

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-503340

(P2006-503340A)

(43) 公表日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/032 (2006.01)	G03F 7/032	2H025
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	2H096
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	
	G03F 7/004 503Z	
	G03F 7/004 505	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 48 頁)		

(21) 出願番号	特願2005-501298 (P2005-501298)	(71) 出願人	504376795
(86) (22) 出願日	平成15年9月29日 (2003. 9. 29)		アグファ-ゲヴェルト
(85) 翻訳文提出日	平成17年4月12日 (2005. 4. 12)		ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/050664		テストラート27
(87) 国際公開番号	W02004/035310	(74) 代理人	100060782
(87) 国際公開日	平成16年4月29日 (2004. 4. 29)		弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	02102446.8	(72) 発明者	バン・ダム, マルク
(32) 優先日	平成14年10月15日 (2002. 10. 15)		ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		テストラート27・コーポレートアイビー
(31) 優先権主張番号	60/423, 674		デパートメント3800・アグファ-ゲヴ
(32) 優先日	平成14年11月4日 (2002. 11. 4)		エルト内
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感熱性平版印刷版前駆体

(57) 【要約】

親水性支持体並びに赤外吸収剤および重合体を含んでなる親油性コーティングを含んでなる感熱性平版印刷版前駆体であって、この重合体がフェノール系単量体単位 of フェニル基が構造 $-N=N-Q$ [式中、 $-N=N-$ 基はフェニル基の炭素原子に共有結合されておりそしてQは芳香族基である] を有する基により置換されているフェノール系単量体単位を重合体を含んでなりそして置換がコーティングの化学的耐性を高めるような感熱性平版印刷版前駆体が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性表面および親水性表面上に設けられた親油性コーティングを有する支持体を含んでなる感熱性平版印刷版前駆体であって、該コーティングが

ー赤外線吸収剤および

ーフェノール系単量体単位 of フェニル基が構造 $-N=N-Q$ [式中、 $-N=N-$ 基はフェニル基の炭素原子に共有結合されておりそして Q は芳香族基である] を有する基により置換されているフェノール系単量体単位を含んでなる重合体を含んでなる感熱性平版印刷版前駆体。

【請求項 2】

10

Q が少なくとも 1 個のヘテロ原子を含んでなる請求項 1 に記載の平版印刷版前駆体。

【請求項 3】

該ヘテロ原子が窒素、酸素または硫黄原子である請求項 2 に記載の平版印刷版前駆体。

【請求項 4】

Q が構造 $-A-(T)_n$

[式中、 A は単環式 5-もしくは 6-員の芳香族基または別の環系と縮合された 5-もしくは 6-員の芳香族環であり、

n は 0 と芳香族基 A 上の最大利用可能位置との間で選択される整数であり、

各 T 基は $-SO_2-NH-R^1$ 、 $-NH-SO_2-R^4$ 、 $-CO-NR^1-R^2$ 、 $-NR^1-CO-R^4$ 、 $-NR^1-CO-NR^2-R^3$ 、 $-NR^1-CS-NR^2-R^3$ 、 $-NR^1-CO-O-R^1$ 、 $-O-CO-NR^1-R^2$ 、 $-O-CO-R^4$ 、 $-CO-O-R^2$ 、 $-CO-R^3$ 、 $-SO_3-R^1$ 、 $-O-SO_2-R^4$ 、 $-SO_2-R^1$ 、 $-SO-R^4$ 、 $-P(=O)(-O-R^1)(-O-R^2)$ 、 $-O-P(=O)(-O-R^1)(-O-R^2)$ 、 $-NR^1-R^2$ 、 $-O-R^2$ 、 $-S-R^2$ 、 $-N=N-R^4$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲンまたは $-M-R^1$ から選択され、 M は炭素数 1~8 の 2 価の連結基を表わし、

20

R^1 、 R^2 および R^3 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から各々独立して選択され、

R^4 および R^5 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

30

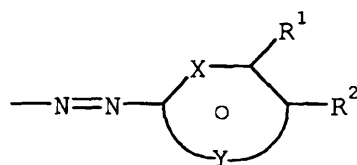
或いは各 $R^1 \sim R^5$ から選択される少なくとも 2 つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を有する請求項 1、2 または 3 に記載の平版印刷版前駆体。

【請求項 5】

$-N=N-Q$ 基が下記式

【化 1】



40

[式中、 X は CR^3 、 NR^4 または N であり、

Y は 5-もしくは 6-員の芳香族環を形成するのに必要な原子を示し、該原子は CR^3 、 NR^4 、 N 、 S または O よりなる群から選択され、

各 R^1 、 R^2 および R^3 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-SO_2-NH-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^7$ 、 $-CO-NR^5-R^6$ 、 $-NR^5-CO-R^7$ 、 $-O-CO-R^7$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-R^5$ 、

50

$-\text{SO}_3-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^5$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^7$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^5)(-\text{O}-\text{R}^6)$ 、 $-\text{NR}^5-\text{R}^6$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5$ 、 $-\text{S}-\text{R}^5$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲンまたは $-\text{M}-\text{R}^5$ から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^4 、 R^5 および R^6 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^7 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

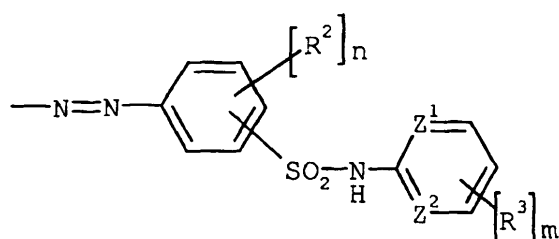
或いは各 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなる請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項6】

$-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 基が下記式

【化2】



20

[式中、 Z^1 および Z^2 は CR^1 またはNから独立して選択され、

R^1 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から選択され、

nは0、1、2、3または4であり、

mは0、1、2または3であり、

R^2 および R^3 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^4$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^6$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^4-\text{R}^5$ 、 $-\text{NR}^4-\text{CO}-\text{R}^6$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^6$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_3-\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}-\text{R}^6$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^4)(-\text{O}-\text{R}^5)$ 、 $-\text{NR}^4-\text{R}^5$ 、 $-\text{O}-\text{R}^4$ 、 $-\text{S}-\text{R}^4$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲンまたは $-\text{M}-\text{R}^4$ から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^4 および R^5 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^6 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

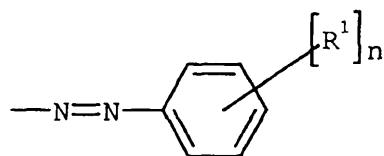
を含んでなる請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項7】

$-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ 基が下記式

40

【化 3】



〔式中、nは0、1、2、3、4または5であり、

各R¹は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、-SO₂-NH-R²、-NH-SO₂-R⁴、-CO-NR²-R³、-NR²-CO-R⁴、-O-CO-R⁴、-CO-O-R²、-CO-R²、-SO₃-R²、-SO₂-R²、-SO-R⁴、-P(=O)(-O-R²)(-O-R³)、-NR²-R³、-O-R²、-S-R²、-CN、-NO₂、ハロゲンまたは-M-R²から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R²およびR³は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R⁴は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

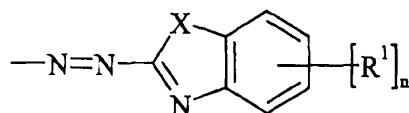
或いは各R¹～R⁴から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなる請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項8】

-N=N-Q基が下記式

【化 4】



〔式中、nは0、1、2、3または4であり、

各R¹は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、-SO₂-NH-R²、-NH-SO₂-R⁴、-CO-NR²-R³、-NR²-CO-R⁴、-O-CO-R⁴、-CO-O-R²、-CO-R²、-SO₃-R²、-SO₂-R²、-SO-R⁴、-P(=O)(-O-R²)(-O-R³)、-NR²-R³、-O-R²、-S-R²、-CN、-NO₂、ハロゲンまたは-M-R²から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

XはO、SまたはNR⁵であり、

R²、R³およびR⁵は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R⁴は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各R¹～R⁵から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなる請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項9】

10

20

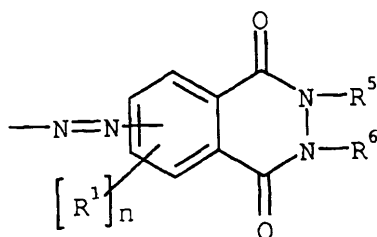
30

40

50

—N=N—Q 基が下記式

【化 5】



[式中、nは0、1、2または3であり、

10

各 R^1 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-R^2$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^4$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-R^3$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-R^4$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R^4$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R^2$ 、 $-\text{CO}-R^2$ 、 $-\text{SO}_3-R^2$ 、 $-\text{SO}_2-R^2$ 、 $-\text{SO}-R^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-R^2)(-\text{O}-R^3)$ 、 $-\text{NR}^2-R^3$ 、 $-\text{O}-R^2$ 、 $-\text{S}-R^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲンまたは $-\text{M}-R^2$ から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

20

R^4 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $R^1 \sim R^4$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わし、

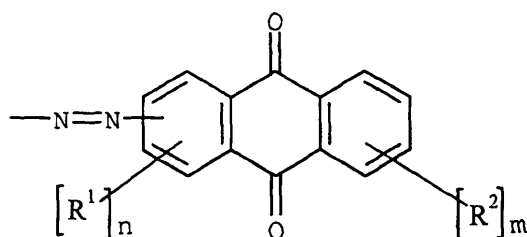
或いは R^5 および R^6 は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]
を含んでなる請求項1～3のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項10】

—N=N—Q 基が下記式

【化 6】

30



[式中、nは0、1、2または3であり、

40

mは0、1、2、3または4であり、

各 R^1 および R^2 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-R^3$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^5$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^3-R^4$ 、 $-\text{NR}^3-\text{CO}-R^5$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-R^5$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-R^3$ 、 $-\text{CO}-R^3$ 、 $-\text{SO}_3-R^3$ 、 $-\text{SO}_2-R^3$ 、 $-\text{SO}-R^5$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-R^3)(-\text{O}-R^4)$ 、 $-\text{NR}^3-R^4$ 、 $-\text{O}-R^3$ 、 $-\text{S}-R^3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲンまたは $-\text{M}-R^3$ から独立して選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^3 および R^4 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

50

R^5 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

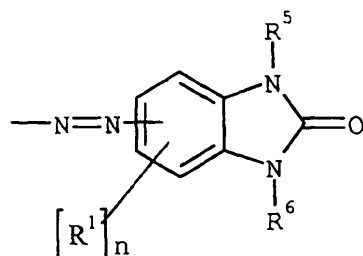
或いは各 $R^1 \sim R^5$ から選択される少なくとも 2 つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなる請求項 1～3 のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項 1 1】

—N=N—Q 基が下記式

【化 7】



10

[式中、n は 0、1、2 または 3 であり、

各 R^1 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、—SO₂—NH—R²、—NH—SO₂—R⁴、—CO—NR²—R³、—NR²—CO—R⁴、—O—CO—R⁴、—CO—O—R²、—CO—R²、—SO₃—R²、—SO₂—R²、—SO—R⁴、—P(=O)(—O—R²)(—O—R³)、—NR²—R³、—O—R²、—S—R²、—CN、—NO₂、ハロゲンまたは—M—R² から選択され、M は炭素数 1～8 の 2 価の連結基を表わし、

20

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^4 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

30

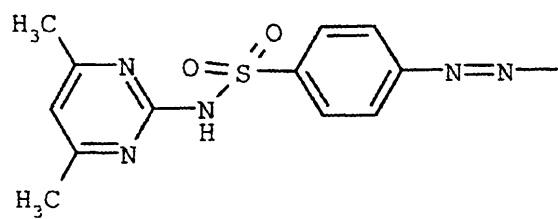
或いは各 $R^1 \sim R^6$ から選択される少なくとも 2 つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなる請求項 1～3 のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

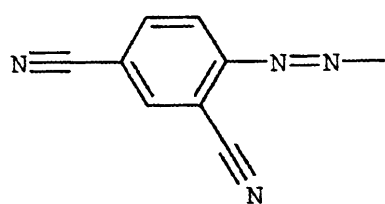
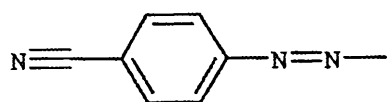
【請求項 1 2】

—N=N—Q 基が下記式：

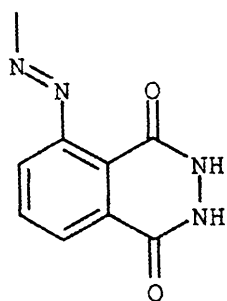
【化 8】



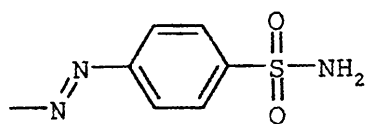
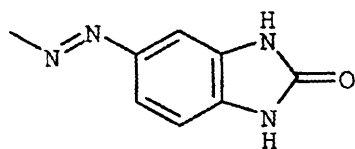
10



