

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4060411号
(P4060411)

(45) 発行日 平成20年3月12日 (2008. 3. 12)

(24) 登録日 平成19年12月28日 (2007. 12. 28)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 F 7/031 (2006.01)
G 0 3 F 7/00 (2006.01)
G 0 3 F 7/004 (2006.01)
G 0 3 F 7/027 (2006.01)

G O 3 F 7/031
 G O 3 F 7/00 5 O 3
 G O 3 F 7/004 5 O 5
 G O 3 F 7/027 5 1 4

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-258736
 (22) 出願日 平成9年9月24日 (1997. 9. 24)
 (65) 公開番号 特開平10-115914
 (43) 公開日 平成10年5月6日 (1998. 5. 6)
 審査請求日 平成16年9月2日 (2004. 9. 2)
 (31) 優先権主張番号 08/719100
 (32) 優先日 平成8年9月24日 (1996. 9. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 5 0
 , ロチェスター, ステイト ストリート 3
 4 3
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを含む感光性要素並びにネガ像形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

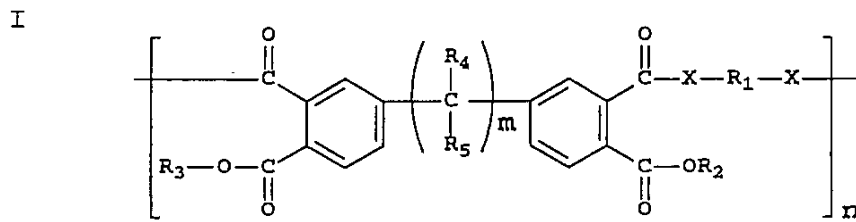
【請求項 1】

a) 側鎖光重合性オレフィン二重結合を有する光架橋可能なポリマーバインダー、
 b) 当該組成物乾燥重量に対して 5 ~ 40 % の量で存在するポリアジド光開始剤、及び
 c) 800 ~ 1100 nm の領域に最大吸収波長を有し、当該組成物乾燥重量に対して
 1 ~ 25 % の量で存在する赤外吸収性色素 (但し、赤外吸収性顔料を除く)
 を含んでなる感光性組成物。

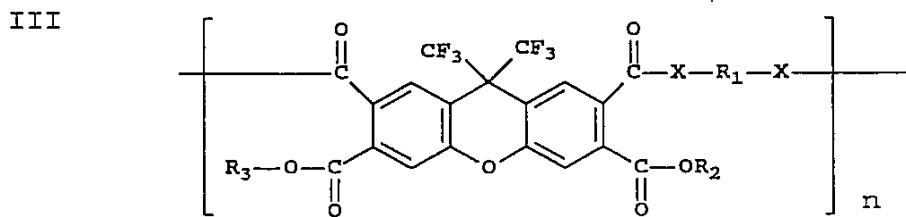
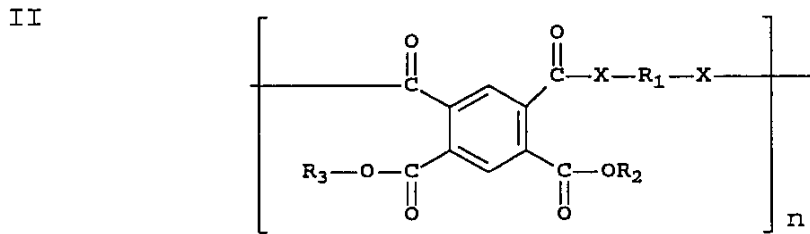
【請求項 2】

前記光架橋可能なポリマーバインダーが、次の構造 I、II、もしくは III のいずれかを有する請求項 1 に記載の感光性組成物：

【化 1】



10



20

(上式中、Xは、-NH-、-O-、もしくは-S-であり、
 R_1 は、少なくとも2個の炭素原子を有する、二価の、芳香族基、脂環式基又は脂肪族基であり、
 R_2 及び R_3 は、独立して、水素又は光重合可能なオレフィン二重結合を有する有機基であるが、但し、 R_2 及び R_3 の少なくとも一方は該有機基であり、
 R_4 及び R_5 は、独立して、炭素原子1～8個を有する炭化水素基、炭素原子1～8個を有する、パーフルオロもしくはパーハロフルオロ脂肪族基であるか、又は R_4 及び R_5 は、一緒になってオキシ基を形成し、
 m は0もしくは1であり、そして
 n は、前記ポリマーの単位数に相当する正の整数であって、数平均分子量少なくとも1500を有する前記光架橋可能なポリマーバインダーを提供するのに十分大きさである。)

