわち、放射を吸収し、これを熱に転化することのできる放射吸収化合物を含むことが有用である。好適な放射吸収組成物の例は、好ましい量と共に、上記の通りである。

【0134】

169発明の実施において、組成物構成成分は光に当たった際に気体を発生しない成分から選択されることが好ましい。

好ましくは、対応する非官能化ポリマー物質は、官能基Qによって官能化された対応のポリマー物質と比べ、選択された現像液に対する可溶性が著しい。好ましくは、これを実質的に可溶性ポリマー物質と考えても良い。

【0135】

熱によって、主要な構造分解なしに水素結合が開裂する、すなわち、該方法の有効性に対して、共有結合の開裂は要しないとされている。

【0136】

169発明は、官能基Qのポリマー物質への結合の仕方について限定されないが、好ましくは前記の相当する非官能化ポリマー物質がヒドロキシ基を有し、これが官能基Qによって官能化されている。好ましくは、前記官能化ポリマー物質ヒドロキシ基を保有する。すなわち、官能基Qはポリマー物質と、そのヒドロキシ基との反応によって共有結合して

【0137】

好ましくは、官能化ポリマー物質中の官能基Qの、対応する非官能化ポリマー物質中のヒドロキシ基に対する割合は、1:100から1:2である。更に好ましくは、前記官能基の比は1:50から1:3である。最も好ましくは前記官能基の比が1:20から1:6の範囲である。

【0138】

官能基Qは、官能化ポリマーの部分と好適に水素結合可能である。水素結合に有利なことが知られ、官能基Qにより構成されてもよい好適な部分Qには、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アミド、モノアルキルアミド、ジアルキルアミド、クロロ、フルオロ、カルボニル、スルフィニル及びスルホニル部分が含まれる。

【0139】

好ましくは、官能基Qはエステル化反応によってポリマー物質に結合し、樹脂エステルを形成する。

【0140】

169発明の好ましい組成物は、式 $R(Q)_n$ においてRがポリマー物質のポリマー鎖であり、 $(Q)_n$ がそこに結合する官能基を表し、Qが同一の分子または隣接の分子のポリマー鎖Rに水素結合可能な部分を表す。nが複数の整数を表す。

【0141】

好ましくは、Qが、式-T-ZにおいてTが同一分子もしくは隣接分子のポリマー鎖Rに水素結合可能な部分を表し、Zがポリマー鎖Rに水素結合し得るか否かによらない別の部分を表す基を表す。こうした場合には、ポリマー鎖Rは水素結合に関与しうる他の置換基、例えば水酸基を要する。

【0142】

好適には、Qは式-O-T<sup>1</sup>-ZにおいてT<sup>1</sup>が同一分子もしくは隣接分子のポリマー鎖Rに水素結合可能な部分である基を表す。好適には、T<sup>1</sup>がカルボニル基、スルフィニル基またはスルホニル基を表す。好ましくはカルボニル、または特にスルホニル基を表す。

【0143】

Q基には、一以上の部位でフェノール樹脂に共有結合して環状構造を形成しうるものがある。例えばQは、式-O-X(Z)-O-においてXが結合部分を表し、Zが前記の別の部分

10

20

30

40

50

を表す基として定義可能である。例えば、これは、リン酸又はリンオキシハロゲン化物との反応によって生成する所定のリン変性ノボラック樹脂において起こりうる。

【0144】

好ましくは、前記結合部分 X が、同一分子又は隣接分子のポリマー鎖 R に水素結合可能である。

こうした実施態様においては、前記結合部分 X は式 -P(O)- の基であると好適である。

【0145】

Z 部分には、例えば、任意に置換されたアルキル、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、非芳香族複素環、アラルキルまたはヘテロアラルキル基が可能である。

10

【0146】

特記のない限り、'169 発明に関して、下記の定義が適用される。

- ・アルキル、アルケニルまたはアルキニル基は 10 まで、好ましくは 8 までの炭素原子を含む直鎖または分枝状のものであって、好適な例としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビニル、アリル及びプロパルギルである。非分枝状の基が好ましいが、分枝状の記も使用可能である。

- ・シクロアルキル基は、3 から 12、好ましくは 3 から 8 の炭素原子を含み、好適にはシクロプロピルまたはシクロヘキシルであるが、縮合ノ橋かけ構造、例えば 10-カンフォリル等も可能である。

【0147】

20

- ・アラルキルまたはヘテロアラルキル基のアルキレン部分は、好適には  $C_{1-4}$  アルキレン基、特にメチレン (-CH<sub>2</sub>-) である。

- ・アリール基は、好ましくはナフチルまたはフェニルである。

- ・アラルキル基は、好ましくは ( $C_{1-4}$  アルキル) フェニルまたは ( $C_{1-4}$  アルキル) ナフチル、特にベンジルまたはナフチルメチルである。

- ・好適な複素環式芳香族または複素環基は、それぞれ芳香族または非芳香族基であって、炭素原子環内に、酸素、硫黄及び窒素から個別に選択される 1 から 4 の異種原子を含む。縮合複素環式芳香族または複素環基を使用可能であるが、好ましくは該基は環内に 5 または 6 の原子を有する単環である。

【0148】

30

- ・上記の脂肪族部分、すなわち、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル及び複素環（非芳香族）基及び、アラルキル及びヘテロアラルキル基のアルキレン部分の任意の置換基について、こうした置換基の特定の例にはハロ、ニトロ、シアノ、カルボニル、ヒドロキシ、チオール、アミノ、モノ- $C_{1-4}$  アルキルアミノ、ジ- $C_{1-4}$  アルキルアミノ、アミド (-CONH<sub>2</sub>)、モノ-( $C_{1-4}$  アルキル) アミド (-CONHR<sup>1</sup>)、ジ-( $C_{1-4}$  アルキル) アミド (-CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)、 $C_{1-4}$  アルコキシ、 $C_{1-4}$  ハロアルコキシ、( $C_{1-4}$  アルキル) カルボニルアミノ (R<sup>3</sup>C(O)NH-)、例えばアセタミド)、-COOH、( $C_{1-4}$  アルキル) カルボニル及び ( $C_{1-4}$  アルコキシ) カルボニル基が含まれる。しかしながら、無置換の脂肪族部分を用いて優れた結果が得られる。

【0149】

40

- ・アラルキルまたはヘテロアラルキル基のものを含む上記のアリールまたはヘテロアリール部分の任意の置換基について、任意の置換基には、ハロ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、チオール、アミノ、モノ- $C_{1-4}$  アルキルアミノ、ジ- $C_{1-4}$  アルキルアミノ、アミド (-CONH<sub>2</sub>)、モノ-( $C_{1-4}$  アルキル) アミド (-CONHR<sup>1</sup>)、ジ-( $C_{1-4}$  アルキル) アミド (-CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)、 $C_{2-4}$  アルケニル、 $C_{1-4}$  アルキル、 $C_{1-4}$  アルコキシ、( $C_{1-4}$  アルキル) カルボニルアミノ (R<sup>3</sup>C(O)NH-)、例えばアセタミド)、-COOH、( $C_{1-4}$  アルキル) カルボニル及び ( $C_{1-4}$  アルコキシ) カルボニル基が含まれる。前記アリールまたはヘテロアリール基に置換のある場合、1 から 3 の置換基が好適に用いられる。前記アリールまたはヘテロアリール基に担持されるアルキル、アルキルアミノ、アルキルアミド、アルキルカルボニルアミノ、アルケニル、アルコキシ、アルキルカルボニル及

50

びアルコキシカルボニル部分は、好ましくは無置換であるが、脂肪族部分について列挙したのから選択される置換基によって置換可能である。

・ハロ部分は、好ましくはフルオロ、クロロまたはブロモ基である。

【0150】

好ましくは、Z部分は任意に置換されたアリール、ヘテロアリールまたはアルキル基である。特に好ましいアリール基は、ヒドロキシ、ハロ、 $C_{1-4}$ アルキル（特にメチル）、 $C_{1-4}$ アルキル（特にメチル）、 $C_{1-4}$ ハロアルキル（特に $CF_3$ ）、 $C_{1-4}$ アルコキシ（特にメトキシ）、アミノ、モノ- ( $C_{1-4}$ アルキル)アミノ（特にメチルアミノ）、及びジ- ( $C_{1-4}$ アルキル)アミノ（特にジメチルアミノから個別に選択される1-3の部分によって任意に置換されたフェニルまたはナフチル基である。特に好ましいアリール基は、ナフチル基、ダンシル基、フェニル基または4-メチルフェニル基である。特に好ましい任意に置換されたアルキル基は、 $C_{2-8}$ アルキル基、特にn- $C_{3-6}$ アルキル基である。

10

【0151】

本発明の特に好ましい組成物は、そのヒドロキシ基に-O-SO<sub>2</sub>-トリイル、-O-ダンシル、-O-SO<sub>2</sub>-チエニル、または-O-SO<sub>2</sub>-ナフチル及び-O-CO-Phから選択される部分が結合してなるフェノール樹脂を含む。

【0152】

'169発明が、NQDまたはBQD基を含まない官能基Qが組成物中に存在することによる所定の態様を特徴とすることに留意すべきである。しかしながら、官能基Qと、“さらに”ジアジド基が存在するものは、発明の上記定義から除外されない。

20

また、組成物中に単純ジアジド化合物、例えばNQDまたはBQD化合物が存在することは、'169発明の上記定義から除外されない。

【0153】

したがって、'169発明の方法に有用な組成物には、Q基（好ましくは、-O-SO<sub>2</sub>-トリイル、-O-ダンシル、-O-SO<sub>2</sub>-チエニル、-O-SO<sub>2</sub>-ナフチル及び-O-CO-Phから選択される部分が結合してなるヒドロキシ基）を有するフェノール樹脂を、単純なジアジド含有化合物との混合物として含むものがある。

【0154】

'169発明の方法に有用な別の組成物には、そのヒドロキシ基にスルホニルジアジド部分が結合してなり、別のヒドロキシ基に好ましくは-O-SO<sub>2</sub>-トリイル、-O-ダンシル、-O-SO<sub>2</sub>-チエニル、-O-SO<sub>2</sub>-ナフチル及び-O-CO-Phから選択されるQ部分が結合してなるフェノール樹脂が含まれる。

30

【0155】

Q基を担持し、さらにジアジド基を含む樹脂を含む組成物は、おそらく新規であって'169発明のさらなる態様を構成する。さらにまた、ジアジド基及び前項に例を挙げたQ基を別々の官能基として担持する樹脂は、新規であって、好適には共エステル化によるその調製方法と共に'169発明のさらなる態様を構成する。

【0156】

'169発明においてジアジド基が使用される場合、これらは、好ましくは芳香環または複素芳香環を経てカルボニル基に共役結合したジアジド基=N<sub>2</sub>を含むことが好ましい。こうした部分においては、カルボニル基は、芳香環または複素芳香環に、ジアジド基の環上における隣の位置にて結合することが好ましい。好ましい部分は、O-ベンゾキノンジアジド(BQD)部分（しばしばO-キノンジアジドと呼称）及びO-ナフトキノンジアジド(NQD)部分である。

40

【0157】

BQD部分は、例えば、1,4-、または、好ましくは、1,2-ベンゾキノンジアジド部分を含むとよい。

NQD部分は、例えば、1,4-、2,1-、または最も好ましくは、1,2-ナフトキノンジアジドを含むとよい。

一般的に、'169発明の実施において使用するには、BQD部分よりもNQD部分が好

50

ましい。

' 169 発明の実施に使用するのに、最も好ましいジアジド部分は、1, 2-ナフトキノジアジド部分である。

【0158】

上記のポリマー物質に加えて、該組成物は付加的なポリマー物質、好ましくは非官能化フェノール樹脂を含有可能である。これらは、任意レベルの固有の現像液溶解度を有し、官能化されておらず、その固有の現像液溶解度を変化させない点で“不活性”と見なされ、あるいは、例えばNQD樹脂エステルを含む付加的な“活性”ポリマー物質と見なされる。ポリマー物質の混合物を含むこうした組成物中には、' 169 発明の官能化ポリマーは、他のポリマー物質よりも低重量%で存在可能である。好適には、' 169 発明のポリマー物質は、該組成物中に存在するポリマー物質全重量に対して少なくとも10%、好ましくは少なくとも20%の量で存在可能である。

10

【0159】

上述の定量的定義は、典型的な範囲であって、正確な選択は特定の状況によって異なる。例えば、非常に有効な官能基Qの選択とは、' 169 発明の官能化ポリマー物質を低割合で用いたポリマー物質の混合物が使用されること；及び/または、より有効性の低い官能基を選択した場合には前記官能基の比をより低くすることを意味する。選択されるパターン形成条件及び使用する現像液もまた関係する。官能基の率を高く選択することは、' 169 発明のポリマー物質がその混合物中に低率で使用されることを意味し；本来的により可溶性の高い非官能化ポリマー物質については、より弱い現像液が使用可能なことを意味する（環境のために有利）、またはより少量の放射送達、またはより低率での官能基、または放射送達あるいは現像時間のいずれか、または両方の意味でより迅速な現像速度が採用される。したがって、記載の発明に有利に使用可能な造影及び現像にはいくつかの変要素がある。

