

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-537757**(P2004-537757A)**

(43) 公表日 平成16年12月16日(2004. 12. 16)

(51) Int. Cl.⁷**G03F 7/32****G03F 7/00**

F I

G O 3 F 7/32

G O 3 F 7/00 5 O 3

テーマコード (参考)

2 H O 9 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2003-517673 (P2003-517673)	(71) 出願人	500055175
(86) (22) 出願日	平成14年7月31日 (2002. 7. 31)		コダック・ポリクローム・グラフィックス
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月30日 (2004. 1. 30)		・ゲーエムペーハー
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/024304		ドイツ・D-37520・オステローデ・
(87) 国際公開番号	W02003/012550		アン・デア・バーン・80
(87) 国際公開日	平成15年2月13日 (2003. 2. 13)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	09/919, 695		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成13年8月1日 (2001. 8. 1)	(72) 発明者	ウルリッヒ・フィーバーク
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドイツ・31688・ニーエンシュテート
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP	(72) 発明者	・ローゼンヴェーク・16
			セリン・サヴァリアーハウク
			ドイツ・37534・バーデンハウゼン・
			アム・ブライテンベルク・14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 皮膜攻撃抑制剤を用いる平版印刷版前駆体の現像方法

(57) 【要約】

現像剤および補充剤を用いる、露光した平版印刷版前駆体の現像方法が開示される。該補充剤は、現像剤よりもより高い濃度の皮膜攻撃抑制剤を含有し、その結果、現像剤の攻撃性が実質的に、現像剤充填サイクル中実質的に一定に保持される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

露光した平版印刷版前駆体を現像剤および補充剤を用いて現像する方法であって、该方法が、

露光した印刷版前駆体を現像剤を用いて現像する工程と、

現像剤の活性を相対的に一定に保持するように現像剤に補充剤を添加する工程とを含有し；

ここで、

印刷版前駆体が画像形成性層を含有し；

該画像形成性層はアルカリ性水溶液中に溶解可能なまたは分散可能な物質を含有し；

該現像剤はアルカリ性物質および現像剤溶解性の皮膜攻撃抑制剤を含有し；

該補充剤がアルカリ性物質及び皮膜攻撃抑制剤を含有し；

該補充剤中のアルカリ性物質が、現像剤中のアルカリ性物質よりも高濃度であり；

該補充剤中の皮膜攻撃抑制剤が、現像剤中の皮膜攻撃抑制剤よりも高濃度である、方法。

10

【請求項 2】

皮膜攻撃抑制剤が、ポリエトキシ化、ポリプロポキシ化、またはポリブチルオキシ化合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

皮膜攻撃抑制剤が、少なくとも 1 つのポリオキシエチレンブロックおよび少なくとも 1 つのポリオキシプロピレンブロックを含有する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 4】

皮膜攻撃抑制剤が、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、またはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックまたはランダムコポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

皮膜攻撃抑制剤が、ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン / ポリオキシエチレン A - B - A ブロックコポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

皮膜攻撃抑制剤が、少なくとも 1 つの $C_2 - C_4$ アルキレンオキシドとエチレンジアミンとの重縮合物である、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 7】

皮膜攻撃抑制剤がポロキサミンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

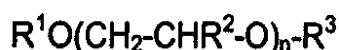
皮膜攻撃抑制剤が 4 級アンモニウムクロリドである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

皮膜攻撃抑制剤が、

(1) 構造：

【化 1】



40

式中、 n は整数であり； R^1 は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アリール、 $C_1 - C_{18}$ 置換アリール、または $C_1 - C_{18}$ アラルキルであり； R^2 は、水素、メチル、またはエチルであり； R^3 は、水素、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $-CH_2COOH$ 、または $-CH_2COO^-M^+$ であり、ここで、 M はアンモニウム、置換アンモニウム、ナトリウム、またはカリウムである

の化合物；および

(2) 少なくとも 1 つの $C_2 - C_4$ アルキレンオキシドとエチレンジアミンとの重縮合物からなる群から選択された現像剤溶解性化合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

50

アルカリ性水溶液中に溶解可能なまたは分散可能な物質が、フェノール性ポリマー、カルボン酸ポリマー、スルホンアミドポリマー、またはこれらの混合物である、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 1】

アルカリ性水溶液中に溶解可能なまたは分散可能な物質が、ノボラック樹脂である、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 2】

画像形成性層が、*o*-ジアゾナフトキノン部を含有する化合物をさらに含む、請求項 1 ないし 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

画像形成性層が、溶解抑制剤をさらに含む、請求項 1 ないし 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

現像剤がメタケイ酸ナトリウムを含む、請求項 1 ないし 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

現像剤が水酸化カリウムを含む、請求項 1 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 6】

補充剤中の皮膜攻撃抑制剤の濃度が、現像剤充填サイクル中、現像剤の攻撃性を実質的に一定に保持する濃度である、請求項 1 ないし 1 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

現像剤の導電率をモニターする工程をさらに含む、請求項 1 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、現像剤および補充剤を用いる、露光した平版印刷版前駆体の現像方法に関する。より詳細には、本発明は、補充剤が現像剤よりも高い濃度の皮膜攻撃抑制剤を含有する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷では、画像領域として知られているインク受容性領域は親水性表面上に形成されている。該表面が水で湿らされ、インクが塗布されると、親水性領域は水を保持し、インクをはじき、該インク受容性領域はインクを受け入れ、水をはじく。インクは画像が再現されるべき材料の表面に転写される。典型的には、インクはまず中間ブランケットに転写され、次いでインクを画像が再現されるべき材料の表面に転写する。

【0003】

印刷版前駆体とも称される平版印刷版として有用な画像形成性エレメントは、典型的には、親水性基体の表面上に適用された画像形成性層を含む。画像形成性層は 1 以上の放射感受性成分を含む。該放射感受性成分は適当なバインダー中に分散されていてもよい。または、放射感受性成分はバインダー物質であってもよい。

【0004】

印刷可能な領域の画像様分布を有する印刷版を得るためには、画像形成した前駆体の領域を除去する必要がある。所望しない領域を除去する最も一般的な方法は、画像形成した前駆体を現像剤と接触させることである。放射露光後、画像形成性層の露光領域が、下にある基体の親水性表面を露出する現像剤により除去される場合、該前駆体はポジ型印刷版である。逆に、非露光領域が除去される場合、該前駆体はネガ型である。各場合において、現像後に残存する、画像形成性層の領域（すなわち画像領域）は、インク受容性であり、現像工程により露出した親水性表面の領域は、水および水溶液、典型的には湿し水を受容し、インクをはじく。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

ほとんどのポジ型およびネガ型印刷版前駆体は、水性ベースに溶解可能なまたは分散可能な物質、例えば、フェノールポリマー、カルボン酸ポリマー、及び/またはスルホンアミドポリマーを、画像形成性層中に含有する。したがって、アルカリ性溶液が現像剤として有用である。

【 0 0 0 6 】

現像工程は、典型的には、浸漬型現像液浴、水濯部、ゴム部 (gumming section)、および乾燥部を装備した現像機で行われる。現像工程中、現像剤のいくらかは、現像した印刷版とともに現像液浴から除去される (ドラッグアウト (drag-out))。さらに、現像工程に除去された画像形成性層の成分を現像剤が含むにしたがって、現像剤中のベースのいくらかは消費される。 10

【 0 0 0 7 】

現像剤が一定の活性を示すためには、現像剤の活性をモニターし、ドラッグアウトされた現像剤と補給された現像剤とのバランスが保たれるように、補充剤を周期的に現像剤に添加する。補充剤は、現像工程で消費されたベースを補うため、現像剤に存在する成分またはアルカリ性成分がより高い濃度である点で、現像剤とは相違する。

【 0 0 0 8 】

現像剤のパッチは、典型的には新鮮な現像剤に取り替えるまで、数日から数週間の期間、使用される。現像剤の導電率は現像剤充填サイクル中、その元の値に保持されるが、現像剤はこの期間中、より攻撃性となる。すなわち、同量の放射で露光した前駆体に対して、現像剤充填サイクルの初期段階中よりも、現像剤充填サイクルの後期段階中、現像剤は、画像形成性層をより多く除去する。したがって、現像剤が現像剤充填サイクルの後期段階でより攻撃性にならない、現像剤および補充剤を用いた、露光した平版印刷版前駆体を現像する方法が求められている。 20

【 発明の開示 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、現像剤が現像剤充填サイクルの後期段階でより攻撃性にならない、現像剤および補充剤を用いた、露光した平版印刷版前駆体の現像方法である。該方法は、現像剤を用いて露光した印刷版前駆体を現像する工程と、 30
現像剤の活性を相対的に一定に保持するように現像剤に補充剤を添加する工程を含有し；
ここで、

印刷版前駆体が画像形成性層を含有し；

該画像形成性層はアルカリ性水溶液中に溶解可能なまたは分散可能な物質を含有し；

該現像剤はアルカリ性物質および現像剤溶解性の皮膜攻撃抑制剤を含有し；

該補充剤がアルカリ性物質及び皮膜攻撃抑制剤を含有し；

該補充剤中のアルカリ性物質が、現像剤中のアルカリ性物質よりも高濃度であり；

該補充剤中の皮膜攻撃抑制剤が、現像剤中の皮膜攻撃抑制剤よりも高濃度である。

【 0 0 1 0 】

典型的には、皮膜攻撃抑制剤は、現像剤溶解性のポリエトキシ化、ポリプロポキシ化、及び/またはポリブチルオキシ化化合物である。好ましくは、皮膜攻撃抑制剤は、(1)構造： 40

【 0 0 1 1 】

【 化 1 】



【 0 0 1 2 】

式中、nは整数であり；R¹は、水素、C₁ - C₁₈ アルキル、C₁ - C₁₈ アリール、C₁ - C₁₈ 置換アリール、またはC₁ - C₁₈ アラルキルであり；R²は、水素、メチル、または 50

エチルであり； R^3 は、水素、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $-CH_2COOH$ 、または $-CH_2COO^-M^+$ であり、ここで、 M はアンモニウム、置換アンモニウム、ナトリウム、またはカリウムである

の化合物；および

(2) 少なくとも1つの $C_2 - C_4$ アルキレンオキシドとエチレンジアミンとの重縮合物からなる群から選択された現像剤溶解性化合物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

皮膜攻撃抑制剤

皮膜攻撃抑制剤は、現像剤による皮膜への攻撃を抑制する、現像剤溶解性化合物である。 10

「現像剤溶解性」とは、十分な量の薬剤が、現像剤による皮膜への攻撃を抑制するために、現像剤中に溶解するであろうことを意味する。本明細書および特許請求の範囲を通して、特記しない限り、「皮膜攻撃抑制剤」は、このような薬剤の混合物を含む。

【0014】

典型的には、該皮膜攻撃抑制剤は、現像剤溶解性のポリエチルオキシ化、ポリプロポキシ化、及び/またはポリブチルオキシ化化合物である。すなわち、 $-(CH_2-CHR^2-O)-$ 構造単位の繰り返し単位を含む化合物であり、ここで、各 R^2 は、独立して、水素、メチル、またはエチルである。好ましくは、皮膜攻撃抑制剤は、ポリエチルオキシ化、ポリプロポキシ化、またはポリ(エトキシ化/プロポキシ化)化合物である。すなわち、 $-(CH_2-CHR^2-O)-$ 構造単位の繰り返し単位を含む化合物であって、ここで、各 R^2 は、独立して、水素またはメチルである。好ましい化合物の1つの群は、少なくとも1つのポリオキシエチレンブロックおよび少なくとも1つのポリオキシプロピレンブロックを含有するものである。 20

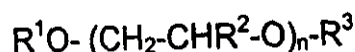
【0015】

好ましくは、該皮膜攻撃抑制剤は、

(1) 式：

【0016】

【化2】



30

【0017】

式中、 n は整数であり； R^1 は、水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ アリール、 $C_1 - C_{18}$ 置換アリール、または $C_1 - C_{18}$ アラルキルであり； R^2 は、水素、メチル、またはエチルであり； R^3 は、水素、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $-CH_2COOH$ 、または $-CH_2COO^-M^+$ であり、ここで、 M はアンモニウム、置換アンモニウム、ナトリウム、またはカリウムである

のポリグリコール；および

(2) 少なくとも1つの $C_2 - C_4$ アルキレンオキシドとエチレンジアミンとの重縮合物からなる群から選択された現像剤溶解性化合物である。 40

【0018】

n の値は、 R^1 、 R^2 、および R^3 の性質に依存するであろう。 R^1 および/または R^3 が比較的大きいアルキル基である場合には、 n は典型的には所望の現像剤溶解性を得るために、より大きくなるであろう。しかしながら、 n は、皮膜攻撃抑制剤が現像剤の粘度を許容できないほど増加させるまでに大きいべきではない。 n は、典型的には約2と約160の間、より典型的には約3と約100の間、さらに典型的には約4と約80の間であろう。

【0019】

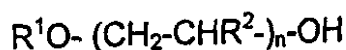
全ての R^2 基は、ある特別な皮膜攻撃抑制剤中、同じである必要はない。たとえば、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのブロックおよびランダムコポリマーは、皮膜攻撃抑制剤の定義内に含まれるものである。 R^2 は好ましくは水素及び/またはメチルであ 50

る。

構造：

【 0 0 2 0 】

【 化 3 】



【 0 0 2 1 】

の化合物は、皮膜攻撃抑制剤として使用可能である。これらの物質では、 n は典型的には約3から約50であり、好ましくは約4から約20である。 R^1 は、置換または無置換芳香族または脂肪族基であってもよい。 R^1 が置換または無置換フェニルである場合、典型的には、8または9の炭素原子を有するアルキル基で置換されたフェニルである。 R^1 が飽和脂肪族基である場合、典型的には、6から18の炭素原子を有する。

