

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5123379号  
(P5123379)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

**G03F 7/11 (2006.01)**

G03F 7/11 501

**G03F 7/004 (2006.01)**

G03F 7/004 505

**G03F 7/029 (2006.01)**

G03F 7/029

**G03F 7/033 (2006.01)**

G03F 7/11 503

**G03F 7/00 (2006.01)**

G03F 7/033

請求項の数 6 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-510352 (P2010-510352)  
 (86) (22) 出願日 平成20年5月30日 (2008. 5. 30)  
 (65) 公表番号 特表2010-529490 (P2010-529490A)  
 (43) 公表日 平成22年8月26日 (2010. 8. 26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/006846  
 (87) 国際公開番号 W02008/150441  
 (87) 国際公開日 平成20年12月11日 (2008. 12. 11)  
 審査請求日 平成23年3月30日 (2011. 3. 30)  
 (31) 優先権主張番号 11/756, 036  
 (32) 優先日 平成19年5月31日 (2007. 5. 31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ネガ型画像形成性要素およびその使用方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

画像形成性層上に有する基材を含み、当該画像形成性層が、  
遊離基重合性成分、

画像形成輻射線への暴露によって遊離基重合性基の重合を開始するのに十分な遊離基を生成することのできる開始剤組成物であって、ホウ酸ジアリールヨードニウムを含む開始剤組成物、

複素環式基を連結しているメチン鎖を有する赤外線吸収性シアニン色素、ここで、前記メチン鎖は少なくとも7個の炭素原子鎖長を有する、および

一次ポリマーバインダー、

を含み、前記画像形成性要素は、さらに、前記画像形成性層上に配置されたオーバーコートを含み、当該オーバーコートは、主に、85%以下の加水分解度を有するポリ(ビニルアルコール)から構成されている、画像形成性要素。

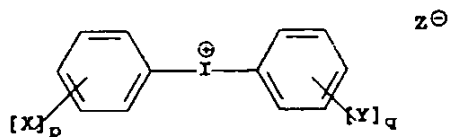
## 【請求項 2】

前記オーバーコートは、60～85%の加水分解度を有する1または2種以上のポリ(ビニルアルコール)樹脂から主に構成される、請求項1に記載の要素。

## 【請求項 3】

前記ホウ酸ジアリールヨードニウムが下記構造 (I B) :

## 【化 1】



(IB)

10

{ 式中、X 及び Y は、独立に、ハロ、アルキル、アルコキシ、アリール又はシクロアルキル基であり、あるいは、2 つ若しくは 3 つ以上の隣接する X 又は Y 基が結合して、それぞれのフェニル基と縮合炭素環または複素環式環を形成していてもよく、p および q は独立に 0 または 1 ~ 5 の整数であり、

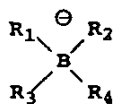
## 【化 2】



20

は、下記構造 (IB<sub>Z</sub>) :

## 【化 3】

(IB<sub>Z</sub>)

30

( 式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、独立に、アルキル、アリール、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル又はヘテロシクリル基であるか、または R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> のうちの 2 つまたは 3 つ以上が結合してホウ素原子と複素環式環を形成していることができる )

により表される有機アニオンである }

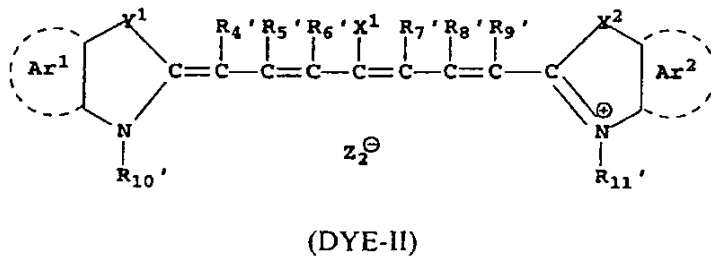
により表される、請求項 1 または 2 に記載の要素。

## 【請求項 4】

前記赤外線吸収性シアニン色素が、前記画像形成性層の総乾燥質量を基準として 1 ~ 30 質量 % の量で存在し、下記構造 (DYE - II) :

40

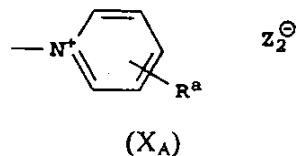
## 【化 4】



10

(式中、 $X^1$  は、水素、あるいは、ハロ、 $-NPh_2$ 、もしくは $-X^2L^1$ 基、または下記構造( $X_A$ )により表される基である：

## 【化 5】



20

ここで、Phはフェニル基を表し、 $X^2$  はオキシまたはチオ基を表し、 $L^1$  は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、環内に 12 個以下の炭素原子を有するヘテロアリール基、または環内に 12 個以下の原子を有する非芳香族複素環式基を表し、 $R^a$  は 1 または 2 個以上の同じまたは異なるアルキル、アリール、アミノまたはハロ置換基を表し、

## 【化 6】



30

は一価のアニオンであり、

$Y^1$  および  $Y^2$  は同じまたは異なる硫黄原子またはメチレン基を表し、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は同じまたは異なるフェニル、ナフチルまたはアントリル基であり、 $R^{6'}$  および  $R^{7'}$  は独立に、炭素原子数 12 以下のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基を表すか、あるいはそれらは組み合わせさせて 5 または 6 員炭素環式環を形成していてもよく、 $R_4'$ 、 $R_5'$ 、 $R_8'$  および  $R_9'$  は、独立に、水素、あるいは炭素原子数 12 以下のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基であり、 $R_{10}'$  および  $R_{11}'$  は、独立に、アルキル、シクロアルキルまたはアリール基である)

40

により表される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の要素。

## 【請求項 5】

A) 画像形成放射線を使用して請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の画像形成性要素を像様露光して、露光領域および非露光領域を生成させること、および

B) 露光後ベーキング工程有りまたは無しで、像様露光された要素を現像して、非露光領域だけを除去すること、

を含む方法。

## 【請求項 6】

工程 B が、12 未満の pH を有する水性アルカリ性現像液を使用して印刷機外で行われ

50

る、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白色光に対する許容範囲 (tolerance) が改善された画像形成性要素、例えばネガ型平版印刷版前駆体に関する。本発明は、これらの画像形成性要素の使用方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷版前駆体を含む画像形成性材料を製造する際に、放射線感受性組成物が日常的に使用されている。かかる組成物は、一般的に、放射線感受性成分、開始剤系、及びバインダーを含み、これらはそれぞれ、物理的特性、画像形成性能及び画像特性の種々の改善を提供するための研究の対象となってきた。

【0003】

印刷版前駆体の分野における最近の発展は、レーザー又はレーザーダイオードによって画像形成することができる、そして、より具体的には印刷機上で画像形成及び/又は現像することができる放射線感受性組成物の使用に関する。レーザーはコンピューターにより直接制御することができるので、レーザー露光は、中間情報キャリア (又は「マスク」) としてのコンベンショナルなハロゲン化銀グラフィックアーツフィルムを必要としない。商業的に入手可能な画像セッターにおいて使用される高性能レーザー又はレーザーダイオードは、一般的に、少なくとも 700 nm の波長を有する放射線を放出し、そのため、放射線感受性組成物は、電磁スペクトルの近赤外領域又は赤外領域において感受性であることが必要である。しかしながら、他の有用な放射線感受性組成物は、紫外線又は可視光で画像形成するように構成されている。

【0004】

印刷版の製造のために放射線感受性組成物を使用する 2 つの可能な方法がある。ネガ型印刷版の場合、放射線感受性組成物の露光された領域を硬化させ、非露光領域は現像中に洗い落とされる。ポジ型印刷版の場合、露光された領域は現像液中に溶解し、そして非露光領域は画像となる。

【0005】

様々な放射線感受性組成物及び画像形成性要素が、米国特許第 6,309,792 号明細書 (Hauck 他)、米国特許第 6,893,797 号明細書 (Munnelly 他)、米国特許第 6,787,281 号明細書 (Tao 他)、米国特許第 6,899,994 号明細書 (Huang 他)、米国特許出願公開第 2003/0118939 号明細書 (West 他)、並びに欧州特許出願公開第 1,079,276 号明細書 (Lifka 他) 及び欧州特許出願公開第 1,449,650 号明細書 (Goto) に記載されている。

他のネガ型画像形成性要素は、例えば、米国特許第 6,916,595 号明細書 (Fujimaki 他)、米国特許第 6,702,437 号明細書 (Fujimaki 他) および米国特許第 6,727,044 号明細書 (Fujimaki 他)、特開 2000-187322 号公報 (M三菱化学株式会社)、並びに米国特許出願公開第 2004/0131972 号明細書 (Fujimaki 他)、米国特許出願公開第 2005/0031986 号明細書 (Kakino 他)、米国特許出願公開第 2006/0068328 号明細書 (Aimura 他) および米国特許出願公開第 2006/0199097 号明細書 (Oda 他) に記載されている。

【0006】

例えば、欧州特許出願公開第 1,296,187 号明細書 (Oshima) に記載されているような酸素透過に対して低い遮断性を提供するオーバーコート層を有するネガ型画像形成要素も設計された。かかるオーバーコート層は、ポリ (ピニルアルコール) よりも酸素透過性が高いポリマーを含むようである。

【先行技術文献】

【特許文献】

## 【 0 0 0 7 】

- 【特許文献 1】米国特許第 6, 3 0 9, 7 9 2 号明細書  
【特許文献 2】米国特許第 6, 8 9 3, 7 9 7 号明細書  
【特許文献 3】米国特許第 6, 7 8 7, 2 8 1 号明細書  
【特許文献 4】米国特許第 6, 8 9 9, 9 9 4 号明細書  
【特許文献 5】米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 1 8 9 3 9 号明細書  
【特許文献 6】欧州特許出願公開第 1, 0 7 9, 2 7 6 号明細書  
【特許文献 7】欧州特許出願公開第 1, 4 4 9, 6 5 0 号明細書  
【特許文献 8】米国特許第 6, 9 1 6, 5 9 5 号明細書  
【特許文献 9】米国特許第 6, 7 0 2, 4 3 7 号明細書  
【特許文献 1 0】米国特許第 6, 7 2 7, 0 4 4 号明細書  
【特許文献 1 1】特開 2 0 0 0 - 1 8 7 3 2 2 号公報  
【特許文献 1 2】米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 3 1 9 7 2 号明細書  
【特許文献 1 3】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 0 3 1 9 8 6 号明細書  
【特許文献 1 4】米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 6 8 3 2 8 号明細書  
【特許文献 1 5】米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 6 8 3 2 8 号明細書  
【特許文献 1 6】米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 9 9 0 9 7 号明細書  
【特許文献 1 7】欧州特許出願公開第 1, 2 9 6, 1 8 7 号明細書

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

20

## 【 0 0 0 8 】

当該技術分野において記述されている様々なネガ型組成物および要素は、現像および印刷で使用される化学溶液に対する耐性、ランレングス、貯蔵安定性、および画像形成感度などの多くの望ましい特性を有する。これらの要素のいくつかは、ネガ型画像形成性要素の上に配置される保護オーバーコートまたは酸素バリヤーを備えた設計になっている。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、かかる要素は、周囲室内照明（「白色光」）に暴露された場合にカブリを生じてしまうということに対する抵抗性を改善する必要がある。カブリは、通常、要素の表面上にインク受容性「ステイン（stain）」として観察される。なぜなら画像形成性層コーティングは、現像に耐え、それが必要とされないときに残存するからである。いくつかの初期の要素は周囲照明下でカブリに対する十分な抵抗性を有すると考えられてきたが、大きな製造設備での露光条件は制御するのが難しく、関心事項としてのこの潜在的な問題を解消することが望ましいであろう。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、画像形成性層を上にも有する基材を含み、当該画像形成性層が、遊離基重合性成分、

画像形成放射線への暴露によって遊離基重合性基の重合を開始するのに十分な遊離基を生成することのできる開始剤組成物であって、ホウ酸ジアリールヨードニウムを含む開始剤組成物、

40

複素環式基を連結しているメチン鎖を有する赤外線吸収性シアニン色素、ここで、前記メチン鎖は少なくとも 7 個の炭素原子鎖長を有する、および

一次ポリマーバインダー、

を含み、前記画像形成性要素は、さらに、前記画像形成性層上に配置されたオーバーコートを含み、当該オーバーコートは、主に、85%以下の加水分解度を有するポリ（ビニルアルコール）から構成されている、画像形成性要素を提供する。

## 【 0 0 1 1 】

前記画像形成性要素のいくつかの実施態様において、基材は、電気化学的に研磨された、硫酸陽極酸化された、またはポリ（ビニルホスホン酸）で被覆された平版印刷アルミニウム基材であり、

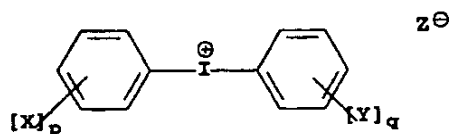
50

遊離基重合性成分は遊離基重合性モノマーまたはオリゴマーを含み、

開始剤組成物は、画像形成性層の総乾燥質量を基準として 0.5 ~ 30 質量% の量で存在し、下記構造 (IB) :

【0012】

【化1】



(IB)

10

【0013】

{ 式中、X 及び Y は、独立に、ハロ、アルキル、アルコキシ、アリール又はシクロアルキル基であるか、あるいは、2つ若しくは3つ以上の隣接する X 又は Y 基が結合して、それぞれのフェニル基と縮合炭素環または複素環式環を形成していてもよく、ただし、X 及び Y 置換基又は縮合環内の炭素原子の和が少なくとも 6 であり、

p または q は少なくとも 1 であり、

【0014】

【化2】



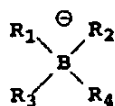
20

【0015】

は、下記構造 (IB<sub>Z</sub>) :

【0016】

【化3】



(IB<sub>Z</sub>)

30

【0017】

( 式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、独立に、アルキル、アリール、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル又はヘテロシクリル基であり、ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> のうちの少なくとも 3 つが同じまたは異なる置換もしくは非置換アリール基である )

により表される有機アニオンである }

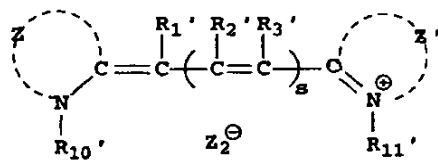
により表されるホウ酸ジアリールヨードニウムを含み、

赤外線吸収性シアニン色素は、画像形成層の総乾燥質量を基準として 1 ~ 30 質量% の量で存在し、下記構造 (DYE - I) :

【0018】

40

## 【化 4】



(DYE-I)

10

## 【0019】

(式中、 $R_1'$ 、 $R_2'$ および $R_3'$ は、独立に、水素、あるいは、ハロ、シアノ、アルコキシ、アシルオキシ、アリールオキシ、カルバモイル、アシル、アシルアミド、アルキルアミノ、アリール、アルキル、シクロアルキル、アリールアミノ、ヘテロアリール、チオベンゼン、ピペラジノ、モルホリノまたはチオテトラゾール基であるか、または $R_1'$ 、 $R_2'$ および $R_3'$ のうちの任意の2つが1つに結合して、もしくは隣接する複素環式基と結合して5～7員の炭素環式または複素環式環を完成していてもよく、 $Z$ および $Z'$ は、独立に、式に示されている窒素原子とともに5～14員複素環式環を形成するのに必要な炭素、窒素、酸素または硫黄原子を表し、 $R_{10}'$ および $R_{11}'$ は、独立に、アルキル、シクロアルキルまたはアリール基であり、 $s$ は少なくとも3であり、

20

## 【0020】

## 【化 5】



## 【0021】

は一価アニオンである)

