

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5285071号
(P5285071)

(45) 発行日 平成25年9月11日 (2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月7日 (2013.6.7)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/039 (2006.01)

G O 3 F 7/039

G O 3 F 7/00 (2006.01)

G O 3 F 7/00 5 O 3

G O 3 F 7/40 (2006.01)

G O 3 F 7/40 5 O 1

C O 8 F 220/56 (2006.01)

C O 8 F 220/56

G O 3 F 7/32 (2006.01)

G O 3 F 7/32

請求項の数 6 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2010-519959 (P2010-519959)
 (86) (22) 出願日 平成20年8月4日 (2008.8.4)
 (65) 公表番号 特表2010-536063 (P2010-536063A)
 (43) 公表日 平成22年11月25日 (2010.11.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/009378
 (87) 国際公開番号 W02009/023103
 (87) 国際公開日 平成21年2月19日 (2009.2.19)
 審査請求日 平成23年8月1日 (2011.8.1)
 (31) 優先権主張番号 11/836,840
 (32) 優先日 平成19年8月10日 (2007.8.10)
 (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】 改善された特性を有する多層画像形成性要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

輻射線吸収化合物と親水性表面を有する基板とを含むポジ型画像形成性要素であって、
 前記基板上に順番に：

主たる高分子バインダーを含む内層組成物、及び

インク受容性外層

を有するが、

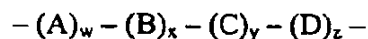
但し、熱画像形成が行われると、前記要素の露光された領域が、アルカリ現像剤によっ
 て除去可能となり、

前記主たる高分子バインダーが、少なくとも40の酸価を有し、そして下記構造(I)

10

：

【化 1】



(I)

(上記式中、

Aは、1つ又は2つ以上のN - アルコキシメチル(アルキル)アクリルアミド又はアルコキシメチル(アルキル)アクリレートから誘導された反復単位を表し、

Bは、ペンダントシアノ基を有する1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、

Cは、1つ又は2つ以上のカルボキシ基、スルホン酸基、又はホスフェート基を有する1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、

Dは、A、B、及びCによって表されるもの以外の1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、

wは3～80重量%であり、xは10～85重量%であり、yは2～80重量%であり、そしてzは10～85重量%である)

によって表されるポジ型画像形成性要素。

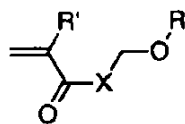
【請求項2】

前記内層組成物が、2～5分間にわたって160～220℃で加熱すると、又は800～850nmで全体的に赤外線露光を施すことによって硬化可能である、請求項1に記載の要素。

【請求項3】

前記A反復単位が、下記構造(II)：

【化2】



(II)

(上記中、Rは、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数1～6のアルケニル基、シクロアルキル基、又はフェニル基であり、R'は、水素、又は炭素原子数1～4のアルキルであり、そしてXは-O-又は-NH-である)

によって表される1種又は2種以上のエチレン系不飽和型モノマーから誘導される、請求項1又は2に記載の要素。

【請求項4】

熱画像形成が行われると、前記要素の露光された領域が、12未満のpHを有する有機溶剤含有現像剤によって除去可能となる、請求項1～3のいずれか1項に記載の画像形成性要素。

【請求項5】

2-ブトキシエタノールの80%水溶液又はジアセトンアルコールの80%水溶液中で、25℃で24時間にわたって攪拌されたとき、前記主たる高分子バインダーの溶解度が30mg/g未満である、請求項1～4のいずれか1項に記載の画像形成性要素。

【請求項6】

A) 請求項1～5のいずれか1項に記載のポジ型画像形成性要素に像様露光を施し、これにより露光された領域と非露光領域とを有する画像形成された要素を形成する工程、

B) 該露光された領域だけを除去するために、前記画像形成された要素とアルカリ現像剤とを接触させる工程、そして

C) 任意選択的に、前記画像形成され、現像された要素をベーキングする工程を含んで成る画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、種々の改善された画像形成特性及び現像後ベーキング性及び薬剤耐性を有するポジ型多層画像形成性要素に関する。本発明はまた、平版印刷版を得るためにこれらの要素を使用する方法、及びこれらの方法から得られる画像に関する。

【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発生させる。表面が水で湿潤され、そしてインクが着けられると、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。例えば、インクは中間ブランケットにまず転写され、ブランケットは、画像が再現されるべき材料の表面にインクを転写するために使用される。

10

【0003】

平版印刷版を調製するのに有用な画像形成性要素は、典型的には、基板の親水性表面上に適用された画像形成性層を含む。画像形成性層は、好適なバインダー中に分散することができる1種又は2種以上の輻射線感光性成分を含む。或いは、輻射線感光性成分はバインダー材料であってもよい。画像形成に続いて、画像形成性層の画像形成された領域又は非画像形成領域が、好適な現像剤によって除去され、下側に位置する親水性の基板表面を露出する。画像形成された領域が除去される場合には、要素はポジ型と考えられる。逆に、非画像形成領域が除去される場合には、要素はネガ型と考えられる。それぞれの事例において、残される画像形成性層領域（すなわち画像領域）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領域は、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。

20

【0004】

紫外線及び/又は可視線を用いた画像形成性要素の画像形成が、典型的には、透明領域と不透明領域とを有するマスクを通して行われる。画像形成は、透明マスク領域の下側に位置する領域内で行われるが、しかし不透明マスク領域の下側に位置する領域内では行われない。最終画像内に補正が必要となる場合には、新しいマスクを形成しなければならない。このことは、多くの時間がかかるプロセスである。加えて、マスクの寸法は、温度及び湿度の変化により僅かに変化することがある。このように、同じマスクは、異なる時に又は異なる環境で使用すると、異なる結果をもたらすことがあり、見当合わせの問題を招くおそれがある。

30

【0005】

ダイレクト・デジタル画像形成が、マスクを通した画像形成の必要性を取り除き、印刷産業分野においてますます重要になってきている。平版印刷版を調製するための画像形成性要素が、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。熱画像形成性多層要素は、例えば米国特許第6,294,311号明細書（Shimazu他）、同第6,352,812号明細書（Shimazu他）、同第6,593,055号明細書（Shimazu他）、同第6,352,811号明細書（Patel他）、同第6,358,669号明細書（Savariar-Hauck他）、及び同第6,528,228号明細書（Savariar-Hauck他）、及び米国特許出願公開第2004/0067432号明細書（Kitson他）に開示されている。

40

【0006】

米国特許第7,049,045号明細書（Kitson他）、及び同第7,144,661号明細書（Ray他）、同第7,186,482号明細書（Kitson他）、及び同第7,247,418号（Saraiya他）には、改善された印刷機薬剤耐性を有し、また印刷機連続運転時間を長くするためにベーキングすることができる多層ポジ型画像形成性要素が記載されている。

【0007】

加えて、米国特許出願第11/551,259号明細書（Patel, Saraiya, 及びTaoに

50

よって2006年10月20日付けで出願)には、改善された熱現像後ベーキング性を示すポジ型画像形成性要素が記載されている。

【0008】

機上(on-press)連続運転時間を長くするために、画像形成された多層ポジ型要素は現像後にしばしばベーキングされる。公知の画像形成性要素は優れた画像形成・印刷特性を示すものの、画像形成感度(スピード)を高め、しかも印刷機薬剤耐性を維持しながら、画像形成された要素の現像後ベーキング性を改善することが必要である。具体的には、機上連続運転時間を維持しながら、ベーキング温度及び時間を低減することが望ましい。他の特性を減退させることなしに、印刷機薬剤耐性を高めることが、さらに望ましい。

【発明の概要】

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、輻射線吸収化合物と親水性表面を有する基板とを含むポジ型画像形成性要素であって、前記基板上に順番に：

主たる高分子バインダーを含む内層組成物、及び
インク受容性外層

を有するが、

但し、熱画像形成が行われると、前記要素の露光された領域が、アルカリ現像剤によって除去可能となり、

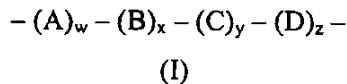
前記主たる高分子バインダーが、少なくとも40の酸価を有し、そして下記構造(I)

20

:

【0010】

【化1】



30

【0011】

(上記式中、

Aは、1つ又は2つ以上のN-アルコキシメチル(アルキル)アクリルアミド又はアルコキシメチル(アルキル)アクリレートから誘導された反復単位を表し、

Bは、ペンダントシアノ基を有する1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、

Cは、1つ又は2つ以上のカルボキシ基、スルホン酸基、又はホスフェート基を有する1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、

Dは、A、B、及びCによって表されるもの以外の1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、

40

wは3~80重量%であり、xは10~85重量%であり、yは2~80重量%であり、そしてzは10~85重量%である)

によって表されるポジ型画像形成性要素を提供する。

【0012】

別の態様では、本発明は、

A) 本発明のポジ型画像形成性要素に像様露光を施し、これにより露光された領域と非露光領域とを有する画像形成された要素を形成する工程、

B) 露光された領域だけを除去するために、画像形成された要素とアルカリ現像剤とを接触させる工程、そして

C) 任意選択的に、前記画像形成され、現像された要素を下記のようにベーキングす

50

る工程

を含む、画像形成方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の多層画像形成性要素は、現像後ベーク性（又は硬化性）の改善を示す一方、高速のデジタル・スピード及び改善された印刷機室薬剤耐性をも有することが判っている。具体的には、画像形成され、現像された要素が通常の温度よりも低い温度及び通常の時間よりも短い時間でベークされても、良好な機上連続運転時間が可能である。

【0014】

本発明の方法は、親水性アルミニウム含有基板を有する平版印刷版を提供するために特に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

定義

文脈が特に示すのでない限り、本明細書中に使用する「画像形成性要素」及び「印刷版前駆体」という用語は、本発明の態様を意味するものとする。

【0016】

加えて、文脈が特に示すのでない限り、本明細書中に記載された種々の成分、例えば、内層内に使用される「主たる高分子バインダー」及び「二次高分子バインダー」、「輻射線吸収化合物」、並びに同様の用語はまた、このような成分の混合物も意味する。従って、単数を表す冠詞の使用は、単一の成分だけを必ずしも意味するものではない。

【0017】

特に断りのない限り、パーセンテージは乾燥重量パーセンテージである。

【0018】

「酸価」（又は酸性度指数）は、既知の方法を用いて $\text{mg KOH} / \text{g}$ として測定される。

【0019】

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、本明細書中のあらゆる定義が支配的なものと見なされるべきである。

【0020】

特に示されない限り、「ポリマー」という用語は、オリゴマーを含む高分子量及び低分子量ポリマーを意味し、ホモポリマー及びコポリマーを含む。

【0021】

「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。すなわちこれらは、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。

【0022】

「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。このような主鎖の例は、1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーの重合から得られた「全炭素」主鎖である。しかしながら、他の主鎖がヘテロ原子を含むこともでき、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。