20

【0160】

' 169 発明の組成物の大部分は、“活性”ポリマー物質及び、存在する場合には“不活性”ポリマー物質を含むポリマー物質によって構成されることが好ましい。好ましくは、該組成物のより小なる部分は、存在する場合には付加的成分によって構成されることが好ましい。

ここに定義した大部分とは、好適には組成物全重量に対して少なくとも50%、好ましくは少なくとも65%、最も好ましくは少なくとも80%である。

30

【0161】

ここに定義したより小なる部分とは、好適には組成物全重量に対して50%未満、好ましくは上限20%、最も好ましくは上限15%である。

【0162】

' 169 発明のさらなる態様によれば、官能化ポリマー物質は、一般式  $R(Q)_n$  であって、式中Rはポリマー物質のポリマー鎖であり、Qは化学式  $-O-T^1-Z$  を表して式中  $T^1$  がカルボニル基、スルフィニル基またはスルホニル基、もしくは化学式  $-O-X(Z)-O-$  においてXが  $-P(O)-$  を表す基を表し；式中Zはアルキル、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、非芳香族複素環、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基であって；ここでアリール及びヘテロアリール基の任意の置換基、またアラルキルもしくはヘテロアラルキル基のアリール及びヘテロアリール部分の任意の置換基は、ハロ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、チオール、アミノ、任意に置換されたモノ- $C_{1-4}$ アルキルアミノ、任意に置換されたジ- $C_{1-4}$ アルキルアミノ、アミド、任意に置換されたモノ- $(C_{1-4}$ アルキル)アミド、任意に置換されたジ- $(C_{1-4}$ アルキル)アミド、任意に置換された  $C_{2-4}$ アルケニル、任意に置換された  $C_{1-4}$ アルキル、任意に置換された  $C_{1-4}$ アルコキシ、 $(C_{1-4}$ アルキル)カルボニルアミノ、 $-COOH$ 、任意に置換された  $(C_{1-4}$ アルキル)カルボニル及び任意に置換された  $(C_{1-4}$ アルコキシ)カルボニル基；及び式中、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル及び非芳香族複素環基の、及びアラルキル及びヘテロアラルキル基のアルキル部分の、及び前記アリールもしくはヘテ

40

50

ロアリアル部分を任意に置換するアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルアミド、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルアミノ及びアルケニル部分の任意の置換基は、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボニル、ヒドロキシ、チオール、アミノ、モノ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、ジ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、アミド、モノ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、ジ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、C<sub>1-4</sub>アルコキシ、-COOH、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニルアミノ、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニル及び(C<sub>1-4</sub>アルコキシ)カルボニル基から選択される。

【0163】

フェノール樹脂組成物が、'169発明における使用に好適であるか否かを決定するために簡単な試験が実行可能である。こうした試験は、'117発明の“活性ポリマー”及び“活性ポリマー及び可逆不溶化合物”ではなく'169発明の“非官能化ポリマー物質”及び“官能化ポリマー物質”に適用すること以外；また、'169の組成物がUV光に感受性であるように製剤されない場合は'117発明に関して上述した試験6が無関係となること以外は、実質的に'117発明に関して上述した通りである。

10

【0164】

ここに、発明者による先行の'169発明の説明を終了するが、これは本発明を応用可能なものである。

【0165】

本発明の方法は、発明者による未公開の英国特許出願9714172.5号(以下'172発明と呼称)であって、現在PCT/GB98/01957、MYPI9803069及びZA98/5912として手続き進行中の出願に記載の組成物に適用可能である。

20

【0166】

'172発明によれば、基板上にあらかじめ決定したレジストパターンを形成する方法が提供されており、該方法には：基板を備え、その上にコーティングが施され、該コーティングにはポジ型組成物が含まれてなる前駆体へのパターン状の放射の適用；及びコーティングへの現像液の適用；ここで該組成物はポリマー物質及びジアジド部分を含み、ここで、前記組成物は、前記放射の送達前には現像液不溶性であるが、後には現像液可溶性となる特性を有するが、前記放射とは、完全にまたは優位に、直接の熱放射であるか波長500nmを越える電磁放射線である。

【0167】

好ましくは、前記ジアジド部分をもたないポリマー物質は、前記ジアジド部分を有する対応するポリマー物質よりも、格段に選択される現像液への溶解度が高い。好ましくは、実質的にはこれは可溶性ポリマー物質と見なすことができる。

30

【0168】

'172発明の感熱組成物の感受性を増大させるためには、付加的成分、すなわち放射を吸収し、熱に転換することのできる放射吸収化合物を含むことが有益である。こうした放射吸収組成物の例は、その好ましい量と共に記述の通りである。

【0169】

'172発明に使用されるジアジド部分は、好ましくは芳香環または複素芳香環を介してカルボニル基に共役結合してなるジアジド基=N<sub>2</sub>を含むことが好ましい。こうした部分においては、カルボニル基が、環上でのジアゾ基の隣の位置にて芳香環または複素芳香環に結合していることが好ましい。好ましい部分は、O-ベンゾキノンジアジド(BQD)部分(しばしばO-キノンジアジドと呼称)及びO-ナフトキノンジアジド(NQD)部分である。

40

【0170】

BQD部分は、例えば、1,4-、または、好ましくは、1,2-ベンゾキノンジアジド部分を含むとよい。

NQD部分は、例えば、1,4-、2,1-、または最も好ましくは、1,2-ナフトキノンジアジドを含むとよい。

一般的に、'172発明の実施において使用するには、BQD部分よりもNQD部分が好

50

ましい。

' 172 発明の実施に使用するのに、最も好ましいジアジド部分は、1, 2-ナフトキノンジアジド部分である。

【0171】

好適には、該組成物は、フェノール性ポリマー物質のBQDまたはNQDエステルまたはBQDまたはNQD化合物を、例えば、エステルとフェノール性ポリマー物質の混合物を含む。好ましいエステルは、スルホン酸エステルである。

【0172】

感光性組成物に使用可能な好ましいナフトキノンジアジド部分の例は、例えば米国特許2, 766, 118号；同2, 767, 092号；同2, 772, 972号；同2, 859, 112号；同2, 907, 665号；同3, 046, 110号；同3, 046, 111号；同3, 046, 115号；同3, 046, 118号；同3, 046, 119号；同3, 046, 120号；同3, 046, 121号；同3, 046, 122号；同3, 046, 123号；同3, 061, 430号；同3, 102, 809号；同3, 105, 465号；同3, 635, 709号；及び同3, 647, 443号等の様々な文献に記載されている。これらの中で、好ましいのは、芳香族ヒドロキシル化合物のO-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルまたはO-ナフトキノンジアジドカルボン酸エステル；芳香族アミン化合物のO-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドまたはO-ナフトキノンジアジドカルボン酸アミド、例えば、ナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とポリヒドロキシフェニルとのエステル；ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸またはナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とピロガロール/アセトン樹脂とのエステル；ナフトキノン-1, 2-ジアジドスルホン酸とノボラックタイプのフェノール/ホルムアルデヒド樹脂またはノボラックタイプのクレゾール/ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸またはナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とポリ(p-アミノスチレン)のアミド；ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸またはナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸とポリ(p-ヒドロキシスチレン)のエステル；及びナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸とポリマー性アミンのアミドである。ここに用いた“エステル”なる語には、部分エステルも含まれる。

【0173】

' 172 発明は、ポリマー物質及びジアジド部分を含む組成物の使用を要する。該ジアジド部分は、ポリマー物質と混合された単純化合物として、または、好ましくは、ポリマー物質に共有結合した部分として存在可能である。ジアジド部部を含まない部分もまたポリマー物質にさらに共有結合可能であること；あるいは、これが該組成物内のさらなるポリマー物質の官能基であると有利であることは注目に値する。こうした部分は、前述の通り' 169 発明のQ部分であると好適であり、その先行の定義がここで応用される。

【0174】

上述の' 172 発明の方法は、ポジ型の方法であるが、さらなる段階を用いてネガ型の方法が可能なることもまた判明している。これには、放射の前記パターン状の適用の後、現像液のコーティングへの前記の適用に先立ち、UV光に完全に露光させることが必要である。こうすると、パターン状放射に露光されていないコーティング部が溶解することが判明する。このことが、' 172 発明の別の態様を構成する。本発明の熱処理方法は、この方式の照射を目的とした前駆体に有利に適用可能である。

【0175】

ポリマー物質、選択された現像液及び親水性担体を含む該組成物が、' 172 発明のポジ型の方法に相当であるか否かを決定するために簡単な試験が実行可能である。試験は、' 117 発明の“活性ポリマー”及び“活性ポリマー及び可逆不溶化合物”ではなく' 172 発明の“ポリマー物質”及び“ポリマー物質及びジアジド部分”に適用すること以外；また、' 169 の組成物がUV光に感受性であるように製剤されない場合は' 117 発明に関して上述した試験6が不要となること以外は、' 117 発明に関して上述した通りである。

10

20

30

40

50

## 【0176】

ここに、発明者による先行の'172発明の説明を終了するが、これは本発明を応用可能なものである。

## 【0177】

上述の本発明の方法は、発明者による未公開の英国特許出願9700877.5号(以下'877発明と呼称)であって、現在PCT/GB98/00132として手続き進行中の出願に記載の出願人による新規組成物のポジ型の態様に応用可能である。以下のページは、これらの明細書から取り込んだものである。

## 【0178】

'877発明では、感熱性組成物はノボラック樹脂、ノボラック樹脂用の縮合剤、放射感受性の潜在的な酸生成化合物及び赤外吸収化合物を含有可能である。

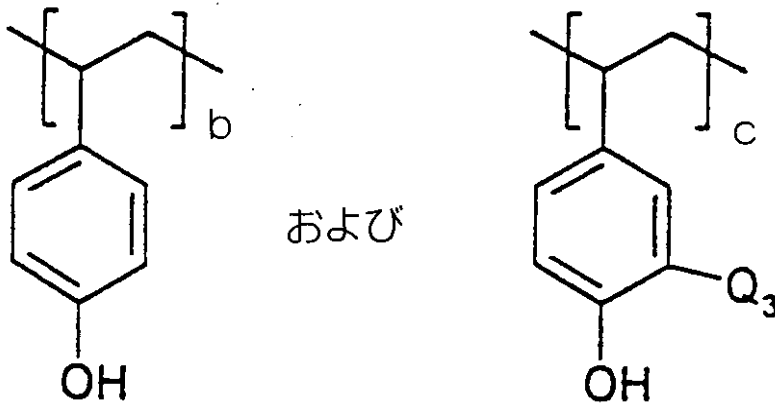
赤外吸収化合物の例は、その好ましい量と共に上記の通りである。

前記縮合剤は、任意に置換されたポリビニルフェノール化合物またはビスヒドロキシアルキル化合物であるとよい。

好ましいポリビニルフェノール化合物は、下記の単位を含むコポリマーである。

## 【0179】

## 【化14】



10

20

30

## 【0180】

式中、 $Q_3$ はヒドロキシアルキル基、特に $-CH_2OH$ を表し、 $b$ 及び $c$ が個別に整数を表す。

## 【0181】

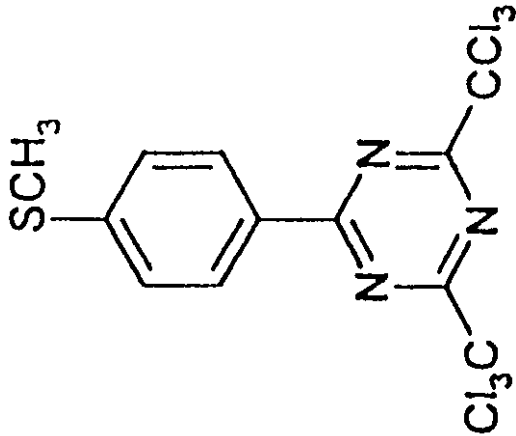
好ましいビス-ヒドロキシアルキル化合物は、ビス-ヒドロキシメチル化合物であり、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾールが特に好ましい。

前記の潜在的な酸生成化合物は、潜在的ブレンステッド酸、例えば本発明が応用可能な他の組成物に関して上述のものであるとよい。好ましい潜在的な酸生成化合物は、下記の通りである。