30

により表され、

一次ポリマーバインダーは、前記画像形成性層の総乾燥質量を基準として10～90質量%の量で存在するポリ(ウレタン-アクリル)混成体の粒子を含み、そしてさらに、

画像形成性層の総乾燥質量を基準として1.5～70質量%の量で存在する二次ポリマーバインダーを含み、当該二次ポリマーバインダーは、カルボキシ基を有する反復単位か、あるいは、1または2種以上の(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、スチレンもしくはスチレン誘導体、ビニルアセタール、N-置換環状イミド、無水マレイン酸、ビニルカルバゾール、ジビニルモノマー、(メタ)アクリロニトリル、ポリ(アルキレングリコール)またはポリ(アルキレングリコール)(メタ)アクリレートから誘導された反復単位を含む1または2種以上のポリマーを含み、

40

オーバーコートは、それぞれ75%以上85%以下の加水分解度を有する1または2種以上のポリ(ビニルアルコール)を主に含む。

## 【0022】

本発明は、

A) 画像形成輻射線を使用して本発明の画像形成性要素を像様露光して、露光領域および非露光領域を生成させること、および

B) 露光後ベーキング工程有りまたは無しで、像様露光された要素を現像して、非露光領域だけを除去すること、を含む方法も提供する。

50

## 【 0 0 2 3 】

好ましい実施態様において、この方法は、水性湿し水を受容し、インクをはじく平版印刷親水性基材を備えた平版印刷版を提供する。

## 【 0 0 2 4 】

予想外にも、本発明のネガ型画像形成性要素は、周囲照明条件（例えば、600nm以下の波長を有する「白色光」へ、少なくとも2時間で600ルクスでの露光）へ長い暴露時間暴露された場合に、改善された耐カブリ性を有することが見出された。さらに、画像形成スピードまたは感度を低下させずに、カブリ問題に対する解決法を提供する手段を見出した。さらに、当該画像形成性要素は、望ましい耐薬品性、ランレングスおよび貯蔵寿命を有することも見出された。

10

## 【 0 0 2 5 】

これらの利点は、特定の赤外線感受性シアニン色素を含む輻射線感受性組成物を画像形成性要素において使用し、特定のポリ（ビニルアルコール）をオーバーコートまたは酸素遮断層中に主たるポリマーバインダーとして含めることにより達成された。有用なシアニン色素は、2つの複素環式基を連結する炭素原子数が少なくとも7のメチン鎖を有する。オーバーコート中の主たるオーバーコートポリマーバインダーは、85%以下の加水分解度を有するポリ（ビニルアルコール）である。この独特のオーバーコートポリマーバインダーを用いずに上記の特定のIR感受性シアニン色素を使用すると、好適な画像形成スピードをもたらすが、カブリが依然として問題である。さらに、上記の特定のIR感受性シアニン色素を使用せずに上記の特定のオーバーコートポリ（ビニルアルコール）を使用すると、カブリは低減するが、画像形成スピードも低減する。従って、我々は、上記の特定のIR感受性シアニン色素と上記の特定のオーバーコートポリ（ビニルアルコール）の組み合わせが、画像形成スピードの低減なしに、カブリ問題を解決することを見出した。本発明の成分の組み合わせの使用からこれらの結果を達成することは、既知のネガ型画像形成要素についての我々の知識からは予測されなかったものである。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 6 】

定義

文脈が特に示さない限り、本明細書において使用される場合に、「画像形成性要素」、「平版印刷版前駆体」および「印刷版前駆体」という用語は、本発明の実施態様を指すことを意味する。

30

## 【 0 0 2 7 】

さらに、文脈が特に示さない限り、本明細書中に記載された種々の成分、例えば、「一次ポリマーバインダー」、「開始剤」、「共開始剤」、「遊離基重合性成分」、「赤外線吸収性シアニン色素」、「二次ポリマーバインダー」、「非イオン性ホスフェートアクリレート」、「ポリ（ビニルアルコール）」、及び同様の用語は、かかる成分の混合物も意味する。従って、単独での当該用語の使用は、単一の成分だけを必ずしも意味するものではない。

## 【 0 0 2 8 】

さらに、特に断らない限り、百分率は、乾燥質量での百分率、例えば総固形分または乾燥層組成物を基準とした質量%を意味する。

40

## 【 0 0 2 9 】

ポリマーに関連するあらゆる用語の定義を明らかにするために、International Union of Pure and Applied Chemistry(「IUPAC」)によって発行された「Glossary of Basic Terms in Polymer Science」Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)を参照されたい。しかし、本明細書中に明記した定義が支配的なものと見なされるべきである。

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

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

50



「コポリマー」という用語は、2種又は3種以上の異なるモノマーから誘導されたポリマーを意味する。

「主鎖」という用語は、複数のペンダント基が結合されたポリマー中の原子鎖を意味する。このような主鎖の一例は、1種又は2種以上のエチレン系不飽和重合性モノマーの重合から得られた「全炭素 (all carbon)」主鎖である。しかしながら、他の主鎖は、ヘテロ原子を含んでいてもよく、この場合、ポリマーは、縮合反応又は何らかの他の手段によって形成される。

#### 【0030】

##### 画像形成性層

画像形成性要素は、好適な基材上に配置されて画像形成性層を形成している赤外線 (IR) 感受性組成物を含む。この画像形成性要素は、適用されたコーティングが、好適な輻射線を使用して重合可能であることが必要である用途、特に露光領域の代わりにコーティングの未露光領域を除去することが望ましい用途であればいかなる用途を有するものであってもよい。赤外線感受性組成物は、集積回路用の印刷回路板、マイクロ光学デバイス、カラーフィルター、フォトマスク、および印刷された形態、例えば以下でより詳細に規定する平版印刷版前駆体などの画像形成性要素における画像形成性層を作製するために使用できる。

#### 【0031】

赤外線感受性組成物 (および画像形成性層) は、1または2以上の遊離基重合性成分を含み、これらの成分の各々は遊離基開始剤を使用して重合することのできる1又は2つ以上の遊離基重合性基を含む。例えば、かかる遊離基重合性成分は、1または2以上の付加重合性エチレン系不飽和基、架橋性エチレン系不飽和基、開環重合性基、アジド基、アリアルジアゾニウム塩基、アリアルジアゾスルホネート基、またはこれらの組み合わせを有する1または2種以上の遊離基重合性モノマーまたはオリゴマーを含むことができる。同様に、かかる遊離基重合性基を有する架橋性ポリマーも使用できる。

#### 【0032】

重合又は架橋することができる好適なエチレン系不飽和型化合物としては、アルコールの不飽和エステル、例えばポリオールのアクリレートおよびメタクリル酸エステルなどの重合性基のうちの1又は2つ以上を有するエチレン系不飽和重合性モノマーを含む。オリゴマー及び/又はプレポリマー、例えばウレタンアクリレートおよびウレタンメタクリレート、エポキシドアクリレートおよびエポキシドメタクリレート、ポリエステルアクリレートおよびポリエステルメタクリレート、ポリエーテルアクリレートおよびポリエーテルメタクリレート、及び不飽和ポリエステル樹脂などを使用することもできる。実施態様によっては、遊離基重合性成分はカルボキシ基を含む。

#### 【0033】

有用な遊離基重合性成分は、複数のアクリレート及びメタクリレート基並びにそれらの組み合わせを含む付加重合性エチレン系不飽和基を含む遊離基重合性モノマー又はオリゴマー、あるいは遊離基架橋性ポリマーを含む。遊離基重合性化合物としては、複数の重合性基を有する尿素 - ウレタン - (メタ)アクリレート又はウレタン - (メタ)アクリレートから誘導されたものが挙げられる。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく DESMODUR (登録商標) N100脂肪族ポリイソシアネート樹脂 (Bayer Corp.、コネチカット州ミルフォード) と、ヒドロキシエチルアクリレート及びペンタエリトリトールトリアクリレートとを反応させることにより、遊離基重合性成分を調製することができる。有用な遊離基重合性化合物としては、KOWA Americanから入手可能なNK Ester A-DPH (ジペンタエリトリオールヘキサクリレート)、並びにSartomer Company, Inc.から入手可能なSartomer 399 (ジペンタエリトリオールペンタアクリレート)、Sartomer 355 (ジ - トリメチロールプロパンテトラアクリレート)、Sartomer 295 (ペンタエリトリオールテトラアクリレート)、及びSartomer 415 [エトキシ化 (20) トリメチロールプロパントリアクリレート] が挙げられる。

#### 【0034】

多くの他の遊離基重合性成分が当業者に知られており、Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists, A Reiser, Wiley, New York, 1989, pp.102-177の論文、Radiation Curing: Science and Technology, S.P. Pappas編、Plenum, New York, 1992のpp. 399-440のB.M. Monroeによる論文、及びImaging Processes and Material, J.M. Sturge他編、Van Nostrand Reinhold, New York, 1989のpp. 226-262のA.B. Cohen及びP. Walkerによる論文「Polymer Imaging」を含む多くの文献に記載されている。例えば、有用な遊離基重合性成分は、欧州特許出願公開第1,182,033号明細書(上記)に段落[0170]から記載されており、米国特許第6,309,792号明細書(Hauck他)、米国特許第6,596,603号明細書(Furukawa)および米国特許第6,893,797号明細書(Munnelly他)にも記載されている。

10

**【0035】**

上記の遊離基重合性成分に加えて、または上記の遊離基重合性成分の代わりに、赤外線感受性組成物は、主鎖に結合している側鎖を含むポリマー材料を含んでもよく、当該側鎖は、開始剤組成物(下記)により生成した遊離基に感応して重合(架橋)することのできる1または2つ以上の遊離基重合性基(例えばエチレン系不飽和基)を含む。1分子当たり少なくとも2個の側鎖が存在してもよい。遊離基重合性基(またはエチレン系不飽和基)は、ポリマー主鎖に結合した脂肪族または芳香族アクリレート側鎖の一部であることができる。概して、1分子当たり少なくとも2~20個のかかる基が存在し、典型的には、1分子当たり2~10個のかかる基が存在する。

**【0036】**

20

かかる遊離基重合性ポリマーは、主鎖に直接結合した、または遊離基重合性側鎖以外の側鎖の一部として結合した親水性基を含んでもよく、かかる親水性基としては、カルボキシ、スルホまたはホスホ基が挙げられるが、これらに限定されない。

**【0037】**

このように使用できるポリマーを含む有用な市販製品としては、Bayhydrol(登録商標)UV VP LS 2280、Bayhydrol(登録商標)UV VP LS 2282、Bayhydrol(登録商標)UV VP LS 2317、Bayhydrol(登録商標)UV VP LS 2348およびBayhydrol(登録商標)UV XP 2420(これらは全てBayer Material Scienceから入手可能)、ならびにLaromer(登録商標)LR 8949、Laromer(登録商標)LR 8983およびLaromer(登録商標)LR 9005(これらは全てBASFから入手可能)が挙げられる。

30

**【0038】**

上記の1又は2以上の遊離基重合性成分(モノマー、オリゴマーまたはポリマー)は、画像形成性層の総乾燥質量を基準として、少なくとも10質量%から70質量%以下、典型的には20~50質量%の量で画像形成性層中に存在することができる。全ポリマーバインダー(下記)に対する遊離基重合性成分の質量比は、例えば、ラジカル重合性成分と高分子バインダー(下で説明する)との重量比は、一般的に5:95~95:5、典型的には10:90~90:10、または30:70~70:30である。

**【0039】**

赤外線感受性組成物は、画像形成放射線に当該組成物を暴露することにより全ての遊離基重合性成分の重合を開始するのに十分な遊離基を生成することができる開始剤組成物も含む。この開始剤組成物は、少なくとも700nmから1400nm(典型的には700nm~1200nm)のスペクトル範囲に対応する放射線に対して一般的に応答性である。望ましい画像形成波長に適切な開始剤組成物が使用される。

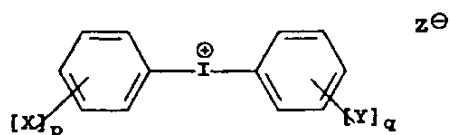
40

**【0040】**

有用な開始剤としては、下記構造(ⅠB)により表されるものが挙げられる。

**【0041】**

## 【化 6】



(IB)

10

## 【0042】

ここで、X 及び Y は、独立に、ハロ基（例えばフルオロ、クロロ又はブロモ）、炭素原子数 1 ~ 20 の置換型又は非置換アルキル基（例えばメチル、クロロメチル、エチル、2 - メトキシエチル、n - プロピル、イソプロピル、イソブチル、n - ブチル、t - ブチル、全ての分枝状及び線状ペンチル基、1 - エチルペンチル、4 - メチルペンチル、全てのヘキシル異性体、全てのオクチル異性体、ベンジル、4 - メトキシベンジル、p - メチルベンジル、全てのドデシル異性体、全てのイコシル異性体、及び置換又は非置換モノ及びポリ分枝状及び線状ハロアルキル）、炭素原子数 1 ~ 20 の置換又は非置換アルキルオキシ（例えば置換又は非置換のメトキシ、エトキシ、i s o - プロボキシ、t - ブトキシ、（2 - ヒドロキシテトラデシル）オキシ、及び種々の他の線状及び分枝状アルキレンオキシアルコキシ基）、炭素環式芳香環中に 6 又は 10 個の炭素原子を有する置換又は非置換アリール基（例えばモノ及びポリハロフェニル及びナフチル基などの置換又は非置換フェニル及びナフチル基）、又は環構造中に 3 ~ 8 個の炭素原子を有する置換又は非置換シクロアルキル基（例えば置換又は非置換のシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシル及びシクロオクチル基）である。典型的には、X 及び Y は独立に、炭素原子数 1 ~ 8 の置換又は非置換アルキル基、炭素原子数 1 ~ 8 の置換又は非置換アルキルオキシ基、又は環中に 5 又は 6 個の炭素原子を有する置換又は非置換シクロアルキル基であり、より好ましくは、X 及び Y は、独立に、炭素原子数 3 ~ 6 の置換又は非置換アルキル基（具体的には炭素原子数 3 ~ 6 の分枝状アルキル基）である。このように、X 及び Y は同じか又は異なる基であることが可能であり、種々の X 基は同じか又は異なる基であることが可能であり、種々の Y 基は同じか又は異なる基であることが可能である。「対称的」なホウ酸ジアリールヨードニウム化合物及び「非対称的」なホウ酸ジアリールヨードニウム化合物の両方が考えられるが、「対称的」な化合物が好ましい（すなわち、これらは両フェニル環上に同じ基を有する）。

20

30

## 【0043】

さらに、2 つ又は 3 つ以上の隣接する X 又は Y 基が結合していて、各フェニル環と縮合した炭素環式又は複素環式環を形成していてもよい。

## 【0044】

X 及び Y 基は、フェニル環上の任意の位置に位置していてもよいが、好ましくは、これらの基は 2 - 又は 4 - 位に位置しており、そしてより好ましくは、いずれか又は両方のフェニル環上の 4 - 位に位置する。

40

## 【0045】

どのようなタイプの X 及び Y 基がヨードニウムカチオン中に存在するかとは無関係に、X 及び Y 置換基中の炭素原子数の和は一般的に少なくとも 6 であり、典型的には少なくとも 8 であり、そして 40 以下である。従って、化合物によっては、1 又は 2 個以上の X 基が少なくとも 6 個の炭素原子を含むことができ、そして Y は存在しない（q は 0 である）。あるいは、1 又は 2 個以上の Y 基が少なくとも 6 個の炭素原子を含むこともでき、そして X は存在しない（p は 0 である）。さらに、X 及び Y 双方における炭素原子数の和が少なくとも 6 である限り、1 又は 2 個以上の X 基が 6 個未満の炭素原子を含むことができ、

50

1又は2個以上のY基が6個未満の炭素原子を含むことができる。この場合にも、両フェニル環上に全部で少なくとも6個の炭素原子が存在することができる。

【0046】

構造IBにおいて、p及びqは独立に0又は1～5の整数であるが、p又はqが少なくとも1であることを条件とする。典型的にはp及びqの両方が少なくとも1であるか、p及びqのそれぞれが1である。このように、X又はY基によって置換されていないフェニル環中の炭素原子は、それらの環位置で水素原子を有することが明らかである。

