

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-341484

(P2004-341484A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/004</b>	G03F 7/004 505	2H025
<b>G03F 7/00</b>	G03F 7/00 503	2H096
<b>G03F 7/075</b>	G03F 7/075 521	
<b>G03F 7/11</b>	G03F 7/11 503	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2004-18894 (P2004-18894)	(71) 出願人	593194476 アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フ エンノートシヤツプ
(22) 出願日	平成16年1月27日 (2004.1.27)	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	03100154.8	(72) 発明者	ゲルト・デローバー ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ テストラート27
(32) 優先日	平成15年1月27日 (2003.1.27)	(72) 発明者	マルク・バン・ダメ ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ テストラート27・アグフアーゲヴェルト 内
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

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】

【課題】 露出区域と非露出区域間の高い差異を示しそして高い感度を有するポジ作用性平版印刷版前駆体を提供する。

【解決手段】 親水性支持体とその上に設けられたコーティングを含んでなるポジ作用性印刷版前駆体であって、該コーティングが与えられた順序で水性アルカリ性現像剤に可溶性の親油性樹脂を含有する第1の層と撥水性化合物を含んでなる第2の層を含んでなる、ポジ作用性印刷版前駆体が開示される。更に、コーティングは、高い感度を印刷版前駆体に与えるパーフルオロアルキル基を含有する赤外線吸収性染料を含んでなる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

親水性表面を有する支持体と該親水性表面に設けられた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、該コーティングは水性アルカリ性現像剤に可溶性の親油性樹脂を含有する第 1 の層と、非露出区域において第 1 の層に現像剤が浸透するのを防止することができる第 2 の層を示された順序で含んでなり、該第 2 の層は、

シロキサン及び/又はパーフルオロアルキルモノマー単位を含んでなるポリマー、並びに

ポリ-もしくはオリゴ(アルキレンオキシド)及びシロキサン及び/もしくはパーフルオロアルキルモノマー単位を含んでなるポリマーもしくはオリゴマーを含んでなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマー

10

よりなる群から選ばれる撥水性化合物を含んでなり、

該コーティングのアルカリ溶解度は加熱時に増加しそして該コーティングは該赤外線吸収性染料が少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル基を含んでなることを特徴とする赤外線吸収性染料を含んでなる感熱性平版印刷版前駆体。

## 【請求項 2】

パーフルオロアルキル基が赤外線吸収性染料に共有結合している請求項 1 に記載の平版印刷版前駆体。

## 【請求項 3】

赤外線吸収性染料が電荷を有し、そしてパーフルオロアルキル基が対イオンに含まれておりそして少なくとも 6 個のフッ素原子を含有する請求項 1 に記載の平版印刷版前駆体。

20

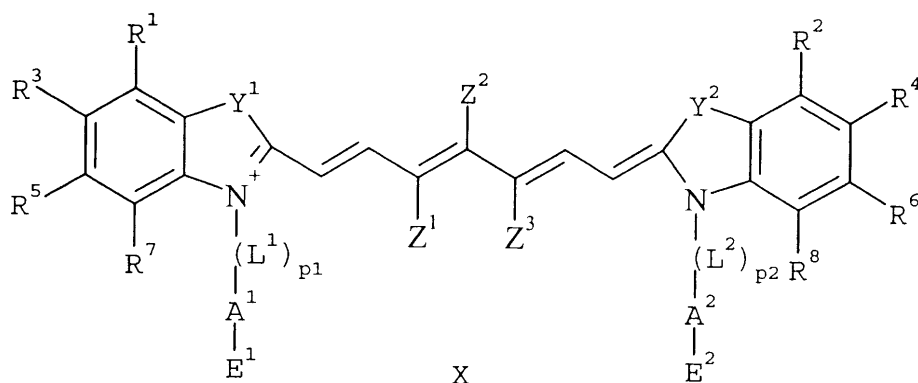
## 【請求項 4】

少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル基が赤外線吸収性染料に共有結合しておりそして 6 個又はそれより多いフッ素原子を含有する少なくとも 1 個のパーフルオロアルキル基が対イオンに含まれる請求項 1 に記載の平版印刷版前駆体。

## 【請求項 5】

赤外線吸収性染料が下記式

## 【化 1】



30

式中、

- L<sup>1</sup> - 及 - L<sup>2</sup> - は独立に二価の連結を表し、

- E<sup>1</sup> 及び - E<sup>2</sup> は独立にアルキル、- OH、- H、- Cl、- Br、- F (中性基) ; - SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、- SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、- PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、- PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、- COO<sup>-</sup> (アニオン性基)、- [NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>]<sup>+</sup> (カチオン性基) より選ばれる中性、アニオン性もしくはカチオン性末端基を表し、

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> 及び R<sup>c</sup> は独立に水素原子又はアルキル基を表し、

- A<sup>1</sup> - 及び - A<sup>2</sup> - は独立に - C<sub>v</sub>F<sub>2v</sub>-、- [(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>w</sub>-、少なくとも 4 個の炭素原子を含有する長鎖アルキル基、又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、アリールもしくはアラルキル基を表し、

50

ここで  $p_1$  及び  $p_2$  は 0 又は 1 であり、

ここで  $v$  及び  $w$  は 2 又は 2 より大きい整数であり、

$-Y^1-$  及び  $-Y^2-$  は独立に  $-CR^9R^{10}-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-CH=CH-$  又は  $-O-$  を表し、

$R^1 \sim R^{11}$  は各々独立に水素原子、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基、又はハロゲン原子、 $-NO_2$ 、 $-OR^d$ 、 $-CO-R^d$ 、 $-CO-OR^d$ 、 $-O-CO-R^d$ 、 $-CO-NR^dR^e$ 、 $-NR^dR^e$ 、 $-NR^d-CO-R^e$ 、 $-NR^d-CO-OR^e$ 、 $-NR^d-CO-NR^eR^f$ 、 $-SR^d$ 、 $-SO-R^d$ 、 $-SO_2-R^d$ 、 $-SO_2-OR^d$ 、 $-SO_2NR^dR^e$  もしくはパーフルオロアルキル基より選ばれる基を表し、該基の各々は場合により  $-E^1$  及び  $-E^2$  として上記に定義された末端基  $E$  を含んでなることができ、及び  $N$  又は  $R^1$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $Y^1$  及び  $Y^2$  から選ばれる 2 つの隣接基は一緒になって、場合により置換されていてもよい 5 員もしくは 6 員環を形成し、

$R^d$ 、 $R^e$  及び  $R^f$  は独立に水素、又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、アリール又はアラルキル基を表し、

$Z^1$  及び  $Z^3$  は各々独立に水素原子、アルキル基を表すか、又は  $Z^1$  及び  $Z^3$  は一緒になって場合により置換されていてもよい 5 員又は 6 員環を完成するのに必要な原子を表し、

$Z^2$  は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、バルビツル基 (barbituric group) 又はチオバルビツル基 (thiobarbituric group) より選ばれる置換基を表し、該基の各々は場合により置換されていてもよく、

$X$  は染料と反対の総電荷を有する 1 個又はそれより多い場合により存在する対イオンを表し、そして  $X$  は場合により少なくとも 6 個のフッ素原子を含有するパーフルオロアルキル基を含んでなり、

但し、下記の置換基： $-A^1-$ 、 $-A^2-$ 、 $R^1 \sim R^{11}$  又は  $X$  の少なくとも 1 つはパーフルオロアルキル基を含有するものとする、

に相当する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の平版印刷版前駆体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性アルカリ性処理を必要としそしてパーフルオロアルキル基を含有する赤外線吸収性染料を含んでなるポジ作用性平版印刷版前駆体 (positive working lithographic printing plate precursor) に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷機械は印刷機械のシリンダーに取り付けられる印刷版の如きいわゆる印刷マスターを使用する。印刷マスターはその表面に平版像を有しており、そしてインキを該像に適用し、次いでインキをマスターから典型的には紙である受容体材料に転写することによりプリントが得られる。慣用の平版印刷においては、インキ及び水性湿し水 (aqueous fountain solution) [湿し液 (dampening liquid) と呼ばれる] が、親油性 (又は疎水性、即ち、インキ受容性、水反撥性) 区域及び親水性 (又は疎油性、即ち水受容性、インキ反撥性) 区域からなる平版像に供給される。いわゆる乾式平版印刷 (driographic printing) においては、平版像はインキ受容区域とインキ付着阻止 (ink abhesive) (インキ反撥) 区域からなり、そして乾式平版印刷期間中インキのみがマスターに供給される。

【0003】

印刷マスターは、一般に、種々のプリプレス段階、例えば、活字書体の選択、走査、色分解、スクリーニング、トラッピング、レイアウト及び組付け (imposition)

10

20

30

40

50

がデジタルに達成されそして各色選択がイメージセッターを使用して製版用フィルム (graphic arts film) に転写される、いわゆるコンピュータ - ツー - フィルム法 (computer-to-film method) によって得られる。処理の後、該フィルムは版前駆体と呼ばれる像形成材料の露出 (exposure) のためのマスクとして使用することができ、そして版処理の後、マスターとして使用することができる印刷版が得られる。

【0004】

コンピュータ - ツー - フィルム法のための典型的な印刷版前駆体は、親水性支持体と、紫外線感受性ジアゾ化合物、重クロム酸塩増感親水性コロイド (dichromate-sensitized hydrophilic colloids) 及び種々の合成フォトポリマーを包含する感光性ポリマー層の像記録層を含んでなる。特にジアゾ増感システムは広く使用されている。典型的には紫外線接触フレームにおけるフィルムマスクによる像通りの露出 (image-wise exposure) により、露出した像区域は不溶性となりそして非露出区域は水性アルカリ現像剤に可溶性のままである。次いで版を現像剤で処理して非露出区域のジアゾニウム塩及びジアゾ樹脂を除去する。こうして露出区域は印刷マスターの像区域 (印刷区域) を規定し、それ故このような印刷版前駆体は「ネガ作用性」と呼ばれる。露出区域が非印刷区域を規定するポジ作用性材料、例えば、露出区域でのみ現像剤に溶解するノボラック/ナフトキノ - ジアジドコーティングを有する版も知られている。

10

【0005】

上記感光性材料の外に、感熱性印刷版前駆体も知られている。このような材料は昼光安定性の利点を与え、そして版前駆体が直接、即ち、フィルムマスクの使用なしに露出されるいわゆるコンピュータ - ツー - プレート法において特に使用される。この材料は熱又は赤外線に露出されそして発生した熱は (物理) 化学的プロセス、例えば、融除 (ablation)、重合、ポリマーの架橋又は熱可塑性ポリマーラテックスの粒子凝固による不溶化及び分子間相互作用の破壊による可溶化を誘発する。

20

【0006】

特許文献 1 は紫外線及び赤外線の両方に感受性であるが可視光線には感受性ではないポジ作用性印刷版前駆体であって、支持体と水性アルカリ性現像剤に可溶性の親油性ポリマー及び潜在的プレステッド酸を含んでなるコーティングを含んでなるポジ作用性印刷版前駆体を開示している。

30

【0007】

特許文献 2 は、支持体と、水性アルカリ性現像剤に可溶性の親油性ポリマーを含有する第 1 の層と赤外線感受性頂部層を含んでなり、該赤外線感受性頂部層の水性アルカリ性現像剤による透過性又は水性アルカリ性現像剤への溶解性が赤外線への露出により変化する、ポジ作用性感熱性印刷版前駆体を記載している。

【0008】

特許文献 3 は、赤外線には感受性であるが紫外線には感受性ではないポジ作用性感熱性印刷版前駆体であって、支持体と、水性アルカリ性現像剤に可溶性である親油性ポリマー及び現像剤へのポリマーの溶解性を減少させる溶解抑制剤を含んでなる赤外線吸収性コーティングを含んでなるポジ作用性感熱性印刷版前駆体を記載している。

40

【0009】

特許文献 4 及び 5 はポジ作用性感熱性印刷版前駆体であって、そのコーティングがその耐現像剤性を増加させる化合物を含んでなるポジ作用性感熱性印刷版前駆体を記載している。該化合物はポリ (アルキレンオキシド)、シロキサン及び多価アルコールのエステル又はアミドの群より選ばれる。

【0010】

特許文献 6 は像形成層がレゾール樹脂、ノボラック樹脂、潜在的プレステッド酸及び赤外線吸収剤を含んでなる、ポジ及び/又はネガ平版印刷版前駆体を像形成させる方法を記載している。実施例の 1 つには、ペンタフルオロプロピオネート対イオンを有するシア

50

ニン染料が記載されている。

【0011】

特許文献7は、基材と、感度又は像形成材料の像形成性を改善する目的で置換基として少なくとも1個の表面配向基 ( surface orientation group ) を有する赤外線吸収性染料を含有する該基材上の像形成層を含んでなる像形成材料を記載している。

【特許文献1】米国特許第5,466,557号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第864420号明細書