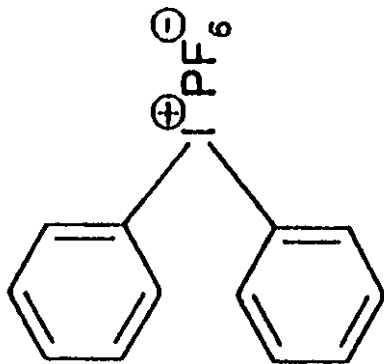
## 【0182】

## 【化15】

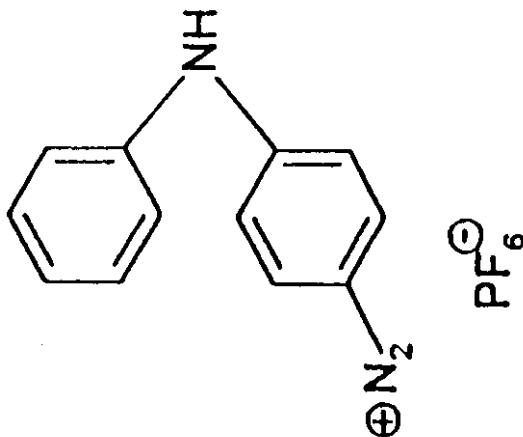
40



10



20



30

40

## 【0183】

ここに、発明者による先行の ' 877 発明の説明を終了するが、これは本発明を応用可能なものである。

## 【0184】

上記の本発明の方法は、発明者による未公開の英国特許出願 9722862 . 1号（以下、“' 862 発明”と呼称）に記載の出願人による新規組成物に適用可能である。以下のページは、この出願の明細書から取り込んだものである。以下の記載中に使用した“感熱性組成物”なる語は、本発明によるフェノール樹脂を含む組成物を示す。

## 【0185】

' 862 発明は、熱式造影によるレジストパターンの調製のための前駆体を提供しており

50

、該前駆体は、その水性現像液への溶解度が加熱部分で増大するよう調整されてなる感熱性組成物、及び感熱性組成物の非加熱部の水性現像液への溶解に対する抵抗を増大させるための手段（以下、“現像液レジスト手段”と呼称）を備え、ここで前記現像液レジスト手段には、

- (A) ポリ(アルキレンオキシド)単位を含む化合物；
  - (B) シロキサン；及び
  - (C) 多価アルコールのエステル、エーテル及びアミド
- を含む群から選択される一以上の化合物が含まれる。

【0186】

上記のタイプの現像液レジスト手段については、驚くべきことに、現像液レジスト手段が存在しない場合の抵抗に比べて、非加熱部の抵抗において比較的大きな増大を供することが判明している。例えば、前記現像液レジスト手段を含有する第一の感熱性組成物が、現像液（例えば、典型的な市販の平版印刷用現像液）に完全に溶解するために要する時間は、前記現像液レジスト手段を含有しないが、他の全ての点で前記第一の感熱性組成物と同一である感熱性組成物の完全な溶解にかかる時間に比して、少なくとも50%増大可能である。いくつかの態様においては、この増大は65%より大、さらには80%よりも大である。

10

【0187】

前記現像液レジスト手段は、好ましくは非イオン性である。これは好ましくは界面活性剤である。

20

【0188】

現像液レジスト手段に関して特記のない限り、アルキル基は上限12の、好適には上限10の、好ましくは上限8の、さらに好ましくは上限6の、特に上限4の炭素原子を含有可能である。

【0189】

現像液レジスト手段に関して特記のない限り、あらゆる基が“任意に置換された”と記載されているが、これは下記の一以上の基：

ハロゲン原子、特にフッ素、塩素または臭素原子；ヒドロキシまたはシアノ基；カルボキシル基またはカルボキシ誘導体、例えばカルボン酸塩；及び任意に置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アミノ、スルフィニル、スルホニル、スルホナート及びカルボニル基

30

によって置換可能である。

【0190】

(A) 群の化合物は、化学式の単位を含有可能である：



式中、rは2から5の整数であり、yは2から5,000の整数である。 $-C_r H_{2r} -$ 部分は、直鎖または分枝状鎖を含有可能である。

【0191】

好ましくは、rは2または3を表す。rが3を表す場合は、化学式Iの前記単位は、1-または、好ましくは、2-オキシプロピレン単位を表す。

40

好適には、yは500未満であり、好ましくは350未満であり、好ましくは200未満、特に100未満である。

【0192】

(A) 群の化合物の例には、以下のものが含まれ、式中Rは水素原子または任意に置換された、好ましくは無置換のアルキルまたはフェニル基を表し；lは0から3、好ましくは1を表し；zは好適には500未満、好ましくは350未満、さらに好ましくは200未満、特に100未満である。

【0193】

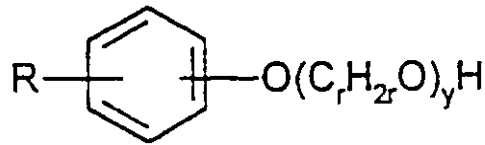
ポリエチレングリコール  $HO-(CH_2CH_2O)_y-H$ ；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル  $RO(C_rH_{2r}O)_yH$ ；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル；ポリオキシアル

50

キレンアルキルフェニルエーテル

【0194】

【化16】

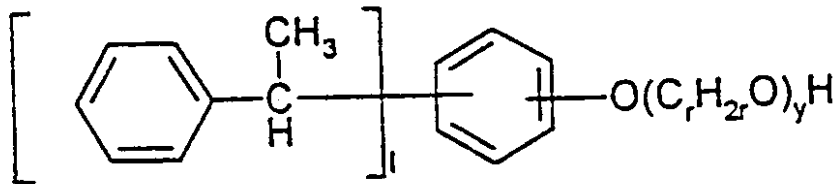


【0195】

ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル

【0196】

【化17】

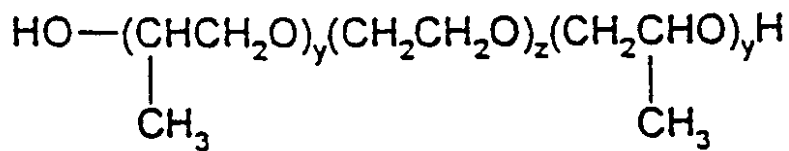


【0197】

ポリオキシエチレン - ポリプロピレングリコール

【0198】

【化18】



【0199】

(ブロックポリマー及びランダムポリマーの両方を含む) ;

ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンアルキルエーテル (分子の末端にアルキルエーテルを形成 ; ランダムポリマーを含む) ;

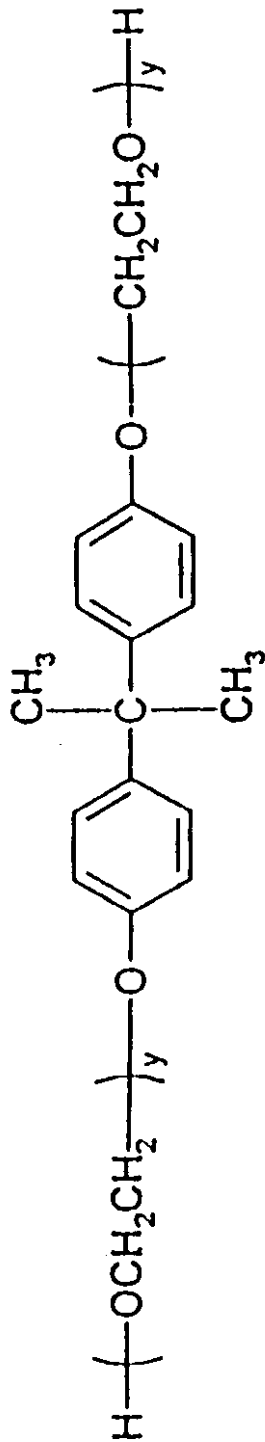
【0200】

【化19】

10

20

30



10

20

30

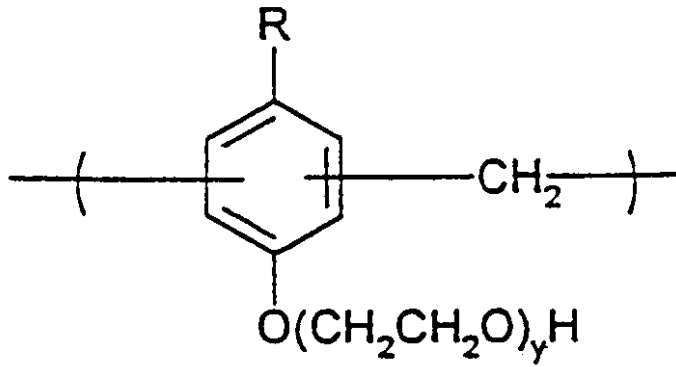
【0201】

アルキルフェノール-ホルムアルデヒド縮合物のエチレンオキシド誘導体

【0202】

【化20】

40



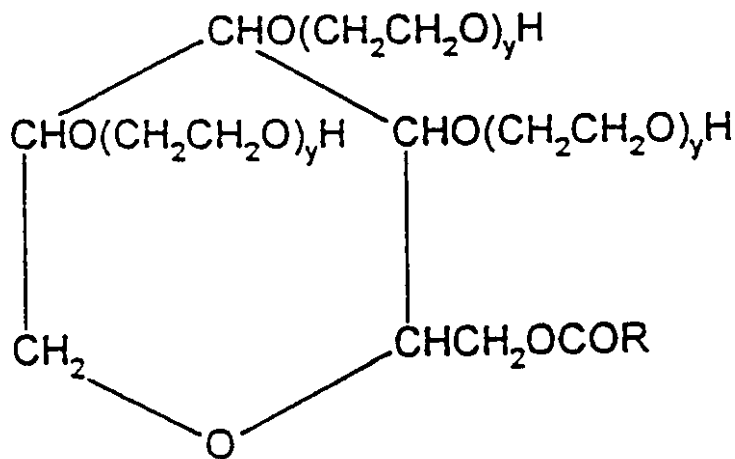
10

【0203】

ポリオキシエチレン - 多価アルコールと脂肪酸の部分エステル、例えば下記のもの

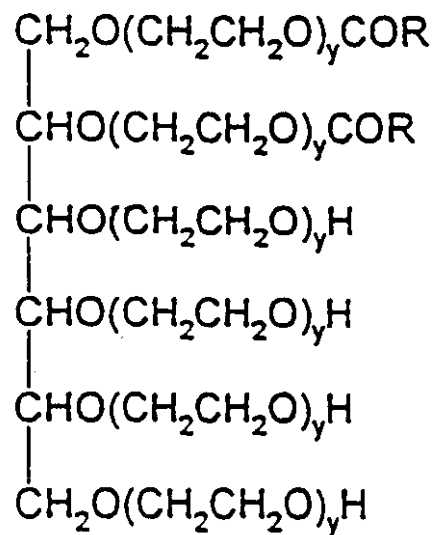
【0204】

【化21】



20

30



40

【0205】

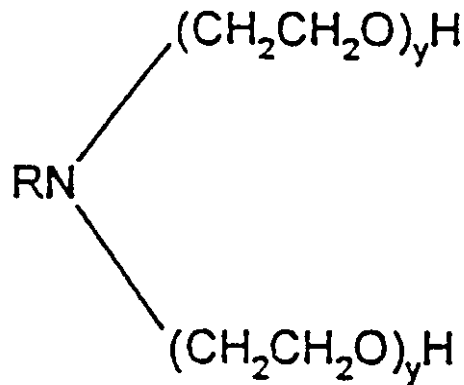
ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、例えばRCOO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>H；ポリオキシ

50

エチレンアルキルアミン

【 0 2 0 6 】

【 化 2 2 】



10

【 0 2 0 7 】

ヒマシ油の酸化アルキレン付加物、硬化ヒマシ油、ラノリン、ラノリンアルコール、ピーズワックスフィトステロールまたはフィトスタノール；及びポリオキシアルキレンソルビトール脂肪酸のエステル及び／またはエーテル、例えばソルビトール脂肪酸またはポリオキシプロピレンソルビトール脂肪酸、またはポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンソルビトール脂肪酸のもの。

20

【 0 2 0 8 】

好ましくは、(A)群の化合物は、ポリオキシエチレンソルビトールヘキサステアラート、ポリオキシエチレンソルビトールテトラステアラート、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレアート、ポリオキシエチレンソルビトールヘキサオレアート、ポリオキシエチレンソルビトールモノオレアート、ポリオキシエチレンソルビトールモノラウラート、ポリオキシエチレンソルビトールテトララウラート、ポリオキシエチレンソルビトールヘキサラウラート、ポリオキシプロピレンソルビトールヘキサステアラート、ポリオキシプロピレンソルビトールテトラオレアート、ポリオキシプロピレンソルビトールヘキサオレアート、ポリオキシプロピレンソルビトールモノラウラート、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンソルビトールヘキサステアラート、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンソルビトールテトラステアラート、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンソルビトールモノオレアート、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンソルビトールテトラオレアート、ポリオキシエチレンソルビトールヘキサステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラ - オレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールモノラウリルエーテル及びポリオキシエチレンソルビトールモノオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウラート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパーミタート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアラート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアラート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレアート、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレアート、ポリエチレングリコールモノオレアート、ポリエチレングリコールジステアラート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル-ホルムアルデヒド縮合物、オキシエチレン - オキシプロピレンブロックコポリマー、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールラウリルエステル、及びポリオキシエチレンヒマシ油から選択される。

