

(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2010-504543

(P2010-504543A)

(43) 公表日 平成22年2月12日 (2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/32 (2006.01)	G03F 7/32	2H096
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 501	2H125
G03F 7/00 (2006.01)	G03F 7/00 503	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 81 頁)

(21) 出願番号	特願2009-528637 (P2009-528637)	(71) 出願人	590000846
(86) (22) 出願日	平成19年9月18日 (2007.9.18)		イーストマン コダック カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成21年5月18日 (2009.5.18)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/008129		スター ステート ストリート 343
(87) 国際公開番号	W02008/034592	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	06019680.5	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成18年9月20日 (2006.9.20)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(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】 平版印刷版を現像し、シーリングする方法

(57) 【要約】

画像形成された平版印刷版の製造方法を記載する。現像剤は、(m1) ポリアルキレンオキシド鎖及びラジカル重合性基の両方を含む少なくとも1種の化合物から誘導された構造単位、及び(m2) (m1) のラジカル重合性基と共重合可能であり、そして $pK_a < 5$ の少なくとも1つの官能性基を含む少なくとも1種の化合物から誘導された構造単位を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) (i) 基板と、

(ii) 1つ又は2つ以上の層を含む輻射線感光性塗膜と、

(iii) 任意選択の酸素不透過性上塗り層と

を含む平版印刷版前駆体に、該輻射線感光性塗膜が感光性を有する輻射線に対し像様露光すること、

(b) pH値 > 6 を有し、

(i) 水と、

(ii) (m1) ポリアルキレンオキシド鎖及びラジカル重合性基の両方を含む
少なくとも1種の化合物から誘導された構造単位、及び

(m2) (m1) のラジカル重合性基と共重合可能であり、そして $pK_s < 5$ の少なくとも1つの酸性基を含み、該単数又は複数の酸性官能基は遊離酸基として又は塩の形態で存在することができる少なくとも1種の化合物から誘導された構造単位を含む

少なくとも1種の親水性ポリマーと、

(iii) 任意選択の、界面活性剤、アルカリ試薬、水溶性皮膜形成親水性ポリマー、並びに有機溶剤、殺生物剤、錯化剤、緩衝物質、フィルタ色素、消泡剤、防食剤、及びラジカル抑制剤から選択された添加剤、から選択された少なくとも1種の薬剤とを含む水性現像剤を用いて該像様露光された前駆体を処理すること、そして

(c) 水によるすすぎ、乾燥、及びベーキングから選択された任意選択の少なくとも1つの工程

を含んで成る画像形成された平版印刷版の製造方法。

【請求項 2】

該輻射線感光性塗膜が、基板上に中間層なしで存在する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該輻射線感光性塗膜が、250 ~ 750 nm の範囲から選択された波長の輻射線に対して感光性を有し、そして工程 (a) において、該前駆体が、250 ~ 750 nm の範囲から選択された波長の輻射線に対し像様露光される請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該輻射線感光性塗膜が、750 超 ~ 1200 nm の範囲から選択された波長の輻射線に対して感光性を有し、そして工程 (a) において、該前駆体が、750 超 ~ 1200 nm の範囲から選択された波長の輻射線に対し像様露光される請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 5】

該親水性ポリマー (ii) が、ポリ(エチレングリコール)メタクリレート；ポリ(エチレングリコール)アクリレート；ポリ(プロピレングリコール)メタクリレート、ポリ(プロピレングリコール)アクリレート；アクリル酸又はメタクリル酸とエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマーとのモノエステル；2, 4 - トルエンジイソシアネート末端ポリエチレングリコール若しくはポリプロピレングリコール、又はポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール又はポリ(エチレングリコール - ran - プロピレンオキシド)のブロックコポリマーと、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、又はアリルアルコールとの反応生成物；イソシアナトエチルアクリレート又はイソシアナトエチルメタクリレートと、ポリエチレングリコール若しくはポリプロピレングリコール、又はポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール又はポリ(エチレングリコール - ran - プロピレンオキシド)のブロックコポリマーとの単独反応物；ポリ(エチレングリコール)アクリレート又はポリ(エチレングリコール)メタクリレートのエステル化又はエーテル化によって形成された反応生成物から選択された少なくとも1種の化合物から誘導された構造単位 (m1) を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

