

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5319517号
(P5319517)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.	F 1
G03F 7/11 (2006.01)	GO 3 F 7/11 501
G03F 7/039 (2006.01)	GO 3 F 7/039
G03F 7/004 (2006.01)	GO 3 F 7/004 505
G03F 7/00 (2006.01)	GO 3 F 7/00 503
G03F 7/40 (2006.01)	GO 3 F 7/40 501

請求項の数 5 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2009-506511 (P2009-506511)
(86) (22) 出願日	平成19年4月10日 (2007.4.10)
(65) 公表番号	特表2009-533719 (P2009-533719A)
(43) 公表日	平成21年9月17日 (2009.9.17)
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/008796
(87) 国際公開番号	W02007/123829
(87) 国際公開日	平成19年11月1日 (2007.11.1)
審査請求日	平成22年2月22日 (2010.2.22)
(31) 優先権主張番号	11/405,185
(32) 優先日	平成18年4月17日 (2006.4.17)
(33) 優先権主張国	米国(US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐薬品性が改善された多層の画像形成可能な要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

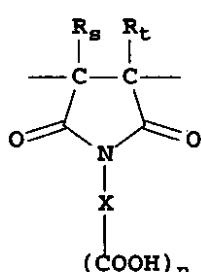
熱画像形成後にアルカリ性現像液により現像可能なポジ型の画像形成可能な要素であつて、赤外線吸収性化合物と基材とを含み、前記基材上に、順に、

第1のポリマーバインダーを含む内層；および

前記第1のポリマーバインダーとは異なる第2のポリマーバインダーを含むインク受容性の外層；

を有し、前記第2のポリマーバインダーは、下記構造(I)：

【化1】



(I)

(式中、nは1～3であり、R_sおよびR_tは独立に水素又はアルキルもしくはハロ基で

あり、Xは多価連結基である)

により表わされる反復単位を含み、当該反復単位は前記第2のポリマーバインダー中の全反復単位の少なくとも3%を構成する、ポジ型の画像形成可能な要素。

【請求項2】

R_sおよびR_tが独立に水素またはメチル基である、請求項1に記載の要素。

【請求項3】

前記第2のポリマーバインダーが、1または2以上の、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニルケトン類、オレフイン類、不飽和イミド類、不飽和酸無水物類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、(メタ)アクリロニトリル類、スチレンモノマー類、またはこれらの組み合わせから誘導された反復単位を表す、請求項1に記載の要素。

10

【請求項4】

前記第1のポリマーバインダーが、カルボキシ基を含む(メタ)アクリル樹脂、マレイン酸化ウッドロジン、スチレン-無水マレイン酸コポリマー、(メタ)アクリルアミドポリマー、(メタ)アクリロニトリルポリマー、N-置換環状イミドから誘導されたポリマー、ペンダント環状尿素基を有するポリマー、およびN-アルコキシアルキル-メタクリルアミドから誘導されたポリマーである、請求項1~3のいずれか一項に記載の要素。

【請求項5】

A) 請求項1~4のいずれか一項に記載のポジ型の画像形成可能な要素を熱的に画像形成することにより、画像形成領域と非画像形成領域を有する画像形成済み要素を形成する工程、

20

B) 前記画像形成済み要素にアルカリ性現像液を接触させて、前記画像形成領域のみ除去する工程、および

C) 任意選択的に、画像形成され現像された前記要素をベーキングする工程、を含む画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、処理用及び印刷用化学物質に対する耐性が改善されたポジ型の画像形成可能な要素に関する。本発明は、また、熱画像形成手段を使用してかかる画像形成可能な要素から画像形成済み要素を形成する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

コンベンショナルな印刷又は「湿式」平版印刷の場合、画像領域として知られるインク受容領域を親水性表面上に生成させる。当該表面を水で湿らせ、インクを適用すると、親水性領域は水を保持してインクを弾き、そしてインク受容領域はインクを受容して水を弾く。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、インクは中間ブランケットに先ず転写され、そのブランケットを用いて、画像が再現されるべき材料の表面にインクを転写する。

【0003】

40

平版印刷版前駆体として有用な画像形成可能な要素は、典型的には、基体の親水性表面上に適用された画像形成性層を含む。画像形成可能な層は、好適なバインダー中に分散させることができる1種又は2種以上の輻射線感受性成分を含む。あるいは、輻射線感受性成分がバインダー材料であってもよい。画像形成に統いて、画像形成可能な層の画像形成領域(imaged regions)又は非画像形成領域(non-imaged regions)を、好適な現像剤によって除去し、下側に位置する親水性の基体表面を露出させる。画像形成領域が除去される場合には、当該要素はポジ型ともなされる。逆に、非画像形成領域が除去される場合には、当該要素はネガ型とみなされる。それぞれの場合において、残る画像形成可能な層の領域(sunwich画像領域(image areas))はインク受容性であり、そして、現像プロセスによって露出された親水性表面の領域は

50

、水及び水溶液、典型的には湿し水を受容し、そしてインクを弾く。

【0004】

紫外線及び／又は可視光を用いた画像形成可能な要素の画像形成は、典型的には、透明領域及び不透明領域を有するマスクを通して行われる。画像形成は、マスクの透明領域の下側に位置する領域で起こるが、不透明領域の下側に位置する領域では起こらない。最終画像において補正が必要な場合には、新たなマスクを作らなければならない。これは、時間を浪費するやり方である。さらに、マスクの寸法は、温度や湿度によりわずかに変化することがある。そのため、同じマスクでも、異なる時間又は異なる環境で使用された場合には、異なる結果をもたらすことがあり、位置合わせの問題が生じることがある。

【0005】

ダイレクトデジタル画像形成は、マスクを通して画像形成する必要性をなくしたので、印刷業界においてますます重要になってきている。平版印刷版を作製するための画像形成可能な要素が、赤外線レーザーとともに使用するために開発されている。熱的に画像形成可能な多層要素が、例えば、米国特許第6,294,311号明細書(Shimazula)、米国特許第6,352,812号明細書(Shimazula)、米国特許第6,593,055号明細書(Shimazula)、米国特許第6,352,811号明細書(Patel)、米国特許第6,358,669号明細書(Savariar-Hauckら)及び米国特許第6,528,228号明細書(Savariar-Hauckら)及び米国特許出願公開第2004/0067432 A1号明細書(Kitsonら)に開示されている。米国特許出願公開第2005/0037280号明細書(Loccufiereら)には、現像剤可溶性のフェノール系ポリマー及び赤外線吸収剤を同一層中に含む感熱性印刷版前駆体が記載されている。

10

【0006】

環状オレフィンコポリマーを含むトップコートを有する画像形成可能な要素が米国特許第6,969,570号(Kitson)に記載されている。さらに、米国特許出願公開第2004/0137366号明細書(Kawauchiら)には、耐引掻き性及び現像ラチチュードを改善するために、感熱性ポジ型要素の最上層にペンダントカルボキシ基又は無水マレイン酸を含むコポリマーを使用することが記載されている。これらのコポリマーは、より環境に「優しい」と見なすことのできる「弱い(weak)」現像液中で現像することができる。

20

【0007】

米国特許第6,152,036号明細書(Verschuerenら)には、ポジ型画像形成要素の最上層において硬化又は架橋したエポキシ樹脂を使用することが記載されている。

30

【0008】

- 【特許文献1】米国特許第6,294,311号
- 【特許文献2】米国特許第6,352,812号
- 【特許文献3】米国特許第6,593,055号
- 【特許文献4】米国特許第6,352,811号
- 【特許文献5】米国特許第6,358,669号
- 【特許文献6】米国特許第6,528,228号
- 【特許文献7】米国特許出願公開第2004/0067432 A1
- 【特許文献8】米国特許出願公開第2005/037280

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

使用時に、平版印刷版は湿し水及びインクと接触する。さらに、印刷版は、しばしば、インクを除去するために、プランケット洗浄剤と、プランケット及び印刷機ローラー用のさまざまな洗浄液に曝される。様々なポジ型の画像形成可能な要素の進歩にもかかわらず、印刷機の化学物質、例えばインク、浸し水、及び洗浄剤、例えばUV洗浄剤に使用され

50

る溶剤に対して耐性を有する画像形成可能な要素が必要とされている。さらに、かかる現像可能な要素が、残渣又はスラッジがわずかな、水性のネガ型のアルカリ性現像液を使用して現像可能であることが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、熱画像形成後にアルカリ性現像液により現像可能なポジ型の画像形成可能な要素であって、赤外線吸収性化合物と基材とを含み、基材上に、順に、

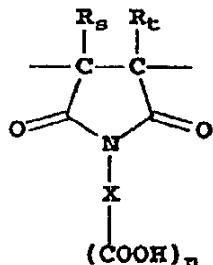
第1のポリマーバインダーを含む内層；及び

第1のポリマーバインダーとは異なる第2のポリマーバインダーを含むインク受容性の外層；

を有し、前記第2のポリマーバインダーは、下記構造(I)又は(II)：

【0011】

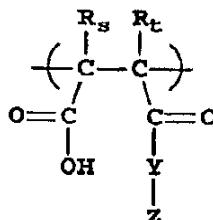
【化1】



(I)

【0012】

【化2】



(II)

【0013】

(式中、nは1～3であり、R_s及びR_tは独立に水素又はアルキルもしくはハロ基であり、Xは多価連結基であり、Yはオキシ又は-NR-（Rは水素又はアルキルもしくはアリール基である）であり、Zは1価の有機基である)

により表わされる反復単位を含み、当該反復単位は第2のポリマーバインダー中の全反復単位の少なくとも3%を構成する、ポジ型の画像形成可能な要素を提供する。

【0014】

本発明は、また、

A) 本発明のポジ型の画像形成可能な要素（上記のとおり）を熱的に画像形成することにより、画像形成領域と非画像形成領域を有する画像形成済み要素を形成する工程、

B) 前記画像形成済み要素にアルカリ性現像液を接触させて、前記画像形成領域のみ除去する工程、及び

10

20

30

40

50

C) 任意選択的に、画像形成され現像された前記要素をベーキングする工程、を含む画像形成方法を提供する。

【0015】

本発明は、さらに、本発明の方法を使用して形成された画像及び画像形成済み要素を含む。

【0016】

本発明の画像形成可能な要素は、耐薬品性の向上をもたらす特定のポリマーバインダーを外層(トップコート)中に含み、画像形成済み要素は、残渣又はスラッジを最低限に抑えて、特に、ネガ型現像液中で処理できる。これらの利点は、本明細書中で定義する構造(I)又は(II)により表わされる反復単位を含むポリマーバインダーを含めることにより達成された。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

定義

特に断らない限り、本明細書で使用する場合に、「画像形成可能な要素」、「ポジ型の画像形成可能な要素」及び「印刷版前駆体」という用語は、本発明の実施態様を指すものとする。

【0018】

さらに、特に断らない限り、本明細書に記載の各種の成分、例えば、「第1のポリマーバインダー」、「第2のポリマーバインダー」、「溶解阻害剤」、「添加されたコポリマー」、「コーティング溶媒」、「赤外線吸収性化合物」、「現像剤」などの本明細書に記載の各種成分及び類似の用語は、かかる成分の混合物も意味する。従って、冠詞「a」又は「an」が使用されても、必ずしも单一成分だけを意味しない。

20

【0019】

特に断らない限り、全ての百分率は乾燥質量での百分率である。

【0020】

ポリマーに関連するあらゆる用語の定義を明らかにするために、the International Union of Pure and Applied Chemistry(「IUPAC」)により発行された「Glossary of Basic Terms in Polymer Science(ポリマー科学における基本用語の解説)」, Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)を参照されたい。しかし、本明細書中に明確に述べられたいずれの記述も支配的なものと見なされるべきである。

30

【0021】

特に断らない限り、用語「ポリマー」は、オリゴマーを包含する高分子量及び低分子量のポリマーを意味し、ホモポリマーとコポリマーも包含する。

【0022】

用語「コポリマー」は、2種又は3種以上の異なるモノマーから誘導されたポリマーを意味する。すなわち、コポリマーは、少なくとも2種の異なる化学構造を有する反復単位を含む。

40

【0023】

用語「主鎖」は、複数の側基(pendant group)が連結していてもよいポリマー中の原子の連鎖を意味する。かかる主鎖の例は、1種又は2種以上のエチレン系不飽和重合性モノマーを重合させることによって得られる「全炭素(all carbon)」の主鎖である。しかし、他の主鎖は、ポリマーが縮合反応又は他の方法で形成される場合、ヘテロ原子を含有することがある。