10

【 0 0 2 2 】

多数のポリエトキシ化およびポリプロポキシ化化合物は種々の商品名で種々の供給社から入手可能であり、たとえば、文献：Industrial Chemical Thesaurus, 2nd ed., Vol. 1 and 2, M. Ash and I. Ash, Editors, VCH Publishers, New Yorkに記載されている。以下に挙げた化合物および商品名は、入手可能なまたは調製可能な多数の化合物の単なる例である。これらの化合物の混合物もまた、使用可能である。

【 0 0 2 3 】

ポリエトキシ化アルキルフェノール、特に、種々の量のエチレンオキシドでエトキシ化したノニルフェノール（ノニルオキシノール）およびオクチルフェノール（オクトキシノール）が広く入手可能である。例えば、オクトキシノール - 4（すなわち、4モルのエチレンオキシドでエトキシ化したオクチルフェノール）；オクトキシノール - 5（TRITON（登録商標）X-45、Union Carbide）；オクトキシノール - 6；オクトキシノール - 7；オクトキシノール - 8（TRITON（登録商標）X-1114、Union Carbide）；オクトキシノール - 9（TRITON（登録商標）X-100、Union Carbide；IGEPAL（登録商標）CA-630、Rhone-Poulenc）；オクトキシノール - 10；オクトキシノール - 11；オクトキシノール - 12；オクトキシノール - 13（TRITON（登録商標）X-102、Union Carbide；IGEPAL（登録商標）CA-720、Rhone-Poulenc）；オクトキシノール - 20（Synperonic OP20、ICI Americas）；ノニルオキシノール - 4（TERGITOL（登録商標）NP-4、Union Carbide）；ノニルオキシノール - 6（TERGITOL（登録商標）NP-6、Union Carbide）；ノニルオキシノール - 7；ノニルオキシノール - 8；ノニルオキシノール - 9（TERGITOL（登録商標）NP-9、Union Carbide）；ノニルオキシノール - 10（TERGITOL（登録商標）NP-10、Union Carbide；IGEPAL（登録商標）CO-660、Rhone-Poulenc）；ノニルオキシノール - 15（TERGITOL（登録商標）N-15、Union Carbide）；およびノニルオキシノール - 20（TERGITOL（登録商標）N-20、Union Carbide）が挙げられる。脂肪族アルコールのエトキシ化誘導体としては、たとえば、デセス - 6（TRYCOL（登録商標）5952、Henkel）（すなわち、6モルのエチレンオキシドでエトキシ化したデカノール）；ラウレス - 4（BRIJ（登録商標）30、ICI）；ラウレス - 5；ラウレス - 9；ラウレス - 10（Dehydrol 100、Henkel）；ラウレス - 20（MARLOWET（登録商標）LMA20、Huls）；セテス - 4；セテス - 10（MACOL（登録商標）CA-10、PPG）；セテス - 12；セテス - 16；およびセテス - 20（DERMAL CARE（登録商標）C-20、Rhone-Poulenc）が挙げられる。脂肪族アルコールのポリエトキシ化混合物を含有する化合物もまた入手可能である。

20

30

40

【 0 0 2 4 】

「UCON」（登録商標）の商品名（Union Carbide）として入手可能な脂肪族アルコールのポリプロポキシ化誘導体としては、たとえば、PPG-5ブチルエーテル（すなわち、5モルのプロピレンオキシドと反応したブチルアルコール）（UCON（登録商標）LB-65）；PPG-15ブチルエーテル（UCON（登録商標）LB-285）；PPG-22ブチルエーテル（UCON（登録商標）LB-525）；PPG-40（UCON（登録商標）LB-1715）；およびPPG-53（UCON（登録商標）LB-300

50

0) が挙げられる。

【0025】

以下の一般構造のカルボン酸およびそれらの水溶性塩が商業的に入手可能である。

【0026】

【化4】



【0027】

これらの化合物では、 R^2 は、好ましくは水素であり、 n は好ましくは3から16である。たとえば、カプリレス - 6カルボン酸 (AKYPO (登録商標) LF1、Chem-Y GmbH) ; カプリレス - 9カルボン酸 (AKYPO (登録商標) LF2、Chem-Y GmbH) ; ラウレス - 4カルボン酸 (AKYPO (登録商標) RLM25、Chem-Y GmbH) ; ラウレス - 6カルボン酸 ; ラウレス - 11カルボン酸 (AKYPO (登録商標) RLM100、Chem-Y GmbH) ; およびラウレス - 14カルボン酸 (AKYPO (登録商標) RLM130、Chem-Y GmbH) が挙げられる。これらの化合物の水溶性塩は典型的には、アンモニウム、置換アンモニウム、またはアルカリ金属塩、たとえばナトリウムまたはカリウムであり ; より典型的には、これらの化合物のナトリウム塩、またはエタノールアミン塩である。

一般構造 :

【0028】

【化5】



【0029】

(式中、 R^2 は水素および/またはメチルである) のポリマーおよびコポリマーは、皮膜攻撃抑制剤として使用可能である。たとえば、ポリグリコール M41/40 (Hoechst) である。

【0030】

種々の分子量のポリエチレンオキシドは、たとえば、「POLYOX」(登録商標) 水溶性ポリマー (Amerchol, Edison, NJ, USA) および「RITAPEOs」(R.I.T.A. Corp., Woodstock, IL, USA) など、商業的に入手可能である。たとえば、「POLYOX」(登録商標) WSR N-60K (分子量 : 約2,000,000) ; 「POLYOX」(登録商標) WSR N-750 (分子量 : 約600,000) ; RITA PE0-1 (分子量 : 約210,000) ; RITA PE0-2 (分子量 : 約400,000) ; RITA PE0-3 (分子量 : 約1,000,000) ; RITA PE0-8 (分子量 : 約1,900,000) ; RITA PE0-18 (分子量 : 約4,400,000) ; RITA RE0-27 (分子量 : 約7,200,000) が挙げられる。

【0031】

種々の分子量のポリプロピレンオキシドが商業的に入手可能である。たとえば、PPG-12 (12モルのプロピレンオキシドを含有するポリマー) (PLURACOL (登録商標) P-710, BASF) ; PPG-17 (PLURACOL (登録商標) P-710, BASF) ; PPG-20 (MACOL (登録商標) P-1200, PPG) ; PPG-26 (MACOL (登録商標) P-2000, PPG) ; およびPPG-30 ; PPG-34が挙げられる。

【0032】

種々の分子量を有し、エチレンオキシドのプロピレンオキシドに対する種々の比率を有するエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダムコポリマー (PEG/PPGコポリマー) が、たとえば、「UCON」(登録商標) の商品名 (Union Carbide) で入手可能である。たとえば、「UCON」(登録商標) 75-H-90000、125モルのエチレンオキシド及び30モルのプロピレンオキシドのランダムコポリマー ; UCON (登録商標) 75-H-450、17モルのエチレンオキシド及び6モルのプロピレンオキシドのランダムコポリマー ; UCON (登録商標) 75-H-490、18モルのエチレンオキシド及び4モルのプロピレンオキシドのランダムコポリマー ; UCON (登録商標) 25-H-205、23モルのエチレンオキシド及び50モルのプロピレンオキシドのランダムコポリマー ; UCON (登録商標) 75-H-1400、35モルのエチレンオキシド及

10

20

30

40

50

び9モルのプロピレンオキシドのランダムコポリマーが挙げられる。

【0033】

ポロキサマー [CAS# 9003-11-6] として称される、ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン / ポリオキシエチレン、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのA-B-Aブロックコポリマーが、皮膜攻撃抑制剤の好ましい群である。商業的に入手可能なポロキサマーとしては、たとえば、ポロキサマー101、105、108、122、123、124、181、182、183、184、185、188、212、215、217、231、234、235、237、238、282、284、288、313、333、334、335、338、401、402、403、および407が挙げられる。これらの化合物は、「PLURONIC」(登録商標)(BASF)、「MACOL」(登録商標)(PPG/Specialty Chem.)、および「SYNPERONIC」(登録商標)PE(ICI、Uniqema)の商品名で入手可能である。

10

【0034】

少なくとも1つのC₂ - C₄ アルキレンオキシドとエチレンジアミンとの重縮合生成物は、皮膜攻撃抑制剤のもう1つの群であり、好ましくは、C₂ - C₃ アルキレンオキシドとエチレンジアミンとの重縮合生成物である。これらの化合物の好ましい群は、エチレンジアミンのポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックコポリマーであり、ポロキサミン [CAS#11111-34-5] である。商業的に入手可能なポロキサミンとしては、たとえば、ポロキサミン304、ポロキサミン504、ポロキサミン701、ポロキサミン702、ポロキサミン704、ポロキサミン707、ポロキサミン901、ポロキサミン904、ポロキサミン908、ポロキサミン1101、ポロキサミン1102、ポロキサミン1104、ポロキサミン1107、ポロキサミン1301、ポロキサミン1302、ポロキサミン1304、ポロキサミン1307、ポロキサミン1501、ポロキサミン1502、ポロキサミン1504、およびポロキサミン1508が挙げられる。エチレンジアミンのポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックコポリマーは、「SYNPERONIC」(登録商標)T(ICI、Uniqema)および「TETRONIC」(登録商標)(BASF)の商品名で商業的に入手可能である。

20

【0035】

これらの物質に加えて、カチオン性物質が皮膜攻撃抑制剤として使用可能であり、たとえば、4級アンモニウムクロリド、たとえばN-セチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド；N-ラウリル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド；およびセチルピリジニウムクロリドが挙げられる。10から18の炭素原子のアルキル基は、典型的には、これらの物質に存在する。有用なカチオン性材料としてはまた、エトキシ化およびプロポキシ化エタノールアミンの4級アンモニウム塩、たとえば、

30

【0036】

【化6】



【0037】

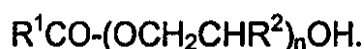
(EMCOL (登録商標) CC-9 および EMCOL (登録商標) CC-36、Witco、式中、Rはメチルであり、nはそれぞれ、約9および約25である) が挙げられる。

下記の一般構造の水溶性エステルは皮膜攻撃抑制剤として使用可能である。

40

【0038】

【化7】



【0039】

たとえば、PEG-6ラウレート (KESSCO (登録商標) PEG 300 ML、Stepan)、PEG-8ラウレート (MAPEG (登録商標) 400 ML、PPG)、PEG-8ステアレート (Nopalcol 4-S、Henkel)、PEG-10ステアレート (ETHOFAT (登録商標) 60/20、Akzo)、PEG-8ミリスレート、PEG-20ミリスレート、PEG-8オレエート (Nopalcol 4-O、Henkel)、およびPEG-12オレエート (Nop

50

alcol 6-0、Henkel) が挙げられる。

【0040】

他の有用な皮膜攻撃抑制剤としては、非イオン性フルオロ界面活性剤、たとえば、「FLUORAD」(登録商標)FC 430、および「FLUORAD」(登録商標)FC 431、(3M)およびパーフルオロアルキルおよびポリオキシアルキレン基とのコポリマーアクリレート(Megafac DG 001およびMegafac F171、大日本インキ化学工業)が挙げられる。ポリエトキシ化シラン、たとえばポリエトキシ化ジメチルシロキサン(ジメチコーンコポリマー)(DOW CORNING(登録商標)190および193、Dow Corning;およびSILWET(登録商標)L-720、L-7000、L-7500、およびL-7600、Union Carbide);ポリエトキシ化ポリシロキサンコポリマー、たとえばByk 307、ポリエトキシ化ジメチルポリシロキサンコポリマー(Byk-Chemie);変性ポリエトキシ化シロキサン、たとえば「Edaplan LA 411」、変性ポリエトキシ化シロキサン(Munzing);およびポリエーテルシロキサンコポリマー、たとえば「Tegoglide 265」および「Tegoglide 410」(Tego Chemie Service)もまた、皮膜攻撃抑制剤として有用である。「SURFYNOL」(登録商標)440(Air Products)、エトキシ化テトラメチルデシン-4, 5-ジオール;および「Lubrimet P900」(BASF)、ポリプロピレンオキシドもまた、皮膜攻撃抑制剤として使用される。

10

【0041】

現像処理

下記のような画像形成により、画像形成性層に画像領域と非画像領域の潜像を有する画像形成前駆体を得られる。印刷版または印刷版面(printing form)を形成するための該画像形成前駆体を現像すると、非画像領域を除去して、下の基体の親水性表面を露出することにより、潜像が画像に変換される。

20

【0042】

ほとんどのポジ型およびネガ型印刷版前駆体は、水性ベースに溶解可能または分散可能である物質、たとえば、フェノール性ポリマー、カルボン酸ポリマー、および/またはスルホンアミドポリマーを画像形成性層に含むものである。結果として、アルカリ性溶液は現像剤として有用である。ポジ型前駆体に使用される現像剤は、典型的には10よりも大きい、通常は約12から約14の範囲のpHを有する。ネガ型前駆体に使用される現像剤は、典型的には、幾分低いpH値、すなわち、10付近のpHを有する。ポジ型およびネガ型画像形成前駆体の双方の現像は、典型的には、約18 から約28 の温度で、約5秒から約60秒の時間で行われる。

30

【0043】

印刷版前駆体用現像剤のアルカリ性現像剤は、公知である。現像剤はたとえば、特許文献: Yamasueによる米国特許4,259,434; Seinoによる米国特許4,452,880; Millerによる米国特許5,851,735; Ecklerによる米国特許5,998,102; MiroによるEB-A-0732628; ToyamaによるGB-A-2,276,729(DE-A-4411176);およびFiebagによる米国特許6,143,479に記載されている。

【0044】

現像処理は典型的には、浸漬タイプの現像液浴、水濯部、ゴム部(gumming section)、乾燥部、および導電測定ユニットを装備した現像機で行われる。典型的には、現像剤を含むアプリケーションータを用いて画像形成性層を擦るまたは拭くことにより、現像剤が画像形成した前駆体に適用される。または、画像形成した前駆体は、現像剤でブラシがけ可能であり、または現像剤は露光領域を除去するのに十分な力で画像形成性層をスプレーすることにより前駆体に適用されてもよい。いずれの場合も、印刷版が製造される。現像は、商業的に入手可能な現像機、たとえば、「Mercury Processor」(Kodak Polychrome Graphics)で行われても良い。