10

20

30

40

50

該親水性ポリマー (i i) は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 $C_1 \sim C_6$ アルコールで開環された無水マレイン酸、ビニル安息香酸、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート又はアリルアルコールのリン酸のモノエステル、リン酸と、エチレングリコールメタクリレート又はエチレングリコールアクリレートとのモノエステル、リン酸と、ポリエチレングリコールメタクリレート又はポリエチレングリコールアクリレートとのモノエステル、スルホプロピル (メタ) アクリロイルエチルジアルキルアンモニウムヒドロキシドから選択された少なくとも 1 種の化合物から誘導された構造単位 (m 2) を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

該親水性ポリマー (i i) が、少なくとも 1 つのラジカル重合性基を含有するがしかし $pK_s < 5$ の酸性基もポリアルキレンオキシド鎖も含有しない少なくとも 1 種のモノマーから誘導された構造単位 (m 3) をさらに含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

該親水性ポリマー (i i) が、アクリルアミド、 n -ビニルピロリドン、ビニルアセテート、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、及びアリルアルコールから選択された少なくとも 1 種のモノマーから誘導された構造単位 (m 3) をさらに含む請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 9】

該現像剤の pH が、10 ~ 14 である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

該現像剤が、界面活性剤を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

該現像剤が、アルカリ試薬を含む請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

該現像剤が、デキストリン及び糖アルコールから選択された水溶性皮膜形成親水性ポリマーを含む請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 13】

該前駆体が、工程 (a) と (b) との間で除去される上塗り層を含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

該方法が、工程 (a) と (b) との間に予熱工程をさらに含む請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 及び請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の親水性ポリマーと、少なくとも 1 種のアルカリ試薬とを含む、 pH 値 > 6 の水性現像剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、像様露光された平版印刷版を現像し、シーリングする方法であって、現像剤が水溶性親水性コポリマーを含む方法に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷は、油と水との不混和性に基づく。油性材料又は印刷インクは、好んで画像領域によって受容され、そして水又は湿し水溶液は、好んで非画像領域によって受容される。適切に製造された表面が水で湿潤され、そして印刷インクが適用されると、背景又は非画像領域が水を受容し、印刷インクをはじくのに対して、画像領域は印刷インクを受容し、水をはじく。次いで画像領域内の印刷インクは材料、例えば紙や布地などの被画像形成

50

面に移される。しかし、一般に、印刷インクは先ず、ブランケットと呼ばれる中間材料に移され、次いで、ブランケットは、被画像形成面上に印刷インクを移す。この技術はオフセット平版印刷と呼ばれる。

【 0 0 0 3 】

しばしば使用される平版印刷版前駆体のタイプは、アルミニウムを基材とする基板上に適用された感光性塗膜を含む。塗膜が輻射線に対して反応することができるので、露光された部分はこれが現像プロセス中に除去されるように可溶性になる。このような版はポジ型と呼ばれる。他方において、塗膜の露光された部分が輻射線によって硬化される場合には、ネガ型と呼ばれる。両方の事例において、残りの画像領域は印刷インクを受容し、すなわち親油性であり、そして非画像領域（背景）は水を受容し、すなわち親水性である。画像領域と非画像領域との区別化は露光中に行われ、この露光に際しては、良好な接触を保証するために、真空下で印刷版前駆体にフィルムが取り付けられる。次いで、一部がUV線から成る輻射線源に対して版を露光する。ポジ版が使用される場合、版上の画像に対応するフィルム上の領域は、光が版に達しないように不透明であり、これに対して、非画像領域に対応するフィルム上の領域は透明であり、そして光が塗膜を透過するのを可能にし、塗膜の溶解度は増大する。ネガ版の場合、反対のことが行われる：版上の画像に対応するフィルム上の領域は透明であり、これに対して、非画像領域は不透明である。透明フィルム領域の下側の塗膜は、入射光により（例えば光重合により）硬化され、これに対して、光によって影響されない領域は現像中に除去される。従って、ネガ型版の光硬化された表面は、親油性であり、印刷インクを受容し、これに対して、現像剤によって除去される塗膜で塗布されていた非画像領域は、減感され、従って親水性である。