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の感光性組成物の層を支持体の上に含んでなる感光性要素。

【請求項 4】

前記支持体が、電気化学的に研磨され、そして硫酸陽極処理されているアルミニウムシートである請求項 3 に記載の感光性要素。

【請求項 5】

A) 請求項 3 または 4 に記載の感光性要素を、赤外レーザーを用いて像様露光すること、そして

B) ネガ像を提供するために露光された要素を現像すること
 を含んで成る画像を形成する方法。

【請求項 6】

現像後に、フラッド様式露光もしくは熱処理を用いない請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明はレーザーを用いて画像形成可能な感光性組成物及び要素に関する。特に、レーザーを用いて画像形成可能な光架橋可能なバインダーにポリアジド類を含有する要素、及び当該要素を画像形成する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

広く用いられているタイプの平版印刷版は、アルミニウムベース支持体に塗布された感光性塗膜を有する。この塗膜は、現像処理で除去されるように溶解性となる露光された部分を有することによって光に応答することができる。そのような版を当該技術分野ではポジ型印刷版という。反対に、露光された塗膜部分が硬化する場合、この版をネガ型版という。両方の場合において、残った画像領域はインク受容性もしくは親油性であり、非画像領域もしくはバックグラウンドは水受容性又は親水性である。画像領域と非画像領域の違いは、良好な接触を保証するために減圧下で印刷版にフィルムを適用する露光プロセスにおいて作られる。そして、版を光源、UV放射線から構成される部分に曝露する。

【 0 0 0 3 】

オフセット印刷版の直接デジタル画像形成は印刷工業に重要と思われる技法である。そのような技法の最初に商業的に成功した実施は、可視光放射レーザー、特に、アルゴンイオンレーザー及び周波数二倍Nd:YAGレーザーを用いてなされた。実用的な可視光レーザー源を備えたプレートセッターを用いて容認できる処理量を達成するためには、高感度印刷版が必要である。保存性が悪く、解像度が低下し、dimライティング下での材料取扱が不都合であることは、一般的に、十分な高感度を示す画像形成システムに付きものの交換条件である。

【 0 0 0 4 】

半導体レーザー技術の進歩によって、プレートセッターの光源に魅力的な高出力ダイオードレーザーが作られた。現在、赤外領域、特に、830nmに放射するレーザーダイオードを用いて画像形成される少なくとも二種類の印刷版技法が紹介されている。一つは、印刷版から画像形成層を物理的に除去するアブレーションに頼っている。アブレーションは、高レーザーフルエンスを必要とし、結果として処理量が少なく、画像形成後に屑を伴う問題を有する。

【 0 0 0 5 】

より高いスピード及びクリーンな技法では、近赤外エネルギーを用いて像様に酸を生成する。これらの酸が、ポスト露光加熱工程での塗膜の架橋を触媒する。この加熱工程では正確な温度制御が必要である。

紫外光露光で画像形成するように設計された印刷版にアジド類を使用することはよく知られている。光に対するアジド類の励起によって、窒素ガスが除去され、反応性ニトレン中間体が生じる。米国特許第4,139,390号明細書に記載されるように、それらをプリントアウト目的のためのフォトオキシダントとして用いることができる。米国特許第5,254,431号明細書に記載されているように、多官能性アジド類を用いて、印刷版の後処理である加熱処理に伴う運転時間を改善する。バインダー樹脂、ビスアジド及び可視もしくは近UV領域において吸収する色素からなる印刷版配合物が、米国特許第4,940,646号明細書に記載されている。