【0023】

用途

多層画像形成性要素は多くの方法で使用することができる。好ましい用途は、後でより詳しく説明するような平版印刷版の前駆体としての使用である。しかし、これが本発明のただ1つの用途であるわけではない。例えば、画像形成性要素は、フォトマスク・リソグラフィ及びインプリント・リソグラフィにおいて使用することもでき、また化学増幅されたレジスト、プリント基板、並びにマイクロ電子デバイス及びマイクロ光学デバイスを形

10

20

30

40

50

成するために使用することもできる。

【 0 0 2 4 】

画像形成性要素

一般に、本発明の画像形成性要素は、基板と、内層（「下層」としても知られる）と、内層上に配置された外層（「トップ層」としても知られる）とを含む。熱画像形成前には、外層はアルカリ現像剤によって除去することはできないが、しかし熱画像形成後には、外層の画像形成された（露光された）領域は、下記のようにアルカリ現像剤によって除去することができる。内層もアルカリ現像剤によって除去することができる。輻射線吸収化合物、一般には赤外線吸収化合物（下に規定する）が画像形成性要素内に存在する。典型的にはこの化合物は、専ら内層内に存在するが、しかし任意選択的に内層と外層との間の分離層内に存在することもできる。

10

【 0 0 2 5 】

画像形成性要素は、内層組成物を好適な基板上に好適に適用することにより形成される。この基板は、未処理又は未塗布の支持体であることが可能であるが、しかし通常は、内層組成物の適用前に下記のような種々の方法で処理又は塗布される。基板は一般に、親水性表面、又は少なくとも外層組成物よりも親水性の表面を有している。基板は、画像形成性要素、例えば平版印刷版を調製するために、従来より使用されている任意の材料から構成され得る支持体を含む。基板は通常、シート、フィルム、又はフォイルの形態を成しており、そして強固であり、安定であり、そして可撓性であり、また使用条件下の寸法変化に対して抵抗性を有する。典型的には、支持体は、高分子フィルム（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、及びポリスチレンフィルム）、ガラス、セラミック、金属シート又はフォイル、又は硬紙（樹脂塗布紙及び金属化紙）、又はこれらの材料のうちのいずれかのラミネーション（例えばポリエステルフィルム上へのアルミニウムフォイルのラミネーション）を含むいかなる自立型材料であってもよい。金属支持体は、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フォイルを含む。

20

【 0 0 2 6 】

高分子フィルム支持体の一方又は両方の表面を、親水性を高めるために「下塗り」層で改質することができ、或いは、平坦性を高めるために、紙支持体を同様に塗布することができる。下塗り層材料の一例としては、アルコキシシラン、アミノ - プロピルトリエトキシシラン、グリシジオキシプロピル - トリエトキシシラン、及びエポキシ官能性ポリマー、並びに、ハロゲン化銀写真フィルム内に使用されるコンベンショナルな親水性下塗り材料（例えばゼラチン、及びその他の自然発生型及び合成型の親水性コロイド、並びに塩化ビニリデンコポリマーを含むビニルポリマー）が挙げられる。

30

【 0 0 2 7 】

好ましい基板は、物理的グレイニング、電気化学的グレイニング、化学的グレイニング、及び陽極酸化を含む、当業者に知られた技術によって処理することができるアルミニウム支持体から構成される。好ましくは、アルミニウム・シートには、電気化学的グレイニングを施しておき、そしてこれを硫酸又はリン酸で陽極酸化させる。

【 0 0 2 8 】

例えばケイ酸塩、デキストリン、フッ化カルシウムジルコニウム、ヘキサフルオロケイ酸、ハロゲン化アルカリ（例えばフッ化ナトリウム）を含有するアルカリリン酸溶液、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アルミニウム支持体を処理することにより、中間層を形成することができる。好ましくは、グレイニング及び陽極酸化が施されたアルミニウム支持体は、表面親水性を改善するために周知の手順を用いて P V P A で処理される。

40

【 0 0 2 9 】

基板の厚さは多様であることが可能であるが、しかし、印刷から生じる摩耗に耐えるのに十分な厚さを有し、しかも印刷版の周りに巻き付けるのに十分に薄くあるべきである。好ましい態様は、厚さ 1 0 0 μ m ~ 6 0 0 μ m の処理されたアルミニウムフォイルを含む

50

。

【 0 0 3 0 】

基板の裏側（非画像形成側）には、画像形成性要素の取り扱い及び「感触」を改善するために、静電防止剤及び／又はスリップ層又は艶消し層を被覆することができる。

【 0 0 3 1 】

基板は、種々の層組成物が適用された円筒形表面であってもよく、ひいては印刷機の一部部分であってもよい。このような画像形成された胴（cylinder）の使用は、例えば米国特許第 5, 7 1 3, 2 8 7 号明細書（Gelbart）に記載されている。

【 0 0 3 2 】

内層

内層は、外層と基板との間に配置されており、そして典型的には上記基板上に直接的に配置されている。内層は、下でより詳細に規定する 1 種又は 2 種の主たる高分子バインダーを含む組成物を含む。追加の「二次」高分子バインダー（下記）は任意選択であり、これらが有用な場合がある。特定の主たる高分子バインダーを使用することにより、ベーキング性、及び本発明の結果として生じる画像形成性要素の薬剤耐性が改善される。

【 0 0 3 3 】

主たる高分子バインダーの酸価は少なくとも 4 0、典型的には少なくとも 5 0、そして最大 3 0 0、より典型的には 5 0 ~ 1 5 0 である。所望の酸価は、C 反復単位に関して下で説明するように、通常はペンダント基として、高分子主鎖に沿った種々の酸性基を含むことにより提供される。

【 0 0 3 4 】

内層組成物は、2 ~ 5 分間にわたって 1 6 0 ~ 2 2 0 ° で加熱されると、又は 8 0 0 ~ 8 5 0 n m で全体的に赤外線露光を施すことによって、「硬化可能」とであると定義することもできる。「硬化可能」という用語によって、我々は、主要を含む内層組成物が、2 ~ 5 分間にわたって 1 6 0 ~ 2 2 0 ° で加熱されると、又は 8 0 0 ~ 8 5 0 n m で全体的に赤外線露光を施すことによって、硬化可能であることを意味する。このような硬化された内層組成物は次いで、最大 1 0 分間にわたって周囲温度で、PS Plate Image Remover, PE-3S (Kodak Polychrome Graphics-Japan、供給元：Dainippon Ink & Chemicals, Inv.) と接触させたときに損傷又は除去されることはない。

【 0 0 3 5 】

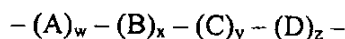
加えて、2 - ブトキシエタノールの 8 0 % 水溶液又はジアセトンアルコール（又は 4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン）の 8 0 % 水溶液中で、2 5 ° で 2 4 時間にわたって攪拌されたとき、主たる高分子バインダーの溶解度は 3 0 m g / g 未満である。

【 0 0 3 6 】

高分子バインダーは、下記構造（I）によって表すことができる。

【 0 0 3 7 】

【 化 2 】



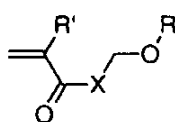
(I)

【 0 0 3 8 】

上記式中、A は、1 つ又は 2 つ以上の N - アルコキシメチル（アルキル）アクリルアミド又はアルコキシメチル（アルキル）アクリレートから誘導された反復単位を表す。有用な A 反復単位は、下記構造（II）によって表される 1 種又は 2 種以上のエチレン系不飽和型モノマーから誘導することができる。

【 0 0 3 9 】

【化 3】



(II)

【 0 0 4 0 】

10

上記中、Rは、炭素原子数1～8の置換型又は無置換型の分枝状又は直鎖状アルキル基（例えばメチル、メトキシメチル、エチル、イソ・プロピル、n・ブチル、n・ヘキシル、ベンジル、及びn・オクチル基）、炭素原子数1～6の置換型又は無置換型の分枝状又は直鎖状アルケニル基（例えばアリル、ビニル、及び1,2-ヘキセニル基）、炭素環内の炭素原子数5又は6の、置換型又は無置換型シクロアルキル基（例えばシクロヘキシル、p・メチルシクロヘキシル、及びm・クロロシクロヘキシル基）、又は置換型又は無置換型フェニル基（例えばフェニル、p・メトキシフェニル、p・エチルフェニル、及び2・クロロフェニル）である。例えばRは、炭素原子数1～4の置換型又は無置換型アルキル基、置換型又は無置換型シクロヘキシル基、又は置換型又は無置換型フェニル基であり得る。

20

【 0 0 4 1 】

R'は、水素、又は炭素原子数1～4の置換型又は無置換型の直鎖状又は分枝状アルキル基（例えばメチル、メトキシ、エチル、イソ・プロピル、t・ブチル、及びn・ブチル）である。典型的には、R'は水素又はメチルである。

【 0 0 4 2 】

Xは-O-又は-NH-である。

【 0 0 4 3 】

例えば、A反復単位は、N・メトキシメチルメタクリルアミド、N・イソ・プロポキシメチルメタクリルアミド、N・n・ブトキシメチルメタクリルアミド、N・エトキシメチルアクリルアミド、N・メトキシメチルアクリルアミド、イソ・プロポキシメチルメタクリレート、N・シクロヘキソキシメチルメタクリルアミド、及びフェノキシメチルメタクリレートのうちの1種又は2種以上から誘導することができる。

30

【 0 0 4 4 】

Bは、ペンダントシアノ基を有する1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表す。例えば、これらは1種又は2種以上の（メタ）アクリロニトリル、シアノスチレン、及びシアノアクリレートから誘導される。

【 0 0 4 5 】

C反復単位は、一例としては（メタ）アクリル酸、カルボキシスチレン、N・カルボキシフェニル（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリロイルアルキルホスフェートを含む、1つ又は2つ以上のカルボキシ、スルホン酸、又はホスフェート基を有する1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導される。

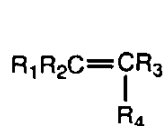
40

【 0 0 4 6 】

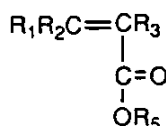
Dは、A、B、及びCによって表されるもの以外の1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、そして、下記構造（D1）～（D5）によって表される1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから選択することができる。

【 0 0 4 7 】

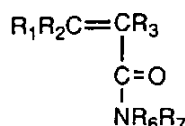
【化 4】



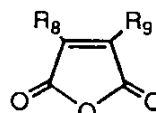
(D1)



(D2)



(D3)



(D4)



(D5)

10

【 0 0 4 8 】

上記式中、 R_1 及び R_2 は独立して、水素又は置換型又は無置換型の分枝状又は直鎖状アルキル、置換型又は無置換型アルケニル、置換型又は無置換型フェニル、ハロ、アルコキシ、アシル、又はアシルオキシ基であり、又は R_1 及び R_2 は一緒になって、これらが結合されている炭素原子と一緒に置換型又は無置換型環を形成することができる。これらの基上の任意の置換基は、当業者には容易に明らかである。典型的には、 R_1 及び R_2 は独立して、水素、又は炭素原子数 1 ~ 4 の置換型又は無置換型アルキル基である（例えばメチル又はエチル基）。