【特許文献3】国際公開第97/39894号パンフレット

【特許文献4】国際公開第99/21725号パンフレット

【特許文献5】国際公開第99/21715号パンフレット

【特許文献6】米国特許第5491046号明細書

【特許文献7】欧州特許第1162078号明細書

【発明の開示】

【0012】

先行技術の材料に関連した大きな問題は、(i)露出区域と非露出区域の現像速度論の低い差異、即ち露出されたコーティングの現像剤への溶解が、非露出コーティングも現像剤中への溶解を開始する前に完全には終了しない、及び(ii)印刷版前駆体の減少した感度を生じさせる基材への熱の熱的拡散。これは鮮鋭でない縁及び調子 ( toning ) (露出区域におけるインキ受容性)及び狭い現像ラチチュードを示す低品質のプリントを

10

20

【0013】

本発明の目的は露出区域と非露出区域間の高い区別を示しそして高い感度を有するポジ作用性平版印刷版前駆体を提供することである。これらの目的は特許請求の範囲1の材料及び特許請求の範囲の従属項の特定の態様により実現される。

【0014】

コーティングの第2の層に撥水性化合物を与えそして染料とコーティングの第2の層との相容性を増加させる特定の置換基を含んでなる赤外線吸収性染料の使用により、生成した熱は第2の層に集中される。

【0015】

本発明の平版印刷版前駆体は親水性表面を有する支持体と、その上に設けられたコーティングを含む。コーティングは、本明細書では第1の層及び第2の層と命名された少なくとも2つの層を含んでなり、第1の層は支持体に最も近く、即ち、支持体と第2の層との間に配置されている。印刷版前駆体はポジ作用性である、即ち、光による露出及び現像の後、コーティングの露出区域は支持体から除去されそして親水性 (非印刷) 区域を規定し、これに対して非露出区域は支持体から除去されずそして親油性 (印刷性) 区域を規定する。第2の層は、非露出区域における第1の層の親油性樹脂への水性アルカリ性現像剤の浸透を防止するバリアーとして作用すると考えられる。露出区域では、第2の層のバリアー機能は露出により減少させることができそしてこれらの区域のコーティングの溶解は水性アルカリ性現像剤中への浸漬により増加させることができる。露出による第2の層のバリアー機能のこの減少は、例えば、露出したサンプル及び非露出サンプルの、親油性樹脂の膨潤による、水吸収を測定することにより試験することができる。典型的には、露出したサンプルは少量の水を吸収し、これに対して、非露出サンプルの平均水吸収量はゼロと異なる統計的誤差の範囲内にある。

30

40

【0016】

第2の層のバリアー機能は撥水性化合物の存在から生じる。その適当な例はシロキサン及び/又はパーフルオロアルキル単位を含んでなるポリマー、又はポリ-もしくはオリゴ (アルキレンオキシド) ブロックとポリ-もしくはオリゴシロキサン及び/又はパーフルオロアルキル単位のブロックを含んでなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーである。撥水性ポリマーは、例えば、 $0.5 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ 、好ましくは  $0.5 \sim 10 \text{ m}$

50

$\text{g} / \text{m}^2$ 、更に好ましくは  $0.5 \sim 5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 、最も好ましくは  $0.5 \sim 2 \text{ mg} / \text{m}^2$  の量で存在することができる。化合物の疎水性 / 疎油性に依存して、より高い量又はより低い量も適当である。撥水性ポリマーがインキ反発性でもある場合には、 $15 \text{ mg} / \text{m}^2$  より高い量は非露出区域の劣ったインキ受容性をもたらすことがある。他方  $0.5 \text{ mg} / \text{m}^2$  より低い量は不満足な現像ラチチュードをもたらすことがあり、即ち、露出区域の現像が非露出区域の現像の開始の前に完了されない。

## 【0017】

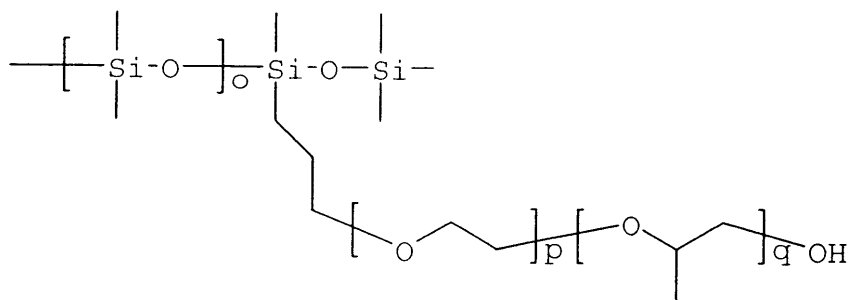
シロキサン及び / 又はパーフルオロアルキル単位を含んでなるブロックは、線状、環状又は複雑な架橋したポリマー又はコポリマーであることができる。パーフルオロアルキル単位は、例えば、 $-(\text{CF}_2)-$  単位である。このような単位の数は、10より大きい、好ましくは20より大きくてよい。ポリシロキサン化合物という用語は1つより多くのシロキサン基  $-\text{Si}(\text{R}, \text{R})-\text{O}-$ 、ここでR及びR は場合により置換されていてもよいアルキルもしくはアリアル基である、を含有するいかなる化合物も包含する。好ましいシロキサンはフェニルアルキルシロキサン及びジアルキルシロキサン、例えば、フェニルメチルシロキサン及びジメチルシロキサンである。(コ)ポリマーにおけるシロキサン基  $-\text{Si}(\text{R}, \text{R})-\text{O}-$  の数は少なくとも2、好ましくは少なくとも10、更に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。アルキレンブロックは好ましくは式  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-$ 、式中、nは2~5の範囲の整数である、の単位を含む。部分  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$  は直鎖状もしくは分岐状鎖を包含することができる。アルキレン部分は場合により置換基を含んでなることもできる。このようなポリマーの好ましい態様及び明示的な例はWO99/21725に開示されている。適当な撥水性ポリシロキサン化合物は、好ましくは、適当には約15~25シロキサン単位と50~70アルキレンオキシド基を含んでなる、シロキサン及びアルキレンオキシド基を含んでなるランダム又はブロックコポリマーである。好ましいポリシロキサンはジメチルジクロロシラン、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのコポリマーを包含する。特定の化合物は下記のものである：

## 【0018】

10

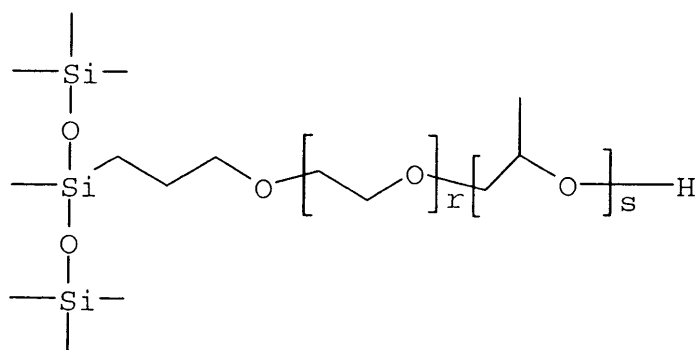
20

## 【化 1】



(I)

10



(II)

20

## 【0019】

式中、 $o$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  及び  $s$  は整数  $> 1$  である。

## 【0020】

式 I において、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド単位からなるポリ(アルキレンオキシド)ブロックはポリシロキサブロックにグラフトされる。式 II において、エチレンオキシド及びプロピレンオキシド単位からなる長鎖アルコールはトリシロキサン基にグラフトされる。

## 【0021】

第 2 の層は親油性樹脂及び撥水性化合物を含有することができる。しかながら、ポリ - もしくはオリゴ(アルキレンオキシド)ブロック及びポリ - もしくはオリゴシロキサン及び / 又はパーフルオロアルキル単位のブロックを含んでなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーはそれらの二官能性構造によりそれら自体をコーティング期間中コーティング溶液と空気との界面に位置させ、それにより、親油性層のコーティング溶液の成分として適用される場合ですら、本発明の第 2 の層に相当する別の層を自動的に形成する。

40

## 【0022】

別法として、撥水性化合物は第 1 の層の頂部にコーティングされる第 2 溶液において適用することができる。その態様では、第 1 の層に存在する成分に溶解することができない第 2 コーティング溶液における溶媒を使用し、その結果高濃度の撥水性ポリマーの相が材料の頂部で得られるのが有利でありうる。

## 【0023】

50

出願人は出願人の印刷版前駆体がいかに作用するかについてのいかなる理論的説明によっても限定されることを望まないが、第1の層上の第2の層の広がり、例えば「熱脱湿潤」(thermal dewetting)による露出、即ち、ポリシロキサンの表面張力の熱誘発減少により、第2の層が破壊されそれにより第1の層を現像剤からもはや完全には遮断することができないような程度に、減少させられると考えられる。綿パッドによりこすることも十分な量のポリシロキサンを除去して現像を誘発する。こすることによるポリシロキサンの除去は、例えば、シロキサン<sup>1</sup>H NMRシグナル対こする前及び後のフェノール樹脂のシグナルの比を比較することにより測定することができる。

【0024】

親油性樹脂は好ましくは水性現像剤、更に好ましくは7.5~14のpHを有する水性アルカリ性現像溶液に可溶性のポリマーである。好ましいポリマーはフェノール樹脂、例えば、ノボラック、レゾール、ポリビニルフェノール及びカルボキシ置換ポリマーである。これらのポリマーの典型的な例はDE-A-4007428、DE-A-4027301及びDE-A-4445820に記載されている。

【0025】

コーティングは露出期間中材料を赤外線に対して増感するパーフルオロアルキル基を含有する赤外染料(IR dye)を含んでなる。それは好ましくは750~1500nmの波長範囲に吸収極大を有する化合物であり、その結果暗室条件を必要とすることなく取り扱うことができる昼光に安定な材料が得られる。昼光に安定な材料は、可視光線への露出により現像剤への実質的な溶解が誘発されないことを意味する。

【0026】

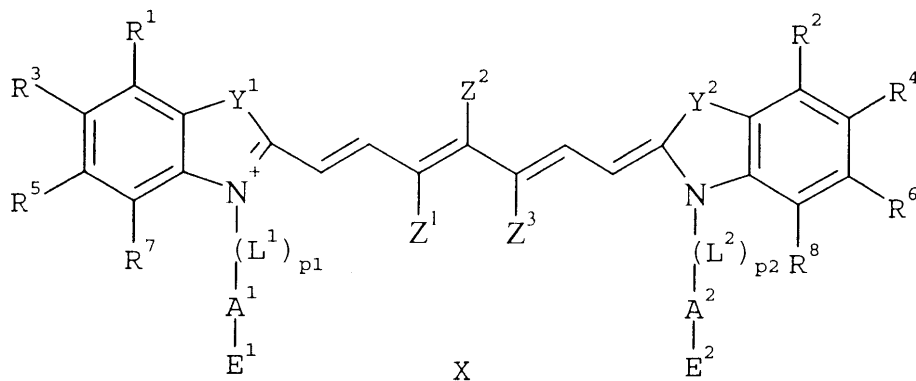
増感染料は第1の層中、上記した第2の層中又は場合により設ける他の層中に存在することができる。赤外線吸収性染料に含まれたパーフルオロアルキル基は染料を撥水性化合物とより相容性にし、それにより染料がそれ自身を第2の層中に、即ち、支持体から更に離れるように、優先的に位置させる傾向を促進すると考えられる。結果として、露出により発生した熱は第2の層に集中しそして高い感度が観察される。コーティング中の赤外線吸収性化合物の濃度は典型的には0.25~10.0重量%、更に好ましくは0.5~7.5重量%である。

【0027】

本発明で使用するための好ましい赤外線吸収性化合物は一般式IIIにより表される。

【0028】

【化2】



【0029】

式中、

- L<sup>1</sup> - 及 - L<sup>2</sup> - は独立に二価の連結基、例えば、アルキレン、アリーレン、ヘテロアリーレン、- (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - O -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - NH -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - COO、- (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - COO - (CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - OCO -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - OCO - (CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub> -、- (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - CONH - もしくは - (CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> - C

10

20

30

40

50

ONH - SO<sub>2</sub> - 又はその組み合わせを表し、

- E<sup>1</sup> 及び - E<sup>2</sup> は独立に、アルキル、- OH、- H、- Cl、- Br、- F (中性基) ; - SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、- SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、- PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、- PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、- COO<sup>-</sup> (アニオン性基)、- [NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>]<sup>+</sup> (カチオン性基) より選ばれる中性、アニオン性もしくはカチオン性末端基を表し、

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup> 及び R<sup>c</sup> は独立に水素原子又はアルキル基を表し、

- A<sup>1</sup> - 及び - A<sup>2</sup> - は独立に - C<sub>v</sub>F<sub>2v</sub> -、- [(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>w</sub> -、少なくとも4個の炭素原子を含有する長鎖アルキル基、又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、アリールもしくはアラルキル基を表し、

p<sub>1</sub> 及び p<sub>2</sub> は0又は1であり、

t 及び u は1又は1より大きい整数であり、

v 及び w は2又は2より大きい整数であり、

- Y<sup>1</sup> - 及び - Y<sup>2</sup> - は独立に - CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> -、- S -、- Se -、- NR<sup>11</sup>、- CH=CH - 又は - O - を表し、