【 0 0 0 6 】

別の文脈では、アジド側基を有するポリマーが印刷版のための赤外吸収性化合物と共に配合されている。そのような材料におけるアジド基の機能は、画像形成時の物質のアブレーション移動もしくは除去を助ける窒素ガスの源としてである。

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

当該技術分野では、中出力で近赤外で画像形成でき、相対的に簡単な処理要件を要する平版印刷版の継続的なニーズがある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、中出力でレーザーを用いて容易に画像形成され、そして簡単に処理される感光性組成物及び要素を提供することによって、当該技術分野における進歩を促す。従って、本発明は、側鎖光重合性オレフィン二重結合を有する光架橋可能なポリマーバインダー、ポリアジド光開始剤、及び赤外吸収性化合物を含んでなる感光性組成物を提供する。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記感光性組成物を含んでなる感光性要素も提供する。

さらに、A) 光架橋可能なポリマーを架橋するためにレーザーを用いて、前記感光性要素を像露光すること、そして

B) 前記露光された要素を現像すること

の各工程を含んでなるネガ像を提供する方法も提供する。

【 0 0 1 0 】

赤外吸収性物質と共に配合すると、多官能性アジド化合物を用いて赤外輻射線で樹脂を架橋することができることが分かっている。必須の化合物には、ポリアジド、赤外吸収性化合物、及び側鎖光重合性オレフィン二重結合を有する光架橋可能なポリマーバインダーが含まれる。アルミニウム基体等の適合する支持体に適用すると、適度なレーザー出力レベルを用いて高品質画像が得られる印刷版を提供することができる。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の感光性組成物の必須の成分は三種類だけである。第一の必須の成分は、側鎖光重合性オレフィン二重結合を有する光架橋可能なポリマーバインダーである。当業者が容易に理解できる種々のタイプのそのような有用な樹脂がある。必要ならば、そのような樹脂（一つ以上のタイプ）を一種以上用いることができる。