20

【 0 0 4 9 】

R_3 及び R_4 は独立して、水素又は置換型又は無置換型アルキル、置換型又は無置換型フェニル、又はハロ基である。典型的には、 R_3 及び R_4 は独立して、炭素原子数 1 ~ 6 の置換型又は無置換型アルキル基、置換型又は無置換型フェニル、基及びクロロ基である。

【 0 0 5 0 】

R_5 は、置換型又は無置換型アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はフェニル基である。典型的には、 R_5 はメチル、エチル、又はベンジル基である。

30

【 0 0 5 1 】

$R_6 \sim R_9$ は独立して、水素又は置換型又は無置換型アルキル、アルケニル、アルコキシ、又はフェニル基、ハロ、アシル、又はアシルオキシ基である。典型的には、 $R_6 \sim R_9$ は独立して、水素、メチル、又はエチル基である。

【 0 0 5 2 】

R_{10} は、水素又は置換型又は無置換型アルキル又はフェニル基、又はヒドロキシ基である。典型的には、 R_{10} は置換型又は無置換型フェニル基である。

【 0 0 5 3 】

上に定義したこれらの基の全てに対する任意選択の置換基は、当業者には容易に明らかである。

40

【 0 0 5 4 】

このように、D 反復単位を誘導元となり得るモノマーのクラスは、スチレン、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-フェニルマレイミド、イソ-プロピル(メタ)アクリルアミド、及び無水マレイン酸を含むことができる。他の可能性は当業者には容易に明らかである。

【 0 0 5 5 】

構造 (I) において、w は 3 ~ 80 重量% (典型的には 10 ~ 5 重量%) であり、x は 10 ~ 85 重量% (典型的には 20 ~ 70 重量%) であり、y は 2 ~ 80 重量% (典型的には 5 ~ 50 重量%) であり、そして z は 10 ~ 85 重量% (典型的には 20 ~ 70 重量%) であり、

50

%) である。

【 0 0 5 6 】

いくつかの態様の場合、主たる高分子バインダーが：

N - メトキシメチルメタクリルアミド、N - イソ - プロポキシメチルメタクリルアミド、N - n - ブトキシメチルメタクリルアミド、N - エトキシメチルアクリルアミド、N - メトキシメチルアクリルアミド、イソ - プロポキシメチルメタクリレート、N - シクロヘキソキシメチルメタクリルアミド、及びフェノキシメチルメタクリレートのうちの 1 種又は 2 種以上、

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、p - シアノスチレン、及びエチル - 2 - シアノアクリレートのうちの 1 種又は 2 種以上、

アクリル酸、メタクリル酸、p - カルボキシスチレン、p - カルボキシフェニルメタクリルアミド、及び(メタ)アクリロイルエチルホスフェートのうちの 1 種又は 2 種以上、並びに

スチレン、N - フェニルマレイミド、メタクリルアミド、及びメチルメタクリレートのうちの 1 種又は 2 種以上、

から誘導された反復単位を含む。

【 0 0 5 7 】

内層組成物中に一般に存在する主たる高分子バインダーの量は、乾燥内層組成物の総重量を基準として 40 ~ 98 重量%、典型的な 60 ~ 95 重量%の被覆率である。主たる高分子バインダーは典型的には、内層内の総高分子バインダーの少なくとも 40 重量%、典型的には 60 ~ 100 重量%を占める。

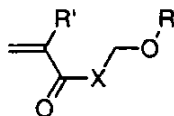
【 0 0 5 8 】

他の態様の場合、主たる高分子バインダーは：

10 ~ 55 重量%の量で、下記構造 (II)：

【 0 0 5 9 】

【化 5】



(II)

【 0 0 6 0 】

(上記中、Rは、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルケニル基、又はフェニル基であり、R'は、水素、又は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキルであり、そしてXは - O - 又は - NH - である)

によって表される 1 種又は 2 種以上のエチレン系不飽和型モノマーから誘導された反復単位を含み、

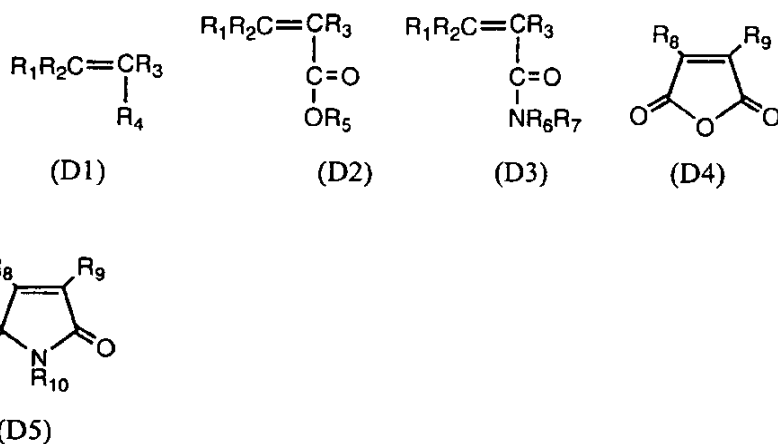
20 ~ 70 重量%の量で、1 種又は 2 種以上の、(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン、及びシアノアクリレートから誘導された反復単位を含み、

5 ~ 50 重量%の量で、1 種又は 2 種以上の、(メタ)アクリル酸、カルボキシスチレン、カルボキシフェニル(メタ)アクリルアミド、及び(メタ)アクリロイルアルキルホスフェートから誘導された反復単位を含み、

20 ~ 70 重量%の量で、下記構造 (D1) ~ (D5)：

【 0 0 6 1 】

【化 6】



10

【 0 0 6 2 】

(上記式中、

R_1 及び R_2 は独立して、水素又はアルキル、アルケニル、フェニル、ハロ、アルコキシ、アシル、又はアシルオキシ基であり、又は R_1 及び R_2 は一緒になって、これらが結合された炭素原子と環を形成することができ、

20

R_3 及び R_4 は独立して、水素又はアルキル、フェニル、又はハロ基であり、

R_5 は、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はフェニル基であり、

$R_6 \sim R_9$ は独立して、水素又はアルキル、アルケニル、フェニル、ハロ、アルコキシ、アシル、又はアシルオキシ基であり、そして、

R_{10} は、水素又はアルキル、フェニル、又はヒドロキシ基である)

によって表される 1 種又は 2 種以上の、エチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導される反復単位を含み、

主たる高分子バインダーが、60 ~ 95 重量 % の量で存在し、

輻射線吸収化合物が、内層の総乾燥重量を基準として 2 ~ 25 重量 % の量で内層組成物中にだけ存在する赤外線吸収化合物であり、そして

30

主たる高分子バインダーが、内層組成物中の全ての高分子バインダーの 60 ~ 100 重量 % を占めている。

【 0 0 6 3 】

上記主たる高分子バインダーの他に、内層組成物は、1 種又は 2 種以上の二次高分子バインダーを含んでいてもよい。これらの二次高分子バインダーは、多層画像形成性要素の内層内に使用するものとして当業者に概ね知られている。例えば、有用な二次高分子バインダーは、米国特許第 6,294,311 号、同第 6,352,812 号、同第 6,593,055 号、同第 6,352,811 号、同第 6,358,669 号、同第 6,528,228 号、同第 7,049,045 号、同第 7,186,482 号、同第 7,144,661 号、同第 7,247,418 号の各明細書、及び米国特許出願公開第 2004/0067432 号明細書 (これら全ては高分子バインダーに関して参考のために上に挙げられている) に記載された画像形成性要素の内層内に使用するように記載された高分子バインダーを含む。内層組成物中のこのような二次高分子バインダーの量は、60 重量 % 以下であり、典型的には内層内の総高分子バインダーの 40 重量 % 以下である。

40

【 0 0 6 4 】

内層組成物は一般に、600 ~ 1400 nm、そして好ましくは、700 ~ 1200 nm の輻射線を吸収し、300 ~ 600 nm で最小吸収を示す輻射線吸収化合物 (好ましくは、赤外線吸収化合物) を専ら含む。この化合物 (「光熱変換材料」又は「熱変換体」として知られることがある) は輻射線を吸収し、そしてこれを熱に変換する。この化合物は

50

色素又は顔料であってよい。有用な顔料の例は、ProJet 900、ProJet 860、及びProJet 830（全てZeneca Corporationから入手可能）である。輻射線吸収化合物は高温体で画像形成するのに必要というわけではないが、輻射線吸収化合物を含有する画像形成性要素を、高温体、例えばサーマルヘッド又はサーマルヘッド・アレイで画像形成することもできる。

【 0 0 6 5 】

有用な I R 吸収化合物はまたカーボンブラックを含み、これらのカーボンブラックは、当業者によく知られているような、可溶化基で表面官能化されたカーボンブラックを含む。親水性の非イオン性ポリマーにグラフトされたカーボンブラック、例えばFX-GE-003（Nippon Shokubai製）、又はアニオン基で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。

【 0 0 6 6 】

不溶性材料による現像剤のスラッジ形成を防止するために、I R 色素（特にアルカリ現像剤中に可溶性の色素）が好ましい。好適な I R 色素の一例としては、アゾ色素、スクアリウム色素、クロコネート色素、トリアリールアミン色素、チアゾリウム色素、インドリウム色素、オキソノール色素、オキサキゾリウム色素、シアニン色素、メロシアニン色素、フタロシアニン色素、インドシアニン色素、インドアニリン色素、メロスチリル色素、インドトリカルボシアニン色素、オキサトリカルボシアニン色素、チオシアニン色素、チアトリカルボシアニン色素、メロシアニン色素、クリプトシアニン色素、ナフトロシアニン色素、ポリアニリン色素、ポリピロール色素、ポリチオフェン色素、カルコゲノピリロアリーリデン及びピ(カルコゲノピリロ)ポリメチン色素、オキシインドリジン色素、ピリリウム色素、ピラゾリンアゾ色素、オキサジン色素、ナフトキノン色素、アントラキノ色素、キノンイミン色素、メチン色素、アリールメチン色素、スクアリン色素、オキサゾール色素、クロコニン色素、ポルフィリン色素、及び前記色素クラスの任意の置換形態又はイオン形態が挙げられる。好適な色素はまた、米国特許第 6, 294, 311 号明細書（Shimazu他）、同第 6, 309, 792 号明細書（Hauck他）、同第 6, 569, 603 号明細書（Furukawa）、同第 6, 264, 920 号明細書（Achilefu他）、同第 6, 153, 356 号明細書（Urano他）、同第 6, 787, 281 号明細書（Tao他）、及び同第 5, 208, 135 号明細書（Patel他）、及び欧州特許出願公開第 1, 182, 033 号明細書（Fujimaki他）を含む数多くの刊行物、及びこれらに引用された参考文献にも記載されている。

【 0 0 6 7 】

有用な I R 吸収化合物の例は、ADS-830A及びADS-1064（カナダ国ケベック州Baie D'Urf e在、American Dye Source）、EC2117（独国Wolfen在、FEW）、Cyasorb（登録商標）IR 99及びCyasorb（登録商標）IR 165（フロリダ州Lakeland在、GPTGlendale Inc.）、及び下記例に使用された I R 吸収色素 A を含む。