40

【0045】

現像処理中、現像剤のいくらかは、現像した印刷版とともに、現像液浴から除去される(ドラッグアウト)。さらに、現像中のベースのいくらかは、現像工程中に現像剤が除去された画像形成性層の成分を現像剤が含むにしたがって、現像剤中のベースのいくらかは

50

消費される。現像剤の活性を一定に保つために、現像剤ドラッグアウトと現像剤供給のバランスが保たれるように、補充剤が周期的に現像液浴に添加される。

【 0 0 4 6 】

現像液浴のアルカリ度と電気導電率との相関関係があるため、現像剤の活性は導電率によりモニター可能である。ある数の画像形成した前駆体が現像された後、導電率値は所定のレベルに落ちる。導電率が落ちることが検知されると直ぐに、現像剤の導電率が元の値に達するまで、現像剤を含有する現像機に補充剤が添加される。典型的には、現像処理した画像形成前駆体の1平方メートルあたり約30mLから約100mL、典型的には約50-80mLの補充剤が、現像剤のアルカリ度とその導電率値を実質的に一定に保持するために必要である。

【 0 0 4 7 】

または、現像剤のアルカリ度は、塩酸などの酸を用いた現像剤の一部の滴定により測定可能である。これは、現像剤が現像充填サイクル中に失ったアルカリ度を置き換えるために現像剤が使用されるトップアップモードの現像剤等、その導電率が容易に測定できない現像剤にとって必要である。これらの場合には、導電率は、現像剤充填サイクル中を通して変化する。このような現像剤は、たとえば、Fiebagによる米国特許6,255,042およびRileyによるEP-A-0274044に記載されている。

【 0 0 4 8 】

補充剤は、現像処理で消費されたベースを補うための現像剤よりも、より高い濃度のアルカリ性成分を有する点で、現像剤とは相違する。他の成分の濃度は同じである。現像剤の活性は、現像処理中または現像剤充填サイクル中、その元の値に保持されるが、現像剤はより攻撃性となる。すなわち、同量の放射で露光した前駆体は、現像剤が、現像剤充填サイクルの初期段階中よりも、現像剤充填サイクルの後期段階中では、画像形成性層をより除去するものである。

【 0 0 4 9 】

理論や説明に結びつけるわけではないが、現像剤がより攻撃性になる理由は、いくつかの要因の組み合わせによる可能性がある。たとえば、メタケイ酸ナトリウム系現像剤では、現像剤は充填された現像剤中の炭酸ナトリウムの存在によってより攻撃性になると考えられている。現像剤充填サイクル中、空気からの二酸化炭素は継続的に現像剤に引き込まれ、炭酸ナトリウムを形成する。アルカリ度は二酸化炭素と塩基の反応により減少するが、現像剤は、形成された炭酸塩の存在のため、より攻撃性となる。さらに、現像剤中の皮膜攻撃抑制剤の一部は、たとえば、光画像形成性層に存在するフェノール性樹脂または他の樹脂と複合することにより吸収される可能性があり、前駆体と共に現像液浴から除去される。

【 0 0 5 0 】

上記したように、現像剤は、皮膜攻撃抑制剤を含む。現像剤充填サイクル中、現像剤の攻撃性増大を補い、現像した印刷版に一定の結果を保持するために、現像剤中の皮膜攻撃抑制剤の濃度は、現像剤充填サイクル中、常に、上方調整されなければならない。すなわち、現像剤充填サイクル中の現像剤の攻撃性増大は、現像剤中の皮膜攻撃抑制剤の濃度が次第に増加することにより相殺される。これは、現像剤中よりも補充剤中において、より高い濃度の皮膜攻撃抑制剤を使用することにより達成される。したがって、補充剤が現像液浴に添加されるにつれて、現像剤中の皮膜攻撃抑制剤の濃度が次第に増加し、現像剤中の攻撃性増大が相殺される。さらに、添加した皮膜攻撃抑制剤は、現像した印刷版により吸収され、現像した印刷版とともに現像液浴から除去された可能性のある皮膜攻撃抑制剤に替わるものである。

【 0 0 5 1 】

好ましくは、補充剤中の皮膜攻撃抑制剤の濃度は、現像剤充填サイクル中、現像剤の攻撃性を実質的に一定に保持するであろう濃度である。実施例に例解するように、現像剤充填サイクル中、現像剤の攻撃性増大を相殺するのに必要な皮膜攻撃抑制剤の量を定めることが可能である。“ソークテスト”は、新鮮な現像剤、充填した現像剤、および種々の添加量の皮膜攻撃抑制剤を含む充填された現像剤を用いて、放射前駆体に対して行った。添加

10

20

30

40

50

皮膜攻撃抑制剤の必要量は、新鮮な現像剤の攻撃性にまで、充填した現像剤の攻撃性を減少させるのに必要な量である。

【0052】

現像に続いて、印刷版は水で濯ぎ、乾燥する。乾燥は赤外放射により、または熱風を用いて常法にしたがって行うことが可能である。乾燥後、印刷版をゴム溶液で処理可能である。ゴム溶液は、1以上の水溶性ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸、ポリメタクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルメチルエーテル、ゼラチン、および多糖、たとえばデキストラン、プルラン、セルロース、アラビアゴム、およびアルギン酸を含む好ましい物質は、アラビアゴムである。現像し、ゴム化した印刷版はまた、印刷版の耐刷力を増すため、ベーキング可能である。ベーキングは、たとえば、約220 から約240 で、約7から10分間、または、120 の温度で30分間行うことが可能である。

10

【0053】

印刷版前駆体

印刷版前駆体は公知である。前駆体は、親水性基体上の画像形成性層を含む。他の層もまた、該前駆体に存在していてもよい。

【0054】

親水性基体、即ち、少なくとも1つの親水性表面を有する基体は、印刷版前駆体を製造するために通常使用されている種々の材料であってもよい、サポートを含有する。該サポートは好ましくは、強く、安定で、柔軟性を有する。それは、カラーレコードがフルカラー画像で記録されるような使用条件下、次元変化に耐性を有するべきである。典型的には、如何なるセルフサポート物質であってもよく、たとえば、重合性フィルム、たとえばポリエチレンテレフタレートフィルム、セラミド、金属、または堅い紙、またはこれらの物質のいずれかの積層物が挙げられる。金属サポートとしては、アルミニウム、亜鉛、チタン、およびこれらの合金が挙げられる。典型的には、基体はアルミニウムサポートおよび画像形成性層の間に中間層を含有する。中間層は、たとえば、シリケート、デキストリン、ヘキサフルオロケイ酸、ホスフェート/フルオリド、ポリビニルリン酸(PVPA)またはポリビニルリン酸コポリマーで、該サポートを処理することにより形成可能である。

20

【0055】

画像形成性層は、ポジ型またはネガ型画像形成性組成物のいずれかを含有する。該組成物は、紫外線および/または可視放射(すなわち光画像形成性)に感受性を有するものであってもよく、および/または感熱画像形成性であってもよい。

30

【0056】

ポジ型光画像形成性組成物は公知である。これらはたとえば、文献: Photoreactive Polymers: the Science and Technology of Resists, A. Reiser, Wiley, New York, 1989, p.p.178-225の5章で議論されている。これらの組成物は、水不溶性で、アルカリ溶解性バインダーと、光感受性部を有する物質を含有する。光感受性部は、バインダーに結合していてもよく、および/または別の化合物中に存在していてもよい。

【0057】

バインダーは、フェノール性樹脂、たとえばノボラック樹脂を含有してもよい。ノボラック樹脂は、m-クレゾール、m-クレゾール及びp-クレゾールの混合物またはフェノールを、ホルムアルデヒドと反応させることにより調製され、特に有用である。他のフェノール性樹脂としては、フェノール性水酸基を有するポリビニル化合物が挙げられる。このような化合物としては、たとえば、レゾール樹脂、ヒドロキシスチレン(ビニルフェノール)のポリマー、たとえばポリ(p-ヒドロキシスチレン); ヒドロキシスチレンの繰り返し単位を含むコポリマー; および置換ヒドロキシスチレンの繰り返し単位を含むポリマーおよびコポリマー、たとえば、ヒドロキシスチレンのアクリレートおよびメタクリレートコポリマーが挙げられる。バインダーはまた、たとえば、特許文献: Aoshimaによる米国特許5,141,838(EP 330239)に記載されているような、ペンダントスルホンアミド基を有する、水不溶性で、塩基溶解性の重合性化合物であってもよい。

40

50

【0058】

光感受性部は典型的には、*o*-ジアゾナフトキノン部である。*o*-ジアゾナフトキノン部（すなわち、キノンジアジド）を含有する化合物、好ましくは少なくとも1500であるが約5000よりも小さい分子量を有するバラスト（ballasting）部に結合した*o*-ジアゾナフトキノン部を含む化合物が好ましい。典型的には、これらの化合物は、ハロゲンスルホニル基、典型的にはスルホニルクロリド基を、4位または5位に有する1,2-ナフトキノンジアジドを、モノ-またはポリヒドロキシフェニル化合物、たとえばモノ-またはポリヒドロキシベンゾフェノンと反応させることにより調製される。

【0059】

フェノール性樹脂は、*o*-ジアゾナフトキノン部を用いて誘導体化されてもよい。重合性ジアゾナフトキノン化合物は、ジアゾナフトキノン部を含有する反応性誘導体と、適当な反応性基、たとえば水酸基またはアミノ基を含有する重合性物質との反応により形成された誘導体化樹脂を含む。これらの誘導体化樹脂を形成するための適当な重合性物質としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール、ヒドロキシ含有モノマー、たとえばヒドロキシスチレンのアクリレートおよびメタクリレートコポリマーが挙げられる。代表的な反応性誘導体としては、ジアゾナフトキノン部のスルホン酸、カルボン酸、エステル、またはアミド誘導体が挙げられる。ジアゾナフトキノン部を含有する化合物を用いたフェノール性樹脂の誘導体化は、当該技術において公知であり、たとえば、特許文献：Westによる、米国特許5,705,308および5,705,322に記載されている。

【0060】

ポジ型感熱画像形成性層は、バインダー、溶解抑制剤、および任意に、光熱変換物質を含有する。このような系は、たとえば、特許文献：ParsonsによるW097/39894；NagasakaによるEP0823327；MiyakeによるEP0909627；WestによるW098/42507；およびNguyenによるW099/11458に記載されている。バインダーは典型的には、フェノール性樹脂、たとえばノボラック樹脂である。

【0061】

溶解抑制剤は、たとえば上記に議論されているような、*o*-ジアゾナフトキノン部を含有する化合物であってもよい。*o*-ジアゾナフトキノン部を含有する誘導体化樹脂は、バインダーおよび溶解抑制剤の双方として作用可能である。これらは、単独で使用可能であり、または、他のバインダーおよび/または溶解抑制剤と組み合わせ可能である。溶解抑制剤として有用な他の化合物としては、正電荷（すなわち4級化）窒素原子、たとえばテトラアルキルアンモニウム化合物、キノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ピリジニウム化合物、およびイミダゾリウム化合物が挙げられる。溶解抑制剤化合物の好ましい群としては、染料でもある化合物、特にトリアリールメタン染料、たとえばエチルバイオレットが挙げられる。これらの化合物はまた、コントラストまたは着色染料としても作用可能であり、これらは、現像したエレメントにおいて画像形成した領域から非画像形成領域を区別するものである。

【0062】

または、さらには、バインダー自体が重合性物質中に存在するヒドロキシ基と結合する水素の受容部位として作用し、したがって、溶解抑制剤として作用する極性基を含有可能である。公知の方法を用いて、バインダーの水酸基の部分は、誘導体化して、極性基、たとえばカルボン酸エステル、たとえばベンゾエートエステル；ホスフェートエステル；エーテル、たとえばフェニルエーテル；およびスルホン酸エステル、たとえばメチルスルホネート、フェニルスルホネート、*p*-トルエンスルホネート（トシレート）、および*p*-プロモフェニルスルホネート（プロシレート）を導入可能である。

【0063】

画像形成性エレメントが赤外または近赤外放射を用いて画像形成されるべきである場合、画像形成性層は、画像形成放射、好ましくは約800nmから1200 nmの範囲の放射を吸収し、該放射は一般的には感熱画像形成性エレメントの画像形成に使用されるものである。放射を吸収してそれを熱に変換する、光熱変換剤としても称される吸収剤が、典型的には画像

10

20

30

40

50

形成層中に存在する。光熱変換物質は、紫外線、可視および/または赤外放射を吸収し、それを熱に変換可能である。バインダーはそれ自体、吸収部を含有する、すなわち、光熱変換物質であってもよいが、典型的には、光熱変換物質は別の化合物である。該光熱変換物質は、染料または顔料のいずれか、たとえばカーボンブラック、スクアリリウム、シアニン、メロシアニン、インドリジン、ピリリウム、または金属ジオチオレンクラスの染料または顔料であってもよい。露光したおよび/または現像したエレメントを目視するための染料もまた、存在させてもよい。

【0064】

ネガ型アルカリ性の現像可能な印刷版は、たとえば、特許文献：Halleyによる米国特許5,372,902；Halleyによる米国特許5,466,557；およびNguyenによる米国特許5,919,601に記載されている。

10

【0065】

画像形成

画像形成は、公知の方法により行うことが可能である。前駆体が光画像形成性である場合には、存在する光反応性成分により吸収された放射源からの化学線放射に露光してもよい。公知の露光源としては、たとえば、カーボンアークランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲン化金属ランプ、および適当な波長で放射するレーザーが挙げられる。5位が置換されたジアゾナフトキノン化合物は、典型的には345nmおよび400nmで吸収する。4位が置換されたジアゾナフトキノン化合物は、典型的には310nmおよび380nmで吸収する。画像様露光は典型的には、フォトマスクを通して行われるが、適当な波長で放射するレーザーを用いたダイレクトデジタル露光もまた可能である。

