

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5065403号
(P5065403)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/095 (2006.01)

G03F 7/095

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/00 503

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 505

請求項の数 5 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2009-533309 (P2009-533309)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月5日 (2007.10.5)
 (65) 公表番号 特表2010-507129 (P2010-507129A)
 (43) 公表日 平成22年3月4日 (2010.3.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/021455
 (87) 國際公開番号 WO2008/048432
 (87) 國際公開日 平成20年4月24日 (2008.4.24)
 審査請求日 平成22年10月4日 (2010.10.4)
 (31) 優先権主張番号 11/551,259
 (32) 優先日 平成18年10月20日 (2006.10.20)
 (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 ロ彻エ
 スター ステート ストリート 343
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 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：

第1高分子バインダー及び第2高分子バインダーを含む内層組成物、並びに
インク受容性外層
を有し、

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であることを条件とし、

前記第1高分子バインダーが、少なくとも30の酸価を有し、そして酸性基を含む反復単位を含み、そして

前記第2高分子バインダーが、N-アルコキシメチル(アルキル)アクリルアミド、アルコキシメチル(アルキル)アクリレート、又はヒドロキシメチル(アルキル)アクリルアミドから誘導された反復単位を含む、
ポジ型画像形成性要素。

【請求項 2】

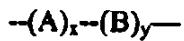
前記第1高分子バインダーが、(メタ)アクリル酸、カルボキシフェニル(メタ)アクリルアミド、アルキレングリコール(メタ)アクリレートホスフェート、又はこれらの組み合わせから誘導された反復単位を含む請求項1に記載の要素。

【請求項 3】

10

20

前記第1高分子バインダーが、下記構造(I)によって表される：
【化1】



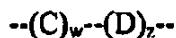
(I)

10

(上記式中、Aは、(メタ)アクリル酸、カルボキシアリール(アルキル)アクリルアミド、(アルキル)アクリレートホスフェート、又はこれらの組み合わせから誘導された反復単位を表し、Bは、該A反復単位を得るために使用されるもの以外の1種又は2種以上の異なる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(メタ)アクリロニトリルから誘導された反復単位を任意選択的に含み、xは1~70モル%であり、そしてyは30~99モル%である)、又は

前記第2高分子バインダーが、下記構造(II)によって表される：
【化2】

20



(II)

30

(上記式中、Cは、N-アルコキシメチル(アルキル)アクリルアミド、アルコキシメチル(アルキル)アクリレート、ヒドロキシメチル(アルキル)アクリルアミド、又はこれらの任意の組み合わせから誘導された反復単位を表し、Dは、該C反復単位を得るために使用されるもの以外の1種又は2種以上の異なる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、総反復単位を基準として、wは5~80モル%であり、そしてzは20~95モル%である)

請求項1又は2に記載の画像形成性要素。

【請求項4】

A) 請求項1に記載のポジ型画像形成性要素を、熱に対し像様露光し、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こと、

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をアルカリ現像剤と接觸させること、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ことを含んで成る画像形成方法。

40

【請求項5】

前記画像形成され、現像された要素が、10分間未満、300未満でベーキングされる請求項4に記載の方法。

【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

50

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は親水性表面上に生成される。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、インクは中間プランケットに先ず転写され、プランケットは、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。

【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塗布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。画像形成に統いて、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は、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、典型的にはファウンテン溶液を受容し、そしてインクを弾く。

10

【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。

20

【0005】

ダイレクト・デジタル画像形成は、マスクを通した画像形成の必要性を回避しており、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(Savaria-Hauck他)、及び同第6,528,228号明細書(Savaria-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。

30

【0006】

米国特許第7,049,045号明細書(Kitson他)には、改善された耐印刷機化学薬品性を有し、また印刷機印刷部数を高め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。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

オンプレス(on-press)印刷部数を高めるために、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、しかも耐印刷機化学薬品性を維持しながら、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、オンプレス印刷部数を維持しながら、ベーキング温度及び時間を低減することが望まし

50

い。

【課題を解決するための手段】

【0008】

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：

第1高分子バインダー及び第2高分子バインダーを含む内層組成物、並びに
インク受容性外層
を有し、

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であることを条件とし、

前記第1高分子バインダーが、少なくとも30の酸価を有し、そして酸性基を含む反復単位を含み、そして

前記第2高分子バインダーが、N-アルコキシメチル(アルキル)アクリルアミド、ヒドロキシメチル(アルキル)アクリルアミド、アルコキシメチル(アルキル)アクリレート、又はこれらの任意の組み合わせから誘導された反復単位を含む、
ポジ型画像形成性要素を提供する。

【0009】

別の観点において、本発明は、

A) 本発明のポジ型画像形成性要素を、熱に対し像様露光し、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こと、

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をアルカリ現像剤と接触させること、そして

C) 任意選択的であるが、好ましくは、以下に説明するように、前記画像形成され、現像された要素をベーキングすること
を含んで成る画像形成方法を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の多層画像形成性要素は、現像後ベーキング性(又は硬化性)が改善される一方、高速のデジタル・スピード及び望ましい耐印刷機化学薬品をも有することが判っている。具体的には、たとえ画像形成され、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キングされても、良好なオンプレス印刷部数が可能である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

定義

特に断らない限り、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、本発明の態様に対する言及であることを意味する。

【0012】

加えて、特に断らない限り、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「第1高分子バインダー」及び「第2高分子バインダー」、「輻射線吸収化合物」、及び同様の用語はまた、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、单一の成分だけを必ずしも意味するものではない。

【0013】

特に断りのない限り、全てのパーセンテージは乾燥重量パーセンテージである。

【0014】

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

【0015】

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 Te

10

20

30

40

50

rms in Polymer Science(ポリマー科学における基礎用語の解説)」Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311(1996)を参照されたい。しかし、本明細書中のあらゆる定義が優先するものと見なされるべきである。

【0016】

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。

【0017】

「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。

10

【0018】

「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。

【0019】

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、下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、また化学的に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成するために使用することもできる。第1及び第2高分子バインダーを含有する内層内に使用される配合物は、ペイント組成物におけるような他の非画像形成用途のものも有することもできる。

20

【0020】

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、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。好ましくはこの化合物は、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。