【 0 0 6 8 】

近赤外線吸収シアニン色素も有用であり、そして例えば米国特許第 6, 309, 792 号明細書（上記）、同第 6, 264, 920 号明細書（上記）、同第 6, 153, 356 号明細書（上記）、同第 6, 787, 281 号明細書（上記）、同第 5, 496, 903 号明細書（Watanate他）に記載されている。好適な色素は、コンベンショナルな方法及び出発材料を用いて形成することができ、或いは、American Dye Source（カナダ国）及びFEW Chemicals（独国）を含む種々の商業的供給元から得ることができる。近赤外線ダイオード・レーザービームのための他の有用な色素が、例えば米国特許第 4, 973, 572 号明細書（DeBoer）に記載されている。

【 0 0 6 9 】

低分子量 I R 吸収色素に加えて、ポリマーに結合された I R 色素部分を使用することもできる。さらに、I R 色素カチオンを使用することができ、すなわち、このカチオンは、カルボキシ、スルホ、ホスホル、又はホスホノ基を側鎖内に含むポリマーとイオン相互作用

用する色素塩の I R 吸収部分である。

【 0 0 7 0 】

輻射線吸収化合物は、内層総乾燥重量を基準として、一般に 2 % ~ 5 0 % の量で、そして好ましくは 5 ~ 2 5 % の量で存在することができる。所与の I R 吸収化合物の具体的な所要量は、当業者によって容易に決定することができる。

【 0 0 7 1 】

内層は、他の成分、例えば界面活性剤、分散助剤、保湿剤、殺生物剤、粘度形成剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、抗酸化剤、着色剤、及びその他のポリマー、例えばノボラック、レゾール、又は米国特許第 7 , 0 4 9 , 0 4 5 号明細書 (上記) に記載されているような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を含むことができる。

10

【 0 0 7 2 】

内層の乾燥塗膜被覆率は一般に、 0 . 5 ~ 3 . 5 g / m²、そして典型的には 1 ~ 2 . 5 g / m²である。

【 0 0 7 3 】

外層

外層は内層の上に配置されており、そしてたいていの態様の場合、内層と外層との間には中間層はない。外層は、熱曝露されると現像剤中に可溶性又は分散性になる。外層は典型的には、ポリマーバインダーとして知られる 1 種又は 2 種以上のインク受容性高分子材料、溶解抑制剤、又は着色剤を含む。或いは、又は加えて、ポリマーバインダーは極性基を含み、そしてバインダー及び溶解抑制剤の両方として作用する。

20

【 0 0 7 4 】

従来技術の多層熱画像形成性要素の外層内に従来使用されているのであれば、画像形成性要素内にいずれのポリマーバインダーも採用することができる。例えば、バインダー材料は、同第 6 , 3 5 8 , 6 6 9 号明細書 (Savariar-Hauck 他)、同第 6 , 5 5 5 , 2 9 1 号明細書 (Hauck)、同第 6 , 3 5 2 , 8 1 2 号明細書 (Shimazu 他)、同第 6 , 3 5 2 , 8 1 1 号明細書 (Patel 他)、同第 6 , 2 9 4 , 3 1 1 号明細書 (Shimazu 他)、同第 6 , 8 9 3 , 7 8 3 号明細書 (Kitson 他)、同第 6 , 6 4 5 , 6 8 9 号明細書 (Jarek)、米国特許出願公開第 2 0 0 3 / 0 1 0 8 8 1 7 号明細書 (Patel 他)、及び同第 2 0 0 3 / 0 1 6 2 , 1 2 6 号明細書 (Kitson 他)、及び国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 8 9 3 4 号パンフレット (Kitson 他) に記載されているもののうちの 1 種又は 2 種以上であってよい。

30

【 0 0 7 5 】

一般に、外層内のポリマーバインダーは、多数のフェノールヒドロキシル基を有する、非感光性、水不溶性、水性アルカリ現像剤可溶性の皮膜形成フェノール樹脂である。フェノール樹脂は、ポリマー主鎖上又はペンダント基上に多数のフェノールヒドロキシル基を有している。ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ペンダント・フェノール基を含有するアクリル樹脂、及びポリビニルフェノール樹脂が好ましいフェノール樹脂である。

【 0 0 7 6 】

ノボラック樹脂は商業的に入手可能であり、そして当業者によく知られている。ノボラック樹脂は典型的には、フェノール、例えばフェノール、m - クレゾール、o - クレゾール、p - クレゾールなどと、アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなど、又はケトン、例えばアセトンとを酸触媒の存在において縮合反応させることにより調製される。重量平均分子量は典型的には、1 , 0 0 0 ~ 1 5 , 0 0 0 である。典型的なノボラック樹脂は例えば、フェノール - ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール - ホルムアルデヒド樹脂、フェノール - クレゾール - ホルムアルデヒド樹脂、p - t - ブチルフェノール - ホルムアルデヒド樹脂、及びピロガロール - アセトン樹脂を含む。有用なノボラック樹脂は、m - クレゾール、m - クレゾール及び p - クレゾールの混合物、又はフェノールとホルムアルデヒドとを、当業者によく知られた条件を用いて反応させることにより調製される。

40

【 0 0 7 7 】

50

溶剤可溶性ノボラック樹脂は、外層を形成するために塗布することができる塗布用溶液を形成するのに十分に、塗布用溶剤中に可溶性である樹脂である。いくつかの事例において、一般的な塗布用溶剤、例えばアセトン、テトラヒドロフラン、及び1-メトキシプロパン-2-オール中のその溶解度を維持する最高の重量平均分子量を有するノボラック樹脂を使用することが好ましい場合がある。例えばm-クレゾールだけを含むノボラック樹脂（すなわち、少なくとも97モル%のm-クレゾールを含有する樹脂）、及び重量平均分子量が少なくとも10,000、典型的には少なくとも25,000の、10モル%までのp-クレゾールを有するm-クレゾール/p-クレゾールノボラック樹脂を含む、ノボラック樹脂を含む外層が好ましい。重量平均分子量が8,000から25,000までの、少なくとも10モル%のp-クレゾールを有するm-クレゾール/p-クレゾールノボラック樹脂を含む外層を使用することもできる。いくつかの事例では、溶剤濃縮によって調製されるノボラック樹脂が望ましいことがある。これらの樹脂を含む外層が、例えば米国特許第6,858,359号明細書（Kitson他）に開示されている。

【0078】

他の有用なポリ（ビニルフェノール）樹脂は、1種又は2種以上のヒドロキシフェニル含有モノマー、例えばヒドロキシスチレン及びヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートのポリマーを含むポリ（ビニルフェノール）である。ヒドロキシ基を含有しない他のモノマーを、ヒドロキシ含有モノマーと共重合することができる。これらの樹脂は、周知の反応条件を用いて、ラジカル開始剤又はカチオン性重合開始剤の存在において、モノマーのうちの1種又は2種以上を重合することにより調製することができる。これらのポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は、1000～200,000 g/molであり、より好ましくは1,500～50,000 g/molである。

【0079】

有用なヒドロキシ含有ポリマーの例は、ALNOVOL SPN452、SPN400、HPN100（Clariant GmbH）、DURITE PD443、SD423A、SD126A（Borden Chemical, Inc.）、BAKELITE 6866LB02、AG、6866LB03（Bakelite AG）、KR 400/8（Koyo Chemicals Inc.）、HRJ 1085、及び2606（Schenectady International, Inc.）、及びLyncur CMM（Siber Hegner）を含み、これら全ては米国特許出願公開第2005/0037280号（上記）に記載されている。特に有用なポリマーは、下記例に関して記載されたPD-140Aである。

【0080】

外層は、上記フェノール樹脂に加えて、又はこの樹脂の代わりに、皮膜形成バインダー材料として非フェノール高分子材料を含むこともできる。このような非フェノール高分子材料は、無水マレイン酸と1種又は2種以上のスチレンモノマー（すなわち、スチレン、及びベンゼン環上に種々の置換基を有するスチレン誘導体）とから形成されたポリマー、メチルメタクリレートと1種又は2種以上のカルボキシ含有モノマーとから形成されたポリマー、及びこれらの混合物を含む。これらのポリマーは、上記モノマーから誘導された反復単位、並びに、追加の、しかし任意のモノマー〔例えば（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、及び（メタ）アクリルアミド〕から誘導された反復単位を含むことができる。他のヒドロキシ含有高分子バインダーはまた、米国特許第7,163,777号明細書（Ray他）に記載された易熱性部分を含む。

【0081】

無水マレイン酸から誘導されたポリマーは一般に、無水マレイン酸から誘導された1～50モル%の反復単位と、その残余の、スチレンモノマーと任意選択的な追加の重合性モノマーとから誘導された反復単位とを含む。

【0082】

メチルメタクリレートとカルボキシ含有モノマーとから形成されたポリマーは一般に、メチルメタクリレートから誘導された80～98モル%の反復単位を含む。カルボキシ含有反復単位は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、及び当業者に知られている同様のモノマーから誘導することができる。カルボキシ含有ポリマーが米国特許第7,169,518号明細書に記載されている。

【0083】

外層は、米国特許第7, 160, 653号明細書(Huang他)に記載されているような、エポキシ当量130~1000(好ましくは140~750)を提供するのに十分なペンダント・エポキシ基を有する1種又は2種以上のポリマーバインダーを含むこともできる。縮合ポリマー、アクリル樹脂、及びウレタン樹脂を含む、必要なペンダント・エポキシ基を含有する任意の皮膜形成ポリマーを使用することができる。ペンダント・エポキシ基は、ポリマーを形成するために使用される重合性モノマー又は反応性成分の一部であってもよく、或いは、ペンダント・エポキシ基は既知の手順を用いて重合後に添加することもできる。好ましくは、外層は、少なくとも1つのモノマーがペンダント・エポキシ基を含む、1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された1種又は2種以上のアクリル樹脂を含むことができる。

10

【0084】

このタイプの特に有用なポリマーは、カルボン酸エステル基を介してポリマー主鎖に結合されたペンダント・エポキシ基、例えば置換型又は無置換型の-C(O)O-アルキレン、-C(O)O-アルキレン-フェニレン-、又は-C(O)O-フェニレン基を有し、アルキレンの炭素原子数は1~4である。これらのポリマーバインダーを形成するために有用なペンダント・エポキシ基を有する好ましいエチレン系不飽和型重合性モノマーは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート、及び3, 4-エポキシシクロヘキシルアクリレートを含む。

20

【0085】

エポキシ含有ポリマーは、ペンダント・エポキシ基を有さない1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマー、例えば(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルケトン、オレフィン、不飽和型イミド(例えばマレイミド)、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、(メタ)アクリロニトリル、及びスチレンモノマーから誘導された反復単位を含むこともできる。例えば、メタクリルアミド、アクリロニトリル、マレイミド、ビニルアセテート、又はN-ビニルピロリドンとの組み合わせにおいて、スチレンモノマーを使用することもできる。