R<sup>1</sup> ~ R<sup>11</sup> は各々独立に水素原子、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基、又はハロゲン原子、- NO<sub>2</sub>、- O-R<sup>d</sup>、- CO-R<sup>d</sup>、- CO-O-R<sup>d</sup>、- O-CO-R<sup>d</sup>、- CO-NR<sup>d</sup>R<sup>e</sup>、- NR<sup>d</sup>R<sup>e</sup>、- NR<sup>d</sup>-CO-R<sup>e</sup>、- NR<sup>d</sup>-CO-O-R<sup>e</sup>、- NR<sup>d</sup>-CO-NR<sup>e</sup>R<sup>f</sup>、- SR<sup>d</sup>、- SO-R<sup>d</sup>、- SO<sub>2</sub>-R<sup>d</sup>、- SO<sub>2</sub>-O-R<sup>d</sup>、- SO<sub>2</sub>NR<sup>d</sup>R<sup>e</sup> もしくはパーフルオロアルキル基より選ばれる基を表し、該基の各々は場合により - E<sup>1</sup> 及び - E<sup>2</sup> として上記に定義された末端基 E を含んでなることができ、及び/又は R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> から選ばれる2つの隣接基は一緒になって、場合により置換されていてもよい5員もしくは6員環を形成し、

R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup> 及び R<sup>f</sup> は独立に水素、又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、アリール又はアラルキル基を表し、

Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>3</sup> は各々独立に水素原子、アルキル基を表すか、又は Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>3</sup> は一緒になって場合により置換されていてもよい5員又は6員環を完成するのに必要な原子を表し、

Z<sup>2</sup> は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、バルビツル基 (barbituric group) 又はチオバルビツル基より選ばれる置換基を表し、該基の各々は場合により置換されていてもよく、

X は、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、D-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、D-SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、D-PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、D-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、D-COO<sup>-</sup>、D-[NR<sup>g</sup>R<sup>h</sup>R<sup>i</sup>]<sup>+</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 又は BF<sub>4</sub><sup>-</sup> より選ばれる1個又はそれより多くの場合により対イオンを表し、

R<sup>g</sup>、R<sup>h</sup> 及び R<sup>i</sup> は独立に水素原子又はアルキル基を表し、

D は C<sub>j</sub>F<sub>2j+1</sub> -、CF<sub>3</sub> - [(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O]<sub>i</sub> -、アルキル基、アリール基又は置換されたアリール基を表し、

j は3又は3より大きい整数であり、

i は1又は1より大きい整数であり、

但し、一般式 III について、下記置換基：- A<sup>1</sup> -、- A<sup>2</sup> -、R<sup>1</sup> ~ R<sup>11</sup> 又は X の少なくとも1つはパーフルオロアルキル基により表されるものとする。

#### 【0030】

赤外線吸収性染料が負電荷又は正電荷を有する態様では、反対の電荷を有する対イオン X が存在して化合物を中性にする。発色団及び/又は発色団上のフッ素含有置換基及び/又は発色団上の他の置換基が電荷を有することができるので、染料はカチオン性又はアニオン性であることができる。染料の電荷の単位は、染料の置換基の正電荷及び/又は負電荷の和により決定されそして等しい反対電荷の和を有する1個又はそれより多くの対イオンが存在して染料を中性にする。対イオンの電荷の単位はモノもしくはマルチプル及び/又は正もしくは負であることができる。

10

20

30

40

50

## 【0031】

- E<sup>1</sup> 及び - E<sup>2</sup> が中性末端基、例えばアルキル、- H又は - Fを表す（そして赤外線吸収性染料上に他の電荷を持った基は存在しない）態様では、負電荷を有する対イオン X が存在して正電荷を持った赤外線吸収性染料を中性にする。他方、末端基の1つがアニオン性基、例えば、- SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、- SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、又は - COO<sup>-</sup>により表される（そして他の末端基は中性基により表されそして赤外線吸収性染料上に他の電荷を持った基は存在しない）場合には、対イオンは必要ではない。末端基の1つはカチオン性基、例えば、- [N R<sup>a</sup> R<sup>b</sup> R<sup>c</sup>]<sup>+</sup>であることができ、その場合には2の負電荷を有する1個の対イオン（例えば、D - PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、D - PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>）又は各々1の負電荷を有する2個の対イオン（例えば、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、D - SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、D - SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、D - COO<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup>）が存在する。末端基 - E<sup>1</sup> 及び - E<sup>2</sup> の種類及びそれらの電荷の単位に依存して、赤外線吸収性染料を中性にするのに対イオンが必要ではないか、1個又はそれより多くの対イオンが必要である。

10

## 【0032】

Z<sup>2</sup> が負電荷を有する置換基、例えば、負に帯電したバルビチュリック基を表しそして正電荷又は負電荷を有する他の置換基が赤外線吸収性染料上に存在しない他の態様では、染料の電荷の和がゼロである双性イオンが得られそして対イオンは存在しない。

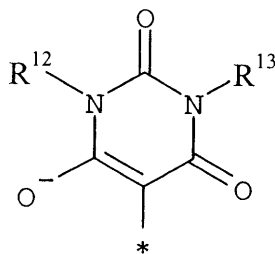
## 【0033】

負に帯電したバルビチュリック基：

## 【0034】

20

## 【化3】



## 【0035】

30

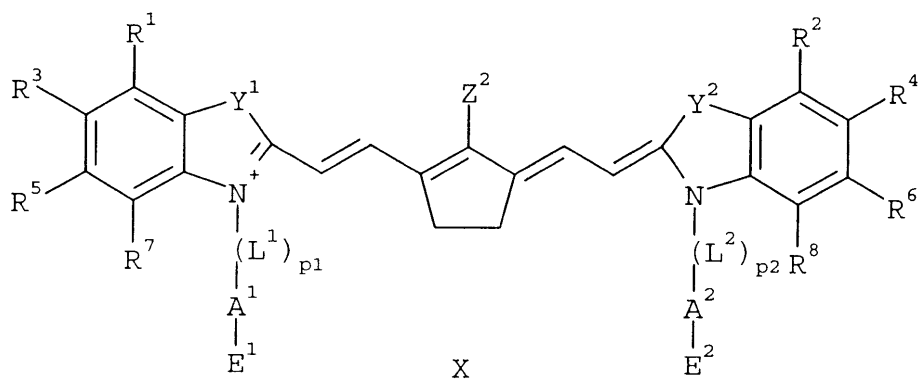
式中、R<sup>1 2</sup> 及び R<sup>1 3</sup> は独立に水素原子、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基又はパーフルオロアルキル基を表し、該基は場合により - E<sup>1</sup> 及び - E<sup>2</sup> として上記した末端基を含んでなっているもよい。負電荷のバルビチュリック基は\*によりヘプタメチンに結合している。

## 【0036】

上記赤外線吸収性染料の好ましいサブクラスは下記式により表される：

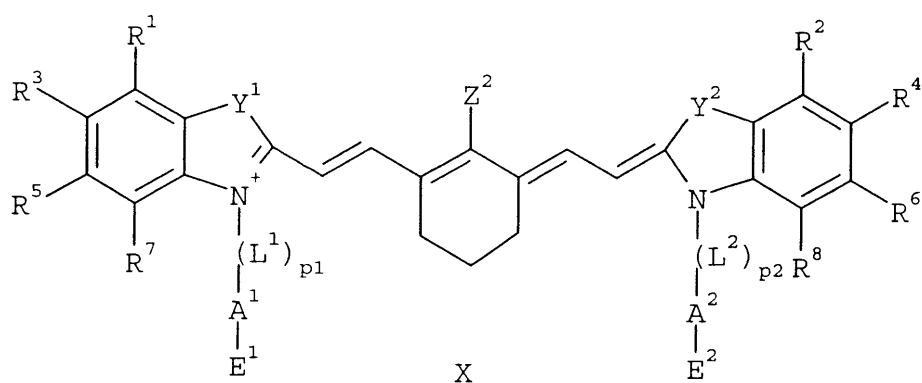
## 【0037】

【化 4】



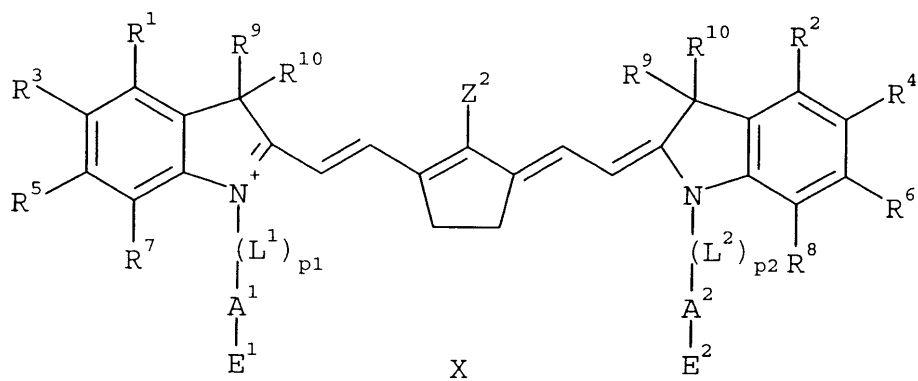
(IV)

10



(V)

20



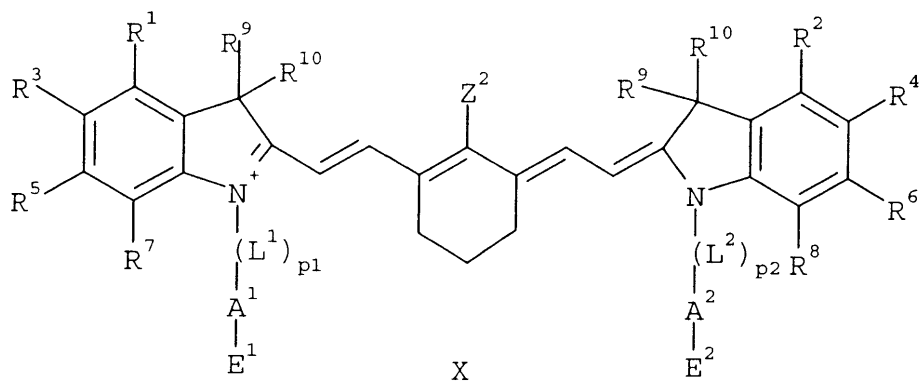
(VI)

30

【 0 0 3 8 】

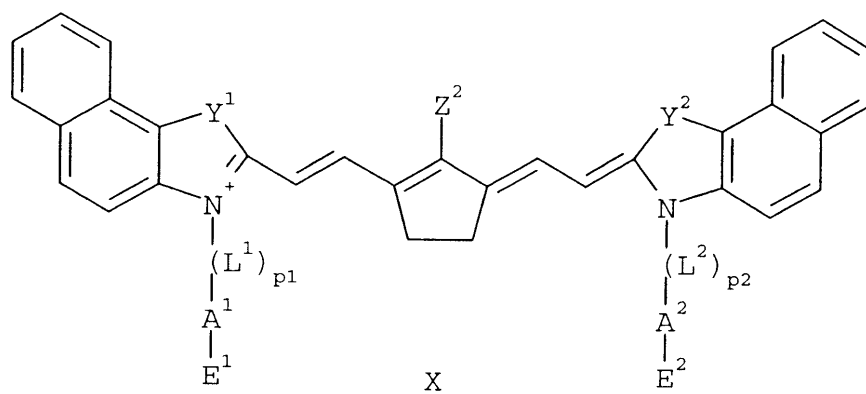
40

【化 5】



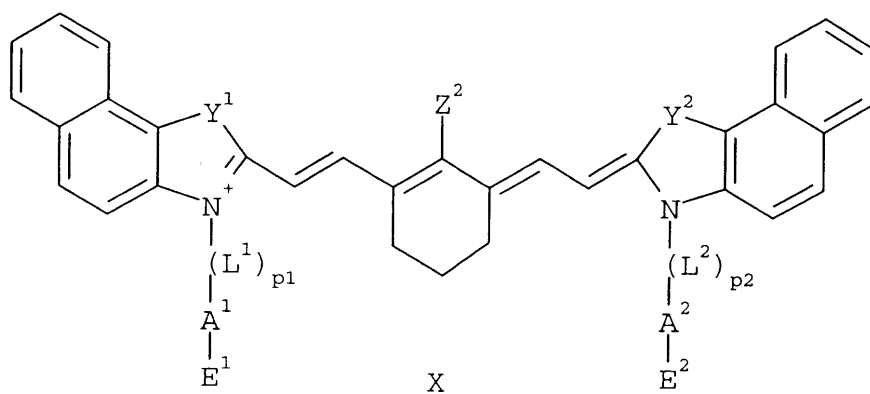
(VII)

10



(VIII)

20



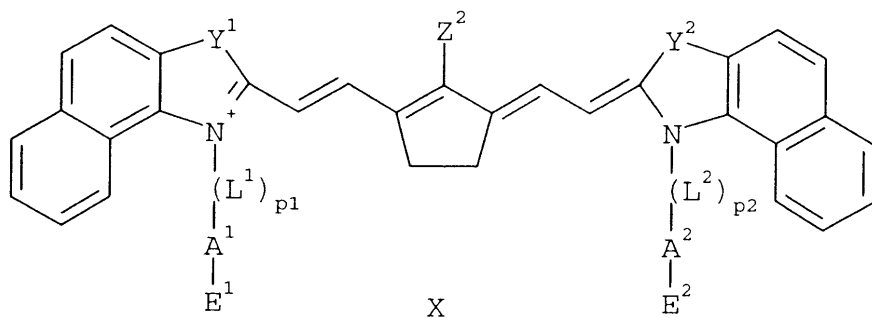
(IX)