【0047】

【化7】



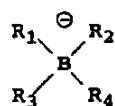
10

【0048】

は下記構造 (IB<sub>Z</sub>) により表される有機アニオンである。

【0049】

【化8】



(IB<sub>2</sub>)

20

【0050】

ここで、上記式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、独立に、フルオロアルキル基以外の炭素原子数1～12の置換又は非置換アルキル基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、全てのペンチル異性体、2-メチルペンチル、全てのヘキシル異性体、2-エチルヘキシル、全てのオクチル異性体、2,4,4-トリメチルペンチル、全てのノニル異性体、全てのデシル異性体、全てのウンデシル異性体、全てのドデシル異性体、メトキシメチル、及びベンジル）、芳香環中に6～10個の炭素原子を有する置換又は非置換炭素環式アリール基（例えばフェニル、p-メチルフェニル、2,4-メトキシフェニル、ナフチル及びペンタフルオロフェニル基）、炭素原子数2～12の置換又は非置換アルケニル基（例えばエテニル、2-メチルエテニル、アリル、ビニルベンジル、アクリロイル及びクロトノチル基）、炭素原子数2～12の置換又は非置換アルキニル基（例えばエチニル、2-メチルエチニル及び2,3-プロピニル基）、環構造体中に3～8個の炭素原子を有する置換又は非置換シクロアルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル及びシクロオクチル基）、又は5～10個の炭素、酸素、硫黄及び窒素原子を有する置換又は非置換ヘテロシクリル基（芳香族基及び非芳香族基の両方を包含する。例えば置換又は非置換のピリジル、ピリミジル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、インドリル、キノリニル、オキサジアゾリル及びベンゾオキサゾリル基）である。又は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>のうちの2又は3つ以上が結合して、ホウ素原子を有する複素環を形成していてもよく、このような環は炭素、窒素、酸素及び窒素原子を最大7個有する。R<sub>1</sub>からR<sub>4</sub>までのいずれの基もハロゲン原子を含有せず、特にフッ素原子を含有しない。

30

40

【0051】

典型的には、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、独立に、上で規定した置換又は非置換アルキ

50

ル又はアリール基であり、そしてより好ましくは、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ のうちの少なくとも3つが、同じか又は異なる置換又は非置換アリール基（例えば置換又は非置換フェニル基）である。例えば、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ の全てが、同じか又は異なる置換又は非置換アリール基であるか、あるいは、これらの基の全てが同じ置換又は非置換フェニル基である。

【0052】

【化9】



10

【0053】

は、フェニル基は置換又は非置換（例えば、全てが非置換）であるテトラフェニルボレートである。

【0054】

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

20

30

【0055】

ホウ酸ジアリールヨードニウム化合物は、一般的に、ヨウ化アリールと置換又は非置換アレーンとを反応させ、続いてホウ酸アニオンとイオン交換することにより調製できる。様々な調製方法の詳細が、米国特許第 6 , 3 0 6 , 5 5 5 号明細書 (Schulz他) 及びこの特許明細書中で引用された文献、及びCrivelloによる, J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry, 37, 4241-4254 (1999)に記載されている。

40

【0056】

開始剤組成物中の遊離基生成化合物は、一般的に、画像形成性層の総乾燥質量を基準として少なくとも0.5%かつ30%以下、典型的には少なくとも2%かつ20%以下の量で画像形成性層中に存在する。様々な開始剤成分の最適な量は、様々な化合物および所望とされる輻射線感受性組成物の感度に応じて異なり、当業者は容易に分かるであろう。

【0057】

遊離基生成化合物 (開始剤) は、単独で、または様々な共開始剤、例えば、米国特許第 6 , 8 8 4 , 5 6 8 号 (Timpeら) に記載されているような、メルカプトトリアゾール類、メルカプトベンゾイミダゾール類、メルカプトベンゾオキサゾール類、メルカプトベン

50

ゾチアゾール類、メルカプトベンゾオキサジアゾール類、メルカプトテトラゾール類などの複素環式メルカプト化合物などと組み合わせて、放射線感受性組成物の総固形分を基準にして少なくとも0.5質量%、かつ、10質量%以下の量で使用する。有用なメルカプトトリアゾール類としては、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-メチル-3-メルカプト1,2,4-トリアゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾール、および5-(p-アミノフェニル)-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾールが挙げられる。

#### 【0058】

例えば、開始剤組成物は、以下の組み合わせを含む：

10

例えば米国特許第6,936,384号明細書(上記)に記載されているようなメタロセン(例えばチタノセンまたはフェロセン)である共開始剤と組み合わせて、上記のようなホウ酸ジアリールヨードニウム、または

上記のようなメルカプトトリアゾールである共開始剤と組み合わせて、上記のようなホウ酸ジアリールヨードニウム。

#### 【0059】

放射線感受性組成物は、一般的に、画像形成放射線を吸収するか、または上記の電磁スペクトルのIR領域にmaxを有する画像形成放射線に対して当該組成物を増感する1または2種以上の赤外線吸収性シアニン色素を含む。

#### 【0060】

20

これらのシアニン色素は、同じまたは異なる複素環式基、典型的には窒素含有複素環式基のうちの2つを連結する少なくとも7個の炭素原子の鎖長(少なくともヘプタジエン)のメチン鎖を有する。例えば、同じまたは異なる複素環式環は2個の縮合環を含むことができ、複素環式基のうちの少なくとも1つの中にある窒素原子のうちの少なくとも1つは第4級窒素原子である。

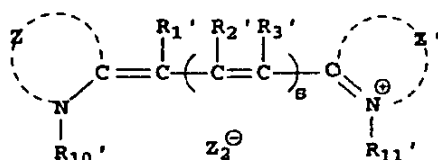
#### 【0061】

例えば、このタイプの代表的な有用な赤外線感受性シアニン色素は下記構造(DYE-I)により定義できる。

#### 【0062】

#### 【化10】

30



(DYE-I)

40

#### 【0063】

ここで、 $R_1'$ 、 $R_2'$ および $R_3'$ は、独立に、水素、あるいは、ハロ、シアノ、置換または非置換アルコキシ(炭素原子数1~8、線状および分岐状アルコキシ基の両方)、置換または非置換アリールオキシ(炭素環式環中に6~10個の炭素原子を有する)、置換または非置換アシルオキシ(炭素原子数2~6)、カルバモイル、置換または非置換アシル、置換または非置換アシルアミド、置換または非置換アルキルアミノ(少なくとも1個の炭素原子を有する)、置換または非置換の炭素環式アリール基(芳香環中に6~10個の炭素原子を有する、例えばフェニルおよびナフチル基)、置換または非置換アルキル基(炭素原子数1~8、線状および分岐状異性体の両方)、1つの又は縮合環基中に5~10個の炭素原子を有する置換または非置換シクロアルキル基、置換または非置換アリールア

50

ミノ、あるいは置換または非置換ヘテロアリール（環中に少なくとも5個の炭素とヘテロ原子を有する）基である。あるいは、 $R_1'$ 、 $R_2'$ および $R_3'$ のうちの任意の2つが1つに結合して、もしくは隣接する複素環式基と結合して同じまたは異なる5～7員の置換または非置換の炭素環式または複素環式環を完成していてもよい。さらに、 $R_1'$ 、 $R_2'$ および $R_3'$ のうちの1または2以上が置換または非置換のチオベンゼン、ピペラジノ、モルホリノまたはチオテトラゾール基であってもよい。特に、メチン鎖の中間に位置する炭素はこれらの置換基のうちの1つを有してもよい。

【0064】

例えば、 $R_1'$ 、 $R_2'$ および $R_3'$ は、独立に、水素、置換または非置換の炭素環式アリール基、および置換または非置換ヘテロアリール基である。

10

【0065】

$R_{10}'$ および $R_{11}'$ は、独立に、置換または非置換のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である。かかる基に対して可能な置換基としては、炭素原子数12以下のアルコキシ基、カルボキシまたはスルホ基が挙げられる。 $R_{10}'$ および $R_{11}'$ に対して、同じまたは異なる置換または非置換メチル基が有用である。

【0066】

ZおよびZ'は、独立に、式に示されている炭素および窒素原子とともに同じまたは異なる置換または非置換の5～14員窒素含有複素環式環を形成するのに必要な炭素、窒素、酸素、硫黄またはセレン原子を表し、当該環は、2または3個以上の縮合環を含んでいてもよく、それらの縮合環のうちの1つは炭素環式芳香環である。これらの窒素含有複素環式環は、 $R_1' \sim R_3'$ について先に定義したものを含む同じまたは異なる1または2個以上の置換基によりさらに置換されていてよい。

20

【0067】

DYE Iの構造において、sは少なくとも3であり、

【0068】

【化11】



30

【0069】

は一価のアニオン、例えばハロイオン、カルボキシまたはスルホ（アリールスルホを包含する）、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ およびペルフルオロエチルシクロヘキシルスルホネートである。他のアニオンとしては、ホウ素含有対イオン、メチルベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、およびハロゲン化物が挙げられる。いくつかの有用な赤外線感受性シアニン色素としては、ホウ酸アニオン、例えば四置換ホウ酸アニオンが挙げられ、当該アニオンの置換基は同じまたは異なるアルキル（1～20個の炭素原子を有する）またはアリール基（フェニルまたはナフチル基）であることができ、これらの基は必要に応じてさらに置換されていてよい。このタイプの特に有用なホウ素含有対イオンとしては、アルキルトリアリールボレート、ジアルキルジアリールボレート、およびテトラアリールボレートが挙げられる。これらのホウ素含有対イオンの例は、例えば欧州特許出願公開第438,123号明細書（Murofushi他）に記載されている。

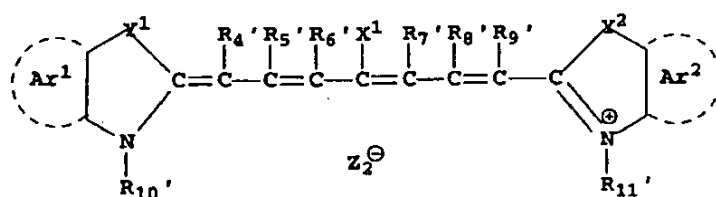
40

【0070】

有用な赤外線感受性シアニン色素は、下記構造（DYE - II）を用いて説明することもできる。

【0071】

【化 1 2】



(DYE-II)

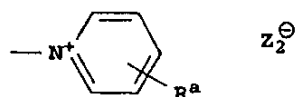
10

【0072】

ここで、 $X^1$  は、水素、あるいは、ハロ、 $-NPh_2$ 、もしくは $-X^2L^1$ 基、または下記構造( $X_A$ )により表される基である。

【0073】

【化 1 3】

(X<sub>A</sub>)

20

【0074】

ここで、Phは置換または非置換フェニル基を表し、 $X^2$ はオキシまたはチオ基を表し、 $L^1$ は置換された若しくは置換されていない炭素原子数1~12の炭化水素基、置換された若しくは置換されていない環内に12個以下の炭素原子を有するヘテロアリール基、または置換された若しくは置換されていない環内に12個以下の原子を有する非芳香族複素環式基を表し、 $R^a$ は1または2個以上の同じまたは異なるアルキル、アリール、アミノまたはハロ置換基を表し、

【0075】

【化 1 4】



30

40

【0076】

は先に定義したとおりである。

$Y^1$  および  $Y^2$  は同じまたは異なる硫黄原子または置換若しくは非置換メチレン基（例えばジアルキルメチレン基）を表す。

【0077】

さらに、 $Ar^1$  および  $Ar^2$  は同じまたは異なる置換または非置換フェニル、ナフチルまたはアントリル基である。可能な置換基としては炭素原子数12以下のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基、ハロ基、および炭素原子数12以下のアルコキシまたはアリ

50



ールオキシ基が挙げられる。

【0078】

構造(DYE - II)において、 $R^{6'}$ および $R^{7'}$ は独立に、置換されたまたは置換されていない炭素原子数12以下のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基を表すか、あるいはそれらは組み合わさって置換または非置換5または6員炭素環式環を形成していてもよい。

【0079】

$R_{4'}$ 、 $R_{5'}$ 、 $R_{8'}$ および $R_{9'}$ は、独立に、水素、あるいは置換されたまたは置換されていない炭素原子数12以下のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基であり、多くに実施態様において、それぞれ水素である。

【0080】

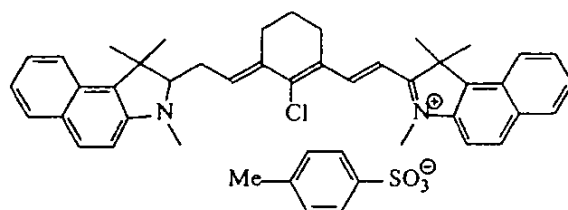
$R_{10'}$ および $R_{11'}$ は、独立に、置換されたまたは置換されていないアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である。各基に対して可能な置換基としては、炭素原子数12以下のアルコキシ基、およびカルボキシまたはスルホ基が挙げられる。 $R_{10'}$ および $R_{11'}$ の場合には、同じまたは異なる置換または非置換メチル基が有用である。

【0081】

代表的なIR色素を含む有用な赤外線感受性シアニン色素のさらなる詳細は米国特許第7,135,271号明細書(Kawauchi他)およびその第12欄(第45~51行)で引用された文献に記載されており、このIRシアニン色素の記載および第12~14欄にある代表的な化合物について本明細書に援用する。さらに、有用なIR色素としては、以下の化合物、並びに下記の実施例に示しおよび使用した「66e」、S0391、S0507、S0726、S0929およびS0930と表示したIR色素が挙げられるが、これらに限定されない。