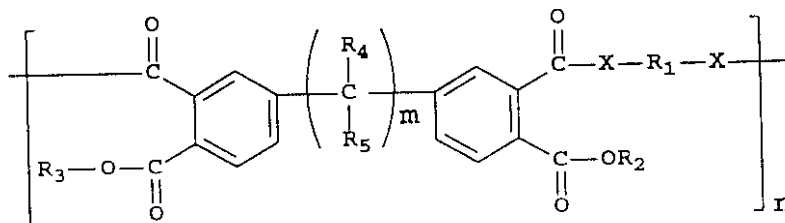
【 0 0 1 2 】

そのような樹脂のうち特に有用な群は、次の構造Ⅰ、Ⅱ、もしくはⅢのいずれかを有するとして規定される：

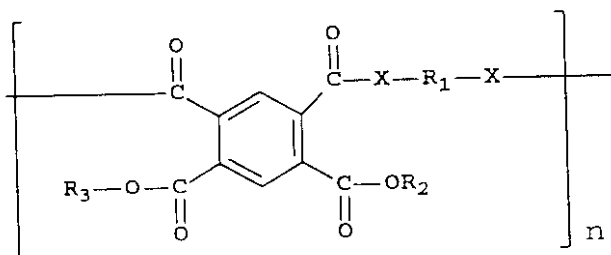
【 0 0 1 3 】

【化 1】

I

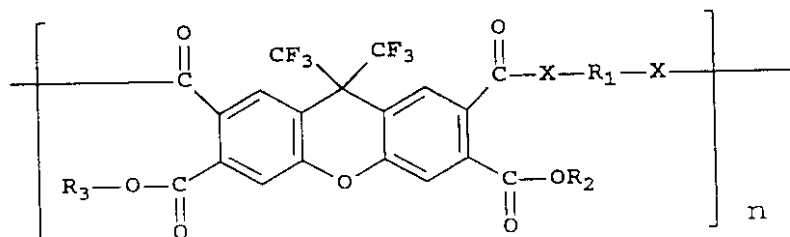


II



10

III



20

【0014】

上式中、Xは、-NH-、-O-、もしくは-S-、好ましくは-NH-もしくは-O-、最も好ましくは、-NH-である。

R₁は、二価の芳香族炭素環式基又は複素環式基（例えば、ナフチレンもしくはフェニレンを包含するアリーレン）、二価の非芳香族脂環式基（例えば、シクロヘキシレン、ピリジニレン及びピリジレンを包含する、炭素数5～10のシクロアルキル基並びに環中に5～10の炭素及びヘテロ原子を有する複素環式基を含む、炭素、イオウ、酸素もしくは窒素原子を5～10個有するもの）、又は少なくとも2個の炭素を有し、そして一つ以上の、オキシ、アミノ、チオ、カルボニル、オキシカルボニル、カルボニルオキシ、スルホニル、スルホニルオキシもしくはオキシスルホニルとも結合できる芳香族及び非芳香族基を包含する二価の脂肪族基（例えば、アルキレン、アルキレンオキシアルキレン、アルキレンオキシアリーレン、アリーレンチオアリーレン、アリーレンオキシアリーレン、アリーレンアリーレン、アリーレンアミノアリーレン、アリーレンオキシアルキレン、及び当業者に容易に明らかなその他のもの）、又はそれらの任意の組合せである。好ましくは、R₁は上記のアリーレンもしくはアリーレンオキシアリーレンであり、最も好ましくは、R₁はフェニレンもしくはフェニレンオキシフェニレンである。

30

40

【0015】

R₂及びR₃は、独立して、水素又は光重合可能なオレフィン二重結合（例えば、-CH=CH-CO-もしくは一つ以上の水素原子をアルキル基で置き換えた等価基）を有する有機基である。好ましくは、R₂及びR₃の少なくとも一方（より好ましくは両方）は、架橋を可能にする光重合可能なオレフィン二重結合を有する有機基である。この有機基は、当該基の主鎖に2～20個の、炭素、酸素及び硫黄原子を含むことができ、当業者に容易に明らかな種々の基（例えば、ヒドロキシ）で置換されることができる。特に有用な有機基は、-CH₂CH₂OCC(CH₃)=CH₂である。他の有用な有機基は米国特

50

許第 4, 416, 973 号明細書に記載されているものである。

【0016】

R₄ 及び R₅ は、独立して、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素（例えば、置換もしくは未置換のアルキル、シクロアルキル及びアリール基であって、それぞれが、一つ以上の炭化水素基で置換されていてもよい）、炭素数 1 ~ 8 のパーフルオロもしくはパーハロフルオロ脂肪族基、又は R₄ 及び R₅ は、一緒になってオキシ基を形成する。R₄ 及び R₅ が、一緒になってオキシ基を形成するのが好ましい。パーフルオロ及びパーハロフルオロ脂肪族基とは、水素原子を含まず、その全ての水素原子がフルオロもしくは他のハロ原子で置換されている基を示す。好ましいパーハロフルオロ脂肪族基は、トリフルオロメチルであるが、他のものも当業者に容易に明らかであろう。

10

【0017】

構造式 I では、m は 0 もしくは 1 である。好ましくは、m は 1 である。また、各構造式で、n は、ポリマーの単位数に相当し、数平均分子量少なくとも 1500 を有する樹脂を提供するのに十分大きな正の整数である。好ましくは、n は数平均分子量 1500 ~ 35,000 を提供するのに十分大きな数である。

調製方法を含む有用な樹脂材料の詳細は、米国特許第 4, 416, 973 号、同 4, 454, 220 号、ドイツ国特許 2, 437, 348 号、並びに Horie 及び Yamashita 編、Photosensitive Polyimides Fundamentals and Applications, Technomic Publishing, 1985, 1 章 (Ahne and Rubner) に記載されている。必要ならば、そのような樹脂を二種類以上用いてもよい。

20

【0018】

感光性組成物は、第二の成分として、一種以上の感光性ポリアジド光開始剤も含んでなる。「ポリアジド」とは、分子一つに二つ以上のアジド（-N₃）基を有する有機化合物を意味する。好ましくは、有用なポリアジドはジアジド類である。一般的に、そのような化合物は、非高分子の低分子量物質である。