30

【0021】

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。

40

50

【0022】

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。

【0023】

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。

10

【0024】

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ア、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) (PVA)、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PVAで処理される。

20

【0025】

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 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 600\text{ }\mu\text{m}$ の処理されたアルミニウムフォイルを含む。

【0026】

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。

【0027】

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の使用は、例えば米国特許第5,713,287号明細書(Gelbart)に記載されている。

30

【0028】

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、少なくとも2種のクラスの高分子バインダーの混合物を含む組成物を含む。第1のクラスの高分子バインダーをここでは「第1高分子バインダー」と呼び、そして同様に、第2のクラスの高分子バインダーをここでは「第2高分子バインダー」と呼ぶ。追加の高分子バインダー（下記）は任意選択的であり、これらが有用な場合がある。第1及び第2の高分子バインダーの組み合わせは、本発明の結果として生じた画像形成性要素のペーリング性を改善する。各高分子バインダークラスに由来する多数の高分子バインダーがあり得る。

40

【0029】

第1高分子バインダーの酸価は少なくとも30、好ましくは少なくとも50、より好ましくは60~200である。所望の酸価は、通常は反復モノマー単位内のペンダント酸性基、例えばペンダント・カルボキシ、スルホ、スルホン酸、ホスホ、リン酸、及び硫酸基として、高分子主鎖に沿った種々の酸性反復基を含むことによって提供される。このような酸性基は、有機酸又はアンモニウム塩として存在することができる。好ましくは、酸性基は、カルボキシ基又はホスホ基であり、これらの基は、遊離酸性基又は前駆体基、例えば無水物、カルボン酸塩又はリン酸塩として存在する。酸性基は、重合されて反復単位と

50

してポリマー中に組み込まれたモノマーによって提供することができ、或いは、ポリマーが形成された後、例えばペンドント無水物又はエステル基をペンドント有機酸基、例えばカルボキシ、スルホ、又はホスホ基に変換することにより、ポリマー主鎖内に形成することもできる。

【0030】

好みしい態様の場合、第1高分子バインダーは、1種又は2種以上のカルボキシアリール(アルキル)アクリルアミド、1種又は2種以上の(アルキル)アクリレートホスフェート[アルキレングリコール(アルキル)アクリレートホスフェートを含む]、1種又は2種以上の(メタ)アクリル酸、又はこれらの組み合わせから誘導された反復単位を含む。
10

【0031】

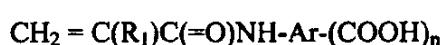
第1高分子バインダーは、ペンドント・シアノ基を含む1種又は2種以上のエチレン系不飽和型重合性モノマー、例えば(メタ)アクリロニトリルを含む他のエチレン系不飽和型重合性モノマーから誘導された反復単位を含んでもよい。

【0032】

「カルボキシアリール(アルキル)アクリルアミド」という用語は、アクリルアミド、並びにビニル基上の水素原子のうちの1つ又は2つと置き換わるアルキル基を有するアルキルアクリルアミドを含む。「アルキル」基という用語は炭素原子数1~6であることが可能であり、その一例としては、メチル、エチル、イソ-プロピル、及びベンジル基が挙げられるが、しかし好みしくは、アルキル基はメチル又はエチルであり、そしてより好みしくはメチルである。このようなモノマー中の「アリール」基は、1つ又は2つ以上のカルボキシ基並びに1つ又は2つ以上の他の置換基、例えばアルキル、アルケニル、及びハロ基で置換することができる芳香族炭素環式基、例えばフェニル又はナフチル基である。好みしくはこのアリール基は、単一のカルボキシ基で(より好みしくは4位置で)置換されたフェニル基である。このタイプの好みしいモノマーは、下記構造(A₁)によって表すことができる:
20

【0033】

【化1】



(A₁)

【0034】

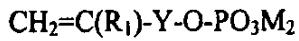
(上記式中、R₁は定義されたアルキル基であり、Arは定義されたアリール基であり、そしてnは1~5である。最も好みしくは、R₁は水素又はメチルであり、Arはフェニルであり、nは1であり、そしてカルボキシ基はフェニル基上の4位置にあり、すなわちこのモノマーは4-カルボキシフェニル(メタ)アクリルアミドである)。

【0035】

1種又は2種以上の(アルキル)アクリレートホスフェートは「アクリレート」及び「アルキルアクリレート」を含み、そして第1高分子バインダーを調製するために使用することもできる。好みしいモノマーの好みしいクラスは、アルキレングリコール(アルキル)アクリレートを含む。「アルキレン」という用語によって、我々は、「アルキレングリコール」部分を形成するために「オキシ」基に結合される炭素原子数1~100の置換型又は無置換型の線状又は分枝状の炭化水素基を意味する。「アルキル」基は、置換型又は無置換型であってよく、その炭素原子数は1~6であることが可能である。このクラスのモノマーは、下記構造(A₂)によって表すこともできる:
40

【0036】

【化2】

(A₂)

【0037】

(上記式中、R₁は上記の通りであり、Yは炭素-酸素結合又は-O-アルキレン基であり、アルキレンは上記の通りであり、そしてMは、好適な一価カチオン、例えば水素、アンモニウムイオン、又はアルカリ金属イオンである。好ましくは、Mは水素である。より具体的には、アルキレン基は、-[O(CH₂)_m]_pとして規定することができ、mは2~4(好ましくは2)であり、そしてpは1~20(好ましくは1~5)である。このクラスの好ましいモノマーは、エチレングリコール又はプロピレングリコール(メタ)アクリレートホスフェートを含む)。

【0038】

「(メタ)アクリル酸」という用語は、メタクリル酸及びアクリル酸の両方、並びにこれらの前駆体、例えば無水物を含む。

【0039】

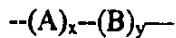
特に有用な第1高分子バインダーは、(メタ)アクリル酸、及びカルボキシフェニル(メタ)アクリルアミド、エチレングリコール又はプロピレングリコール(メタ)アクリレートホスフェート、又はこれらの組み合わせのうちの1種又は2種以上から誘導された反復単位を含む。

【0040】

第1高分子バインダーはさらに下記構造(I)によって表すことができる:

【0041】

【化3】



(I)