【0082】

【化15】

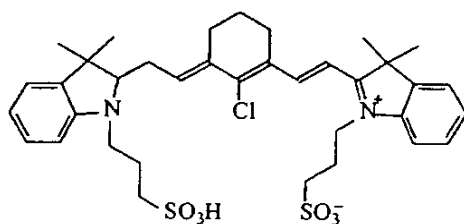


【0083】

アニオンとして $Cl^-$ または $C_3F_7CO_2^-$ を有することを除いて同じもの。

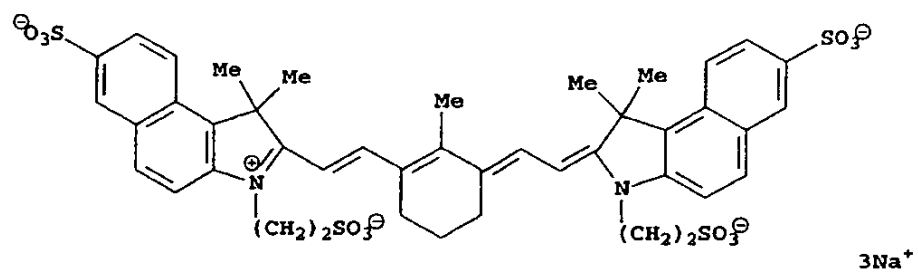
【0084】

【化16】

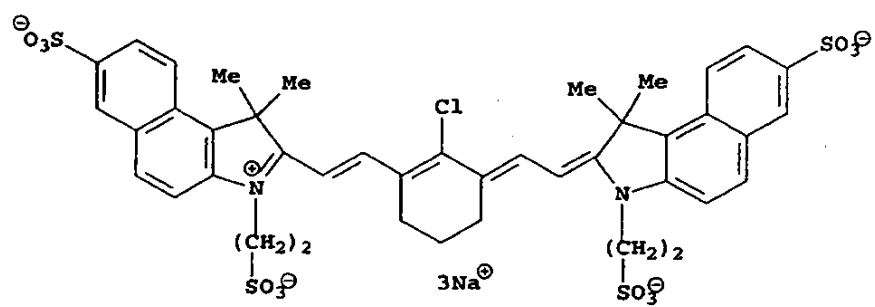


【0085】

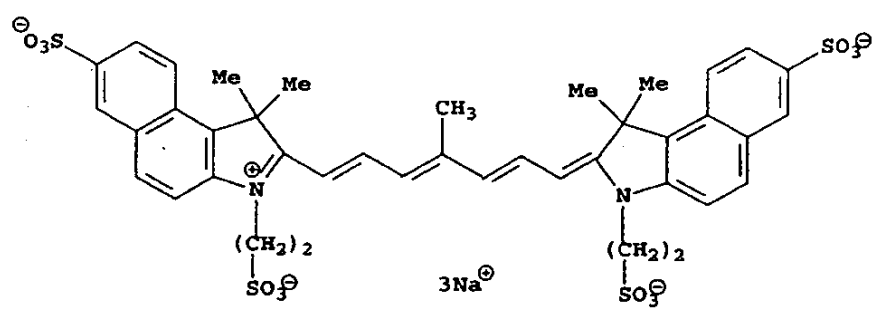
【化 1 7】



10



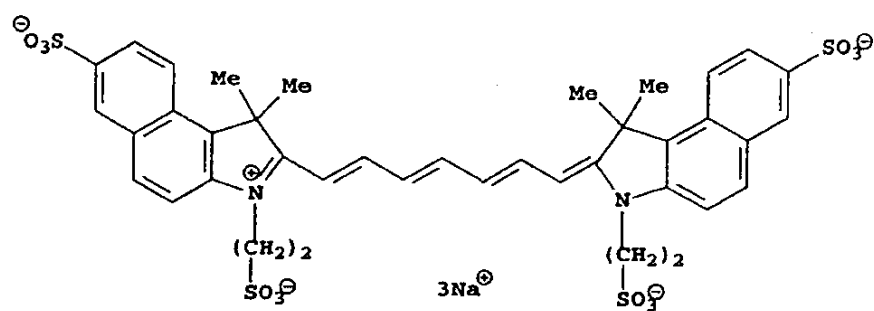
20



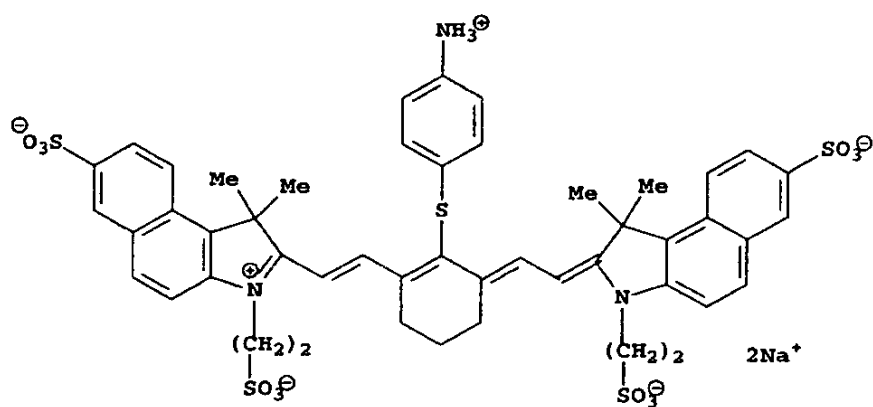
30

【 0 0 8 6 】

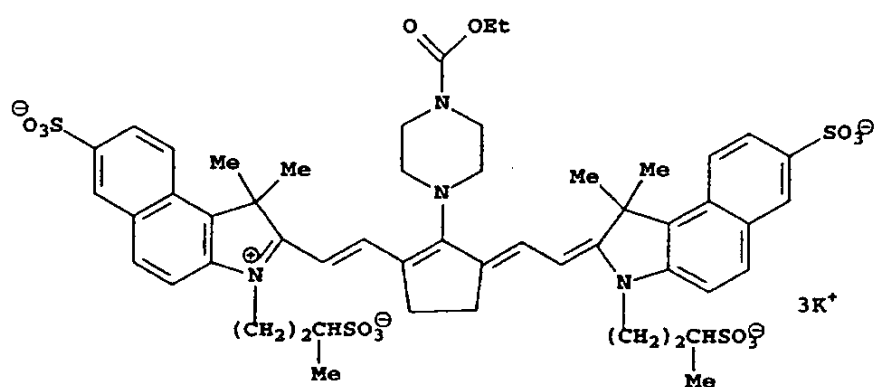
【化 1 8】



10



20

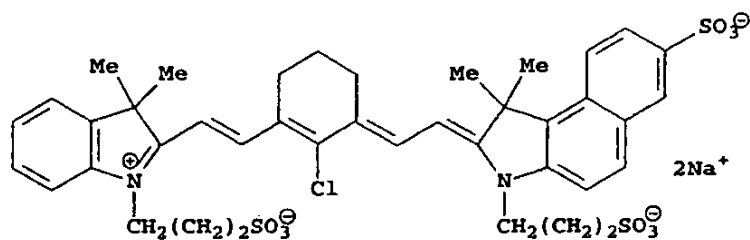


30

40

【 0 0 8 7 】

## 【化 19】



10

## 【0088】

赤外線感受性シアニン色素は、画像形成性層の総乾燥質量を基準にして、一般的に少なくとも1%かつ30%以下、典型的には少なくとも2%かつ15%以下の量で輻射線感受性組成物中に存在することができる。この目的に必要な特定の量は、使用される個々の化合物に応じて、当業者が容易に分かるであろう。

## 【0089】

画像形成性層は粒子状である1または2種以上の一次ポリマーバインダーを含む。

## 【0090】

有用な一次ポリマーバインダーは、粒子状のポリ(ウレタン-アクリル)混成体であり、これは、画像形成性層中に分配(通常は均一に)される。これらの混成体の各々は、50,000~500,000の分子量を有し、粒子は10~10,000nm(好ましくは30~500nm、より好ましくは30~150nm)の平均粒径を有する。これらの混成体は、それらの製造に使用される個々の反応物に依存して、「芳香族的」または「脂肪族的」な性質を有するものであることができる。2種または3種以上のポリ(ウレタン-アクリル)混成体の粒子のブレンドも使用できる。例えば、Hybridur(登録商標)570ポリマー分散体とHybridur(登録商標)870ポリマー分散体のブレンドを使用できる。

20

## 【0091】

ポリ(ウレタン-アクリル)混成体粒子は以下の試験で不溶のままであることも望ましい:

30

0.1gの粒子を、2-ブトキシエタノールまたは4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンのいずれかの10gの80%水溶液中(1%)で20で24時間振とうする。

## 【0092】

一般的に、ポリ(ウレタン-アクリル)混成体は、過剰のジイソシアネートをポリオールと反応させ、得られたポリウレタンプレポリマーを水中に分散させることにより調製できる。実施態様によっては、プレポリマーはカルボキシ基を含む。プレポリマーを、次に1または2種以上のビニルモノマー、例えばアクリレートまたはスチレン若しくは置換スチレンモノマーなどと混合する。混合物に第3級アミンを加え、次にそれらを水中に分散させ、油性開始剤を加えて重合を開始させる。得られたポリマー混成体をコロイド粒子として分散させる。この分散体は、たんなるポリウレタン分散体とアクリルエマルジョンの混合物またはブレンドではない。ウレタンおよびアクリルの重合は同時に完了する。アクリル-ウレタン混成体分散体は、アニオンの安定化できる。この分散体はN-メチル-ピロリドンを含まないこともできる。

40

## 【0093】

これらの分散体を製造するための合成法は、例えば、米国特許第3,684,758号(Honig他)、第4,644,030号(Loewigkeit他)および第5,173,526号(Vijayendran他)、並びにGalgoci他のJCT CoatingsTech 2(13), 28-36(2005年2月)に記載されている。

## 【0094】

50

いくつかのポリ(ウレタン-アクリル)混成体はAir Products and Chemicals, Inc.(ペンシルベニア州アレンタウン所在)から分散体で市販されており、例えば、ポリ(ウレタン-アクリル)混成体のHybridur(登録商標)540、560、570、580、870、878および880ポリマー分散体として市販されている。これらの分散体は、一般的に、適切な水性媒体中に固形分少なくとも30%でポリ(ウレタン-アクリル)混成体粒子を含み、水性媒体は、市販の界面活性剤、消泡剤、分散剤、腐食防止剤および任意の顔料および水混和性有機溶剤を含んでもよい。各市販のHybridur(登録商標)ポリマー分散体についてのさらなる詳細は、Air Products and Chemicals, Inc.のウェブサイトアクセスすることで得ることができる。

#### 【0095】

一次ポリマーバインダーは、一般的に、画像形成性層の総乾燥質量を基準として少なくとも10%かつ90%以下、典型的には10~70%の量で輻射線感受性組成物中に存在する。これらのバインダーは、全てのポリマーバインダー(一次ポリマーバインダーと任意の二次ポリマーバインダーの合計)の乾燥質量の100%以下を構成することができる。

#### 【0096】

一次ポリマーバインダーに加えて、画像形成性層中にさらなるポリマーバインダー(「二次」ポリマーバインダー)も使用できる。かかるポリマーバインダーは、上記のもの以外の、ネガ型輻射線感受性組成物用として当該技術分野で知られているもののいずれであってもよい。二次ポリマーバインダーは、画像形成性層の乾燥被覆質量を基準にして1.5~70質量%、典型的には1.5~40質量%の量で存在することができ、二次ポリマーバインダーは、全てのポリマーバインダーの乾燥質量の30~60質量%を構成することができる。

#### 【0097】

二次ポリマーバインダーは均質であることができる。すなわち、二次ポリマーバインダーは、コーティング溶剤中に溶解されているか、または離散粒子として存在することができる。かかる第二次ポリマーバインダーとしては、(メタ)アクリル酸および酸エステル樹脂[例えば(メタ)アクリレート]、ポリビニルアセタール、フェノール樹脂、スチレンから誘導されたポリマー、N-置換環状イミド又は無水マレイン酸、例えば欧州特許出願公開第1,182,033号明細書(Fujimaki他)及び米国特許第6,309,792号明細書(Hauck他)、同第6,352,812号(Shimazu他)、同第6,569,603号明細書(Furukawa他)及び同第6,893,797号明細書(Munnelly他)に記載されているものなどが挙げられる。米国特許第7,175,949号明細書(Tao他)に記載されているビニルカルバゾールポリマー、および米国特許第7,279,255号明細書(Tao他)に記載されているペンダントビニル基を有するポリマーも有用である。粒子状の形態のポリエチレングリコールメタクリレート/アクリロニトリル/スチレンのコポリマー、カルボキシフェニルメタクリルアミド/アクリロニトリル/メタクリルアミド/N-フェニルマレイミドから誘導された溶解されたコポリマー、ポリエチレングリコールメタクリレート/アクリロニトリル/ビニルカルバゾール/スチレン/メタクリル酸から誘導されたコポリマー、N-フェニルマレイミド/メタクリルアミド/メタクリル酸から誘導されたコポリマー、ウレタン-アクリル中間体A(p-トルエンスルホニルイソシアネートとヒドロキシエチルメタクリレートの反応生成物)/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミドから誘導されたコポリマー、およびN-メトキシメチルメタクリルアミド/メタクリル酸/アクリロニトリル/n-フェニルマレイミドから誘導されたコポリマーが有用である。

#### 【0098】

画像形成性層は、それぞれ一般的には200を超え、典型的には少なくとも300で、かつ、1000以下の分子量を有する1または2種以上のホスフェート(メタ)アクリレートにさらに含んでもよい。「ホスフェート(メタ)アクリレート」とは、「ホスフェートメタクリレート類」や、アクリレート部分中のビニル基上に置換基を有する他の誘導体

10

20

30

40

50

も包含することを我々は意図する。

【 0 0 9 9 】

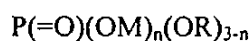
各ホスフェート部分は、典型的には、脂肪族鎖 [ すなわち - ( 脂肪族 - O ) - ]、例えば、少なくとも 1 個のアルキレンオキシ単位で構成されるアルキレンオキシ鎖 [ すなわち - ( アルキレン - O )<sub>m</sub> - 鎖 ] ( ここで、アルキレン部分は 2 ~ 6 個の炭素原子を有し、線状または分岐状であることができ、m は 1 ~ 10 である ) によりアクリレート部分に連結されている。例えば、アルキレンオキシ鎖は、エチレンオキシ単位を含み、m は 2 ~ 8 であるか、または m は 3 ~ 6 である。個々の化合物中のアルキレンオキシ鎖は長さが同じであっても異なってもよく、同じまたは異なるアルキレン基を有する。

【 0 1 0 0 】

有用なホスフェート ( メタ ) アクリレートは下記構造 ( I ) により表すことができる。

【 0 1 0 1 】

【 化 2 0 】



(I)

【 0 1 0 2 】

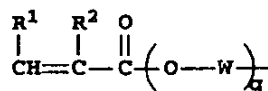
ここで、n は 1 または 2 であり、M は水素または一価のカチオン ( 例えばアルカリ金属イオン、アンモニウムカチオン ( 1 ~ 4 個の水素原子を含むカチオンを包含する ) ) である。例えば、有用な M カチオンとしては、ナトリウム、カリウム、- NH<sub>4</sub>、- NH ( C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H )<sub>3</sub>、および - NH<sub>3</sub> ( C H<sub>2</sub> C H<sub>2</sub> O H ) が挙げられるが、これらに限定されない。n が 2 である場合には、M 基は同じであるかまたは異なる。M が水素である化合物が特に有用である。

【 0 1 0 3 】

R 基は、独立に、下記構造 ( II ) により表される同じまたは異なる基である。

【 0 1 0 4 】

【 化 2 1 】



(II)

【 0 1 0 5 】

ここで、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、独立に、水素、あるいはハロ ( 例えばクロロまたはブロモ )、または置換された若しくは置換されていない炭素原子数 1 から 6 のアルキル基 ( 例えばメチル、クロロメチル、メトキシメチル、エチル、イソプロピルおよび t - ブチル基 ) である。多くの実施態様において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> の一方または両方は、水素またはメチルであり、いくつかの実施態様において、R<sup>1</sup> は水素であり、R<sup>2</sup> はメチルである。

【 0 1 0 6 】

W は、鎖内に少なくとも 2 個の炭素もしくは酸素原子または炭素原子と酸素原子の組み合わせを有する脂肪族基であり、q は 1 ~ 10 である。そのため、W は、1 または 2 個以上の酸素原子 ( オキシ基 )、カルボニル、オキシカルボニルまたはカルボニルオキシ基が

10

20

30

40

50

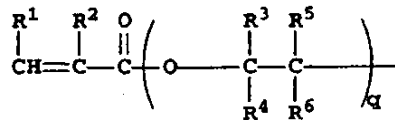
割り込んだ炭素原子数 1 ~ 8 のアルキレン基を 1 または 2 個以上含んでいてもよい。例えば、1 個のかかる脂肪族基はアルキレンカルボニルオキシアルキレン基である。上記脂肪族基中に含まれる有用なアルキレン基は 2 ~ 5 個の炭素原子を有し、分岐状であっても線状であってもよい。

【 0 1 0 7 】

R 基は、独立に、下記構造 (IIa) により表される同じまたは異なる基であることもできる。

【 0 1 0 8 】

【 化 2 2 】



(IIa)

【 0 1 0 9 】

ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $q$  は先に定義したとおりであり、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$  は、独立に、水素、あるいは置換された若しくは置換されていない炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基（例えばメチル、メトキシメチル）、エチル、クロロメチル、ヒドロキシメチル、エチル、iso-プロピル、n-ブチル、t-ブチルおよび n-ペンチル基である。典型的には、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$  は、独立に、水素またはメチルであり、ほとんどの実施態様において、全てが水素である。