20

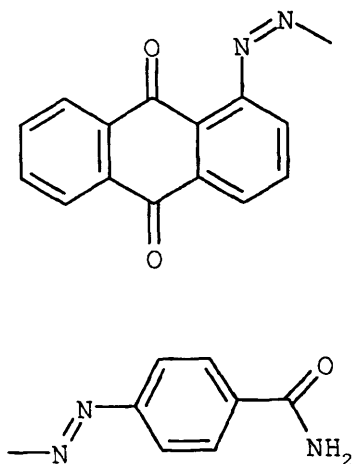


30



40

【化 9】



10

の 1 つを含んでなる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項 1 3】

フェノール系単量体単位を含んでなる該重合体がノボラック、レゾールまたはポリビニルフェノールである請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【請求項 1 4】

該コーティングが溶解抑制剤をさらに含んでなりそして該前駆体がポジ作用性平版印刷版前駆体である請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

20

【請求項 1 5】

該溶解抑制剤が
 一少なくとも 1 つの芳香族基および水素結合部位を含んでなる有機化合物、および／または
 一シロキサンもしくはペルフルオロアルキル単位を含んでなる重合体または界面活性剤
 から選択される請求項 1 4 に記載の平版印刷版前駆体。

【請求項 1 6】

印刷用液体および印刷機用化学物質に対するコーティングの化学的耐性を高めるための

30

一赤外吸収剤および

一溶解抑制剤

をさらに含んでなる、ポジ作用性感熱性平版印刷版前駆体のコーティングにおける、フェノール系単量体単位のフェニル基が構造 $-N=N-Q$ [式中、 $-N=N-$ 基はフェニル基の炭素原子に共有結合されておりそして Q は芳香族基である] を有する基により置換されているフェノール系単量体単位を含んでなる重合体の使用。

【請求項 1 7】

該コーティングが潜在的ブレンステッド酸 (Brønsted acid) および酸一架橋結合可能化合物をさらに含んでなりそして該前駆体がネガ作用性平版印刷版前駆体である請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

40

【請求項 1 8】

印刷用液体および印刷機用化学物質に対するコーティングの化学的耐性を高めるための

一赤外吸収剤、

一潜在的ブレンステッド酸および

一酸一架橋結合可能化合物

をさらに含んでなる、ネガ作用性感熱性平版印刷版前駆体のコーティングにおける、フェノール系単量体単位のフェニル基が構造 $-N=N-Q$ [式中、 $-N=N-$ 基はフェニル基の炭素原子に共有結合されておりそして Q は芳香族基である] を有する基により置換され

50

ているフェノール系単量体単位を含んでなる重合体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感熱性平版印刷版前駆体に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷機は印刷機のシリンダー上に設置されているいわゆる印刷マスター、例えば印刷版、を使用する。マスターは平版像をその表面上に担持し、そしてインキを該像に適用しそして次にインキをマスターから典型的には紙である受容材料の上に転写することにより印刷物が得られる。従来のいわゆる「湿潤」平版印刷では、インキ並びに湿し水溶液（湿し液とも称する）が親油性（または疎水性、すなわちインキー受容性、水一反撥性）領域並びに親水性（または疎油性、すなわち水ー受容性、インキー反撥性）領域よりなる平版像に供給される。いわゆるドリオグラフィ印刷では、平版像はインキー受容性およびインキー不粘着性（*ink-abhesive*）（インキー反撥性）領域よりなりそしてドリオグラフィ印刷中にはインキだけがマスターに供給される。

【0003】

印刷マスターは一般にいわゆるコンピューターーツーフィルム（*computer-to-film*）方法により得られ、そこでは種々の前印刷段階、例えば活字書体選択、走査、色分離、スクリーニング、トラッピング、レイアウトおよび組み付け、はデジタル式に行われそしてそれぞれの色選択がイメージセッターを用いて製版用フィルムに転写される。処理後に、フィルムは版前駆体と称する像形成材料の露出用マスクとして使用することができ、そして版処理後にマスターとして使用できる印刷版が得られる。

【0004】

コンピューターーツーフィルム方法用の典型的な印刷版前駆体は親水性支持体並びに感紫外線ジアゾ化合物、二クロム酸塩ー増感親水性コロイドおよび多種の合成光重合体を包含する感光性重合体層の像記録層を含んでなる。特にジアゾー増感系が広く使用されている。像通りの露出で、典型的には紫外線コンタクトフレーム中のフィルムマスクにより、水性アルカリ性現像剤中では露出された像領域は不溶性になりそして露出されなかった領域は可溶性のままである。版を次に現像剤で処理して露出されなかった領域中のジアゾニウム塩またはジアゾ樹脂を除去する。そのため、露出された領域が印刷マスターの像領域（印刷領域）を規定し、そしてそのような印刷版前駆体に従って「ネガ作用性」と称する。露出された領域が非印刷領域を規定するポジ作用性材料、例えば露出された領域でのみ現像剤の中に溶解するノボラック／ナフトキノンジアジドコーティングを有する版、も既知である。

【0005】

上記の感光性材料の他に、感熱性印刷版前駆体も非常に評判がよくなってきた。そのような熱材料は昼光安定性の利点を与えそして版前駆体が直接的にすなわちフィルムマスクを使用せずに露出されるいわゆるコンピューターーツープレート（*computer-to-plate*）方法で特に使用される。材料が熱または赤外線に露出されそして発生した熱が（物理）化学的工程、例えば融除（*ablation*）、重合、重合体の架橋結合による不溶化、熱で誘発される可溶化、分解、または熱可塑性重合体ラテックスの粒子凝集、を引き起こす。

【0006】

既知の感熱性印刷版前駆体は典型的には親水性支持体並びに露出された領域中で（ポジ作用性材料）または露出されなかった領域中で（ネガ作用性材料）アルカリー可溶性である親油性重合体および赤外吸収化合物を含有するコーティングを含んでなる。そのような親油性重合体は典型的にはフェノール系樹脂である。

【0007】

特許文献1は、官能化された重合体物質が照射の伝達前に現像剤を不溶化しそしてその

後に現像剤を可溶化する性質のある官能基を有する重合体物質をコーティング組成物が含んでなる基質の上でポジ作用性耐性パターンを製造する方法を記載している。適する官能基は水素結合する傾向があることが知られており、そしてアミノ、アミド、クロロ、フルオロ、カルボニル、スルフィニルおよびスルホニル基を含んでなることができ、そしてこれらの基はフェノール系ヒドロキシ基とのエステル化反応により重合体物質と結合されて樹脂エステルを形成する。

【0008】

特許文献2は、組成物がフェノール系ヒドロキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有しており且つフェノール系ヒドロキシ基の少なくとも一部がスルホン酸またはカルボン酸化合物によりエステル化されている平版印刷版用の感光性組成物を記載している。

10

【0009】

特許文献3は、水中またはアルカリ水溶液中の溶解度が光または熱の影響により変動する組成物から構成される記録層を含んでなる像形成材料を記載している。この記録層はビニルフェノールの重合体またはフェノール系重合体を含んでなり、そこでヒドロキシ基およびアルコキシ基は芳香族炭化水素環と直接結合されている。アルコキシ基は20個もしくはそれより少ない炭素原子を含む。

【0010】

特許文献4は、フェノール環上にジアゾフェニル発色団部分を担持するノボラック樹脂であり且つジアゾニウム塩の光分解生成物の存在下で変色を受けるアゾ染料を含んでなる感光性のポジ作用性印刷版を記載している。この変色は、露光時にジアゾニウム塩により製造される酸によるアゾ染料窒素のプロトン化により、引き起こされる。このアゾ染料は、版上の光を受けた領域を検査可能にするインジケータ染料として使用される。従来のインジケータ染料と比べて、このアゾ染料は現像剤溶液中の増加した溶解度を有し、従って、現像後に版上に残らない。その結果、印刷工程中の非像領域上での汚染または汚れを生じうる残存染料の危険性はない。プロトン化による可視光線範囲内のそのような強い変色を受け得るこれらの感光性組成物中のインジケータ染料として最も好ましいアゾ染料は、フルオロホウ酸ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムとノボラックとのアゾカップリングから誘導されるアゾ染料である。

20

【0011】

印刷工程中に版に供給されるインキおよび湿し水はコーティングを攻撃することがあり、そしてその結果として、以下で「化学的耐性」と称するこれらの液体に対するコーティングの耐性が印刷回数に影響を与えうる。これらのコーティング中で最も広く使用される重合体はフェノール系樹脂であり、そしてそれは上記の先行技術ではそのような樹脂をフェノール基のヒドロキシ基上の化学的置換反応により改質することにより印刷回数を改良できることが見出されていた。しかしながら、この改質反応は重合体上の遊離ヒドロキシ基の数を減少させそしてそれによりアルカリ性現像剤中のコーティングの溶解度を減少させる。本発明で提供される改質反応はコーティングの現像能力を実質的に減じることなくコーティングの化学的耐性を増加させうる。

30

【特許文献1】国際公開第99/01795号パンフレット

【特許文献2】欧州特許出願公開第0934822号明細書

40

【特許文献3】欧州特許出願公開第1072432号明細書

【特許文献4】米国特許第3,929,488号明細書

【発明の開示】

【0012】

印刷用液体および印刷機用化学物質に対するコーティングの改良された化学的耐性を有する感熱性コーティングを含んでなる感熱性平版印刷版前駆体を提供することが本発明の一局面である。この目的は、フェノール系単量体単位 of フェニル基が構造 $-N=N-Q$ [式中、 $-N=N-$ 基はフェニル基の炭素原子に共有結合されておりそしてQは芳香族基である] を有する基により置換されているフェノール系単量体単位を含んでなる重合体を前駆体の感熱性コーティングが含んでなるという特徴を有する請求項1に定義された前駆体

50

により実現される。

【0013】

本発明の具体的態様は従属請求項に定義されている。

発明の詳細な記述

改良された印刷回数を有する感熱性平版印刷版を得るためには、例えば湿し水およびインキの如き印刷用液体に対する並びに例えば版用、ブランケット用および印刷機ローラー用のクリーニング液の如き印刷機用化学物質に対する感熱性コーティングの化学的耐性を高めることが重要である。これらの印刷性質はコーティングの組成により影響を受け、ここでは重合体のタイプがこの性質に関して最も重要な要素の1つである。

【0014】

本発明によると、親水性表面および親油性コーティングを有する支持体を含んでなる感熱性平版印刷版前駆体であって、該コーティングが赤外線吸収剤およびフェノール系単量体単位のフェニル基が以下で「アゾーアリアル基」とも称する構造—N=N—Q〔式中、—N=N—基はフェニル基の炭素原子に共有結合されておりそしてQは芳香族基である〕を有する基により置換されているフェノール系単量体単位を含んでなる重合体を含んでなる感熱性平版印刷版前駆体が提供される。

10

【0015】

この重合体を含んでなる親油性コーティングは、構造—N=N—Q〔式中、—N=N—基はフェニル基の炭素原子に共有結合されておりそしてQは芳香族基である〕を有するこの特定の置換基による重合体の改質によって高められた化学的耐性を有することもまた本発明の一面である。この化学的耐性は数種の試験により測定することができる。

20

【0016】

化学的耐性を定量化するために適する方法は実施例に試験4として記載されている。本発明に従う好ましい前駆体は、言及された試験4に記載されている通りに計算して、45%より少ない、より好ましくは35%より少ない、そして最も好ましくは20%より少ない、コーティングの重量損失により特徴づけられる。

【0017】

本発明によると、上記のように置換されたフェノール系単量体を含んでなる重合体の置換基Qは窒素、酸素または硫黄から選択される少なくとも1個のヘテロ原子、好ましくは窒素または硫黄原子を含んでなってもよい芳香族基である。該ヘテロ原子は芳香族環の一部であってよくおよび／または該環に結合された置換基中に存在してもよい。

30

【0018】

本発明によると、置換基Qは構造—A—(T)_nを有することができる。この構造において、Aは単環式5—もしくは6—員の芳香族基または別の環系と縮合された5—もしくは6—員の芳香族環を表わす。縮合されたは、2個の環系が共通する2個の隣接炭素原子を有することを意味する。この構造において、nは0と芳香族基A上の最大利用可能位置との間で選択される整数であり、そして各T基は—SO₂—NH—R¹、—NH—SO₂—R⁴、—CO—NR¹—R²、—NR¹—CO—R⁴、—NR¹—CO—NR²—R³、—NR¹—CS—NR²—R³、—NR¹—CO—O—R¹、—O—CO—NR¹—R²、—O—CO—R⁴、—CO—O—R²、—CO—R³、—SO₃—R¹、—O—SO₂—R⁴、—SO₂—R¹、—SO—R⁴、—P(=O)(—O—R¹)(—O—R²)、—O—P(=O)(—O—R¹)(—O—R²)、—NR¹—R²、—O—R²、—S—R²、—N=N—R⁴、—CN、—NO₂、ハロゲンまたは—M—R¹から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、R¹、R²およびR³は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリアル、ヘテロアリアル、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から各々独立して選択され、R⁴およびR⁵は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリアル、ヘテロアリアル、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

50

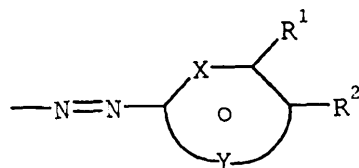
或いは各 $R^1 \sim R^5$ から選択される少なくとも 2 つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす。

【0019】

本発明によると、置換基 $-N=N-Q$ は下記式

【0020】

【化1】



10

【0021】

〔式中、Xは CR^3 、 NR^4 またはNであり、Yは5-もしくは6-員の芳香族環を形成するのに必要な原子を示し、該原子は CR^3 、 NR^4 、N、SまたはOよりなる群から選択され、