30

40

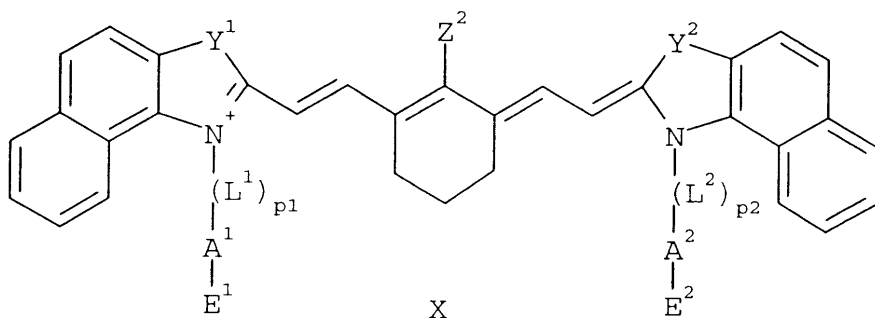
【 0 0 3 9 】

【化 6】



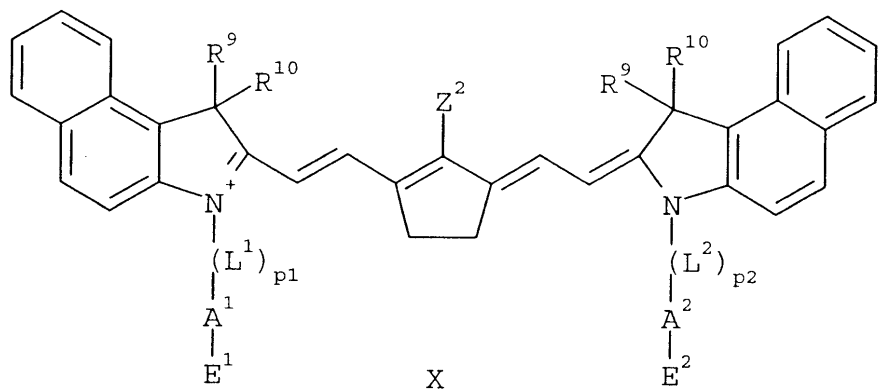
(X)

10



(XI)

20

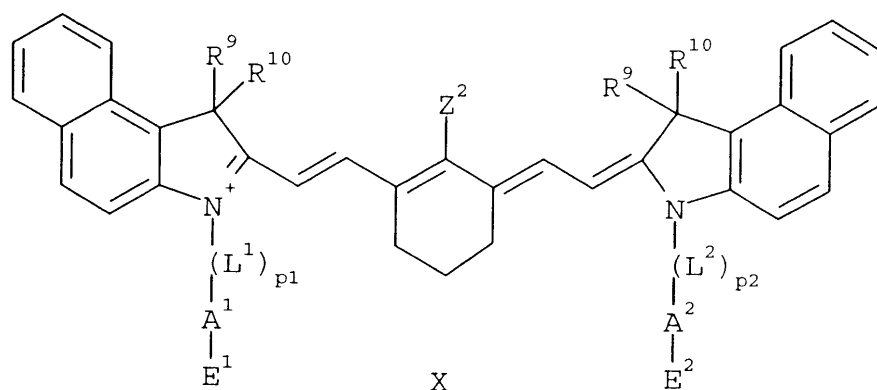


(XII)

30

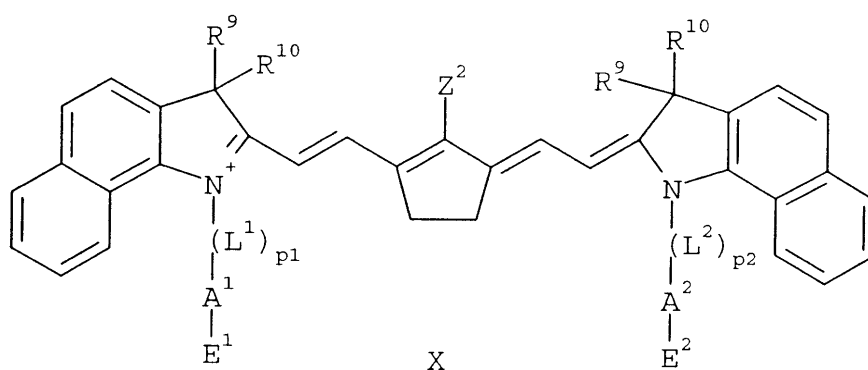
【 0 0 4 0 】

## 【化 7】



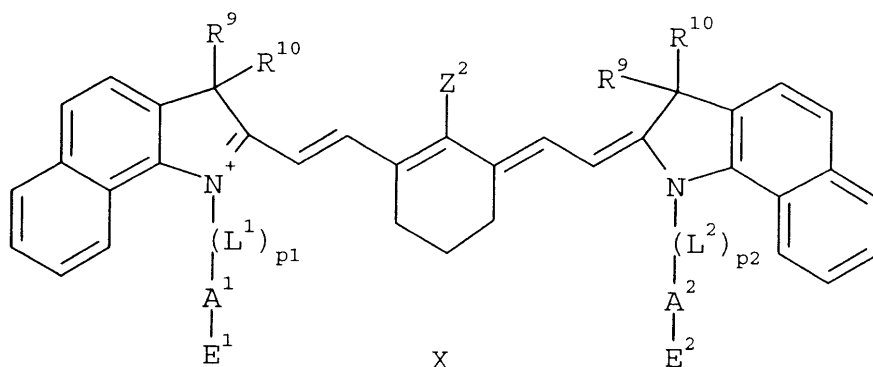
(XIII)

10



(XIV)

20



(XV)

30

40

## 【0041】

上記式 IV ~ XV において、 $p_1$ 、 $p_2$ 、 $-L^1-$ 、 $-L^2-$ 、 $-E^1$ 、 $-E^2$ 、 $-A^1-$ 、 $-A^2-$ 、 $-Y^1-$ 、 $-Y^2-$ 、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 $Z^2$  及び X は上記式 III におけると同じ意味を有する。

## 【0042】

赤外線吸収性染料の他の好ましいサブクラスは、パーフルオロアルキル基が染料に共有結合しており及び / 又は対イオン X が存在する場合には対イオン X に含まれる式 III により表される。インデックス / 置換基  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $-L^1-$ 、 $-L^2-$ 、 $-E^1$ 、 $-E^2$ 、 $-A^1-$ 、 $-A^2-$ 、 $-Y^1-$ 、 $-Y^2-$ 、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及び X は上記式 III におけると同じ意味を有する。

50

## 【 0 0 4 3 】

他の好ましいサブクラスは、少なくとも6個のフッ素原子を含んでなる1個又はそれより多くのパーフルオロアルキル基を含有する赤外線吸収性染料により表される。パーフルオロアルキル基は染料に共有結合することができ及び/又は対イオンXに含まれることができる。

## 【 0 0 4 4 】

赤外線吸収性染料の追加の好ましいサブクラスは、パーフルオロアルキル基が染料に共有結合していないが対イオンXに含まれる式IIIにより表される。インデックス/置換基は  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $-L^1-$ 、 $-L^2-$ 、 $-E^1-$ 、 $-E^2-$ 、 $-A^1-$ 、 $-A^2-$ 、 $-Y^1-$ 、 $-Y^2-$ 、 $R^1 \sim R^{11}$ 、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  及びXは上記式IIIにおけると同じ意味を有するが、但し、

10

$-A^1-$ 、 $-A^2-$ 、 $R^1 \sim R^{11}$  はパーフルオロアルキル基を表すことはできず、

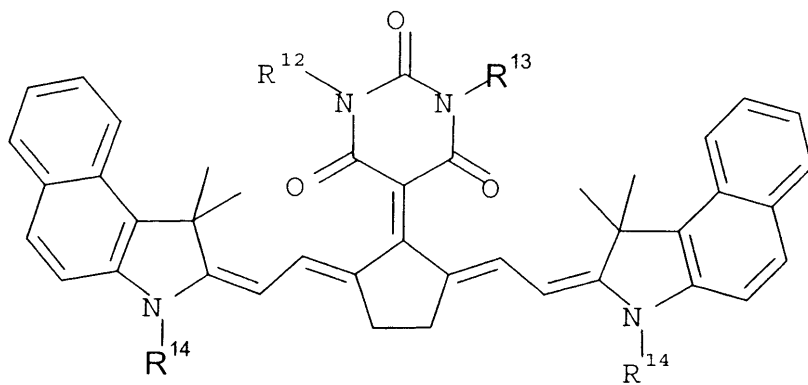
Xは少なくとも6個のフッ素原子を含有するパーフルオロアルキル基を含有する、ものとする。

## 【 0 0 4 5 】

赤外線吸収性染料の更なる好ましいサブクラスは式XVI~XXIにより表される：

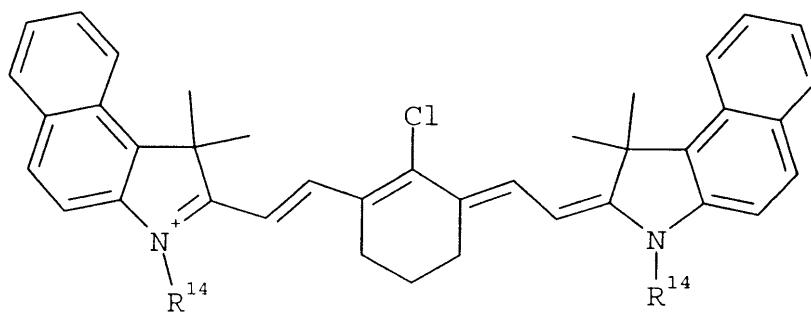
## 【 0 0 4 6 】

【化 8】



10

(XVI)

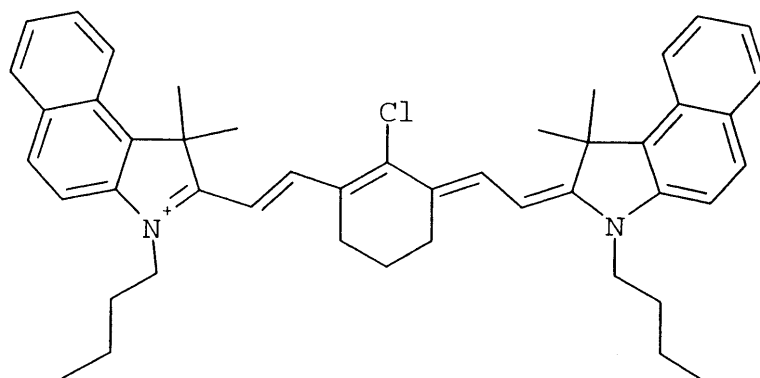


20

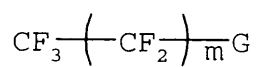
W

(XVII)

30



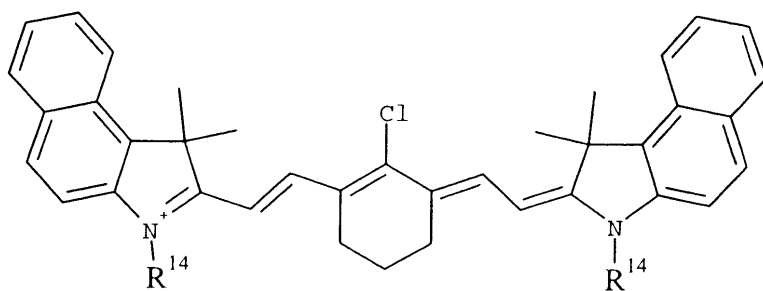
40



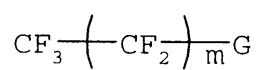
(XVIII)

【 0 0 4 7 】

【化 9】

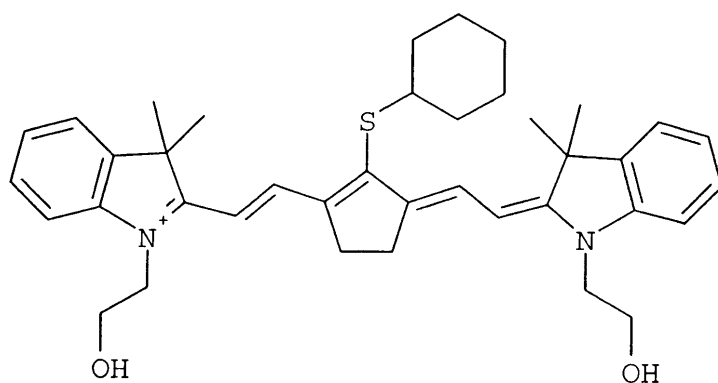


10

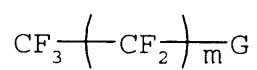


(XIX)