【 0 1 1 0 】

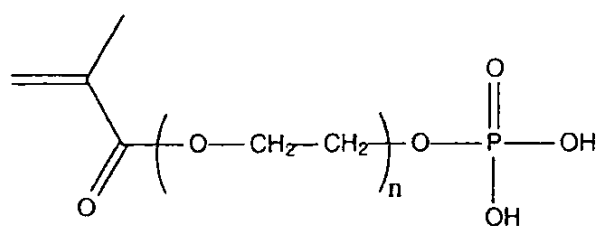
構造 II および IIa において、 $q$  は 1 ~ 10 または 2 ~ 8 であり、例えば 3 ~ 6 である。

【 0 1 1 1 】

本発明において有用な代表的なホスフェート（メタ）アクリレートとしては、エチレングリコールメタクリレートホスフェート（Aldrich Chemical Co. から入手可能）、Nippon Kayaku（日本国）から Kayamer PM-2 として入手可能な 2 - ヒドロキシメタクリレートのホスフェート（以下に示す）、Kayamer PM-21 として入手可能なジ（カプロラクトン変性 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート）のホスフェート（これも以下に示す）、および Uni-Chemical Co., Ltd.（日本国）から Phosmer PE として入手可能な 4 ~ 5 個のエトキシ基を有するポリエチレングリコールメタクリレートホスフェート（これも以下に示す）が挙げられるが、これらに限定されない。他の有用な非イオンホスフェートアクリレートも以下に示す。

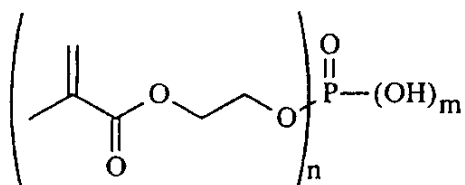
【 0 1 1 2 】

【化 2 3】



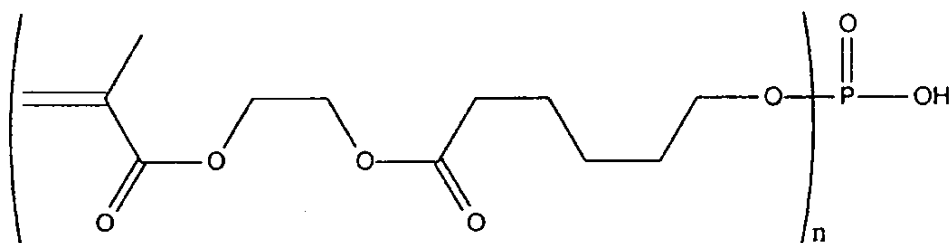
Phosmer PE (n=4または5)

10



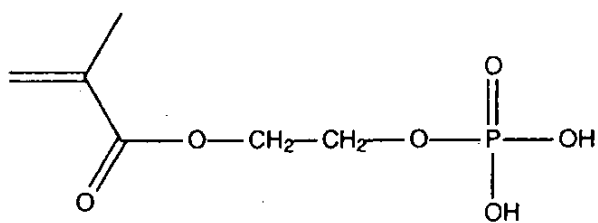
Kayamer PM-2 (m=1または2, n=3-m)

20



Kayamer PM-21 (n=2)

30



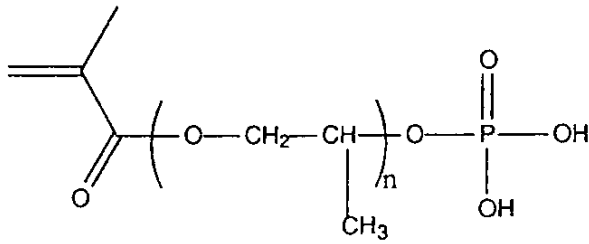
Phosmer M

【 0 1 1 3 】

40

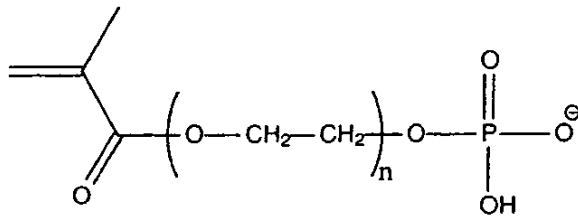


## 【化 2 4】



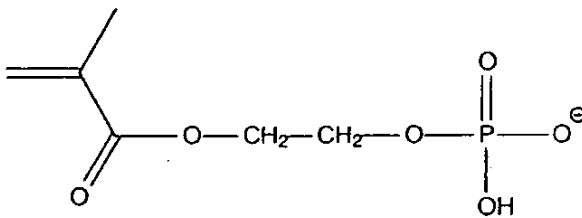
Phosmer PP (n=5または6)

10

HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

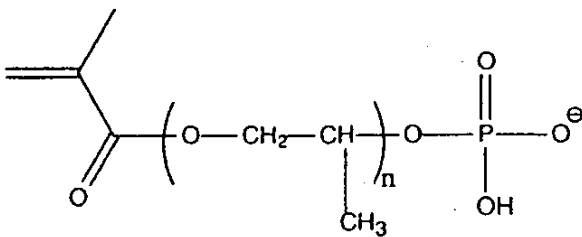
Phosmer PEH (nは4または5)

20

HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

Phosmer MH

30

HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

Phosmer PPH (nは5または6)

40

## 【0114】

ホスフェートアクリレートは、画像形成性層中に、全固形分を基準にして、少なくとも0.5%かつ20%以下、典型的には、少なくとも0.9%かつ10%以下の量で存在することができる。

## 【0115】

画像形成性層は、少なくとも200かつ4000以下の分子量を有するポリ(アルキレ

50

ングリコール)またはそのエーテル若しくはエステルである「一次添加剤」を含んでもよい。この一次添加剤は、画像形成性層の総乾燥質量を基準として少なくとも2質量%かつ50質量%以下の量で存在する。特に有用な一次添加剤としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートおよびポリエチレングリコールモノメタクリレートのうちの1または2種以上が挙げられるが、これらに限定されない。また、SR9036(エトキシ化(30)ビスフェノールAジメタクリレート)、CD9038(エトキシ化(30)ビスフェノールAジアクリレート)、及びSR494(エトキシ化(5)ペンタエリトリールテトラアクリレート) 10、及び全てSartomer Company, Inc.から得ることができる同様の化合物も有用である。いくつかの実施態様において、一次添加剤は、重合性ビニル基を含有しないことを意味する「非反応性」であってよい。

#### 【0116】

画像形成性層は、当該画像形成性層の総乾燥質量を基準として20質量%以下の量の、ポリ(ビニルアルコール)、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(ビニルイミダゾール)、又はポリエステルである「二次添加剤」を含むこともできる。

#### 【0117】

画像形成性層は、分散剤、保湿剤、殺生物剤、可塑剤、塗布性又は他の特性のための界面活性剤、粘度形成剤、書き込み画像の視覚化を可能にするための色素及び着色剤(例えばクリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、ピクトリアブルー、マラカイトグリーンおよびブリリアントグリーン)、pH調整剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、抗酸化剤、現像助剤、レオロジー調整剤、又はこれらの組み合わせ、あるいは平版印刷分野において一般的に使用されている任意の他の添加物などの種々の任意選択の化合物を、コンベンショナルな量で含むこともできる。有用な粘度形成剤としては、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリ(ビニルピロリドン)が挙げられる。 20

#### 【0118】

##### 画像形成性要素

画像形成性要素は、画像形成性層を形成するのに適した基材に上記輻射線感受性組成物を好適に適用することによって形成できる。この基材は、親水性を高めるために、輻射線感受性組成物の適用前に、下記のような種々の方法で処理又はコーティングすることができる。典型的には、輻射線感受性組成物を含んでなる単一の画像形成性層だけが存在する。基材が、改善された付着性又は親水性のために「中間層」を提供するように処理されているならば、適用された画像形成性層はその上に配置されるが、それらの中間層は「画像形成性層」であるとは見なされない。 30

#### 【0119】

この要素は、画像形成性層の上に配置されたオーバーコート(「酸素不透過性トップコート」または「酸素遮断層」)として従来知られているものを含んでもよい。かかるオーバーコート層は、主たるポリマーバインダーとして、各々85%以下、典型的には60~85%、より典型的には75~85%の加水分解度を有する1または2種以上のポリ(ビニルアルコール)を主に含む。「加水分解度」とは、ヒドロキシル基に変換されたポリマー中のアセテート部分の特定の百分率を意味する。例えば、ビニルアセテートは重合してポリ(ビニルアセテート)を形成し、水酸化物(通常、水酸化ナトリウムまたはカリウム)はアセテート基をヒドロキシル基に変換するのに使用される。 40

#### 【0120】

上記のポリ(ビニルアルコール)は総オーバーコート乾燥質量の100%以下を構成し、通常、それらは、総オーバーコート乾燥質量の少なくとも60%かつ95%以下を構成する。そのため、オーバーコートは、他の成分を40質量%以下含むことができ、他の成分としては、他のポリマーバインダー、例えば、ポリ(ビニルピロリドン)、ポリ(エチ 50

レンイミン)、ポリ(ビニルイミダゾール)や、ビニルピロリドン、エチレンイミンおよびビニルイミダゾールのうちの2種以上から得られるコポリマー、かかるポリマーの混合物、並びにカチオン、アニオンおよび比イオン湿潤剤または界面活性剤、流動性向上剤または増粘剤、消泡剤、着色剤、粒子、例えば酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素、並びに殺生物剤が挙げられるが、これらに限定されない。かかる添加剤についての詳細は国際公開第99/06890号(Pappas他)に記載されている。

【0121】

乾燥オーバーコートの塗布質量は一般的には少なくとも $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ 、典型的には $1 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ である。

【0122】

オーバーコートは、適切な溶剤または溶剤の混合物(例えば、イソプロピルアルコール、水、または両方)の中に望ましいポリ(ビニルアルコール)および任意の他の成分を含むコーティング配合物を乾燥された画像形成性層に適用し、適切に乾燥する工程により画像形成性層上に配置できる。代表的なコーティング配合物およびそれらを適用する方法は下記実施例に記載する。

【0123】

基材は、一般的に、親水性表面を有するか又は画像形成側の適用された画像形成性層よりも高い親水性を有する表面を少なくとも有する。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性要素を製造するため通常使用されているいかなる材料から構成されたものであってもよい。支持体は、通常、シート、フィルムまたは箔(またはウェブ)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、金属シートもしくは箔、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)などのいかなる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。

【0124】

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「下引き」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。下引き層の材料の例としては、アルコキシラン類、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官能性ポリマー類、並びにハロゲン化銀写真フィルムに使用されるコンベンショナルな親水性下引き材料(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。

【0125】

他の有用な基材は、アルミニウム支持体で構成され、このアルミニウム支持体は、物理的(機械的)研磨、電気化学的研磨、または化学的研磨などの当該技術分野で知られている方法を用いて処理され、通常はこの後に陽極酸化処理される。アルミニウム支持体は、物理的または電気化学的に研磨され、次いで、リン酸または硫酸とコンベンショナルな手順を用いて陽極酸化される。有用な親水性平版印刷基材は、電気化学的に研磨され、次いで硫酸またはリン酸により陽極酸化されたアルミニウム支持体であり、この支持体は、平版印刷のための親水性表面を提供する。

【0126】

アルミニウム支持体の硫酸陽極酸化は、一般的に、その表面上に $1.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、より典型的には $3 \sim 4.3 \text{ g/m}^2$ の酸化物量(被覆量)をもたらす。リン酸陽極酸化は、一般的に、その表面上に $1.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、より典型的には $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の酸化物量をもたらす。陽極酸化に硫酸が使用される場合には、より多い酸化物量(少なくとも $3 \text{ g/m}^2$ )は、より長い版寿命をもたらすことができる。

## 【 0 1 2 7 】

親水性を高めるために、アルミニウム支持体を、例えばシリケート、デキストリン、フッ化ジルコニウムカルシウム、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロケイ酸、ポリ(ビニルホスホン酸)(PVP A)、ビニルホスホン酸コポリマー、ポリ[(メタ)アクリル酸]、またはアクリル酸コポリマーで処理することによって、中間層を形成できる。さらに、アルミニウム支持体を、さらに無機フッ化物(PF)を含んでもよいホスフェート溶液で処理してもよい。アルミニウム支持体は、表面の親水性を改善するために、電気化学的研磨され、硫酸陽極酸化され、既知の手順を用いて、PVP AまたはPFで処理することができる。

## 【 0 1 2 8 】

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、印刷版を巻けるように十分薄くなければならない。有用な実施態様としては、100~700 $\mu$ m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。

## 【 0 1 2 9 】

画像形成性要素の取扱いと「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/又はスリップ層もしくは艶消し層をコートしてもよい。

## 【 0 1 3 0 】

基材は、適用された輻射線感受性組成物を上に有する円筒形表面であってもよく、従って、印刷機の一体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号明細書(Gelbart)に記載されている。

## 【 0 1 3 1 】

輻射線感受性組成物は、任意の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、コーティング液中の溶液または分散液として基材に適用できる。輻射線感受性組成物は、好適な基材(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できる。

## 【 0 1 3 2 】

かかる製造法の例は、遊離基重合性成分、一次ポリマーバインダー、開始剤組成物、赤外線感受性シアニン色素、ポリマーバインダーおよび輻射線感受性組成物の任意の他の成分を、好適なコーティング溶剤、例えば、水、有機溶剤[例えば、1-メトキシプロパン-2-オールなどのグリコールエーテル、メチルエチルケトン(2-ブタノン)、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、iso-プロピルアルコール、アセトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、n-プロパノール、テトラヒドロフラン、及び当業界でよく知られている他のもの]、並びにこれらの混合物などの中で混合し、得られた溶液を基材に適用し、適切な乾燥条件下で蒸発により溶剤を除去することである。いくつかの代表的なコーティング溶剤および代表的な画像形成性層配合物は下記実施例に記載する。適切な乾燥後、画像形成層のコーティング質量は一般的には0.1~5 g/m<sup>2</sup>、あるいは0.5~3.5 g/m<sup>2</sup>である。画像形成性層中に存在するいずれの粒子状一次ポリマーバインダーも、乾燥作業中に部分的に凝集するか、あるいは変形することがある。

## 【 0 1 3 3 】

現像性を高めるために、または熱絶縁層として機能するように、画像形成性層の下方に層が存在してもよい。下層は、現像液中に可溶性であるかまたは少なくとも分散性であるべきであり、好ましくは相対的に低い熱伝導係数を有する。

## 【 0 1 3 4 】

各層組成物の熔融混合物から従来の押出コーティング法により様々な層を適用することができる。典型的には、かかる熔融混合物は揮発性有機溶剤を含まない。

## 【 0 1 3 5 】

他の配合物をコーティングする前に溶剤を除去するために、各種の層配合物の適用の間に中間乾燥工程を用いることができる。従来の時間および温度での乾燥工程は、各種の層

10

20

30

40

50

の混合を防止することにも役立つ。

【0136】

基材上に各種の層を適用し乾燥したら、画像形成性要素へのまたは画像形成性要素からの水分の移行を実質的に妨げる不透水性材料中に画像形成性層を封じることができる。

【0137】

「封じる」とは、画像形成性要素を、上面および下面の両方並びに全ての縁部が不透水性シート材料中に包み込まれる、入れられる、覆われるまたは収容されることを意味する。そのため、画像形成性要素はいったん封じられたら、その周囲環境には暴露されない。

【0138】

有用な不透水性シート材料としては、通常シート状であり、そして表面にでこぼこを有する画像形成性要素（又は以下に記載するようなその積層体）の形状に密接に従うのに十分に可撓性であるプラスチックフィルム、金属箔および防水紙が挙げられるが、これらに限定されない。典型的には、不透水性シート材料は、画像形成性要素（またはその積層体）と密接する。さらに、この材料は、画像形成性要素へのまたは画像形成性要素からの水分の移動または移行に対する十分な遮断性を提供するように十分に締め付けもしくはシールまたはこれらの両方を行うことができるものである。有用な不透水性材料としては、プラスチックフィルム、例えば、低密度ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリ（エチレンテレフタレート）から構成されたフィルムなど、金属箔、例えばアルミニウム箔など、および防水紙、例えばポリマー樹脂を被覆した紙または金属箔を積層した紙（例えば紙で裏打ちされたアルミニウム箔）が挙げられる。さらに、不透水性シート材料の縁部は、画像形成性要素の縁部の上に折り返され、そして適切な封止手段、例えば封止テープおよび接着剤により封止されていてもよい。