【0024】

用途

本発明の画像形成可能な要素は多くの方法で使用できる。好ましい用途は、平版印刷版の前駆体としての使用であり、これについては以下に詳細に説明する。しかし、この用途

50

が本発明の唯一の用途というわけではない。例えば、本発明の画像形成可能な要素を、熱パターニングシステムとして使用して、マスキング要素及びプリント回路板を製造することもできる。

【0025】

画像形成可能な要素

概して、本発明の画像形成可能な要素は、基材、内層（「下層」としても知られている）及びこの内層の上に配置されている外層（「最上部層」又は「トップコート」としても知られている）で構成される。外層は、熱で画像を形成させる前に、アルカリ性現像液で除去することは通常できないが、熱画像形成した後は、外層の画像形成領域は、アルカリ性現像液で容易に除去可能であるか、又はアルカリ性現像液に溶解可能である。内層も、一般的に、アルカリ性現像液で除去可能である。赤外線吸収性化合物（以下に定義する）も、画像形成可能な要素中に存在し、この化合物は、好ましくは内層中に存在し、そして必要に応じて、内層と外層の間の別個の層中に存在していてもよい。

10

【0026】

本発明の画像形成可能な要素は、内層組成物を好適な基材への適切な適用によって形成される。この基材は、未処理の又はコートされていない支持体でよいが、内層組成物の適用前に、通常、後述するような各種の方法で処理又はコートされる。基材は、一般的に、親水性の表面又は少なくとも外層組成物より親水性の高い表面を有する。基材は支持体を含み、その支持体は、平版印刷版などの画像形成可能な要素を製造するため通常使用されるいがなる材料からでも製造できる。基材は、通常、シート、フィルム又は箔の形態にあり、色記録がフルカラー画像を記録するように使用条件下で、強力で安定であり、可撓性でかつ寸法の変化に対して抵抗性がある。典型的には、支持体は、ポリマーフィルム（例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースエステルポリマー及びポリスチレンのフィルムなど）、ガラス、セラミック類、金属シート類もしくは箔類、又は剛性紙（樹脂コート紙及び金属化紙など）、又はこれら材料のいずれかの積層体、例えば、ポリエステルフィルム上にアルミニウム箔を積層したもの）を含むどのような自立性材料でもよい。金属支持体としては、アルミニウム、銅、亜鉛、チタン及びこれらの合金のシート又は箔が挙げられる。

20

【0027】

ポリマーフィルム支持体は、親水性を高めるために片面又は両面が「下塗り」層で改質されていてもよく、また、紙製支持体は、平坦性を高めるために同様にコートされていてもよい。下塗り層の材料の例としては、アルコキシシラン類、アミノ-プロピルトリエトキシシラン類、グリシジオキシプロピル-トリエトキシシラン類及びエポキシ機能性ポリマー類、並びにハロゲン化銀写真フィルムに使用される通常の親水性下塗り材料（例えば、ゼラチン及び他の天然に産出する及び合成の親水性コロイド、並びに塩化ビニリデンコポリマーなどのビニルポリマー類）が挙げられ、これらに限定されない。

30

【0028】

好ましい基材は、物理的砂目立て、電気化学的砂目立て、化学的砂目立て及び陽極酸化などの当該技術分野で知られている技術を利用して処理できるアルミニウム支持体で構成される。好ましくは、アルミニウムシートは、電気化学的砂目立てにかけられ、次いで、陽極酸化処理される。

40

【0029】

中間層は、アルミニウム支持体を、例えばシリケート、デキストリン、フッ化ジルコニアムカルシウム、ヘキサフルオロケイ酸、リン酸ナトリウム／フッ化ナトリウム、ポリ（ビニルホスホン酸）（P V P A）、ビニルホスホン酸コポリマー、ポリアクリル酸又はアクリル酸コポリマーで処理することによって製造できる。電気化学的に砂目立てされ陽極酸化処理されたアルミニウム支持体を、既知の手順を用いて、P V P Aで処理し表面の親水性を改善することが好ましい。

【0030】

基材の厚さは、変えることができるが、印刷による摩耗に耐えるように十分厚く、かつ

50

、印刷版を巻けるように十分薄くなければならない。好ましい実施態様としては、100~600 μmの厚さを有する処理されたアルミニウム箔が挙げられる。

【0031】

画像形成可能な要素の取扱いと「触感」を改善するために、基材の裏面（非画像形成側）に帯電防止剤及び/又は滑り層もしくは艶消し層をコートしてもよい。

【0032】

基材は、各種の層組成物が適用された円筒形表面であってもよく、従って、印刷機の一部部分であってもよい。かかる画像形成された円筒状物の使用については、例えば、米国特許第5,713,287号（Gelbart）に記載されている。

【0033】

内層は、外層と基材の間に配置される。典型的には、基材の上に内層が直接配置される。内層は、現像液により除去することができ、そして、現像液に可溶性で現像剤のスラッジ化を減少させるポリマー材料を含む。さらに、内層を溶解することなく内層の上に外層をコートできるように、このポリマー材料は、外層をコートするために使用される溶媒に好ましくは不溶性である。このポリマー材料を、本明細書において「第1のポリマーバインダー」と呼び、外層について後述する「第2のポリマーバインダー」と区別する。これらの第1のポリマーバインダーの混合物は、所望により内層において使用できる。

【0034】

内層に有用な第1のポリマー材料としては、（メタ）アクリロニトリルポリマー、カルボキシ基を含む（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール、マレイン酸化ウッドロジン、スチレン-無水マレイン酸コポリマー、（メタ）アクリルアミドポリマー、例えばN-アルコキシアルキルメタクリルアミドから誘導されたポリマー、N-置換環状イミドから誘導されたポリマー、ペンドント環状尿素基を有するポリマー、およびこれらの組み合わせが挙げられる。浸し水および攻撃性の洗浄液の両方に対する抵抗性をもたらす第1のポリマーバインダーは米国特許第6,294,311号（上掲）に開示されている。

【0035】

特に有用な第1のポリマーバインダーとしては、（メタ）アクリロニトリルポリマー、並びにN-置換環状イミド（特にN-フェニルマレイミド）、（メタ）アクリルアミド（特に、メタクリルアミド）、ペンドント環状尿素基を有するモノマー及び（メタ）アクリル酸（特にメタクリル酸）から誘導されたポリマーが挙げられる。このタイプの好ましい第1のポリマーバインダーは、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシリマレイミド、N-（4-カルボキシフェニル）マレイミド、N-ベンジルマレイミド又はこれらの混合物から誘導された反復単位20~75モル%、好ましくは35~60モル%と、アクリルアミド、メタクリルアミド又はこれらの混合物から誘導された反復単位10~50モル%、好ましくは15~40モル%と、メタクリル酸から誘導された反復単位5~30モル%、好ましくは10~30モル%を含むコポリマーである。例えばヒドロキシエチルメタクリレートなどの他の親水性モノマーを、メタクリルアミドの一部又はすべての代わりに使用してもよい。例えばアクリル酸などの、他のアルカリ可溶なモノマーを、メタクリル酸の一部又は全部の代わりに使用してもよい。必要に応じて、これらのポリマーは、（メタ）アクリロニトリル又はN-[2-(2-オキソ-1-イミダゾリジニル)エチル]メタクリルアミドから誘導された反復単位も含んでよい。

【0036】

先に引用した国際公開公報第2005/018934号（Kitsonら）及び米国特許第6,893,783号（Kitsonら）に記載された焼付け可能な内層を使用することもできる。

【0037】

他の有用な第1のポリマーバインダーは、カルボキシ基を有するエチレン不飽和重合性モノマー（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、及び当該技術分野で知られている他の類似のモノマー（アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい））から誘導された5モル%~30モル%（好ましくは10モル%~30モル%の反復単位）と、N-フェニル

10

20

30

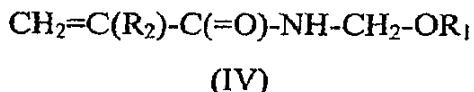
40

50

マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド又はこれらの混合物から誘導された反復単位20モル%~75モル%（好ましくは35モル%~60モル%）と、必要に応じてメタクリルアミドから誘導された反復単位5モル%~50モル%（15モル%~40モル%で存在する場合が好ましい）と、下記構造(IV)：

【0038】

【化3】



10

【0039】

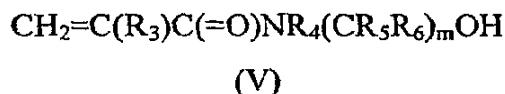
（式中、R₁はC₁~C₁₂アルキル、フェニル、C₁~C₁₂置換フェニル、C₁~C₁₂アラルキル、又はSi(CH₃)₃であり、R₂は水素又はメチルである）のモノマー化合物から誘導された1又は2以上の反復単位を重合した形態で含むことができる。これらのポリマー材料のうちの幾つかの製造方法は米国特許第6,475,692号（Jarek）に開示されている。

【0040】

本発明において有用な第1のポリマーバインダーは、2種以上のエチレン不飽和モノマーから誘導された反復単位から構成されるヒドロキシ含有ポリマー材料であって、反復単位の1~50モル%（好ましくは10~40モル%）が下記構造(V)：

【0041】

【化4】



20

【0042】

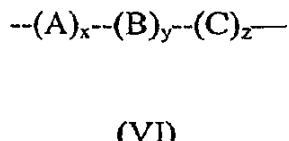
（式中、R₃、R₄、R₅、R₆は独立に水素、置換もしくは非置換の炭素原子数1~10の低級アルキル（例えばメチル、クロロメチル、エチル、iso-プロピル、t-ブチル、及びn-デシル）、又は置換もしくは非置換フェニルであり、mは1~20である）により表わされる1種又は2種以上のモノマーから誘導されたヒドロキシ含有ポリマー材料であってもよい。

【0043】

ヒドロキシを含有する第1のポリマーバインダーの好ましい態様は、下記構造(VI)：

【0044】

【化5】



40

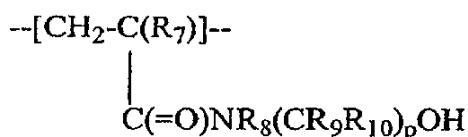
【0045】

により表わすことができる。ここで、Aは、下記構造(VII)：

【0046】

50

【化6】



(VII)

10

【0047】

(式中、 $\text{R}_7 \sim \text{R}_{10}$ 及び p は、構造 (V) についての $\text{R}_3 \sim \text{R}_6$ 及び m の上記の定義と同様に定義される)

により表わされる反復単位を表わす。

【0048】

構造式 (VI) において、B は酸性官能基又はN-マレイミド基を含む反復基を表し、C はA 及びB とは異なる反復基を表し、全反復単位を基準として、 x は1~50モル% (好ましくは、10~40モル%) であり、 y は40~90モル% (好ましくは、40~70モル%) であり、 z は0~70モル% (好ましくは、0~50モル%) である。

20

【0049】

構造式 (VI) のいくつかの実施態様において、

A は、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド及びN-ヒドロキシメチルメタクリルアミドの一方又は両方から誘導された反復単位を表し、

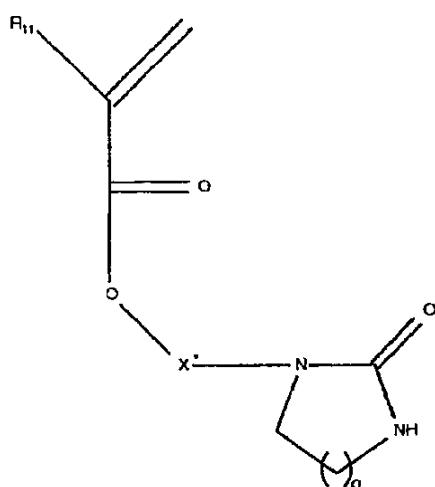
B は、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(4-カルボキシフェニル)マレイミド、(メタ)アクリル酸及びビニル安息香酸のうちの1種もしくは2種以上から誘導された反復単位を表し、

C は、スチレン系モノマー (例えば、スチレン及びその誘導体)、メタ(アクリレート)エステル、N-置換(メタ)アクリルアミド、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アリル、及び下記構造式 (VII) :

30

【0050】

【化7】



(VII)

40

50

【0051】

(式中、 R_{11} は水素、メチル又はハロであり、 X' は2~12個の炭素原子を有するアルキレンであり及び「m」は1~3である)