10

20

【 0 0 0 4 】

或いは、版は、フィルムなしで、例えばレーザーによってデジタル像様露光されることもできる。最近の開発によれば、感熱層を有する版前駆体を使用され、像様直接加熱、又は熱に変換されるIR線の像様照射により、塗膜の加熱された領域と加熱されない領域との現像剤溶解度の差が生じる。

【 0 0 0 5 】

光重合性塗膜のような酸素感受性塗膜を有する平版印刷版前駆体上の一時的な塗膜（「上塗り層」(overcoat)と呼ばれることがある）として、水溶性ポリマーが使用されることがある。水溶性ポリマーは、貯蔵中、露光中、及び具体的には露光と更なる処理（現像など）との間の時間中、大気中の酸素から塗膜を保護する機能を有する。その時間中、一時的な塗膜は、層の裂断なしに安全な取り扱い（製造、包装、輸送、露光など）を確保するのに十分な、感光性基板に対する付着力を示さなければならない。現像前に、上塗り層は、好ましくは水による洗浄によって取り除かれるか、或いは、上塗り層は、非画像部分と一緒に現像剤内で溶解される。

30

【 0 0 0 6 】

通常、輻射線感光性層が適用される前に、基板、具体的には酸化アルミニウム層を有するアルミニウム基板に、親水性保護層（「中間層」とも呼ばれる）が設けられる。この親水性層は、平版印刷版の（非印刷）背景領域の水受容を改善し、そしてこれらの領域内の印刷インクの反発を改善する。好適な親水性保護層はまた、現像中に輻射線感光性層の可溶性部分が容易に除去され、そして基板に残留物が無いことを保証するので、印刷中にクリーンな背景領域が得られる。このような残留物なしの除去が行われないと、トーニング（toning）と呼ばれるものが印刷中に発生し、すなわち、背景領域が印刷インクを受容することになる。

40

【 0 0 0 7 】

クリーンな印刷画像のために、画像領域（すなわち像様に残っている塗膜）は印刷インクを良く受容し、これに対して非画像領域（すなわち、像様に露出した基板、例えばアルミニウム基板）は印刷インクを受容しないことが必要である。像様に露出された基板、例えばアルミニウム基板を、印刷版を印刷機械内に装着するときの指紋、酸化アルミニウムの形成、腐食及び機械的な攻撃、例えば引掻き傷から保護するために、すなわち、非画像

50

領域の親水特性を維持し、場合によっては改善するために、現像された印刷版は、通常「ガミング(gumming)」処理(「仕上げ」(finishing)とも呼ばれる)を施される。版の貯蔵前、又は印刷機の長い静止時間前に版をガミング処理することにより、非画像領域が親水性を保つことが保証される。また、印刷が開始されるときには、画像領域がインクを即座に受容できるように、ガミング溶液を湿し水溶液で素早く版から洗い落とすことができない。ガミング溶液は以前から知られており、例えばドイツ国特許第29 2 6 6 4 5号明細書、ドイツ国特許出願公開第20 4 2 2 1 7号明細書、米国特許第4, 880, 555号明細書、及び同第4, 033, 919号明細書、及び同第4, 162, 920号明細書に開示されている。

【0008】

ドイツ国特許出願公開第25 0 4 5 9 4号明細書には、リン酸、及びアクリルアミドから誘導された構造単位とカルボン酸基を有する構造単位とを含有するコポリマーを含むガミング溶液が開示されている。このガミング溶液は、疎水性塗膜(例えば中間層なしの基板)に対して高い付着力を有する平版印刷基板には適していない。なぜならば、このような版に関しては印刷機上のトーニングが観察されるからである。

【0009】

ドイツ国特許出願公開第29 2 5 3 6 3号明細書には、水性相と油性相とを含むガミング組成物が記載されており、水性相は親水性ポリマーを含有しており、油性相は有機溶剤、HLB<14の非イオン性アルキルフェニル界面活性剤、脂肪酸エステル界面活性剤、及びアニオン性界面活性剤を含有している。この組成物は、中間層を有する版に良好な減感作用を提供するが、疎水性塗膜に対する高い付着力を有する平版印刷基板(例えば中間層なしの基板)には適さない。なぜならば、このような版に対してはトーニングが観察されるからである。別のエマルジョン・タイプの平版印刷版用表面保護剤が欧州特許出願公開第943 967号明細書に開示されており、この表面保護剤も、トーニングの問題により、中間層なしの版には適していない。