【0139】

画像形成性要素からおよび画像形成性要素への水分の移行は「実質的に妨げられる」。これは、24時間の間に、画像形成性要素が $1\text{ m}^2$ 当たり $0.01\text{ g}$ を超える水を失うことも獲得することもないことを意味する。画像形成性要素（または積層体）は、空気および水分のほとんどを除去するために真空下で封入または包装できる。真空に加えて、または真空の代わりに、画像形成性要素の環境（例えば湿度）を制御（例えば、20%未満の相対湿度に）することができ、乾燥剤を画像形成性要素（または積層体）と組み合わせてもよい。

【0140】

例えば、画像形成性要素を、画像形成性要素の積層対の一部として水不透過性シート材料で包むことができる。画像形成性要素の積層体は、1つに封入された少なくとも5個の画像形成性要素、より一般的には少なくとも100個または少なくとも500個の画像形成要素を含む。包装を改善するために、積層体の上部または底部に「ダミー（dummy）」、「不合格品の」または非感光性である要素を使用することが望ましいであろう。代わりに、画像形成性要素を、巻回した形態で包み、その後、個々の要素に切り分けることができる。かかる巻回状物は、少なくとも $1000\text{ m}^2$ 、一般的には少なくとも $3000\text{ m}^2$ の画像形成性表面を有することができる。

【0141】

積層体中の画像形成性要素または巻回状物の隣接するらせんは、挿間材料（interleaving material）、例えばワックスまたは樹脂（例えばポリエチレン）でサイジングされていてもよい挿間紙もしくは薄葉紙（「間紙」）により分離されていてもよい。多くの有用な材料は市販されている。それらは、一般的に8%未満又は典型的には6%未満の含水率を有する。

【0142】

画像形成条件

使用中、画像形成性要素は、輻射線感受性組成物中に存在する赤外線吸収性シアニン色素に応じて、波長 $700\sim 1500\text{ nm}$ で、近赤外線又は赤外線などの好適な画像形成または露光輻射線の源に暴露される。例えば、画像形成は、例えば、少なくとも $750\text{ nm}$

10

20

30

40

50

かつ1400nm以下、典型的には少なくとも700nmかつ1200nmの波長で、赤外線レーザーからの画像形成または露光輻射線を使用して行うことができる。必要に応じて、同じ時間で、複数の波長の画像形成輻射線を使用して画像形成を行うことができる。

【0143】

画像形成性要素を露光するために使用されるレーザーは、その信頼性及びメンテナンスの少なさのために、通常、ダイオードレーザーであるが、他のレーザー、例えば気体又は固体レーザーも使用できる。レーザー画像形成のための出力、強度及び露光時間の組み合わせは、当業者は容易に分かるであろう。現在のところ、商業的に利用的な画像セッターにおいて使用される高性能レーザー又はレーザーダイオードは、少なくとも800nmかつ850nm以下、又は少なくとも1060nmかつ1120nmの波長の赤外線を放出する。

10

【0144】

画像形成装置は、単にプレートセッターとして機能することができるか、あるいは、平版印刷機内に直接組み込まれていてもよい。後者の場合、印刷は、画像形成および現像の直後に開始することができ、これにより印刷機設定時間をかなり短縮することができる。画像形成装置は、画像形成性部材をドラムの内側又は外側の円筒面に装着した状態で、平台記録器として、又はドラム型記録器として構成することができる。有用な画像形成装置の一例は、波長830nmの近赤外線を放出するレーザーダイオードを含む、Eastman Kodak Company (カナダ国ブリティッシュコロンビア州バーナビー所在) から入手可能な複数の型式のCreo Trendsetter (登録商標) プレートセッターとして入手することができる。他の好適な画像形成源としては、波長1064nmで作動するCrescent 42Tプレートセッター (イリノイ州シカゴ所在のGerber Scientificから入手可能)、及びScreen PlateRite 4300シリーズ又は8600シリーズのプレートセッター (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、要素が印刷版胴に取り付けられている間に要素に画像を形成するために使用することができるダイレクト画像形成印刷機が挙げられる。好適なダイレクト画像形成印刷機の例としては、Heidelberg SM74-DI印刷機 (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。

20

【0145】

赤外線による画像形成は、一般的に、画像形成性層の感度に依存して、少なくとも30mJ/cm<sup>2</sup>かつ500mJ/cm<sup>2</sup>以下、典型的には少なくとも50mJ/cm<sup>2</sup>かつ300mJ/cm<sup>2</sup>以下の画像形成エネルギーで行うことができる。

30

【0146】

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

【0147】

現像及び印刷

40

画像形成後で現像前の露光後ベーキング工程有りまたは無しに、画像形成された要素は、コンベンショナルな処理及び水性アルカリ性又は有機溶剤含有現像液を使用して「印刷機外(off-press)」現像することができる。あるいは、画像形成された要素は、以下でより詳しく説明するように「印刷機上(on-press)」現像することもできる。

【0148】

印刷機外現像の場合には、水性アルカリ性現像液組成物は、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)、有機溶剤 (例えばベンジルアルコール)、及びアルカリ成分 (例えば無機メタケイ酸塩、有機メタケイ酸塩、水酸化物、重炭酸塩、有機アミン、トリリン酸ナトリウム) を含む。アルカリ性現像液のpHは典型的には少なくとも8かつ14以下である。画像形成された要素は、一般的に、コンベンショナルな処理条

50

件を用いて現像される。

【 0 1 4 9 】

コンベンショナルなネガ型要素に対して一般的に使用されている現像液も使用できる。かかる現像液は、典型的には、水に混和性または分散性である有機溶剤、界面活性剤、アルカリ剤、および他の添加剤、例えばキレート化剤、消泡剤および殺藻剤を含む単相溶液である。かかる水性アルカリ性現像液のpH値は、典型的には、12未満であり、典型的には7から12までの範囲内である。有用な有機溶剤としては、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドとのフェノールの反応生成物[例えばエチレングリコールフェニルエーテル(フェノキシエタノール)]、ベンジルアルコール、モノ-、ジ-もしくはトリエチレングリコールと炭素原子数6以下の酸とのエステル及びモノ-、ジ-もしくはトリプロピレングリコールと炭素原子数6以下の酸とのエステル、並びにモノ-、ジ-もしくはトリエチレングリコールのエーテル、ジエチレングリコールのエーテル、および炭素原子数6以下のアルキル基を有するモノ-、ジ-もしくはトリプロピレングリコールのエーテル、例えば2-エチルエタノール及び2-ブトキシエタノールが挙げられる。有機溶剤は一般的に、現像液の総重量を基準として0.5~15%の量で存在する。

10

【 0 1 5 0 】

本発明において有用な代表的な現像液としては、ND-1 Developer、Developer 980、SP 200 Developer、ProNeg D-501 Developer、955 Developer及び956 Developer (Eastman Kodak Companyから入手可能)を含む。

【 0 1 5 1 】

20

コンベンショナルなポジ型要素を現像するために一般的に使用されている現像液も使用できる。かかる現像液は、典型的には、アルカリ剤(例えばケイ酸またはメタケイ酸アルカリ金属塩、アルカリ金属水酸化物、トリリン酸アルカリ金属塩および炭酸アルカリ金属塩)、および任意の添加剤、例えば、界面活性剤、腐食防止剤、キレート化剤、消泡剤、およびコーティング保護剤を含む。かかる現像液は、一般的に、少なくとも11のpHを有し、典型的には少なくとも13のpHを有する。このタイプの有用な現像液としては3000 Developer、9000 Developer、GOLDSTAR Developer、GREENSTAR Developer、ThermalPro Developer、PROTHERM Developer、MX1813 Developer、TCD-300 Developer及びMX1710 Developer(全てEastman Kodak Companyから入手可能)が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

30

一般的に、アルカリ現像液は、現像液を含有するアプリケーションで外層を擦るか又は拭うことにより、画像形成された要素に適用される。あるいは、画像形成された要素は、現像液をブラシ塗布することもでき、又は露光された領域を除去するのに十分な力で外層に噴霧することにより、現像液を適用することができる。現像液中に画像形成された要素を浸漬することもできる。全ての場合において、印刷室の化学薬品に対して優れた耐性を有する平版印刷版において、現像された画像が生成する。

【 0 1 5 3 】

印刷機外現像に続いて、画像形成された要素を水で濯ぎ、そして好適な様式で乾燥させることができる。乾燥させた要素を、コンベンショナルなガム引き用溶液(好ましくはアラビアゴム減感溶液)で処理することもできる。さらに、紫外線又は可視光へのブランケットまたはフラッド露光を伴うか又は伴わずに、ポストベーキング作業を実施することもできる。あるいは、ポストベーキング作業なしで、ブランケット紫外線または可視光露光を行うことができる。

40

【 0 1 5 4 】

画像形成され現像された要素の印刷面に平版印刷インク及び湿し水を適用することにより、印刷を実施することができる。湿し水は、画像形成工程および現像工程により露出した親水性基板の表面上の非画像形成領域によって取り込まれ、そしてインクは、画像形成された層上の画像形成された(除去されない)領域によって取り込まれる。インクは、次いで、その上に画像の所望の刷りを提供するために、好適な受容性材料(例えば、布、紙、金属、ガラス又はプラスチック)に転写される。必要に応じて、画像形成された部材が

50

ら受容性材料へインクを転写するために、中間「ブランケット」ローラーを使用することができる。画像形成された部材は、必要に応じて、コンベンショナルなクリーニング手段を使用して、刷りの間にクリーニングすることができる。

【0155】

本発明のいくつかの画像形成性要素は、「印刷機上」現像のために構成されている。このタイプの現像は、上記現像溶液の使用を回避する。画像形成された要素は、印刷機上に直接載置され、画像形成性層中の非露光領域は、好適な湿し水、平版印刷インク、又は印刷時における初期刷り中にはその両方によって除去される。水性湿し水の典型的な成分としては、pH緩衝剤、減感剤、界面活性剤及び湿潤剤、保湿剤、低沸点溶剤、殺生物剤、消泡剤及び金属イオン封鎖剤が挙げられる。湿し水の代表例は、Varn Litho Etch 142W + Varn PAR (アルコール代替物) (イリノイ州アディソン所在のVarn Internationalから入手可能)である。

10

【0156】

下記例は、本発明の実施を例示するために示したものであって、本発明を限定することを意図したものではない。

【実施例】

【0157】

以下の例は本発明の実施を具体的に説明するものであるが、いかなる場合であっても本発明を限定しようとするものではない。

【0158】

20

特に断らない限り、例に用いられた化学組成物は、例えば、Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 等の1つ又は2つ以上の商業的供給源から得ることができるものである。

【0159】

例で用いた成分および物質並びに評価に用いた分析法は、以下のとおりである。

Aquaイメージクリーナー/保護剤は、Eastman Kodak Company (Rochester, NY) から入手可能である。

Bayhydrol (登録商標) UV VP LS 2280は、Bayer Material Scienceから入手可能である39重量%の水性ウレタンアクリレート分散物である。

30

【0160】

BLOは、 $\gamma$ -ブチロラクトンを表す。

Elvanol (登録商標) 5105は、DuPont (Wilmington, DE) から入手可能であるポリビニルアルコールである。

FluorN 2900 (商標)は、Cytonix Corporation (Beltsville, MD) から入手されたフルオロ界面活性剤である。

Hybridur 580は、Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA) から入手されたウレタン-アクリル酸ハイブリッドポリマー分散物(40%)である。

【0161】

40

IB05は、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフェニルボレーートを表す。

IBPFは、Sanwa Chemical Co., Ltd. (Japan) から得られたビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェートである。

IPAは、イソ-プロピルアルコールを表す。

IRTは、Showa Denko (Japan) から得られたIR色素である。

【0162】

Masurf (登録商標) FS-1520は、Mason Chemical Company (Arlington Heights, IL) から得られたフッ化脂肪族ベタ

50



インフルオロ界面活性剤である。

M E K は、メチルエチルケトンを表す。

Mowiol 488は、Kuraray American Inc. (New York, NY) から得られた約88%の加水分解度を有するポリビニルアルコールである。

【0163】

Mowiol 385は、Kuraray American Inc から得られた約85%の加水分解度を有するポリビニルアルコールである。

Mowiol 383は、Clariant Corp. (Charlotte, NC) から得られた約83%の加水分解度を有するポリビニルアルコールである。

Mowiol 480は、Clariant Corp. から得られた約80%の加水分解度を有するポリビニルアルコールである。

N - B A M A A m は、安息香酸メタクリルアミド又はカルボキシフェニルメタクリルアミドを表す。

【0164】

NK Ester A - DPHは、Kowa American (New York, NY) から得られたジベンタエリトリールヘキサアクリレートである。

Oligomer 1は、ヘキサメチレンジイソシアネート2部、ヒドロキシエチルメタクリレート2部及び2 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペリジンを反応させて調製された、酢酸エチル中30重量%のウレタンアクリレートである。

【0165】

Oligomer 2は、1 - メチル - 2, 4 - ビス - イソシアネートベンゼンと、ヒドロキシエチルアクリレート及びペンタエリトリールトリアクリレートとを反応させて調整されたウレタンアクリレートである。

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

Phosmer PEは、Uni - Chemical Co. Ltd. (Japan) から得られた、4 ~ 5のエトキシ基を有するエチレングリコールメタクリレートホスフェートである。

【0166】

Pigment Aは、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、及び4 - ホルミル安息香酸を用いてアセタール化されたポリビニルアルコールから誘導されるポリビニルアセタール7.7部、Irgalith Blue GLVO (Cu - フタロシアニンC. I. Pigment Blue 15 : 4) 76.9部並びに1 - メトキシ - 2 - プロパノール中のDisperbyk 167分散剤 (Byk Chemie) 15.4部から成る27%固形分の分散物である。

【0167】

Polymer Aは、N - 安息香酸メタクリルアミド / アクリロニトリル / メタクリルアミド / N - フェニルマレイミドの37 / 48 / 10 / 5重量%のコポリマーである。