【0086】

外層のためのさらに別の有用な高分子バインダーは、米国特許第7, 163, 770号明細書(Saraiya他)に記載されているように、ポリマー主鎖と、ポリマー主鎖に結合されたペンダント・スルホンアミド基、例えばペンダント-X-C(=T)-NR-S(=O)₂-基とを有するバインダーを含み、式中Xはオキシ又はアミドであり、Tは酸素又は硫黄であり、そしてRは水素、ハロ、又は炭素原子数1~6のアルキル基である。

30

【0087】

外層内の高分子バインダーは、4-ヒドロキシスチレンから誘導された反復単位を含む分枝状ヒドロキシスチレン・ポリマーであってもよく、これらの反復単位はさらに、ヒドロキシ基に対してオルトに位置する反復4-ヒドロキシスチレン単位で置換されている。

【0088】

1種又は2種以上のポリマーバインダーは、少なくとも60重量%、好ましくは65~99.5重量%の量で外層内に存在する。

40

【0089】

外層は一般にそして任意選択的に、バインダーのための溶解抑制成分として機能する溶解抑制剤を含む。溶解抑制剤は一般に、例えばバインダーのヒドロキシル基との、水素結合のための受容体部位として作用すると考えられる極性官能基を有する。現像剤中に可溶性の溶解抑制剤が最も好適である。或いは又は加えて、ポリマーバインダーは、溶解抑制剤として機能する溶解抑制極性基を含んでよい。有用な溶解抑制剤化合物は例えば、米国特許第5, 705, 308号明細書(West他)、同第6, 060, 222号明細書(West他)、及び同第6, 130, 026号明細書(Bennett他)に記載されている。

【0090】

50

溶解抑制剤として有用な正電荷（すなわち四級化）窒素原子を含有する化合物は、例えばテトラアルキルアンモニウム化合物、キノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ピリジニウム化合物、及びイミダゾリウム化合物を含む。代表的なテトラアルキルアンモニウム溶解抑制剤化合物は、臭化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、及び塩化トリメチルアルキルアンモニウム、及び臭化トリメチルアルキルアンモニウム、例えば臭化トリメチルオクチルアンモニウム、及び塩化トリメチルデシルアンモニウムを含む。代表的なキノリニウム溶解抑制剤化合物は、1 - エチル - 2 - メチルキノリニウムヨージド、1 - エチル - 4 - メチルキノリニウムヨージド、及びキノリニウム部分、例えばキノルジン・ブルーを含むシアニン色素を含む。代表的なベンゾチアゾリウム化合物は、3 - エチル - 2 (3 H) - ベンゾチアゾリリデン - 2 - メチル - 1 - (プロペニル) ベンゾチアゾリウム・カチオン性色素、及び3 - エチル - 2 - メチルベンゾチアゾリウムヨージドを含む。

【0091】

溶解抑制剤化合物としてジアゾニウム塩が有用であり、このジアゾニウム塩は例えば置換型及び無置換型のジフェニルアミンジアゾニウム塩、例えばメトキシ置換型ジフェニルアミンジアゾニウムヘキサフルオロボレートを含む。溶解抑制剤化合物として有用な代表的なスルホン酸エステルは、エチルベンゼンスルホネート、n - ヘキシルベンゼンスルホネート、エチルp - トルエンスルホネート、t - ブチルp - トルエンスルホネート、及びフェニルp - トルエンスルホネートを含む。代表的なリン酸エステルは、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、及びトリクレシルホスフェートを含む。有用なスルホン

【0092】

溶解抑制剤化合物として有用なケト含有化合物は、例えば、アルデヒド、ケトン、特に芳香族ケトン、及びカルボン酸エステルを含む。代表的な芳香族ケトンは、キサントン、フラバノン、フラボン、2, 3 - ジフェニル - 1 - インデノン、1' - (2' - アセトナフトニル) ベンゾエート、2, 6 - ジフェニル - 4 H - ピラン - 4 - オン、及び2, 6 - ジフェニル - 4 H - チオピラン - 4 - オンを含む。代表的なカルボン酸エステルはエチルベンゾエート、n - ヘプチルベンゾエート、及びフェニルベンゾエートを含む。

【0093】

容易に入手可能な他の溶解抑制剤は、トリアリールメタン色素、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、プリリアント・グリーン、ピクトリア・ブルー B、ピクトリア・ブルー R、及びピクトリア・ピュアブルー B O、BA SONYL（登録商標）バイオレット610である。これらの化合物は、現像された画像形成性要素内の非画像形成領域を画像形成された領域から区別するコントラスト色素として作用することもできる。

【0094】

溶解抑制剤が外層内に存在する場合には、溶解抑制剤は外層の乾燥重量を基準として、典型的には少なくとも0.1重量%、より一般的には0.5 ~ 30重量%、そして好ましくは1 ~ 15重量%を占める。

【0095】

或いは、又は追加的に、外層内のポリマーバインダーは、高分子材料中に存在するヒドロキシ基との水素結合のための受容体部位として作用し、ひいてはバインダー及び溶解抑制剤の両方として作用する極性基を含むこともできる。これらの誘導体化高分子材料は外層内で単独で使うことができ、或いは、他の高分子材料及び/又は溶解抑制成分と組み合わせることもできる。誘導体化のレベルは、高分子材料が溶解抑制剤として作用するのに十分に高いのが良いが、しかし、熱画像形成に続いて、高分子材料が現像剤中に可溶性ではなくなるほどには高くあるべきでない。必要となる誘導体化度は、高分子材料の性質、及び高分子材料中に導入される極性基を含有する部分の性質に依存するが、典型的には0.5モル% ~ 5モル%のヒドロキシル基が誘導体化されることになる。

【 0 0 9 6 】

極性基を含み、そして溶解抑制剤として機能する 1 高分子材料群は、フェノールヒドロキシル基の一部がスルホン酸エステル、好ましくはフェニルスルホネート、又は p - トルエンスルホネートに変換されている誘導体化フェノール高分子材料である。誘導体化は、第三アミンのような塩基の存在において、高分子材料と、例えば塩化スルホニル（例えば塩化 p - トルエンスルホニル）とを反応させることにより実施することができる。有用な材料は、1 ~ 3 モル%のヒドロキシル基がフェニルスルホン酸又は p - トルエンスルホン酸（トシル）基に変換されているノボラック樹脂である。

【 0 0 9 7 】

極性基を含み、そして溶解抑制剤として機能する別の高分子材料群は、ジアゾナフトキノン部分を含有する誘導体化フェノール樹脂である。高分子ジアゾナフトキノン化合物は、ジアゾナフトキノン部分を含有する反応性誘導体と、好適な反応基、例えばヒドロキシル又はアミノ基を含有する高分子材料とを反応させることにより形成された誘導体化樹脂を含む。ジアゾナフトキノン部分を含有する化合物によるフェノール樹脂の誘導体化は、当業者に知られており、例えば米国特許第 5,705,308 号明細書及び同第 5,705,322 号明細書（両方とも West 他）に記載されている。ジアゾナフトキノン部分を含有する化合物により誘導体化された樹脂の一例は、P-3000（仏国、PCAS から入手可能）であり、ピロガロール / アセトン樹脂のナフトキノンジアジドである。

【 0 0 9 8 】

赤外線による画像形成中のアブレーションを低減するために、外層は輻射線吸収化合物を実質的に含まない。このことは、外層内にはこれらの化合物が意図的に内蔵されることはなく、極めて僅かな量が他の層から外層内に拡散することを意味する。従って、外層内のどの輻射線吸収化合物も、画像形成輻射線吸収率は 10 % 未満、好ましくは 3 % 未満であり、また、外層によって吸収される画像形成輻射線の量は、もしあるとしても、外層のアブレーションを引き起こすには十分ではない。

【 0 0 9 9 】

外層は他の成分、例えば塗膜界面活性剤、分散助剤、保湿剤、殺生物剤、粘度形成剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、抗酸化剤、着色剤、及びコントラスト色素を含むこともできる。

【 0 1 0 0 】

外層の乾燥塗膜被覆率は一般に、 $0.2 \sim 2 \text{ g / m}^2$ であり、そして好ましくは $0.4 \sim 1 \text{ g / m}^2$ である。

【 0 1 0 1 】

好ましくはないが、内層と外層との間に分離層が配置されていてよい。この分離層（又は中間層）は、内層から外層内への輻射線吸収化合物の移動を最小化するためのバリアとして作用することができる。この中間層は一般に、アルカリ現像剤中に可溶性の高分子材料を含む。このタイプの好ましい高分子材料は、ポリ（ビニルアルコール）である。一般に、中間層は内層の 5 分の 1 未満の厚さであるべきであり、そして好ましくは外層の 10 分の 1 未満の厚さであるべきである。

【 0 1 0 2 】

画像形成性要素の調製

画像形成性要素は、基板の表面（及びその上に設けられた任意のその他の親水性層）上に内層組成物（又は配合物）を順次適用し、次いでコンベンショナルな塗布法又はラミネーション法を用いて、内層上に外層配合物を適用することによって調製することができる。内層配合物と外層配合物との混和を回避することが重要である。

【 0 1 0 3 】

内層配合物及び外層配合物は、好適な塗布用溶剤中に所望の成分を分散又は溶解させることにより適用することができ、そしてその結果生じた配合物は、好適な装置及び手順、例えばスピン塗布、ナイフ塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、スロット塗布、バー塗布、ワイヤロッド塗布、ローラ塗布、又は押し出しホッパー塗布を用いて、基板に順次又は同時

10

20

30

40

50

に適用される。配合物は、好適な支持体（例えば印刷機上の印刷胴）上に噴霧することにより適用することもできる。

【0104】

内層及び外層の両方を塗布するために使用される溶剤は、配合物中の高分子材料及びその他の成分の性質に応じて選択される。外層配合物を適用するとき、内層配合物と外層配合物とが混ざり合うこと、又は内層が溶解することを防止するために、外層配合物は、内層の高分子材料が不溶性である溶剤から塗布されるべきである。一般に、内層配合物は、メチルエチルケトン（MEK）と1-メトキシプロパン-2-オール（PGME）と-ブチロラクトン（BLO）と水との溶剤混合物、ジエチルケトン（DEK）と水と乳酸メチルと-ブチロラクトン（BLO）との混合物、又は乳酸メチルとメタノールとジオキソランとの混合物から塗布される。外層配合物は一般に、DEK、DEKと1-メトキシ-2-プロピルアセテートとの混合物、1,3-ジオキソランと1-メトキシプロパン-2-オール（PGME）と-ブチロラクトン（BLO）と水との混合物、MEKとPGMEとの混合物、又はDEKとアセトンとの混合物から塗布される。

10

【0105】

或いは、それぞれの層組成物の溶融混合物からコンベンショナルな押し出し塗布法によって内層及び外層を適用することもできる。典型的には、このような溶融混合物は、揮発性有機溶剤を含有しない。