20

【0066】

前駆体が感熱画像形成性である場合には、前駆体により吸収された波長領域で変調した近赤外または赤外放射を放射するレーザーアレイまたはレーザーを用いて画像形成可能である。近赤外放射、特に約800nmから約1200nmの範囲における赤外放射は、典型的には、感熱画像形成性前駆体を画像形成するために使用される。画像形成は、好都合には、約830nmまたは約1056nmで放射するレーザーを用いて行われる。好適な商業的に入手可能な画像形成装置としては、「Creo Trendsetter」(CREO、プリティッシュ コロンビア、カナダ)および「Gerber Crescent 427」(Gerber)等のイメージセッターが挙げられる。

【0067】

または、感熱画像形成性前駆体は、サーマルプリントヘッドを含む従来の装置を用いて画像形成可能である。画像形成性エレメントと共に使用するのに適した画像形成装置は、少なくとも1つのサーマルヘッドを有し、サーマルヘッドアレイ、たとえばサーマルファクシミリ機およびサブリメーションプリンターに使用される「TDK Model No. LV5416」を通常含むであろう。露光がサーマルヘッドを用いて行われる場合、前駆体が赤外放射を吸収する必要はない。しかしながら、赤外放射を吸収する前駆体は、サーマルヘッドを用いて画像形成可能である。画像形成後、エレメントは上記のように現像される。

30

【0068】

産業上の利用可能性

本発明の方法は、水不溶性であり、水性アルカリ性現像剤により除去可能である少なくとも1つの物質、たとえばフェノール性ポリマー、カルボン酸ポリマー、および/またはスルホンアミドポリマーを画像形成性層が含有する、露光した印刷版前駆体を現像するのに使用可能である。これはまた、ポジ型およびネガ型印刷版前駆体の双方で使用可能である。現像剤の攻撃性が、現像剤充填サイクル中、実質的に一定に保持されるので、該サイクル中、一貫した結果が得られる。

40

【0069】

本発明の優位な特性は、以下の実施例を参照することにより明らかとなるが、これら実施例は、本発明を例解するものであって、限定するものではない。明細書、実施例、および特許請求の範囲中、特記しない限り、全てのパーセントは、現像剤の重量に基づく、重量パーセントである。

50

【 0 0 7 0 】

実施例

用語解

PLURIOIL (登録商標) : ポリプロピレングリコールエーテル (BASF、Ludwigshafen、ドイツ)

REWOTERIC (登録商標) AM-V : カプリロアンホ酢酸ナトリウム湿潤剤 (Witco、Perth Amboy、NJ、米国)

SYNPERONIC (登録商標) T 304 : ポロキサミン304 ; エチレンジアミンのポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン液体ブロックコポリマー (I.C.I.Am.、Wilmington、DE、米国)

TRILON (登録商標) Bキレート剤 : テトラ酢酸エチレンジアミンテトラナトリウム (BASF、Ludwigshafen、ドイツ)

【 0 0 7 1 】

現像剤および補充剤

現像剤 1 : ポジ型感熱印刷版前駆体用現像剤は、以下のものをともに撹拌することにより調製した。水 (75.48重量%) ; SYNPERONIC (登録商標) T 304 (0.22重量%) ; 45重量%水酸化カリウム溶液 (10.72重量%) ; 85%リン酸 (2.08重量%) ; 水ガラス42 / 42Grad Be (5.85重量%) ; REWOTERIC (登録商標) AM-V (0.18重量%) ; クモール (cumol) スルホン酸ナトリウム (5.29重量%) ; および TRILON (登録商標) Bキレート剤 (0.18%)。

【 0 0 7 2 】

現像剤 2 : ネガ型感熱印刷版前駆体用現像剤は、以下のものをともに撹拌することにより調製した。水 (60.00重量%) ; 30%ケイ酸カリウム溶液 (20.90%) ; 45%水酸化カリウム溶液 (10.00重量%) ; 85%リン酸 (0.10重量%) ; グリセロール (9.00%) ; および PLURIOIL (登録商標) P600 (0.02%)。

【 0 0 7 3 】

補充剤 1 : 補充剤は、以下のものをともに撹拌することにより調製した。水 (68.26重量%) ; SYNPERONIC (登録商標) T 304 (0.44重量%) ; 45重量%水酸化カリウム溶液 (17.72重量%) ; 85%リン酸 (2.08重量%) ; 水ガラス42 / 42Grad Be (5.85重量%) ; REWOTERIC (登録商標) AM-V (0.18重量%) ; クモールスルホン酸ナトリウム (5.29重量%) ; および TRILON (登録商標) Bキレート剤 (0.18%)。

【 0 0 7 4 】

補充剤 2 (比較補充剤) : 補充剤は、以下のものをともに撹拌することにより調製した。水 (68.48重量%) ; SYNPERONIC (登録商標) T 304 (0.22重量%) ; 45重量%水酸化カリウム溶液 (17.72重量%) ; 85%リン酸 (2.08重量%) ; 水ガラス42 / 42Grad Be (5.85重量%) ; REWOTERIC (登録商標) AM-V (0.18重量%) ; クモールスルホン酸ナトリウム (5.29重量%) ; および TRILON (登録商標) Bキレート剤 (0.18%)。

【 0 0 7 5 】

補充剤 3 : 補充剤は、以下のものをともに撹拌することにより調製した。水 (56.88重量%) ; 30%ケイ酸カリウム溶液 (23.00%) ; 45%水酸化カリウム溶液 (11.00重量%) ; 85%リン酸 (0.10重量%) ; グリセロール (9.00%) ; および PLURIOIL (登録商標) P600 (0.02%)。

【 0 0 7 6 】

補充剤 4 : 補充剤は、以下のものをともに撹拌することにより調製した。水 (56.80重量%) ; 30%ケイ酸カリウム溶液 (23.00%) ; 45%水酸化カリウム溶液 (11.00重量%) ; 85%リン酸 (0.10重量%) ; グリセロール (9.00%) ; および PLURIOIL (登録商標) P600 (0.10%)。

【 0 0 7 7 】

標準処理

ソークテスト - 現像剤による攻撃に対する、現像した画像の耐性を、ソークテストにより定期間隔でテストした。現像剤の細長い液滴を、5分間、30秒間隔で、現像した印刷版の7cm x 30cmの帯に置いた。該印刷版を次いで濯ぎ、皮膜が現像剤攻撃を受けていない時間を記録した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 8 】

ドロップテスト - 現像速度をドロップテストにより定めた。現像剤の細長い液滴を、30秒間、5秒間隔で、現像した印刷版の7cm×30cmの帯に置いた。該印刷版を次いで濯ぎ、皮膜がきれいに現像される時間を記録した。10秒以内のドロップテストが、良好な現像速度であると考えられる。

【 0 0 7 9 】

実施例 1

本実施例は、添加皮膜攻撃抑制剤なしでの、ポジ型感熱性平版印刷版前駆体を用いた、現像剤および補充剤の使用を例解する。

【 0 0 8 0 】

露光 - 「ELECTRA (登録商標) EXCEL」ポジ型感熱性印刷版前駆体 (Kodak Polychrome Graphics LLC) (790mm×1030mm)を、180rpmのドラム回転速度で、10Wのエネルギーで「Creo 3244 Trendsetter」(CREO, British Columbia, Canada) 赤外放射ユニットを用いて露光した。コピーの質を評価するため異なるエレメントを含有する、コダックプロフェッショナル「COLORFLOW」(登録商標) ストリップ (Eastman Kodak) を、評価に使用した。

10

【 0 0 8 1 】

現像 - 浸漬型現像浴、水濯部、ゴム部 (gumming section)、および乾燥部を装備した、商業的に入手可能な現像機 (Mercury CTP; Kodak Polychrome Graphics LLC) を露光した印刷版前駆体を現像するために使用した。現像機に45Lの現像剤を入れた。補充剤用の別の容器を取り付け、そこから、一定レベルで導電率を保持するために、露光した印刷版前駆体の平方メートルあたり、計算された量の補充剤を、ポンプを経由して現像浴に添加した。

20

【 0 0 8 2 】

1日あたり約100の露光した印刷版前駆体を8日間かけて現像した (1日あたり81.37m² の露光した印刷版前駆体に相当する)。この期間中、現像浴の温度、(21±1)、および現像剤中のドエルタイム、40秒を、全てのテストにおいて一定に保持した。補充剤を42mL/印刷版前駆体の速度 (露光した印刷版前駆体のm² あたり45gの補充剤) で添加した。「Siemens Sipan 3」を用いて測定した導電率を71±1ms/cに保持した。10mLの現像剤を0.5N塩酸を用いて規定することにより測定した現像剤のアルカリ度は、5.7±3mLの範囲内であった。使用したガムは、850S (Kodak Polychrome Graphics LLC) であった。

30

【 0 0 8 3 】

結果 - 現像剤 1 および補充剤 2 (対照補充剤) を用いた露光したポジ型感熱性印刷版前駆体の現像結果を表1に示す。

【 0 0 8 4 】

【 表 1 】

表 1

	ソークテスト	ドロップテスト	導電率	滴定 ^a
新鮮な現像剤	5分	10秒	70.9ms/c	8.8mL
2日	5分	10秒	70.1ms/c	8.5mL
4日	4分	5秒	70.5ms/c	8.7mL
6日	3分	5秒	71.0ms/c	8.8mL
8日	2分	5秒	70.7ms/c	8.7mL

^a: 0.5N 塩酸を用いて滴定した 10mL の補充剤

40

【 0 0 8 5 】

補充剤 2 を現像剤 1 を用いて使用した場合には、導電率およびアルカリ度はそれぞれ、8日間中、一定に保持された。しかしながら、ソークテストおよびドロップテストにより示されるように、現像剤は該期間中次第に攻撃性が強くなった。

【 0 0 8 6 】

実施例 2

本実施例は、新鮮な現像剤を用いたポジ型感熱性平版印刷版前駆体のソークテストにおける現像剤中の炭酸ナトリウムの効果の極端な場合を例解する。炭酸塩は、数日間 (many d

50

ays) 使用可能な現像剤充填サイクル中、空気から二酸化炭素を取り込む (drag in) ことにより現像剤中に形成される。炭酸ナトリウムの濃度が上昇すると、現像剤はより攻撃性が強くなる。

【0087】

数日間使用した現像剤充填サイクル中、空気からの二酸化炭素は継続的に現像剤中に取り込まれ、炭酸ナトリウムを形成する。現像剤は、炭酸ナトリウムの濃度が上昇するにつれて、より攻撃性が強くなる。二酸化炭素の取り込みは、一定のアルカリ度および導電率下でのローディングが増すにつれ、現像剤の攻撃性がより強くなる理由の1つである。

【0088】

ソークテストが、新鮮な現像剤を用いて、および、炭酸ナトリウムの量を変えて添加した新鮮な現像剤を用いて行われた。結果を表2に示す。 10

【0089】

【表2】

表2

	ソークテスト
新鮮な現像剤	5分
新鮮な現像剤+1%炭酸ナトリウム	2分
新鮮な現像剤+2.5%炭酸ナトリウム	1分
新鮮な現像剤+5%炭酸ナトリウム	<1分

【0090】

20

実施例3

本実施例は、皮膜攻撃抑制剤を添加した、ポジ型感熱性平版印刷版前駆体を用いた、現像剤および補充剤の使用を例解する。

【0091】

現像剤の増加した攻撃性を補うために、更なる皮膜攻撃抑制剤が、補充剤から、現像剤に導入可能である。8日間の期間中、全部で650m²の露光した印刷版前駆体を、29.25kgの補充剤を添加して(45g/m²)現像した。「SYNPERONIC」(登録商標)T304を充填した現像剤に一定量ずつ添加した。ドロップテストおよびソークテストを各添加後に行った。

結果 - 結果を表3に示す。

【0092】

30

【表3】

表3

添加した「SYNPERONIC」(登録商標)T304 ^a	ソークテスト	ドロップテスト
0g	2.5分	5秒
20g	3.5分	5秒
35g	4分	10秒
50g	4.5分	10秒
65g	5分	10秒

^a: 650 m²の露光した印刷版前駆体を用いて充填した現像剤1に添加した量

【0093】

これは、65gの「SYNPERONIC」(登録商標)T304が、5分間のソークテストに必要であることを示している。該量を29.25kgの補充剤に添加すると、補充剤1中で0.44重量%の「SYNPERONIC」(登録商標)T304の濃度が得られる。 40

【0094】

露光したポジ型感熱印刷版前駆体を現像剤1および補充剤1を用いて現像した結果を表4に示す。

【0095】

【表4】

表4

	ソークテスト	ドロップテスト	導電率	滴定 ^a
新鮮な現像剤	5分	10秒	70.9ms/c	8.8mL
2日	4.5分	10秒	70.8ms/c	8.7mL
4日	4.5分	10秒	70.5ms/c	8.5mL
6日	4.5分	10秒	71.0ms/c	8.8mL
8日	4.5分	10秒	70.7ms/c	8.7mL

^a: 0.5N 塩酸を用いて滴定した 10mL の補充剤

【0096】

補充剤2を現像剤1とともに使用した場合、画像領域は次第に攻撃されるが、補充剤1を現像剤1とともに使用した場合には、全現像剤充填サイクルを通して、良好な結果が保持された。補充剤1を用いると、光学濃度はベタ領域、1および2ピクセルエレメントで不変であり、1%ハイライトおよびシャドー領域は、新鮮な現像剤および充填した現像剤の双方で、良好な解像度を示した。8日間使用後の現像剤中で現像された印刷版前駆体は、印刷テストで、何ら凹凸を示さなかった。種々の期間の印刷前駆体は、現像剤1および補充剤2を用いて現像した印刷版前駆体と比較して、一定の結果を示した。

10

【0097】

実施例4

本実施例は、ネガ型感熱平版印刷版前駆体を用いた、現像剤および補充剤の使用を例解する。

【0098】

露光 - DITPネガ型プレヒート感熱平版印刷版前駆体 (Kodak Polychrome Graphics LLC) (790mm×1030mm)を、種々の露光エネルギーで100%ベタ領域の帯を与える、種々のドラム回転速度と、9Wのエネルギーで「Creo 3244 Trendsetter」赤外放射ユニットを用いて、100から180mJ/cm²の露光エネルギー範囲で露光した。