特に有用なクラスのジアジド類には、4, 4' - ジアジドスチルベン、4, 4' - ジアジドベンゾフェノン、4, 4' - ジアジドベンザルアセトフェノン、4, 4' - ジアジドベンザルアセトン及び 4, 4' - ジアジドベンザルシクロヘキサノンが含まれるがこれらに限定されない。

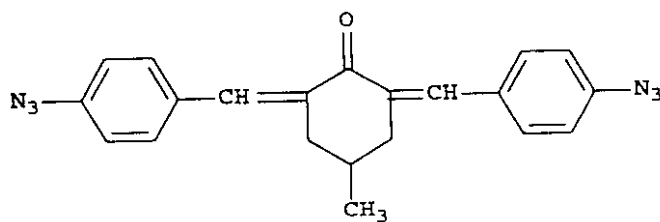
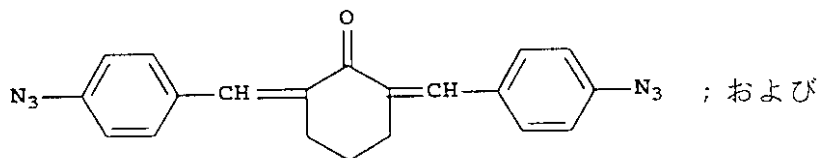
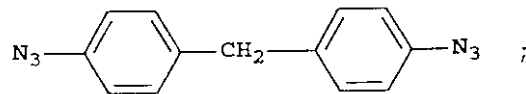
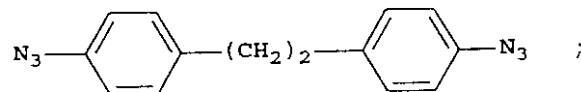
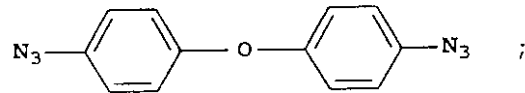
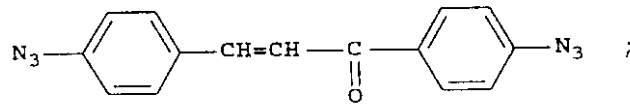
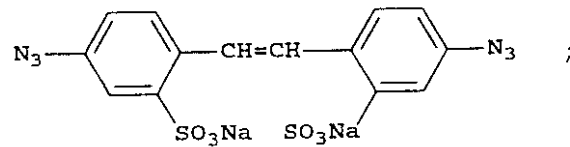
【0019】

他の有用なポリアジド類には、2, 4, 6 - トリアジド - s - トリアジン、2, 4 - ジアジド - s - トリアジン、2, 4 - ジアジド - 6 - メチル - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリアジドピリミジン、2, 4 - ジアジド - 6 - メチルピリミジン、2, 4 - ジアジド - 6 - フェニルアミノピリミジン、並びに次の構造式を有する化合物：

30

【0020】

【化 2】



【 0 0 2 1 】

が含まれるがこれらに限定されない。最後の化合物が好ましい。そのような化合物は多くのところから入手でき、また公知の操作で容易に調製できる。米国特許第 4, 139, 390 号及びそこに引用された文献並びに米国特許第 4, 940, 646 号に引用された文献を参照されたい。

感光性組成物中のポリアジドの量は、一般的に少なくとも 5 重量% (総乾燥重量に対して) であり、最大 40 重量%までなることができる。

【 0 0 2 2 】

この感光性組成物の第三に必須の成分は、赤外吸収性化合物、もしくはそれらの混合物である。そのような化合物は、典型的に、スペクトルの少なくとも 750 nm の領域、即ち、赤外領域及び近赤外領域、特に、800 ~ 1100 nm の領域に最大吸収波長 (max) を有する。これらの化合物は色素もしくは顔料となることができ、広範囲の化合物が当該技術分野では周知である。有用なクラスの物質には、スクアリリウム (squarylium)、クロコネート (croconate)、シアニン (フタロシアニンを含む)、メロシアニン、カル