で表される化合物のうちの1種又は2種以上から誘導された反復単位を表し、全反復単位を基準として、 x は10~40モル%であり、 y は40~70モル%であり、 z は0~50モル%である。

【0052】

構造VIのより好ましい実施態様では、Bは、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(4-カルボキシフェニル)マレイミドのうちの少なくとも1種から誘導された反復単位(全反復単位に対して20~50モル%の量)と、(メタ)アクリル酸とビニル安息香酸のうちの少なくとも1種から誘導された反復単位(全反復単位に対して10~30モル%の量)を表す。

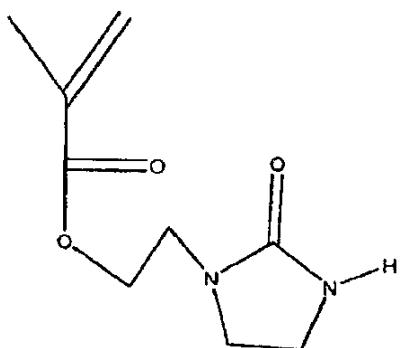
10

【0053】

かかる実施態様では、Cは、メタクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、無水マレイン酸、又は

【0054】

【化8】



20

【0055】

から誘導された反復単位を表す。

さらに別の有用な第1のポリマーバインダーは、ペンダントリニン酸基、ペンダントアダマンチル基、又はこれらの両方のタイプのペンダント基が結合したポリマー主鎖を有する付加又は縮合ポリマーである。ペンダントアダマンチル基は、少なくとも尿素又はウレタン連結基を解してポリマー主鎖に連結されるが、他の連結基が存在してもよい。

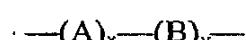
【0056】

このタイプの好ましい第1のポリマーバインダーは、下記構造(VIII)：

【0057】

【化9】

30



40

(VIII)

【0058】

(式中、A及びBの両者が一緒になってポリマー主鎖を表わし、ここで、Aは、ペンダントリニン酸基、ペンダントアダマンチル基又はこれらの両方を含む反復単位をさらに含み、

50

B は異なる反復単位をさらに表わし、x は 5 ~ 100 質量% を表わし、y は 0 ~ 95 質量% を表わす。ただし、A がペンドントアダマンチル基を含む場合には、それらの基は尿素又はウレタン連結基を解してポリマー主鎖に連結される（しかし他の連結基が存在してもよい））

により表わすことができる。

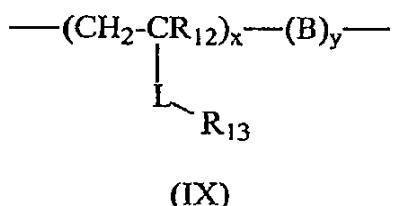
【0059】

より好ましくは、かかる第 1 のポリマーバインダーは、下記構造 (IX) :

【0060】

【化10】

10



【0061】

（式中、R₁₂ は水素、炭素原子数 1 ~ 4 の置換もしくは非置換低級アルキル基（例えばメチル、エチル、n - プロピル又は t - プチルなど）、又はハロ基である）

20

により表わすことができる。

【0062】

L は直接結合又は 1 又は 2 個以上の炭素原子を含む連結基を表わし、任意選択的に 1 又は 2 個以上のヘテロ原子を連結鎖中に含んでいてもよい。有用な連結基としては、炭素原子数 1 ~ 10 の置換もしくは非置換の直鎖又は分岐アルキレン基（例えばメチレン、メトキシメチレン、エチレン、iso - プロピレン、n - プチレン、t - プチレン及び n - ヘキシレンなど）、環状基中に 5 ~ 10 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換シクロアルキレン基（例えば 1, 3 - シクロヘキシレン及び 1, 4 - シクロヘキシレンなど）、環状基中に 6 ~ 10 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アリーレン基（例えば 1, 4 - フェニレン、3 - メチル - 1, 4 - フェニレン又はナフチレンなど）、あるいはこれらの組み合わせ、例えばアリーレンアルキレン、アルキレンアリーレン及びアルキレンアリーレンアルキレン基などが挙げられるが、これらに限定されない。連結基 L は、上記のアルキレン、シクロアルキレン及びアリーレン基のうちのいずれかとともに、又は上記のアルキレン、シクロアルキレン及びアリーレン基なしで、1 又は 2 個以上のオキシ、チオ、アミド、カルボニル、オキシカルボニル、カルボニルオキシ、カルボナミド、スルホナミド、尿素、ウレタン及びカーボネート [-O - C (=O) - O -] 基を連結鎖中に含んでいてもよい。L は、これらの基のうちの 2 又は 3 以上の組み合わせを含んでもよい。

30

【0063】

好ましくは、L は、直接結合、又は連結鎖中に 1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレン基、カルボニルオキシ基、尿素基、ウレタン基、アルキレンオキシ基、アルキレンカルボニルオキシ基、及びカルボキシアルキレン基の 1 もしくは 2 以上である。より好ましくは、L は、少なくとも 1 個の - C (=O) O - (カルボニルオキシ)、- NH - C (=O) - NH - (尿素)、- C (=O) - O - (CH₂)₂ - 又は - NH - C (=O) - O - (ウレタン) 基を含む。

40

【0064】

構造 (IX) において、R₁₃ はペンドントリン酸基、ペンドントアダマンチル基、又はこれらの両方のタイプのペンドント基を表わす。耐溶剤性のポリマーは、リン酸基を有する 1 又は 2 種以上の異なる反復単位又はアダマンチル基を有する 1 又は 2 種以上の異なる反復単位を含むことができる。あるいは、ポリマーは、リン酸基を有する 1 又は 2 種以上の

50

異なる反復単位とアダマンチル基を有する 1 又は 2 種以上の異なる反復単位との混合体を含むことができる。R' がペンドントアダマンチル基である場合には、L は連結鎖中に尿素又はウレタン連結基を含む。

【 0 0 6 5 】

「リン酸」基に言及する場合、リン酸の対応する塩を包含することも意図する。リン酸の対応する塩としては、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が挙げられ、これらに限定されない。任意の好適な正の対イオンを、その対イオンが得られるポリマーの性能又は他の望ましい画像形成特性に悪影響を与えない限り、ペンドントリン酸基とともに使用できる。

【 0 0 6 6 】

構造VIII及びIXのより好ましい態様において、A がペンドントリン酸基を含む反復単位を表わす場合には、x は 5 ~ 20 質量 % であり、y は 80 ~ 95 質量 % である。あるいは、A がペンドントアダマンチル基を含む反復単位を表わす場合には、x は 5 ~ 40 質量 % であり、B は 60 ~ 95 質量 % である。

【 0 0 6 7 】

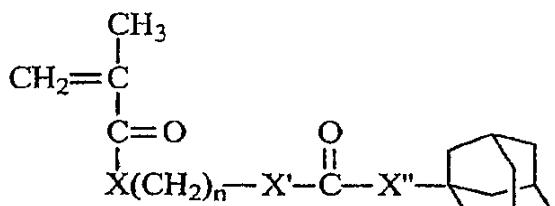
構造VIII及びIXに関して先に記載した反復単位 A を提供するのに使用できる特に有用なエチレン不飽和重合性モノマーとしては、下記の構造 A 1 ~ A 5 により表わされる化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 6 8 】

【 化 1 1 】

10

20



(A1)

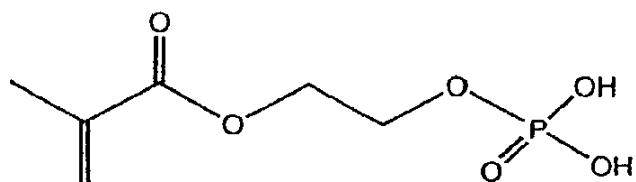
30

【 0 0 6 9 】

(この式において、X はオキシ、チオ又は - NH - (好ましくはオキシ) であり、X' は - NH - 又はオキシであり、X'' はオキシ又は - NH - であり、n は 1 ~ 6 (好ましくは 2 ~ 4) である)

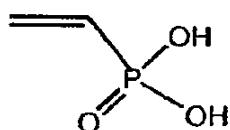
【 0 0 7 0 】

【化12】



エチレングリコールメタクリレートホスフェート (A2)

10

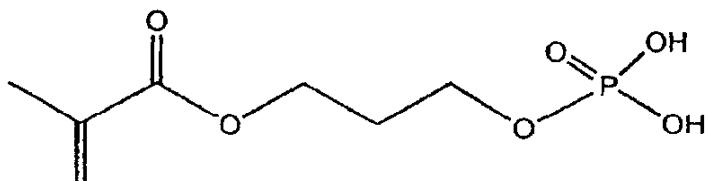


ビニルホスホン酸 (A3)

20

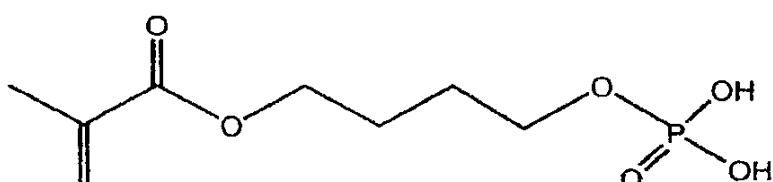
【0071】

【化13】



30

1,3-プロピレングリコールメタクリレートホスフェート (A4)



40

1,4-n-ブチレングリコールメタクリレートホスフェート (A5)

【0072】

構造 (VIII) 及び (IX) において、B は、ペンダントリニ酸基又はアダマンチル基を有しない 1 又は 2 個以上のエチレン不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表わす。反復単位 B を提供するのに、スチレン系モノマー、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸又はそれらのエステル、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、無水マレイン酸、N - 置換マレイミド、又はこれらの混合物などの各種のモノマーを使用できる。

50

【0073】

好ましくは、Bにより表わされる反復単位はスチレン、N-フェニルマレイミド、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリルもしくはメタクリル酸メチル又はこれらのモノマーの2種もしくは3種以上の混合物から誘導される。

【0074】

実施態様によっては、第1のポリマーバインダーは、上記の構造(VIII)により表わすことができ、その場合に、xは5~30質量% (より好ましくは5~20質量%) であり、Bは、

a)スチレン、N-フェニルマレイミド、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルのうちの1種又は2種以上から誘導された反復単位、ただし、これらの反復単位は、耐溶剤性ポリマー中の全反復単位の0~70質量% (より好ましくは10~50質量%) を構成する；及び

b)アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリルの1種以上又はこれらの混合物から誘導された反復単位、ただし、これらの反復単位は耐溶剤性ポリマー中の全反復単位の20~95質量% (より好ましくは20~60質量%) を構成する；

を表わす。

【0075】

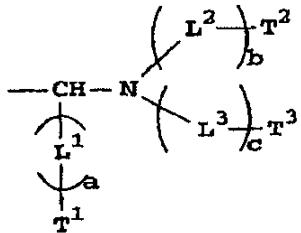
他の有用な第1のポリマーバインダーは、主鎖と、その主鎖に結合した下記の構造のQ基とを含む。

【0076】

【化14】

10

20



(Q)

30

【0077】

この式において、L¹、L² 及び L³ は独立に連結基を表わし、T¹、T² 及び T³ は独立に末端基を表わし、a、b 及び c は独立に0又は1である。

【0078】

より具体的には、L¹、L² 及び L³ の各々は、独立に、置換もしくは非置換の炭素原子数1~4のアルキレン基(例えばメチレン基、1,2-エチレン基、1,1-エチレン基、n-プロピレン基、iso-プロピレン基、t-ブチレン基及びn-ブチレン基など)、環式環中に5~7個の炭素原子を有する置換シクロアルキレン(例えばシクロペンチレン及び1,4-シクロヘキシレンなど)、芳香環中に6~10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アリーレン(例えば1,4-フェニレン基、ナフチレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基及び4-クロロ-1,3-フェニレン基など)、又は環式環中に5~10個の炭素原子と1もしくは2個以上のヘテロ原子を有する置換もしくは非置換の、芳香族もしくは非芳香族の2価の複素環式基(例えばピリジレン基、ピラジレン基、ピリミジレン基又はチアゾリレン基)、あるいはこれらの2価の連結基のうちの2もしくは3以上の任意の組み合わせである。あるいは、L² と L³ とが一緒にになって、炭素環式又は複素環式構造を形成するのに必要な原子群を表わしていてもよい。好ましくは、L¹ は炭素-水素単結合又はメチレン、エチレンもしくはフェニレン基であり、L² 及び L³ は独立に水素、メチル、エチル、2-ヒドロキシエチル、又は環状の-(CH₂)₂O(CH