30

【0042】

(上記式中、Aは上記のように、(メタ)アクリル酸、カルボキシアリール(アルキル)アクリルアミド、(アルキル)アクリレートホスフェート、又はこれらの組み合わせから誘導された反復単位を表し、BはA反復単位を得るために使用されるもの以外の1種又は2種以上の異なる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、及び(メタ)アクリロニトリルから誘導された任意選択の反復単位を表し、総反復単位を基準として、xは1~70モル%(好ましくは5~50モル%)であり、そしてyは30~99モル%(好ましくは50~95モル%)である)。

【0043】

B反復単位を誘導することができる有用なモノマーの一例としては、1種又は2種以上の(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、ビニルカルバゾール、スチレン及びこれらのスチレン誘導体、N-置換型マレイミド、無水マレイン酸、ビニルアセテート、ビニルケトン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、ビニルポリアクリルシラン、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0044】

第2高分子バインダーは、N-アルコキシメチル(アルキル)アクリルアミド、アルコ

40

50

キシメチル(アルキル)アクリレート、又はヒドロキシメチル(アルキル)アクリルアミド、又はこれらの任意の組み合わせから誘導された反復単位を含む。

【0045】

「アルコキシ」という用語は、炭素原子数1～12、好ましくは炭素原子数1～6の置換型又は無置換型アルコキシ基を意味する。「アルキル」は、第1高分子バインダーに関して上述した通り規定される。

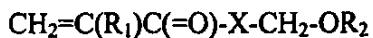
【0046】

第2高分子バインダーは、下記構造(C₁)によって表すこともできる：

【0047】

【化4】

10

(C₁)

【0048】

(上記式中、R₁は上記の通りであり、Xは-O-又は-NH-であり、そしてR₂は、水素又は炭素原子数1～12の置換型又は無置換型アルキル基、又は環内炭素原子数6～10の置換型又は無置換型アリール基であるが、但し、Xが-O-であるときにはR₂は水素ではないことを条件とする)。好ましくは、R₁は水素又はメチルであり、そしてR₂は水素又はメチルである。例えばこのクラスのモノマーは、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリレート、又はこれらの任意の組み合わせを含む。

20

【0049】

第2高分子バインダーは下記構造(I I)によって表すこともできる：

【0050】

【化5】

30



(II)

【0051】

(上記式中、Cは、N-アルコキシメチル(アルキル)アクリルアミド、アルコキシメチル(アルキル)アクリレート、ヒドロキシメチル(アルキル)アクリルアミド、又はこれらの任意の組み合わせから誘導された反復単位を表し、Dは、C反復単位を得るために使用されるもの以外の1種又は2種以上の異なる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、総反復単位を基準として、wは5～80モル%(好ましくは10～60モル%)であり、そしてzは20～95モル%(好ましくは40～90モル%)である)。

40

【0052】

D反復単位を誘導することができるモノマーの一例としては、1種又は2種以上の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ビニルカルバゾール、スチレン及びこれらのスチレン誘導体、N-置換型マレイミド、無水マレイン酸、ビニルアセテート、ビニルケトン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、カルボキシ基、例えば(メタ)アクリル酸を有するビニルモノマー、ビニルポリアクリルシラン、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

50

【0053】

Dは好ましくは、N-置換型マレイミド、N-置換型(メタ)アクリルアミド、無置換型(メタ)アクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、スチレンモノマー、及びこれらの組み合わせのうちの1つ又は2つ以上から誘導された反復単位を表し、そしてDは、(メタ)アクリル酸から誘導された反復単位を表すこともできる。

【0054】

本発明の特に有用な態様は、第1高分子バインダーが、(メタ)アクリル酸、及び4-カルボキシフェニル(メタ)アクリルアミド、エチレングリコール(メタ)アクリレートホスフェート、又はこれらの組み合わせのうちの1種又は2種以上から誘導された反復単位を含み、そして第2の高分子バインダーが、N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドから誘導された反復単位を含む、画像形成性要素を含む。10

【0055】

最も具体的に有用な第1及び第2高分子バインダーが、下記例に示されている。

【0056】

第1及び第2高分子バインダーは、周知の出発材料(モノマー及び重合開始剤)、及び溶剤、及び反応条件を用いて調製することができる。例の前に、代表的な合成方法を下記に示す。

【0057】

内層組成物中に一般に存在する第1及び第2高分子バインダーの総量は、総乾燥内層重量を基準として、50～99重量%、好ましくは70～95重量%の被覆率である。第1高分子バインダーの量は一般に20～90重量%、好ましくは20～80重量%である。第2高分子バインダーの量は一般に5～80重量%、好ましくは10～80重量%である。内層内の、第2高分子バインダーに対する第1高分子バインダーの重量比は、一般に0.2：1～20：1であり、好ましくは1：1～10：1である。20

【0058】

内層組成物は、2～5分間、160～220で加熱されると、又は800～850nmのところでの全体的な赤外線露光によって、「硬化可能」であると規定することもできる。「硬化可能」という用語によって、我々は、第1及び第2高分子バインダーの混合物を含む内層組成物が、2～5分間、160～220で加熱されると、又は800～850nmのところでの全体的な赤外線露光によって、硬化され得ることを意味する。このような硬化された内層組成物は次いで、最大10分間、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。30

【0059】

好ましくは、内層組成物はさらに、600～1400nm、そして好ましくは700～1200nmの輻射線を吸収し、300～600nmのところ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。40

【0060】

有用なIR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、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-0-JET(登録商標)200又はCAB-0-JET(登録商標)300(Cabot Corporation製)も有用で50

ある。

【0061】

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、IR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IR色素の一例としては、アゾ色素、スクアリリウム色素、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、ナフタロシアニン色素、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ビ(カルコゲノピリロ)ポリメチン色素、オキシンドリジン色素、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、アントラキノン色素、キノンイミン色素、メチン色素、アリールメチル色素、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（上記）、及び同第5,208,135号明細書（Patel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。10

【0062】

有用なIR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'Urfé在、American Dye Source）、EC2117（ドイツ国Wolfen在、FEW）、Cyasorb（登録商標）20
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IR吸収色素Aを含む。

【0063】

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（Hauck他）、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）、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（ドイツ国）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。30