30

40

【 0 2 0 9 】

50

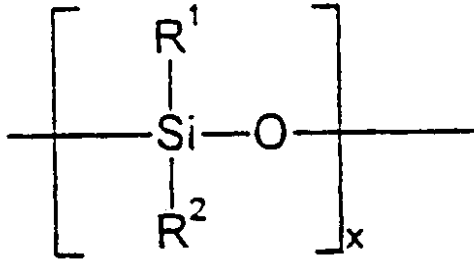
(B) 群の化合物には、一以上の任意に置換されたアルキルまたはフェニル基によって置換されたシロキサンが含まれる。前記シロキサンは、直鎖状、環状または複合的に架橋したものであってよい。好ましいシロキサンは、フェニルアルキルシロキサン及びジアルキルシロキサンである。

【0210】

(B) 群の好ましい化合物には、下記の単位が含まれる。

【0211】

【化23】



10

【0212】

式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は任意に置換された、特には無置換の、アルキルまたはフェニル基を表し、 $x$ は整数を表す。

20

$x$ は少なくとも2、好ましくは10、さらに好ましくは少なくとも20であるとよい。 $x$ は100未満、好ましくは60未満であるとよい。

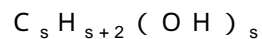
【0213】

(B) 群の化合物は、化学式I及びIIの単位を含むポリシロキサンであるとよい。こうしたポリシロキサンの分子量は1800から40,000、好ましくは3500から16000であるとよい。好ましいポリシロキサンは、ジメチルジクロロシラン、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのコポリマーを含み、好適には25にて $9\text{ cm}^2/\text{秒}$ の粘度及び $18\text{ mN/m}$ の表面張力を有するもの；ジメチルジクロロシラン及びエチレンオキシドのコポリマーを含み、好適には約15から25のシロキサン単位及び50から70のオキシエチレン単位を各分子中に含み、約5,000の分子量を有するもの；ジメチルジクロロシラン及びプロピレンオキシドのコポリマーを含み、7,000の分子量を有するもの；及び、分子中に25から40のジメチルシロキサン単位、120から150のオキシエチレン単位及び80から100のオキシプロピレン単位を含み、約13,500の分子量を有するコポリマーが含まれる。

30

【0214】

(C) 群の化合物には、多価アルコールのエステル、エーテル及びアミドが含まれる。好ましい多価アルコールは、化学式：



であり、式中、 $s$ は2から20、好ましくは4から10である。特に好ましい多価アルコールはソルビトールである。

40

【0215】

(C) 群の化合物には、多価アルコールのエステル、エーテル及びアミド、及び2から30、好ましくは4から25、さらに好ましくは6から20の炭素原子が含まれる。好ましいエステルは、ラウラート、パーミタート、ステアラート及びオレアートから選択される。好ましいエーテルは、ラウリル、セチル、ステアリル、オレイル及びフェニルエーテルから選択される。好ましいアミドは、脂肪酸アルカノールアミドであり、ラウリルエタノールアミドが特に好ましい。

【0216】

(C) 群の化合物には、(A) 群に上記したあらゆる化合物はいずれも含まれるが、こうした化合物のポリアルキレンオキシド単位は例外とする。

50

## 【0217】

前記感熱性組成物及び前記前駆体の前記現像液レジスト手段は、必ずしも共に単一の均一な層を成さずともよい。前記前駆体には、その上部表面または上部表面に向けて、少なくともいくつかの現像液レジスト手段が含まれる。

## 【0218】

出願人は、'862発明がいかに作用するかといういかなる理論的説明によっても制限されることを望まないが、前駆体の最上部表面に現像液レジスト手段の少なくとも一部が存在することが重要な要因であると思われる。したがって、前駆体には、前記現像液レジスト手段をいくつか含む上部表面（これは現像の際に現像液によって適切に接触せられる）が含まれることが好ましい。

10

## 【0219】

こうした表面は、前記感熱性組成物をさらに含む層の構成成分であってもよい。この場合は、該前駆体は、前記感熱性組成物及び前記現像液レジスト手段を含む混合物を使用して調製可能である。ある段階で、現像液レジスト手段の少なくとも一部が感熱性組成物から分離し、表面に移動すると思われる。したがって、現像液の攻撃への抵抗は、本発明の前駆体の表面において、特に明示されるようである。動的接触角（Dynamic contact angle）の研究（Cahn Angle Analyzerを使用）では、ここに記載した前駆体の表面での著しい効果を明らかに示している。例えば、典型的なポジ型平版印刷前駆体は、水中での前進及び退行接触角（advancing and receding contact angle）が、それぞれ約95°と48°であるが、感熱性組成物及び、例えばフェニルメチルポリシロキサン等の現像液レジスト手段を含む前駆体（基板に混合物として塗布）は、水中での前進及び退行接触角が、それぞれ約95°と67°である。同様のフェニルメチルポリシロキサン単独の表面が同様の基板に塗布された表面は、水中での前進及び退行接触角が、それぞれ約95°と67°である。したがって、該前駆体の表面は単一成分としてポリシロキサンでコーティングされたものと同様の性質のものである。

20

## 【0220】

現像液レジスト手段が、感熱性組成物と共に単一の層として供される場合及び/または別々の層として供される場合、前記単一層及び別々の層中の（A）、（B）または（C）群から選択される化合物の量の合計は、少なくとも0.3wt%、好適には少なくとも1wt%、好ましくは少なくとも1.5wt%、さらに好ましくは2wt%、特に、少なくとも3wt%である。この量の合計は、10wt%以下、好適には8wt%以下、好ましくは7wt%以下、さらに好ましくは6wt%以下であるとよい。

30

## 【0221】

'862発明の感熱性組成物は、好ましくは適当な放射による該組成物の局所的な加熱によって、露光部の水性現像液溶解度の増大が引き起こされるという点で、感熱性である。

## 【0222】

前記現像液レジスト手段は、好ましくは非放射感受性である。特に、前記現像液レジスト手段は、熱及び/または光及び/またはUVに対して感受性でないことが好ましい。

## 【0223】

'862発明の第二の態様によれば、熱式造影によってレジストパターンを調製するための前駆体が供され、該前駆体には、以下のもの：

40

感熱性組成物、その水性現像液への溶解度が、加熱部分で増大するようなものであって、水性現像液可溶性ポリマー物質（これまで“活性ポリマー”と呼称）及び該ポリマー物質の水性現像液溶解度を減少させる化合物（これまで“可逆不溶化合物”と呼称）を含む組成物；及び

界面活性剤；

が含まれ、ここで、該組成物の水性現像液溶解度は加熱に際して増大し、該組成物の水性現像液溶解度は、偶発的なUV光によっては増大しない。

## 【0224】

'862発明の“感熱性組成物”は、上述の多様な感熱性組成物のあらゆるものであって

50

よく、本発明はこれに応用可能である。この ' 8 6 2 発明には、前述の熱式組成物のどのような成分としてでも、前記現像液レジスト手段の挿入物を含む。これらの発明に関して記載された上述の簡単な試験方法は、' 8 6 2 発明の組成物がおそらくは印刷版コーティングとして好適であることを決定するために使用可能である。

【 0 2 2 5 】

ここに、発明者による“画像形成”と題する発明者による同日出願の全般的な説明を終了するが、これは本発明を応用可能なものである。

【 0 2 2 6 】

本発明の第二の態様により、前述の方法によって製造される印刷版前駆体が供される。コーティングには、熱によってパターン状に露光されるフェノール樹脂組成物が含まれることが好ましい。多数の例を上記した。

10

【 0 2 2 7 】

本発明の第三の態様により、第二の態様の印刷版前駆体から印刷版を製造する方法が供され、これは、該組成物の選択部分を露光させて現像液可溶性とし、次いで現像液中での現像により前記選択部分を除去する露光段階を含む。露光は、該選択部分の加熱を伴うことが好ましい。選択部分の加熱は、様々な組成物に対して、上述の様々な適用可能な方法によって行うことができる。

【 0 2 2 8 】

本発明の第四の態様により、第三の発明の方法によって製造される印刷版が供される。

【 0 2 2 9 】

以下の実施例は、上述の本発明の様々な態様を特に詳細に説明する。

20

【 0 2 3 0 】

【実施例】

( 出発物質 )

以下、下記のことをこのように示す。

樹脂 A : L B 6 5 6 4 - 1 : 1 フェノールノクレゾール ノボラック樹脂、Bakelite, UK 社により提供。

樹脂 B : L B 7 4 4 - クレゾール ノボラック樹脂、Bakelite社提供。

樹脂 C : L B 6 5 6 4 下記の通り、p-トルエンスルホニルクロライドとの単純な反応によって変性されてなるフェノール樹脂。

30

【 0 2 3 1 】

1 . L B 6 5 6 4 ( 2 5 . 0 g ) 樹脂 ( 樹脂 A ) を 2 -メトキシエタノール 6 1 . 8 g 中に溶解させた。

2 . 5 0 0 ml の三口丸底フラスコをホットプレートノスターラー上においた水浴中に浸した。フラスコに、スターラーグランド、攪拌ロッド及び温度計を取り付けた。

3 . フラスコ中に樹脂溶液を入れ、高速の攪拌を開始した。

4 . 蒸留水 2 5 . 6 g を、沈殿を最小に保ちつつ、ゆっくりと、滴々と添加した。

5 . フラスコに炭酸水素ナトリウム ( 4 . 3 g ) を添加した。固体全量は溶解しなかった。

6 . 激しく攪拌しつつ酸塩化物 ( 1 . 1 8 g ) をゆっくりと添加した。

40

7 . 反応混合物を攪拌しつつ、6 時間に渡って 4 0 に加温した。

8 . 6 時間後、フラスコを水浴から取り除き、放冷した ( 約 3 0 分間 ) 。

9 . 1 . 1 8 s.g. 塩酸 8 . 6 g を蒸留水 3 5 4 g に添加することによって希釈溶液を調製した。

1 0 . エステル化樹脂を、攪拌と共に希酸中にゆっくりと滴下した。

1 1 . 蒸留水中に再懸濁させることにより、可能ならば沈殿物を少なくとも 3 回、濾液の pH が 6 . 0 となるまで濾過及び洗浄した。

1 2 . 沈殿物を 4 0 の真空オープン中で乾燥させた。7 5 % の収率であった。同定は IR スペクトルによって確認した。

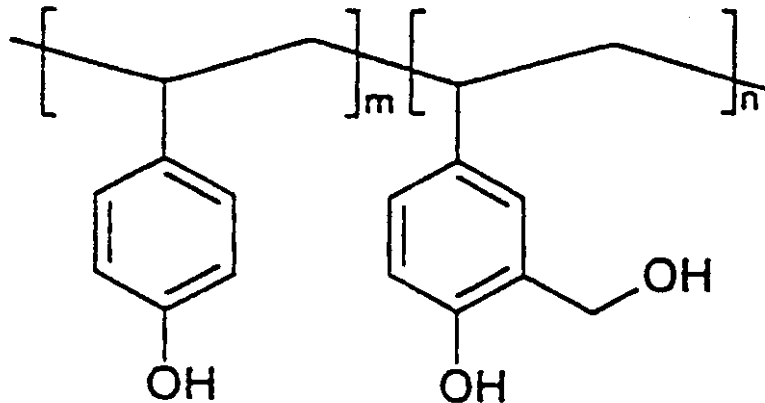
【 0 2 3 2 】

50

樹脂 D : メチロールポリビニルフェノール、下記の構造を有すると考えられる。

【 0 2 3 3 】

【 化 2 4 】



10

$$m : n = 77 : 23$$

20

【 0 2 3 4 】

樹脂 E : U r a v a r F N 6、アルキルフェノール性レゾール樹脂、DSM Resins UK, South Wirral, UKにより提供。

樹脂 F : L G 7 2 4、フェノールノボラック樹脂、Bakelite, UK提供。

樹脂 G : L B 6 5 6 4 下記の通り、2 1 4 - N Q Dクロライドとの単純な反応によって変性されてなるフェノール樹脂。

【 0 2 3 5 】

1 . L B 6 5 6 4 ( 2 5 . 0 g ) 樹脂 ( 樹脂 A ) を 2 - メトキシエタノール 6 1 . 8 g 中に溶解させた。

2 . 5 0 0 ml の三口丸底フラスコをホットプレート/スターラー上においた水浴中に浸した。フラスコに、スターラーグランド、攪拌ロッド及び温度計を取り付けた。