Prisco LPCは、Printer's Service (Newark, NJ) から得られた液体プレートクリーナーである。

【0168】

S0391は、FEW Chemicals GmbH (ドイツ) から得られたIR色素である。

【0169】

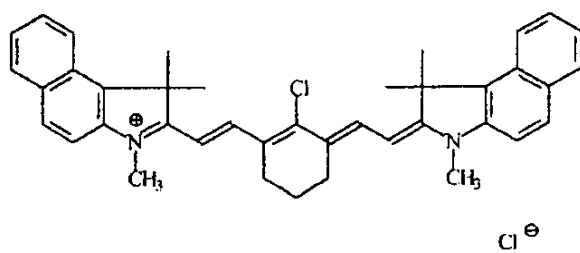
10

20

30

40

【化 25】



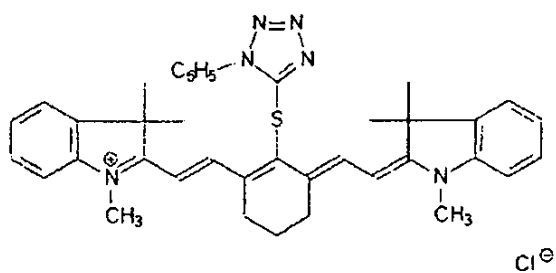
10

【0170】

S0507は、FEW Chemicals GmbH (ドイツ) から得られたIR色素である。

【0171】

【化 26】



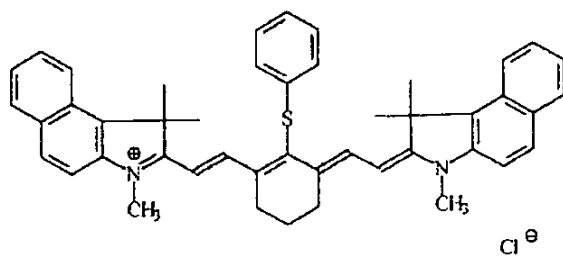
20

【0172】

S0726は、FEW Chemicals GmbH (ドイツ) から得られたIR色素である。

【0173】

【化 27】



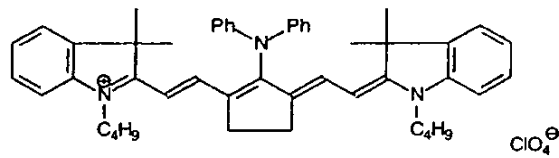
40

【0174】

S0929は、FEW Chemicals GmbH (ドイツ) から得られたIR色素である。

【0175】

## 【化28】

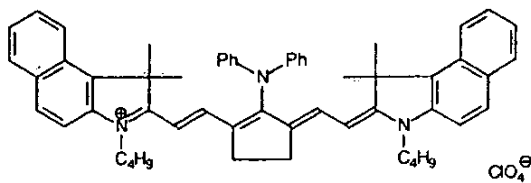


## 【0176】

S0930は、FEW Chemicals GmbH (ドイツ) から得られたIR色素である。 10

## 【0177】

## 【化29】



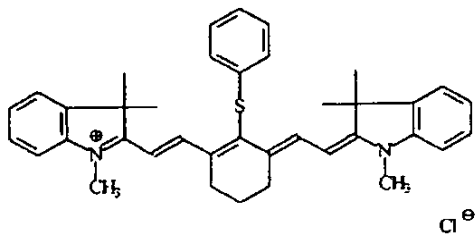
20

## 【0178】

66eは、FEW Chemicals GmbH (ドイツ) から得られた、次式のIR色素である。

## 【0179】

## 【化30】



30

## 【0180】

Sartomer 399は、Sartomer Company, Inc. から得られたジペンタエリトリールペンタアクリレートである。

Triazine Aは、Panchim S.A. (Lisses, France) から得られた2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-2-トリアジンである。 40

## 【0181】

Varn Litho Etch 142W 湿し水は、Varn International (Addison, IL) から得られたものである。

Varn-120 プレートクリーナーは、Varn International から得られたものである。

Varn PAR アルコール代替品は、Varn International から得られたものである。

Zonyl (登録商標) FSN-100は、DuPont (Mississauga, 50

Ontario, CA) から得られた非イオン性フルオロ界面活性剤である。

【0182】

以下の例で用いた「DHテスト」は、48 で、5日間実施したドライ-ヒート加速エージングテストであった。

以下の例で用いた「RHテスト」は、38 及び相対湿度85%で、5日間実施した高湿度加速エージングテストであった。

【0183】

発明例1:

3.5gのPGME、1.2gのBLO、5.7gのMEK、1gのメタノール、及び0.6gの水に、1.1gのHybridur(登録商標)580分散体、3.3gのPolymer A(5:2:1:1比のMEK/PGME/BLO/水において10%、酸価数98mg KOH/g)、0.5gのSR399、0.5gのNKエステルA-DPH、0.1gのPhosmer PE、0.18gのIB-05、0.05gのS0507、0.3gのPigment A、及び0.4gのFluorN<sup>TM</sup>2900(PGME中5%)を溶解又は分散させることによって、画像形成性層配合物を調製した。この画像形成性層配合物を、ポリビニルホスホン酸で後処理されている、電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化処理されたアルミニウム基体に適用して、約1.2g/m<sup>2</sup>の乾燥被覆量を提供した。

【0184】

得られた画像形成性層上に、3種類のトップコート配合物を適用した。各配合物は、4gの加水分解度約85%以下のポリビニルアルコール、4gのIPA、92gの水、及び0.02gのMasurf(登録商標)FS-1520を含んでおり、約0.4g/m<sup>2</sup>の乾燥被覆量を提供した。これらの配合物に用いた3種類のポリビニルアルコール樹脂は、Mowiol385、Mowiol383、及びMowiol480であった。画像形成性層とトップコート配合物の両方を、巻線ロッドを用いて適用し、その後Ranarコンベヤーオープンセット中で、120 で約60秒間乾燥させた。

【0185】

得られた画像形成性要素に関して次のテストを実施した:

- a) 600luxの白色光に露光する。
- b) 500luxのイエロー光に露光する。
- c) CREOTrendsetter(登録商標)3244xイメージセッター上で、830nmIRレーザーに露光する。
- d) 上述したDHテストを行なう。
- e) 上述したRHテストを行なう。

【0186】

その後、露光された全ての要素を、23 で、5ft/分(1.5m/分)の速度で、956Developer(Eastman Kodak Company)を充填したNE34現像機で現像した。8時間白色露光及び40時間イエロー露光において、得られた印刷版のいずれも、かぶりを示さなかった(バックグラウンドに汚れ無し)。これらは、全て、ベタの画像を達成するために約20~25mJ/m<sup>2</sup>の最小露光量エネルギーを必要とした。また、全ての印刷版は、版現像性及びスピードにおいて大きな変化無しに、DH及びRHテストの両方をパスした。

【0187】

トップコートにMowiol480を含有する現像された印刷版を、1.5%炭酸カルシウムを含有する消耗インク並びに3oz./gal.(23.4ml/リットル)のVarn Litho Etch 142W及び3oz./gal.(23.4ml/リットル)のPARアルコール代替物を含有する湿し水を用いて、Miehleシートフィード印刷機上でテストした。印刷版の画像の異なる領域にUVプレートクリーナー及びVarn-120プレートクリーナーを適用して、10~15分後にクリーニング無しで印刷を再開することによって、5,000刷りのところで、薬品耐性テストを行なった。

$\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量エネルギーを用いると、画像は10刷りで回復し、プレートクリーナーによるベタ画像の劣化を示さなかった。就業日の終わりのところで、Aquaイメージクリーナー/保護剤を用いて印刷版を清浄にし、翌朝まで印刷機上に取り付けたままにした。スタートアップ時に、この印刷版は、前日の夕方と同様に機能した。完全な摩耗条件のところで、この印刷版は、55,000刷りで、ベタ損耗もハイライトフェード(A M 200)も示さなかった。上述の画像形成性要素は、実験室スケールで調製したが、それを製造のためにスケールアップして、次のように再度テストした。

【0188】

上述の画像形成性層配合物(28kg)を調製して、重量比5:2:1:1のMEK/PGME/BLO/水溶剤混合物中の5.85w/w溶液を得た。この配合物を、スロットコーターを用いて、 $2.1\text{cm}^3/\text{ft}^2$ ( $22.7\text{cm}^3/\text{m}^2$ )の塗布スピードで適用して、強制換気、熱風オープンで、157で10秒間、104で10秒間乾燥後に、 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ の被覆量を得た。上述のトップコート配合物(28kg)を調製して、水/イソプロピルアルコール(96:4重量比)中1.77w/w溶液を得て、スロットコーターを用いて、前記乾燥した画像形成性層上に、 $22.7\text{cm}^3/\text{m}^2$ の塗布スピードで適用して、熱風オープンで、110で20秒間乾燥後に、 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ の被覆量を得た。

【0189】

得られた画像形成性要素をCREO Trendsetter(登録商標)3244xイメージセッター及び830nmIRレーザーで画像形成した。その後、画像形成された要素を上述したように現像した。ベタ画像を達成するのに必要とされた最小露光量エネルギーは、約 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0190】

得られた印刷版は、版現像性及び画像形成スピードの低下無しに、前述の5日DH及びRHテストの両方をパスした。この印刷版を前述のテストa)にかけると、8時間の600luxの白色露光後に全くかぶりを示さなかった(バックグラウンドの汚れ無し)。

【0191】

比較例1:

発明例1に記載した同じ画像形成性層上に、別の2種類のトップコート配合物を適用した。各配合物は、4gの加水分解度約85%超のポリビニルアルコール、4gのIPA、92gの水、及び0.02gのMasurf(登録商標)FS-1520を含んでおり、約 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ の乾燥被覆量を提供した。用いた2種類のポリビニルアルコール樹脂は、Elvanol(登録商標)5105及びMowiol488であった。画像形成性層とトップコート配合物の両方を、巻線ロッドを用いて適用し、その後Ranarコンベヤーオープンセット中で、120で約60秒間乾燥させた。得られた、画像形成性要素は、40時間イエロー光露光後にかぶりを示さなかったが、発明例1に記載したように白色光に露光した場合、1時間未満で、かぶりを示した。

【0192】

発明例2:

3.5gのPGME、1.2gのBLO、5.7gのMEK、1gのメタノール、及び0.6gの水に、1.1gのHybridur(登録商標)580分散物、3.3gのPolymer A(5:2:1:1比のMEK/PGME/BLO/水において10%、酸価数98mg KOH/g)、0.5gのSR399、0.5gのNKエステルA-DPH、0.1gのPhosmer PE、0.18gのIB-05、0.05gのS0726、0.3gのPigment A、及び0.4gのFluorN<sup>TM</sup>2900(PGME中5%)を溶解又は分散させることによって、画像形成性層配合物を調製した。この画像形成性層配合物を、ポリビニルホスホン酸で後処理されている、電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化処理されたアルミニウム基材に適用して、約 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ の乾燥被覆量を提供した。

【0193】

得られた画像形成性層上に、3種類のトップコート配合物を適用した。各配合物は、4 gの加水分解度約85%以下のポリビニルアルコール、4 gのIPA、92 gの水、及び0.02 gのMasurf（登録商標）FS-1520を含んでおり、約0.4 g/m<sup>2</sup>の乾燥被覆量を提供した。これらの配合物に用いた3種類のポリビニルアルコール樹脂は、Mowiol 385、Mowiol 383、及びMowiol 480であった。画像形成性層とトップコート配合物の両方を、巻線ロッドを用いて適用し、その後Ranarコンベヤーオープンセット中で、120 で約60秒間乾燥させた。

#### 【0194】

得られた画像形成性要素に関して発明例1に記載した5つのテストを実施した。その後、露光された全ての要素を、発明例1に記載したように現像した。8時間白色露光及び40時間イエロー露光において、印刷版のいずれも、かぶりを示さなかった（バックグラウンドに汚れ無し）。これらは、全て、ベタの画像を達成するために約25~30 mJ/m<sup>2</sup>の最小露光量エネルギーを必要とした。また、全ての印刷版は、版現像性及びスピードにおいて大きな変化無しに、DH及びRHテストの両方をパスした。

#### 【0195】

##### 比較例2：

発明例2に記載した同じ画像形成性層上に、別の2種類のトップコート配合物を適用した。各配合物は、4 gの加水分解度約85%超のポリビニルアルコール、4 gのIPA、92 gの水、及び0.02 gのMasurf（登録商標）FS-1520を含んでおり、約0.4 g/m<sup>2</sup>の乾燥被覆量を提供した。用いた2種類のポリビニルアルコール樹脂は、Elvanol（登録商標）5105及びMowiol 488であった。画像形成性層とトップコート配合物の両方を、巻線ロッドを用いて適用し、その後Ranarコンベヤーオープンセット中で、120 で約60秒間乾燥させた。

得られた、画像形成性要素は、40時間イエロー光露光後にかぶりを示さなかったが、発明例2に記載したように白色光に露光した場合、1時間未満で、かぶりを示した。

##### 発明例3：

3.5 gのPGME、1.2 gのBLO、5.7 gのMEK、1 gのメタノール、及び0.6 gの水に、1.1 gのHybridur（登録商標）580分散物、3.3 gのPolymer A（5：2：1：1比のMEK/PGME/BLO/水において10%、酸価数98 mg KOH/g）、0.5 gのSR399、0.5 gのNKエステルA-DPH、0.1 gのPhosmer PE、0.18 gのIB-05、0.05 gの66e、0.3 gのPigment A、及び0.4 gのFluor N（登録商標）2900（PGME中5%）を溶解又は分散させることによって、画像形成性層配合物を調製した。この画像形成性層配合物を、ポリビニルホスホン酸で後処理されている、電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化処理されたアルミニウム基材に適用して、約1.2 g/m<sup>2</sup>の乾燥被覆量を提供した。

#### 【0196】

得られた画像形成性層上に、3種類のトップコート配合物を適用した。各配合物は、4 gの加水分解度約85%以下のポリビニルアルコール、4 gのIPA、92 gの水、及び0.02 gのMasurf（登録商標）FS-1520を含んでおり、約0.4 g/m<sup>2</sup>の乾燥被覆量を提供した。これらの配合物に用いた3種類のポリビニルアルコール樹脂は、Mowiol 385、Mowiol 383、及びMowiol 480であった。画像形成性層とトップコート配合物の両方を、巻線ロッドを用いて適用し、その後Ranarコンベヤーオープンセット中で、120 で約60秒間乾燥させた。

#### 【0197】

得られた画像形成性要素に関して発明例1に記載した5つのテストを実施した。その後、露光された全ての要素を、発明例1に記載したように現像した。8時間白色露光及び40時間イエロー露光において、印刷版のいずれも、かぶりを示さなかった（バックグラウンドに汚れ無し）。これらは、全て、ベタの画像を達成するために約25~30 mJ/m<sup>2</sup>の最小露光量エネルギーを必要とした。また、全ての印刷版は、版現像性及びスピードに

において大きな変化無しに、DH及びRHテストの両方をパスした。

#### 【0198】

##### 比較例3

発明例3で開示された同じ画像形成性層上に、約85%を超える加水分解レベルを有する4gのポリ(ビニルアルコール)、4gのIPA、92gの水、および0.02gのMasurf(登録商標)FS-1520をそれぞれ含む別の2種のトップコート配合物を塗布した。乾燥被覆量は約0.4g/m<sup>2</sup>であった。使用した2種のポリ(ビニルアルコール)樹脂は、Elvanol(登録商標)5105とMowiol 488とであった。画像形成性層およびトップコート配合物の両方は、巻き線型ロッドを使用して塗布し、その後、120に設定されたRanarコンベアオープンの中で、おおよそ60秒間、乾燥させた。結果として得られた画像形成性要素は、40時間の黄色光試験の後でも少しもカブリを示さなかったが、発明例3に記載されている白色光の下、1時間未満でカブリが生じた。

10

#### 【0199】

##### 発明例4

3.5gのPGME、1.2gのBLO、5.7gのMEK、1gのメタノール、および0.6gの水の中に、1.1gのHybridur(登録商標)580分散液、3.3gのポリマーA(5:2:1:1の比のMEK/PGME/BLO/水に10%であり、酸価が98mg KOH/gである)、0.5gのSR399、0.5gのNKエステルA-DPH、0.1gのPhosmer PE、0.18gのIB-05、0.05gのS0391、0.3gのピグメントA、および0.4gのFluorN(登録商標)2900(PGMEに5%)を溶解もしくは分散させることによって、画像形成性層配合物を調製した。画像形成性層配合物を、電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化処理されたポリ(ビニルリン酸)で後処理されたアルミニウム基材に塗布した。乾燥被覆量は約1.2g/m<sup>2</sup>であった。

20

#### 【0200】

得られた画像形成性層の上に、約85%以下の加水分解度を有する4gのポリ(ビニルアルコール)、4gのIPA、92gの水、および0.02gのMasurf(登録商標)FS-1520をそれぞれ含む3種の異なるトップコート配合物を塗布した。乾燥被覆量が約0.4g/m<sup>2</sup>であった。使用した3種の異なるポリ(ビニルアルコール)樹脂は、Mowiol 385と、Mowiol 383と、Mowiol 480とであった。画像形成性層およびトップコート配合物の両方は、巻き線型ロッドを使用して塗布し、その後、120に設定されたRanarコンベアオープンの中で、おおよそ60秒間、乾燥させた。