10

20

30

40

50

コゲノピリロアリーリデン、オキシインドリジン、キノイド、インドリジン、ピリリウム及び金属ジチオレン色素もしくは顔料が含まれるが、これらに限定されない。他の有用なクラスには、チアジン、アズレニウム及びキサンテン色素類が含まれる。カーボンブラック及び他の公知の無機顔料も使用することができる。特に有用な赤外吸収色素はシアニンクラスのものである。

【0023】

乾燥感光性層中の赤外吸収性化合物の量は、通常、当該層に少なくとも0.5の光学濃度を与えるのに十分な量である。1~3の光学濃度が好ましい。一般的に、それは少なくとも1重量%であり、好ましくは5~25重量%である。

選択的な、当該感光性組成物に必須でない成分には、通常量の、着色剤、増感剤、安定化剤、露光量指示薬、及び界面活性剤が含まれる。

10

【0024】

明らかに、当該感光性組成物は、この組成物の感度に影響を与えない一種以上の適合する有機溶剤から塗布される。この目的のための種々の溶剤が周知であるが、シクロヘキサノン、アセトン及び1-メトキシ-2-プロパノールが好ましい。

本発明の感光性要素を作成するために、通常ของการ及び装置を用いて、当該感光性組成物を適当な支持体、例えば、金属、ポリマーフィルム、セラミックス、もしくはポリマーコート紙に塗布（通常のコーティング技法を用いる）する。適合する金属には、アルミニウム、亜鉛もしくは銅が含まれるが、好ましい金属はアルミニウムである。最も好ましい支持体は、米国特許第5,368,974号明細書に教示されているアクリルアミドビニルホスホン酸コポリマーで追加処理されている電気化学的に研磨され、そして硫酸陽極処理されたアルミニウムシートである。そのような要素には、プリント回路板が含まれる。

20

【0025】

得られる画像形成層の厚みは、乾燥後で典型的に、0.5~2 μm の範囲、好ましくは1~1.5 μm の範囲である。

他の必須の層は、当該要素には提供されない。特に、保護もしくは別のタイプの層は当該画像形成層の上にはない。好ましくは無いが必要に応じて、下引き層もしくはハレーション防止層を画像形成層の下、もしくは（例えば、支持体が透明ポリマーフィルムである場合のように）支持体の裏面上に配置することができる。

【0026】

本明細書に記載した要素は、「ダイレクトツープレート(direct-to-plate)」画像形成用途に特に適している。そのようなシステムは、コンピュータディスク、コンパクトディスク、コンピュータテープもしくは他のデジタル情報記憶媒体に記憶されているデジタル化された画像情報、又は印刷しようとしている、スキャナーから直接提供される情報を用いる。デジタル記録の情報のビットは印刷される画像のイメージ要素もしくはピクセルに対応する。このピクセル記録を用いて露光装置、即ち、変調されたレーザービームをコントロールする。レーザービームの位置を、当該技術分野で公知の適合するいずれの手段を用いてもコントロールすることができ、印刷されるピクセルに応じてオン、オフされる。露光ビームを本発明の未露光写真要素上に焦点合せする。

30

【0027】

いずれの中もしくは高強度レーザーダイオード書込装置を用いてもレーザー画像形成を実施することができる。特に、当該要素を書込ビームで走査してアブレーション無しに画像を生成するメカニズムを有するレーザー印刷装置を用意する。当該要素においてレーザーダイオード光源のところで生成される書込ビームの強度は、少なくとも0.2ミリワット/ μm^2 である。操作中、露光される要素を書込装置の保持機構に置き、書込ビームで当該要素を走査して画像を生成させる。好ましくは、本発明では赤外レーザー画像形成を用いる。