【0064】

低分子量IR吸収色素に加えて、ポリマーに結合されたIR色素部分を使用することもできる。さらに、IR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する色素塩のIR吸収部分である。

【0065】

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5%～40%の量で、そして好ましくは7～20%の量で存在することができる。所与のIR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。40

【0066】

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7,049,045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。

【0067】

内層の乾燥塗膜被覆率は一般に、0.5～3.5 g/m²、そして好ましくは1～2.5 g/m²である。

【0068】

外層

外層は内層の上に配置されており、そして好ましい態様の場合、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。

【0069】

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, 358, 669号明細書(Savariar-Hauck他)、同第6, 555, 291号明細書(Hauck)、同第6, 352, 812号明細書(Shimazu他)、同第6, 352, 811号明細書(Patel他)、同第6, 294, 311号明細書(Shimazu他)、同第6, 893, 783号明細書(Kitson他)、同第6, 645, 689号明細書(Jarek)、米国特許出願公開第2003/0108817号明細書(Patel他)、及び同第2003/0162, 126号明細書(Kitson他)、及び国際公開第2005/018934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。

10

【0070】

好ましくは、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ド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、ペンドント・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。ノボラック樹脂がより好ましい。

20

【0071】

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、1,000~15,000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。特に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。

30

【0072】

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、好ましくは少なくとも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。

40

【0073】

50

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に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。

【0074】

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。

10

【0075】

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、しかし任意選択的なモノマー[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。

20

【0076】

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の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。

【0077】

30

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。

【0078】

外層は、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ドント・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ができる。「エポキシ当量」とは、ポリマーの重量(グラム)を、ポリマー中のエポキシ基の等価数(モル数)で割り算したものを意味する。縮合ポリマー、アクリル樹脂、及びウレタン樹脂を含む、必要なペンドント・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。ペンドント・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よく、或いは、ペンドント・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ができる。好ましくは、外層は、少なくとも1つのモノマーがペンドント・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。

40

【0079】

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ドント・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

50

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。

【0080】

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ができる。これらのうち、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、及びスチレンモノマーが好ましく、そしてスチレンモノマーが最も好ましい。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。10

【0081】

外層のためのさらに別の有用な高分子バインダーは、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。20

【0082】

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。20

【0083】

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。

【0084】

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。30

【0085】

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(3H)-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。40

【0086】

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

10

20

30

40

50

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 - ヘキシリ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、及びトリクロレシルホスフェートを含む。有用なスルホンは、芳香族基を含むスルホン、例えばジフェニルスルホンを含む。有用なアミンは、芳香族基を含むアミン、例えばジフェニルアミン及びトリフェニルアミンを含む。

【0087】

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。

10

【0088】

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、ブリリアント・グリーン、ビクトリア・ブルーB、ビクトリア・ブルーR、及びビクトリア・ピュアブルーB O、BASONYL (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。

20

【0089】

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。

【0090】

或いは、又は追加して、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用することができ、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くあるべきであるが、しかし、熱画像形成に統一して、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%、好ましくは1モル% ~ 3モル%のヒドロキシル基が誘導体化されることになる。

30

【0091】

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 (トシリル) 基に変換されているノボラック樹脂である。

40

【0092】

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、

50

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む化合物により誘導体化された樹脂の一例は、P-3000（フランス国、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。

【0093】

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。

10

【0094】

外層は他の成分、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、及びコントラスト色素を含むこともできる。塗膜界面活性剤が特に有用である。

【0095】

外層の乾燥塗膜被覆率は一般に、0.2～2g/m²であり、そして好ましくは0.4～1g/m²である。

【0096】

好ましいものではないが、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ヤ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。

20

【0097】

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他の親水性層）上に内層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。

30

【0098】

内層配合物及び外層配合物は、好適な塗布用溶剤中に所期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に適用される。配合物は、好適な支持体（例えばオン・プレス印刷胴）上に噴霧することにより適用することもできる。

【0099】

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に、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。

40

50

【 0 1 0 0 】

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。

【 0 1 0 1 】

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ができる。

【 0 1 0 2 】

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。

10

【 0 1 0 3 】

画像形成性要素は、例えば印刷版前駆体、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。

【 0 1 0 4 】

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。

【 0 1 0 5 】

20

画像形成及び現像

使用中、画像形成性要素は、波長 $600 \sim 1500 \text{ nm}$ 、好ましくは $600 \sim 1200 \text{ nm}$ 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を露光する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 $800 \sim 850 \text{ nm}$ 又は $1040 \sim 1120 \text{ nm}$ の赤外線を放射する。

30

【 0 1 0 6 】

画像形成装置は、版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（カナダ国プ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 のところで作動する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シリーズの版セッター（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。

40

【 0 1 0 7 】

画像形成エネルギーは、 $50 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ 、そして好ましくは $75 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ にあってよい。より好ましくは、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。

50

【0108】

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)。

【0109】

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規定するために構成される。

【0110】

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。

【0111】

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、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、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」であることをも意味する。

【0112】

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(これが好ましい)の両方を使用することができる。

【0113】

水性アルカリ現像剤は一般に、少なくとも7のpH、そして好ましくは少なくとも11のpH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。

【0114】

溶剤系現像剤は、水と混和可能な1種又は2種以上の有機溶剤の单一相溶液である。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ェノールの反応生成物[例えばエチレングリコールフェニルエーテル(フェノキシエタノール)]、ベンジルアルコール、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。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pKa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、

10

20

30

40

50

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が特に望ましい。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、及びジェファアミン化合物(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pHを有することができる。好ましくはこれらのpHはアルカリ性である。

【0115】

代表的な溶剤系アルカリ現像剤は、ND-1 Developer、955 Developer、及び956 Developer(Eastman Kodak Companyから入手可能)を含む。

10

【0116】

一般に、アルカリ現像剤は、現像剤を含有するアプリケーター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、優れた耐プレス室化学薬品性を有する平版印刷版において、現像された画像が生成される。

【0117】

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。

20

【0118】

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印刷部数を高め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2~10分間、300未満、好ましくは250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、160~220の温度で極めて速く行われる。