40

50

C_2H_2) - 基である。

【0079】

T^1 、 T^2 及び T^3 は独立に末端基、例えば水素、又は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、iso- プロピル基、t - プチル基、n - ヘキシル基、メトキシメチル基、フェニルメチル基、ヒドロキシエチル基及びクロロエチル基など) 、置換もしくは非置換の炭素原子数 2 ~ 10 のアルケニル基 (例えばエチニル基及びオクチニル基など) 、置換もしくは非置換のアルキニル基 (例えばエチニル基及びオクチニル基など) 、環式環中に 5 ~ 7 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のシクロアルキル基 (例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロヘプチル基など) 、環中に炭素原子と 1 もしくは 2 個以上のヘテロ原子を有する置換もしくは非置換の複素環式基 (例えばピリジル基、ピラジル基、ピリミジル基、チアゾリル基及びインドリル基など) 、及び芳香環中に 6 ~ 10 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基 (例えばフェニル基、ナフチル基、3 - メトキシフェニル基、ベンジル基及び 4 - ブロモフェニル基) などである。あるいは、 T^2 と T^3 とが一緒になって、環式構造を形成するのに必要な原子群を表わし、当該環式構造は縮合環を含んでもよい。さらに、「a」が 0 である場合には、 T^3 は水素ではない。

【0080】

実施態様によっては、構造 Q の基はポリマー主鎖中の - 炭素原子に直接結合していてもよく、当該 - 炭素原子に電子吸引性基も結合している。他の実施態様において、構造 Q の基は、連結基を介してポリマー主鎖に間接的に結合している。

【0081】

第 1 のポリマーバインダーは、米国特許出願第 005 / 0037280 号明細書 (loccufierら) に記載されているような、ポリマー前駆体中の - 水素と、アルデヒド基を含む第 1 の化合物及びアミン基を含む第 2 の化合物との反応により調製できる。

【0082】

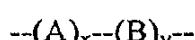
これらの第 1 のポリマーバインダーは、1 種よりも多くの置換された構造 Q の基を含むことができる。異なる構造 Q の基は、ヒドロキシ含有ポリマーとの反応において、逐次的に、又は異なる第 1 の化合物と第 2 の化合物との混合物として組み込むことができる。構造 Q の基の量及びタイプは、得られる変性樹脂バインダーのアルカリ性現像液への溶解性によってのみ決まる。一般的に、第 1 のポリマーバインダーの反復単位の少なくとも 1 モル % かつ 99 モル % 以下は、同じ又は異なる構造 Q の基を含む。

【0083】

第 1 のポリマーバインダーは、下記の構造 (X) :

【0084】

【化 15】



(X)

40

【0085】

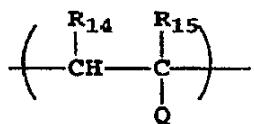
によっても表わすことができる。ここで、A は、同じ又は異なる Q 基を含む 1 又は 2 個以上のエチレン不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表わし、B は、Q 基を含まない 1 又は 2 個以上のエチレン不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表わす。

【0086】

より具体的には、構造 X 中の A 反復単位は、下記の構造 (X a) 又は (X b) :

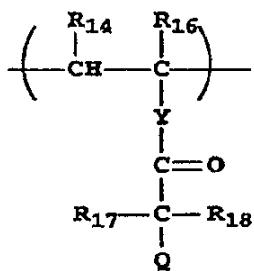
【0087】

【化16】



(Xa)

10



(Xb)

20

【0088】

により表わすことができる。ここで、R₁₄及びR₁₆は、独立に、水素、又はハロ基、置換もしくは非置換の炭素原子数1～7のアルキル基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、i so-プロピル又はベンジル）、もしくは置換もしくは非置換のフェニル基である。好ましくは、R₁₄及びR₁₆は、独立に、水素又はメチルもしくはハロ基であり、より好ましくはR₁₄及びR₁₆は、独立に、水素もしくはメチル基である。

【0089】

構造Xa中のR₁₅は、シアノ、ニトロ、炭素環式環中に6から10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換のアリール基、複素芳香環中に5～10個の炭素、硫黄、酸素又は窒素原子を有する置換もしくは非置換のヘテロアリール基、-C(=O)OR₂₀、及び-C(=O)R₂₀基（R₂₀は、水素、又は置換もしくは非置換の炭素原子数1～4のアルキル基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、t-ブチルなど）、置換もしくは非置換のシクロアルキル基（例えば置換もしくは非置換のシクロヘキシルなど）、又は置換もしくは非置換のアリール基（例えば置換もしくは非置換フェニルなど）などの、先に定義したような電子吸引性基であるが、これらに限定されない。シアノ、ニトロ、-C(=O)OR₂₀、及び-C(=O)R₂₀基が好ましく、シアノ、-C(=O)CH₃、及び-C(=O)OCCH₃基が非常に好ましい。

【0090】

構造(Xb)中のR₁₇及びR₁₈は、独立に、水素、もしくは置換もしくは非置換の炭素原子数1～6のアルキル基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、t-ブチル、n-ヘキシルなど）、置換もしくは非置換の炭素原子数5もしくは6のシクロアルキル基（例えばシクロヘキシルなど）、置換もしくは非置換の炭素原子数6から10のアリール基（例えばフェニル、4-メチルフェニル及びナフチルなど）、又は-C(=O)R₁₉であり、ここで、R₁₉は置換もしくは非置換のアルキル基（R₁₇及びR₁₈についての定義と同様）、置換もしくは非置換の炭素原子数2～8のアルケニル基（例えばエテニル及び1,2-プロペニルなど）、置換もしくは非置換のシクロアルキル基（R₁₇及びR₁₈についての定義と同様）、又は置換もしくは非置換のアリール基（R₁₇及びR₁₈についての定義と同様）である。好ましくは、R₁₇及びR₁₈は、独立に、水素、又は置換もしくは非置換のアルキル、シクロアルキルアリール、もしくは先に定義した-C(=O)R₁₉基であり、ここ

30

40

50

で、R₁₉は、炭素原子数1～4のアルキルである。

【0091】

構造(Xb)において、Yは直接結合又は2価の連結基である。有用な2価の連結基としては、オキシ基、チオ基、-NR₂₁-基、置換もしくは非置換アルキレン基、置換もしくは非置換フェニレン基、置換もしくは非置換ヘテロシクリレン基、-C(=O)-基及び-C(=O)O-基、又はこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。ここで、R₂₁は、水素、又はR₁₇及びR₁₈について先に定義したとおりの、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換シクロアルキル基、又は置換もしくは非置換アリール基である。好ましくは、Yは、直接結合、又はオキシ基、-C(=O)O-基、-C(=O)OCH₂CH₂O-基、もしくは-C(=O)CH₂CH₂O-C(=O)CH₂-基である。 10

【0092】

構造(X)において、全反復単位を基準として、xは1～70モル%であり、yは30～99モル%である。好ましくは、全反復単位を基準として、xは5～50モル%であり、yは50～95モル%である。

【0093】

構造(X)においても、Bは、様々なエチレン不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表すことができる。特に有用な反復単位は、1種又は2種以上のN-置換マレイミド類、N-置換(メタ)アクリルアミド類、非置換(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリロニトリル類、又は酸性基を有するビニルモノマーから、より好ましくは1種又は2種以上のN-フェニルマレイミド類、N-シクロヘキシルマレイミド類、N-ベンジルマレイミド類、N-(4-カルボキシフェニル)マレイミド類、(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、(メタ)アクリルアミド類、及び(メタ)アクリロニトリル類から誘導される。これらのモノマーの幾つかは、共重合して多くのタイプのB反復単位を提供することができる。B反復単位の特に有用な組み合わせとしては、メタクリル酸、メタクリルアミド、及びN-フェニルマレイミドのうちの2種又は3種以上から誘導されたものが挙げられる。 20

【0094】

第1のポリマーバインダーは、内層中の主たるポリマー材料である。すなわち、第1のポリマーバインダーは、内層中の全ポリマー材料の50%超かつ100%以下(乾燥質量)を構成する。しかしながら、内層は、1種又は2種以上のさらなる第1のポリマー材料を、それらの第1のさらなるポリマー材料が内層の耐薬品性及び溶解性に悪影響を及ぼさないことを条件として、含んでもよい。 30

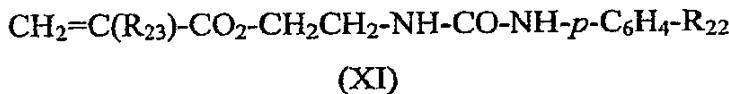
【0095】

有用な第1のさらなるポリマー材料としては、N-フェニルマレイミドから誘導された反復単位を1～30モル%、好ましくは3～20モル%と、メタクリルアミドから誘導された反復単位を1～30モル%、好ましくは5～20モル%と、アクリロニトリルから誘導された反復単位を20～75モル%、好ましくは35～60モル%と、構造(XI)：

【0096】

【化17】

40



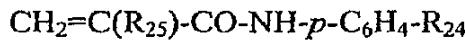
【0097】

(式中、R₂₂はOH、COOH又はSO₂NH₂であり、R₂₃はH又はメチルである)を有する1種又は2種以上のモノマーから誘導された反復単位を20～75モル%、好ま 50

しくは35～60モル%と、任意選択的に、構造(XII)：

【0098】

【化18】



(XII)

10

【0099】

(式中、 R_{24} はOH、COOH又は SO_2NH_2 であり、 R_{25} はH又はメチルである)を有する1種又は2種以上のモノマーから誘導された反復単位を1～30モル%、好ましくは3～20モル%とを含むコポリマーが挙げられる。内層中のこれらの「第2のさらなるポリマー材料」は、外層に使用される「第2のポリマーバインダー」と混同されるべきではない。

【0100】

内層は、活性化メチロール及び/又は活性化アルキル化メチロール基を有する樹脂である1種又は2種以上の第2のさらなるポリマー材料を含んでもよい。内層中のこれらの「第2のさらなるポリマー材料」は、外層中に使用される「第2のポリマーバインダー」と混同されるべきでない。

20

【0101】

第2のさらなるポリマー材料としては、例えば、レゾール樹脂及びそれらのアルキル化類似体、メチロールメラミン樹脂及びそれらのアルキル化類似体(例えばメラミン-ホルムアルデヒド樹脂)、メチロールグリコールウリル樹脂及びアルキル化類似体(例えばグリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂)、チオウレア-ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、ならびにベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂が挙げられる。市販のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂及びグルコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、CYMEL(登録商標)樹脂(Dyno Cyanamid)とNIKALAC(登録商標)樹脂(Sanwa Chemical)が挙げられる。

30

【0102】

活性化メチロール及び/又は活性化アルキル化メチロール基を有する上記の樹脂は、好ましくは、レゾール樹脂又はレゾール樹脂の混合物である。レゾール樹脂は当業者にはよく知られている。それらは、過剰のフェノールを用いて、塩基性条件下、フェノール類とアルデヒド類との反応により調製される。市販のレゾール樹脂としては、例えば、G P 6 4 9 D 9 9 レゾール(Georgia Pacific)とBKS-5928レゾール樹脂(Union Carbide)が挙げられる。

【0103】

有用な第2のさらなるポリマー材料としては、N-フェニルマレイミドから誘導された反復単位を25～75モル%、35～60モル%と、メタクリルアミドから誘導された反復単位を10～50モル%、好ましくは15～40モル%と、メタクリル酸から誘導された反復単位を5～30モル%、好ましくは10～30モル%とを含むコポリマーも挙げられる。これらの第2のさらなるコポリマーは、米国特許第6,294,311号及び第6,528,228号明細書(上掲)に開示されている。

40

【0104】

内層において有用な第1のポリマーバインダー並びに第1及び第2のさらなるポリマー材料は、当業者に周知であり、例えばMacromolecules, Vol. 2, 2nd Ed., H. G. Elias, Plenum, New York, 1984の第20及び21章に記載されている方法、例えば遊離基重合法などにより調製できる。有用な遊離基開始剤は、例えば過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、例えばクミルヒドロペルオキ

50

シドなどのヒドロペルオキシド類、及び例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)などのアゾ化合物である。好適な反応溶剤としては、反応物に対して不活性であり、もしそうでなくとも反応に悪影響を及ぼさない液体が挙げられる。