3 . フラスコ中に樹脂溶液を入れ、高速の攪拌を開始した。

4 . 蒸留水 2 5 . 6 g を、沈殿を最小に保ちつつ、ゆっくりと、滴々と添加した。

5 . フラスコに炭酸水素ナトリウム ( 4 . 3 g ) を添加した。固体全量は溶解しなかった。

。

6 . 激しく攪拌しつつ酸塩化物 ( 4 . 5 g ) をゆっくりと添加した。

7 . 反応混合物を攪拌しつつ、6 時間に渡って 4 0 ° に加温した。

8 . 6 時間後、フラスコを水浴から取り除き、放冷した ( 約 3 0 分間 ) 。

9 . 1 . 1 8 s.g. 塩酸 8 . 6 g を蒸留水 3 5 4 g に添加することによって希釈溶液を調製した。

1 0 . エステル化樹脂を、攪拌と共に希酸中にゆっくりと滴下した。

1 1 . 蒸留水中に再懸濁させることにより、可能ならば沈殿物を少なくとも 3 回、濾液の pH が 6 . 0 となるまで濾過及び洗浄した。

1 2 . 沈殿物を 4 0 ° の真空オーブン中で乾燥させた。7 5 % の収率であった。同定は IR スペクトルによって確認した。

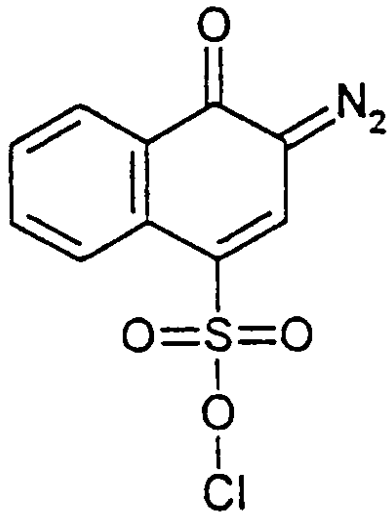
( 2 1 4 - N Q D クロライド - 下式の化合物、A. H. Marks, Bradford, UK により提供 )

【 0 2 3 6 】

【 化 2 5 】

30

40



10

【0237】

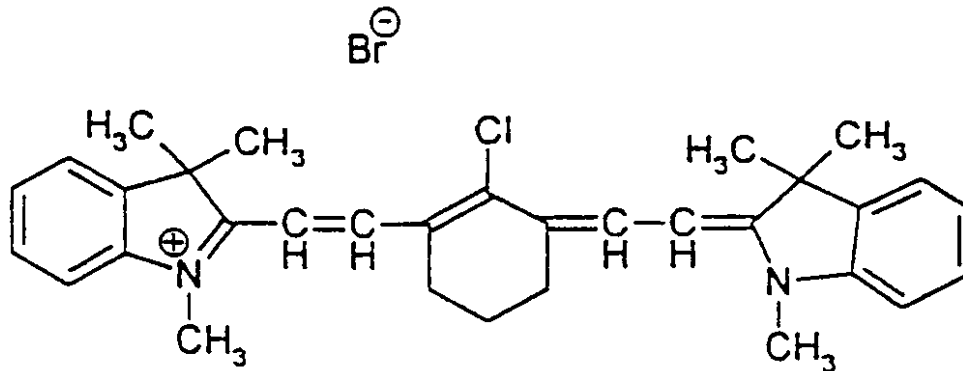
樹脂H：Durite PD-494A、クレジル性樹脂、Borden, Columbus, Ohio, USAにより提供。

染料A - KF654B PINA、Riedel de Haan UK, Middlesex, UKにより提供され、下記の構造を有すると考えられる。

20

【0238】

【化26】



30

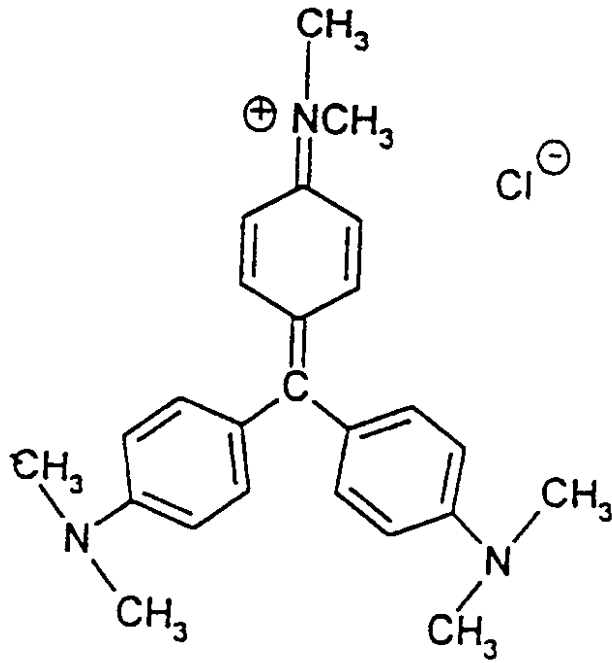
【0239】

染料B - クリスタルヴァイオレット (ベーシックヴァイオレット3、C.I. 42555、Gentian Violet)、Aldrich Chemical Company, Dorset, UKにより提供され、下記の構造を有すると考えられる。

【0240】

【化27】

40



10

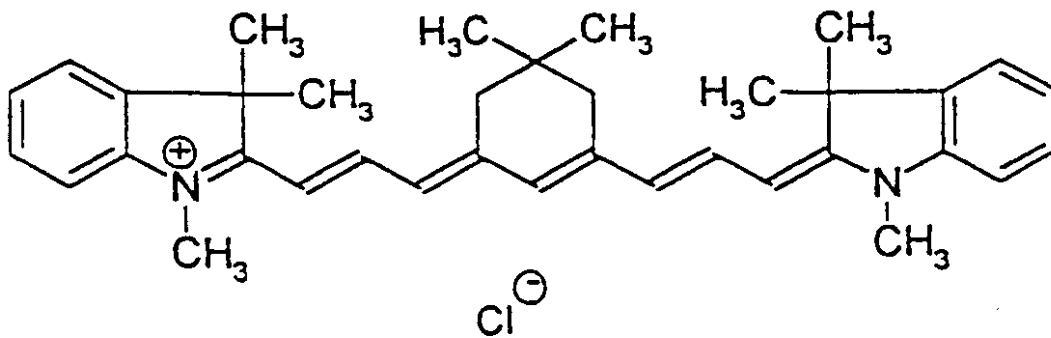
【0241】

染料C - I - 1 - 6 2 L、H. W. Sands of Jupiter, Florida, USAにより提供され、下記の構造を有すると考えられる。

【0242】

【化28】

20



30

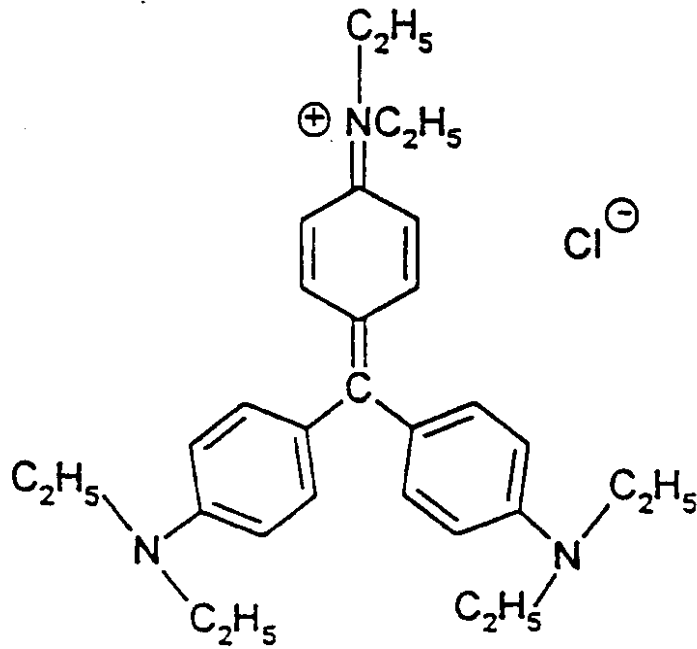
【0243】

染料D - エチルヴァイオレット (ベーシックヴァイオレット4、C . I . 4 2 6 0 0 )、Aldrich Chemical Company, Dorset, UKにより提供され、下記の構造を有する。

【0244】

【化29】

40



10

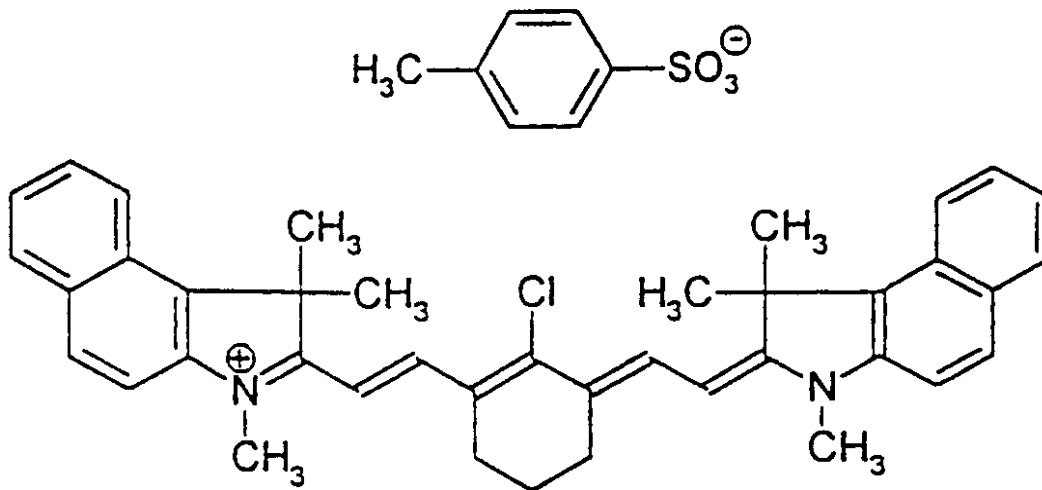
【 0 2 4 5 】

20

染料 E - S D B 7 0 4 7、下記の構造を有し、H. W. Sands, Jupiter, Florida, USAにより提供。

【 0 2 4 6 】

【 化 3 0 】



30

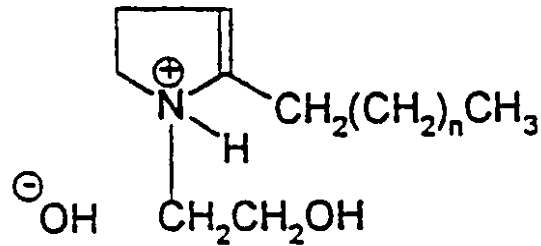
【 0 2 4 7 】

40

Monazoline C - コキルイミダゾリン (cocyl imidazoline)、Mona Industries Inc, New Jersey, USAにより提供され、下記の構造を有すると考えられる。

【 0 2 4 8 】

【 化 3 1 】



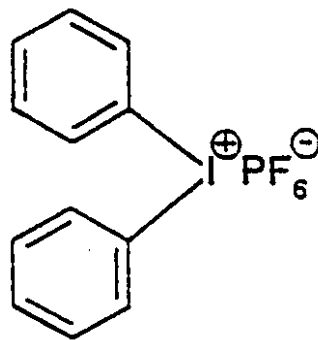
【 0 2 4 9 】

10

酸生成剤 A - ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、Avocado Research Chemicals Ltd, Heysham, Lancashire, UKにより提供。

【 0 2 5 0 】

【 化 3 2 】



20

【 0 2 5 1 】

Silikophen P 50 X - フェニルメチルシロキサン、Tego Chemie Service GmbH of Essen, Germanyにより提供。

カーボンブラック F W 2 - チャネルタイプカーボンブラック、Degussa, of Macclesfield, UKにより提供。

30

プルシアンブルー - フェリックスフェロシアニド、CI pigment Blue 27、Aldrichにより提供。

現像液 A - メタケイ酸ナトリウム五水和物の 1 4 wt % 水溶液。

現像液 B - メタケイ酸ナトリウム五水和物の 7 wt % 水溶液。

基板 A - 電解研磨し、陽極化し、無機リン酸の水性溶液を用いて陽極化後処理を施した 0.3 mm のシート状アルミニウム

【 0 2 5 2 】

(露光試験方法)

以下の実施例 1 から 1 1 に従って製造した印刷版前駆体を、市販の画像セッター、Creo Products Inc. of, Canadaにより提供される、Procomm Plus softwareを使用し、波長 8 3 0 nmにて上限 8 Wの電力で作動するTrendsetter 3244で造影させた。