【0119】

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800~850nmのIR線による全体的な露光により「ベーキング」又は硬化することもできる。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QuickBake 1250炉(Eastman Kodak Companyから入手可能)を通すことにより、2分間、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。

30

【0120】

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ファウンテン溶液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、そしてファウンテン溶液は、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「プランケット」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。

40

【0121】

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意図するものでは決してない。

50

【0122】

例において用いられる材料及び方法：

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。

【0123】

B L O は、 - ブチロラクトンを表す。

【0124】

Byk (登録商標) 307 は、 25 重量 % のキシレン / メトキシプロピルアセテート溶液中の、 Byk Chemie (コネチカット州Wallingford) から得られたポリエトキシリ化ジメチルポリシロキサン・コポリマーである。 10

【0125】

D 11 色素は、 PCAS (フランス国、 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。

【0126】

D A A は、 ジアセトンアルコールを表す。

D E K はジエチルケトンを表す。 20

【0127】

956 Developer は、 Eastman Kodak Company (ニューヨーク州Rochester) 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。

D M A C 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 - (C H₃ C H₂)₂ N C₆ H₄)₃ C⁺ C l⁻ の式を有する C . I . 42600 (C A S 2390 - 59 - 2 , _{max} = 596 nm) である。

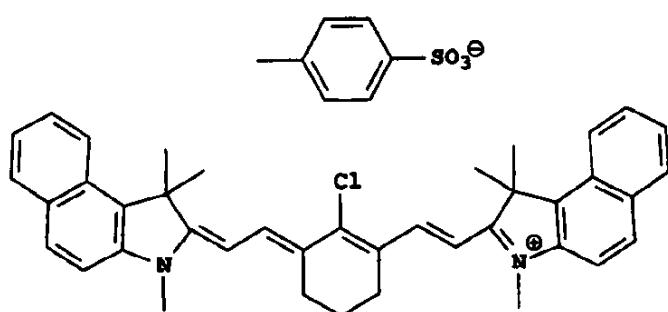
【0128】

I R 色素 A は下記構造によって表される。

【0129】

【化6】

30



IR色素A

40

【0130】

M E K は、 メチルエチルケトンを表す。

N - 15 は、 p / m - クレゾールノボラックを表す。

P - 3000 は、 1 , 2 - ナフタキノン - 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 (フランス国、 Longjumeau 在 PCAS) を表す。 50

P D - 1 4 0 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。

【0131】

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

P M I は、N - フェニルマレイミドを表す。

R X - 0 4 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。

V a z o - 6 4 は、DuPont(デラウェア州Wilmington在)から得られたアゾビスイソブチロニトリル(「A I B N」)である。

【0132】

N - (4 - カルボキシフェニル)メタクリルアミド(N - B A M A A m)の合成:

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4口グランドグラス・フラスコ内に、アセトニトリル(300ml)、メタクリル酸(47.6g)、及びエチルクロロホルムート(60.05g)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(55.8g)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を除去し、理論量のT E A : H C 1 塩を得た。母液をフラスコ内に戻し、4 - アミノ安息香酸(68.55g)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、この状態で保持した。混合物を2.5リットルの0.1NのH C 1 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晩乾燥させた。

【0133】

ポリマーAの合成:

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4口グランドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド(65g)、N - B A M A A m(6.5g)、アクリロニトリル(8.4g)、メタクリルアミド(1.7g)、N - フェニルマレイミド(0.9g)、及びV a z o - 6 4(0.175g)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 - B A M A A m(19.4g)、アクリロニトリル(25.2g)、メタクリルアミド(5.3g)、N - フェニルマレイミド(2.6g)、及びV a z o - 6 4(0.35g)の予混合物を80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V a z o - 6 4(0.35g)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>99%であった。結果として得られたN - B A M A A m / - A N / メタクリルアミド / N - フェニルマレイミド・ポリマーの重量比は、37:48:10:5であった。粘度(G.H'33)は、D M A C 中30%の不揮発分でG+(ほぼ170cps)であった。

【0134】

Lab Dispersator(4000 RPM)を用いて、エタノール / 水(60:40)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48時間にわたって室温で乾燥させた。結果としての収率は85%であり、ポリマーの酸価は94.4(実際値)対95(理論値)であった。

【0135】

ポリマーBの合成:

磁気攪拌器、凝縮器、温度制御器、及びN₂入口を備えた500mlの3口フラスコに、V a z o - 6 4(0.75g)、P M I(18g)、アクリロニトリル(28.8g)、メタクリル酸(M A A、7.2g)、エチレングレコールメタクリレートホスフェート(6g)、及びD M A C(240g)を入れた。反応混合物を60に加熱した。N₂保護下で6時間にわたって攪拌し、次いでV a z o - 6 4(0.2g)を添加し、そして反応を一晩続けた。反応混合物は20%N.V.を含有し、そして2000mlのn - プロ

10

20

30

40

50

パノール中にゆっくりと滴下し、そして沈殿物を形成し、濾過し、そしてさらなる400 mlのn-プロパノールで洗浄した。濾過し、50℃未満で乾燥させたあと、31gの固体ポリマーを得た。

【0136】

ポリマーCの合成：

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4口グランドグラス・フラスコに、メチルセロソルブ(199.8g)、N-メトキシメチルメタクリルアミド(18g)、ベンジルメタクリレート(11.4g)、メタクリル酸(3g)、ドデシルメルカプタン(0.075g)、及びVazo-64(0.6g)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、N-メトキシメチルメタクリルアミド(55g)、ベンジルメタクリレート(34g)、メタクリル酸(9g)、ドデシルメルカプタン(0.225g)、及びVazo-64(1.2g)の予混合物を80℃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Vazo-64(0.35g)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>99%であった。ポリマー中のN-メトキシメチルメタクリルアミド/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸の重量比は、56/34.8/9.2であった。DI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24時間にわたって室温で乾燥させた。翌日、ポリマーを含有するトレイを、さらに2日間、110°F(43℃)の炉内に入れた。収率は95%であり、ポリマーの酸価は5.8(実際値)対58.8(理論値)であった。