【0010】

米国特許第4, 143, 021号; 同第414, 531号; 同第4, 266, 481号; 及び同第5, 736, 256号の各明細書に開示されたガミング組成物も、疎水性塗膜に対する高い付着力を有する平版印刷基板には適さない。なぜならば、印刷機上のトーニングが観察されるからである。

【0011】

欧州特許出願公開第985 546号明細書には、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの特定のポリマーである平版印刷版用表面保護剤が開示されている。ガミング溶液中のこのような保護剤の使用は、疎水性塗膜に対する高い付着力を有する平版印刷基板(中間層なしの基板)を用いた印刷中にトーニングを防止することができない。

【0012】

欧州特許出願公開第1 199 606号明細書には、ネガ型平版印刷版の製造方法が開示されており、この方法において、現像溶液は、無機アルカリ剤と、ポリオキシアルキレンエーテル基を有する非イオン性界面活性剤とを含有する。疎水性塗膜に対する高い付着力を有する平版印刷基板(例えば中間層なしの基板)のクリーンアップ挙動が不十分であり、そしてこのような現像溶液が使用されると、強度のトーニングが観察されることが判った。

【0013】

平版印刷版の優れた性能のためには、基板の良好な親水特性、及び基板に対する(塗膜の)画像領域の良好な付着力の両方を有することが必要である。基板の良好な親水特性は、印刷中のトーニングを回避するために必要である。従って、基板の親水性を改善するために、基板に中間層が極めて頻繁に適用される。残念ながら、中間層は通常、印刷画像領域と基板との付着力を弱くし、このことは、印刷連続運転時間を短くする。

【0014】

印刷された画像の品質(例えば解像度)を改善するために、30 µm以下のドット・サ

10

20

30

40

50

イズのFMスクリーン(FM=周波数変調型)が開発されている。このスクリーンの場合、ドットは、サイズが著しく小さくなり、その結果、付着力が弱くなる。従って、FMスクリーンを用いて版前駆体に画像を形成するためには、優れた付着力があることが重要であるが、それでもなお、トーニングが大きな問題にならない(すなわち基板の親水性が優れている)ことが望ましい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って本発明の目的は、トーニングを被らず、そして同時に、基板に対する画像領域の良好な付着力を示す、画像形成された平版印刷版を製造する方法を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0016】

この目的は驚くべきことに、

(a)(i)基板と、

(ii)1つ又は2つ以上の層を含む輻射線感光性塗膜と、

(iii)任意選択の酸素不透過性上塗り層と

を含む平版印刷版前駆体に、該輻射線感光性塗膜が感光性を有する輻射線による像露光を施すこと、

(b)pH値>6を有し、

(i)水と、

20

(ii)(m1) ポリアルキレンオキシド鎖及びラジカル重合性基の両方を含む少なくとも1種の化合物から誘導された構造単位、及び

(m2) (m1)のラジカル重合性基と共重合可能であり、そして $pK_s < 5$ の少なくとも1つの官能基を含む少なくとも1種の化合物から誘導された構造単位を含む

少なくとも1種の親水性ポリマーと、

(iii)任意選択の、界面活性剤、アルカリ試薬、水溶性皮膜形成親水性ポリマー、並びに、有機溶剤、殺生物剤、錯化剤、緩衝物質、フィルタ色素、消泡剤、防食剤、及びラジカル抑制剤から選択された添加剤、から選択された少なくとも1種の薬剤とを含む水性現像剤を用いて、該像露光された前駆体进行处理すること、そして

30

(c) 水によるすすぎ、乾燥、及びベーキングから選択された任意選択の少なくとも1つの工程

を含んで成る画像形成された平版印刷版の製造方法によって達成される。

【発明の効果】

【0017】

本発明の方法は、ポジ型前駆体並びにネガ型前駆体进行处理するために用いることができ、これらの前駆体のそれぞれは、UV、Vis又はIR線に対して感光性を有することができる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

40

前駆体

本発明の方法は、ネガ型前駆体並びにポジ型前駆体进行处理するのに適しており、前駆体は、UV/Vis線又はIR線に対して感光性を有することができる。好適な前駆体の例を以下に説明する。