【0106】

他の配合物の塗布前に溶剤を除去するために、種々の層配合物の適用間に、中間乾燥工程を用いることができる。乾燥工程は、種々の層の混和を防止するのを助けることもできる。

20

【0107】

本発明の画像形成性要素を調製する代表的な方法を下記例において示す。

【0108】

画像形成性要素は、例えば印刷版前駆体（ウェブ又はプレート）、印刷胴、印刷スリーブ、及び印刷テープ（可撓性印刷ウェブを含む）を含むいかなる有用な形態をも有することができる。好ましくは、画像形成性部材は、平版印刷版を提供するための印刷版前駆体である。

【0109】

印刷版前駆体は、好適な基板上に配置された所要の内層及び外層を有する、任意の有用なサイズ及び形状（例えば正方形又は長方形）から成ることができる。印刷胴及びスリーブは、円筒形態の基板と内層及び外層とを有する回転印刷部材として知られる。印刷スリーブのための基板として、中空又は中実の金属コアを使用することができる。

30

【0110】

画像形成及び現像

使用中、画像形成性要素は、波長600～1500nm、典型的には600～1200nmのレーザーを使用して、好適な画像形成輻射線源（例えば赤外線）に当てられる。本発明の画像形成部材に露光を施すために使用されるレーザーは、ダイオード・レーザー・システムの信頼性及びメンテナンスの手間の少なさにより、好ましくはダイオード・レーザーであるが、しかし他のレーザー、例えば気体又は固体レーザーを使用することもできる。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、当業者には容易に明らかである。目下、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、波長800～850nm又は1040～1120nmの赤外線を放射する。

40

【0111】

画像形成装置は、プレートセッターとしてだけ機能することができ、或いは、平版印刷機内にこれを直接的に内蔵することもできる。後者の場合、印刷は画像形成直後に開始することができ、これにより印刷機準備時間をかなり軽減することができる。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、平床型記録器と

50

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例は、波長 830 nm の近赤外線を発光するレーザー・ダイオードを含有する、Creo Corporation（カナダ国ブリティッシュコロンビア州Burnaby在、Eastman Kodak Companyの子会社）から入手可能なCreo Trendsetter（登録商標）画像セッターのモデルとして入手することができる。他の好適な輻射線源は、波長 1064 nm で作動するGerber Crescent 42T Platesetter（イリノイ州Chicago在、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Chicago在、Screenから入手可能）を含む。追加の有用な輻射線源は、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を含む。好適なダイレクト画像形成印刷機の例は、Heidelberg SM74-DI印刷機（オハイオ州Dayton在、Heidelbergから入手可能）を含む。

10

【0112】

画像形成エネルギーは、 $50 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ 、そして典型的には $75 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ にあってよい。より典型的には、画像形成エネルギーは、 140 mJ/cm^2 未満であり、そして最も好ましくは 120 mJ/cm^2 未満である。

【0113】

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）に記載されているように、また、感熱式ファクシミリ機及び昇華式プリンターにおいて使用されているように、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、これは「サーマル印刷」として知られている。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）。

20

【0114】

いずれの場合にも、画像形成のために、ダイレクト・デジタル画像形成が一般に用いられる。画像信号は、コンピュータ上のビットマップ・データ・ファイルとして記憶される。ビットマップ・データ・ファイルは、カラーの色相、並びにスクリーンの頻度及び角度を定義するために構成される。

【0115】

画像形成性要素に画像を形成することにより、画像形成された（露光された）領域と非画像形成（非露光）領域とから成る潜像を含む画像形成された要素を生成する。好適なアルカリ現像剤を用いて画像形成された要素を現像することによって、外層及び下側の層（内層を含む）の露光された領域を除去し、そして基板の親水性表面を露出させる。従って、この画像形成性要素は「ポジ型」である。親水性表面の露光された（又は画像形成された）領域はインクを弾くのに対して、外層の非露光（又は非画像形成）領域はインクを受容する。

30

【0116】

より具体的には、現像は、外層及び下側の層の画像形成された（露光された）領域を除去するのに十分な時間にわたって、しかし外層の非画像形成（非露光）領域を除去するほどには長くない時間にわたって実施される。従って、外層の画像形成された（露光された）領域は、アルカリ現像剤中で「可溶性」又は「除去可能」と記述される。なぜならば、これらの領域は、外層の非画像形成（非露光）領域よりも容易に、アルカリ現像剤中で除去、溶解又は分散されるからである。従って「可溶性」という用語は、「分散性」又は「除去可能」であることをも意味する。

40

【0117】

画像形成された要素は、一般に、コンベンショナルな処理条件を用いて現像される。水性アルカリ現像剤及び溶剤系現像剤の両方を使用することができる。

【0118】

有機溶剤含有アルカリ現像剤は一般に、水と混和可能な1種又は2種以上の有機溶剤の単一相溶液である。有用な有機溶剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドとのフ

50

エ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、エチレングリコール及びプロピレングリコールの炭素原子数 6 以下の酸とのエステル、及び炭素原子数 6 以下のアルキル基を有する、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、例えば 2 - エチルエタノール、及び 2 - ブトキシエタノールを含む。有機溶剤は一般に、現像剤総重量を基準として 0 . 5 ~ 1 5 % の量で存在する。

【 0 1 1 9 】

特に有用なアルカリ現像剤は、p H が 1 2 未満又は典型的には 7 ~ 1 2 の有機溶剤含有現像剤である。代表的な溶剤含有アルカリ現像剤は、ND-1 Developer、955 Developer、及び 956 Developer（Eastman Kodak Company から入手可能）を含む。

10

【 0 1 2 0 】

水性アルカリ現像剤は一般に、少なくとも 7 の p H、そして好ましくは少なくとも 1 1 の p H を有する。有用なアルカリ現像剤は、3000 Developer、9000 Developer、GoldStar（登録商標）Developer、GreenStar Developer、ThermalPro Developer、Protherm（登録商標）Developer、MX1813 Developer、及び MX1710 Developer（全て Eastman Kodak Company から入手可能）を含む。これらの組成物はまた一般に、界面活性剤、キレート剤（例えばエチレンジアミン四酢酸の塩）、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、及び重炭酸塩）を含む。

【 0 1 2 1 】

アルカリ現像剤は、1 種又は 2 種以上のチオ硫酸塩、又は親水性基、例えばヒドロキシ基、ポリエチレンオキシド鎖、又は p K a が 7 未満（より好ましくは 5 未満）の酸性基、又はこれらの対応塩（例えばカルボキシ、スルホ、スルホネート、スルフェート、ホスホン酸、及びホスフェート基）で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も可能である。このタイプの特に有用なアミノ化合物の一例としては、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、及びジェフアミン化合物（例えばアミノを末端基とするポリエチレンオキシド）が挙げられる。溶剤系現像剤は、アルカリ性、中性、又は弱酸性 p H を有することができる。

20

【 0 1 2 2 】

一般に、アルカリ現像剤は、現像剤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。或いは、画像形成された要素は、現像剤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、現像剤を適用することができる。この場合もやはり、現像剤中に画像形成された要素を浸漬することができる。全ての事例で、例えば下記例における種々の溶剤試験によって示されるように、優れた印刷機室薬剤耐性を有する現像された画像が生成される。

30

【 0 1 2 3 】

現像に続いて、画像形成された要素は水で濯ぎ、そして好適な様式で乾燥させることができる。乾燥させた要素は、コンベンショナルなガミング溶液（好ましくはアラビアゴム）で処理することもできる。

40

【 0 1 2 4 】

現像後ベーキング

画像形成され、現像された要素は好ましくは、結果として得られる画像形成された要素の連続運転時間を長くするために実施することができる後ベーキング作業において、ベーキング（又は硬化）される。ベーキングは好適な炉内で、例えば 2 ~ 1 0 分間にわたって 3 0 0 未満、好ましくは 2 5 0 未満の温度で実施することができる。より好ましくは、ベーキングは、2 ~ 5 分間にわたって 1 6 0 ~ 2 2 0 の温度で極めて速く行われる。

【 0 1 2 5 】

或いは、画像形成され、現像された要素（例えば印刷版）は、波長 8 0 0 ~ 8 5 0 n m の I R 線による全体的な露光を施すことにより「ベーキング」又は硬化することもできる

50

。このような露光は、歪みが最小限に抑えられた、高度に制御可能なベーキング効果を可能にする状態を作り出す。例えば、画像形成され、現像された要素（例えば印刷版）を、赤外線ランプの45%出力設定で、1分当たり4フィート（1.3m）で商業的なQuickBake 1250炉（Eastman Kodak Companyから入手可能）に通すことにより、2分間にわたって200の炉内で要素を加熱することから生じるのと同様のベーキングを達成することができる。

【0126】

印刷

画像形成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。インクは、外層の非画像形成（非露光又は非除去）領域によって取り込まれ、そして湿し水は、画像形成・現像プロセスによって露出された基板の親水性表面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）に転写される。所望の場合、画像形成された部材から受容材料へインクを転写するために、中間「ブランケット」ローラを使用することができる。画像形成された部材は、所望の場合には、コンベンショナルなクリーニング手段及び化学薬品を使用して、刷りの間にクリーニングすることができる。

10

【実施例】

【0127】

下記例は、本発明の実施を例示するために提供されるものであって、本発明を限定しようとは意図するものでは決してない。

20

【0128】

以下の例において用いた材料及び方法：

下記材料を例において使用した。特に断りのない限り、化学成分は、Aldrich Chemical Company（ウィスコンシン州Milwaukee）を含む数多くの商業的供給元から得ることができる。

【0129】

AIBNは、アゾビスイソブチロニトリル [DuPont（デラウェア州Wilmington在）から得られたフリーラジカル開始剤Vazo-64] である。

BLOは、 β -ブチロラクトンを表す。

30

Byk（登録商標）307は、10重量%のPGME溶液中の、Byk Chemie（コネチカット州Wallingford）から得られたポリエトキシ化ジメチルポリシロキサン・コポリマーである。

【0130】

D11色素は、PCAS（仏国、Longjumeau）から提供される、5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシベンゼンスルホン酸を有するエタンアミニウム、N-[4-[4-(ジエチルアミノ)フェニル]-4-(エチルアミノ)-1-ナフタレニル]メチレン]-2,5-シクロヘキサジエン-1-イリデン]-N-エチル(1:1)の塩である。