【0137】

ポリマーEの合成：

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4口グランドグラス・フラスコに、Arcosolve PM Acetate(Arco Chemicals)のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、116g)、m-TMI(33.80gの1-(1-イソシアネート-1メチル)エチル-3-(1-メチル)、エチニルベンゼン、Cytec Industriesから入手)、エチルアクリレート(3.80g)、及びt-ブチルペルオキシベンゾエート(6g)を添加した。反応混合物を、窒素雰囲気下で120℃に加熱した。次いで、m-TMI(101.20g)、エチルアクリレート(11.20g)、及びt-ブチルペルオキシベンゾエート(12g、Aldrich Chemicals)の予混合物を120℃で2時間にわたって添加した。添加が完了した後、追加の9gのt-ブチルペルオキシベンゾエートを2部分に分けて添加した。反応は16時間で不揮発分の理論パーセント(60%)まで完了した。次いで、遊離-NCO基を含有するこの溶液(118g)の部分バッチを、p-アミノフェノール(26.65g)と、1:1.02当量比でさらに反応させた。反応は、2275cm⁻¹で-NCO基の消失に関してIR分光分析によってモニタリングし、40℃まで加熱することによって完了させた。結果としての生成物は、エチルアクリレートのコポリマー、及びm-TMI/p-アミノフェノールの尿素アダクトであり、これを、水/氷を使用して粉末形態で沈殿させ、濾過し、そして室温で乾燥させた。

【0138】

ポリマーFの合成：

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250mlの4口グランドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド(61.0g)、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド(2.5g)、アクリロニトリル(6.0g)、メタクリルアミド(1.25g)、n-フェニルマレイミド(2.75g)、及びVazo-64(0.125g)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(70.0g)、ヒドロキシフェニルメタクリルアミド(7.5g)、アクリロニトリル(18.0g)、メタクリルアミド(3.75g)、n-フェニルマレイミド(8.25g)、及びVazo-64(0.25g)の予混

合物を 80 ℃ で 2 時間にわたって添加した。反応をさらに 16 時間にわたって続け、その時間中、Vazo-64 をさらに 2 回添加した（総量 = 0.38 g）。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 > 98 % であった。粘度 (G.H'33) は、A (ほぼ 50 cps) であった。Lab Dispersator (4000 RPM) を使用して、5000 g の氷 / 水 (1 : 3) を用いて樹脂溶液を粉末形態で沈殿させた。粉末を 48 時間にわたって室温で乾燥させた。粉末を 48 時間にわたって室温で乾燥させ、そして 2 日間 43 ℃ で乾燥させることにより収率 95 % を提供した。

【0139】

ポリマー G の合成 :

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 4 口グランドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド (65 g)、アクリロニトリル (8.4 g)、メタクリルアミド (3.1 g)、n-フェニルマレイミド (3.1 g)、メタクリル酸 (2.9 g)、及び Vazo-64 (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 (100 g)、アクリロニトリル (25.2 g)、メタクリルアミド (9.3 g)、n-フェニルマレイミド (9.3 g)、メタクリル酸 (8.7 g)、及び Vazo-64 (0.525 g) の予混合物を 80 ℃ で 2 時間にわたって添加した。反応をさらに 14 時間にわたって続け、その時間中、Vazo-64 をさらに 2 回添加した（総量 = 0.5 g）。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 > 98 % であった。粘度 (G.H'33) は、F (ほぼ 140 cps) であった。ポリマー溶液（ジメチルアセトアミド中 30 % の不揮発分）を内層配合物中に直接使用した。10

【0140】

ポリマー H の合成 :

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 4 口グランドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド (100.0 g)、アクリロニトリル (12.0 g)、メタクリルアミド (5.5 g)、n-フェニルマレイミド (5.5 g)、メタクリル酸 (1.25 g)、及び Vazo-64 (0.25 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 (136.66 g)、アクリロニトリル (36.0 g)、メタクリルアミド (18.0 g)、n-フェニルマレイミド (18.0 g)、メタクリル酸 (3.75 g)、及び Vazo-64 (0.5 g) の予混合物を 80 ℃ で 2 時間にわたって添加した。反応をさらに 14 時間にわたって続け、その時間中、Vazo-64 をさらに 2 回添加した（総量 = 0.6 g）。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 > 97 % であった。粘度 (G.H'33) は、D (ほぼ 100 cps) であった。ポリマー溶液（ジメチルアセトアミド中 30 % の不揮発分）を内層配合物中に直接使用した。20

【0141】

ポリマー I の合成 :

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 4 口グランドグラス・フラスコに、ジメチルアセトアミド (100.0 g)、N-BAMAAm (9.25 g)、メタクリルアミド (3.6 g)、n-フェニルマレイミド (7.2 g)、スチレン (5.0 g)、及び Vazo-64 (0.25 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 (136.66 g)、N-BAMAAm (27.75 g)、メタクリルアミド (10.7 g)、n-フェニルマレイミド (21.5 g)、スチレン (15.0 g)、及び Vazo-64 (0.5 g) の予混合物を 80 ℃ で 2 時間にわたって添加した。反応をさらに 6 時間にわたって続け、その時間中、Vazo-64 をさらに 2 回添加した（総量 = 0.25 g）。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 > 98 % であった。粘度 (G.H'33) は、J (ほぼ 240 cps) であった。ポリマー溶液（ジメチルアセトアミド中 30 % の不揮発分）を内層配合物中に直接使用した。40

【0142】

ポリマーJの合成：

磁気攪拌器、凝縮器、温度制御器、及びN₂入口を備えた250m1の3口フラスコに、Vazo-64(0.4g)、n-フェニルマレイミド(14g)、メタクリル酸(3g)、エチレングレコールメタクリレートホスフェート(3g)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(60g)を入れた。反応混合物を80℃に加熱した。N₂保護下で一晩にわたって(ほぼ16時間)攪拌した。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>90%であった。次いで反応混合物を攪拌しながら3000m1の水中にゆっくりと滴下した。結果として生じた沈殿分を濾過し、200m1のプロパノールで洗浄し、そして濾過して、3時間にわたって50℃で乾燥させることにより、16gの固体粉末を得た。