各 R^1 、 R^2 および R^3 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-SO_2-NH-R^5$ 、 $-NH-SO_2-R^7$ 、 $-CO-NR^5$ 、 $-R^6$ 、 $-NR^5-CO-R^7$ 、 $-O-CO-R^7$ 、 $-CO-O-R^5$ 、 $-CO-R^5$ 、 $-SO_3-R^5$ 、 $-SO_2-R^5$ 、 $-SO_2-R^7$ 、 $-P(=O)(-O-R^5)(-O-R^6)$ 、 $-NR^5-R^6$ 、 $-O-R^5$ 、 $-S-R^5$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲンまたは $-M-R^5$ から選択され、Mは炭素数1~8の2価の連結基を表わし、

R^4 、 R^5 および R^6 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^7 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $R^1 \sim R^7$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

30

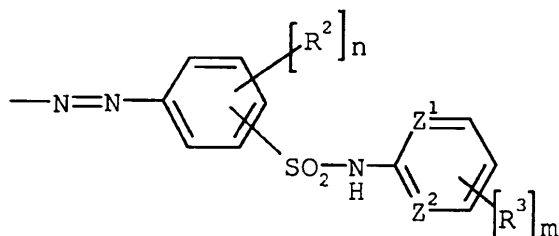
を含んでなることができる。

【0022】

本発明によると、置換基 $-N=N-Q$ は下記式

【0023】

【化2】



40

【0024】

〔式中、 Z^1 および Z^2 は CR^1 またはNから独立して選択され、

R^1 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から選択され、

nは0、1、2、3または4であり、mは0、1、2または3であり、

R^2 および R^3 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキ

50

ニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^4$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^6$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^4-\text{R}^5$ 、 $-\text{NR}^4-\text{CO}-\text{R}^6$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^6$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_3-\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^4$ 、 $-\text{SO}-\text{R}^6$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^4)(-\text{O}-\text{R}^5)$ 、 $-\text{NR}^4-\text{R}^5$ 、 $-\text{O}-\text{R}^4$ 、 $-\text{S}-\text{R}^4$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲンまたは $-\text{M}-\text{R}^4$ から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^4 および R^5 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^6 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

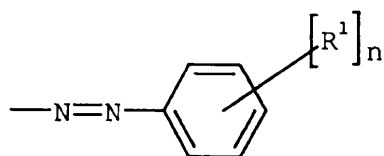
を含んでなることができる。

【0025】

本発明によると、置換基 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ は下記式

【0026】

【化3】



【0027】

[式中、nは0、1、2、3、4または5であり、

各 R^1 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}^2$ 、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^2-\text{R}^3$ 、 $-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}^2$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^2$ 、 $-\text{SO}_3-\text{R}^2$ 、 $-\text{SO}_2-\text{R}^2$ 、 $-\text{SO}-\text{R}^4$ 、 $-\text{P}(=\text{O})(-\text{O}-\text{R}^2)(-\text{O}-\text{R}^3)$ 、 $-\text{NR}^2-\text{R}^3$ 、 $-\text{O}-\text{R}^2$ 、 $-\text{S}-\text{R}^2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、ハロゲンまたは $-\text{M}-\text{R}^2$ から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^2 および R^3 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^4 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

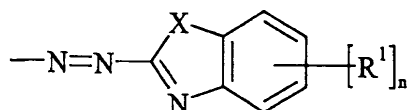
を含んでなることができる。

【0028】

本発明によると、置換基 $-\text{N}=\text{N}-\text{Q}$ は下記式

【0029】

【化4】



10

20

30

40

50

【0030】

[式中、nは0、1、2、3または4であり、

各 R^1 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-SO_2-NH-R^2$ 、 $-NH-SO_2-R^4$ 、 $-CO-NR^2-R^3$ 、 $-NR^2-CO-R^4$ 、 $-O-CO-R^4$ 、 $-CO-O-R^2$ 、 $-CO-R^2$ 、 $-SO_3-R^2$ 、 $-SO_2-R^2$ 、 $-SO-R^4$ 、 $-P(=O)(-O-R^2)(-O-R^3)$ 、 $-NR^2-R^3$ 、 $-O-R^2$ 、 $-S-R^2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲンまたは $-M-R^2$ から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

XはO、Sまたは NR^5 であり、

R^2 、 R^3 および R^5 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^4 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $R^1 \sim R^5$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなることができる。

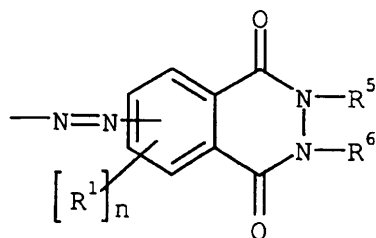
10

【0031】

本発明によると、置換基 $-N=N-Q$ は下記式

【0032】

【化5】



30

【0033】

[式中、nは0、1、2または3であり、

各 R^1 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-SO_2-NH-R^2$ 、 $-NH-SO_2-R^4$ 、 $-CO-NR^2-R^3$ 、 $-NR^2-CO-R^4$ 、 $-O-CO-R^4$ 、 $-CO-O-R^2$ 、 $-CO-R^2$ 、 $-SO_3-R^2$ 、 $-SO_2-R^2$ 、 $-SO-R^4$ 、 $-P(=O)(-O-R^2)(-O-R^3)$ 、 $-NR^2-R^3$ 、 $-O-R^2$ 、 $-S-R^2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲンまたは $-M-R^2$ から選択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^4 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $R^1 \sim R^4$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わし、

或いは R^5 および R^6 は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなることができる。

40

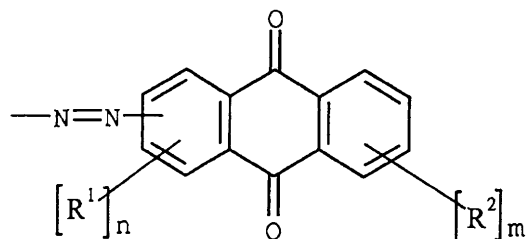
50

【0034】

本発明によると、置換基 $-N=N-Q$ は下記式

【0035】

【化6】



10

【0036】

[式中、 n は0、1、2または3であり、 m は0、1、2、3または4であり、
各 R^1 および R^2 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-SO_2-NH-R^3$ 、 $-NH-SO_2-R^5$ 、 $-CO-NR^3-R^4$ 、 $-NR^3-CO-R^5$ 、 $-O-CO-R^5$ 、 $-CO-O-R^3$ 、 $-CO-R^3$ 、 $-SO_3-R^3$ 、 $-SO_2-R^3$ 、 $-SO-R^5$ 、 $-P(=O)(-O-R^3)(-O-R^4)$ 、 $-NR^3-R^4$ 、 $-O-R^3$ 、 $-S-R^3$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲンまたは $-M-R^3$ から独立して選択され、 M は炭素数1～8の2価の連結基を表わし、
 R^3 および R^4 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、
 R^5 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、
或いは各 $R^1 \sim R^5$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]
を含んでなることができる。

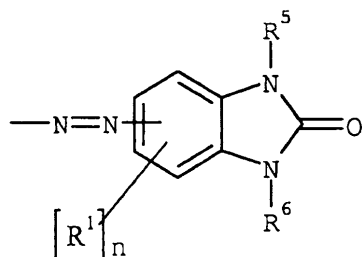
30

【0037】

本発明によると、置換基 $-N=N-Q$ は下記式

【0038】

【化7】



40

【0039】

[式中、 n は0、1、2または3であり、
各 R^1 は水素、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基、 $-SO_2-NH-R^2$ 、 $-NH-SO_2-R^4$ 、 $-CO-NR^2-R^3$ 、 $-NR^2-CO-R^4$ 、 $-O-CO-R^4$ 、 $-CO-O-R^2$ 、 $-CO-R^2$ 、 $-SO_3-R^2$ 、 $-SO_2-R^2$ 、 $-SO-R^4$ 、 $-P(=O)(-O-R^2)(-O-R^3)$ 、 $-NR^2-R^3$ 、 $-O-R^2$ 、 $-S-R^2$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、ハロゲンまたは $-M-R^2$ から選

50

択され、Mは炭素数1～8の2価の連結基を表わし、

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は水素または場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルもしくはヘテロアラルキル基から独立して選択され、

R^4 は場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環、アリール、ヘテロアリール、アラルキルまたはヘテロアラルキル基から選択され、

或いは各 $R^1 \sim R^6$ から選択される少なくとも2つの基は一緒になって環式構造を形成するのに必要な原子を表わす]

を含んでなることができる。

10

【0040】

本発明の重合体は数種の手段により、例えばフェノール系単量体単位を含有する重合体をジアゾニウム塩と反応させることによりまたはフェノール系単量体をジアゾニウム塩と反応させるのそしてその後にこの反応した単量体を重合または重縮合することにより、得られうる。これらの予備改質された単量体を好ましくは他の単量体と共重合または共重縮合させることができる。

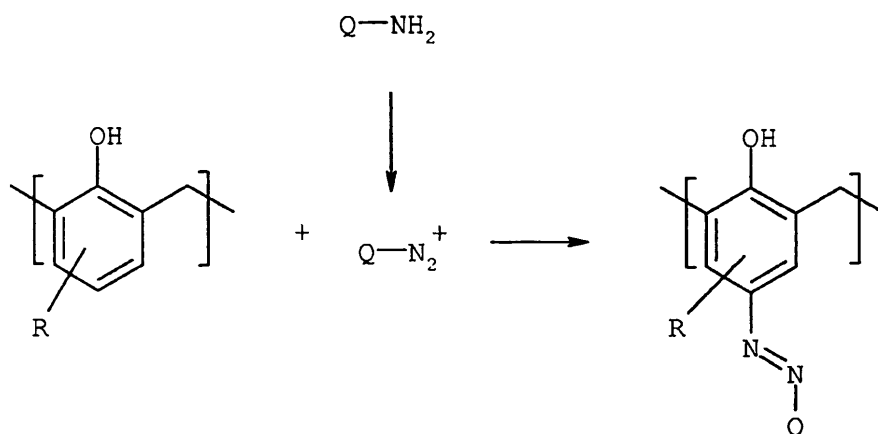
【0041】

アルカリ性条件下におけるジアゾニウム塩とフェノール基との反応が芳香族環構造上のジアゾー基のカップリングを生じそしてそれは下記の一般式で示されているように図式的に表示される：

20

【0042】

【化8】



30

【0043】

[式中、Qは芳香族基を表わしそしてRは水素原子または置換基、例えばアルキル基、である]。

【0044】

本出願の目的のためのジアゾニウム塩は、例えばHCl、 H_2SO_4 または H_3PO_4 の如き酸の存在下における、対応する芳香族アミンのジアゾ化から、つづく例えば亜硝酸塩の如きジアゾ化試薬による誘導することができる。ジアゾニウム塩のほとんどは例えば約0℃～約5℃の如き低温において比較的安定でありそしてそれらは水中にまたは水と例えば酢酸もしくは1-メトキシ-2-プロパノールの如き有機溶媒との混合物中に可溶性である。ジアゾニウム塩の溶液は、フェノール基を含有する重合体の溶液とのさらなる反応に使用することができる。このアゾーカップリング反応により、芳香族ジアゾー基はフェノール基の芳香族環構造上で置換される。このアゾカップリングはヒドロキシル基のオルトまたはパラ位置で、そのようなカップリング反応のこれらの位置の利用可能性によって、例えばフェノール系単量体化合物およびホルムアルデヒドの重縮合反応が起きた位置によって、起き得る。

40

50

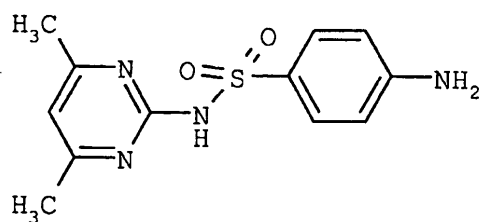
【 0 0 4 5 】

フェノール基とのアゾーカップリングでさらに使用できるジアゾニウム塩にジアゾ化できる芳香族アミンの例は、以下のものである：

【 0 0 4 6 】

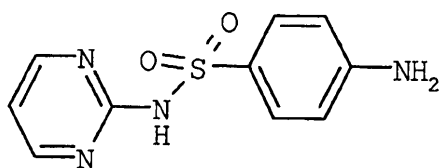
【 化 9 】

AM-01:



10

AM-02:

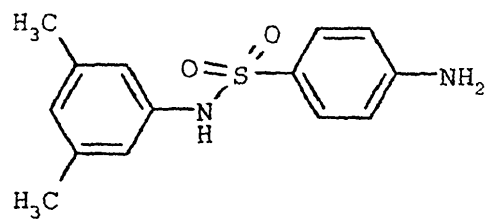


20

【 0 0 4 7 】

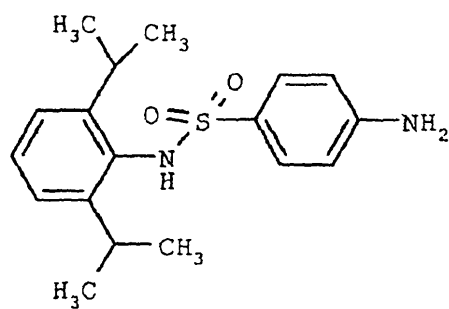
【化 1 0】

AM-03:



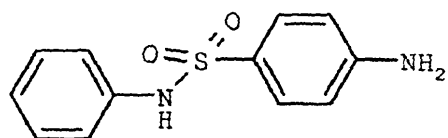
10

AM-04:

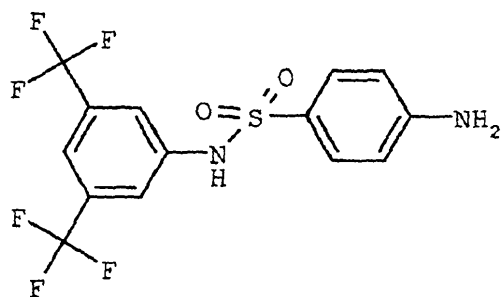


20

AM-05:



AM-06:

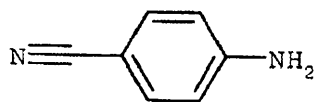


40

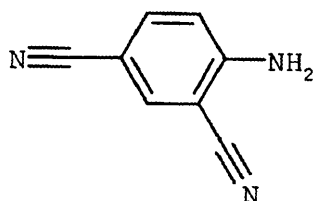
【 0 0 4 8】

【化 1 1】

AM-07:

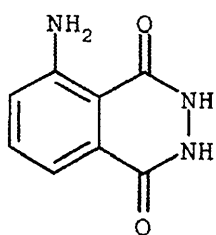


AM-08:



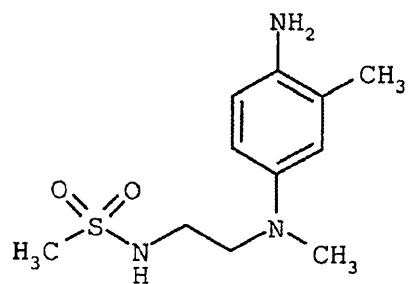
10

AM-10:



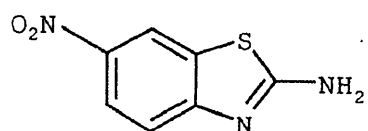
20

AM-14:



30

AM-15:

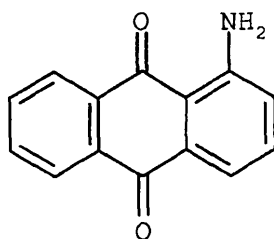


40

【 0 0 4 9】

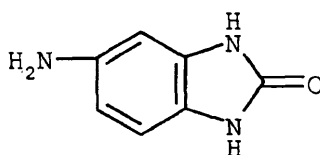
【化 1 2】

AM-16:



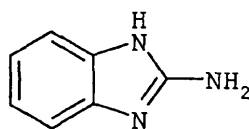
10

AM-17:

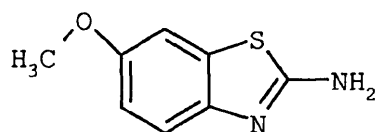


20

AM-18:

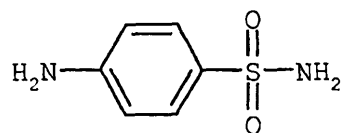


AM-19:



30

AM-20:

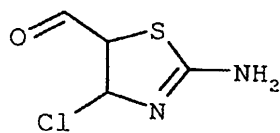


40

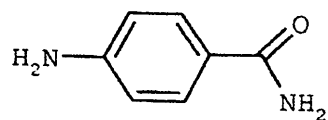
【 0 0 5 0 】

【化 1 3】

AM-21:

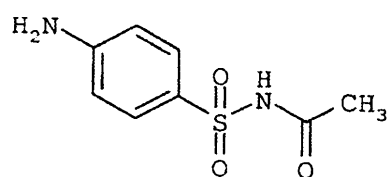


AM-22:



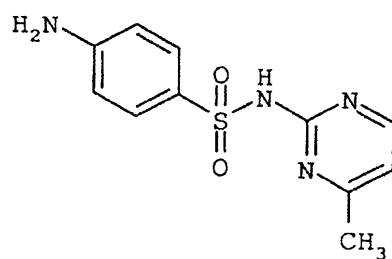
10

AM-27:



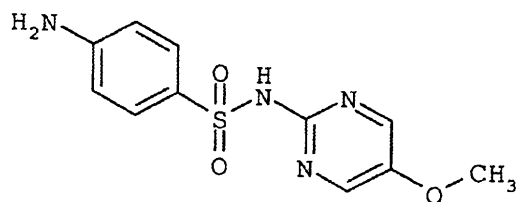
20

AM-28:



30

AM-29:

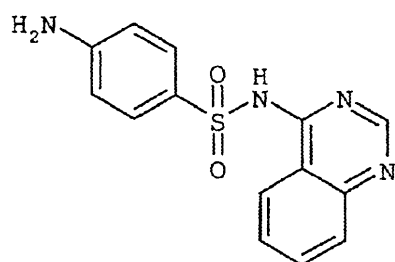


40

【 0 0 5 1】

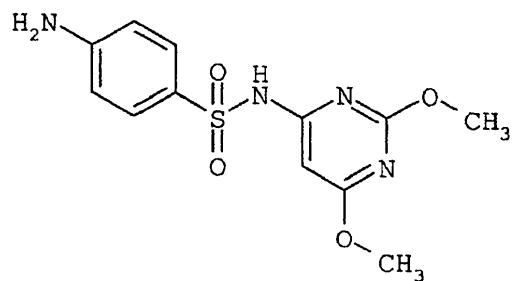
【化 1 4】

AM-30:



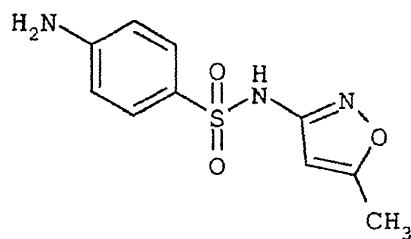
10

AM-31:

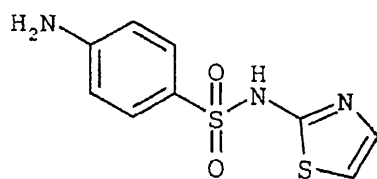


20

AM-32:

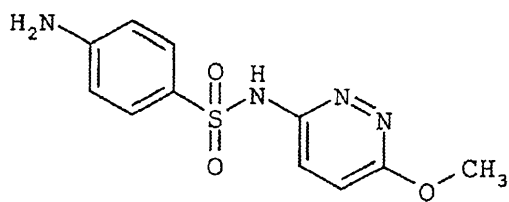


AM-33:



30

AM-34:

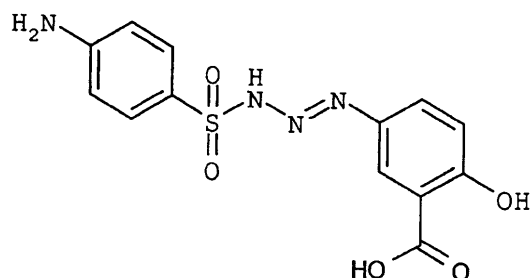


40

【0052】

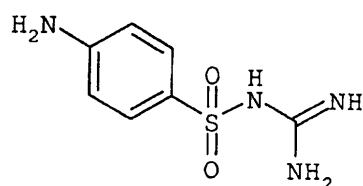
【化 1 5】

AM-35:



10

AM-36:



20

【0053】

フェノール系単量体単位を含有する重合体は異なる単量体のランダム、交互、ブロックまたはグラフト共重合体であることができ、そして例えばビニルフェノールの重合体もしくは共重合体、ノボラック樹脂またはレゾール樹脂から選択できる。ノボラック樹脂が好ましい。

【0054】

ノボラック樹脂またはレゾール樹脂は、酸触媒の存在下における、芳香族炭化水素類、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レソルシノール、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノールA、トリスフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、1-ナフトールおよび2-ナフトールから選択される少なくとも1員と、アルデヒド類、例えばホルムアルデヒド、グリオキサール、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒドおよびフルフラール並びにケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンから選択される少なくとも1種のアルデヒドまたはケトンとの重縮合により、製造することができる。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの代わりに、パラホルムアルデヒドおよびパラアルデヒドをそれぞれ使用することができる。

30

【0055】

ノボラック樹脂の、汎用較正およびポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィーにより測定した、重量平均分子量は好ましくは500~150,000 g/mol、より好ましくは1,500~15,000 g/molである。

40

【0056】

ポリ(ビニルフェノール)樹脂は1種もしくはそれ以上のヒドロキシフェニル含有単量体、例えばヒドロキシスチレンまたは(メタ)アクリル酸ヒドロキシフェニル、の重合体であってもよい。そのようなヒドロキシスチレン類の例は*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*m*-ヒドロキシフェニル)プロピレンおよび2-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロピレンである。そのようなヒドロキシスチレンは例えば塩素、臭素、ヨウ素、弗素またはC₁~4アルキル基の如き置換基をその芳香族環上に有してもよい。そのような(メタ)アクリル酸ヒドロキシフェニルの例はメタクリル酸2-ヒドロキシフェニ

50

ルである。

【0057】

ポリ（ビニルフェノール）樹脂は一般に、1種もしくはそれ以上のヒドロキシフェニル含有単量体をラジカル開始剤またはカチオン系重合開始剤の存在下で重合することにより製造できる。ポリ（ビニルフェノール）樹脂は、1種もしくはそれ以上のこれらのヒドロキシフェニル含有単量体を他の単量体化合物、例えばアクリル酸エステル単量体、メタクル酸エステル単量体、アクリルアミド単量体、メタクリルアミド単量体、ビニル単量体、芳香族ビニル単量体またはジエン単量体と共重合することによっても製造できる。

【0058】

ポリ（ビニルフェノール）樹脂の、汎用較正およびポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフィーにより測定した、重量平均分子量は好ましくは1,000～200,000 g／モル、より好ましくは1,500～50,000 g／モルである。

【0059】

ジアゾニウム塩で改質できるフェノール系単量体単位を含有する重合体の例は下記のものである：

POL-01：アルノボル（ALNOVOL）SPN452はクラリアント（CLARIANT）GmbHから得られるダワノール（Dowanol）PM中のノボラック樹脂の40重量％溶液である。

ダワノールPMは1-メトキシ-2-プロパノール（>99.5%）および2-メトキシ-1-プロパノール（<0.5%）よりなる。

POL-02：アルノボルSPN400はクラリアントGmbHから得られるダワノールPMA中のノボラック樹脂の44重量％溶液である。

ダワノールPMAは2-メトキシ-1-メチル-エチルアセテートよりなる。

POL-03：アルノボルHPN100はクラリアントGmbHから得られるノボラック樹脂である。

POL-04：ジュライト（DURITE）PD443はボルデン・ヘム・インク（BORDEN CHEM. INC.）から得られるノボラック樹脂である。

POL-05：ジュライトSD423Aはボルデン・ヘム・インクから得られるノボラック樹脂である。

POL-06：ジュライトSD126Aはボルデン・ヘム・インクから得られるノボラック樹脂である。

POL-07：ベークライト（BAKELITE）6866LB02はベークライト（BAKELITE）AGから得られるノボラック樹脂である。

POL-08：ベークライト6866LB03はベークライトAGから得られるノボラック樹脂である。

POL-09：KR400／8はコーヨー・ケミカルズ・インク（KOYO CHEMICALS INC.）から得られるノボラック樹脂である。

POL-10：HRJ1085はシュネクタディー・インターナショナル・インク（SCHNECTADY INTERNATIONAL INC.）から得られるノボラック樹脂である。

POL-11：HRJ2606はシュネクタディー・インターナショナル・インクから得られるフェノールノボラック樹脂である。

POL-12：リンクル（LYNCUR）CMMはシベル・ヘグネル（SIBER HEGNER）から得られる4-ヒドロキシスチレンおよびメタクリル酸メチルの共重合体である。

【0060】

本発明の重合体は1つより多いタイプのアゾーアリアル基を含有することができる。この状況では、アゾーアリアル基の各タイプは連続的に導入することができ、或いは異なるジアゾニウム塩の混合物を重合体上で反応させることも可能である。重合体中に導入されるアゾーアリアル基の各タイプの好ましい量は0.5モル％～80モル％の間、より好ま

10

20

30

40

50

しくは1モル%～60モル%の間、最も好ましくは2モル%～50モル%の間である。

【0061】

他の重合体、例えば未改質フェノール系樹脂をコーティング組成物に加えることもできる。本発明の重合体は好ましくは全コーティングの5重量%～98重量%の濃度範囲で、より好ましくは10重量%～95重量%の間でコーティングに加えられる。

【0062】

感熱性コーティングが1つより多い層から構成される場合には、本発明の重合体はこれらの層の少なくとも1つの中に、例えば頂部層の中に、存在する。重合体はコーティングの1つより多い層の中に、例えば頂部層および中間層の中に、存在することもできる。

【0063】

支持体は親水性表面を有するかまたは親水性層が設けられる。支持体はシート状材料、例えば板であることができ、またはそれは円筒状部品、例えば印刷機の印刷シリンダーの周りを滑動しうるスリーブであることができる。好ましくは、支持体は金属支持体、例えばアルミニウムまたはステンレス鋼である。