20

【0099】

現像 - 露光した印刷版前駆体を、90cm/分の速度で、144 にセットされた「Techno-Grafica Preheat」オープンに通過させることにより、プレヒートした。印刷版前駆体は、45Lの現像剤2を充填した「Mercury CTP」印刷機中で現像した。該現像剤は、補充剤3を用いて、32mL/印刷版前駆体の速度 (印刷版前駆体あたり35gの補充剤) で補充された。現像した印刷版の画像形成したベタ領域の濃度は、シアンフィルターを装備した「Gretag D19C」濃度計を用いて測定した。

30

【0100】

現像剤の導電率およびアルカリ度を一定に保ちながら、現像剤を露光した印刷版に供給して、現像剤の1リットルあたり8 m²までの露光した印刷版前駆体に、現像剤を充填した (4日かけて110印刷版/日)。該現像中、19.8kgの補充剤が使用された。

【0101】

該期間の終わりに、上記のように画像形成した、他の画像形成した印刷版前駆体の画像濃度を、シアンフィルターを装備した「Gretag D19C」濃度計を用いて測定した。種々の量の「PLURIO L(登録商標)P600」を使用した現像剤に添加し、現像を繰り返した。使用した現像剤で、光学濃度値の減少が観察されるということは、該使用した現像剤が、新鮮な現像剤よりもより攻撃性が高いことを示している。しかしながら、新鮮な現像剤を用いた場合の光学濃度値は、15gの「PLURIO L(登録商標)P600」が45mLの使用した現像剤に添加されたときに観察された。

40

【0102】

ソークテストが、上記のように画像形成してプレヒートした、画像形成印刷版前駆体において行われた。該印刷版を一定時間現像剤に露光し、濯ぎ、光学濃度を定めた。使用した現像剤で、光学濃度値の減少が観察されるということは、該使用した現像剤が、新鮮な現像剤よりもより攻撃性が高いことを示している。しかしながら、新鮮な現像剤を用いた場合の光学濃度値は、15gの「PLURIO L(登録商標)P600」が45mLの使用した現像剤に添加されたときに観察された。

50

【0103】

実施例 5

本実施例は、ネガ型感熱平版印刷版前駆体を用いた、更なる皮膜攻撃抑制剤が添加された補充剤および現像剤の使用を例解するものである。

【0104】

実施例 3 で使用した補充剤の量 (19.8kg) および新鮮な現像剤を用いた場合の光学濃度を使用現像剤を用いた場合の光学濃度を戻すのに必要な皮膜攻撃抑制剤の量から、補充剤中には、0.1重量%の濃度の「PLURIOL(登録商標)P600」が必要であることが計算された。

【0105】

現像した画像形成印刷版前駆体あたり 32mL の補充剤の補充速度で、0.1重量%の濃度の「P 10
LURIOL(登録商標)P600」を含有する補充剤 4 を用いて、実施例 3 の露光および現像方法を繰り返した。 $2\text{m}^2 / \text{L}$ の現像した画像形成印刷版前駆体の充填間隔で、ハイライトおよびシャドーの評価用「UGRA」デジタルスケールを用いて、熱エネルギーの量を変化させて露光することにより、画像形成したデジタル画像形成した印刷版前駆体を、上記のようにプレヒートし、現像した。ソークテストおよびドロップテストもまた行われた。

【0106】

デジタル画像形成した印刷版前駆体の測定した光学濃度から、現像剤充填サイクル中、濃度および色調値に大きな変化はないことが判明した。ソークテストおよびドロップテスト結果は、現像剤充填サイクル中、一定であった。

【0107】

本発明を記載したが、特許請求の範囲はこれらと等価なものである。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 February 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/012550 A1

(51) International Patent Classification: G03F 7/32, B41C 1/10 (74) Agents: MONROE, Bruce, M. et al.; RatnerPresitia, P.O. Box 1596, Wilmington, DE 19899 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/24304 (81) Designated State (national): JP.

(22) International Filing Date: 31 July 2002 (31.07.2002) (84) Designated States (regional): European patent (AT, BI, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English Published: — with international search report

(30) Priority Data: 09/919,695 1 August 2001 (01.08.2001) US For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(71) Applicant: KODAK POLYCHROME GRAPHICS COMPANY LTD. [BB/US]; 401 Merritt 7, Norwalk, CT 06851 (US).

(72) Inventors: FIEBAG, Ulrich; Rosenweg 16, 31688 Nienstedt (DE); SAYARIAR-HAUCK, Celin; Am Breitenberg 14, 37534 Badenhausen (DE); HAUCK, Gerhard; Am Breitenberg 14, 37534 Badenhausen (DE).



WO 03/012550 A1

(54) Title: METHOD FOR DEVELOPING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSORS USING A COATING ATTACK-SUPPRESSING AGENT

(57) Abstract: A method for developing exposed lithographic printing plate precursors using a developer and replenisher is disclosed. The replenisher contains a higher concentration of a coating attack-suppressing agent than the developer, so that the aggressiveness of the developer remains substantially constant during the developer loading cycle.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 1 -

TITLE**METHOD FOR DEVELOPING LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE
PRECURSORS USING A COATING ATTACK-SUPPRESSING AGENT**5 Field of the Invention

This invention relates to a method for developing exposed lithographic printing plate precursors using a developer and replenisher. In particular, this invention relates to a method in which the replenisher comprises a higher concentration of a coating attack-suppressing agent than the developer.

10 Background of the Invention

In lithographic printing, ink receptive regions, known as image areas, are generated on a hydrophilic surface. When the surface is moistened with water and ink is applied, the hydrophilic regions retain the water and repel the ink, and the ink receptive regions accept the ink and repel the water. The ink is
15 transferred to the surface of a material upon which the image is to be reproduced. Typically, the ink is first transferred to an intermediate blanket, which in turn transfers the ink to the surface of the material upon which the image is to be reproduced.

Imageable elements useful as lithographic printing plates, also called
20 printing plate precursors, typically comprise an imageable layer applied over the surface of a hydrophilic substrate. The imageable layer includes one or more radiation-sensitive components, which may be dispersed in a suitable binder. Alternatively, the radiation-sensitive component can also be the binder material.

To obtain a printing plate with imagewise distribution of printable regions, it
25 is necessary to remove regions of an imaged precursor. The most common method for removing the undesired regions is to contact the imaged precursor with a developer. If after exposure to radiation the exposed regions of the imageable layer are removed by the developer revealing the underlying

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 2 -

hydrophilic surface of the substrate, the precursor is a positive-working printing plate. Conversely, if the unexposed regions are removed, the precursor is negative-working. In each instance, the regions of the imageable layer (*i.e.*, the image areas) that remain after development are ink-receptive, and the regions of the hydrophilic surface revealed by the developing process accept water and aqueous solutions, typically a fountain solution, and repel ink.

Most positive-working and negative-working printing plate precursors comprise materials that are soluble or dispersible in aqueous base, such as phenolic polymers, carboxylic acid polymers, and/or sulfonamide polymers, in the imageable layer. Consequently, alkaline solutions are useful as developers.

The development process is typically carried out in a processor equipped with an immersion type-developing bath, a section for rinsing with water, a gumming section, and a drying section. During the development process, some of the developer is removed from the developing bath with the developed printing plates (drag-out). In addition, some of the base in the developer is consumed as the developer becomes loaded with components of the imageable layer that have been removed during the development process.

To achieve constant activity for the developer, the activity of the developer is monitored, and a replenisher is periodically added to the developer bath so that a balance between developer drag-out and developer feed-in is reached. The replenisher differs from the developer in that it has a higher concentration of the alkaline component or components present in the developer to compensate for the base consumed in the development process.

Batches of developer are typically used for periods of several days to several weeks before they are replaced with fresh developer. Although the conductivity of the developer is maintained at its original value during the developer loading cycle, the developer becomes more aggressive during this period. That is, for precursors that have been exposed with equivalent amounts of radiation, the developer removes more of the imageable layer during the later stages of the developer loading cycle than during the early stages of the

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 3 -

developer loading cycle. Thus, a need exists for a method for developing exposed lithographic printing plate precursors using a developer and replenisher in which the developer does not become more aggressive during the later stages of the developer loading cycle.

5 Summary of the Invention

The invention is a method for developing an exposed lithographic printing plate precursor using a developer and replenisher in which the developer does not become more aggressive during the later stages of the developer loading cycle. The method comprises the steps of:

- 10 developing the exposed printing plate precursor with the developer; and
 adding the replenisher to the developer so that the activity of the developer remains relatively constant;

 wherein:

 the printing plate precursor comprises an imageable layer:

- 15 the imageable layer comprises a material that is soluble or dispersible in aqueous alkaline solution;

 the developer comprises an alkaline material and a developer-soluble coating attack-suppressing agent;

- 20 the replenisher comprises the alkaline material and the coating attack-suppressing agent;

 the alkaline material in the replenisher is at a higher concentration than the alkaline material in the developer; and

 the coating attack-suppressing agent in the replenisher is at a higher concentration than the coating attack-suppressing agent in the developer.

- 25 Typically, the coating attack-suppressing agent is a developer-soluble polyethoxylated, polypropoxylated, and/or polybutyloxylated compound. Preferably, the coating attack-suppressing agent is a developer-soluble compound selected from the group consisting of :

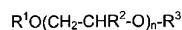
 (1) compounds of the structure:

30

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 4 -



- in which n is an integer; R¹ is hydrogen, C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₁₈ aryl, C₁-C₁₈ substituted aryl, or C₁-C₁₈ aralkyl; R² is hydrogen, methyl, or ethyl; R³ is
- 5 hydrogen, C₁-C₈ alkyl, -CH₂COOH, or CH₂COO⁻ M⁺, in which M is ammonium, substituted ammonium, sodium or potassium; and
- (2) polycondensation products of at least one C₂-C₄ alkylene oxide and ethylene diamine.

Detailed Description of the Invention

10 **Coating Attack-Suppressing Agent**

The coating attack-suppressing agent is a developer-soluble compound that suppresses attack on the coating by the developer. "Developer-soluble" means that enough of the agent will dissolve in the developer to suppress attack on the coating by the developer. Throughout the specification and claims, unless

15 the context indicates otherwise, "coating attack-suppressing agent" includes mixtures of such agents.

Typically the coating attack-suppressing agent is a developer-soluble polyethoxylated, polypropoxylated, and/or polybutyloxylated compound. That is, a compound that comprises recurring units of the -(CH₂-CHR²-O)- structural unit,

20 in which each R² is independently hydrogen, methyl, or ethyl. Preferably, the coating attack-suppressing agent is an polyethoxylated, polypropoxylated, or poly(ethoxylated/propoxylated) compound. That is, a compound that comprises recurring units of the -(CH₂-CHR²-O)- structural unit, in which each R² is independently hydrogen or methyl. One group of preferred compounds are those

25 that comprise at least one polyoxyethylene block and at least one polyoxypropylene block.

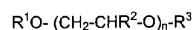
Preferably, the coating attack-suppressing agent is a developer-soluble compound selected from the group consisting of:

- (1) polyglycols of the formula:

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 5 -



in which n is an integer; R¹ is hydrogen, C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₁₈ aryl, C₁-C₁₈ substituted aryl, or C₁-C₁₈ aralkyl; R² is hydrogen, methyl, or ethyl; R³ is hydrogen, C₁-C₈ alkyl, -CH₂COOH, or CH₂COO⁻ M⁺, in which M is ammonium, substituted ammonium, sodium or potassium; and

(2) polycondensation products of at least one C₂-C₄ alkylene oxide with ethylene diamine.

The value of n will depend on the nature of R¹, R², and R³. If R¹ and/or R³ are relatively large alkyl groups, n will typically be larger to provide the required developer solubility. However, n should not be so large that the coating attack-suppressing agent unacceptably increases the viscosity of the developer. Typically n will be between about 2 and about 160, more typically between about 3 and about 100, even more typically between about 4 and about 80.

All the R² groups need not be the same in a particular coating attack-suppressing agent. For example, block and random copolymers of ethylene oxide and propylene oxide are included in the definition of coating attack-suppressing agents. R² is preferably hydrogen and/or methyl.

Compounds of the structure R¹O-(CH₂-CHR²-O)_n-OH may be used as the coating attack-suppressing agent. In these materials, n is typically about 3 to about 50, preferably about 4 to about 20. R¹ may be a substituted or unsubstituted aromatic or aliphatic group. When R¹ is substituted or unsubstituted phenyl, it is typically phenyl substituted with an alkyl group comprising eight or nine, carbon atoms. When R¹ is a saturated aliphatic group, it typically contains 6 to 18 carbon atoms.

Numerous polyethoxylated and polypropoxylated compounds are available from various suppliers under various trade names and are described, for example, in Industrial Chemical Thesaurus, 2nd ed., Vol. 1 and 2, M. Ash and I. Ash, Editors, VCH Publishers, New York. The compounds and tradenames listed

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 6 -

below are only examples of numerous compounds that are available or could be prepared. Mixtures of these compounds may also be used.