【0105】

好ましい実施態様において、内層は、600~1200nm、好ましくは700~1200nmの輻射線を吸収し、最低吸収波長が300~600nmである赤外線吸収性化合物(「IR」吸収性化合物)をさらに含む。この化合物(しばしば「光熱変換材料」としても知られる)は、輻射線を吸収し、それを熱に変換する。ポリマー材料のうちの1種がそれ自体IR吸収性部分を含んでいてもよいが、典型的には、赤外線吸収性化合物は別個の化合物である。この化合物は、染料、又は顔料、例えば酸化鉄やカーボンブラックなど、のいずれであってもよい。有用な顔料は、Project 900、Project 860及びProject 830(すべてZeneca Corporationから入手可能)である。

【0106】

有用な赤外線吸収性化合物としては、カーボンブラックを挙げることもでき、カーボンブラックとしては、可溶化基により表面官能化されたカーボンブラックなどが挙げられ、カーボンブラックは当該技術分野で周知である。親水性の非イオン性ポリマーにグラフト化したカーボンブラック、例えばFX-GE-003(Nippon Shokubai製)など、又は、アニオン基により表面官能化されたカーボンブラック、例えばCAB-O-JET(登録商標)200又はCAB-O-JET(登録商標)300(Cabot Corporation製)も有用である。

【0107】

不溶性材料による現像液のスラッジ化を防止するために、赤外線(IR)吸収性染料(特にアルカリ性現像液に可溶性であるもの)がより好ましい。好適なIR染料の例としては、アゾ染料、スクアリリウム染料、クロコネート染料、トリアリールアミン染料、チオアゾリウム染料、インドリウム染料、オキソノール染料、オキサキソリウム染料、シアニン染料、メロシアニン染料、フタロシアニン染料、インドシアニン染料、インドアニリン染料、メロスチリル染料、インドトリカルボシアニン染料、オキサトリカルボシアニン染料、チオシアニン染料、チアトリカルボシアニン染料、メロシアニン染料、クリプトシアニン染料、ナフタロシアニン染料、ポリアニリン染料、ポリピロール染料、ポリチオフェン染料、カルコゲノピリロアリーリデン染料及びビ(カルコゲノピリロ)ポリメチン染料、オキシンドリジン染料、ピリリウム染料、ピラゾリンアゾ染料、オキサジン染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、キノンイミン染料、メチン染料、アリールメチン染料、スクアリン染料、オキサゾール染料、クロコニン染料、ポルフィリン染料、及び上記の染料の部類の置換型又はイオン型が挙げられるが、これらに限定されない。好適な染料は、米国特許第6,294,311号(前掲)及び第5,208,135号(Patent 1ら)並びにこれら特許に引用されている文献を含む多くの刊行物にも記載されている。

【0108】

有用なIR吸収性化合物としては、ADS-830A及びADS-1064(カナダ国ケベック州バイエウルフェ(Baie D'Urfé)所在のAmerican Dye Source)、EC2117(ドイツ国ボルフェン所在のFEW)、Cya sorb(登録商標)IR 99及びCya sorb(登録商標)IR 165(米国フロリダ州レイクランド所在のGPT Glendale Inc.)、ならびに下記実施例で使用したIR吸収染料Aが挙げられる。

【0109】

近赤外線吸収性シアニン染料も有用であり、例えば米国特許第6,309,792号(Hauckら)、米国特許第6,264,920号(Achille fuら)、米国特許第6,153,356号(Uranoら)、米国特許第5,496,903号(Watanabeら)に記載されている。好適な染料は、通常の方法と出発物質を使って製造することができ、又はAmerican Dye Source(カナダ国)及びFEW Ch

10

20

30

40

50

chemicals (ドイツ国)などの様々な商業的供給源から入手可能である。近赤外ダイオードレーザービーム用の他の有用な染料は、例えば、米国特許第4,973,572号(De Boer)に記載されている。

【0110】

低分子量IR吸収性染料に加えて、ポリマーに結合されたIR染料部分も利用できる。さらに、IR染料のカチオンを利用できる。すなわち、そのカチオンは、カルボキシ、スルホ、リン(phosphor)又はホスホノ基を側鎖に有するポリマーと、イオンとして相互に作用する染料の塩のIR吸収部分である。

【0111】

赤外線吸収性化合物は、画像形成可能な要素中に、当該要素の総乾燥質量を基準として、一般的に、少なくとも5%、かつ、30%以下、好ましくは12~25%の量で存在することができる。好ましくは、この量は、赤外線吸収性化合物が位置する層の総乾燥質量を基準とする。当業者は、与えられたIR吸収性化合物の特定の必要量を、容易に決定できるであろう。

10

【0112】

内層は、界面活性剤、分散助剤、湿潤剤、殺生物剤、増粘剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、酸化防止剤、及び着色剤などの他の成分を含有してもよい。

【0113】

内層は、一般的に、0.5~2.5g/m²、好ましくは1~2g/m²の乾燥コーティング被覆量を有する。上記の第1のポリマーバインダーは、一般的に、乾燥した層の総質量を基準として、少なくとも50質量%、好ましくは60~90質量%を構成し、この量は、他にどのようなポリマー及び化学成分が存在するかに応じて変わりうる。いかなる第1及び第2のさらなるポリマー材料(例えば上記のノボラック、レゾール、又はコポリマー)も、内層の総乾燥質量を基準として、5~45質量%、好ましくは5~25質量%の量で存在することができる。

20

【0114】

画像形成可能な要素の外層は内層の上に配置され、好ましい実施態様では、外層と内層の間に中間層は存在しない。外層は、上記の第1のポリマーバインダーと異なる第2のポリマー材料を含む。外層は、概して、以下に定義するように、光安定な、水不溶性の、アルカリ現像液に可溶性の、皮膜形成性のバインダー材料である。外層は、赤外線吸収性化合物を実質的に含有しない。このことは、これらの化合物のいずれも意図的に外層に組み込まれておらず、わずかな量が他の層から外層に拡散することを意味する。

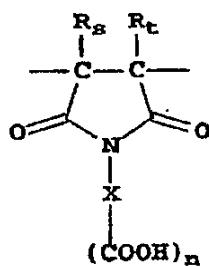
30

【0115】

第2のポリマーバインダーは、下記構造(I)又は(II)：

【0116】

【化19】

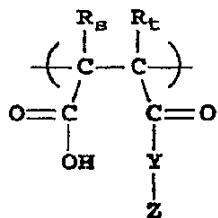


(I)

【0117】

40

【化20】



(II)

10

【0118】

(式中、nは1～3(好ましくは1又は2、より好ましくは1)である)

により一般的に表わされるペンドントカルボキシ基を有する反復単位を含み、当該反復単位は、第2のポリマーバインダー中の全反復単位の少なくとも3モル%を構成する。

【0119】

構造(I)又は(II)において、R_s及びR_tは独立に、水素、もしくは置換もしくは非置換の炭素原子数1～7のアルキル基(例えばメチル、エチル、t-ブチル又はベンジルなど)、又はハロ基(例えばクロロ又はブロモなど)である。好ましくは、R_s及びR_tは独立に、水素、もしくは置換もしくは非置換メチル基、又はクロロ基であり、より好ましくはR_s及びR_tは独立に水素又はメチル基である。

20

【0120】

Xは、多価連結基であり、この多価連結基としては、多価の脂肪族及び芳香族連結基並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。最も好ましい実施態様において、Xは2価連結基である。かかる基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルキレンアリーレン基、アリーレンアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、アリーレンオキシアリーレン基、及びアルキレンオキシアリーレン基が挙げられ、これらの基の全てが、置換されていないものであっても、又は第2のポリマーバインダーの性能に悪影響を及ぼさない1又は2以上の置換基により置換されていてもよい。好ましくは、Xは置換又は非置換フェニレン基(特にnが1である場合)である。

30

【0121】

構造(II)において、Yはオキシ又は-NR-であり、ここでRは、水素、又は置換もしくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、iso-プロピル基、n-ヘキシル基及びベンジル基)、もしくは置換もしくは非置換アリール基(例えばフェニル基)である。好ましくは、Yはオキシ基である。

【0122】

また、構造(II)において、Zは、1価の有機基であり、当該有機基としては、1価の脂肪族もしくは芳香族基、又はこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。かかる基は、Xについて記載した多価基と同様に定義されるが、アリーレンもしくはアルキレン基又はそれらの組み合わせであって、カルボニル[C(=O)]もしくはアミド基(-NH-)又はそれらの組み合わせを有しない又は有するものも包含されることがある。例えば、有用なZ基としては、-R'-NHC(=O)R''基が挙げられる。ここで、R'は置換もしくは非置換の炭素原子数2～6のアルキレン基(例えばエチレン及びiso-プロピレン)であり、R''は置換もしくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基(例えばメチル基、メトキシメチル基、エチル基、iso-プロピル基、n-ヘキシル基及びベンジル基)、又は置換もしくは非置換アリール基(例えばフェニル基)である。特に有用なZ基の1つは、-CH₂CH₂NHC(=O)-フェニル基である。

40

【0123】

Zは、置換もしくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基(例えばメチル基、エチ

50

ル基、iso-プロピル基、t-ブチル基、n-ヘキシリル基及びベンジル基)であってもよい。Zとして特に有用なアルキル基としては、炭素原子数が1~8であるもの(直鎖状及び分岐鎖状のブチル基など)が挙げられる。

【0124】

第2のポリマーバインダーは、概して、少なくとも20mg KOH/g、好ましくは25~45mg KOH/gの酸価を有する。第2のポリマーバインダーの酸性度を変えるために、周知の方法を使用して、オキサゾリンとの反応によって、又はアルコールもしくはアルキルハロゲナイトとの反応によって、ペンドントカルボン酸基の量を調節する(例えば減少させる)ことができる。

【0125】

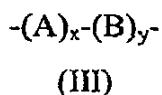
第2のポリマーバインダーは、周知の方法を使用して求めた場合に、概して、少なくとも1,000かつ250,000以下、好ましくは10,000~150,000の数平均分子量を有する。

【0126】

第2のポリマーバインダーは、下記構造(III) :

【0127】

【化21】



【0128】

(式中、Aは、構造(I)もしくは(II)のいずれか、又は構造(I)及び(II)の両方により定義される反復単位を表わす)

により表わすことができる。従って、A反復単位を得るために、複数のタイプのモノマーを使用できる。

【0129】

また、構造(III)において、xは3~15モル%(好ましくは5~10モル%)であり、yは8.5~9.7モル%(好ましくは9.0~9.5モル%)である。

【0130】

構造(III)において、Bは、Aにより表わされるもの以外の反復単位を表わす。B反復単位は、A反復単位が誘導されるモノマーと共に重合することのできる1種又は2種以上のエチレン不飽和重合性モノマーから誘導され、かかるモノマーとしては無水マレイン酸が挙げられる。B反復単位を得るのに有用なモノマーの代表的なものとしては、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニルケトン類、オレフィン類、不飽和イミド類(N-マレイミド類など)、不飽和酸無水物(例えば無水マレイン酸など)、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、(メタ)アクリロニトリル類、もしくはスチレン系モノマー、又はこれらのモノマーの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。これら及び類似の部類の具体的なモノマーは、例えば、米国特許出願第2004/0137366号明細書(欧洲特許出願公開第1,433,594号明細書に対応)の段落[0044]~[0054]に記載されている。

【0131】

好ましくは、構造(III)のB反復単位は、1種又は2種以上の、(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリロニトリル類、N-フェニルマレイミド、もしくは(メタ)アクリルアミド類、例えばN-アルコキシアルキルメタクリルアミド類、又はかかるモノマーのうちの2種もしくは3種以上の組み合わせから誘導される。B反復単位が誘導される幾つかの特に有用なモノマーとして、メチルメタクリレート、スチレン、ペンドント環状尿素

10

20

40

50

基を有するエチレン不飽和重合性モノマー、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0132】

本発明において有用な第2のポリマーバインダーは、様々な方法を使用して調製できる。例えば、ペンダントカルボン酸基を有するマレイミドポリマーは、反応物に対して不活性な適切な溶媒中で、慣用のラジカル開始剤〔例えば2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)又はAIN〕を使用して構造(I)の反復単位に対応するマレイミドモノマーの遊離基重合によって、又は酸無水物コポリマーによる対応するアミンのイミド化によって、容易に調製できる。構造(II)の反復単位を含むポリマーは、無水マレイン酸の重合と、アルコールもしくは第2級アミンとのその後の反応により得られる。これらの反応についての反応物及び条件は、例えばMacromolecules, Vol. 2, 2nd 10 Ed., H. G. Elias, Plenum, New York, 1984の第20及び21章に記載されているように、当業者に周知である。非常に好ましいコポリマー1~3を調製するための代表的な合成法は、下記実施例の前に示す。式(II)の反復単位を含むポリマーは、市販の製品、例えばScriptset(登録商標)540スチレン-無水マレイン酸コポリマー(デラウェア州ウィルミントン所在のHerculesから入手可能)として入手することもできる。第2のポリマーバインダーはホモポリマー又はコポリマーであることができ、これらの用語は当該技術分野で理解されている。