40

【 0 2 5 3 】

下記の実施例 1 2 から 1 4 については、造影しようとするコーティングされた基板を直径 1 0 2 mmの円に切り取り、毎分 2 5 0 0 回転の一定速度で回転可能なディスク上においた。回転ディスクの隣のトランスレートテーブルは、レーザー光源を保持し、コーティングされたした基板にレーザー光が垂直に当たるようにする一方で、回転ディスクに対して直線状となるように、トランスレートテーブルはレーザー光を放射状に動かした。露光した画像は渦巻き状であり、これにより、渦巻きの中心の画像はレーザーの走査速度が遅いこと及び露光時間の長いことが表わされ、渦巻きの外端部は走査速度が速く、露光時間の短いことが表わされた。

50

## 【 0 2 5 4 】

使用したレーザーは、10ミクロンの点に焦点を絞った単一モードで波長830nmの200mWレーザーダイオードである。レーザー出力の供給は、安定化された一定の電流源であった。

## 【 0 2 5 5 】

(実施例1)

下記に記載の実施例1のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール/キシレン98:2(w:w)中の溶液として調製した。コーティング溶液を、巻線バーを用いて基板Aにコーティングした。該溶液の濃度は、Werner Mathis AG, Germanyにより提供されるMathis labdryer oven中、100にて3分間の乾燥を経た後、コーティング重量が2.5 $\text{gm}^{-2}$ の特定の乾燥フィルム組成物を供するように選択した。

10

## 【 0 2 5 6 】

【表1】

実施例1	
成分	重量部
樹脂 A	70
樹脂 B	20
染料 A	2
染料 B	2
Silikophen P50X	6

20

## 【 0 2 5 7 】

個々の平版サンプルを間紙(ポリエチレン被覆紙、NO.22、6 $\text{gm}^{-2}$ 、Samuel Grant, UKにより提供)で覆い、紙(Samuel Grant, U.K.により提供される無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、90 $\text{gm}^{-2}$ 、低密度のマットな黒色ポリエチレン20 $\text{gm}^{-2}$ でコーティングされたもの)で包み、Sanyo Gallenkamp plc of Leicester, U.K.により提供されるファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中、50にて、それぞれ0、2、3、5及び12日間おいた。

30

## 【 0 2 5 8 】

得られた熱処理平版を、Creo Trendsetterを7ワットで用い、50%の網目スクリーン画像で、造影エネルギー密度120、140、160、180、200及び220 $\text{mJcm}^{-2}$ にて造影した。該平版は、現像液Aを収容してなるHorsell Mercury Mark V平版処理装置を使用して22にて現像した。処理速度は1000mm/分にセットした。最後に、得られた画像を目視によって評価し、50%造影した平版の製造に要したエネルギーを記録した( $\text{mJcm}^{-2}$ )。

40

## 【 0 2 5 9 】

【表2】

	50°Cのオープン内に 平版を置いた日数				
	0	2	3	5	12
50%の造影に 要する エネルギー(mJcm <sup>-2</sup> )	塗膜 保持 されず	140- 160	160- 180	160- 180	160- 180

10

## 【0260】

(実施例2)

下記に記載の実施例2用のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール/キシレン98:2(w:w)中の溶液として調製した。該製剤を、実施例1に記載の通り、基板Aにコーティングし、Mathis labdryer oven中、130にて80秒間の乾燥を経た後、コーティング重量が2.0 gm<sup>-2</sup>の特定の乾燥フィルム組成物を得た。

## 【0261】

【表3】

実施例2	
成分	重量部
樹脂 A	90
染料 A	4
樹脂 B	3
Silikophen P50X	3

20

## 【0262】

個々の平版サンプルを紙(無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、90 gm<sup>-2</sup>、低密度のマットな黒色ポリエチレン20 gm<sup>-2</sup>でコーティングされたもの)で包み、下記の条件でファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中においた。

## 【0263】

【表4】

30

温度(°C)	時間
50	1, 20, 28, 48 時間
85	0.25, 0.5, 1, 2, 24, 48 時間
110	0.25, 0.5, 0.75, 25, 48 時間
140	2, 4, 6, 8, 10, 12, 300, 600分

10

## 【 0 2 6 4 】

得られた熱処理平版を、前記の通りCreo Trendsetterを8ワットで用いて、50%の網目スクリーン画像で、造影エネルギー密度 $200\text{ mJcm}^{-2}$ にて造影した。該平版は、現像液Aを収容してなるHorsell Mercury Mark V平版処理装置を使用して22にて現像した。処理速度は700mm/分にセットした。最後に、得られた画像をTobias Associates Inc. of Ivyland, Pennsylvania, U. S. A.により提供されるTobias plate check densitomerを

20

## 【 0 2 6 5 】

## 【表5】

実施例2についてのデジタメータの表示

熱処理の時間 (時間)		0.03	0.07	0.1	0.13	0.17	0.2	0.3	0.5	0.8	1	2	5	10	20	24	28	48
50°C											45%				48%		57%	54%
85°C								43%	46%		47%	50%				52%		55%
110°C								36%	42%	43%						80%		85%
140°C		36%	52%	65%	70%	71%	78%						100%	100%				

10

20

30

## 【0266】

(実施例3)

下記に記載の実施例1のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール/キシレン98:2(w:w)中の溶液として調製した。該製剤を、反転ローラーで基板Aにコーティングした。該溶液の濃度は、空気浮選オープン(air flotation oven)中、140にて30秒間の乾燥を経た後、コーティング重量が $2.5 \text{ gm}^{-2}$ の特定の乾燥フィルム組成物を供するように選択した。

40

## 【0267】

平版を個別に、紙(Samuel Grant, U.K.により提供される無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90 \text{ gm}^{-2}$ 、低密度のマットな黒色ポリエチレン $20 \text{ gm}^{-2}$ でコーティングされたもの)で包み、ファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中、50にて、それぞれ0、17、24及び70時間おいた。得られた熱処理平版を、Creo Trendsetterを8ワットで

50

用い、50%の網目スクリーン画像で、造影エネルギー密度 $180\text{mJcm}^{-2}$ にて造影した。該平版は、現像液Aを収容してなるHorsell Mercury Mark V平版処理装置を使用して22にて現像した。処理速度は1000mm/分にセットした。最後に、得られた画像をTobias plate check densitometerを使用して読みとった。

Creo Trendsetterによって露光された50%網目スクリーン画像のデンストメータの表示を以下の表に示した。

【0268】

【表6】

	オープン内に 平版をおいた時間			
	0	17	24	70
デンストメータ の表示	0%	47%	52%	52%

10

【0269】

(実施例4)

この実施例では、コーティング及び熱処理のいずれの段階でも、実験用ではなく工場用の装置を用いた。

【0270】

下記に記載の実施例1のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール/キシレン98:2(w:w)中の溶液として調製した。該製剤を、反転ローラーで基板Aにコーティングした。該溶液の濃度は、hot air displacement oven中、110にて75秒間の乾燥を経た後、コーティング重量が $2.5\text{gm}^{-2}$ の特定の乾燥フィルム組成物を得た。

【0271】

平版を、hot air displacement oven中、50にて、49.5時間おいた。得られた熱処理平版を、前記の通りCreo Trendsetterを8ワットで用い、50%の網目スクリーン画像で、造影エネルギー密度120、140、160、180、200及び $220\text{mJcm}^{-2}$ にて造影した。該平版は、現像液Aを収容してなるHorsell Mercury Mark V平版処理装置を使用して22にて現像した。処理速度は1000mm/分にセットした。

【0272】

最後に、得られた画像を目視によって評価し、50%造影した平版の製造に要したエネルギーが $180\text{mJcm}^{-2}$ であったことを記録した。

【0273】

(実施例5-8)

下記に記載のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール/キシレン98:2(w:w)中の溶液として調製した。該製剤を、実施例1に記載の通り基板Aにコーティングし、Mathis labdryer oven中、100にて3分間の乾燥を経た後、コーティング重量が $2.0\text{gm}^{-2}$ の特定の乾燥フィルム組成物を得た。

【0274】

【表7】

20

30

40

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
樹脂 A	93.5	92.5	91	92
Monazoline C	1	1	2.5	0
染料 C	2	3	3	4
染料 D	0.5	0.5	0.5	1
Silikophen P50X	3	3	3	3

10

20

30

## 【0275】

平版を個別に間紙（ポリエチレン被覆紙、 $6 \text{ gm}^{-2}$ ）で覆い、紙（無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90 \text{ gm}^{-2}$ 、低密度のマットな黒色ポリエチレン  $20 \text{ gm}^{-2}$  でコーティングされたもの）で包み、下記の条件にてファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中においた。

40

## 【0276】

## 【表8】

温度 (°C)	静置時間 (日数)
50	0, 2, 5

## 【0277】

得られた熱処理平版を、Creo Trendsetterを8ワットで用い、50%の網目スクリーン画像で、前記の通り造影エネルギー密度 $500\text{ mJcm}^{-2}$ にて造影した。該平版は、現像液Aを収容してなるHorsell Mercury Mark V平版処理装置を使用して22にて現像した。処理速度は700mm/分にセットした。最後に、得られた画像をTobias plate check densitometerを使用して読みとった。

10

Creo Trendsetterによって露光された50%網目スクリーン画像のデンストメータの表示を以下の表に示した。

## 【0278】

## 【表9】

	平版を50°Cのオープン内 においた時間数		
	0	2	5
実施例			
5	0	52	51
6	18	52	51
7	42	57	56
8	14	50	50

20

30

## 【0279】

## (実施例9)

実施例1と同様のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール/キシレン98:2(w:w)中の溶液として調製した。該製剤を、実施例1に記載のように基板Aにコーティングし、Mathis labdryer oven中、130にて80秒間の乾燥を経た後、コーティング重量が $2.0\text{ gm}^{-2}$ の特定の乾燥フィルム組成物を得た。

40

## 【0280】

平版サンプルは、下記のいずれかとした。

1. 間紙(ポリエチレン被覆紙、 $6\text{ gm}^{-2}$ )で覆い、紙(無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90\text{ gm}^{-2}$ 、低密度のマットな黒色ポリエチレン $20\text{ gm}^{-2}$ でコーティングされたもの)で13の平版束として包んだ。

2. 間紙で覆いはせず、紙(無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90\text{ gm}^{-2}$ 、低密度のマットな黒色ポリエチレン $20\text{ gm}^{-2}$ でコーティングされたもの)で13の平版束として包んだ。

。

## 【0281】

50

その後、ファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中、50にて、様々な期間（0から80時間）おいた。得られた熱処理平版を、前記の通りCreo Trendsetterを用い、50%の網目スクリーン画像で、造影エネルギー密度200mJcm<sup>-2</sup>にて造影した。該平版は、現像液Aを収容してなるHorsell Mercury Mark V平版処理装置を使用して22にて現像した。処理速度は700mm/分にセットした。最後に、得られた画像をTobias plate check densitomerを使用して読みとり、以下の表に示した。

【0282】

【表10】

実施例9についてのデンストメータの表示

		熱処理時間 (時)												
	4	6	9	18	24	28	32	45	48	50	52	57	60	75
not interleaved	20%	32%	47%	47%	47%	47%		49%					50%	50%
interleaved		34%	42%		48%		50%		50%	50%	50%	51%		51%

10

20

30

40

【0283】

(実施例10)

下記のコーティング製剤を、実施例1と同様に1-メトキシプロパン-2-オール/キシレン98:2(w:w)中の溶液として調製した。該製剤を、実施例1に記載のように基板Aにコーティングし、Mathis labdryer oven中、100にて3分間の乾燥を経た後、コーティング重量が2.0gm<sup>-2</sup>の特定の乾燥フィルム組成物を得た。

【0284】

【表11】

50

実施例10	
成分	重量部
樹脂 C	96
染料 A	2
染料 B	2

10

## 【0285】

個々の平版サンプルを、間紙（ポリエチレン被覆紙、 $6\text{ gm}^{-2}$ ）で覆い、紙（無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90\text{ gm}^{-2}$ 、低密度のマットな黒色ポリエチレン $20\text{ gm}^{-2}$ でコーティングされたもの）で包み、ファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中、様々な期間（0から17日間）に渡って様々な温度（室温から $50^\circ\text{C}$ ）下においた。得られた熱処理平版を、前記の通りCreo Trendsetterを用い、50%の網目スクリーン画像で、造影エネルギー密度 $200\text{ mJcm}^{-2}$ にて造影した。該平版は、現像液Aを収容してなるHorsell Mercury Mark V平版処理装置を使用して22にて現像した。処理速度は500及び1500

20

mm/分にセットした。最後に、得られた画像をTobias plate check densitomerを使用して読みとり、以下の表に示した。

## 【0286】

## 【表12】

平版の $40^\circ\text{C}$ での熱処理の結果

		平版をオープン内においた日数				
		0	4	6	8	10
処理速度 (mm/分)	500	0%	51%	52%	64%	65%
	1500	0%	71%	73%	72%	67%