【0064】

特に好ましい平版支持体は電気化学的に研磨されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体である。

【0065】

アルミニウム平版支持体の研磨および陽極酸化は既知である。本発明の材料で使用される研磨されたアルミニウム支持体は好ましくは電気化学的に研磨された支持体である。研磨された支持体である。研磨のために使用される酸は例えば硝酸である。研磨のために使用される酸は好ましくは塩化水素を含んでなる。例えば塩化水素および酢酸の混合物を使用することもできる。

【0066】

研磨されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体を後処理してその表面の親水性質を改良することができる。例えば、アルミニウム支持体の表面を高められた温度、例えば95℃、で珪酸ナトリウム溶液で処理することにより、その支持体を珪酸処理することができる。或いは、酸化アルミニウム表面を無機弗化物をさらに含有してもよい磷酸塩溶液で処理することを含む磷酸塩処理を適用することもできる。さらに、酸化アルミニウム表面を有機酸および/またはその塩、例えばカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、スルホン酸もしくはホスホン酸、またはそれらの塩、例えば琥珀酸塩、磷酸塩、ホスホン酸塩、硫酸塩、およびスルホン酸塩、ですすぐこともできる。クエン酸またはクエン酸塩溶液が好ましい。この処理は室温で行うことができ、または約30～50℃のわずかに高められた温度で行うこともできる。別の後処理は炭酸水素塩溶液を用いる酸化アルミニウム表面のすすぎを包含する。さらに、酸化アルミニウム表面をポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールの磷酸エステル、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステル、およびスルホン化された脂肪族アルデヒドとの反応により製造されるポリビニルアルコールのアセタールで処理することもできる。これらの後処理の1つまたはそれ以上を単独でまたは組み合わせて行うことも明らかである。これらの処理のさらに詳細な記述は英国特許出願公開第1084070号明細書、独国特許出願公開第4423140号明細書、独国特許出願公開第4417907号明細書、欧州特許出願公開第659909号明細書、欧州特許出願公開第537633号明細書、独国特許出願公開第4001466号明細書、欧州特許出願公開第292801号明細書、欧州特許出願公開第291760号明細書および米国特許第4458005号明細書に示されている。

【0067】

別の態様によると、支持体は以下で「ベース層」と称する親水性層が設けられる柔軟性支持体でもありうる。柔軟性支持体は例えば紙、プラスチックフィルム、薄いアルミニウムまたはそれらのラミネートである。プラスチックフィルムの好ましい例は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、酢酸セルロースフィル

10

20

30

40

50

ム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどである。プラスチックフィルム支持体は不透明または透明でありうる。

【0068】

ベース層は好ましくは、例えばホルムアルデヒド、グリオキサール、ポリイソシアネートまたは加水分解されたオルト珪酸テトラアルキルの如き硬化剤で架橋結合された親水性結合剤から得られる架橋結合された親水性層である。後者が特に好ましい。親水性ベース層の厚さは0.2～25 μm の範囲内で変動することができそして好ましくは1～10 μm である。

【0069】

ベース層中での使用のための親水性結合剤は例えば親水性（共）重合体、例えばビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、のホモ重合体および共重合体または無水マレイン酸／ビニルメチルエーテル共重合体である。使用される（共）重合体または（共）重合体混合物の親水度は好ましくは少なくとも60重量%、好ましくは80重量%、の程度まで加水分解されたポリビニルアセテートの親水度と同じであるかそれより高い。

【0070】

硬化剤、特にオルト珪酸テトラアルキルの量は好ましくは1重量部の親水性結合剤当たり少なくとも0.2重量部、より好ましくは0.5～5重量部の間、最も好ましくは1～3重量部の間である。

【0071】

親水性ベース層は、層の機械的強度および多孔性を高める物質を含有することもできる。この目的のために、コロイド状シリカを使用することができる。使用されるコロイド状シリカは例えば40 nmまでの、例えば20 nmの平均粒子寸法を有するコロイド状シリカの市販の水分散液の形態でありうる。さらに、コロイド状シリカより大きい寸法の不活性粒子、例えばJ. Colloid and Interface Sci., Vol. 26, 1968, pages 62 to 69に記載されたステベル（Stoeber）法に従い製造されるシリカ、またはアルミナ粒子、または二酸化チタンもしくは他の重金属酸化物の粒子である少なくとも100 nmの平均直径を有する粒子を加えることもできる。これらの粒子を導入することにより、親水性ベース層の表面に微細な凹凸よりなる均一な粗いきめが与えられ、それらは背景領域中で水のための貯蔵場所として作用する。

【0072】

本発明に従う使用に適する親水性ベース層の具体例は、欧州特許出願公開第601240号明細書、独国特許発明第1419512号明細書、仏国特許第2300354号明細書、米国特許第3971660号明細書および米国特許第4284705号明細書に開示されている。

【0073】

支持体層とも称する接着性改良層が付与されたフィルム支持体を使用することが特に好ましい。本発明に従う使用に特に適する接着性改良層は、欧州特許出願公開第619524号明細書、欧州特許出願公開第620502号明細書および欧州特許出願公開第619525号明細書に開示されているように親水性結合剤およびコロイド状シリカを含んでなる。好ましくは、接着性改良層中のシリカの量は200 mg/m^2 ～750 mg/m^2 の間である。さらに、シリカ対親水性結合剤の比は好ましくは1より多くそしてコロイド状シリカの表面積は好ましくは少なくとも300 $\text{m}^2/\text{グラム}$ 、より好ましくは少なくとも500 $\text{m}^2/\text{グラム}$ である。

【0074】

支持体上に付与されるコーティングは感熱性でありそして好ましくは通常の作業照射条件（昼光、蛍光線）下で数時間にわたり取り扱い可能である。コーティングは好ましくは200 nm～400 nmの波長範囲に吸収極大を有する感紫外線化合物、例えばジアゾ化合物、光酸、光開始剤、キノンジアジドまたは増感剤を含有しない。好ましくは、コーテ

ィングは400～600nmの間の青色および緑色可視光線波長範囲に吸収極大を有する化合物を含有しない。

【0075】

1つの態様によると、印刷版前駆体はポジ作用性であり、すなわち露出および現像後に親油性層の露出された領域が支持体から除去されそして親水性の非像（非印刷）領域を規定するが、露出されなかった層は支持体から除去されずそして親油性像（印刷）領域を規定する。別の態様によると、印刷版前駆体はネガ作用性であり、すなわち像領域は露出された領域に相当する。

【0076】

コーティングは1つもしくはそれ以上の別個の層を含んでなることができる。以下で論ずる層の他に、コーティングは例えば支持体に対するコーティングの接着性を改良する「下塗り層」、コーティングを汚染または機械的損傷に対して保護する被覆層、および／または赤外線吸収化合物を含んでなる光対熱転換層、をさらに含んでなることができる。

【0077】

適するネガ作用性アルカリ性現像用印刷版はフェノール系樹脂および加熱または赤外線照射時に酸を生成する潜在的プレンステッド酸を含んでなる。これらの酸は露出後加熱段階中にコーティングの架橋結合に触媒作用を与えそしてその結果として露出された領域の硬化に触媒作用を与える。従って、露出されなかった領域は現像剤により洗い流されて、下にある親水性基質を出現させる。そのようなネガ作用性印刷版前駆体のさらに詳細な記述に関しては、米国特許第6,255,042号明細書および米国特許第6,063,544号明細書並びにこれらの書類に引用された参考文献を参照すること。そのようなネガ作用性平版印刷版前駆体では、本発明の重合体がコーティング組成物に加えられそしてフェノール系樹脂の少なくとも一部を置換する。

【0078】

ポジ作用性平版印刷版前駆体では、コーティングは熱で誘導される可溶化が可能であり、すなわちコーティングは露出されなかった状態では現像剤に耐性であり且つインキー受容性でありそして熱または赤外線に対する露出時に支持体の親水性表面がそれにより出現するような程度まで現像剤中に可溶性になる。

【0079】

本発明の重合体の他に、コーティングは水性アルカリ性現像剤中に可溶性である追加の重合体状結合剤を含有することができる。好ましい重合体はフェノール系樹脂、例えばノボラック、レゾール、ポリビニルフェノールおよびカルボキシー置換された重合体である。そのような重合体の代表例は独国特許出願公開第4007428号明細書、独国特許出願公開第4027301号明細書および独国特許出願公開第4445820号明細書に記載されている。

【0080】

好ましいポジ作用性平版印刷版前駆体では、コーティングは1種もしくはそれ以上の溶解抑制剤も含有する。溶解抑制剤は、コーティングの露出されなかった領域で水性アルカリ性現像剤中の疎水性重合体の溶解速度を減少させ且つこの溶解速度の減少が露出中に発生した熱により無効になってコーティングが露出された領域で現像剤中に容易に溶解する化合物である。溶解抑制剤は、露出された領域と露出されなかった領域との間で溶解速度において実質的なラチチュードを示す。好ましくは、露出されなかった領域が現像剤によりコーティングのインキー受容能力が影響を受ける程度まで攻撃される前に露出されたコーティング領域が現像剤中に完全に溶解する時には溶解速度抑制剤は良好な溶解速度ラチチュードを示す。1種もしくは複数の溶解抑制剤を以上で論じた疎水性重合体を含んでなる層に加えることができる。

【0081】

現像剤中の露出されなかったコーティングの溶解速度は好ましくは、疎水性重合体と抑制剤との間の、例えばこれらの化合物間の水素結合による相互作用によって減じられる。適する溶解抑制剤は好ましくは、少なくとも1個の芳香族基および水素結合部位、例えば

10

20

30

40

50

カルボニル基、スルホニル基、または第四級化されていてもよく且つ複素環式環の一部であってよいもしくは該有機化合物のアミノ置換基の一部であってよい窒素原子を含んでなる有機化合物である。このタイプの適する溶解抑制剤は例えば欧州特許出願公開第 8 2 5 9 2 7 号明細書および第 8 2 3 3 2 7 号明細書に開示されていた。

【0082】

水一反撥性重合体が、適する溶解抑制剤の別のタイプである。コーティングから水性現像剤を反撥させることにより、そのような重合体はコーティングの現像剤耐性を増加させるようである。水一反撥性重合体は疎水性重合体を含んでなる層に加えることができおよび／または疎水性重合体が層の頂部に付与されている別の層の中に存在することができる。後者の態様では、例えば欧州特許出願公開第 8 6 4 4 2 0 号明細書、欧州特許出願公開第 9 5 0 5 1 7 号明細書および国際公開第 9 9 / 2 1 7 2 5 号パンフレットに記載されているように、水一反撥性重合体はコーティングを現像剤から遮断する遮断層を形成しそして現像剤中の遮断層の溶解度または現像剤による遮断層の浸透度を光または赤外線への露出により高めることができる。水一反撥性重合体の好ましい例は、シロキサンおよび／またはペルフルオロアルキル単位を含んでなる重合体である。1つの態様では、コーティングはそのような水一反撥性重合体を $0.5 \sim 25 \text{ mg/m}^2$ の間の、好ましくは $0.5 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ の間の、そして最も好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ の間の量で含有する。水一反撥性重合体がインキー反撥性でもある場合には、例えばポリシロキサンの場合には、 25 mg/m^2 より多い量は露出されなかった領域の劣悪なインキー受容性をもたらさしう。他方で、 0.5 mg/m^2 より少ない量は不満足な現像耐性をもたらさしう。ポリシロキサンは線状、環式もしくは複合性の架橋結合された重合体または共重合体でありうる。用語ポリシロキサン化合物は1つより多いシロキサン基 —Si(R, R')—O— を含有する化合物を包含し、ここで R および R' は場合により置換されていてもよいアルキルまたはアリール基である。好ましいシロキサン類はフェニルアルキルシロキサン類およびジアルキルシロキサン類である。(共)重合体中のシロキサン基の数は少なくとも2、好ましくは少なくとも10、より好ましくは少なくとも20である。それは100より少なくてもよく、好ましくは60より少なくてもよい。別の態様では、水一反撥性重合体はポリ(アルキレンオキシド)ブロック並びにシロキサンおよび／またはペルフルオロアルキル単位を含んでなる重合体のブロックのブロック共重合体もしくはグラフト共重合体である。適する共重合体は約15～25個のシロキサン単位および50～70個のアルキレンオキシド基を含んでなる。好ましい例は、フェニルメチルシロキサンおよび／またはジメチルシロキサン並びにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを含んでなる共重合体、例えば全てドイツ、エッセンのテゴ・ヘミー(Tego Chemie)から市販されているテゴ・グライド(Tego Glide) 410、テゴ・ウェット(Tego Wet) 265、テゴ・プロテクト(Tego Protect) 5001またはシリコフェン(Silikophen) P50/X、を包含する。そのような共重合体はコーティング時にその2官能性構造のために自動的にコーティングと空気との間の界面にそれ自身で位置しそしてそれによりコーティング全体が単一コーティング溶液から適用される場合でも別個の頂部層を形成する界面活性剤として作用する。同時に、そのような界面活性剤はコーティング品質を改良する延展剤として作用する。或いは、水一反撥性重合体を疎水性重合体を含んでなる層の頂部にコーティングされた第二溶液の中に適用することもできる。この態様では、溶媒を第一層内に存在する成分を溶解することができない第二コーティング溶液中の溶媒を使用してコーティングの頂部で高濃度の水一反撥相を得ることが有利である。