【0133】

第2のポリマーバインダーは、外層中に、外層の総乾燥質量を基準として、概して、1~100質量%、好ましくは85~100質量%の乾燥被覆量で存在する。 20

【0134】

外層は、必要に応じて着色剤を含んでもよい。特に有用な着色剤は、例えば米国特許第6,294,311号(上掲)に記載されており、トリアリールメタン染料、例えばエチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ブリリアントグリーン、ビクトリアブルーB、ビクトリアブルーR及びビクトリアブルーBOなどが挙げられる。これらの化合物は、非画像形成領域と画像形成領域との違いを際立たせるコントラスト染料として機能することができる。

【0135】

また外層は、他の成分、例えば、界面活性剤、分散助剤、潤滑剤、殺生物剤、増粘剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、酸化防止剤、着色剤及び対比染料を含有していてもよい。コーティング界面活性剤は特に有用である。 30

【0136】

外層は、一般的に、0.2~2g/m²、好ましくは0.4~1g/m²の乾燥コーティング被覆量を有する。

【0137】

好ましくないが、内層と外層との間に、それら内層及び外層に接する別個の層があつてもよい。この別個の層は、輻射線吸収性化合物の内層から外層への移行を最低限に抑えるためのバリヤー層として機能することができる。この別個の「バリヤー」層は、一般的に、アルカリ性現像液に可溶性である第3のポリマー材料を含んで成る。この第3のポリマーバインダーが、内層中の第1のポリマーバインダー(1種又は複数種)と異なる場合には、内層の第1のポリマーバインダーが不溶性である少なくとも1種の有機溶剤に、当該第3のポリマーバインダーが可溶であることが好ましい。好ましい第3のポリマーバインダーはポリ(ビニルアルコール)である。一般的に、このバリヤー層は、内層の1/5未満の厚さのものであるべきであり、好ましくは内層の1/10未満の厚さのものであるべきである。 40

【0138】

画像形成可能な要素の製造

画像形成可能な要素は、通常のコーティング法又は積層法を利用して、基材(及びその上に配置した他の親水性層)の表面の上に内層配合物を適用し、次に、その内層上に外層配合物を適用することによって製造できる。内層配合物と外層配合物が混合するのを避け 50

ることが重要である。

【0139】

内層と外層は、所望の成分を適切なコーティング溶剤に分散又は溶解させ、そして得られた配合物を、適切な装置及び方法、例えばスピンコーティング、ナイフコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、スロットコーティング、バーコーティング、ワイヤロッドコーティング、ローラーコーティング又は押出ホッパーコーティングを使用して、基材に逐次的又は同時に適用できる。これらの配合物は、適切な支持体（例えば機上印刷胴（on-press printing cylinder））上に吹き付けることによって適用することもできる。

【0140】

内層及び外層の両方をコートするのに使用される溶剤の選択は、上記配合物中の第1及び第2のポリマーバインダー、他のポリマー材料、及び他の成分の性質に依存する。内層配合物と外層配合物が混合することを防止するため、又は外層配合物を適用するときに内層が溶解するのを防止するために、外層配合物は、内層の第1ポリマーバインダー（1種又は複数種）が不溶である溶剤からコートされるべきである。

【0141】

一般的に、内層配合物は、メチルエチルケトン（M E K）、1-メトキシ-2-プロピルアセテート（P M A）、-ブチロラクトン（B L O）、及び水、M E K、B L O、水及び1-メトキシプロパン-2-オール（D o w a n o l P M 又はP G M E としても知られている）の混合物、ジエチルケトン（D E K）、水、乳酸メチル及びB L Oの混合物、D E K、水及び乳酸メチルの混合物、又は乳酸メチル、メタノール及びジオキソランの混合物からコートされる。

【0142】

外層配合物は、内層を溶解しない溶媒又は溶媒混合物からコートすることができる。この目的に応じた典型的な溶剤としては、ブチルアセテート、i s o - ブチルアセテート、メチルi s o - ブチルケトン、D E K、1-メトキシ-2-プロピルアセテート（P M A）、i s o - プロピルアルコール、P G M A 及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。特に有用なものは、D E KとP M Aの混合物、又はD E KとP M Aとイソプロピルアルコールの混合物である。

【0143】

あるいは、内層と外層は、押出コーティング法により、それぞれの層の組成物の溶融混合物から適用することができる。典型的には、かかる溶融混合物は、揮発性有機溶剤を含有しない。

【0144】

上記の各種の層配合物の適用の間に、他の配合物をコーティングする前に溶剤（1種又は複数種）を除去するために、中間乾燥工程を用いることができる。乾燥工程は、各種の層の混合を防止するのにも役立つ。

【0145】

上記の層を乾燥後、上記の要素を、乾燥された層からの水分の除去を妨げる条件下、40 ~ 90 での少なくとも4時間（好ましくは少なくとも20時間）の熱処理によりさらに「状態調整」してもよい。より好ましくは、熱処理は、50 ~ 70 で少なくとも24時間行われる。熱処理中に、画像形成可能な要素を、前駆体から水分が除去されるのを妨げる有効なバリヤーを提供する水不透過性シート材料で包むか当該水不透過性シート材料で覆うか、あるいは、画像形成可能な材料の熱処理は、相対湿度が少なくとも25%に調節された環境中で行われる。さらに、画像形成可能な要素の縁部を水不透過性シート材料で封止することができ、この場合、水不透過性シート材料はポリマーフィルム又は金属箔であり、ポリマーフィルム又は金属箔は、画像形成可能な要素の縁部を封止する。

【0146】

実施態様によっては、この熱処理は、少なくとも100個の画像形成可能な要素を含む積層体で行うことができ、あるいは、画像形成可能な要素が箔状である場合に行うことが

10

20

30

40

50

できる。

【0147】

本発明の画像形成可能な要素の代表的な製造方法を、以下の実施例2、4及び5に示す。

【0148】

画像形成可能な要素は、有用な形態を有し、限定されないが、印刷版前駆体、印刷シリンダー、印刷スリーブ及び印刷テープ（可撓性印刷ウエブを含む）がある。画像形成性部材は、好ましくは、平版印刷版を提供する印刷版前駆体である。

【0149】

印刷版前駆体は、必要な内層と外層が適切な基材の上に配置された有用な大きさと形（例えば正方形又は長方形）のものであればよい。印刷胴及びスリーブは、円筒形の、基材及び内層と外層を有する輪転印刷部材として知られている。中空又は中実の金属コアを、印刷スリーブ用の基材として使用できる。

【0150】

画像形成及び現像

使用の際、画像形成可能な要素は、波長が600～1200nm、好ましくは700～1200nmのレーザーを使用して、適切な赤外線源に暴露される。ダイオードレーザー装置は、信頼性が高くかつ保守費が低いので、本発明の画像形成可能な要素を露光するのに使用されるレーザーとしては、ダイオードレーザーが好ましい。しかしながら、例えばガスレーザー又は固体レーザーなどの他のレーザーも使用できる。レーザーで画像形成する場合の出力、強度及び暴露時間の組合せは、当業者には容易に分かるであろう。市販されているイメージセッターに使用されている高性能のレーザー又はレーザーダイオードは、現在、800～850nm又は1040～1120nmの波長の赤外線を放射する。

【0151】

画像形成装置は、単独でプレートセッターとして機能することができ又は平版印刷機中に直接組み込むことができる。後者の場合、画像を形成させた後、直ちに印刷を開始できるので、印刷機のセットアップ時間をかなり短縮することができる。画像形成装置は、平臺記録器（flatbed recorder）、又はドラムの内部もしくは外部の円筒形表面に取り付けられた画像形成性部材を備えたドラム記録器として製造できる。有用な画像形成装置の例は、Creo Corporation (Eastman Kodak Companyの子会社、カナダ国ブリティッシュコロンビア州バーナビー所在) から入手可能なCreo Trendsetter（登録商標）イメージセッターのモデルとして入手可能であり、このモデルは830nmの波長の近赤外線を放射するレーザーダイオードを備える。他の好適な画像形成源としては、波長1064nmで作動するGerber Crescent 42T Plate Setter（米国イリノイ州シカゴ所在のGerber Scientificから入手可能）及びScreen Plate Rite 4300シリーズもしくは8600シリーズのプレートセッター（米国イリノイ州シカゴ所在のScreenから入手可能）が挙げられる。さらなる有用な輻射線源としては、印刷版胴に要素を取り付けてその要素に画像を形成するのに使用できるダイレクトイメージング印刷機が挙げられる。好適なダイレクトイメージング印刷機の例としては、Heidelberg SM74-DI印刷機（米国オハイオ州デイトン所在のHeidelbergから入手可能）が挙げられる。

【0152】

画像形成速度は、50～1500mJ/cm²の範囲内にあることができる、特に75～400mJ/cm²の範囲内にあることができる。

本発明を実施するときにレーザーによって画像形成を行う方が好ましい場合は、熱エネルギーを像様方式で提供する他の方法で画像形成できる。例えば、米国特許第5,488,025号（Martinら）に記載され、サーマルファックス機及び昇華プリンターに用いられる「熱印刷法（thermal printing）」として知られている方法で熱抵抗ヘッドを使用して画像形成できる。サーマルプリントヘッドは市販されている（

10

20

30

40

50

例えば、Fujiitsu Thermal Head FTP-040 MCS001 及びTDK Thermal Head F415HH7-1089として)。

【0153】

画像形成は、一般的に、ダイレクトデジタル画像形成法により行われる。画像信号は、コンピューターのビットマップデータファイルとして記憶される。かかるファイルは、ラスタ画像プロセッサー(RIP)又は他の適切な手段で生成させることができる。ビットマップを構築して、色相並びにスクリーン周波数および角度を設定する。

【0154】

画像形成可能な要素に画像形成すると、画像形成(露光)領域及び非画像形成(非露光)領域の潜像を含む画像形成済み要素が生成する。この画像形成済み要素を、適切なアルカリ性現像液で現像すると、外層の露光領域とその下の層(内層を含む)が除去されて、基材の親水性表面が露出する。このように、この画像形成可能な要素は、「ポジ型」である。前記親水性表面の露光(すなわち画像形成)領域はインクを撥き、一方、外層の非露光(すなわち非画像形成)領域はインクを受容する。

10

【0155】

より詳しく述べると、現像は、外層の画像形成(露光)領域とその下の層を除去するのに十分な時間であるが、外層の非画像形成(非露光)領域を除去するほど長くない時間実施する。したがって、外層の画像形成(露光)領域は、外層の非画像形成(非露光)領域より容易にアルカリ性現像液中で除去、溶解又は分散されるので、アルカリ性現像液に「可溶性」又はアルカリ性現像液中で「除去可能」であると記載される。したがって、「可溶性」という語句は、「分散性」であることも意味する。外層に使用される第2のポリマー・バインダー(1種又は複数種)の性質のため、露光領域の除去は現像中に容易に起こるが、外層の除去された部分は、現像液中に長時間浮遊又は溶解したままになる。

20

【0156】

画像形成済み要素は、一般的に、慣用的な処理条件を用いて現像される。水性のアルカリ性現像液及び溶剤系のアルカリ性現像液の両方を使用でき、後者のタイプのアルカリ性現像液が好ましい。

【0157】

本発明において使用するのに特に有用な現像液は、一般的に、水と混和性の1種もしくは2種以上の有機溶剤の単相溶液である溶剤系のアルカリ性現像液である。有用な有機溶剤は、フェノールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドとの反応生成物[例えば、エチレングリコールフェニルエーテル(フェノキシエタノール)]；ベンジルアルコール；エチレングリコールの6個以下の炭素原子を含有する酸によるエステル及びプロピレングリコールの6個以下の炭素原子を含有する酸によるエステル；並びに6個以下の炭素原子を有するアルキル基を含有するエチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコールのエーテル類、例えば2-エチルエタノール及び2-ブトキシエタノールである。1種又は2種以上のこれら有機溶剤が、一般的に、現像液の総質量を基準として0.5～15%の量で存在する。アルカリ性現像液が、1種又は2種以上のチオ硫酸塩または少なくとも1個のN-水素原子と親水性基、例えばヒドロキシル基、ポリエチレンオキシド鎖又は7未満(より好ましくは5未満)のpKaを有する酸性基又はそれらの対応する塩(例えばカルボキシ基、スルホ基、スルホネート基、サルフェート基、ホスホン酸基及びホスフェート基)により置換されたアルキル基を含むアミノ化合物を含有することが特に望ましい。このタイプの特に有用なアミノ化合物としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グリシン、アラニン、アミノエチルスルホン酸及びその塩、アミノプロピルスルホン酸及びその塩、並びにジェファミン(Jeffamain)化合物類(例えば、アミノ末端ポリエチレンオキシド)が挙げられ、これらに限定されない。