20



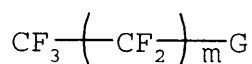
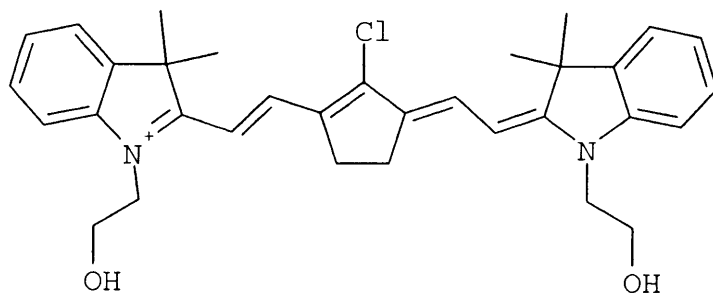
30



(XX)

【 0 0 4 8 】

## 【化10】



(XXI)

10

## 【0049】

式中、

mは2又は2より大きい整数であり、

R<sup>1 2</sup> 及び R<sup>1 3</sup> は独立に水素原子、場合により置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アリールもしくはアラルキル基又はパーフルオロアルキル基を表し、該基は場合により - E<sup>1</sup> 及び - E<sup>2</sup> として上記した末端基を含んでなっているとしてもよく、

R<sup>1 4</sup> は - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - OCO - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - (CF<sub>2</sub>)<sub>k</sub> - CF<sub>3</sub> を表し、

kは2又は2より大きい整数であり、

WはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 又はBF<sub>4</sub><sup>-</sup> を表し、GはSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 又はCOO<sup>-</sup> を表す。

## 【0050】

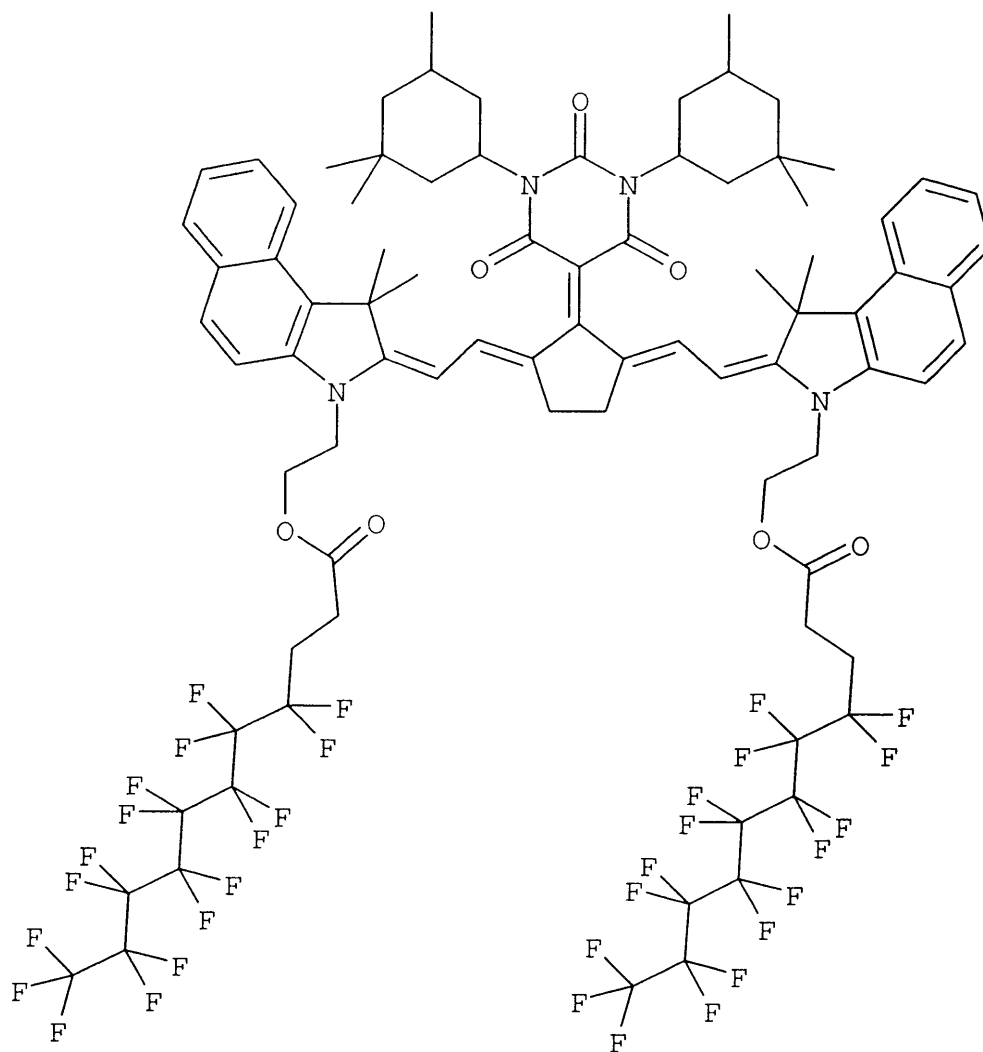
本発明で使用するのに好ましい赤外線吸収性染料の特定の例は下記の化合物を包含する

:

## 【0051】

30

【化 1 1】



10

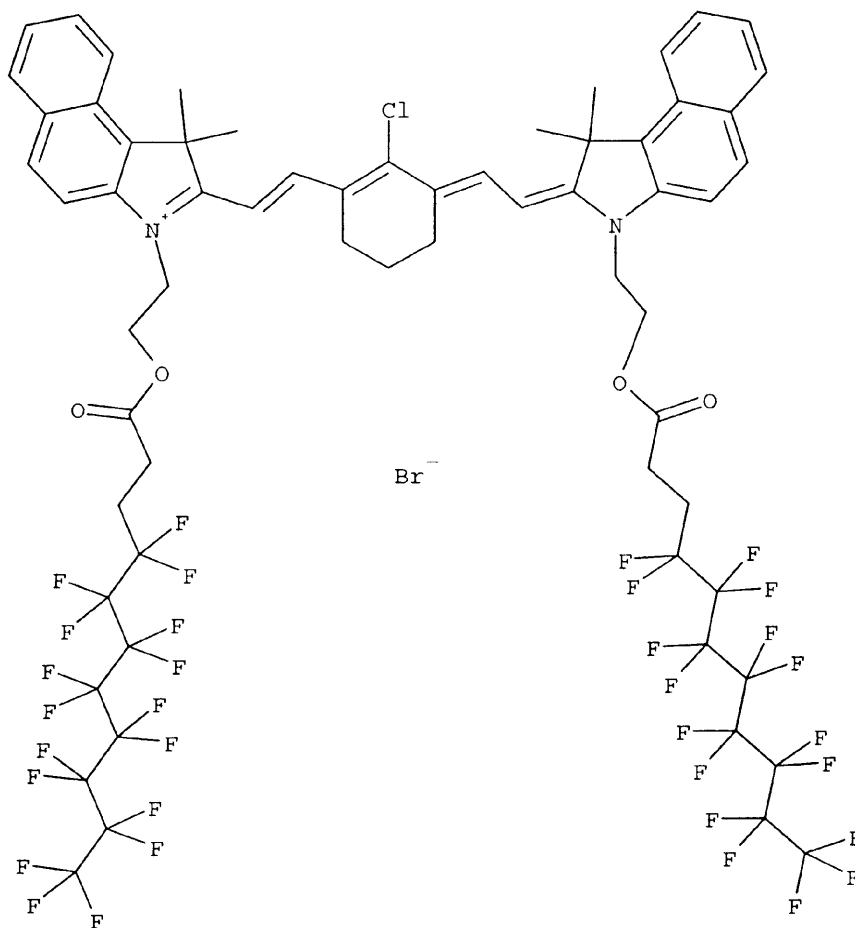
20

30

(IR-1)

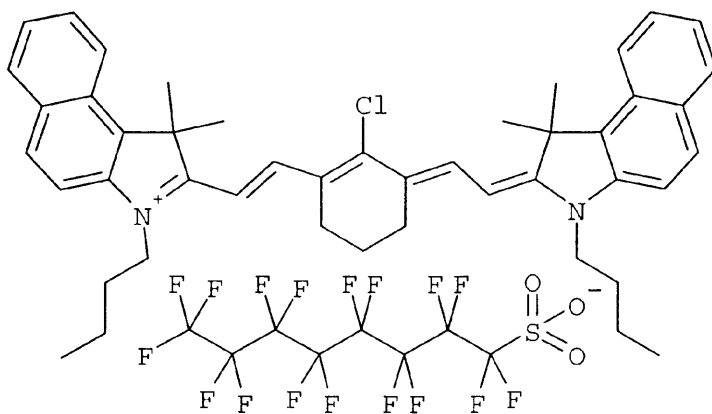
【 0 0 5 2 】

【化 1 2】



Br<sup>-</sup>

(IR-2)



(IR-3)

【 0 0 5 3】

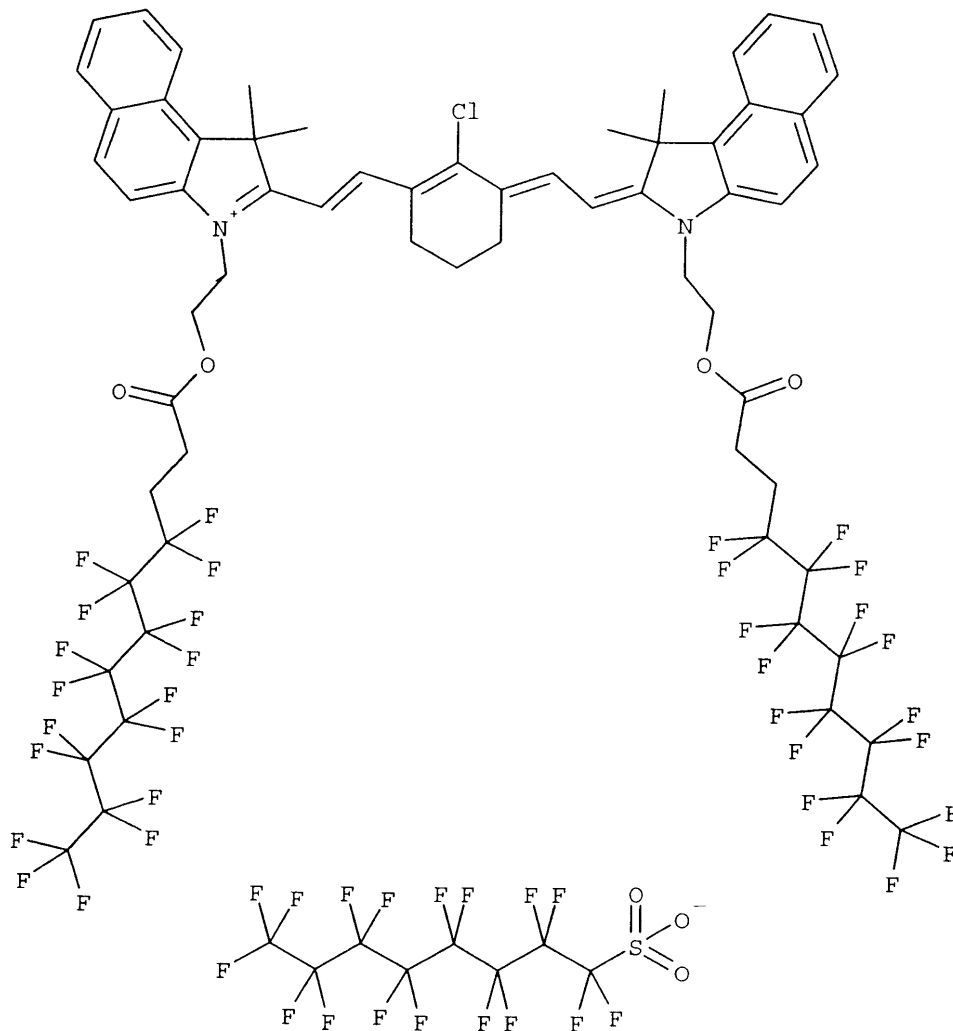
10

20

30

40

【化 1 3】



10

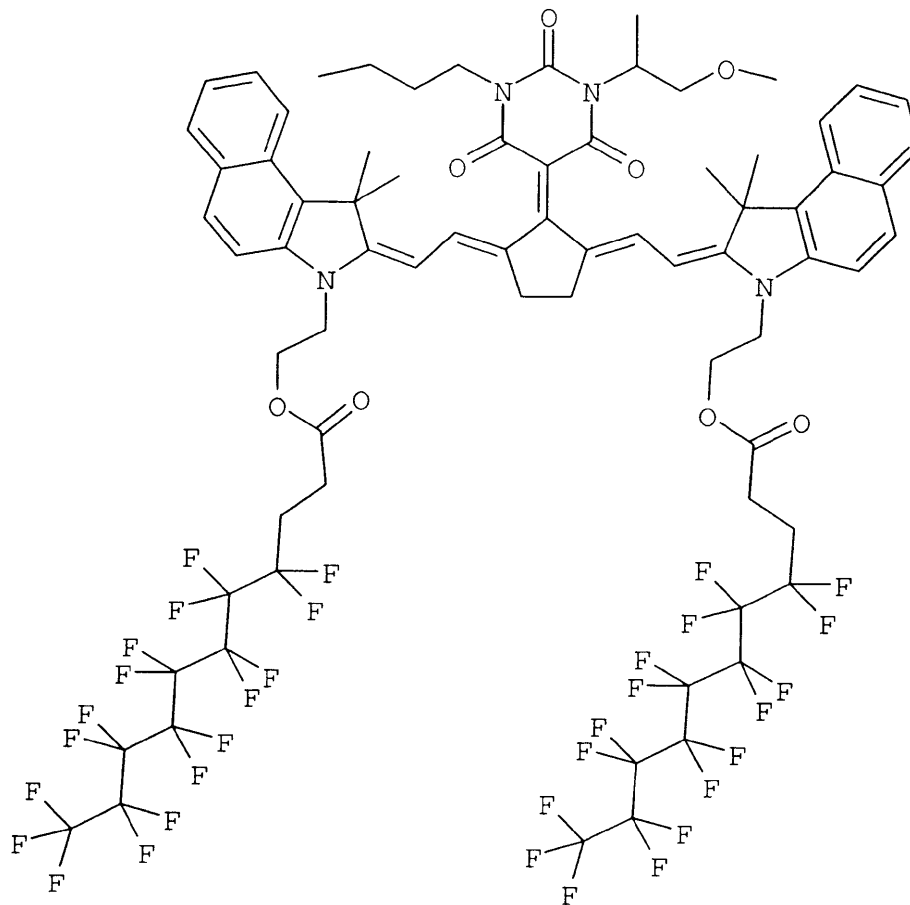
20

(IR-4)