【0083】

好ましくは、1種もしくはそれ以上の現像促進剤、すなわち現像剤中の露出されなかったコーティングの溶解速度を増加させうるために溶解促進剤として作用する化合物、がコーティング中に包含される。溶解抑制剤および促進剤の同時適用は、コーティングの溶解性能の正確な微細調整を可能にする。適する溶解促進剤は無水環式酸、フェノールまたは有機酸である。米国特許第 4, 115, 128 号明細書に記載されているように、無水環

式酸の例は無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水マレイン酸、無水クロロマレイン酸、無水アルファフェニルマレイン酸、無水琥珀酸、および無水ピロメリト酸を包含する。フェノールの例はビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、および4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどを包含する。例えば特開昭60-88, 942号公報および特開平2-96, 755号公報に記載されているように、有機酸の例はスルホン酸、スルフィン酸、アルキル硫酸、ホスホン酸、燐酸塩、およびカルボン酸を包含する。これらの有機酸の具体例はp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、燐酸フェニル、燐酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、およびアスコルビン酸を包含する。コーティング中に含有される無水環式酸、フェノール、または有機酸の量は、コーティング全体に関して、好ましくは0.05~20重量%の範囲内である。

10

【0084】

本発明の重合体に記載されているような改質されたフェノール系単量体単位を含有する重合体は従来の感光性印刷版前駆体の中で使用することができ、そこでは従来のフェノール系重合体の少なくとも一部が本発明に記載されているような改質された重合体の少なくとも一部により置換される。

20

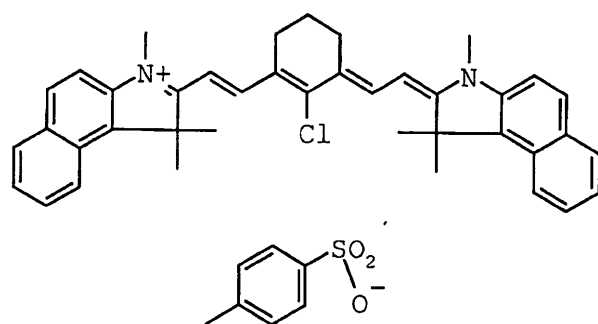
【0085】

より好ましい態様によると、本発明の材料は赤外線に像通りに露出され、それが赤外波長範囲内に吸収極大を有する染料または顔料でありうる赤外線吸収剤により熱に転換される。コーティング中の増感染料または顔料の濃度は、コーティング全体に関して、典型的には0.25~10.0重量%の間、より好ましくは0.5~7.5重量%の間である。好ましい赤外吸収化合物は例えばシアニンもしくはメロシアニン染料の如き染料または例えばカーボンブラックの如き顔料である。適する化合物は下記の赤外染料：

【0086】

30

【化16】



IR-1

40

【0087】

である。

【0088】

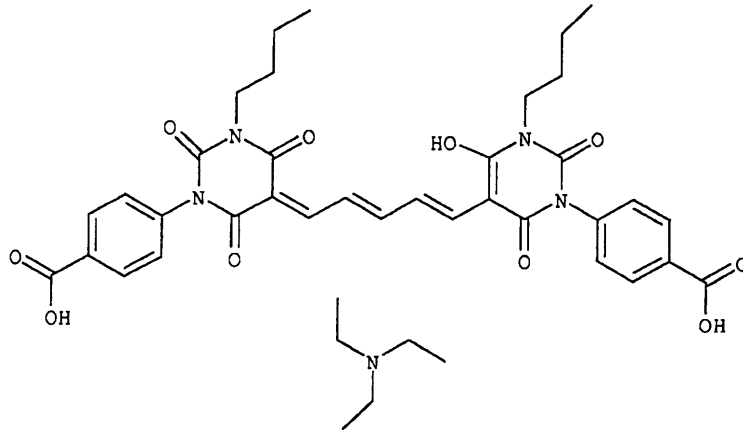
コーティングは可視光線を吸収する有機染料をさらに含有することができ、像通りの露出およびその後の現像時に認識可能な像が得られる。そのような染料はしばしばコントラスト染料またはインジケータ染料と称する。好ましくは、染料は青色および600nm~750nmの間の波長範囲内の吸収極大を有する。染料は可視光線を吸収するが、それは好ましくは印刷版前駆体を増感させず、すなわちコーティングは可視光線に対する露出時に現像剤中で可溶性がより大きくなる。そのようなコントラスト染料の適する例は

50

第四級化されたトリアリールメタン染料である。別の適する化合物は下記の染料：

【0089】

【化17】



CD-1

10

【0090】

である。

【0091】

赤外線吸収化合物およびコントラスト染料は疎水性重合体を含んでなる層の中におよび／または以上で論じられた遮断層の中におよび／または場合により存在する他の層の中に存在できる。非常に好ましい態様によると、赤外線吸収化合物は遮断層の中または近くに、例えば疎水性重合体を含んでなる層と遮断層との間の中間層の中に集中させる。

20

【0092】

本発明の印刷版前駆体はLEDまたはレーザーを用いて赤外線に露出させうる。好ましくは、約750～約1500nmの範囲内の波長を有する近赤外線を発生するレーザー、例えば半導体レーザーダイオード、Nd:YAGまたはNd:YLFレーザー、が使用される。必要なレーザー出力は、像記録層の感度、スポット直径（1/e²の最大強度における最新式プレートセッターの典型値：10～25μm）により測定されるレーザー光束の画素滞留時間、走査速度および露出装置の解像度（すなわちしばしばインチ当たりのドット数すなわちdpiで表示される線状距離単位当たりのアドレス可能画素数；典型値：1000～4000dpi）に依存する。

30

【0093】

2つのタイプのレーザー露出装置、すなわち内部ドラム（ITD）および外部ドラム（XTD）プレートセッター、が一般的に使用される。熱版用のITDプレートセッターは典型的には1500m/秒までの非常に高い走査速度により特徴づけられそして数ワットのレーザー出力を必要とする。アグファ・ガリレオ（Agfa Galileo）TがITD技術を用いるプレートセッターの代表例である。XTDプレートセッターは典型的には0.1m/秒～10m/秒の比較的低い走査速度で操作されそして20mW～500mWの光束当たりの典型的レーザー出力を有する。クレオ・トレンドセッター（Creo Trendsetter）プレートセッター群およびアグファ・エキスカリブル（Agfa Excaltibur）プレートセッター群は両者共XTD技術を使用する。

40

【0094】

既知のプレートセッターは印刷機外露出装置として使用することができ、それは印刷機停止時間を短縮する利点を与える。XTDプレートセッター構造は印刷機上露出用に使用することもでき、多色印刷機中での即時見当の利点を与える。印刷機上露出装置のさらなる技術的詳細事項は例えば米国特許第5,174,205号明細書および米国特許第5,163,368号明細書に記載されている。

【0095】

50

現像段階において、例えば回転ブラシによるような機械的こすりと組み合わせてもよい水性アルカリ性現像剤中への浸漬によりコーティングの非像領域を除去することができる。現像剤は好ましくは10より高い、より好ましくは12より高い、pHを有する。現像段階後に、すすぎ段階、ゴム引き段階、乾燥段階および／または後ベーキング段階が続く。

【0096】

このようにして得られた印刷版は従来のいわゆる湿潤オフセット印刷用に使用することができ、そこではインキおよび湿し水が版に供給される。別の適する印刷方法は湿し液なしのいわゆる単一流体インキを使用する。単一流体インキは、疎水性または親油性相とも称するインキ相、および従来のオフセット印刷で使用される湿し水を代替する極性相よりなる。単一流体インキの適する例は米国特許第4,045,232号明細書、米国特許第4,981,517号明細書および米国特許第6,140,392号明細書に記載されている。最も好ましい態様では、単一流体インキは国際公開第00/32705号パンフレットに記載されているようにインキ相およびポリオール相を含んでなる。

10

【実施例】

【0097】

重合体MP-01の製造：

ージアゾニウム溶液：

3.13gのAM-01、45mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび9mlの水の混合物を攪拌しそして5℃に冷却した。次に4.7mlの濃HClを加えそして混合物を0℃に冷却した。次に0.85gのNaNO₂の5mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに10分間にわたり0℃で続けた。

20

ーフェノール系重合体溶液：

137.7gのPOL-01溶液（40重量%）、11.5gのNaOAc・3H₂Oおよび225mlの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。

【0098】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に10分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を0℃で30分間そして室温で2時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら1.5リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

30

重合体MP-02の製造：

ージアゾニウム溶液：

6.3gのAM-01、90mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび18mlの水の混合物を攪拌しそして5℃に冷却した。次に9.5mlの濃HClを加えそして混合物を0℃に冷却した。次に1.7gのNaNO₂の18mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに10分間にわたり0℃で続けた。

ーフェノール系重合体溶液：

137.7gのPOL-01溶液（40重量%）、23gのNaOAc・3H₂Oおよび450mlの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。

40

【0099】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に20分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を0℃で30分間そして室温で2時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら1.5リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体MP-03の製造：

ージアゾニウム溶液：

50

12. 5 g の AM-01、180 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールおよび 36 ml の水の混合物を攪拌しそして 5℃ に冷却した。次に 19 ml の濃 HCl を加えそして混合物を 0℃ に冷却した。次に 3.4 g の NaNO_2 の 20 ml の水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに 10 分間にわたり 0℃ で続けた。

ーフェノール系重合体溶液：

137. 7 g の POL-01 溶液（40 重量％）、46 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および 450 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして 0℃ に冷却した。

【0100】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に 30 分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を 0℃ で 30 分間そして室温で 2 時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら 1.5 リットルの氷水に 30 分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の 45℃ における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体 MP-04 の製造：

ージアゾニウム溶液：

31. 3 g の AM-01、300 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールおよび 90 ml の水の混合物を攪拌しそして 5℃ に冷却した。次に 47 ml の濃 HCl を加えそして混合物を 0℃ に冷却した。次に 8.54 g の NaNO_2 の 50 ml の水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに 10 分間にわたり 0℃ で続けた。

ーフェノール系重合体溶液：

137. 7 g の POL-01 溶液（40 重量％）、115 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および 200 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして 0℃ に冷却した。

【0101】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に 60 分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を 0℃ で 30 分間そして室温で 2 時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら 1.5 リットルの氷水に 30 分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の 45℃ における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体 MP-05 の製造：

ージアゾニウム溶液：

50 g の AM-01、480 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールおよび 145 ml の水の混合物を攪拌しそして 5℃ に冷却した。次に 75 ml の濃 HCl を加えそして混合物を 0℃ に冷却した。次に 13.6 g の NaNO_2 の 80 ml の水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに 10 分間にわたり 0℃ で続けた。

ーフェノール系重合体溶液：

137. 7 g の POL-01 溶液（40 重量％）、184 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および 400 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして 0℃ に冷却した。

【0102】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に 60 分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を 0℃ で 30 分間そして室温で 2 時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら 1.5 リットルの氷水に 30 分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の 45℃ における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体 MP-06 の製造：

31. 1 g の AM-03 を 31.3 g の AM-01 の代わりに使用しそして 137.7 g の POL-01 溶液（40 重量％）および 115 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合物中に 1000 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールを 200 ml の 1-メトキシ-2-プ

10

20

30

40

50

ロパノールの代わりに加えたこと以外は、重合体MP-06の製造は重合体MP-04のものと同一方法で行われた。

重合体MP-07の製造：

－ジアゾニウム溶液：

17.4 gのAM-01、80 mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび40 mlの水の混合物を攪拌しそして5℃に冷却した。次に26 mlの濃HClを加えそして混合物を0℃に冷却した。次に4.7 gのNaNO₂の15 mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに10分間にわたり0℃で続けた。

－フェノール系重合体溶液：

125 mlの1-メトキシ-2-プロパノール中に溶解させた30.0 gのPOL-04および64 gのNaOAc・3H₂Oの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。 10

【0103】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に30分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を0℃で30分間そして室温で2時間続けた。50 mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび50 mlのN,N-ジメチルアセトアミドを加えて沈殿した生成物を溶解させた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら3リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体MP-08の製造：

－ジアゾニウム溶液：

17.4 gのAM-01、80 mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび40 mlの水の混合物を攪拌しそして5℃に冷却した。次に26 mlの濃HClを加えそして混合物を0℃に冷却した。次に4.7 gのNaNO₂の15 mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに10分間にわたり0℃で続けた。

－フェノール系重合体溶液：

125 mlの1-メトキシ-2-プロパノール中に溶解させた30.0 gのPOL-05および64 gのNaOAc・3H₂Oの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。

【0104】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に30分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を0℃で30分間そして室温で2時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら3リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。 30

重合体MP-09の製造：

125 mlの1-メトキシ-2-プロパノール中に溶解させた30 gのフェノール系重合体POL-06をPOL-05の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-09の製造は重合体MP-08のものと同一方法で行われた。

重合体MP-10の製造：

－ジアゾニウム溶液：

17.4 gのAM-01および100 mlの酢酸の混合物を攪拌しそして5℃に冷却した。次に15 mlの濃HClを加えそして混合物を0℃に冷却した。次に4.7 gのNaNO₂の15 mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに10分間にわたり0℃で続けた。 40

－フェノール系重合体溶液：

200 mlの1-メトキシ-2-プロパノール中に溶解させた30.6 gのPOL-07、50 mlのN,N-ジメチルアセトアミドおよび68 gのNaOAc・3H₂Oの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。