30

【0158】

代表的な溶剤系のネガ型アルカリ性現像液としては、ND-1 Developer、955 Developer 及び989 Developer、980 Developer、956 Developer (Eastman Kodak Company) の子

40

50

会社の Kodak Polychrome Graphics から入手可能) が挙げられる。これらのネガ型現像液は、本発明により提供される画像形成済み要素の現像後に残る残渣がごくわずかであるため、本発明の方法の長所を引き立たせるために使用できる。

【 0159 】

別の有用な現像液は、後述するポジ型のアルカリ性現像液 W 129 C 3 A 現像液である。この現像液を使用した後に残る残渣はごくわずかである。

【 0160 】

水性アルカリ性現像液は、一般的に、pH が少なくとも 7 であり、好ましくは少なくとも 11 である。有用なアルカリ性の水性現像液としては、3000 Developer 、 9000 Developer 、 GOLDSTAR Developer 、 GREEN STAR Developer 、 ThermalPro Developer 、 PROTHERM (登録商標) Developer 、 MX1813 Developer 及び MX 1710 Developer (これらはすべて、 Eastman Kodak Company の子会社の Kodak Polychrome Graphics から入手可能) が挙げられる。これらの組成物は、一般的に、界面活性剤、キレート化剤 (例えば、エチレンジアミン四酢酸の塩) 及びアルカリ性成分 (例えば、無機メタケイ酸塩類、有機メタケイ酸塩類、水酸化物類及び重炭酸塩類) も含む。

【 0161 】

一般的に、アルカリ性現像液は、当該現像液を含むアプリケーターを用いて外層にこすりつける又は塗りつけることにより、画像形成済み要素に適用される。代わりに、画像形成済み要素に現像液をはけ塗りすることができ、又は露光領域を除去するのに十分な力で外層に吹き付けることによって現像液を適用してもよい。画像形成済み要素を現像液に浸すことが好ましい。全ての場合に、現像画像を生成させ、特に平版印刷版において現像画像を生成させる。

【 0162 】

現像の次に、画像形成済み要素を、好適な様式で水ですすぎ、そして乾燥させる。乾燥させた要素を、通常のガミング溶液 (好ましくはアラビアゴム) で処理することもできる。

【 0163 】

画像形成され現像された要素を、得られる画像形成済み要素のランレンジスを増加させるために、ポストベーク操作でベーキングすることができる。ベーキングは、例えば、 220 ~ 240 にて 7 ~ 10 分間、又は 120 にて 30 分間実施できる。

【 0164 】

印刷のために平版印刷インクと湿し水を画像形成済み要素の印刷面に適用できる。インクは、外層の非画像形成 (非露光又は非除去) 領域によって吸収され、湿し水は、画像形成と現像の工程で露出した基材の親水性表面によって吸収される。次に、インクは、好適な受容材料 (例えば、布地、紙、金属、ガラス又はプラスチック) に転写され、これら材料上に望ましい刷り上がりの画像を提供する。必要に応じて、中間の「ブランケット」ローラーを使用して、インクを画像形成済み部材から受容材料に転写させることができる。画像形成済み部材は、刷り上げている間、必要に応じて、通常の洗浄方法と化学薬剤を使って洗浄できる。

【 0165 】

下記実施例は、本発明の実施を例示するために提供するものであるが、決して本発明を限定することを意図したものではない。

【 実施例 】

【 0166 】

実施例で使用した成分及び材料並びに分析法は以下のとおりである :

M E K はメチルエチルケトンである。

D E K はジエチルケトンである。

P G M A は 1 - メトキシプロパン - 2 - オール (Dowanol PM としても知られ)

10

20

30

40

50

ている)である。

B L O は β - ブチロラクトンである。

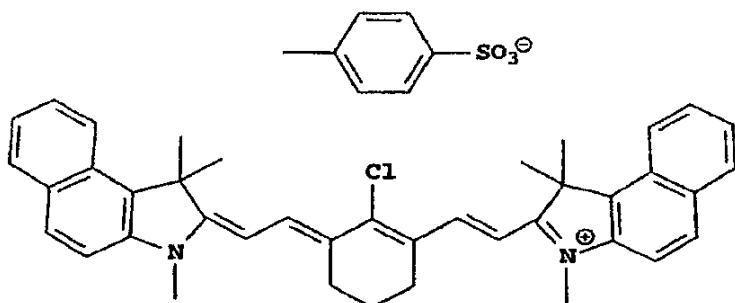
P M A は 1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテートである。

D M A C はジメチルアセトアミドである。

I R 染料 A は、E a s t m a n K o d a k C o m p a n y から得たものであり、下記式により表される。

【0167】

【化22】



10

IR 染料 A

20

【0168】

I R 染料 B は、赤外線吸収性染料であるK a y a b s o r b P S 2 1 0 C N E (日本国のN i p p o n K a y a k u C o . , L t d .) であった。

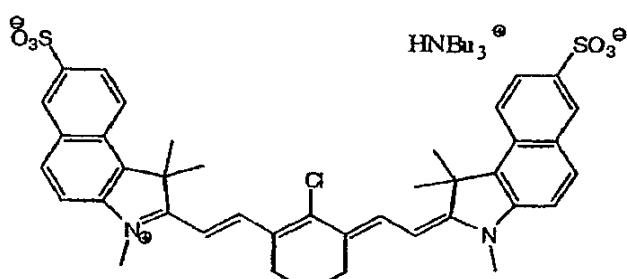
【0169】

I R 染料 C は、E a s t m a n K o d a k (ニューヨーク州ロチェスター所在)により提供されたものであり、下記式により表される。

【0170】

【化23】

30



IR 染料 C

40

【0171】

ポリマー A は、C l a r i a n t (ドイツ国) から得た、N - フェニルマレイミド (41.5 モル%)、メタクリルアミド (37.5 モル%) 及びメタクリル酸 (21 モル%) から誘導された反復単位を有するコポリマーである。

【0172】

ポリマー B は、N - フェニルマレイミド (40 モル%)、メタクリルアミド (19 モル%)、メタクリル酸 (15 モル%) 及びN - (2 - メタクリロイルオキシエチル)エチレン (26 モル%) から誘導された反復単位を有するコポリマーであり、57 の酸価を有し

50

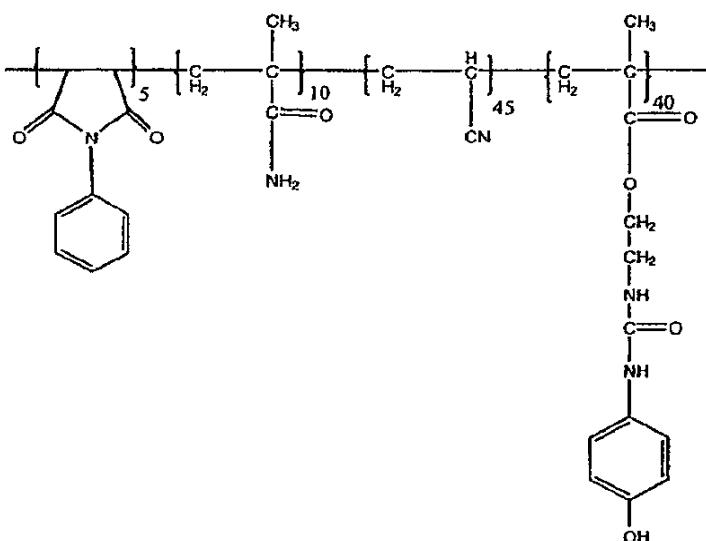
ていた。

【0173】

ポリマーCは下記の構造を有するポリマーである。

【0174】

【化24】



10

20

【0175】

Scripset(登録商標)540は、スチレンと無水マレイン酸ブチルエステルとから誘導されたコポリマー(Monsanto)である。

【0176】

GPレゾールは、ビスフェノールAレゾール(Georgia Pacific Chemicals、ジョージア州アトランタ所在)である。

【0177】

JK58は、Clariant(ドイツ国)製のポリ(N-フェニルマレイミド-co-メタクリルアミド-co-メタクリル酸)(50:35:15モル%)であった。

30

【0178】

ACR1755は、ポリ(安息香酸メタクリルアミド-co-アクリロニトリル-co-メタクリルアミド-co-N-フェニルマレイミド)(37:48:10:5質量%)であった。

【0179】

エチルバイオレットは、 $(p - (CH_3CH_2)_2NC_6H_4)_3C^+Cl^-$ の式により表されるC.I.42600(CAS 2390-59-2、max = 596 nm)(Aldrich Chemical Company、米国ウイスコンシン州ミルウォーキー所在)である。は、Aldrich Chemical Companyから入手可能である。

40

【0180】

Byk(登録商標)307は、BYK Chemie(コネチカット州ウォリングフォード所在)から入手可能なポリエトキシリ化ジメチルポリシロキサンコポリマーである。

【0181】

基材Aは、電気的に砂目立てされ、陽極酸化処理され、そしてポリ(ビニルホスホン酸)処理にかけられた0.3mmゲージのアルミニウムシートである。

【0182】

989 Developer、956 Developer、980 Developer及びND1 Developerは、Kodak Polychrome Grap

50

h i c s (コネチカット州ノーウォーク所在、 Eastman Kodak Company の子会社) から入手可能なネガ型の現像液である。

【 0 1 8 3 】

W 1 2 9 C 3 A は、 メタケイ酸ナトリウム、 Dowanol E P H 及びジエタノールアミンを含む溶剤系のポジ型現像液 (pH 1 3) である。

【 0 1 8 4 】

以下のポリマーを調製し、 実施例に記載の画像形成可能な要素のうちのいくつかの外層において使用した。

【 0 1 8 5 】

コポリマー 1 の合成 :

10

攪拌機、 窒素導入口及びコンデンサーを備え付けた 3 つ口丸底フラスコにメチルエチルケトン (1 5 0 g) 及びジメチルアセトアミド (1 0 g) を加え、 次いで、 8 5 に加熱した。次に、 この溶媒混合物に、 メチルメタクリレート (4 6 . 5 5 g) 及び N - (カルボキシフェニル) マレイミド (7 . 6 g) を加え、 溶解させた。窒素で 1 5 分間かけて十分にフラッシュした後、 A I B N (0 . 1 2 g) を加え、 窒素圧を低下させた。 1 時間の反応後、 A I B N (0 . 7 g) を再び加え、 反応を 8 5 で 3 時間続けた。この溶液を 6 0 0 m l の石油エーテル (W a s c h b e n z i n 1 3 5 / 1 8 0) 中で析出させた。得られたコポリマー 1 をフィルターにかけ、 真空オープン中で 4 0 で乾燥させた。コポリマー 1 の酸価は 3 5 であることが分かった。

【 0 1 8 6 】

20

コポリマー 2 の合成 :

メチルグリコールアセテート (2 0 0 g) に溶解させた S c r i p s e t (登録商標) 5 4 0 コポリマー (2 0 g) にエチルオキサゾリン (1 5 g) を加えた。この溶液を、 窒素下、 1 1 0 で 6 時間加熱した。得られたコポリマー 2 を水中で析出させ、 洗浄し、 そして真空オープン中で 4 0 で乾燥させた。乾燥させたコポリマー 2 は、 3 3 の酸価を有することが分かった。

【 0 1 8 7 】

コポリマー 3 の合成 :