The polyethoxylated alkyl phenols, especially nonyl phenol (nonyloxynols) and octyl phenol (octoxynols) ethoxylated with varying amounts of ethylene oxide, are widely available. Examples include: octoxynol-4 (*i.e.*, octylphenol ethoxylated with four moles of ethylene oxide); octoxynol-5 (TRITON® X-45, Union Carbide); octoxynol-6; octoxynol-7; octoxynol-8 (TRITON® X-1114, Union Carbide); octoxynol-9 (TRITON® X-100, Union Carbide; IGEPAL® CA-630, Rhone-Poulenc); octoxynol-10; octoxynol-11; octoxynol-12; octoxynol-13 (TRITON® X-102, Union Carbide; IGEPAL® CA-720, Rhone-Poulenc); octoxynol-20 (Synperonic OP20, ICI Americas); nonyloxynol-4 (TERGITOL® NP-4, Union Carbide); nonyloxynol-6 (TERGITOL® NP-6, Union Carbide); nonyloxynol-7; nonyloxynol-8; nonyloxynol-9 (TERGITOL® NP-9, Union Carbide); nonyloxynol-10 (TERGITOL® NP-10, Union Carbide; IGEPAL® CO-660, Rhone-Poulenc); nonyloxynol-15 (TERGITOL® N-15, Union Carbide); and nonyloxynol-20 (TERGITOL® N-20, Union Carbide). Ethoxylated derivatives of aliphatic alcohols include, for example, deceth-6 (TRYCOL® 5952, Henkel) (*i.e.*, decanol ethoxylated with six moles of ethylene oxide); laureth-4 (BRIJ® 30, ICI); laureth-5; laureth-9; laureth-10 (Dehydrol 100 Henkel); laureth-20 (MARLOWET® LMA 20, Huls); ceteth-4; ceteth-10 (MACOL® CA-10, PPG); ceteth-12; ceteth-16; and ceteth-20 (DERMALCARE® C-20, Rhone-Poulenc). Compounds that contain polyethoxylated mixtures of aliphatic alcohols are also available.

Polypropoxylated derivatives of aliphatic alcohols available under the UCON® tradename (Union Carbide) include, for example, PPG-5 butyl ether (*i.e.*, butyl alcohol reacted with 5 moles of propylene oxide) (UCON® LB-65); PPG-15 butyl ether (UCON® LB-285); PPG-22 butyl ether UCON® LB-525); PPG-40 (UCON® LB-1715); and PPG-53 (UCON® LB-3000).

Carboxylic acids of the following general structure and their water-soluble salts are commercially available:

30
$$R^1O(CH_2CH R^2O)_nCH_2-CO_2H$$

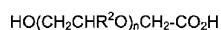
WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 7 -

In these compounds, R² is preferably hydrogen, and n is preferably 3 to 16. Examples include: capryleth-6 carboxylic acid (AKYPO® LF1, Chem-Y GmbH); capryleth-9 carboxylic acid (AKYPO® LF2, Chem-Y GmbH); laureth-4 carboxylic acid (AKYPO® RLM 25, Chem-Y GmbH); laureth-6 carboxylic acid; laureth-11 carboxylic acid (AKYPO® RLM 100, Chem-Y GmbH); and laureth-14 carboxylic acid (AKYPO® RLM1 30, Chem-Y GmbH). Water-soluble salts of these compounds are typically ammonium, substituted ammonium, or alkali metal salts, such as sodium or potassium; more typically sodium salts or ethanolamine salts of these compounds.

10 Polymers and copolymers of the general structure:



in which R² is hydrogen and/or methyl may be used as the coating attack-suppressing agent. An example is Polyglycol M41/40 (Hoechst).

Polyethylene oxides of varying molecular weight are commercially available, for example as POLYOX® water-soluble polymers (Amerchol, Edison, NJ, USA) and as RITA PEOs (R.I.T.A. Corp., Woodstock, IL, USA). Examples include: POLYOX® WSR N-60K (MW about 2,000,000); POLYOX® WSR N-750 (MW about 600,000); RITA PEO-1 (MW about 210,000); RITA PEO-2 (MW about 400,000); RITA PEO-3 (MW about 1,000,000); RITA PEO-8 (MW about 1,900,000); RITA PEO-18 (MW about 4,400,000); RITA PEO-27 (MW about 7,200,000).

Polypropylene oxides of varying molecular weight are commercially available. For example PPG-12 (polymer containing 12 moles of propylene oxide) (PLURACOL® P-710, BASF); PPG-17 PLURACOL® P-710, BASF); PPG-20 (MACOL® P-1200, PPG); PPG-26 (MACOL® P-2000, PPG); and PPG-30; PPG-34.

Random copolymers of ethylene oxide and propylene oxide (PEG/PPG copolymers), with various molecular weights and with various ratios of ethylene oxide to propylene oxide are available, for example, under the UCON®

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 8 -

tradename (Union Carbide). Examples are: UCON® 75-H-90000, a random copolymer of 125 moles of ethylene oxide and 30 moles of propylene oxide; UCON® 75-H-450, a random copolymer of 17 moles of ethylene oxide and 6 moles of propylene oxide; UCON® 75-H-490, a random copolymer of 18 moles of ethylene oxide and 4 moles of propylene oxide; UCON® 25-H-205, a random copolymer of 23 moles of ethylene oxide and 50 moles of propylene oxide; UCON® 75-H-1400, a random copolymer of 35 moles of ethylene oxide and 9 moles of propylene oxide.

Polyoxyethylene/polyoxypropylene/polyoxyethylene, A-B-A block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, which are referred to as poloxamers [CAS #9003-11-6], are a preferred group of coating attack-suppressing agents. Commercially available poloxamers include, for example, poloxamers 101, 105, 108, 122, 123, 124, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 212, 215, 217, 231, 234, 235, 237, 238, 282, 284, 288, 313, 333, 334, 335, 338, 401, 402, 403, and 407. These compounds are available under the PLURONIC® (BASF), MACOL® (PPG/Specialty Chem.), and SYNPERONIC® PE (ICI, Uniqema) tradenames.

Polycondensation products of at least one C₂-C₄ alkylene oxide with ethylene diamine are another group of coating attack-suppressing agents, preferably polycondensation products of at least one C₂-C₃ alkylene oxide with ethylene diamine. A preferred group of these compound are the polyoxyethylene, polyoxypropylene block copolymers of ethylene diamine, which are known as poloxamines [CAS #11111-34-5]. Commercially available poloxamines include, for example, poloxamine 304, poloxamine 504, poloxamine 701, poloxamine 702, poloxamine 704, poloxamine 707, poloxamine 901, poloxamine 904, poloxamine 908, poloxamine 1101, poloxamine 1102, poloxamine 1104, poloxamine 1107, poloxamine 1301, poloxamine 1302, poloxamine 1304, poloxamine 1307, poloxamine 1501, poloxamine 1502, poloxamine 1504, and poloxamine 1508. Polyoxyethylene, polyoxypropylene

WO 03/012550

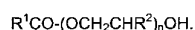
PCT/US02/24304

- 9 -

block copolymers of ethylene diamine are commercially available under the SYNPERONIC® T (ICI, Uniqema) and TETRONIC® (BASF) tradenames.

In addition to these materials, cationic materials may be used as the coating -attack suppressing agent include quaternary ammonium chlorides, such as N-cetyl-N,N,N-trimethyl ammonium chloride; N-lauryl-N,N,N-trimethyl ammonium chloride; and cetyl pyridinium chloride. An alkyl group of 10 carbon atoms to 18 carbon atoms is typically present in these materials. Useful cationic materials also include quaternary ammonium salts of ethoxylated and propoxylated ethanolamines, for example, $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CHRO})_n\text{H}]^+ \text{Cl}^-$ (EMCOL® CC-9 and EMCOL® CC-36, Witco, which R is methyl and n is about 9 and about 25, respectively).

Water-soluble esters of the general structure may be used as coating attack-suppressing agents:



Examples include: PEG-6 laurate (KESSCO® PEG 300 ML, Stepan), PEG-8 laurate (MAPEG® 400 ML, PPG), PEG-8 stearate (Nopalcol 4-S Henkel), PEG-10 stearate (ETHOFAT® 60/20, Akzo), PEG-8 myristate, PEG-20 myristate, PEG-8 oleate (Nopalcol 4-O, Henkel), and PEG-12 oleate (Nopalcol 6-O, Henkel).

Other useful coating attack-suppressing agents include nonionic fluoro-surfactants, such as FLUORAD® FC 430, and FLUORAD® FC 431, (3M) and copolymer acrylates with perfluoroalkyl and polyoxyalkylene groups (Megafac DG001 and Megafac F171, Dainippon Ink & Chemical). Polyethoxylated siloxanes, such as polyethoxylated dimethylsiloxanes (dimethicone copolymers) (DOW CORNING® 190 and 193, Dow Corning; and SILWET® L-720, L-7000, L-7500, and L-7600, Union Carbide); polyethoxylated polysiloxane copolymers, such as Byk 307, a polyethoxylated dimethylpolysiloxane copolymer (Byk-Chemie); modified polyethoxylated siloxanes, such as Edaplan LA 411, a modified polyethoxylated siloxane (Münzing); and polyether siloxane copolymers, such as Tegoglide 265 and Tegoglide 410 (Tego Chemie Service) are also useful

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 10 -

as coating attack-suppressing agents. SURFYNOL® 440 (Air Products), an ethoxylated tetramethydecin-4,5-diol; and Lubrimet P900 (BASF), a polypropylene oxide are also useful coating attack-suppressing agents.

Processing

- 5 Imaging, as described below, produces an imaged precursor, which comprises a latent image of image regions and non-image regions in the imageable layer. Development of the imaged precursor to form a printing plate, or printing form, converts the latent image to an image by removing the non-image regions, revealing the hydrophilic surface of the underlying substrate.
- 10 Most positive-working and negative-working printing plate precursors comprise materials that are soluble or dispersible in aqueous base, such as phenolic polymers, carboxylic acid polymers, and/or sulfonamide polymers, in the imageable layer. Consequently, alkaline solutions are useful as developers. Developers used for positive-working precursors typically have a pH of more than
- 15 10, usually in the range of about 12 to about 14. Developers used for negative working precursors typically have a somewhat lower pH value, *i.e.* around 10. Development of both positive-working and negative-working imaged precursors is typically carried out at a temperature of from about 18°C to about 28°C, for a period of from about 5 seconds to about 60 seconds.
- 20 Alkaline developers for developers for printing plate precursors are well known. Developers are described for example, in Yamasue, U.S. Pat. No. 4,259,434; Seino, U.S. Pat. No. 4,452,880; Miller, U.S. Pat. No. 5,851,735; Eckler, U.S. Pat. No. 5,998,102; Miro, EB-A-0 732 628; Toyama, GB-A-2,276,729 (DE-A-4 411 176); and Fiebag, U.S. Pat. No. 6,143,479.
- 25 The development process is typically carried out in a processor equipped with an immersion type-developing bath, a section for rinsing with water, a gumming section, a drying section, and a conductivity-measuring unit. Typically, the developer is applied to the imaged precursor by rubbing or wiping the imageable layer with an applicator containing the developer. Alternatively, the

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 11 -

imaged precursor may be brushed with the developer or the developer may be applied to the precursor by spraying the imageable layer with sufficient force to remove the exposed regions. In either instance, a printing plate is produced. Development may be carried out in a commercially available processor, such as
5 a Mercury Processor (Kodak Polychrome Graphics).

During the development process, some of the developer is removed from the developing bath with the developed printing plates (drag-out). In addition, some of the base in the developer is consumed as the developer becomes loaded with components of the imageable layer that have been removed during
10 the development process. To achieve constant activity for the developer, a replenisher is periodically added to the developer bath so that a balance between developer drag-out and developer feed-in is reached.

Because there is a correlation between the electric conductivity and the alkalinity of the developer bath, the activity of the developer can be monitored by conductivity. After a certain number of imaged precursors have been processed,
15 the conductivity value falls below a predetermined level. As soon as a reduction of electrical conductivity is detected, replenisher is added to the section of the processor that contains the developer until the electrical conductivity of the developer reaches its original value. Typically about 30 mL to about 100 mL,
20 typically about 50-80 mL, of replenisher per 1 m² of imaged precursor processed is necessary to keep both the alkalinity of the developer and its conductivity value substantially constant.

Alternatively, the alkalinity of the developer can be measured by titration of a developer aliquot with an acid, such as hydrochloric acid. This is necessary for
25 developers whose conductivity cannot be readily measured, such as developers that work with the top-up mode in which the developer is used to replace the alkalinity lost during the developer loading cycle. In these cases, the conductivity changes throughout the developer loading cycle. Such developers are described, for example, in Fiebag, U.S. Pat. No. 6,255,042; and Riley,
30 EP-A-0 274 044.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 12 -

The replenisher differs from the developer in that it has a higher concentration of the alkaline component or components than the developer to compensate for the base consumed in the development process. The concentration of other components is the same. Although the activity of the developer is maintained at its original value during the development process or developer loading cycle, the developer becomes more aggressive. That is, for precursors that have been exposed with equivalent amounts of radiation, the developer removes more of the imageable layer during the later stages of the developer loading cycle than during the early stages of the developer loading cycle.

While not being bound by any theory or explanation, the reason the developer becomes more aggressive may be due to a combination of several factors. For example, in sodium metasilicate based developers, it is believed that the developer becomes more aggressive due to the presence of sodium carbonate in loaded developer. During the developer loading cycle, carbon dioxide from the air is continuously dragged into the developer, forming sodium carbonate. Although the alkalinity decreases due to the reaction of base with carbon dioxide, the developer becomes more aggressive due the presence of the resulting carbonate salts. In addition, a part of the coating attack-suppressing agent in the developer may be absorbed by the precursor by, for example, complexing with the phenolic resin or other resins present in the photoimageable layer, and is removed from the developer bath with the precursor.

As described above, the developer comprises a coating attack-suppressing agent. To compensate for the increase in aggressiveness of the developer during the developer loading cycle and maintain constant results for the developed plates, the concentration of the coating attack-suppressing agent in the developer must be constantly readjusted upward during the developer loading cycle. That is, the increase in developer aggressiveness during the developer loading cycle can be counteracted by gradually increasing the concentration of coating attack-suppressing agent in the developer. This is

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 13 -

accomplished by using a higher concentration of coating attack-suppressing agent in the replenisher than in the developer. Thus, as replenisher is added to the developer bath, the concentration of coating attack-suppressing agent in the developer bath gradually increases as more replenisher is added, counteracting the increase in aggressiveness in the developer. In addition, the added coating attack-suppressing agent replaces any coating attack-suppressing agent that may have been absorbed by the developed plates and removed from the bath with the developed plates.