【0105】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に30分間の期間にわた 50

り滴下し、その後に攪拌を0℃で30分間そして室温で2時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら3リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水および水／メタノール混合物（容量比：7／3）を用いる洗浄並びにその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体MP-11の製造：

ージアゾニウム溶液：

27.8gのAM-01、260mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび78mlの水の混合物を攪拌しそして5℃に冷却した。次に42mlの濃HClを加えそして混合物を0℃に冷却した。次に7.6gのNaNO₂の44mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに10分間にわたり0℃で続けた。

10

ーフェノール系重合体溶液：

280mlのN,N-ジメチルアセトアミド中に溶解させた49.0gのPOL-08および102gのNaOAc・3H₂Oの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。

【0106】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に60分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を0℃で30分間そして室温で2時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら3.5リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

20

重合体MP-12の製造：

270mlのN,N-ジメチルアセトアミド中に溶解させた48gのフェノール系重合体POL-09をPOL-08の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-12の製造は重合体MP-11のものと同一方法で行われた。

重合体MP-13の製造：

280mlのN,N-ジメチルアセトアミド中に溶解させた48gのフェノール系重合体POL-10をPOL-08の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-13の製造は重合体MP-11のものと同一方法で行われた。

重合体MP-14の製造：

235mlのN,N-ジメチルアセトアミド中に溶解させた48gのフェノール系重合体POL-11をPOL-08の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-14の製造は重合体MP-11のものと同一方法で行われた。

30

重合体MP-15の製造：

300mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび200mlの水の中に溶解させた13.3gのAM-07をAM-01の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-15の製造は重合体MP-04のものと同一方法で行われた。

重合体MP-16の製造：

480mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび180mlの水の中に溶解させた21.3gのAM-07をAM-01の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-16の製造は重合体MP-05のものと同一方法で行われた。

40

重合体MP-17の製造：

120mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび80mlの水の中に溶解させた5.3gのAM-07を使用しそして125.2gのPOL-02溶液（44重量%）、46gのNaOAc・3H₂Oおよび200mlの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を使用したこと以外は、重合体MP-17の製造は重合体MP-03のものと同一方法で行われた。

重合体MP-18の製造：

300mlの1-メトキシ-2-プロパノールおよび200mlの水の中に溶解させた13.3gのAM-07を使用しそして125.2gのPOL-02溶液（44重量%）、115gのNaOAc・3H₂Oおよび300mlの1-メトキシ-2-プロパノール

50

の混合物を使用したこと以外は、重合体MP-18の製造は重合体MP-04のものと同一方法で行われた。

重合体MP-19の製造：

－ジアゾニウム溶液：

16. 1 gのAM-08、299 mlの酢酸および25 mlの濃HClの混合物を45℃で攪拌した。全てのAM-08が溶解した後に、溶液を5℃に冷却した。次に濃H₂SO₄を加えそして混合物をさらに攪拌しそして0℃に冷却した。次に9.0 gのNaNO₂の20 mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに20分間にわたり0℃で続けた。

－フェノール系重合体溶液：

137. 7 gのPOL-01溶液（40重量%）、68 gのNaOAc・3H₂Oおよび300 mlの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。

10

【0107】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に30分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を0℃で30分間そして10℃で30分間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら2.5リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水および水／メタノール混合物（容量比：6／4）を用いる洗浄並びにその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

20

重合体MP-20の製造：

－ジアゾニウム溶液：

6. 6 gのAM-10および65 mlの酢酸および37.5 mlの水の混合物を15℃に冷却した。次に6.2 mlの濃HClを加えそして混合物を0℃にさらに冷却した。次に2.8 gのNaNO₂の7 mlの水中溶液を滴下し、その後に攪拌をさらに30分間にわたり0℃で続けた。

－フェノール系重合体溶液：

45. 9 gのPOL-01溶液（40重量%）、40.8 gのNaOAc・3H₂Oおよび200 mlの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして0℃に冷却した。

30

【0108】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に30分間の期間にわたり滴下し、その後に攪拌を15℃で120分間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら2リットルの氷水に30分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体MP-21の製造：

ジアゾニウム塩の製造において5.3 gのAM-10および50 mlの酢酸の混合物、5 mlの濃HCl並びに6 mlの水中の2.3 gのNaNO₂の混合物を使用しそしてフェノール系重合体溶液の製造において32.6 gのNaOAc・3H₂Oを重合体MP-20の製造で示された量の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-21の製造は重合体MP-20のものと同一方法で行われた。

40

重合体MP-22の製造：

ジアゾニウム塩の製造において2.6 gのAM-10および25 mlの酢酸の混合物、2.5 mlの濃HCl並びに3 mlの水中の1.1 gのNaNO₂の混合物を使用しそしてフェノール系重合体溶液の製造において16.3 gのNaOAc・3H₂Oを重合体MP-20の製造で示された量の代わりに使用したこと以外は、重合体MP-22の製造は重合体MP-20のものと同一方法で行われた。

重合体MP-23の製造：

ジアゾニウム塩の製造において1.33 gのAM-10および15 mlの酢酸の混合物

50

、1. 3 ml の濃 HCl 並びに 2 ml の水中の 0. 57 g の NaNO_2 の混合物を使用し、そしてフェノール系重合体溶液の製造において 8. 2 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を重合体 MP-20 の製造で示された量の代わりに使用したこと以外は、重合体 MP-23 の製造は重合体 MP-20 のものと同じ方法で行われた。

重合体 MP-28 の製造：

a) フェノール系重合体に対する第一改質反応：

—ジアゾニウム溶液：

27. 9 g の AM-01、240 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールおよび 60 ml の水の混合物を攪拌しそして 5℃ に冷却した。次に 42 ml の濃 HCl を加えそして混合物を 0℃ に冷却した。次に 7. 6 g の NaNO_2 の 30 ml の水中溶液を滴下し、その後 10

—フェノール系重合体溶液：

306 g の POL-01 溶液 (40 重量%)、102 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および 200 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして 0℃ に冷却した。

【0109】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に 60 分間の期間にわたり滴下し、その後攪拌を 0℃ で 30 分間そして室温で 2 時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら 15 リットルの氷水に 30 分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の 45℃ における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。 20

b) フェノール系重合体に対する第二改質反応：

—ジアゾニウム溶液：

2. 36 g の AM-07、30 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールおよび 20 ml の水の混合物を攪拌しそして 5℃ に冷却した。次に 8. 4 ml の濃 HCl を加えそして混合物を 0℃ に冷却した。次に 1. 52 g の NaNO_2 の 4 ml の水中溶液を滴下し、その後攪拌をさらに 15 分間にわたり 0℃ で続けた。

—第一改質フェノール系重合体溶液：

200 g の 1-メトキシ-2-プロパノール中に溶解させた 30. 2 g の第一改質フェノール系重合体および 20. 4 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合物を攪拌しそして 0℃ に冷却した。 30

【0110】

以上で製造されたジアゾニウム溶液を第一改質フェノール系重合体溶液に 30 分間の期間にわたり滴下し、その後攪拌を 0℃ で 30 分間そして室温で 2 時間続けた。200 ml のアセトン反応混合物に加え、それを次に濾過した。濾液を次に連続的に攪拌しながら 3 リットルの氷水に 60 分間の期間にわたり加えた。重合体が水性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の 45℃ における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

重合体 MP-29 の製造：

—ジアゾニウム溶液：

13. 9 g の AM-01、5. 9 g の AM-07、200 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールおよび 100 ml の水の混合物を攪拌しそして 5℃ に冷却した。次に 41 ml の濃 HCl を加えそして混合物を 0℃ に冷却した。次に 7. 6 g の NaNO_2 の 20 ml の水中溶液を滴下し、その後攪拌をさらに 30 分間にわたり 0℃ で続けた。 40

—フェノール系重合体溶液：

153 g の POL-01 溶液 (40 重量%)、102 g の $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および 200 ml の 1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌しそして 0℃ に冷却した。

【0111】

以上で製造されたジアゾニウム溶液をフェノール系重合体溶液に 60 分間の期間にわたり滴下し、その後攪拌を 0℃ で 30 分間そして室温で 2 時間続けた。生じた混合物を次に連続的に攪拌しながら 5 リットルの氷水に 60 分間の期間にわたり加えた。重合体が水 50

性媒体から沈殿しそしてそれを濾過により単離した。水洗およびその後の45℃における乾燥により、所望する生成物が最終的に得られた。

試験1：

コーティングの製造：

下記の成分：

- － 86.55 g のダワノール PM
 - － 464.64 g のメチルエチルケトン
 - － 101.28 g のダワノール PM 中の赤外染料 IR-1 の 2 重量% 濃度溶液
 - － 144.70 g のダワノール PM 中のコントラスト染料 CD-1 の 1 重量% 濃度溶液
 - － 159.14 g のダワノール PM 中のテゴ・グライド 410 の 1 重量% 濃度溶液
 - － 159.14 g のダワノール PM 中の表 1 に挙げられたフェノール系重合体の 40 重量% 濃度溶液
 - － 3.18 g の 3, 4, 5-トリメトキシ桂皮酸
- を混合することによりコーティング溶液を製造した。

【0112】

コーティング溶液を電気化学的に研磨 されそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に20 μmの湿潤厚さでコーティングした。コーティングを1分間にわたり130℃で乾燥した。

【0113】

化学的耐性を測定するために、3種の溶液を選択した：

- － 試験溶液 1：水中のイソプロパノールの 50 重量% 濃度溶液、
- － 試験溶液 2：アンカー (ANCHOR) から市販されているエメラルド・プレミアム (EMERALD PREMIUM) M X E H。
- － 試験溶液 3：アンカーから市販されているアンカー・アクア (ANCHOR AQUA) A Y D E。

【0114】

40 μl の試験溶液の小滴をコーティングの異なる場所に接触させることにより化学的耐性を試験した。3分後に、木綿パッドを用いて小滴をコーティングから除去した。各試験溶液によるコーティング上の被害を下記の通りにして視覚的に評価した：

- － 0：被害なし、
- － 1：コーティング表面の光沢変化、
- － 2：コーティングの小さい被害（厚さが減少する）、
- － 3：コーティングの大きな被害、
- － 4：完全に溶解したコーティング。

【0115】

評価が高ければ高いほど、コーティングの化学的耐性は少ない。各コーティング上の試験溶液に関する結果を表1～4にまとめる。表は改質反応で使用されたフェノール系重合体のタイプ、改質試薬のタイプおよび改質度（モル%）に関する情報並びに製造された重合体のMP数も含む。

【0116】

10

20

30

40

【表 1】

表 1:

実施例番号	タイプ フェノール系 重合体	タイプ 試薬	改質度 (モル%)	予備 重合体 MP-番号	試験 1 試験溶液 1	試験 1 試験溶液 2
比較例 1	POL-01	-	-	-	4	4
実施例 1	POL-01	AM-01	2.5	MP-01	3	3
実施例 2	POL-01	AM-01	5	MP-02	2	2
実施例 3	POL-01	AM-01	10	MP-03	2	2
実施例 4	POL-01	AM-01	25	MP-04	1	1
実施例 5	POL-01	AM-01	40	MP-05	1	1
実施例 6	POL-01	AM-03	25	MP-06	1	1

10

20

【0117】

表 1 にある実施例は、本発明に従い改質されたこれらの重合体が未改質重合体と比べてコーティングの化学的耐性の有意な増加を生ずることを示している。

【0118】

【表 2】

表 2:

実施例番号	タイプ フェノール系 重合体	タイプ 試薬	改質度 (モル%)	予備 重合体 MP-番号	試験 1 試験溶液 1	試験 1 試験溶液 3
比較例 2	POL-04	-	-	-	4	4
実施例 7	POL-04	AM-01	25	MP-07	2	1
比較例 3	POL-05	-	-	-	4	4
実施例 8	POL-05	AM-01	25	MP-08	2	1
比較例 4	POL-06	-	-	-	4	4
実施例 9	POL-06	AM-01	25	MP-09	2	1
比較例 5	POL-07	-	-	-	4	4
実施例 10	POL-07	AM-01	25	MP-10	2	1
比較例 6	POL-08	-	-	-	4	4
実施例 11	POL-08	AM-01	25	MP-11	2	1
比較例 7	POL-09	-	-	-	4	4
実施例 12	POL-09	AM-01	25	MP-12	2	2
比較例 8	POL-10	-	-	-	4	4
実施例 13	POL-10	AM-01	25	MP-13	2	1
比較例 9	POL-11	-	-	-	4	4
実施例 14	POL-11	AM-01	25	MP-14	2	1

【0119】

表 2 にある実施例は、本発明に従い改質された別の重合体が未改質重合体と比べてコーティングの化学的耐性の有意な増加を生ずることを示している。

【0120】

10

20

30

40

【表 3】

表 3 :

実施例番号	タイプ フェノール系 重合体	タイプ 試薬	改質度 (モル%)	予備 重合体 MP-番号	試験 1 試験溶液 1	試験 1 試験溶液 3
比較例 10	POL-01	-	-	-	4	4
実施例 15	POL-01	AM-07	25	MP-15	1	2
実施例 16	POL-01	AM-07	40	MP-16	0	1
比較例 11	POL-02	-	-	-	4	4
実施例 17	POL-02	AM-07	10	MP-17	3	3
実施例 18	POL-02	AM-07	25	MP-18	1	1
実施例 19	POL-01	AM-08	25	MP-19	2	3
実施例 20	POL-01	AM-10	25	MP-20	1	1