30

【 0 0 5 4 】

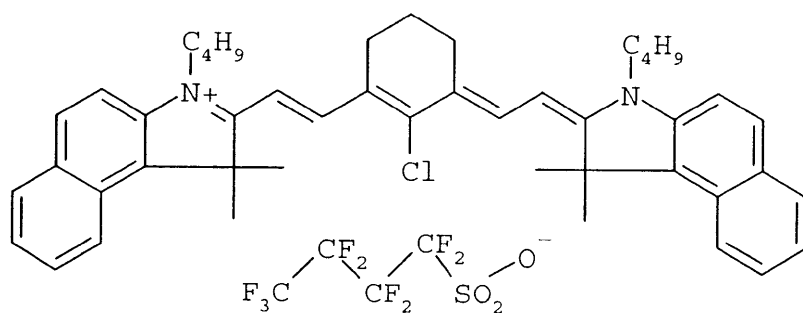
【化 1 4】



10

20

(IR-5)



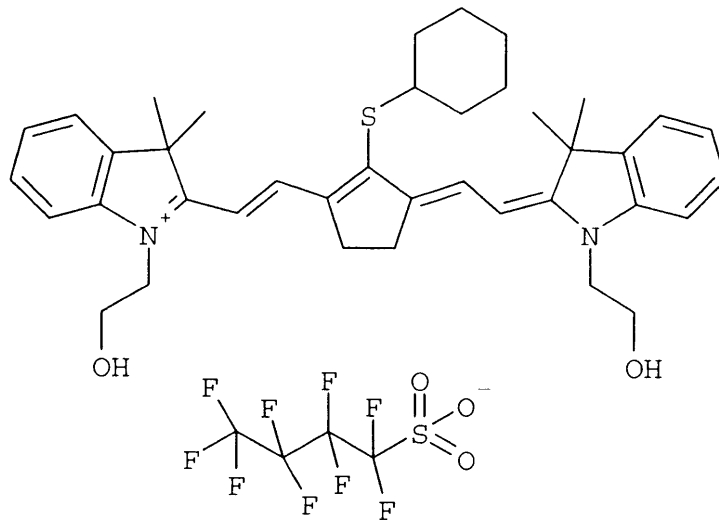
30

(IR-6)

40

【 0 0 5 5 】

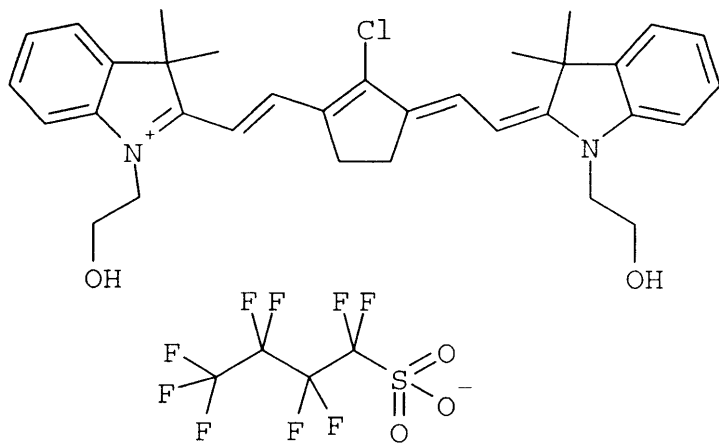
## 【化 1 5】



10

(IR-7)

20



30

(IR-8)

## 【0056】

パーフルオロアルキル基を含有する好ましい赤外染料の次に、コーティングは追加の赤外線吸収性染料、例えば、シアニン染料又は顔料、例えば、カーボンブラックを含有することができる。適当な赤外線吸収剤の例は例えば、EP-A 823327、EP-A 978376、EP-A 1029667、EP-A 1053863、EP-A 1093934、WO 97/39894 及び WO 00/29214 に記載されている。

## 【0057】

第1の層は更に他の成分、例えば、版の運転長さを改良するための追加の結合剤、着色剤、WO 97/39894 及び EP-A 823327 に開示されている現像抑制剤又は促進剤、例えば、3,4,5-トリメトキシ安息香酸を含有することができる。該着色剤は、好ましくは、現像期間中非露出区域においてコーティング中に残りそして露出区域においては洗い落とされ、それにより可視像を形成する染料である。このような指示体染料は、好ましくは、コーティングを可視光線に対して増感しない。

## 【0058】

適当な現像促進剤は例えば、EP-A 933682 に記載されている。このような化合

50

物は、第1の層の溶解時間を減少させることができるので、溶解促進剤として作用する。水性現像性を改良するために、例えば、環状酸無水物、フェノール類又は有機酸を使用することができる。環状酸無水物の例は、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、3,6-エンドキシ4-無水テトラヒドロフタル酸、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-フェニルマレイン酸、無水コハク酸、無水-フェニルマレイン酸、無水コハク酸、及び無水ピロメリト酸を包含する。これらは米国特許第4,115,128号に記載されている。フェノール類の例は、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-ヒドロキシフェノン、4,4,4-トリヒドロキシトリフェニルメタン、及び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等を包含する。有機酸の例は、例えば、特開昭60-888,942及特開平2-96755に記載の如きスルホン酸、スルフィン酸、アルキル硫酸、ホスホン酸、ホスフェート及びカルボン酸を包含する。これらの有機酸の特定の例は、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、フェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメチルメトキシ安息香酸、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-ウンデカン酸及びアスコルビン酸を包含する。像形成性組成物に含まれる環状酸無水物、フェノール、又は有機酸の量は、好ましくは、0.05~20重量%の範囲にある。

#### 【0059】

支持体は、親水性表面を有するか又は親水性層を備えている。支持体はプレートの如きシート状材料であってもよく又は印刷機械の印刷シリンダーの回りを滑ることができるスリーブの如き円筒形要素であってもよい。好ましくは、支持体はアルミニウム又はステンレス鋼の如き金属支持体である。

#### 【0060】

特に好ましい平版支持体は、電気化学的に研磨され (grained) そして陽極酸化されたアルミニウム支持体である。陽極酸化されたアルミニウム支持体を処理してその表面の親水性を改良することができる。例えば、アルミニウム支持体は、その表面を高められた温度、例えば95でケイ酸ナトリウム溶液処理することによりケイ酸塩化させることができる。別法として、酸化アルミニウム表面を更に無機フッ化物を含有していてもよいホスフェート溶液で処理することを含むホスフェート処理を適用することができる。更に、酸化アルミニウム表面をクエン酸又はクエン酸塩溶液ですすぐことができる。この処理は、室温で行うことができるか又は約30~50の僅かに高められた温度で行うことができる。更なる興味深い処理は、酸化アルミニウム表面を炭酸水素塩溶液ですすぐことを含む。なお更に、酸化アルミニウム表面は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リン酸エステル、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、及びスルホン化脂肪族アルデヒドとの反応により形成されたポリビニルアルコールのアセタールで処理することができる。1つ又はそれより多くのこれらの後処理は単独で又は組み合わせて行うことができることは明らかである。これらの処理の更なる詳細はGB-A-1084070、DE-A-4423140、DE-A-4417907、EP-A-659909、EP-A-537633、DE-A-4001466、EP-A-292801、EP-A-291760及びUS-P-4458005に示されている。

#### 【0061】

他の態様に従えば、支持体は、以後ベース層と呼ばれる親水性層を備えている柔軟性支持体であることもできる。柔軟性支持体は、例えば、紙、プラスチックフィルム、薄いアルミニウム又はそ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、セルロースアセテート

フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等である。プラスチックフィルム支持体は不透明又は透明であることができる。

【0062】

ベース層は、好ましくは、硬化剤、例えば、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又は加水分解されたテトラ-アルキルオルトシリケートで架橋された親水性結合剤から得られる架橋された親水性層である。加水分解されたテトラ-アルキルオルトシリケートは特に好ましい。親水性ベース層の厚さは0.2~25 $\mu\text{m}$ の範囲で変更ことができ、好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ である。

【0063】

ベース層で使用するための親水性結合剤は、例えば、親水性(コ)ポリマー、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、アクリレート酸、メタクリレート酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー又は無水マレイン酸/ビニルメチルエーテルコポリマーである。使用される(コ)ポリマー又は(コ)ポリマー混合物の親水性は、少なくとも60重量%、好ましくは80重量%の程度に加水分解されたポリ酢酸ビニルの親水性と同じ又はそれより高いのが好ましい。

【0064】

硬化剤、特に、テトラアルキルオルトシリケートの量は、好ましくは、親水性結合剤1重量部当たり少なくとも0.2部、更に好ましくは0.5~5重量部、最も好ましくは1~3重量部である。

【0065】

親水性ベース層は機械的強度及び層の多孔度を増加させる物質も含有することができる。この目的で、コロイドシリカを使用することができる。使用されるコロイドシリカは、例えば、40nmまで、例えば20nmの平均粒度を有するコロイドシリカのいかなる商業的に入手可能な水分散液の形態にあってもよい。更に、コロイドシリカよりも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に記載のStoebberに従って製造されたシリカ又はアルミナ粒子又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100nmの平均直径を有する粒子を加えることができる。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は、バックグラウンド区域における水の貯蔵場所としてはたらく顕微鏡的丘と谷からなる均一な粗い組織(texture)を与えられる。

【0066】

本発明に従って使用するための適当な親水性ベース層の特定の例はEP-A-601240、GB-P-1419512、FR-P-300354、US-P-3971660及びUS-P-4284705に開示されている。

【0067】

支持体層とも呼ばれる接着改良層を設けたフィルム支持体を使用するのは特に好ましい。本発明に従う使用に特に適当な接着改良層はEP-A-619524、EP-A-620502及びEP-A-619525に開示されている親水性結合剤及びコロイドシリカを含んでなる。好ましくは、接着改良層中のシリカの量は200 $\text{mg}/\text{m}^2$ ~750 $\text{mg}/\text{m}^2$ である。更に、シリカ対親水性結合剤の比は好ましくは1より大きく、そしてコロイドシリカの表面積は好ましくは少なくとも300 $\text{m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは少なくとも500 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0068】

本発明の印刷版前駆体は、例えば、LEDs又はレーザーヘッドによって光に露出させることができる。好ましくは1つ又はそれより多くのレーザー又はレーザーダイオードが使用される。露出のために使用される光は、約700~約1500nmの範囲の波長を有する赤外線であり、そして好ましくはレーザー、例えば、半導体レーザーダイオード、Nd:YAG又はNd:YLFレーザーが使用される。必要なレーザーパワーは、像記録層

10

20

30

40

50

の感度、スポット直径（最大強度の  $1/e^2$  における現代のプレートセッターの典型的な値：  $10 \sim 25 \mu\text{m}$ ）により決定されるレーザービームの画素滞留時間、走査速度及び露出装置の解像力（即ち、しばしばドット/インチ又は dpi で表される線形距離の単位当たりのアドレス可能な画素の数；典型的な値：  $1000 \sim 4000 \text{ dpi}$ ）に依存する。

【0069】

2つのタイプのレーザー露出装置、即ち、内部ドラム（ITD）及び外部ドラム（XTD）プレートセッターがよく使用される。熱プレートのためのITDプレートセッターは、典型的には  $1500 \text{ m/秒}$  までの非常に高い走査速度により特徴付けられそして数ワットのレーザーパワーを必要とすることがある。Agfa Galileo T（Agfa Gevaert N.V.の商標名）はITD技術を使用するプレートセッターの典型的な例である。XTDプレートセッターは、典型的には  $0.1 \text{ m/秒} \sim 20 \text{ m/秒}$  というより低い走査速度で操作されそしてビーム当たり  $20 \text{ mW} \sim 500 \text{ mW}$  の典型的なレーザー出力パワーを有する。Creo Trendsetter（Creoの商標名）及びAgfa Excaliburプレートセッターファミリー（Agfa Gevaert N.V.の商標名）の両方共XTD技術を使用する。