40

【0028】

レーザー画像形成の後、非画像領域が除かれて所望するネガ像を与えるまで適当な現像液で現像する。通常の条件で30~120秒間現像を行うことができる。一つの有用な水性

50

現像溶液は、Eastman Kodak Company から入手することができるProduction Series Developer MX-1587 である。

現像後、この要素を必要に応じてアラビアゴム等の仕上げ剤で処理する。

【 0 0 2 9 】

本発明では、他のポスト画像形成処理は必要でない。レーザー画像形成及び現像後直ちに当該要素を用いる場合があるので、フラッド様式 (floodwise) 露光もしくは熱処理は必要とされない。しかし、必要に応じてそのような処理を用いて、より長時間印刷の版を提供する。

【 0 0 3 0 】

【実施例】

次の例によって本発明を具体的に説明するが、いずれの方法にも限定されるものではない。特に断らない限り、パーセンテージは全て重量%である。

例 1

感光性塗膜配合物を次のように調製した：

【 0 0 3 1 】

成 分	部	
ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、 オキシジアニリン及びm-フェニレンジアミン から誘導され、2-ヒドロキシメタクリレートで 部分的にエステル化されているポリアミド酸	3. 4 2 4	20
2, 6-ジ (p-アジドベンザル) -4- メチルシクロヘキサノン	0. 8 5 6	
2- [2- [2-クロロ-3- [(1, 3- ジヒドロ-1, 1, 3-トリメチル-2H-ベンズ [e] インドール-2-イリデン) エチリデン-1- シクロヘキセン-1-イル] エテニル] -1, 1, 3- トリメチル-1H-ベンズ [e] インドリウム、 4-メチルベンゼンスルホン酸 IR 吸収色素との塩	0. 6 4 2	30
トルエン及び2-ブタノン中のIrgalite Blue GLV0 顔料 (Ciba Geigy) の16%分散体	0. 1 0 3	
BYK 307 ポリエーテル改質ポリジメチルシロキサン (BYK-Chemie)	0. 0 1 1	40
シクロヘキサノン溶剤	4 5. 4 4 1	
1-メトキシ-2-プロパノール溶剤	4 7. 3 5 2	

【 0 0 3 2 】

この配合物を、上述の米国特許第5, 368, 974号明細書に従うアクリルアミドビニルホスホン酸コポリマーで追加処理されている電気化学的に研磨し硫酸陽極処理したアルミニウムシートに塗布して、乾燥被覆量 1.3 g/m^2 を与え、未露光の平版印刷版を作成した。

三種類のこれらの版 (A、B 及び C) を、走査速度 260 cm/秒 及びスポット径 $14.1 \mu\text{m}$ で 190 mJ の出力 (510 mJ/cm^2 エネルギー照射線量) を生じるよ

10

20

30

40

50

うに設定され、830nmを中心として変調パルスを放射する500ミリワットダイオードレーザーで画像形成した。Production Series Developer MX-1587で各版を処理すると高解像度のネガ像を生成した。そして、版Bに高強度モードで、Olec露光量単位で100単位フラッド露光量を与えた。版Cを、250で5分間加熱して焼いた。

【0033】

そして、三種類の版を全て通常のA. B. Dick印刷機に取り付けた。これらの版を用いると、10刷り以内で良好なプリントができた。これらの三種類の版を継続すると、1000刷りを越えた後でも傷のないプリントを提供した。

例2

IR吸収色素及びIrgalite Blue GLV0顔料の代わりに、トルエン中8%のカーボンブラック分散体1.338部を用いた以外は、例1と同様にして、別の感光性コーティング配合物を調製した。得られた印刷版を画像形成し、例1に記載した(版A)のと同様に処理した。得られた画像は十分に解像された3%ハイライトドット及び97%シャドウを示した。

フロントページの続き

- (72)発明者 ポール リチャード ウエスト
アメリカ合衆国,コロラド 80526,フォート コリンズ,リージェンシー コート 1437
- (72)発明者 ジェフリー アレン ガーニー
アメリカ合衆国,コロラド 80634,グリーリー,フォーティエイス アベニュー コート 204

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平04-063870(JP,A)
特開平09-309907(JP,A)
特開平07-207026(JP,A)
特開平06-019133(JP,A)
特開平02-154265(JP,A)
特開平01-173026(JP,A)
特開昭59-184697(JP,A)
特開昭58-148792(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/18