Preferably, the concentration of coating attack-suppressing agent in the replenisher is that concentration that will keep the aggressiveness of the developer substantially constant during the developer loading cycle. As illustrated in the Examples, the amount of coating attack-suppressing agent necessary to counteract the increase in aggressiveness in the developer during the developer loading cycle can be determined. A "soak test" is carried out on exposed precursors using fresh developer, loaded developer, and loaded developer containing varying amounts of added coating attack-suppressing agent. The amount of additional coating attack-suppressing agent necessary is the amount required to decrease the aggressiveness of loaded developer to that of fresh developer.

Following development, the printing plate is rinsed with water and dried. Drying may be conveniently carried out by infrared radiators or with hot air. After drying, the printing plate may be treated with a gumming solution. A gumming solution comprises one or more water-soluble polymers, for example polyvinylalcohol, polymethacrylic acid, polymethacrylamide, polyhydroxyethylmethacrylate, polyvinylmethylether, gelatin, and polysaccharide such as dextran, pullulan, cellulose, gum arabic, and alginic acid. A preferred material is gum arabic. A developed and gummed plate may also be baked to increase the run length of the plate. Baking can be carried out, for example at about 220°C to about 240°C for about 7 to 10 minutes, or at a temperature of 120°C for 30 min.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 14 -

Printing Plate Precursors

Printing plate precursors are well known. The precursor comprises an imageable layer over a hydrophilic substrate. Other layers may also be present in the precursor.

- 5 The hydrophilic substrate, *i.e.*, the substrate that comprises at least one hydrophilic surface, comprises a support, which may be any material conventionally used to prepare printing plate precursors. The support is preferably strong, stable and flexible. It should resist dimensional change under conditions of use so that color records will register in a full-color image. Typically,
- 10 it can be any self-supporting material, including, for example, polymeric films such as polyethylene terephthalate film, ceramics, metals, or stiff papers, or a lamination of any of these materials. Metal supports include aluminum, zinc, titanium, and alloys thereof. Typically, the substrate comprises an interlayer between the aluminum support and the imageable layer. The interlayer may be
- 15 formed by treatment of the support with, for example, silicate, dextrine, hexafluorosilicic acid, phosphate/fluoride, polyvinyl phosphonic acid (PVPA) or polyvinyl phosphonic acid copolymers.

- The imageable layer comprises either a positive-working or a negative-working imageable composition. The composition may be sensitive to ultraviolet and/or visible radiation (*i.e.*, photoimageable), and/or it may be thermally
- 20 imageable.

- Positive-working photoimageable compositions are well known. They are discussed, for example, in Chapter 5 of Photoreactive Polymers: the Science and Technology of Resists, A. Reiser, Wiley, New York, 1989, pp. 178-225. These
- 25 compositions comprise a water insoluble, alkali soluble binder and a material that comprises a photosensitive moiety. The photosensitive moiety may be bonded to the binder and/or be present in a separate compound.

- The binder may comprise a phenolic resin, such as a novolac resin. Novolac resins are prepared by reacting *m*-cresol, mixtures of *m*-cresol and *p*-cresol, or phenol with formaldehyde are particularly useful. Other phenolic resins
- 30

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 15 -

include polyvinyl compounds having phenolic hydroxyl groups. Such compounds include, for example, resole resins, polymers of hydroxystyrene (vinyl phenol), such as poly(*p*-hydroxystyrene); copolymers containing recurring units of hydroxystyrene; and polymers and copolymers containing recurring units of substituted hydroxystyrenes, such as acrylate and methacrylate copolymers of hydroxystyrene. The binder may also be a water insoluble, base soluble polymeric compound having pendent sulfonamide groups, such as is described in Aoshima, U.S. Pat. No. 5,141,838 (EP 330,239).

The photosensitive moiety is typically the *o*-diazonaphthoquinone moiety. Compounds that contain the *o*-diazonaphthoquinone moiety (*i.e.*, quinone-diazides), preferably compounds that comprise an *o*-diazonaphthoquinone moiety attached to a ballasting moiety that has a molecular weight of at least 1500, but less than about 5000, are preferred. Typically, these compounds are prepared by the reaction of a 1,2-naphthoquinone diazide having a halogenosulfonyl group, typically a sulfonylchloride group, at the 4- or 5-position with a mono- or poly-hydroxyphenyl compound, such as mono- or poly-hydroxy benzophenone.

The phenolic resin may be derivatized with an *o*-diazonaphthoquinone moiety. Polymeric diazonaphthoquinone compounds include derivatized resins formed by the reaction of a reactive derivative that contains diazonaphthoquinone moiety and a polymeric material that contains a suitable reactive group, such as a hydroxyl or amino group. Suitable polymeric materials for forming these derivatized resins include the novolac resins, resole resins, polyvinyl phenols, acrylate and methacrylate copolymers of hydroxy-containing monomers such as hydroxystyrene. Representative reactive derivatives include sulfonic and carboxylic acid, ester, or amide derivatives of the diazonaphthoquinone moiety. Derivatization of phenolic resins with compounds that contain the diazonaphthoquinone moiety is well known in the art and is described, for example, in West, U.S. Pat. Nos. 5,705,308, and 5,705,322.

Positive-working thermally imageable layers comprise a binder, a dissolution suppressor, and optionally, a photothermal conversion material. Such

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 16 -

systems are disclosed in, for example, Parsons, WO 97/39894; Nagasaka, EP 0 823 327; Miyake, EP 0 909 627; West, WO 98/42507; and Nguyen, WO 99/11458. The binder is typically a phenolic resin, such as a novolac resin.

5 The dissolution suppressor may be a compound that comprises an o-diazonaphthoquinone moiety, such as is discussed above. The derivatized resins that comprise an o-diazonaphthoquinone moiety can act as both the binder and the dissolution suppressor. They can be used alone, or they can be combined with other binders and/or dissolution suppressors. Other compounds useful as dissolution suppressors include, compounds that contain a positively
10 charged (*i.e.*, quaternized) nitrogen atom, for example, tetraalkyl ammonium compounds, quinolinium compounds, benzothiazolium compounds, pyridinium compounds, and imidazolium compounds. A preferred group of dissolution suppressor compounds includes those that are also dyes, especially triarylmethane dyes such as ethyl violet. These compounds can also act as
15 contrast or coloration dyes, which distinguishes the unimaged regions from the imaged regions in the developed element.

Alternatively, or additionally, the binder itself can comprise polar groups that act as acceptor sites for hydrogen bonding with the hydroxy groups present in the polymeric material and, thus, act as a dissolution suppressor. Using well-
20 known methods, a portion of the hydroxyl groups of the binder can be derivatized to introduce polar groups, for example carboxylic acid esters, such as benzoate esters; phosphate esters; ethers, such as phenyl ethers; and sulfonic acid esters, such as methyl sulfonates, phenyl sulfonates, *p*-toluene sulfonates (tosylates), and *p*-bromophenyl sulfonates (brosylates).

25 If the imageable element is to be imaged with infrared or near infrared radiation, the imageable layer absorbs the imaging radiation, preferably radiation in the range of about 800 nm to 1200 nm, the radiation is commonly used for imaging thermally imageable elements. An absorber called a photothermal conversion material, which absorb radiation and convert it to heat, is typically
30 present in the imageable layer. Photothermal conversion materials may absorb

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 17 -

ultraviolet, visible, and/or infrared radiation and convert it to heat. Although the binder may itself comprise an absorbing moiety, *i.e.*, be a photothermal conversion material, typically the photothermal conversion material is a separate compound. The photothermal conversion material may be either a dye or
5 pigment, such as carbon black, a dye or pigment of the squarylium, cyanine, merocyanine, indolizine, pyrylium, or metal dithiolene class. Dyes to aid in the visual inspection of the exposed and/or developed element may also be present.

Negative-working, alkaline developable printing plates are described, for example, in Haley, U.S. Pat. No. 5,372,907; Haley U.S. Pat. No. 5,466,557; and
10 Nguyen, U.S. Pat. No. 5,919,601.

Imaging

Imaging may be carried out by well-known methods. If the precursor is photoimageable, it may be exposed to actinic radiation from a source of radiation that is absorbed by the photoreactive component or components present.
15 Conventional exposure sources include, for example, carbon arc lamps, mercury lamps, xenon lamps, tungsten lamps, metal halide lamps, and lasers emitting at the appropriate wavelength. Diazonaphthoquinone compounds substituted in the 5-position typically absorb at 345 nm and 400 nm. Diazonaphthoquinone compounds substituted in the 4-position typically absorb at 310 nm and 380 nm.
20 Imagewise exposure is typically carried out through a photomask, but direct digital exposure with a laser emitting at the appropriate wavelength is also possible.

If the precursor is thermally imageable, it may be imaged with a laser or an array of lasers emitting modulated near infrared or infrared radiation in a
25 wavelength region that is absorbed by the precursor. Infrared radiation, especially infrared radiation in the range of about 800 nm to about 1200 nm, is typically used for imaging thermally imageable precursors. Imaging is conveniently carried out with a laser emitting at about 830 nm or at about 1056 nm. Suitable commercially available imaging devices include image setters such

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 18 -

as a Creo Trendsetter (CREO, British Columbia, Canada) and a Gerber Crescent 42T (Gerber).

Alternatively, thermally imageable precursors may be imaged using a conventional apparatus containing a thermal printing head. An imaging
5 apparatus suitable for use in conjunction with the imageable elements includes at least one thermal head but would usually include a thermal head array, such as a TDK Model No. LV5416 used in thermal fax machines and sublimation printers. When exposure is carried out with a thermal head, it is unnecessary that the precursor absorb infrared radiation. However, precursors that absorb infrared
10 radiation can be imaged with a thermal head. After imaging, the element is processed as described above.

Industrial Applicability

The method of the invention can be used to develop exposed printing plate precursors in which the imageable layer comprises at least one material that is
15 insoluble in water and removable by an aqueous alkaline developer, such as a phenolic polymer, a carboxylic acid polymer, and/or a sulfonamide polymer. It can be used with both positive-working and negative-working printing plate precursors. Because the aggressiveness of the developer remains substantially constant during the developer loading cycle, consistent results are obtained
20 throughout the cycle.

The advantageous properties of this invention can be observed by reference to the following examples, which illustrate but do not limit the invention. In the specification, examples, and claims, unless indicated otherwise, all percentages are percentages by weight, based on the weight of the developer.

25 EXAMPLES

Glossary

PLURIOL® P600

Polypropyleneglycol ether (BASF,
Ludwigshafen, Germany)

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 19 -

REWOTERIC® AM-V	Sodium capryloamphoacetate wetting agent (Witco, Perth Amboy, NJ, USA)
SYNPERONIC® T 304	Poloxamine 304; Polyoxyethylene, polyoxypropylene liquid block copolymer of ethylene diamine (I.C.I. Am., Wilmington, DE, USA)
5 TRILON® B chelating agent	Tetra sodium ethylenediamine tetraacetic acid (BASF, Ludwigshafen, Germany)

Developers and Replenishers

- 10 Developer 1 – A developer for positive-working thermal printing plate precursors was prepared by stirring together the following: water (75.48 wt%); SYNPERONIC® T 304 (0.22 wt%); 45 wt% potassium hydroxide solution (10.72 wt%); 85% phosphoric acid (2.08 wt%); waterglass 42/42 Grad Be (5.85 wt%); REWOTERIC® AM-V (0.18 wt%); sodium cumol sulfonate (5.29 wt%); and
- 15 TRILON® B chelating agent (0.18%).

- Developer 2 – A developer negative-working thermal printing plate precursors was prepared by stirring together the following: water (60.00 wt%); 30% potassium silicate solution (20.90%); 45% potassium hydroxide solution (10.00 wt%); 85% phosphoric acid (0.10 wt%); glycerin (9.00%); and PLURIOL®
- 20 P600 (0.02).

- Replenisher 1 - A replenisher was prepared by stirring together the following: water (68.26 wt%); SYNPERONIC® T 304 (0.44 wt%); 45 wt% potassium hydroxide solution (17.72 wt%); 85% phosphoric acid (2.08 wt%); waterglass 42/42 Grad Be (5.85 wt%); REWOTERIC® AM-V (0.18 wt%); sodium cumol sulfonate (5.29 wt%); and TRILON® B chelating agent (0.18%).
- 25

Replenisher 2 (comparative replenisher) - A replenisher was prepared by stirring together the following: water (68.48 wt%); SYNPERONIC® T 304 (0.22 wt%); 45 wt% potassium hydroxide solution (17.72 wt%); 85% phosphoric acid (2.08 wt%); waterglass 42/42 Grad Be (5.85 wt%); REWOTERIC® AM-V (0.18

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 20 -

wt%); sodium cumol sulfonate (5.29 wt%); and TRILON® B chelating agent (0.18%).

Replenisher 3 – A replenisher was prepared by stirring together the following: water (56.88 wt%); 30% potassium silicate solution (23.00%); 45%
5 potassium hydroxide solution (11.00 wt%); 85% phosphoric acid (0.10 wt%);
glycerin (9.00%); and PLURIOL® P600 (0.02).

Replenisher 4 – A replenisher was prepared by stirring together the following: water (56.80 wt%); 30% potassium silicate solution (23.00%); 45%
potassium hydroxide solution (11.00 wt%); 85% phosphoric acid (0.10 wt%);
10 glycerin (9.00%); and PLURIOL® P600 (0.10).

Standard Procedures

Soak Test – The resistance of the developed image to attack by developer was tested at regular intervals by the soak test. Elongated drops of developer were placed on a 7 cm x 30 cm strip of developed printing plate at 30 sec
15 intervals over a 5 min period. The plate was then rinsed and the time at which the coating was free from developer attack was noted.

Drop Test – The speed of development was determined by the drop test. Elongated drops of developer were placed on a 7 cm x 30 cm strip of undeveloped printing plate at 5 sec intervals over a 30 sec period. The plate was
20 then rinsed and the time at which the coating developed clean was noted. A drop test within 10 sec is considered to be a good development speed.