10

20

【0121】

表 3 にある実施例は、異なる量の異なるタイプのアゾー基で本発明に従い改質されたこれらの重合体がコーティングの化学的耐性の有意な増加を生ずることを示している。

【0122】

【表 4】

表 4 :

実施例番号	タイプ フェノール系 重合体	タイプ 試薬	改質度 (モル%)	予備 重合体 MP-番号	試験 1 試験溶液 1	試験 1 試験溶液 3
実施例 26	POL-01	AM-01 + AM-07	10 10	MP-28	1	2
実施例 27	POL-01	混合物 AM-01 + AM-07	10 10	MP-29	1	2

30

40

【0123】

表 4 にある実施例は、2 種のタイプのアゾーアリアル基を組み合わせて本発明に従い改質されたこれらの重合体がコーティングの化学的耐性の有意な増加を生ずることを示している。

試験 2 :

コーティングの製造 :

下記の成分 :

50

- － 3 1 3 . 4 5 g のダワノール P M
 - － 4 8 2 . 4 0 g のメチルエチルケトン
 - － 5 0 . 6 4 g のダワノール P M 中の赤外染料 I R - 1 の 2 重量 % 濃度溶液
 - － 7 2 . 3 5 g のダワノール P M 中のコントラスト染料 C D - 1 の 1 重量 % 濃度溶液
 - － 7 9 . 5 7 g のダワノール P M 中の表 5 に挙げられたフェノール系重合体の 4 0 重量 % 濃度溶液
 - － 1 . 5 9 g の 3 , 4 , 5 - トリメトキシ珪皮酸
- を混合することによりコーティング溶液を製造した。

【 0 1 2 4 】

電気化学的に研磨 されそして陽極酸化されたアルミニウム基質の表面の半分を以上で 10
製造された溶液で 1 0 μ m の湿潤厚さでコーティングした。試料を 1 分間にわたり 1 3 0
℃で乾燥しそしてアルミニウムのコーティングされなかった部分を保護するためにアグフ
ァ (A G F A) から市販されているオザソル (O Z A S O L) R C 5 1 5 を用いてゴム引
きした。

印刷：

版を、インキとしてバスフ (B A S F) から市販されている「K + E 8 0 0 スキネック
ス・ブラック (S k i n n e x B l a c k) 」をそして湿し水としてアンカーから市販
されている「エメラルド・プレミアム M X E H 」を用いて「アブディック (A B D i c k)
3 6 0 」印刷機上に設置した。印刷領域上での有意な磨耗兆候なしに印刷できた最大印
刷数に基づいて操作回数を測定した。操作回数試験は 1 0 0 0 0 0 枚のコピーで停止した 20
。操作回数を表 5 にまとめる。表 5 は改質反応で使用されたフェノール系重合体のタイプ
、改質試薬のタイプ、改質度 (モル %) および製造された重合体の M P 数に関する情報も
含む。

【 0 1 2 5 】

【表 5】

表 5：

実施例番号	タイプ フェノール系 重合体	タイプ 試薬	改質度 (モル%)	予備 重合体 MP-番号	試験 2 印刷回数
比較例 12	POL-01	-	-	-	25 000
実施例 28	POL-01	AM-01	2.5	MP-01	43 000
実施例 29	POL-01	AM-01	5	MP-02	45 000
実施例 30	POL-01	AM-01	10	MP-03	75 000
実施例 31	POL-01	AM-01	25	MP-04	73 000
実施例 32	POL-01	AM-01	40	MP-05	64 000
実施例 33	POL-01	AM-10	25	MP-20	>100 000

【 0 1 2 6 】

表 5 にある実施例は、本発明に従い改質されたこれらの重合体が未改質重合体と比べて
コーティングの印刷回数の有意な増加を生ずることを示している。

試験 3：

コーティングの製造：

下記の成分：

- － 2 0 9 . 1 g のテトラヒドロフラン
- － 1 0 5 g のダワノール P M 中の表 6 に挙げられたフェノール系重合体の 4 0 重量 % 濃度 50

溶液

- － 327 g のダワノール PM
- － 266 g のメチルエチルケトン
- － 1.51 g の赤外染料 IR-1
- －ダワノール PM 中 1 重量 % 溶液として加えられる、54 g のバスフから市販されているバソニル・ブルー (Basonyl Blue) 640
- － 32.4 g のダワノール PM 中のテゴ・グライド 410 の 1 重量 % 濃度溶液 (註: 32.4 g の溶液の代わりの 8.5 g の実施例 39 で使用した溶液)
- －表 6 に挙げられた量の、以下で TMCA と称する 3, 4, 5-トリメトキシ珪皮酸を混合することによりコーティング溶液を製造した。

10

【0127】

コーティング溶液を電気化学的に研磨 されそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に 26 μm の湿潤厚さでコーティングライン上で 8 m/分の速度で 130 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥温度を用いてコーティングした。

露出:

印刷版前駆体をクレオシテックス・トレンドセッター (Creo Scitex Trendsetter) 3244 上で表 6 に挙げられたエネルギー密度 (mJ/cm^2) で露出した。

処理:

像通りに露出された印刷版前駆体を、0.96 m/分の速度および 25 $^{\circ}\text{C}$ において操作されそしてアグファから市販されているアグファ TD5000 を現像剤としてそして RC795 をゴムとして用いるアグファ・オートリス (Agfa Autolith) T プロセッサの中で処理した。

20

印刷:

版を、インキとしてバスフから市販されている K+E 800 スキネックス・ブラックをそして湿し水として 4 % エメラルド・プレミアム M X E H を用いるサクライ・オリバー 52 (Sakurai Oliver 52) 印刷機上で印刷マスターとして使用した。版を 100000 (または 100K) 枚の印刷物まで印刷しそして表 6 に示されているように操作回数を測定した。

【0128】

30

【表 6】

表 6:

実施例番号	タイプ フェノール系 重合体	タイプ 試薬	改質度 (モル%)	予備 重合体 MP-番号	TMCA (g)	露出値 (mJ/cm^2)	試験 3 回数
比較例 13	POL-01	-	-	-	5.40	160	50K
実施例 36	POL-01	AM-01	5	MP-02	1.95	300	>100K
実施例 37	POL-01	AM-10	5	MP-23	4.32	232	>100K
実施例 38	POL-01	AM-10	10	MP-22	4.11	264	>100K
実施例 39	POL-01	AM-10	20	MP-21	5.30	291	>100K

40

【0129】

表 6 にある実施例は、本発明に従い改質されたこれらの重合体が印刷版の印刷操作回数

50

の有意な増加を生ずることを示している。

試験 4：

コーティングの製造：

試験 3 で記載されたものと同じ材料を使用した。

【0130】

上記の印刷版前駆体の各々の $10 \times 10 \text{ cm}$ の試料上で下記の工程によりコーティングの重量損失率を測定した：

－各試料の重量「A」を測定した、

－これらの試料を 3 分間にわたり試験 1 の試験溶液 1 の中に浸漬し、引き続き水ですすぎそして乾燥した、

－各試料の重量「B」を測定した、

－各試料の感熱性コーティングをメチルーエチルーケトンを用いる溶解により除去した（コーティングが完全に除去されなかった場合には、例えばアセトン、テトラヒドロフラン、ダワノール PM、メタノールまたはブチロラクトンの如き他の適当な溶媒を使用することができる）、

－これらの試料を水ですすぎそして乾燥した、

－各試料の重量「C」を測定した、

－各試料の重量損失率を下記式：

$$(A - B) \times 100\% / (A - C)$$

により計算した。

【0131】

結果を表 7 にまとめる。

【0132】

【表 7】

表 7：

実施例番号	材料のタイプ： 記載例と同じ	重量 "A"	重量 "B"	重量 "C"	試験 4 重量 損失率
比較例 14	比較例 13	7.5276	7.5222	7.5165	49
実施例 40	実施例 36	7.3785	7.3785	7.3683	0
実施例 41	実施例 37	7.3169	7.3163	7.3064	6
実施例 42	実施例 38	7.3655	7.3647	7.3548	7
実施例 43	実施例 39	7.3816	7.3813	7.3720	3

【0133】

表 7 にある実施例は、異なる量を異なるタイプのアゾーアリアル基を有する本発明に従い改質されたこれらの重合体の 1 種をコーティング中に含んでなる印刷版前駆体が非常に低いコーティングの重量損失率を生じることを示し、化学的耐性が有意に増加されることを示す。他の実施例 1 ～ 39 の全ても 45 % より低い重量損失を示した。

試験 5：

コーティングの製造：

比較例 15 および本発明の実施例 44 は、試験 3 に記載されそして表 6 に示されている比較例 13 および実施例 39 と同じ方法で製造された。

【0134】

試験溶液 4 および試験溶液 5 を試験溶液 1、2 または 3 の代わりに使用したこと以外は同じ方法で、化学的耐性を測定した：

－試験溶液 4：メーター（METER）－X は A B C ・ ケミカル ・ コープ ・ L T D （A B C C H E M I C A L C O R P . L T D . ） から市販されている計量および湿しローラークリーナーである。

－試験溶液 5：ウォッシュ（WASH）R－228 はアンカーから市販されているローラーおよびブランケットクリーナーである。

【0135】

評価に関しては表 1 と同じ評価が使用されそして結果は表 8 にまとめられている。

10

【0136】

【表 8】

表 8：

実施例番号	材料のタイプ： 記載例と同じ	試験 5 試験溶液 4	試験 5 試験溶液 5
比較例 15	比較例 13	4	2
実施例 44	実施例 39	2	1

20

【0137】

表 8 にある実施例 44 は、本発明に従い改質された重合体を基にしたコーティングが印刷機用化学物質に対する化学的耐性の有意な増加を生ずることを示している。

試験 6：

下記の成分：

－10.12 g のテトラヒドロフラン

30

－5.54 g のダワノール PM 中の表 9 に挙げられたフェノール系重合体の 40 重量 % 濃度溶液

－19.7 g のダワノール PM

－12.9 g のメチルエチルケトン

－0.12 g の赤外染料 I R－1

－1.16 g のディノ・シテック（D Y N O C Y T E C）から市販されているシメル（C y m e l）303

－0.3 g の 3，4，5－トリメトキシ珪皮酸

を混合することによりコーティング溶液を製造した。

【0138】

40

コーティング溶液を電気化学的に研磨されそして陽極酸化されたアルミニウム基質上に 16 μm の湿潤厚さでコーティングした。コーティングを 5 分間にわたり 90 °C で乾燥した。

露出および予備加熱：

印刷版前駆体をクレオシテックス・トレンドセッター 3244 上で 300 mJ / cm² の露出エネルギー密度で露出した。次に印刷版前駆体を 1 分間にわたり 110 °C に加熱した。

処理：

像通りに露出されそして予備加熱された印刷版前駆体を、アグファから市販されているニュー・ユニデブ（N e w U n i d e v）を現像剤として用いて処理し、それにより非

50

像領域を除去した。水ですすいだ後に、最終的印刷版が得られた。

【0139】

化学的耐性を測定するために、試験1で示されたものと同じ試験工程を使用した。各コーティング上での試験溶液に関する結果は表9にまとめられ、そこには改質反応で使用されたフェノール系重合体のタイプ、改質試薬のタイプ、改質度（モル%）および製造された重合体のMP数に関する情報も示されている。

【0140】

【表9】

表 9:

実施例番号	タイプ フェノール系 重合体	タイプ 試薬	改質度 (モル%)	予備 重合体 MP-番号	試験 6 試験溶液 2	試験 6 試験溶液 3
比較例 16	POL-01	-	-	-	4	2
実施例 45	POL-01	AM-10	20	MP-21	0	0
実施例 46	POL-01	AM-10	25	MP-20	1	0

10

20

【0141】

註：このネガ作用性比較例16に関するより低い化学的耐性値は、このネガ作用性版の像領域が架橋結合され、それはポジ作用性例の場合にはないという事実により、説明される。

【0142】

表9にある実施例45および46は、本発明に従い改質された重合体を含んでなるネガ作用性コーティングが化学的耐性の有意な増加を生ずることを示している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/50664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B41C1/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 934 822 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 11 August 1999 (1999-08-11) paragraph '0016! - paragraph '0024! paragraph '0059! - paragraph '0083! example 3 -----	1, 16, 18
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 January 2004		Date of mailing of the international search report 02/02/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Markham, R

International Application No.

PCT/EP 03/50664

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0934822 A	11-08-1999	EP 0934822 A1	11-08-1999
		JP 11288089 A	19-10-1999
		US 6200727 B1	13-03-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,M N,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU ,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ロキユフイエ, ヨハン

ベルギー・ビー２６４０モルトセル・セプテストラート２７・コーポレートアイピーデパートメン
ト３８００・アグフアーゲヴェルト内

(72)発明者 グローネンダール, ベルト

ベルギー・ビー２６４０モルトセル・セプテストラート２７・コーポレートアイピーデパートメン
ト３８００・アグフアーゲヴェルト内

(72)発明者 バン・アエルト, フープ

ベルギー・ビー２６４０モルトセル・セプテストラート２７・コーポレートアイピーデパートメン
ト３８００・アグフアーゲヴェルト内

Fターム(参考) 2H025 AB03 AC08 AD01 AD03 BE00 CB41 CC20

2H096 AA08 BA06 BA11 BA16 BA20 EA04