10

【0070】

既知のプレートセッターをオフプレス露出装置として使用することができ、これは減少したプレスダウン時間の利益を与える。XTDプレートセッター構成はオンプレス露出にも使用することができ、これは多色印刷機における即座の見当合わせの利益を与える。オンプレス露出装置に関する更に技術的な詳細は例えばUS 5,174,205及びUS 5,163,368に記載されている。

20

【0071】

現像段階では、コーティングの非露出区域は水性アルカリ性現像剤中への浸漬により除去され、これは例えば回転ブラシにより機械的にこすこと（rubbing）と組み合わせることができる。現像段階の後乾燥段階、すすぎ段階、ゴム引き段階及び/又は後ベーク（post-baking）を行うことができる。

【0072】

このようにして得られる印刷版は、インキと水性湿し液を版に供給する慣用のいわゆる湿式オフセット印刷のために使用することができる。他の適当な印刷方法は、湿し液なしのいわゆる単一流体インキを使用する。本発明の方法に使用するのに適当な単一流体インキはUS 4,045,232及びUS 4,981,517に記載されている。最も好ましい態様では、単一流体インキは疎水性もしくは親油性相とも呼ばれるインキ相及びWO 00/32705に記載のポリオール相を含んでなる。

30

【実施例】

【0073】

光吸収性染料の合成

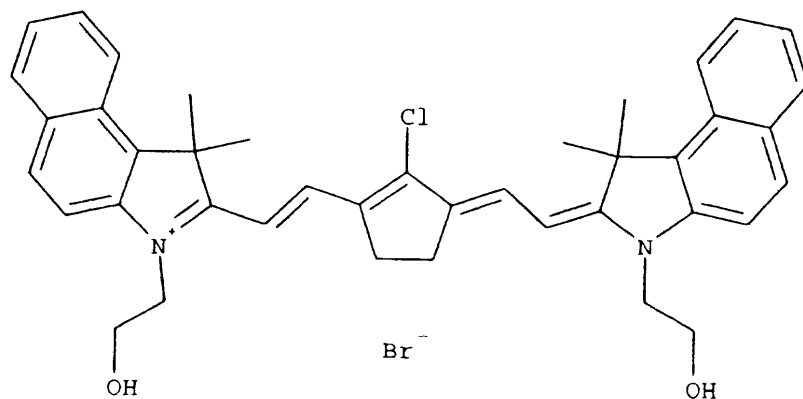
IR-1の合成

生成物1 + 生成物2 + 生成物3                      IR-1

【0074】

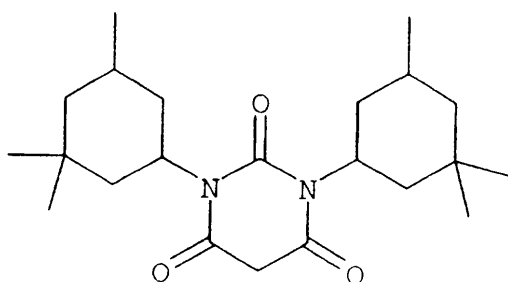


## 【化 17】



10

生成物4



20

生成物5

## 【0077】

81のメタノール及び41の塩化メチレンの混合物中で、1モルの生成物4、1モルの生成物5及び1.5モルの酢酸ナトリウムを室温で3時間攪拌する。メチルエチルケトン

30

を加えると、生成物が沈殿する。生成物1をろ過により分離し、水で洗浄しそして乾燥する。(収率: 67%)

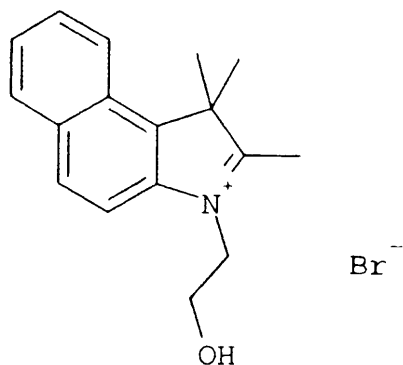
中間体生成物4の合成

生成物6 + 生成物7

生成物4

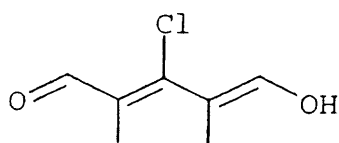
## 【0078】

## 【化18】



10

生成物6



20

生成物7

## 【0079】

2 lのメタノール及び0.25 lのトリエチルアミンの混合物に、2モルの生成物6、1モルの生成物7及び0.2 lの無水酢酸を加え、60 で2時間攪拌する。生成物4をろ過し、乾燥する。(収率: 40%)

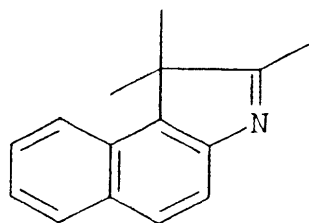
中間体生成物6の合成

30

生成物8 + 生成物9 生成物6

## 【0080】

## 【化19】



40

生成物8

## 【0081】

1モルの生成物8及び1.1モルの2-プロモエタノール(生成物9)を2 lのスルホラン中で100 で4時間攪拌する。アセトンを加えると、生成物が沈殿する。生成物6をろ過しそして乾燥する。(収率 = 85%)

中間体生成物7の合成

10モルのジメチルホルムアミド及び3モルの塩化ホスホリルを65 に加熱し、次いで1モルのシクロペンタノンをこの混合物に滴下する。60 で1時間の攪拌の後、反応

50

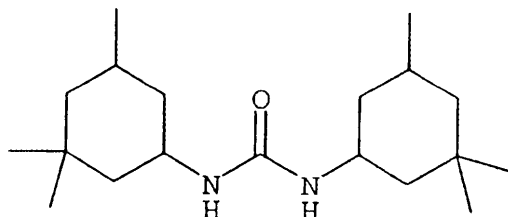
混合物を7モルの酢酸ナトリウムを含有する2 lの水に注ぐ。生成物7をろ過し寝乾燥する。(収率 = 60%)

中間体生成物5の合成

生成物12 + 生成物13                      生成物5

【0082】

【化20】



10

生成物12

【0083】

1モルの生成物12、1.05モルのマロン酸(生成物13)、0.5 lのトルエン、0.18 lの酢酸及び0.25 lの無水酢酸を100 で2.5時間攪拌する。反応混合物をメタノール/水混合物に注いだ後、生成物5をろ過し、乾燥する。(収率 = 44%)

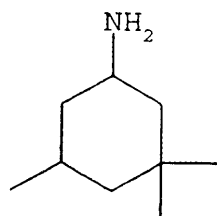
20

中間体生成物12の合成

生成物14 + 生成物3                      生成物12

【0084】

【化21】



30

生成物14

【0085】

2モルの生成物14及び1モルの1,1 - カルボニルジイミダゾール(生成物3)を90 で30分間攪拌する。反応混合物をメタノール/水混合物に注いだ後、生成物12をろ過し、乾燥する。(収率28%)

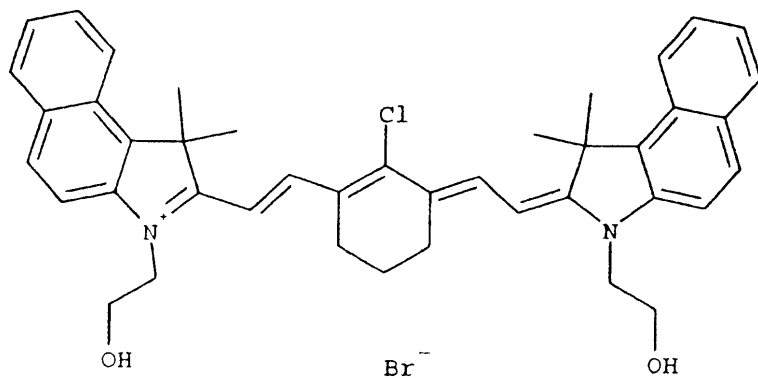
IR - 2の合成

生成物15 + 生成物2 + 生成物3                      IR - 2

【0086】

40

## 【化 2 2】



10

生成物15

## 【0087】

3モルの生成物2、11のメチルエチルケトン、51のトルエンを混合しそして約41を蒸留により分離する。3モルの1,1-カルボニルジイミダゾール(生成物3)及び1モルの生成物15を加えそして100で30分間攪拌する。81の酢酸エチルを加えると、生成物が沈殿する。IR-2をろ過しそして乾燥する。(収率=85%)

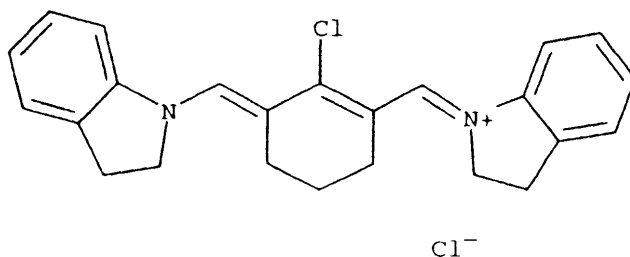
20

中間体生成物15の合成

生成物6 + 生成物16                      生成物15

## 【0088】

## 【化 2 3】



30

生成物16

## 【0089】

1モルの生成物16、2モルの生成物6、2モルのトリエチルアミン及び1.6モルの酢酸を50で45分間攪拌する。酢酸エチルを加えると、生成物が沈殿する。生成物15をろ過しそして乾燥する(収率=93%)

中間体生成物16の合成

0.81のN,Nジメチルホルムアミド及び3モルの塩化ホスホリルを混合しそして60に加熱し、次いで1モルのシクロヘキサノンがこの混合物に滴下し、混合物を60で4時間攪拌する。混合物を8モルの酢酸ナトリウムを含有する41の水に注ぐ。沈殿した生成物をろ過しそして1.51のアセトン及び0.51の水の混合物に加える。2.1モルのインドール及び2.3モルの濃厚酸塩化物を加えそして混合物を室温で4時間攪拌する。生成物16をろ過しそして乾燥する。(収率:68%)

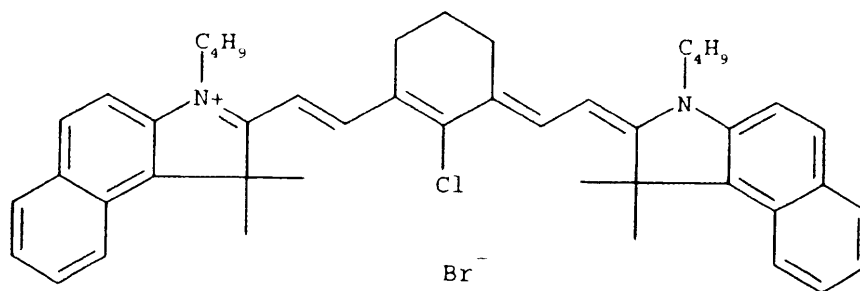
40

IR-3の合成

生成物19 + 生成物20                      IR-3

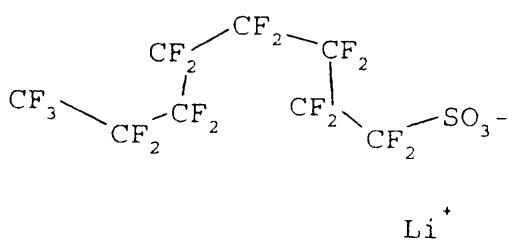
## 【0090】

【化 2 4】



生成物19

10



生成物20

20

【0091】

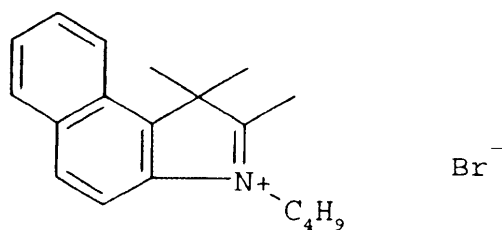
1モルの生成物19、1.2モルの生成物20及び16lのメタノールを室温で1時間攪拌する。IR-3をろ過しそして乾燥する。(収率:71%)

中間体生成物19の合成

生成物21 + 生成物22                      生成物19

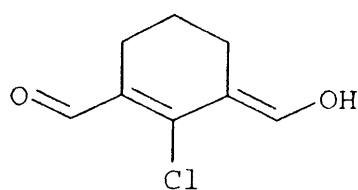
【0092】

【化 2 5】



生成物21

40



生成物22

【0093】

50

1モルの生成物22、2モルの生成物21、21の酢酸、3モルのトリエチルアミン及び11の無水酢酸を混合しそして60で2時間攪拌する。生成物19をろ過しそして乾燥する。(収率:57%)

中間体生成物21の合成

1モルの生成物8及び2モルのn-ブチルブロミドを0.51のスルホラン中で100で4時間攪拌する。生成物21をろ過し、酢酸エチルで洗浄しそして乾燥する。(収率:61%)

中間体生成物22の合成

0.81のN,Nジメチルホルムアミド及び3モルの塩化ホスホリルを混合しそして60に加熱し、次いで当量のシクロヘキサノンがこの混合物に滴下しそして混合物を60で4時間攪拌する。混合物を8モルの酢酸ナトリウムを含有する41の水に注ぐ。沈殿した生成物22をろ過しそして乾燥する。