Example 1

This example illustrates the use of the developer and replenisher with positive-working thermal lithographic printing plate precursors without added
25 coating attack-suppressing agent.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 21 -

Exposure - ELECTRA® EXCEL positive-working thermal printing plate precursors (Kodak Polychrome Graphics LLC) (790 mm x 1030 mm) were exposed with a Creo 3244 Trendsetter (CREO, British Columbia, Canada) infrared exposure unit at an energy of 10 W and a drum rotational speed
5 180 rpm. The Kodak Professional COLORFLOW® Strip (Eastman Kodak), which contains different elements for evaluating the quality of the copies, was used for evaluation.

Processing - A commercially available processor (Mercury CTP; Kodak Polychrome Graphics LLC), equipped with an immersion-type developing bath, a
10 section for rinsing with water, a gumming section, and a drying section, was used to develop the exposed plate precursors. The processor was filled with 45 L of developer. A separate container for the replenisher was attached from which a calculated amount of replenisher per square meter of exposed plate precursor was added to the developing bath via a pump to maintain the conductivity at a
15 constant level.

About 100 exposed plate precursors per day were processed over an 8 day period (equal to 81.37 m² of exposed plate precursors per day). During this period, the temperature of the developing bath, (21±1)°C, and dwell time in the developer, 40 sec, were held constant in all tests. Replenisher was added at a
20 rate of 42 mL/plate precursor (45 g of replenisher per m² of exposed plate precursor). Conductivity, measured with a Siemens Sipan 3, was maintained at 71±1 ms/c. Developer alkalinity, measured by titrating 10 mL of developer with 0.5 N hydrochloric acid was within the range of 5.7±0.3 mL. The gum used was 850S (Kodak Polychrome Graphics LLC).

25 Results - The results from processing exposed positive-working thermal printing plate precursors using Developer 1 and Replenisher 2 (control replenisher) are shown in Table 1.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 22 -

Table 1

	Soak Test	Drop Test	Conductivity	Titration ^a
Fresh Developer	5 min	10 sec	70.9 ms/cm	8.8 mL
Day 2	5 min	10 sec	70.1 ms/cm	8.5 mL
Day 4	4 min	5 sec	70.5 ms/cm	8.7 mL
Day 6	3 min	5 sec	71.0 ms/cm	8.8 mL
Day 8	2 min	5 sec	70.7 ms/cm	8.7 mL

^a10 mL of replenisher titrated with 0.5 N hydrochloric acid.

When Replenisher 2 was used with Developer 1, the conductivity and alkalinity remained relatively constant over the 8 day period. However, as shown by the soak test and the drop test, the developer became increasingly aggressive during this period.

Example 2

This example illustrates an extreme case of the effect of sodium carbonate in the developer on the soak test on positive-working thermal lithographic printing plate precursors using fresh developer. Carbonate salts are formed in the developer through drag in of carbon dioxide from the air during the developer loading cycle, which can run over many days. As the concentration of sodium carbonate increases, the developer becomes more aggressive.

During the developer loading cycle, which runs over a period of many days, carbon dioxide from the air is continuously dragged into the developer, forming sodium carbonate. The developer becomes more aggressive as the concentration of sodium carbonate increases. Carbon dioxide drag-in is one of the reasons that the developer becomes more aggressive with increasing loading under constant alkalinity and conductivity.

The soak test was carried out with fresh developer and with fresh developer to which varying amounts of sodium carbonate had been added. The results are shown in Table 2.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 23 -

Table 2

	Soak Test
Fresh Developer	5 min
Fresh Developer + 1% sodium carbonate	2 min
5 Fresh Developer + 2.5% sodium carbonate	1 min
Fresh Developer + 5% sodium carbonate	< 1min

Example 3

This example illustrates the use of the developer and replenisher with positive-working thermal lithographic printing plate precursors with added coating attack-suppressing agent.

To compensate for the increased aggressiveness of the developer, additional coating attack-suppressing agent can be introduced into the developer through the replenisher. During the 8-day period, a total of 650 m² of exposed plate precursors were developed with the addition of 29.25 kg of replenisher (45 g/m²). SYNPERONIC® T 304 was added in increments to loaded developer. The drop and soak tests were carried out after each addition.

Results – The results are shown in Table 3.

Table 3

	SYNPERONIC® T 304 Added ^a	Soak Test	Drop Test
20	0 g	2.5 min	5 sec
	20 g	3.5 min	5 sec
	35 g	4 min	10 sec
	50 g	4.5 min	10 sec
25	65 g	5 min	10 sec

^aAmount added to Developer 1 loaded with 650 m² of exposed plate precursors.

This indicates that 65 g of SYNPERONIC® T 304 is needed to bring the soak test back to 5 min. This amount was added to 29.25 kg of replenisher to give a concentration of 0.44 wt% SYNPERONIC® T 304 in Replenisher 1.

The results from processing exposed positive-working thermal printing plate precursors using Developer 1 and Replenisher 1 are shown in Table 4.

- 24 -

Table 4

	Soak Test	Drop Test	Conductivity	Titration ^a
Fresh Developer	5 min	10 sec	70.9 ms/cm	8.8 mL
Day 2	4.5 min	10 sec	70.8 ms/cm	8.7 mL
Day 4	4.5 min	10 sec	70.5 ms/cm	8.5 mL
Day 6	4.5 min	10 sec	71.0 ms/cm	8.8 mL
Day 8	4.5 min	10 sec	70.7 ms/cm	8.7 mL

^a10 mL of replenisher titrated with 0.5 N hydrochloric acid.

Although the image areas were increasingly attacked when Replenisher 2 was used with Developer 1, the results when Replenisher 1 was used with Developer 1 remained good throughout the entire developer loading cycle. With Replenisher 1, the optical densities were unchanged in the solid areas and the 1 and 2 pixel elements, the 1% highlight and shadow areas showed good resolution with both fresh and loaded developer. Plate precursors processed in the developer after it had been used for 8 days did not show any irregularities in the printing test. Plate precursors of varying age showed constant results compared with those developed with Developer 1 and Replenisher 2.

Example 4

This example illustrates the use of the developer and replenisher with negative-working thermal lithographic printing plate precursors.

Exposure – DITP negative-working preheat thermal printing plate precursors (Kodak Polychrome Graphics LLC) (790 mm x 1030 mm) were exposed with a range of exposure energies from 100 to 180 mJ/cm² with a Creo 3244 Trendsetter infrared exposure unit at an energy of 9 W and a varying drum rotational speed to give strips of 100% solid areas at various exposure energies.

Processing – The exposed plate precursors were preheated by passing through a Techno-Grafica Preheat oven set at 144°C at a speed of 90 cm/min. The plate precursors were developed in a Mercury CTP processor filled with 45 L of Developer 2. The developer was replenished with Replenisher 3 at a rate of 32 mL/plate precursor (35 g of replenisher per plate precursor). The density reading of the imaged solid areas of the developed plate was measured using a Gretag D19C densitometer with a cyan filter.

The developer was fed with exposed plates to load the developer up to 8 m² of exposed plate precursor per liter of developer (110 plates/day over 4 days), while the conductivity and alkalinity of the developer were held constant. During this process 19.8 kg of replenisher was used.

A soak test was carried out on an imaged plate precursor that had been imaged and preheated as described above. The plate was exposed to the developer for a period of time, rinsed, and the optical density determined. Reduced optical density values were observed with used developer, indicating that the used developer was more aggressive than the fresh developer. However, the optical density values observed with fresh developer were observed when 15 g of PLURIOL® P600 was added to 45 mL of used developer.

This example illustrates the use of the developer and replenisher to which additional coating attack-suppressing agent had been added with negative-working thermal lithographic printing plate precursors.

From the amount of replenisher used in Example 3 (19.8 kg) and the
25 amount of coating attack-suppressing agent required to bring the optical density
reading with used developer back to those observed with fresh developer, it was
calculated that a PLURIOIOL® P600 concentration of 0.1 wt% was required in the
replenisher.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 26 -

The exposure and developing process of Example 3 was repeated using Replenisher 4, which comprised 0.1 wt% PLURIOL® P600, with a replenishing rate of 32 mL of replenisher per imaged plate precursor processed. At intervals of loading of 2 m²/L of processed imaged plate precursor, digitally imaged plate precursors, imaged both by exposure with varying amounts of thermal energy and with the UGRA digital scale for evaluation of highlights and shadows, were preheated and developed as described above. The soak and the drop test were also carried out.

The measured optical density readings for the digitally imaged plate precursors showed no significant change in density and tonal value during the developer loading cycle. The soak test and drop test results were constant throughout the developer loading cycle.

Having described the invention, we now claim the following and their equivalents.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 27 -

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method for developing an exposed lithographic printing plate precursor using a developer and replenisher, the method comprises the steps of:
 - 5 developing the exposed printing plate precursor with the developer; and
 - adding the replenisher to the developer so that the activity of the developer remains relatively constant;wherein:
 - the printing plate precursor comprises an imageable layer:
 - 10 the imageable layer comprises a material that is soluble or dispersible in aqueous alkaline solution;
 - the developer comprises an alkaline material and a developer-soluble coating attack-suppressing agent;
 - the replenisher comprises the alkaline material and the coating attack-
 - 15 suppressing agent;
 - the alkaline material in the replenisher is at a higher concentration than the alkaline material in the developer; and
 - the coating attack-suppressing agent in the replenisher is at a higher concentration than the coating attack-suppressing agent in the developer.
- 20 2. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent is a polyethoxylated, polypropoxylated, or polybutyloxylated compound.
3. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent comprises at least one polyoxyethylene block and at least one polyoxypropylene block.
- 25 4. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent is a polyethylene oxide, a polypropylene oxide, or a block or random copolymer of ethylene oxide and propylene oxide.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 28 -

5. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent is an polyoxyethylene/polyoxypropylene/polyoxyethylene A-B-A block copolymer.
6. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent is a polycondensation product of at least one least one C₂-C₄ alkylene oxide with ethylene diamine.
7. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent is a poloxamine.
8. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent is a quaternary ammonium chloride.
9. The method of claim 1 in which the coating attack-suppressing agent is a developer-soluble compound selected from the group consisting of:
- (1) compounds of the structure:
- $$R^1O(CH_2-CHR^2-O)_n-R^3$$
- in which n is an integer; R¹ is hydrogen, C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₁₈ aryl, C₁-C₁₈ substituted aryl, or C₁-C₁₈ aralkyl; R² is hydrogen, methyl, or ethyl; R³ is hydrogen, C₁-C₈ alkyl, -CH₂COOH, or CH₂COO⁻ M⁺, in which M is ammonium, substituted ammonium, sodium or potassium; and
- (2) polycondensation products of at least one C₂-C₄ alkylene oxide and ethylene diamine.
10. The method of any of claims 1 to 9 in which the material that is soluble or dispersible in aqueous alkaline solution is a phenolic polymer, a carboxylic acid polymer, a sulfonamide polymer, or a mixture thereof.
11. The method of any of claims 1 to 9 in which the material that is soluble or dispersible in aqueous alkaline solution is a novolac resin.

WO 03/012550

PCT/US02/24304

- 29 -

12. The method of any of claims 1 to 11 in which the imageable layer additionally comprises a compound that comprises the o-diazonaphthoquinone moiety.

13. The method of any of claims 1 to 12 in which the imageable layer
5 additionally comprises a dissolution suppressor.

14. The method of any of claims 1 to 13 in which the developer comprises sodium metasilicate.

15. The method of any of claims 1 to 14 in which the developer comprises potassium hydroxide.

10 16. The method of any of claims 1 to 15 in which the concentration of coating attack-suppressing agent in the replenisher is that concentration that will keep the aggressiveness of the developer substantially constant during the developer loading cycle.

17. The method of any of claims 1 to 16 in which the method
15 additionally comprises the step of monitoring the conductivity of the developer.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/24304
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 603F7/32 B41C1/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 603F B41C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 405 986 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 2 January 1991 (1991-01-02) page 5, line 48 -page 6, line 7; examples ---	1-3, 9-12, 14, 15
X	GB 2 276 729 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 5 October 1994 (1994-10-05) claims; examples 1,2 ---	1,2, 14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199113 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class 607, AN 1991-092303 XP002215307 & JP 03 038647 A (KONICA CORP), 19 February 1991 (1991-02-19) abstract --- -/--	1,2
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but after than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *& document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October 2002		Date of mailing of the international search report 29/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Heywood, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/24304
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 143 479 A (FIEBAG ULRICH ET AL) 7 November 2000 (2000-11-07) column 7, line 49 - line 59 ---	1-17
A	EP 1 081 554 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS CO) 7 March 2001 (2001-03-07) paragraph '0037! ---	1-17
A	EP 1 103 859 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS CO) 30 May 2001 (2001-05-30) the whole document ---	1-17
P,X	US 2001/037742 A1 (OHNISHI HIRONORI) 8 November 2001 (2001-11-08) paragraphs '0192!-'0194!,'0211!-'0213! ---	1
P,X	EP 1 156 371 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 21 November 2001 (2001-11-21) paragraphs '0007!,'0084!; claims; examples -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
PC1/US 02/24304

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0405986 A	02-01-1991	CA 2019632 A1 EP 0405986 A2 JP 3101735 A	29-12-1990 02-01-1991 26-04-1991
GB 2276729 A	05-10-1994	JP 3086354 B2 JP 6282079 A DE 4411176 A1	11-09-2000 07-10-1994 06-10-1994
JP 3038647 A	19-02-1991	NONE	
US 6143479 A	07-11-2000	EP 1081554 A1	07-03-2001
EP 1081554 A	07-03-2001	EP 1081554 A1 US 6143479 A	07-03-2001 07-11-2000
EP 1103859 A	30-05-2001	US 6255042 B1 EP 1103859 A1	03-07-2001 30-05-2001
US 2001037742 A1	08-11-2001	JP 2001222114 A JP 2001242638 A	17-08-2001 07-09-2001
EP 1156371 A	21-11-2001	JP 2001324818 A EP 1156371 A2	22-11-2001 21-11-2001

フロントページの続き

(72)発明者 ゲルハルト・ハウク

ドイツ・37534・バーデンハウゼン・アム・ブライテンベルク・14

Fターム(参考) 2H096 AA06 BA10 EA02 GA09 GA10 GA23 LA19