30

## 【0287】

## 【表13】

### 平版の50℃での熱処理の結果

		平版をオープン内においた日数				
		0	1	2	3	10
処理速度 (mm/分)	500	0%	53%	47%	47%	68%
	1500	0%	72%	70%	67%	83%

10

【0288】

【表14】

### 平版の室温での処理の結果

		平版をオープン内においた日数			
		0	5	12	17
処理速度 (mm/分)	500	0%	10%	22%	41%
	1500	0%	18%	47%	60%

20

【0289】

実施例10では、樹脂Cを含む組成物についての予備試験の結果が示され、熱処理条件が最適とは程遠いことに注目すべきである。しかしながら、この結果によれば、優れた安定性を得るためには室温よりも高い温度が必要であり、少なくとも40の温度にて1から6日間の熱処理によれば、適切な安定性の組成物が得られると思われる。

30

【0290】

(実施例11)

実施例11のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール中で、併せてボールミルに24時間かけた。該コーティング製剤を、巻線バーを用いて基板Aにコーティングした。該溶液の濃度は、Mathis labdryer oven中、100にて3分間の乾燥を経た後、コーティング重量が $2.5 \text{ gm}^{-2}$ の特定の乾燥フィルム組成物を供するように選択した。

【0291】

【表15】

40

実施例11	
成分	重量部
FW2	12
樹脂B	88

【0292】

個々の平版サンプルを、紙(無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90 \text{ gm}^{-2}$ 、低密度のマッ

50

トな黒色ポリエチレン  $20 \text{ gm}^{-2}$  でコーティングされたもの) で包み、1) 室温にて、0、1、2 及び 4 日間貯蔵した

または、

2) ファン付きでサイズ 2 の Gallenkamp hotbox oven 中に、55 °C にて 0、1、2 及び 4 日間おいた。

【0293】

得られた熱処理平版を、前記の通り Creo Trendsetter を 7 ワットで用い、50% の網目スクリーン画像で、造影エネルギー密度 150、200、250 及び  $300 \text{ mJcm}^{-2}$  にて造影した。該平版は、現像液 A を収容してなる Horsell Mercury Mark V 平版処理装置を使用して 22 °C にて現像した。処理速度は  $750 \text{ mm/分}$  にセットした。最後に、得られた画像を目視で評価し、50% 造影を選ぶのに要したエネルギーを記録した。

10

【0294】

【表16】

造影エネルギー密度 (mJcm <sup>-2</sup> )												
	150			200			250			300		
	0	1	2	4	0	1	2	4	0	1	2	4
平版の静置 期間(日)	0	1	2	4	0	1	2	4	0	1	2	4
オープン内 おいた平版	5%	33%	35%	47%	0%	27%	30%	44%	0%	26%	32%	40%
室温においた 平版	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

10

20

30

【0295】

(実施例12から14)

コーティング剤を、実施例1に記載の通り、実施例12及び13については1-メトキシプロパン-2-オール/ジメチルホルムアミド50:50(w:w)中の溶液として、実施例14については1-メトキシプロパン-2-オール中の溶液として調製した。該剤を、前記の通り基板Aにコーティングし、Mathis labdryer oven中、130にて80秒間の乾燥を経た後、実施例12及び13についてはコーティング重量が1.2 gm<sup>-2</sup>の、実施例14についてはコーティング重量が2.5 gm<sup>-2</sup>の特定の乾燥フィルム組成物を得た。

40

【0296】

【表17】

成分	実施例		
	12	13	14
	重量部		
樹脂 A	42	42	
樹脂 B	42		
酸発生剤 A	12	12	
染料 E	4	4	
樹脂 E		42	
樹脂 F			20
染料 A			2
染料 B			2
樹脂 G			76

10

20

## 【0297】

個々の平版サンプルを、間紙（ポリエチレン被覆紙、 $6\text{ gm}^{-2}$ ）で覆い、紙（無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90\text{ gm}^{-2}$ 、低密度のマットな黒色ポリエチレン $20\text{ gm}^{-2}$ でコーティングされたもの）で包み、

1) ファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中に、 $50^\circ\text{C}$ にて2日間おいたまたは、

2) 室温にて、2日間貯蔵した。

## 【0298】

該平版を、前記の通り回転ディスク装置を用いて造影した。露光した平版は、実施例13については現像液Aに $20^\circ\text{C}$ にて含浸させ、実施例12及び14については現像液Bに $20^\circ\text{C}$ にて含浸させることにより現像し、これによって造影コーティング部が除去されて渦巻き状画像が残った。 $120\text{ mJcm}^{-2}$ の造影エネルギー密度を有する画像を得るのに必要な含浸時間は、下記の表の第一列に記載した。

30

## 【0299】

さらに、実施例12の平版サンプルについて、現像液Bに $20^\circ\text{C}$ にて適当な時間含浸させることによって現像能（developability）を試験し、実施例13及び14の平版サンプルについて、現像液Aに $35^\circ\text{C}$ にて適当な時間含浸させることによって現像能を試験した。下記の表の第二列には、該組成物についてのこれらの簡単な現像能試験の結果をまとめた。

40

## 【0300】

## 【表18】

		要した含浸 時間 (秒)	塗膜の完全除去に 要する時間 (秒)
実施例12	オープン内 おいたサンプル	60	35
	室温においた サンプル	30	3
実施例13	オープン内 おいたサンプル	120	120
	室温においた サンプル	60	90
実施例14	オープン内 おいたサンプル	40	45
	室温においた サンプル	30	15

10

20

## 【0301】

実施例15については、プルシアンブルー及び樹脂B(1:4、w:wの比率にて)を共にボールミルに4日間かけ、分散ミルベースを、1-メトキシ-2-プロピルアセタート中に30%の固形分含量及び粒ゲージに決定される10ミクロン未満の粒子径を有するものとした。

## 【0302】

実施例16については、プルシアンブルー及び樹脂Hを上記の通りボールミルにかけた。実施例17については、カーボンブラックFW2及び樹脂Bを上記の通りボールミルにかけた。

30

## 【0303】

実施例15-17のコーティング製剤を、1-メトキシプロパン-2-オール:1-メトキシ-2-プロピルアセタート(50:50 w:w)中の溶液として調製した。

コーティング溶液を、巻線バーを用いて基板Aにコーティングした。該溶液の濃度は、Mathis labdryer oven中、110にて90秒間の乾燥を経た後、コーティング重量が $2.5 \text{ gm}^{-2}$ の特定の乾燥フィルム組成物を供するように選択した。

## 【0304】

## 【表19】

	実施例		
	15	16	17
成分			
樹脂 A	48		
樹脂 B	40		88
樹脂 C		88	
紺青	12	12	
カーボンブラック FW2			12

10

## 【0305】

個々の平版サンプルを間紙（ポリエチレン被覆紙、NO. 22、 $6\text{ gm}^{-2}$ 、Samuel Grant, UKにより提供）で覆い、低密度のマットな黒色ポリエチレン（ $20\text{ gm}^{-2}$ 、Samuel Grant, UKにより提供）でコーティングされた紙（無漂白、光滑剤無しのクラフト紙、 $90\text{ gm}^{-2}$ ）で包み、Sanyo Gallenkamp plc of Leicester, U.K.により提供されるファン付きでサイズ2のGallenkamp hotbox oven中、55にて4日間おいた。

20

## 【0306】

平版サンプルを、Trendsetter 3244にて、内部試験パターンを用い、プロット0（50%網目スクリーン）で、10W、 $200\text{ mJcm}^{-2}$ 、127rpmにて造影した。

## 【0307】

露光サンプルを、現像液Bに、21にて、下記の通り適当な時間含浸させることによって処理した。他のサンプルは、現像液Aを収容してなり、平版速度が1500mm/分であるHorsell Mercury Mark V処理装置を使用して22.5にて現像した。画像（50%網点で表示）を、Tobias Associates Inc. of Ivyland, Pennsylvania, U. S. A.により提供されるTobias plate check densitometerを使用して測定した。

30

## 【0308】

## 【表20】

	含浸による現象		Mercury Mark Vを用いた現象
	時間/(秒)	網点50% で表示	網点50% で表示
実施例			
15	15	52%	47%
16	30	46%	67%
17	15	47%	52%

40

## 【0309】

50

明細書中、様々な箇所、出願人はUV、赤外及び可視光に言及した。当業者であれば、これらの光の典型的な波長範囲は認識しているであろう。しかしながら、あらゆる疑義を回避するため、UV光は典型的には約450nmを越えない波長を有する(450nmを越えると弱いことを意味する)。可視光は約400nmから700nmの波長を有する。赤外光は、典型的には600nmを越える波長範囲を有し、UV光と可視光、及び赤外光と可視光との境界は、鮮明ではない。

【0310】

読者の関心は、本出願に関して本明細書と同時に出願された、もしくはより以前に出願され、本明細書と共に総覧に供されている全ての論文及び文献に向けられるが、こうした論文及び文献の全ての内容をここに参照のために取り込むものとする。

10

【0311】

本明細書(あらゆる従属クレーム、要約及び図面を含む)に開示された全ての特徴、及び/または開示されたあらゆる方法または行程の全ての段階は、こうした特徴及び/または段階の少なくともいくつかが相互に排他的である組み合わせ以外は、あらゆる組み合わせで組み合わせ可能である。

【0312】

本明細書(あらゆる従属クレーム、要約及び図面を含む)に開示された各特徴は、否定的な記載のない限り、同一、等価または類似の目的のための代替的な機構と置き換え可能である。したがって、否定的な記載のない限り、開示された各特徴は、一連の等価または類似の特徴に属する一例に過ぎない。

20

【0313】

以下、本発明の好ましい態様を列挙する。

(1) 基板上的コーティングを備え、該コーティングがフェノール樹脂を含むポジ型組成物を含む印刷版前駆体の製造方法であって、溶媒中の組成物の基板への塗布、該組成物の乾燥、及びこうしてコーティングされた基板の熱処理を含む製造方法。

(2) 熱処理が、40から90の温度で行われる(1)に記載の方法。

(3) 熱処理が、45から85で行われる(2)に記載の方法。

(4) 熱処理が、50から60で行われる(3)に記載の方法。

(5) 熱処理が、少なくとも4時間行われる(1)から(4)のいずれか一項に記載の方法。

30

(6) 熱処理が、少なくとも24時間行われる(1)から(5)のいずれか一項に記載の方法。

(7) 組成物の乾燥が、溶媒中の組成物を備えた基板を、熱処理のために選択した温度を超える温度の下に熱処理のために選択した期間よりも短期間おくことにより行われる(1)から(6)のいずれか一項に記載の方法。

(8) 組成物の乾燥が、溶媒中の組成物を備えた基板を、70を超える温度の下に少なくとも15秒の(但し該組成物に自己支持性を与えるに十分な)間、但し600秒未満の間おくことにより行われる(1)から(7)のいずれか一項に記載の方法。

(9) 熱処理が、前記の熱処理を施した組成物の感受性低下が一年に渡って15%を越えないものである(1)から(8)のいずれか一項に記載の方法。

40

(10) 前記低下が、10%を越えない(9)に記載の方法。

(11) 該組成物が、その現像液への溶解度が偶発的なUV光によって増大しないものである(1)から(10)のいずれか一項に記載の方法。

(12) 該組成物が、ジアジド部分を含まない(1)から(11)のいずれか一項に記載の方法。

(13) 前記組成物が、直接の熱によって、もしくはいずれの場合もコーティングによって熱に変換される荷電粒子放射または電磁気放射によって、パターン状に露光可能である(1)から(12)のいずれか一項に記載の方法。

(14) 該組成物が、完全にもしくは主に450nmを越える波長の光に対して感受性である(13)に記載の組成物。

50

(15) 該組成物が、完全にもしくは主に500nmを越える波長の光に対して感受性である(14)に記載の組成物。

(16) 該組成物が、完全にもしくは主に600から1400nmの範囲の電磁放射線に対して感受性である(15)に記載の組成物。

(17) レーザーによって供給される放射によりパターン状に露光可能である(13)から(16)のいずれか一項に記載の方法。

(18) 該コーティングが、放射にパターン状に露光させた際、前記放射を熱に変換するものである(13)から(17)のいずれか一項に記載の方法。

(19) 該組成物が、放射に画像状に露光させた際、前記組成物自体が前記放射を吸収し、前記放射を熱に変換する(13)から(17)のいずれか一項に記載の方法。

10

(20) 前記組成物が、前記放射を吸収し、これを熱に変換する放射吸収化合物を含む(19)に記載の方法。

(21) 前記コーティングが、前記組成物の下に付加的な層を備え、該付加的な層が前記放射を吸収し、これを熱に変換する放射吸収化合物を含む(18)に記載の方法。

(22) 放射吸収化合物が、顔料である(20)または(21)に記載の方法。

(23) 放射吸収化合物が、カーボンブラックである(20)から(22)のいずれか一項に記載の方法。

(24) 顔料が、有機顔料である(22)に記載の方法。

(25) 顔料が、フタロシアニン顔料である(24)に記載の方法。

(26) 顔料が、無機顔料である(22)に記載の方法。

20

(27) 顔料が、プルシアンブルー(藍色顔料)、ヘリオゲングリーン(Heliogen Green)またはニグロシンより選択される(26)に記載の方法。

(28) 放射吸収化合物が、下記の種類のうちの一つ、スクアリーリウム(squarylium)、メロシアニン(merocyanine)、シアニン、インドリジン、ピリリウム(pyrylium)または金属ジチオリンから選択される染料である(20)または(21)に記載の方法。