10

【0143】

例1：

本発明の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27gのBL0と、13.9gのPGMEと、60.27gのMEKと、9.27gの水との溶剤混合物中に3.834gのポリマーA及び2.13gのポリマーC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IR色素A(1.06g)を添加し、続いて0.211gのByk(登録商標)307(10%PGME溶液)を添加した。結果として生じた溶液を、1.5g/m²の乾燥内層重量を提供するよう、グレインング及び陽極酸化を施されたアルミニウム平版基板上に塗布した。

【0144】

20

85.38gのDEK及び9.48gのアセトン中に、1.503gのP-3000と、3.469gのPD-140と、0.014gのエチル・バイオレットと、0.149gの10%Byk(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0.5g/m²を提供した。

【0145】

種々の露光エネルギー60~140mJ/cm²を用いて830nmのところ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(カナダ国ブリティッシュコロンビア州Burnaby在、Eastman Kodak Companyの子会社であるCreo)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、100mJ/cm²であった。

30

【0146】

画像形成され、現像された印刷版を評価するために、そして具体的には、内層組成物の硬化可能性を評価するために、下記2種のベーキング性(硬化性)試験を用いた：

(1)要素を2分間、190℃の対流式炉内で加熱する。

(2)赤外線ランプの30%出力設定を用いて、4フィート/分(1.2m/分)で商業的なQuickBake 1250炉(Eastman Kodak Companyから入手可能)を、要素が通るようにする。

【0147】

40

次いで、PS版画像リムーバーPE-3S(日本国在Dainippon Ink Co.)を、上記ベーキングされた(硬化された)塗膜表面上に、周囲温度で最大10分間の規則的なインターバルで適用した。両ベーキング法に関して、最大5分間、PE-3Sで処理された領域上には、明らかな塗膜損傷は見られなかった。

【0148】

比較例1：

本発明以外の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27gのBL0と、13.9gのPGMEと、60.27gのMEKと、9.27gの水との溶剤混合物中に6.01gのポリマーA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IR色素A(1.06g)を添加し、続いて0.21

50

1 g の B y k (登録商標) 3 0 7 (10% PGME 溶液) を添加した。結果として生じた溶液を、1.5 g / m² 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基板上に塗布した。

【 0 1 4 9 】

85.38 g の D E K 及び 9.48 g のアセトン中に、1.503 g の P - 3 0 0 0 と、3.469 g の P D - 1 4 0 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) 3 0 7 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 / m² を提供した。

【 0 1 5 0 】

乾燥された画像形成性要素を、例 1 に記載されているように熱画像形成し、処理した。所望の画像を達成するための最小エネルギーは > 180 mJ / cm² であった。

【 0 1 5 1 】

例 1 に関して上述した 2 種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関して、1 ~ 5 分間、P E - 3 S で処理された領域上には、重度の塗膜損傷が見られた。8 分間、230 の炉内で画像形成された要素を加熱することによって、別の試験を行った。結果として生じたベーキングされた要素は、最大 5 分間、P E - 3 S によって損傷されなかった。

【 0 1 5 2 】

例 2 :

本発明の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27 g の B L O と、13.9 g の PGME 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 B 及び 2.13 g のポリマー C 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) 3 0 7 、及び 0.0497 g の D - 1 1 色素を添加した。結果として生じた溶液を、1.5 g / m² 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基板上に塗布した。

【 0 1 5 3 】

85.38 g の D E K 及び 9.48 g のアセトン中に、1.503 g の P - 3 0 0 0 と、3.469 g のポリマー E 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) 3 0 7 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 / m² を提供した。

【 0 1 5 4 】

乾燥された画像形成性要素を、例 1 に記載されているように熱画像形成し、処理した。所望の画像を達成するための最小エネルギーは約 100 mJ / cm² であった。

【 0 1 5 5 】

例 1 において記載された 2 種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関して、最大 5 分間、P E - 3 S で処理された領域上には、明らかな塗膜損傷は見られなかった。

【 0 1 5 6 】

比較例 2 :

本発明以外の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27 g の B L O と、13.9 g の PGME と、60.26 g の M E K と、9.27 g の水との溶剤混合物中に 6.014 g のポリマー B 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) 3 0 7 を添加した。結果として生じた溶液を、1.5 g / m² 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基板上に塗布した。

【 0 1 5 7 】

10

20

30

40

50

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 のポリマー E 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 / m² を提供した。

【 0 1 5 8 】

乾燥された画像形成性要素を、例 1 に記載されているように熱画像形成し、処理した。所望の画像を達成するための最小エネルギーは > 180 mJ / cm² であった。

【 0 1 5 9 】

ここでも、例 1 に関して上述した 2 種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関する、1 ~ 5 分間、P E - 3 S で処理された領域上には、重度の塗膜損傷が見られた。8 分間、230 の炉内で画像形成された要素を加熱することによって、別の試験を行つた。結果として生じたベーキングされた要素は、最大 5 分間、P E - 3 S によって損傷されなかった。

【 0 1 6 0 】

例 3 :

本発明の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27 g の B L O と、13.9 g の P G M E と、60.26 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 B 及び 2.13 g のポリマー C 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、及び 0.0497 g の D - 11 色素を添加した。結果として生じた溶液を、1.5 g / m² 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基板上に塗布した。

【 0 1 6 1 】

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 N - 15 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 / m² を提供した。

【 0 1 6 2 】

乾燥された画像形成性要素を、例 1 に記載されているように熱画像形成し、処理した。所望の画像を達成するための最小エネルギーは約 100 mJ / cm² であった。

【 0 1 6 3 】

例 1 において記載された 2 種のベーキング性試験を行つた。両ベーキング法に関する、最大 5 分間、P E - 3 S で処理された領域上には、明らかな塗膜損傷は見られなかった。

【 0 1 6 4 】

例 4 :

本発明の別の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27 g の B L O と、13.9 g の Dowanol PM と、60.26 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 B 及び 2.13 g のポリマー C 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、及び 0.0497 g の D - 11 色素を添加した。結果として生じた溶液を、1.5 g / m² 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基板上に塗布した。

【 0 1 6 5 】

85.38 g の D E K 及び 9.48 g のアセトン中に、4.971 g の R X - 04 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

10

20

30

40

50

布することにより、乾燥外層重量 0 . 5 g / m²を提供した。

【 0 1 6 6 】

乾燥された画像形成性要素を、例 1 に記載されているように熱画像形成し、処理した。所望の画像を達成するための最小エネルギーは約 1 0 0 m J / c m²であった。