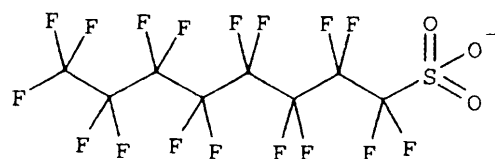
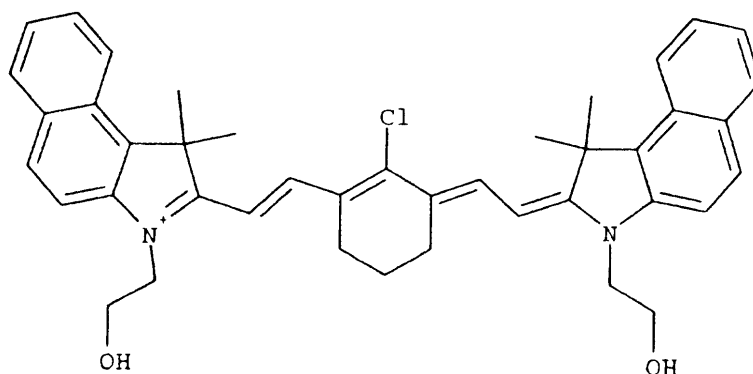
【0094】

IR-4の合成

生成物24 + 生成物2 + 生成物3      IR-4

【0095】

【化26】



生成物24

【0096】

3モルの生成物2を51のメチルエチルケトン及び151のトルエンに溶解し、約101の溶媒を蒸留により分離し、次いで3モルの1,1-カルボニルジイミダゾール(生成物3)及び1モルの生成物24を加えそして90で15分間攪拌する。反応混合物をメタノールに注ぎそしてIR-4をろ過し、乾燥する(収率:45%)

中間体生成物24の合成

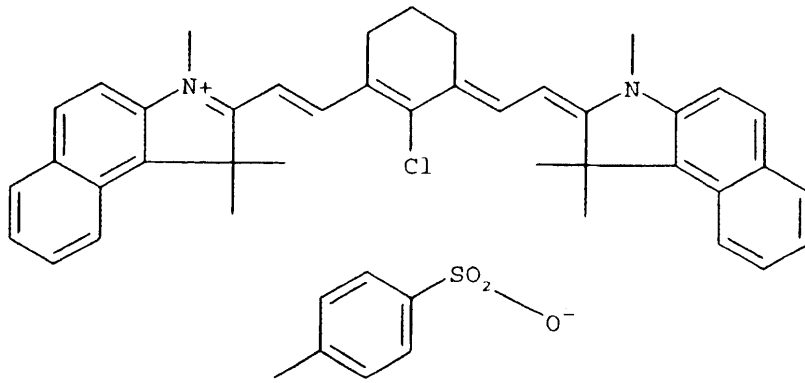
1モルの生成物15及び1.2モルの生成物20を11のメタノール及び11の塩化メチレンに溶解する。混合物を室温で30分間攪拌する。攪拌の後、塩化メチレンを蒸発させそしてメタノールにより置き換える。生成物24をろ過し、乾燥する(収率=69%)

IR-COMP1

商業的製品; CASRN 134127-48-3

【0097】

【化27】



IR-COMP1

10

【0098】

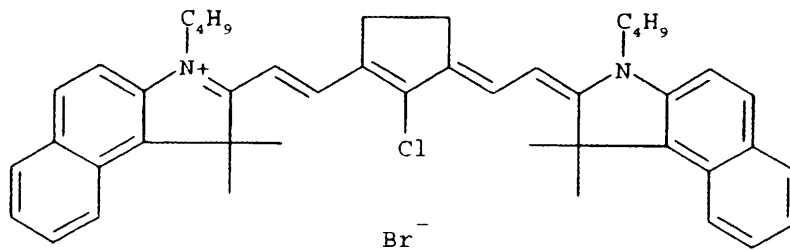
IR-COMP2の合成

生成物25 + 生成物5

IR-COMP2

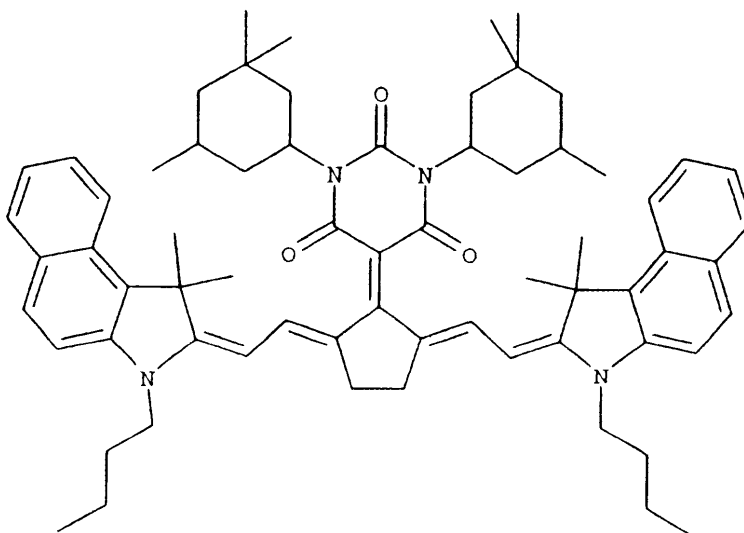
【0099】

【化28】



生成物25

20



IR-COMP2

30

40

【0100】

1モルの生成物25及び1モルの生成物5を151のメタノール及び71の塩化メチレ

50

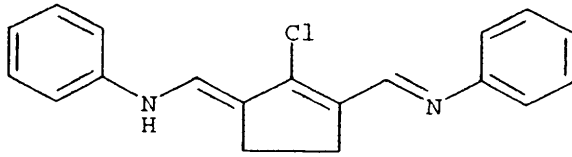
ンに溶解する。2モルの酢酸ナトリウムを加えそして混合物を40で3時間攪拌する。塩化メチレンの蒸発の後、COMP-2をろ過しそして乾燥する。(収率46%)

中間体生成物25の合成

生成物21 + 生成物26 生成物25

【0101】

【化29】



ClH

10

生成物26

【0102】

1モルの生成物26及び2モルの生成物21を21の無水酢酸及び2.2モルのトリエチルアミンに加える。混合物を室温で2時間攪拌する。攪拌の後、401の酢酸エチルを加えそして生成物25をろ過し、乾燥する。(収率=30%)

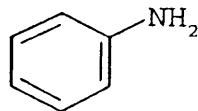
中間体生成物26の合成

生成物7 + 生成物27 生成物26

20

【0103】

【化30】



ClH

生成物27

30

【0104】

1モルの生成物7及び2モルの生成物27を51のアセトン及び21の水に溶解しそして室温で1時間攪拌する。生成物26をろ過し、乾燥する。(収率=80%)

実施例1~6

これらの実施例は、撥水性化合物がポリシロキサン含有ポリマーである本発明に従うコーティング中のパーフルオロアルキル基を含有する赤外染料の使用を示す。

【0105】

支持体の製造

0.30mm厚さのアルミニウムフォイルを5g/lの水酸化ナトリウムを含有する水性溶液中に50で浸漬することにより脱脂しそして脱イオン水ですすいだ。次いでフォイルを、4g/lの塩酸、4g/lのハイドロボリック酸(hydroboric acid)及び5g/lのアルミニウムイオンを含有する水性溶液中で35の温度及び1200A/m<sup>2</sup>の電流密度で交流電流を使用して電気化学的に研磨して(grained)0.5µmの平均中心線粗さを有する表面トポロジーを形成した。

40

【0106】

脱イオン水ですすいだ後、次いでアルミニウムフォイルを300g/lの硫酸を含有する水性溶液で60で180秒間エッチングしそして脱イオン水で25で30秒間すすいだ。

【0107】

次いでフォイルを、200g/lの硫酸を含有する水性溶液中で45の温度、約10

50

Vの電圧及び $150\text{ A/m}^2$ の電流密度で約300秒間陽極酸化に付して $3.00\text{ g/m}^2$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の陽極酸化フィルムを形成し、次いで脱イオン水で洗浄し、ポリビニルホスホン酸を含有する溶液で後処理し、次いで三塩化アルミニウムを含有する溶液で後処理し、脱イオン水で20で120秒間すすぎそして乾燥した。

【0108】

版前駆体材料

下表1の溶液を $20\text{ }\mu\text{m}$ の湿潤コーティング厚さで上記支持体上にコーティングしそして130で1分間乾燥した。次いで材料を $80\text{ mJ/cm}^2 \sim 200\text{ mJ/cm}^2$ の範囲の種々のエネルギー密度設定(像面での強度)を使用してCreo Trends setter 3244(830nm)で像形成した。次いで版をDP300(Agfaから商業的に入手可能な水性アルカリ性現像剤)を充填された現像タンク中で25の温度で60秒間浸漬することにより処理した。種々の組成物のIR感度は、50%スクリーン(200lpiにおける)のドット区域により露出された区域において、対照染料の最大波長で現像された版で測定された、コーティングの光吸収の50%減少を達成するのに必要な最小エネルギー密度設定に相当する。

10

【0109】

表1の結果は、パーフルオロアルキル基を含有する赤外染料を含んでなるコーティングが、対応する赤外染料がパーフルオロアルキル基を含有しない比較コーティングより高い感度を与えることを示す。

【0110】

20

【表 1】

表1

成分(g)	実施例1 (発明)	実施例2 (発明)	実施例3 (発明)	実施例4 (発明)	実施例5 (比較)	実施例6 (比較)
テラビロフラン	25.76	25.76	25.76	25.76	25.76	25.76
Alnovol SPN452*	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59
メキシプロパノール	16.98	16.98	16.98	16.98	16.98	16.98
IR-1	0.1	-	-	-	-	-
IR-2	-	0.1	-	-	-	-
IR-3	-	-	0.1	-	-	-
IR-4	-	-	-	0.1	-	-
IR-COMP1	-	-	-	-	0.1	-
IR-COMP2	-	-	-	-	-	0.1
Flexo blau 630**	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Tego Glide 410	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
***						
Tego Wet 265	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
****						
2,3,4- トリメチル 安息香酸	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
IR感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	120	90	120	80	> 200	> 200

10

20

30

## 【0111】

\* Alnovol SPN452はDowanol PM中の40.5%溶液(Clarifiantから商業的に入手可能)

\*\* BASFから商業的に入手可能なトリアリールメタン染料

\*\*\* Tego Chemie, Essen, Germanyから商業的に入手可能なポリシロキサンを含有するポリマー；メキシプロパノール中の10重量%溶液

\*\*\*\* Tego Chemie, Essen, Germanyから商業的に入手可能なポリシロキサンを含有するポリマー；メキシプロパノール中の10重量%溶液

40

実施例7~12

これらの実施例は、撥水性化合物がパーフルオロアルキル含有ポリマーである本発明に従うコーティング中のパーフルオロアルキル基を含有する赤外染料の使用を示す。

## 【0112】

支持体の製造

支持体は実施例1~6に記載の如くして製造した。

## 【0113】

版前駆体材料

下表2の溶液を20μmの湿潤コーティング厚さで上記支持体上にコーティングしそし

50

て130 で1分間乾燥した。次いで材料を  $80 \text{ mJ/cm}^2 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$  の範囲の種々のエネルギー密度設定（像面での強度）を使用してCreo Trtendsetter 3244（830nm）で像形成した。次いで版をDP300（Agfaから商業的に入手可能な水性アルカリ性現像剤）を充填された現像タンク中に25 の温度で60秒間浸漬することにより処理した。種々の組成物のIR感度は、50%スクリーン（200lpiにおける）のドット区域により露出された区域において、対照染料の最大波長で現像された版で測定された、コーティングの光吸収の50%減少を達成するのに必要な最小エネルギー密度設定に相当する。

## 【0114】

表2の結果は、パーフルオロアルキル基を含有する赤外染料を含んでなるコーティングが、対応する赤外染料がパーフルオロアルキル基を含有しない比較コーティングよりも高い感度を与えることを示した。

## 【0115】

## 【表2】

表2

成分(g)	実施例7 (発明)	実施例8 (発明)	実施例9 (発明)	実施例10 (発明)	実施例11 (比較)	実施例12 (比較)
テラビトロン	25.76	25.76	25.76	25.76	25.76	25.76
Alnovol SPN452*	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59	6.59
メキシプロパノール	16.98	16.98	16.98	16.98	16.98	16.98
IR-1	0.1	-	-	-	-	-
IR-2	-	0.1	-	-	-	-
IR-3	-	-	0.1	-	-	-
IR-4	-	-	-	0.1	-	-
IR-COMP1	-	-	-	-	0.1	-
IR-COMP2	-	-	-	-	-	0.1
Flexo blau 630**	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Fluorad FC431	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
***						
2,3,4- トリメチル 安息香酸	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
IR感度 ( $\text{mJ/cm}^2$ )	100	80	120	80	> 200	> 200

## 【0116】

\* Alnovol SPN452はDowanol PM中の40.5%溶液（Clariantから商業的に入手可能）

\*\* BASFから商業的に入手可能なトリアリールメタン染料

\*\*\* 3Mから商業的に入手可能なパーフルオロアルキルを含有するポリマー；メトキシプロパノール中の10重量%溶液

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AB03 AC08 AD03 CB51 CC11 DA03 FA17  
2H096 AA06 BA09 EA04 GA08