30

#### 【0201】

得られた画像形成性要素について、発明例1に記載された5種の試験を行った。全ての露光された要素は、その後、発明例1に記載されたように現像した。白色光への8時間の暴露、黄色光への40時間の暴露で、少しでもカブリを示した印刷版はなかった(背景にシミがなかった)。べた画像を得るために、それらは、約25~30mJ/cm<sup>2</sup>の最小照射線エネルギーが必要であった。また、全ての版は、版の現像性およびスピードの点で著しく変化することなく、「DH」および「RH」試験の両方に合格した。

40

#### 【0202】

##### 比較例4

例4で開示された同じ画像形成性層上に、約85%を超える加水分解度を有する4gのポリ(ビニルアルコール)、4gのIPA、92gの水、および0.02gのMasurf(登録商標)FS-1520をそれぞれ含む別の2種のトップコート配合物を塗布した。乾燥被覆量は約0.4g/m<sup>2</sup>であった。使用された2種のポリ(ビニルアルコール)樹脂は、Elvanol(登録商標)5105とMowiol 488とであった。画像形成性配合物およびトップコート配合物の両方は、巻き線型ロッドを使用して塗布され、その後、120に設定されたRanarコンベアオープンの中で、おおよそ60秒間、

50

乾燥された。結果として得られた画像形成性要素は、40時間の黄色光試験の後でも少しもカブリ (fogging) を示さなかったが、発明の例4に記載されている白色光の照射の1時間未満でカブリが生じた。

#### 【0203】

##### 発明例5

3.5gのPGME、1.2gのBLO、5.7gのMEK、1gのメタノール、および0.6gの水の中に、1.1gのHybridur (登録商標) 580分散液、3.3gのポリマーA (5:2:1:1の比のMEK/PGME/BLO/水に10%であり、酸価が98mg KOH/gである)、0.5gのSR399、0.5gのNKエステルA-DPH、0.1gのPhosmer PE、0.18gのIB-05、0.05gのS0929、0.3gのピグメントA、および0.4gのFluorN (登録商標) 2900 (PGMEに5%) を溶解もしくは分散させることによって、画像形成性層配合物を作製した。画像形成性層配合物を、電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化処理されポリ (ビニルリン酸) で後処理されたアルミニウム基材に塗布した。乾燥被覆量は、約1.2g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0204】

結果として得られた画像形成性層の上に、約85%以下の加水分解度を有する4gのポリ (ビニルアルコール)、4gのIPA、92gの水、および0.02gのMasurf (登録商標) FS-1520をそれぞれ含む3種の異なるトップコート配合物を塗布し、乾燥被覆量は約0.4g/m<sup>2</sup>であった。使用した3種の異なるポリ (ビニルアルコール) 樹脂は、Mowiol 385と、Mowiol 383と、Mowiol 480とであった。画像形成性層およびトップコート配合物の両方は、巻き線型ロッドを使用して塗布され、その後、120に設定されたRanarコンベアオープンの中で、おおよそ60秒間、乾燥された。

#### 【0205】

得られた画像形成性要素について、発明の例1に記載された5種の試験を行った。全ての露光された要素は、その後、発明の例1に記載されたように現像した。白色光への8時間の露光、黄色光への40時間の露光で、少しでもカブリを示した印刷版はなかった (背景にシミがなかった)。べた画像を達成するために、それらは、約20mJ/cm<sup>2</sup>の最小照射線エネルギーが必要であった。また、全てのその版は、版の現像性およびスピードの点で著しく変化することなく、「DH」および「RH」試験の両方に合格した。

#### 【0206】

##### 比較例5

発明例5で開示したのと同じ画像形成性層上に、約85%を超える加水分解度を有する4gのポリ (ビニルアルコール)、4gのIPA、92gの水、および0.02gのMasurf (登録商標) FS-1520をそれぞれ含む別の2種のトップコート配合物が塗布され、乾燥被覆量が約0.4g/m<sup>2</sup>であった。使用された2種のポリ (ビニルアルコール) 樹脂は、Elvanol (登録商標) 5105とMowiol 488とであった。画像形成性層およびトップコート配合物の両方は、巻き線型ロッドを使用して塗布され、その後、120に設定されたRanarコンベアオープンの中で、おおよそ60秒間、乾燥された。結果として得られた画像形成性要素は、40時間の黄色光試験の後でも少しもカブリを示さなかったが、発明例5に記載されている白色光の照射の1時間未満でカブリが生じた。

#### 【0207】

##### 発明例6

3.5gのPGME、1.2gのBLO、5.7gのMEK、1gのメタノール、および0.6gの水の中に、1.1gのHybridur (登録商標) 580分散液、3.3gのポリマーA (5:2:1:1の比のMEK/PGME/BLO/水に10%であり、酸価が98mg KOH/gである)、0.5gのSR399、0.5gのNKエステルA-DPH、0.1gのPhosmer PE、0.18gのIB-05、0.05gのS



0.930、0.3 gのピグメントA、および0.4 gのFluor N（登録商標）2900（PGMEに5%）を溶解もしくは分散させることによって、画像形成性層配合物を調製した。画像形成性層配合物は、電気化学的に研磨され、硫酸で陽極酸化処理され、ポリ（ビニルリン酸）で後処理されたアルミニウム基材に塗布され、乾燥被覆量は、約 $1.2 \text{ g/m}^2$ であった。

#### 【0208】

結果として得られた画像形成性層の上に、約85%以下の加水分解度を有する4 gのポリ（ビニルアルコール）、4 gのIPA、92 gの水、および0.02 gのMasurf（登録商標）FS-1520をそれぞれ含む3種の異なるトップコート配合物が塗布され、乾燥被覆量が約 $0.4 \text{ g/m}^2$ であった。使用された3種の異なるポリ（ビニルアルコール）樹脂は、Mowiol 385と、Mowiol 383と、Mowiol 480とであった。画像形成性層およびトップコート配合物の両方は、巻き線型ロッドを使用して塗布され、その後、120に設定されたRanarコンベアオープンの中で、およそ60秒間、乾燥された。

#### 【0209】

結果として得られた画像形成性要素について、発明例1に記載された5種の試験が実行された。全ての露光された要素は、その後、発明例1に記載されたように現像した。白色光への8時間の露光、および黄色光への40時間の露光で、少しでもカブリを示した印刷版はなかった（背景にシミがなかった）。べた画像を達成するために、それらは、約 $20 \text{ mJ/cm}^2$ の最小照射線エネルギーが必要であった。また、全ての版は、版の現像性およびスピードの点で著しく変化することなく、「DH」および「RH」試験の両方に合格した。

#### 【0210】

##### 比較例6

本発明例6で開示された同一の画像形成性層に、約85%超の加水分解度を有するポリ（ビニルアルコール）4 g、IPA 4 g、水92 g、およびMasurf（登録商標）FS-1520 0.02 gをそれぞれが含む別の二つのトップコート配合物を約 $0.4 \text{ g/m}^2$ の乾燥コーティング質量をもたらすように適用した。使用された二つのポリ（ビニルアルコール）樹脂はElvanol（登録商標）5105およびMowiol 488であった。この画像形成性層およびトップコート配合物の両方は、巻き線型ロッドを用いて適用され、次に約60秒間120にセットされたRanarコンベアオープンで乾燥された。結果として得られた画像形成性要素は、40時間の黄色光試験の後で全くカブリを示さなかったが、本発明例6に記載された1時間未満の白色光暴露では曇った。

#### 【0211】

##### 比較例7

画像形成性層配合物は、1.1 gのHybridur（登録商標）580ポリマー分散体、3.3 gのポリマーA（5:2:1:1の比のMEK/PGME/BLO/水に対して10%、98 mg KOH/gの酸価）、0.5 gのSartomer SR399、0.5 gのNKエステルA-DPH、0.1 gのPhosmer PE、0.15 gのIB-05、0.07 gのIRT、0.3 gの顔料A、および0.02 gのZonyl（登録商標）FSN-100、1.5 gのBLO、8 gのMEK、2 gのメタノール、および0.5 gの水を溶解または分散させることによって調製した。この配合物を、ポリ（ビニルホスホン酸）で後処理しておいた電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化されたアルミニウム基材に、約 $1.2 \text{ g/m}^2$ の乾燥コーティング質量をもたらすように適用した。結果として得られた画像形成性層に、4 gのElvanol（登録商標）5105、96 gの水、および0.02 gのMasurf（登録商標）FS-1520を含むトップコート配合物を、約 $0.4 \text{ g/m}^2$ の乾燥被覆量をもたらすように適用した。両配合物は、巻き線型ロッドを用いて適用され、次に約60秒間120にセットされたRanarコンベアオープンで乾燥された。

#### 【0212】

結果として得られた画像形成性要素を、CREO Trendsetter (登録商標) 3244xイメージセッターに配置し、830nmIRレーザーを用いて暴露した。次にこの画像形成された要素を、23 の956Developerを充填したNE34プロセッサを用いて5フィート/分(1.5m/分)の処理速度で現像した。べた画像を得るために必要な最小エネルギーは約20mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0213】

現像された印刷版を、1.5%炭酸カルシウムを含有する摩耗インク、およびVarn Litho Etch 142Wを3オンス/ガロン(23.4ml/リットル)で含有する湿し水、および3オンス/ガロン(23.4ml/リットル)のPARアルコール代替品を用いて、Miehlシート供給プレス機で試験した。薬品耐性試験を5,000刷で実施し、印刷版の画像の異なる箇所UVプレートクリーナーおよびVarn 120プレートクリーナーを適用して、10~15分後にクリーニングをせずに印刷を再開させた。90mJ/cm<sup>2</sup>の暴露の場合、画像は10刷の後に回復し、版クリーナーによる劣化は示さなかった。この作業をした日の終わりに、印刷版をAquaイメージクリーナー/プレザーバーでクリーニングし、翌朝まで印刷機に搭載したままにした。スタートアップ時に、印刷版は前の晩と同じように機能した。週末の休日あけでも同じ結果が得られた。十分に摩耗している条件で、印刷版は明確な摩耗を示さず、45,000刷後に退色が目立った(AM200)。印刷版は、版現像性および画像形成スピードは全く減少することなく、上述した5日間のDHおよびRH試験の両方をパスした。したがって、この印刷版は、実験室規模で作製されたものだが、白色光でのカブリに対する耐性を含む望ましい特性を有することを示した。

#### 【0214】

一方で、画像形成性要素の製造用にスケールアップし、以下のやり方で再試験を行った。

#### 【0215】

上述した画像形成性層の配合物(28kg)を調製して、5:2:1:1質量比のMEK/PGME/BLO/水の溶媒混合物に対して5.85w/wの溶液を得た。この配合物を、2.1cm<sup>3</sup>/ft<sup>2</sup>(22.7cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>)コーティング速度のスロットコーティング機を用いて適用し、強制空気、10秒間157の熱風炉、および10秒間104によって乾燥させた後で1.2g/m<sup>2</sup>のフィルム被覆率を得た。次に、上述したトップコート配合物(28kg)を調製して、水/イソプロピルアルコール(96:4質量比)に対して1.77w/wの溶液を得た、そして22.7cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>コーティング速度のスロットコーティング機を用いて前記乾燥した画像形成性層に適用し、20秒間110の熱風炉で乾燥させた後で0.4g/m<sup>2</sup>のフィルム被覆率を得た。

#### 【0216】

結果として得られた画像形成性要素を、CREO Trendsetter (登録商標) 3244xイメージセッターおよび830nmIRレーザーで画像形成した。次にこの画像形成された要素を、956Developerを含有するNE34プロセッサを用いて5フィート/分(1.5m/分)の速度で23で現像した。べた画像を得るために必要な最小エネルギーは約20mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0217】

結果として得られた印刷版は、現像性および画像形成スピードは全く減少することなく、上述した5日間のDHおよびRH試験の両方をパスした。しかしながら、印刷版を本発明例1に述べた試験a)にかけると、15分未満の600luxの白色光暴露でかぶった。

#### 【0218】

##### 比較例8

画像形成性層の配合物は、1.1gのHybridur (登録商標) 580ポリマー分散体、3.3gのポリマーA(5:2:1:1の比のMEK/PGME/BLO/水に対して10%、98mgKOH/gの酸価)、0.5gのSartomer SR399

、0.5 gのNKエステルA-DPH、0.1 gのPhosmer PE、0.18 gのIBPF、0.05 gのs0507、0.3 gの顔料A、および3.5 gのPGME中で0.4 gのFluorN(商標)2900(PGME中で5%)、1.2 gのBLO、5.7 gのMEK、1 gのメタノール、および0.6 gの水を溶解または分散させることによって調製した。この画像形成性層の配合物を、ポリ(ビニルホスホン酸)で後処理しておいた電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化されたアルミニウム基材に、約 $1.2 \text{ g/m}^2$ の乾燥コーティング質量をもたらすように適用した。結果として得られた画像形成性層に、4 gのMowiol 480、4 gのIPA、92 gの水、および0.02 gのMasurf(登録商標)FS-1520を含むトップコート配合物を、約 $0.4 \text{ g/m}^2$ の乾燥被覆量をもたらすように適用した。

10

#### 【0219】

結果として得られた画像形成性要素を、CREO Trendsetter(登録商標)3244xイメージセッターに配置し、830nmIRレーザーを用いて露光した。次にこの画像形成された要素を、956Developer(イーストマンコダックカンパニー)を充填したNE34プロセッサで23で現像した。画像形成性要素の画像形成スピードは遅く、べた画像を得るための最小エネルギーは約 $100 \text{ mJ/cm}^2$ であった。

#### 【0220】

##### 比較例9

画像形成性層配合物は、1.1 gのHybridur(登録商標)580ポリマー分散体、3.3 gのポリマーA(5:2:1:1の比のMEK/PGME/BLO/水に対して10%、98mg KOH/gの酸価)、0.5 gのSartomer SR399、0.5 gのNKエステルA-DPH、0.1 gのPhosmer PE、0.1 gのTriazine A、0.05 gのs0507、0.3 gの顔料A、および3.5 gのPGME中で0.4 gのFluorN(商標)2900(PGME中で5%)、1.2 gのBLO、5.7 gのMEK、1 gのメタノール、および0.6 gの水を溶解または分散させることによって調製した。この画像形成性層の配合物を、ポリ(ビニルホスホン酸)で後処理しておいた電気化学的に研磨され硫酸陽極酸化されたアルミニウム基材に、約 $1.2 \text{ g/m}^2$ の乾燥コーティング質量をもたらすように適用した。結果として得られた画像形成性層に、4 gのMowiol 480、4 gのIPA、92 gの水、および0.02 gのMasurf(登録商標)FS-1520を含むトップコート配合物を、約 $0.4 \text{ g/m}^2$ の乾燥被覆量をもたらすように適用した。

20

30

#### 【0221】

結果として得られた画像形成性要素を、CREO Trendsetter(登録商標)3244xイメージセッターに配置し、830nmIRレーザーを用いて露光した。次にこの画像形成された要素を、956Developer(イーストマンコダックカンパニー)を充填したNE34プロセッサで23で現像した。画像形成性要素の画像形成スピードは遅く、 $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の暴露では画像を全く生じなかった。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 F 7/32 (2006.01) G 0 3 F 7/00 5 0 3  
G 0 3 F 7/32

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 ユ, ジャンフェイ

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

(72)発明者 レイ, ケビン バリー

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

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開平01-287105(JP, A)  
特開平04-134456(JP, A)  
特開2000-109509(JP, A)  
特開平06-175557(JP, A)  
特開2007-108722(JP, A)  
特開2007-079153(JP, A)  
特開2006-309145(JP, A)  
特表2007-505367(JP, A)  
特表2009-538446(JP, A)  
特表2009-545005(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/004-7/06; 7/075-7/115;

7/16-7/18