DAAは、ジアセトンアルコールを表す。

DEKはジエチルケトンを表す。

40

【0131】

956 Developerは、Eastman Kodak Company（コネチカット州Norwalk）から入手可能な有機溶剤系（フェノキシエタノール）アルカリ・ネガティブ現像剤である。

DMAcは、N,N'-ジメチルアセトアミドである。

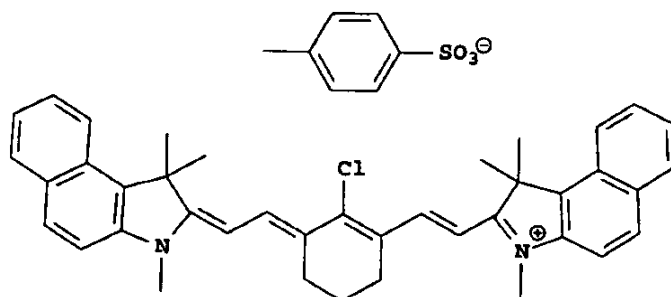
エチル・バイオレットは、 $(p-(CH_3CH_2)_2NC_6H_4)_3C^+Cl^-$ の式を有するC.I. 42600（CAS 2390-59-2、 $\lambda_{max} = 596\text{ nm}$ ）である。

【0132】

IR色素Aは下記構造によって表される。

【0133】

【化 7】



IR色素A

10

【0134】

MEKは、メチルエチルケトンを表す。

P-3000は、1,2-ナフタキノ-5-スルホニルクロリドとピロガロール/アセトン凝縮物との反応生成物(仏国、Longjumeau在PCAS)を表す。

PD-140は、クレゾール/ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂(75:25 m-クレゾール/p-クレゾール)(ケンタッキー州Louisville在Borden Chemical)である。

20

【0135】

PGMEは、1-メトキシプロパン-2-オール(又はDowanol PM)を表す。

RX-04は、Gifu(日本国)から得られた、スチレンと無水マレイン酸とから誘導されたコポリマーを表す。

【0136】

合成例S1(ポリマーA-発明):

磁気攪拌器、温度調節器、凝縮器、及びN₂入口を備えた500mlの三口フラスコに、AIBN(0.4g)、PMI(4.0g)、アクリロニトリル(9.0g)、メタクリル酸(2.0g)、N-メトキシメチルメタクリルアミド(3.0g)、メタクリルアミド(2.0g)、及びDMAC(80g)を入れた。反応混合物を、60℃に加熱し、そしてN₂保護下で16時間にわたって攪拌し、その後、AIBN(0.1g)を添加し、そして反応をさらに6時間にわたって続けた。反応混合物を攪拌しながら3000mlの氷水内にゆっくりと滴下し、沈殿物を形成した。濾過して50℃未満で乾燥させた後、16.2gの所望の固形ポリマーを得た。

30

【0137】

0.502gのポリマーAを、20.0gの80% 2-ブトキシエタノール(水中)とを混合し、そして25℃で一晩(ほぼ16時間)攪拌することにより、ポリマーAの溶解度(耐溶剤性)を評価した。結果として生じる混合物を濾過し、そして20mlの水で3回洗浄した。回収したポリマーAを24時間にわたって45℃で乾燥させ、0.481gを提供した。加えて、0.504gのポリマーAを、20.0gの80%ジアセトンアルコール(水中)中に混合し、そして0.473gのポリマーAを回収した。いずれの溶剤中でも約1.5mg/gの溶解度を得た。

40

【0138】

合成例S2:(ポリマーB-発明):

磁気攪拌器、温度調節器、凝縮器、及びN₂入口を備えた1000mlの三口フラスコに、AIBN(1.6g)、PMI(24.0g)、アクリロニトリル(36.0g)、メタクリル酸(12.0g)、N-メトキシメチルメタクリルアミド(8.0g)、及びDMAC(320g)を入れた。反応混合物を、60℃に加熱し、そしてN₂保護下で16時間にわたって攪拌し、その後、AIBN(0.1g)を添加し、そして反応をさらに

50

6 時間にわたって続けた。反応混合物を攪拌しながら 12 リットルの氷水内にゆっくりと滴下し、沈殿物を形成した。濾過して 50 未満で乾燥させた後、69 g の所望の固形ポリマーを得た。

【0139】

合成例 S3 : (ポリマー C - 比較、反復単位 A なし) :

磁気攪拌器、温度調節器、凝縮器、及び N₂ 入口を備えた 500 ml の三口フラスコに、AIBN (0.3 g)、PMI (7.0 g)、アクリロニトリル (10.0 g)、メタクリル酸 (3.0 g)、及び DMAc (80 g) を入れた。反応混合物を、60 に加熱し、そして N₂ 保護下で 16 時間にわたって攪拌した。反応混合物を攪拌しながら 2000 ml の氷水内にゆっくりと滴下し、沈殿物を形成した。濾過して 50 未満で乾燥させた後、16 g の所望の固形ポリマーを得た。

10

【0140】

合成例 S4 : (ポリマー D - 比較、反復単位 B なし) :

磁気攪拌器、温度調節器、凝縮器、及び N₂ 入口を備えた 500 ml の三口フラスコに、AIBN (0.4 g)、PMI (10.0 g)、メタクリル酸 (3.0 g)、N - メトキシメチルメタクリルアミド (2.0 g)、メタクリルアミド (5.0 g)、及び DMAc (80 g) を入れた。反応混合物を、80 に加熱し、そして N₂ 保護下で 16 時間にわたって攪拌した。反応混合物を攪拌しながら 3000 ml の氷水内にゆっくりと滴下し、沈殿物を形成した。

濾過して 50 未満で乾燥させた後、18.2 g の所望の固形ポリマーを得た。

20

【0141】

合成例 S5 : (ポリマー E - 比較、反復単位 C なし) :

磁気攪拌器、温度調節器、凝縮器、及び N₂ 入口を備えた 500 ml の三口フラスコに、AIBN (0.8 g)、PMI (8.0 g)、アクリロニトリル (18.0 g)、N - メトキシメチルメタクリルアミド (6.0 g)、メタクリルアミド (8.0 g)、及び DMAc (160 g) を入れた。反応混合物を、70 に加熱し、そして N₂ 保護下で 16 時間にわたって攪拌した。反応混合物を攪拌しながら 3000 ml の氷水内にゆっくりと滴下し、沈殿物を形成した。濾過して 50 未満で乾燥させた後、35 g の所望の固形ポリマーを得た。

【0142】

30

合成例 S6 [N - (4 - カルボキシフェニル)メタクリルアミド (N - BAMAAm)] :

加熱マントル、温度調節器、機械的ガラス攪拌器、凝縮器、均圧添加漏斗、及び窒素入口を備えた 2 リットルの四口グラウンドグラス・フラスコ内に、アセトニトリル (300 ml)、メタクリル酸 (47.6 g)、及びエチルクロロホルメート (60.05 g) を添加した。次いで、40 の最高反応温度を維持しながらトリエチルアミン (55.8 g) を 1 時間にわたって室温でゆっくりと添加した。次いで、反応混合物を室温でさらに 1 時間にわたって攪拌した。トリエチルアミン塩酸塩 (TEA : HCl) を除去し、理論量の TEA : HCl 塩を得た。母液をフラスコ内に戻し、4 - アミノ安息香酸 (68.55 g) を添加した。反応混合物を次いで 50 まで加熱し、そして 3 時間にわたってこの状態で保持した。混合物を 2.5 リットルの 0.1 N の HCl 溶液中に沈殿させ、1.25 リットルの水で洗浄した。粉末を濾過により捕集し、そして 40 未満の真空炉内で一晚にわたって乾燥させた。

40

【0143】

合成例 S7 : (ポリマー F - 比較)

加熱マントル、温度調節器、機械的攪拌器、凝縮器、均圧添加漏斗、及び窒素入口を備えた 500 ml の四口グラウンドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド (65 g)、N - BAMAAm (6.5 g)、アクリロニトリル (8.4 g)、メタクリルアミド (1.7 g)、N - フェニルマレイミド (0.9 g)、及び AIBN (0.175 g) を添加した。反応混合物を、窒素雰囲気下で 80 に加熱した。次いで、ジメチルアセトアミド

50

(1 0 0 g)、N - B A M A A m (1 9 . 4 g)、アクリロニトリル (2 5 . 2 g)、メタクリルアミド (5 . 3 g)、N - フェニルマレイミド (2 . 6 g)、及び V a z o - 6 4 (0 . 3 5 g) の予混合物を 8 0 で 2 時間にわたって添加した。反応をさらに 8 時間にわたって続け、そして A I B N (0 . 3 5 g) をさらに 2 回添加した。ポリマー変換率は、不揮発分パーセントの測定に基づいて > 9 9 % であった。Lab Dispersator (4000 RPM) を用いて、エタノール / 水 (6 0 : 4 0) を使用して樹脂溶液を粉末形態で沈殿させ、これを濾過し、そしてスラリーをエタノール中に再溶解して濾過した。結果として生じた粉末を 4 8 時間にわたって室温で乾燥させた。結果としての収率は 8 5 % であった。

【 0 1 4 4 】

合成例 S 8 : (ポリマー G - 比較)

加熱マントル、温度調節器、機械的攪拌器、凝縮器、均圧添加漏斗、及び窒素入口を備えた 5 0 0 m l の四口グラウンドグラス・フラスコに、メチルセロソルブ (1 9 9 . 8 g)、N - メトキシメチルメタクリルアミド (1 8 g)、ベンジルメタクリレート (1 1 . 4 g)、メタクリル酸 (3 g)、ドデシルメルカプタン (0 . 0 7 5 g)、及び A I B N (0 . 6 g) を添加した。反応混合物を、窒素雰囲気下で 8 0 に加熱した。次いで、N - メトキシメチルメタクリルアミド (5 5 g)、ベンジルメタクリレート (3 4 g)、メタクリル酸 (9 g)、ドデシルメルカプタン (0 . 2 2 5 g)、及び A I B N (1 . 2 g) の予混合物を 8 0 で 2 時間にわたって添加した。反応をさらに 8 時間にわたって続け、そして A I B N (0 . 3 5 g) をさらに 2 回添加した。D I 水 / 氷 (3 : 1) 及び Lab Dispersator (4000 RPM) を用いて、樹脂溶液を粉末形態で沈殿させ、次いで濾過した。結果として生じた粉末を 2 4 時間にわたって室温で乾燥させた。翌日、所望のポリマーを含有するトレイを、さらに 2 日間にわたって 1 1 0 ° F (4 3) の炉内に入れた。収率は 9 5 % である。

【 0 1 4 5 】

下記合成例 S 9 ~ S 1 1 は、N - ヒドロキシメチル (メタ) アクリレートが、画像形成性要素の内層のための高分子バインダーを調製するために「A」反復単位を提供するのに適したモノマーではないことを実証したポリマー合成中にゲル化が発生し、N - ヒドロキシメチル (メタ) アクリレートが不安定であり、架橋の傾向を有することを示唆した。

【 0 1 4 6 】

合成例 S 9 : (ポリマー H - 比較) :