攪拌機、 窒素導入口及びコンデンサーを備え付けた 3 つ口丸底フラスコに M E K (1 5 0 g) 及び D M A C (1 0 g) を加え、 次いで、 8 5 に加熱した。次に、 この溶媒混合物に、 メチルメタクリレート (4 6 . 5 5 g) 及び無水マレイン酸 (3 . 4 3 g) を加え、 溶解させた。窒素で 1 5 分間かけて十分にフラッシュした後、 A I B N (0 . 1 2 g) を加え、 窒素圧を低下させた。 1 時間後、 A I B N (0 . 7 g) を再び加え、 反応を 8 5 で 3 時間続けた。この溶液に n - ブタノール (2 . 5 9 g) を加え、 続いてトリエチルアミン (0 . 2 6 g) を加え、 溶液をさらに 8 5 で 2 時間加熱し、 室温で一晩置いた。次に、 溶液を 6 0 0 m l の石油エーテル (W a s c h b e n z i n 1 3 5 / 1 8 0) 中で析出させ、 得られたコポリマー 3 をフィルターにかけ、 真空オープン中で 4 0 で乾燥させた。コポリマー 3 の酸価は 3 4 であると求められた。

30

【 0 1 8 8 】

例 1 (参考例) :

40

本発明のポジ型画像形成要素を以下のように作製した。表 I に示す成分を、 M E K (4 5 %) と P M A (3 5 %) と B L O (1 0 %) と水 (1 0 %) を含む溶媒混合物中に溶解させることにより内層配合物 (固形分 6 %) を調製した。

【 0 1 8 9 】

【表1】

表I

内層成分	質量部
ポリマーA	84.5
IR 染料 A	15
Byk (登録商標) 307	0.5

10

【0190】

この内層配合物溶液を基材A上にコートし、135で45秒間乾燥させ、1.3g/m²の乾燥コーティング質量とした。

【0191】

D E KとDowanol PM (質量比9:1)の溶媒混合物20gに溶解させたコボリマー2(2.4g)とByk (登録商標) 307(0.012g)とエチルバイオレット(0.013g)とを用いて上層配合物を調製し、その上層配合物を上記の乾燥させた内層上にコートし、0.65g/m²の乾燥外層コーティング質量とした。

【0192】

このようにして形成された熱的に画像形成可能な要素を135で45秒間乾燥させた。この要素を、Creo Quantum 800イメージセッター(67~161mJ/cm²)を使用して、9Wで、150rpmから360rpmの間のドラム速度で30rpm毎に、テストパターンを用いて画像形成した。得られた画像形成済み印刷版を989Developerにより30秒間かけて現像すると、93mJ/cm²を超える露光量で優れた解像度及びクリーンなバックグラウンドを有する良好な画像が得られた。

20

【0193】

989Developerへのコポリマー2の溶解性を、30mlの当該現像液中で0.3gのコポリマー2を攪拌することにより評価した。コポリマー2は、残渣を残さず完全に溶解した。

【0194】

30

実施例2：

本発明のポジ型画像形成要素を以下のように作製した。表IIに示す成分を、M E K(45%)とP M A(35%)とB L O(10%)と水(10%)を含む溶媒混合物中に溶解させることにより内層配合物(固形分6%)を調製した。

【0195】

【表2】

表II

内層成分	質量部
ポリマーB	84.5
IR 染料 A	15
Byk (登録商標) 307	0.5

40

【0196】

この内層配合物溶液を基材A上にコートし、135で45秒間乾燥させ、1.35g/m²の乾燥コーティング質量とした。

【0197】

D E KとDowanol PMとイソプロピルアルコール(質量比8:1:1)の溶媒

50

混合物 20 g に溶解させたコポリマー 1 (2.4 g) と Byk (登録商標) 307 (0.012 g) とエチルバイオレット (0.013 g) とを用いて上層配合物を調製し、その上層配合物を上記の乾燥させた内層上にコートし、0.55 g / m² の乾燥外層コーティング質量とした。

【 0198 】

このようにして形成された熱的に画像形成可能な要素を 135 で 45 秒間乾燥させた。この要素を、Creo Quantum 800 イメージセッター (67 ~ 161 mJ / cm²) を使用して、9W で、150 rpm から 360 rpm の間のドラム速度で 30 rpm 毎に、テストパターンを用いて画像形成した。得られた画像形成済み印刷版を、G1unz and Jensen プロセッサー内で 1200 mm / 分で 980 Developer により現像すると、93 mJ / cm² を超える露光量で優れた解像度及びクリーンなバックグラウンドを有する良好な画像が得られた。 10

【 0199 】

980 Developer へのコポリマー 1 の溶解性を、30 ml の当該現像液中で 0.3 g のコポリマー 1 を攪拌することにより評価した。コポリマー 1 は、残渣を残さず完全に溶解した。

【 0200 】

例 3 (参考例) :

本発明のポジ型画像形成要素を以下のように作製した。表 III に示す成分を、M E K (45 %) と P M A (35 %) と B L O (10 %) と水 (10 %) を含む溶媒混合物中に溶解させることにより内層配合物 (固形分 6 %) を調製した。 20

【 0201 】

【 表 3 】

表 III

内層成分	質量部
ポリマー A	59.5
ポリマー C	15.0
GPレゾール	100
IR 染料 A	15
Byk (登録商標) 307	0.5

【 0202 】

この内層配合物溶液を基材 A 上にコートし、135 で 45 秒間乾燥させ、1.35 g / m² の乾燥コーティング質量とした。

【 0203 】

D E K と D o w a n o l P M とイソプロピルアルコール (質量比 8 : 1 : 1) の溶媒混合物 20 g に溶解させたコポリマー 2 (2.4 g) と Byk (登録商標) 307 (0.012 g) とエチルバイオレット (0.013 g) とを用いて上層配合物を調製し、その上層配合物を上記の乾燥させた内層上にコートし、0.60 g / m² の乾燥外層コーティング質量とした。 40

【 0204 】

このようにして形成された熱的に画像形成可能な要素を 135 で 45 秒間乾燥させた。この要素を、Creo Quantum 800 イメージセッター (67 ~ 161 mJ / cm²) を使用して、9W で、150 rpm から 360 rpm の間のドラム速度で 30 rpm 毎に、テストパターンを用いて画像形成した。得られた画像形成済み印刷版を、W129 C3A Developer により現像すると、93 mJ / cm² を超える露光量で優れた解像度及びクリーンなバックグラウンドを有する良好な画像が得られた。 50

【0205】

W129 C3A D e v e l o p e r へのコポリマー2の溶解性を、30m1の当該現像液中で0.3gのコポリマー2を攪拌することにより評価した。コポリマー2は、残渣を残さずに完全に溶解した。

【0206】

実施例4：

本発明のポジ型画像形成要素を以下のように作製した。表IVに示す成分を、M E K (4 5 %) と P M A (3 5 %) と B L O (1 0 %) と水 (1 0 %) を含む溶媒混合物中に溶解させることにより内層配合物 (固形分 6 %) を調製した。

【0207】

【表4】

10

表IV

内層成分	質量部
ポリマーB	84.5
IR 染料A	15
Byk (登録商標) 307	0.5

20

【0208】

この内層配合物溶液を基材A上にコートし、135で45秒間乾燥させ、1.35g / m²の乾燥コーティング質量とした。

【0209】

D E K と D o w a n o l P M とイソプロピルアルコール (質量比 8 : 1 : 1) の溶媒混合物 20 g に溶解させたコポリマー3 (2 . 4 g) と B y k (登録商標) 307 (0 . 0 1 2 g) とエチルバイオレット (0 . 0 1 3 g) とを用いて上層配合物を調製し、その上層配合物を上記の乾燥させた内層上にコートし、0 . 5 5 g / m² の乾燥外層コーティング質量とした。

【0210】

このようにして形成された熱的に画像形成可能な要素を135で45秒間乾燥させた。この要素を、C r e o Q u a n t u m 8 0 0 イメージセッター (6 7 ~ 1 6 1 m J / c m²) を使用して、9Wで、150r p m から 3 6 0 r p m の間のドラム速度で30r p m 每に、テストパターンを用いて画像形成した。得られた画像形成済み印刷版を、956 D e v e l o p e r により現像すると、89mJ / c m² を超える露光量で優れた解像度及びクリーンなバックグラウンドを有する良好な画像が得られた。

30

【0211】

956 D e v e l o p e r へのコポリマー3の溶解性を、30m1の当該現像液中で0.3gのコポリマー3を攪拌することにより評価した。コポリマー3は、残渣をほとんど残さずにほぼ完全に溶解した。これに対し、ポリ(メチルメタクリレート)の同じサイズの試料は、この現像液に溶解しなかった。

40

【0212】

実施例5：

下記表Vに示す成分を用いて内層配合物及び外層配合物 (それぞれ 1 0 0 g の溶液、固形分 7 %) を調製した。

【0213】

【表5】

表V

内層					
JK58	ACR1755	IR 染料 B	IR 染料 C	Byk (登録商標) 307 (DEK中 10%溶液)	溶媒*
3.594	2.100	0.700	0.560	0.455	92.591
* 溶媒=MEK/PGME/BL0/水 (質量比50/30/10/10)					
外層					
コポリマー1	エチルバイオ レット(アセトン 中1%溶液)	Byk (登録商標) 307 (DEK中 10%溶液)	溶媒**		
6.930	1.400	0.560	91.110		
** 溶媒=DEK/PGMEA (質量比92/8)					

10

20

【0214】

0.012インチ(0.03cm)のワイヤバーを使用して内層配合物溶液を基材A上にコートし、135°で30秒間かけて乾燥させ、1.5g/m²の乾燥コーティングとした。

【0215】

乾燥させた内層上に、0.006インチ(0.015cm)のワイヤバーを使用して外層配合物を適用し、135°で30秒間乾燥させ、0.60g/cm²の乾燥コーティングを得た。

【0216】

本発明の得られた画像形成可能な要素を以下の試験にかけた：

30

【0217】

現像液溶解性：数滴の水：ND1(質量比4:1)を未露光要素に、最長120秒間まで10秒間おきに適用した。現像液を水で即座に洗い落とした。現像液が外層を攻撃し始めるのにかかった時間を記録した。

【0218】

画像形成試験：Screen PTR4300プレートセッターを使用し、1000rpmのドラム速度で、C1 2400Dpi内部テストパターンを用いて、要素を画像形成した。次に、画像形成済み要素を、水/ND1(質量比4.5:1)を含むKodak Polychrome Graphics PK910IIプロセッサーで処理した。このプロセッサーは、処理タンク内に2本のフラシロールを備えており、現像液温度は30°であり、現像時間は12秒間であった。得られた処理済印刷版について、クリーンアウト(クリーンな画像を生じさせるのに必要な最低露光量)及び最良の露光量(最良の画質を生じる最低露光量)を評価した。

40

【0219】

これらの試験の結果を下記表VIに示す。未露光要素は、現像液に対して良好な耐性を示し、印刷版の露光済みの外層は、プロセッサー内の現像液により容易に除去された。印刷版は、優れた、高コントラストの、高解像度の画像をもたらした。

【0220】

【表6】

表VI

現像液滴下試験	クリーンアウト エネルギー	最良の露光	所見
60秒	75%パワー	85%パワー	画像の解像度は 優れていた

10

【0221】

コポリマー1についてのさらなる評価を以下のように行った。

ND1現像剤を4部の水で希釈してND1(1+4)現像液を調製した。コポリマー1(0.1g)を9.9gのND1(1+4)現像液に加え、24時間混合し、その後、現像液に不溶性残渣がないか調べた。現像液には、不溶性物質はまったく含まれないことが確認された。コポリマー1は完全に溶解した。

【0222】

この実施例での評価結果から、外層のコポリマー1は現像液に対する十分な耐性をもたらして露光され現像された印刷版に優れた画像を形成するが、外層のコポリマー1は現像液中に完全に溶解したことが判った。

20

【0223】

コポリマー1は、外層用のクリーン処理ポリマーバインダーであると見なされる。現像液が本発明にしたがって使用される場合には、現像液のろ過は必要でなく、処理タンク内のコーティング残渣の固体堆積物は経時的に起こりそうにない。従って、本発明の範囲内のコポリマー1及び他の第2のポリマーバインダーは、ディップタンクプロセッサー内でネガ型現像剤を使用して処理される画像形成可能な要素で使用するのに理想的であり、現像液を維持するためのろ過をほとんど必要としない。

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 サバリアル - ハウック, セリン

ドイツ連邦共和国, 37534 バーデンハウゼン, アム ブライテンベルゲ 14

(72)発明者 バウマン, ハラルト

ドイツ連邦共和国, 37520 オステローデ, オーベレ ヘレンタル シュトラーセ 12

(72)発明者 キトソン, アンソニー ポール

アメリカ合衆国, コロラド 80620, エバンス, ダブ レーン 3824

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特表2003-518265 (JP, A)

特開2006-065071 (JP, A)

特開2000-122278 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/06 ; 7/075 - 7/115 ;

7/16 - 7/18