【 0 1 6 7 】

例 1 において記載された 2 種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関して、最大 5 分間、 P E - 3 S で処理された領域上には、明らかな塗膜損傷は見られなかった。

【 0 1 6 8 】

比較例 3 :

本発明以外の別の画像形成性要素を以下のように調製した：

10

9 . 2 7 g の B L O と、 1 3 . 9 g の P G M E と、 6 0 . 2 7 g の M E K と、 9 . 2 7 g の水との溶剤混合物中に 3 . 8 3 4 g のポリマー F 及び 2 . 1 3 g のポリマー C 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 . 0 6 g) を添加し、続いて 0 . 2 1 1 g の B y k (登録商標) 3 0 7 (1 0 % 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 / m² 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基板上に塗布した。

【 0 1 6 9 】

8 5 . 3 8 g の D E K 及び 9 . 4 8 g のアセトン中に、 1 . 5 0 3 g の P - 3 0 0 0 と、 3 . 4 6 9 g の P D - 1 4 0 と、 0 . 0 1 4 g のエチル・バイオレットと、 0 . 1 4 9 g の 1 0 % B y k (登録商標) 3 0 7 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 / m² を提供した。

20

【 0 1 7 0 】

乾燥された画像形成性要素を、例 1 に記載されているように熱画像形成し、処理した。しかし、画像形成された要素を 956 Developer 中で処理することはできなかった。

【 0 1 7 1 】

例 1 について上述したベーキング性試験を行った。要素を 2 分間、 1 9 0 の対流式炉内で加熱すると、 1 ~ 5 分間、 P E - 3 S で処理された領域上には、重度の塗膜損傷が見られた。画像形成された要素を 2 分間、 2 2 0 で加熱することにより試験を繰り返し、そして結果として生じたベーキングされた要素も、 1 ~ 5 分間、 P E - 3 S と接触することによって損傷された。

30

【 0 1 7 2 】

例 5 :

本発明の画像形成性要素を以下のように調製した：

9 . 2 7 g の B L O と、 1 3 . 9 g の P G M E と、 6 0 . 2 7 g の M E K と、 9 . 2 7 g の水との溶剤混合物中に 1 2 . 8 g のポリマー G (3 0 % D M A C 溶液) 及び 2 . 1 3 g のポリマー C 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 . 0 6 g) を添加し、続いて 0 . 2 1 1 g の B y k (登録商標) 3 0 7 (1 0 % 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 / m² 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基板上に塗布した。

40

【 0 1 7 3 】

8 5 . 3 8 g の D E K 及び 9 . 4 8 g のアセトン中に、 1 . 5 0 3 g の P - 3 0 0 0 と、 3 . 4 6 9 g の P D - 1 4 0 と、 0 . 0 1 4 g のエチル・バイオレットと、 0 . 1 4 9 g の 1 0 % B y k (登録商標) 3 0 7 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 / m² を提供した。

【 0 1 7 4 】

乾燥された画像形成性要素を、例 1 に記載されているように熱画像形成し、処理した。所望の画像を達成するための最小エネルギーは約 1 5 0 m J / c m² であった。

50

【0175】

例1において記載された2種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関して、最大5分間、PE-3Sで処理された領域上には、明らかな塗膜損傷は見られなかった。

【0176】例6：

本発明の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27gのBLOと、13.9gのPGMEと、60.27gのMEKと、9.27gの水との溶剤混合物中に12.8gのポリマーH(30%DMAc溶液)及び2.13gのポリマーC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IR色素A(1.06g)を添加し、続いて0.211gのByk(登録商標)307(10%PGME溶液)を添加した。結果として生じた溶液を、1.5g/m²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基板上に塗布した。10

【0177】

85.38gのDEK及び9.48gのアセトン中に、1.503gのP-3000と、3.469gのPD-140と、0.014gのエチル・バイオレットと、0.149gの10%Byk(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0.5g/m²を提供した。20

【0178】

例1において記載された2種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関して、4~5分間、PE-3Sで処理された領域上には、僅かな塗膜損傷だけが見られた。

【0179】例7：

本発明の別の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27gのBLOと、13.9gのPGMEと、60.27gのMEKと、9.27gの水との溶剤混合物中に12.8gのポリマーI(30%DMAc溶液)及び2.13gのポリマーC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IR色素A(1.06g)を添加し、続いて0.211gのByk(登録商標)307(10%PGME溶液)を添加した。結果として生じた溶液を、1.5g/m²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基板上に塗布した。30

【0180】

85.38gのDEK及び9.48gのアセトン中に、1.503gのP-3000と、3.469gのPD-140と、0.014gのエチル・バイオレットと、0.149gの10%Byk(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0.5g/m²を提供した。

【0181】

例1において記載された2種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関して、3~4分間、PE-3Sで処理された領域上には、僅かな塗膜損傷だけが見られた。40

【0182】例8：

本発明のさらに別の画像形成性要素を以下のように調製した：

9.27gのBLOと、13.9gのPGMEと、60.27gのMEKと、9.27gの水との溶剤混合物中に3.84gのポリマーJ及び2.13gのポリマーC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IR色素A(1.06g)を添加し、続いて0.211gのByk(登録商標)307(10%PGME溶液)を添加した。結果として生じた溶液を、1.5g/m²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基板上に塗布した。50

【 0 1 8 3 】

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 / m²を提供した。

【 0 1 8 4 】

例 1において記載された 2 種のベーキング性試験を行った。両ベーキング法に関して、 3 ~ 4 分間、 P E - 3 S で処理された領域上には、 僅かな塗膜損傷だけが見られた。

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 80524, フォート コリンズ, ロックモア プレイス 1027

(72)発明者 サライヤ, シャシカント

アメリカ合衆国, コロラド 80528, フォート コリンズ, アルバコア コート 8267

(72)発明者 タオ, ティン

アメリカ合衆国, コロラド 80525, フォート コリンズ, エイボンデール ロード 730
8

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 米国特許出願公開第2005/0287448(US, A1)

米国特許出願公開第2005/0037292(US, A1)

特開2005-275230(JP, A)

特開2003-280194(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/40