加熱マントル、温度調節器、機械的攪拌器、凝縮器、均圧添加漏斗、及び窒素入口を備えた 5 0 0 m l の四口グラウンドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド (5 1 . 5 g)、N - フェニルマレイミド (5 . 0 g)、アクリロニトリル (1 1 . 0 g)、メタクリル酸 (2 . 5 g)、N - ヒドロキシメチルメタクリルアミド (6 . 6 g、MP 9 0 7 8 として ABCR Germany から入手可能、水中 6 0 %)、メタクリルアミド (2 . 5 g)、及び A I B N (0 . 2 5 g) を添加した。反応混合物を、窒素雰囲気下で 8 0 に加熱した。次いで、ジメチルアセトアミド (8 9 . 7 g)、N - フェニルマレイミド (1 5 . 0 g)、アクリロニトリル (3 4 . 0 g)、メタクリル酸 (7 . 5 g)、N - ヒドロキシメチルメタクリルアミド (1 8 . 3 g)、メタクリルアミド (7 . 5 g)、及び A I B N (0 . 5 g) の予混合物を 8 0 でフラスコ内に添加した。添加が完了する前に、ゲル化が発生した。

【 0 1 4 7 】

合成例 S 1 0 : (ポリマー I - 比較) :

加熱マントル、温度調節器、機械的攪拌器、凝縮器、均圧添加漏斗、及び窒素入口を備えた 5 0 0 m l の四口グラウンドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド (5 1 . 5 g)、N - フェニルマレイミド (7 . 5 g)、アクリロニトリル (1 1 . 0 g)、メタクリル酸 (4 . 0 g)、N - ヒドロキシメチルメタクリルアミド (4 . 0 g)、及び A I B N (0 . 2 5 g) を添加した。反応混合物を、窒素雰囲気下で 8 0 に加熱した。次いで、ジメチルアセトアミド (9 3 . 3 g)、N - フェニルマレイミド (2 2 . 5 g)、アクリロニトリル (3 4 . 0 g)、メタクリル酸 (1 1 . 0 g)、N - ヒドロキシメチルメタク

10

20

30

40

50

リルアミド(12.7g)、及びAIBN(0.5g)の予混合物を80℃で2時間にわたってフラスコ内に添加した。添加が完了する前に、ゲル化が発生した。

【0148】

合成例S11：(ポリマーJ-比較)：

加熱マントル、温度調節器、機械的攪拌器、凝縮器、均圧添加漏斗、及び窒素入口を備えた500mlの四口グラウンドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド(44.8g)、N-フェニルマレイミド(12.5g)、メタクリル酸(4.0g)、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド(4.0g)、メタクリルアミド(6.0g)、及びAIBN(0.25g)を添加した。反応混合物を、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。次いで、ジメチルアセトアミド(100g)、N-フェニルマレイミド(37.5g)、メタクリル酸(11.0g)、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド(12.7g)、メタクリルアミド(19.0g)、及びAIBN(0.5g)の予混合物を80℃でフラスコ内に添加した。添加が完了する前に、ゲル化が発生した。

10

【0149】

発明例1：内層内にポリマーAを有するポジ型の多層画像形成性要素

本発明による多層画像形成性要素を下記のように調製した：

内層：BLO(9.27g)と、PGME(13.9g)と、MEK(60.26g)と、水(9.27g)との溶剤混合物中に本発明のポリマーA(5.25g)を溶解することにより、塗布用配合物を調製した。次いでこの溶液にIR色素A(0.94g)及びD11(0.04g)を添加し、続いてPGME中の10% Byk(登録商標)307(0.19g)を添加した。結果として生じた溶液を、 1.5 g/m^2 の乾燥内層重量を提供するように、アルミニウム基板上に塗布した。

20

【0150】

外層： 0.5 g/m^2 の乾燥塗膜重量を提供するように、RX-04(4.971g)、エチル・バイオレット(0.014g)、10% Byk(登録商標)307(0.149g)、DEK(85.38g)、及びアセトン(9.48g)から成る塗布用配合物を、内層上に塗布した。

【0151】

種々の露光エネルギー $80\sim 167\text{ mJ/cm}^2$ を用いて 830 nm で発光するレーザーダイオード・アレイを有する、コンベンショナルなCREO Trendsetter 3244(Kodak)プレートセッター上で、画像形成性要素に熱画像形成を施した。露光された要素を、NE-34処理装置内で956 Developer(Kodak)を使用して現像し、親水性基板を露出させるように露光された領域を除去した。結果として生じた平版印刷版は、現像後に約 90 mJ/cm^2 で露光を施すと、良好な画像を示した(クリーンアウト・ポイント)。

30

【0152】

発明例2：内層内にポリマーBを有するポジ型の多層画像形成性要素

本発明による多層画像形成性要素を下記のように調製した：

内層：BLO(9.27g)と、PGME(13.9g)と、MEK(60.26g)と、水(9.27g)との溶剤混合物中に本発明のポリマーA(5.25g)を溶解することにより、塗布用配合物を調製した。次いでこの溶液にIR色素A(0.94g)及びD11(0.04g)を添加し、続いてPGME中の10% Byk(登録商標)307(0.19g)を添加した。結果として生じた溶液を、 1.5 g/m^2 の乾燥内層重量を提供するように、アルミニウム基板上に塗布した。

40

【0153】

外層： 0.5 g/m^2 の乾燥塗膜重量を提供するように、P3000(4.01g)、エチル・バイオレット(0.014g)、10% Byk(登録商標)307(0.149g)、DEK(85.3g)、及びアセトン(9.5g)から成る塗布用配合物を、内層上に塗布した。

【0154】

種々の露光エネルギー $80\sim 167\text{ mJ/cm}^2$ を用いて 830 nm で発光するレーザ

50

ーダイオード・アレイを有する、コンベンショナルなCREO Trendsetter 3244 (Kodak) プレートセッター上で、画像形成性要素に熱画像形成を施した。露光された要素を、NE-34 処理装置内で956 Developer (Kodak) を使用して現像し、親水性基板を露出させるように露光された領域を除去した。結果として生じた平版印刷版は、現像後に約 103 mJ/cm^2 で露光を施すと、良好な画像を示した (クリーンアウト・ポイント)。

【0155】

比較例 1 : 内層内にポリマー C を有するポジ型の多層画像形成性要素

ポリマー A の代わりにポリマー C を使用することを除けば発明例 1 において説明したように、多層画像形成性層を調製した。

【0156】

比較例 2 : 内層内にポリマー D を有するポジ型の多層画像形成性要素

ポリマー A の代わりにポリマー D を使用することを除けば発明例 1 において説明したように、多層画像形成性層を調製した。

【0157】

比較例 3 : 内層内にポリマー E を有するポジ型の多層画像形成性要素

ポリマー A の代わりにポリマー E を使用することを除けば発明例 1 において説明したように、多層画像形成性層を調製した。

【0158】

比較例 4 : 内層内にポリマー F 及び G を使用するポジ型の多層画像形成性要素 (米国特許出願第 11 / 551, 259 号明細書の例 1)

9.27 g の B L O と、13.9 g の P G M E と、60.27 g の M E K と、9.27 g の水との溶剤混合物中に 3.834 g のポリマー F 及び 2.13 g のポリマー G を溶解することにより、内層塗布用配合物を調製した。次いでこの溶液に I R 色素 A (1.06 g) を添加し、続いて 0.211 g の B y k (登録商標) 307 (10% P G M E 溶液) を添加した。結果として生じた溶液を、 1.5 g/m^2 の乾燥内層重量を提供するように、グレイニング及び陽極酸化を施されたアルミニウム平版印刷基板上に塗布した。

【0159】

85.38 g の D E K 及び 9.48 g のアセトン中に、1.503 g の P - 3000 と、3.469 g の P D - 140 と、0.014 g のエチル・バイオレットと、0.149 g の 10% B y k (登録商標) 307 とを混合することにより、外層配合物を調製した。この配合物を上記内層配合物上に塗布することにより、乾燥外層重量 0.5 g/m^2 を提供した。

【0160】

種々の露光エネルギー $60 \sim 140 \text{ mJ/cm}^2$ を用いて 830 nm で発光するレーザーダイオード・アレイを有する、商業的に入手可能なCREO Trendsetter 3244上で、乾燥された画像形成性要素に熱画像形成を施した。結果として生じた画像形成された要素を、商業的な処理装置内で956 Developerで現像した。所望の画像を達成するための最小エネルギーは、 100 mJ/cm^2 であった。

【0161】

高品質印刷版前駆体を提供するのに必須であり得る画像形成性要素の特性を評価するために、以下の方法 (a) ~ (d) によって上記全ての画像形成性要素を試験した。結果を下記表 I に要約する。

【0162】

(a) 現像剤クリーン時間試験 : これは、Developer 956が適用されたときに、外層が存在しない状態の内層を完全又は十分に除去するための時間である。5 ~ 20 秒のクリーン時間が、良好な画像を得るのに適していると考えた。

【0163】

(b) B C 滴下試験 : ブチルセロソルブ (水中 80%) 溶液を、最大 15 分間の規則的なインターバルを置いて、内層表面上に滴下した。用いられた等級は : 優 (15 分間まで明らかな塗膜損傷がない)、良 (10 分間まで明らかな塗膜損傷がない)、及び不良 (5

10

20

30

40

50

分間で明らかな塗膜損傷がある)、であった。

【 0 1 6 4 】

(c) D A A 滴下試験 : ジアセトンアルコール (又は 4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、水中 8 0 %) 溶液を、最大 1 5 分間の規則的なインターバルを置いて、内層表面上に滴下した。用いられた等級は : 優 (1 5 分間まで明らかな塗膜損傷がない)、良 (1 0 分間まで明らかな塗膜損傷がない)、及び不良 (5 分間で明らかな塗膜損傷がある)、であった。

【 0 1 6 5 】

(d) 熱ベーキング性試験 : 1 9 0 で 2 分間にわたってベーキング処理された内層表面に、最大 5 分間の規則的なインターバルを置いて、P S 版画像リムーバー P E - 3 5 (日本国、D I C) を適用した。用いられた等級は : 優 (5 分間まで明らかな塗膜損傷がない)、良 (1 分間まで明らかな塗膜損傷がない)、及び不良 (1 分間で明らかな塗膜損傷がある)、であった。

【 0 1 6 6 】

【表 1】

表 1

ポリマーID	現像剤クリーン時間 (秒)	BC滴下試験	DAA滴下試験	熱ベーキング性
発明例 1	8	優	良	優
発明例 2	12	優	良	優
比較例 1	15	優	良	不良
比較例 2	15	不良	不良	不良
比較例 3	>120	優	良	不良
比較例 4	10	優	不良	優

【0167】

これらの結果（表 I）は、構造 I から誘導された全ての A、B、C 及び D 反復単位を含む、本発明に従って調製されたポリマーが、現像性、耐溶剤性、及び熱ベーキング性の試験において最良の性能を提供したことを示す。

10

20

30

40

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 パテル, ジャヤンティ

アメリカ合衆国, コロラド 80550, ウィンザー, リソ プレート ドライブ, 1

(72)発明者 タオ, ティン

アメリカ合衆国, コロラド 80550, ウィンザー, リソ プレート ドライブ, 1

(72)発明者 サライヤ, シヤシカント

アメリカ合衆国, コロラド 80550, ウィンザー, リソ プレート ドライブ, 1

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開2004-212649(JP, A)

特開2005-275230(JP, A)

特表2009-517720(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/40