(29) 別個の放射吸収層が、染料もしくは顔料の薄層である(21)に記載の方法。

(30) 別個の放射吸収層が、金属もしくは金属酸化物の薄層である(21)に記載の方法。

(31) 組成物が、水性現像液に可溶なフェノール樹脂及び該フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物を含む(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法であって、該組成物の水性現像液溶解度が加熱に際して増大し、該組成物の水性現像液溶解度が偶発的なUV光によって増大しないことを特徴とする方法。

30

(32) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる前記化合物が、少なくとも一の四級化された窒素原子を含む化合物である(31)に記載の方法。

(33) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、少なくとも一の複素環に導入された窒素原子を含む化合物である(31)に記載の方法。

(34) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、キノリン及びトリアゾールから選択される(33)に記載の方法。

(35) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、少なくとも一の複素環に導入された四級化窒素原子を含む化合物である(31)に記載の方法。

40

(36) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、イミダゾリン化合物、キノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物及びピリジニウム化合物より選択される(35)に記載の方法。

(37) キノリニウム化合物がシアニン染料である(36)に記載の方法。

(38) ベンゾチアゾリウム化合物がシアニン染料である(36)に記載の方法。

(39) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、トリアリールメタン化合物である(31)に記載の方法。

(40) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、カルボニル官能基を含む(31)に記載の方法。

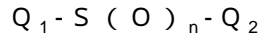
(41) フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、フラボン化合物よ

50

り選択される(40)に記載の方法。

(42)フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、フラボン、キサントン、ベンゾフェノン、N-(4-ブロムブチル)フタルイミド、2,3-ジフェニル-1-インデネオン及びフェナントレンキノンより選択される(40)に記載の方法。

(43)フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、一般式：



において、 $Q_1$ が任意に置換されたフェニルもしくはアルキル基を表し、 $n$ が0、1もしくは2を表し、 $Q_2$ がハロゲン原子もしくはアルコキシ基を表す化合物である(31)に記載の方法。

(44)フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、エチル-p-トルエンスルホナート及びp-トルエンスルホニルクロライドより選択される(31)に記載の方法。

10

(45)フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、アクリジンオレンジベース(CI溶媒オレンジ15)である(31)に記載の方法。

(46)フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、フェロセニウム化合物である(31)に記載の方法。

(47)フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させる化合物が、放射吸収化合物でもあり、前記放射を吸収し、熱に転化させることが可能な(20)に記載の方法。

(48)フェノール樹脂の水性現像液溶解度を低下させ、放射吸収化合物でもある化合物が、キノリニウム部分を含むシアニン染料である(47)に記載の方法。

20

(49)フェノール樹脂が官能基Qを有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qがナフトキノンジアジドもしくはベンゾキノンジアジド基を有しない(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

(50)フェノール樹脂が官能基Qを有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qがジアジド基を有しない(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

(51)フェノール樹脂が官能基Qを有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qが前記放射を受けた際に化学的に分解されない(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

30

(52)フェノール樹脂が官能基Qを有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qが酸基もしくは酸生成基を含まず、それぞれの場合において前記放射を受けた際に除去される不安定な保護基によって保護されてなる(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

(53)フェノール樹脂が官能基Qを有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、官能基Qがさらに前記放射の吸収に本質的には寄与しない(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

40

(54)フェノール樹脂が官能基Qを有し、このため官能化フェノール樹脂が放射の送達前には現像液不溶性であって、その後には現像液可溶性となる特性を有し、前記官能基Qと同一分子のもしくはポリマー物質の他の分子との間に水素結合が存在する(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

(55)官能基Qが、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アミド、モノアルキルアミド、ジアルキルアミド、クロロ、フルオロ、カルボニル、スルフィニルもしくはスルホニル部分を含む群から選択される(49)から(54)のいずれか一項に記載の方法。

(56)官能化フェノール樹脂が、式 $R-(Q)_n$ によって定義され、式中、Rがフェノール樹脂のポリマー鎖を表し、 $(Q)_n$ がこれに結合した官能基を表し、ここでQは式-T-

50

Zの基を表し、Tが同一分子もしくは隣接分子のポリマー鎖Rに水素結合する部分を表し、Zが同一分子もしくは隣接分子のポリマー鎖Rに任意に水素結合する別の部分を表す(49)から(55)のいずれか一項に記載の方法。

(57) Tが、カルボニル基、スルフィニル基もしくはスルホニル基を表す(56)に記載の方法。

(58) Tが、式-O-X(Z)-O-を表し、式中Xが結合部分を表し、Zが同一分子もしくは隣接分子のポリマー鎖Rに任意に水素結合する部分である(56)または(57)に記載の方法。

(59) Zが任意に置換されたアルキル、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、複素環、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基を表す(56), (57)もしくは(58)に記載の方法。

10

(60) Zが、任意に置換されたアリール基、任意に置換されたヘテロアリール基もしくは任意に置換されたアルキル基を表す(59)に記載の方法。

(61) 官能化フェノール樹脂中の官能基Qの、対応する非官能化フェノール樹脂中のヒドロキシ基に対する比率が、1:100から1:2の範囲である(56)から(60)のいずれか一項に記載の方法。

(62) 前記比率が、1:50から1:3の範囲である(61)に記載の方法。

(63) 前記比率が、1:20から1:6の範囲である(62)に記載の方法。

(64) フェノール樹脂が、一般式 $R(Q)_n$ の樹脂エステルであって、式中、Rがフェノール樹脂のポリマー鎖であり、Qが-O-T<sup>1</sup>-Zを表し、式中T<sup>1</sup>はカルボニル基、スルフィニル基もしくはスルホニル基、もしくは化学式-O-X(Z)-O-においてXが-P(O)-を表す基を表し；式中Zはアルキル、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、非芳香族複素環、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基であって、これらの各基は任意に置換され；ここでアリール及びヘテロアリール基の、及びアラルキルもしくはヘテロアラルキル基のアリール及びヘテロアリール部分の任意の置換基は、ハロ、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、チオール、アミノ、任意に置換されたモノ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、任意に置換されたジ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、アミド、任意に置換されたモノ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、任意に置換されたジ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、任意に置換されたC<sub>2-4</sub>アルケニル、任意に置換されたC<sub>1-4</sub>アルキル、任意に置換されたC<sub>1-4</sub>アルコキシ、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニルアミノ、-COOH、任意に置換された(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニル及び任意に置換された(C<sub>1-4</sub>アルコキシ)カルボニル基；及び式中、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル及び非芳香族複素環基の、及びアラルキル及びヘテロアラルキル基のアルキル部分の、及び前記アリールもしくはヘテロアリール部分を任意に置換するアルキル、アルコキシ、アルキルアミノ、アルキルアミド、アルキルカルボニル、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニルアミノ及びアルケニル部分の任意の置換基は、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボニル、ヒドロキシ、チオール、アミノ、モノ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、ジ-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ、アミド、モノ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、ジ-(C<sub>1-4</sub>アルキル)アミド、C<sub>1-4</sub>アルコキシ、-COOH、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニルアミノ、(C<sub>1-4</sub>アルキル)カルボニル及び(C<sub>1-4</sub>アルコキシ)カルボニル基から選択される(49)から(55)のいずれか一項に記載の方法。

20

30

40

(65) T<sup>1</sup>が、スルホニルもしくはカルボニル基を表し、Zがジアルキルアミノもしくはアルキル基で任意に置換されたフェニルもしくはナフチル基を表し；または、Zがエニル基もしくはC<sub>2-8</sub>アルキル基を表す(64)に記載の方法。

(66) 該組成物が、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、潜在的ブレンステッド酸及び赤外吸収化合物を含む(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

(67) 該組成物が、ノボラック樹脂、放射感受性潜在的酸発生化合物、ノボラック樹脂用の縮合剤及び赤外吸収化合物を含む(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

(68) 縮合剤が、任意に置換されたポリビニルフェノール化合物もしくはビス-ヒドロキシアルキル化合物である(67)に記載の方法。

50

(69) 該組成物が、フェノール樹脂及び光分解可能なオニウム塩を含む(1)から(30)のいずれか一項に記載の方法。

(70) 該組成物が、オニウム塩用のスペクトル増感剤を含む(69)に記載の方法。

(71) 該組成物が、水性現像液への溶解に対する感熱性組成物の非加熱部の抵抗を増大させるための手段(以下、“現像液レジスト手段”)を含み、前記現像液レジスト手段が、以下：

(A) ポリ(アルキレンオキシド)単位を含む化合物；

(B) シロキサン；

(C) 多価アルコールのエステル、エーテル及びアミド；

より選択される一以上の化合物を含む(1)から(70)のいずれか一項に記載の方法。 10

(72) 該組成物が、フェノール樹脂及びジアジド部分を含む(1)から(10)のいずれか一項に記載の方法。

(73) (1)から(72)のいずれか一項に記載の方法によって製造されるポジ型平版印刷版前駆体自体。

(74) (73)に記載の前駆体の組成物の選択された部分の有効な加熱の露光段階を含み、こうした部分を現像液可溶性とし、次いで水性現像液中での現像により前記の選択された部分が除去される印刷版の製造方法。

(75) (74)に記載の方法によって製造される平版印刷版。

(76) それぞれ個別に、本質的に実施例について記載された通りの印刷版前駆体の製造方法、もしくは印刷版前駆体自体、もしくは印刷版の製造方法もしくは印刷版自体。 20

## フロントページの続き

- (74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知
- (74)代理人 100082898  
弁理士 西山 雅也
- (72)発明者 クリストファー・デイヴィッド・マックカラフ  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・LS25・6LJ・リーズ・シャバーン・イン・エルメット  
・パスチャー・クロス・8
- (72)発明者 ケヴィン・バリー・レイ  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・LS27・0SD・リーズ・モーレイ・チャルナー・アヴェ  
ニュー・30
- (72)発明者 アラン・スタンレイ・ヴィクター・モンク  
イギリス・チェシャー・WA5・3EA・ウォーリントン・グレート・サンキー・パーク・ロード  
・73
- (72)発明者 ジョン・デイヴィッド・リッチェス  
イギリス・WF3・1QU・ウエスト・ヨークシャー・ティングリー・ブラッドフォード・ロード  
・ハイヴュー(番地なし)
- (72)発明者 アントニー・ポール・キットソン  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・WF17・0RG・バットリー・マーリン・コート・7
- (72)発明者 ガラス・ロードリ・パーソンズ  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・LS27・0SD・リーズ・モーレイ・ダートモス・ミュー  
ズ・17
- (72)発明者 デイヴィッド・スティーヴン・リレイ  
イギリス・LS27・7JG・リーズ・モーレイ・ギルダーサム・リーズデイル・ドライヴ・8
- (72)発明者 ピーター・アンドルー・リース・ベネット  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・WF17・9PX・バットリー・バーストール・ゲルグード  
・ロード・52
- (72)発明者 リチャード・デイヴィッド・ホール  
イギリス・ストックトン・オン・ティーズ・TS21・2BW・セッジフィールド・ウエスト・エ  
ンド・57
- (72)発明者 ジェイムズ・ローレンス・マリガン  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・LS17・6DH・リーズ・チャーチ・ガーデンズ・17
- (72)発明者 ジョン・アンドルー・ヒアソン  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・WF6・1HG・ノーマントン・デイルズフィールド・ロー  
ド・85
- (72)発明者 キャロル・アン・スミス  
イギリス・エディンバラ・EH3・6HQ・ノース・レーン・ジャマイカ・ストリート・18
- (72)発明者 スチュアート・ベイズ  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・LS27・8AB・リーズ・モーレイ・チャッツワース・ミ  
ューズ・10
- (72)発明者 マーク・ジョン・スポウェッジ  
イギリス・ウエスト・ヨークシャー・LS26・8DL・リーズ・スウィリントン・ヒルレスト・  
42

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開平09-211863(JP,A)  
特開平07-271029(JP,A)  
特表平11-506550(JP,A)

特開平09 - 197659 (JP, A)  
特開平09 - 015838 (JP, A)  
米国特許第03628953 (US, A)  
特開平10 - 239832 (JP, A)  
特開平06 - 250448 (JP, A)  
特開昭63 - 179359 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00  
B41C 1/10  
G03F 7/004  
G03F 7/039  
G03F 7/38