【0019】

基板

前駆体のために使用される基板は好ましくは、印刷物のための基板として既に使用されているもののような、寸法安定性を有するプレート状又はフォイル状材料である。このような基板の例は、紙、プラスチック材料(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン)で塗布された紙、金属プレート又はフォイル、例えばアルミニウム(アルミニウ

50

ム合金を含む)、亜鉛及び銅プレート、例えばセルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースニトレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート及びポリビニルアセテートから形成されたプラスチック・フィルム、及び紙又はプラスチック・フィルムと上述の金属のうちの1種とから形成された積層材料、又は蒸着により金属化された紙/プラスチック・フィルムを含む。これらの基板の中では、アルミニウム・プレート又はフォイルが特に好ましい。それというのは、アルミニウム・プレート又はフォイルは卓越した寸法安定度を示し、低廉であり、そしてさらに輻射線感光性塗膜に対する優れた付着力を呈するからである。さらに、複合フィルムを使用することもでき、この複合フィルムの場合、アルミニウム・フォ

10

20

30

40

50

【0020】

金属基板、具体的にはアルミニウム基板には、表面処理、例えば、乾燥状態でのブラッシング、又は研磨懸濁液を用いたブラッシング、又は例えば塩酸電解質又は HNO_3 を用いた電気化学的なグレイニングによるグレイニング処理、及び任意選択的に、例えば硫酸又はリン酸中の陽極酸化処理が施されるのが好ましい。好ましい態様によれば、金属基板は、 Al_2O_3 層、 ZnO 層、 SiO_2 層、又は TiO_2 層を含む。

【0021】

本発明の方法を用いると、酸化物層が不具合を有していてもトーニングを示すことはない平版印刷版を製造することも可能である。

【0022】

好ましくは厚さ $0.1 \sim 0.7 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.15 \sim 0.5 \text{ mm}$ のアルミニウム・フォイルが特に好ましい基板である。フォイルがグレイニング処理(好ましくは電気化学的)され、次いで平均粗さ $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ を示すことが好ましい。

【0023】

特に好ましい態様によれば、グレイニング処理されたアルミニウム・フォイルはさらに陽極酸化処理された。その結果として生じる酸化アルミニウムの層重量は好ましくは $1.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $2 \sim 4 \text{ g/m}^2$ である。

【0024】

金属基板には加えて、例えばアルカリ金属ケイ酸塩、フッ化カルシウムジルコニウム、ヘキサフルオロケイ酸、リン酸塩/フッ化物、ポリビニルホスホン酸、ビニルホスホン酸コポリマー、又はホスホン酸の水溶液による後処理(いわゆる「シーリング」)を施すことができ、これにより基板の表面上に親水性化用層(「中間層」とも呼ばれる)を提供する。本発明の好ましい態様によれば、基板は中間層を含まない。本発明の利点は、中間層なしの基板が、本発明により現像される場合に印刷機上でトーニングの問題を被ることなく、疎水性塗膜に対する高い付着力を有することである。

【0025】

上記基板処理の詳細は当業者によく知られている。

【0026】

ネガ型輻射線感光性要素

ネガ型塗膜は、数多くの参考文献に記載されており、例えば、ネガティブ・ジアゾ樹脂に基づくUV感光性塗膜が欧州特許第0 752 430号明細書に記載されており、405 nmに対して感光性のフォトリソマー層が、ドイツ国特許第1 03 07 451号明細書に記載されており、VISに対して感光性のフォトリソマー層が、欧州特許第0 684 522号明細書に記載されており、そしてIR感光性の重合性系が、ドイツ国特許第1 99 06 823号明細書に記載されている。

【0027】

光重合（UV/VIS及びIR）

基板上に適用されたネガ型塗膜の1つのタイプは、(a)波長250～1,200nmの輻射線を吸収し、そしてラジカル重合を開始することができる光開始剤及び増感剤/共開始剤系から選択された少なくとも1種の吸収剤成分、(b)ラジカル重合性モノマー、オリゴマー、及び/又はプレポリマー、及び任意選択的に(c)少なくとも1種の高分子バインダーを含む。

【0028】

吸収剤成分

輻射線感光性塗膜はさらに、光開始剤及び増感剤/共開始剤系から選択された少なくとも1種の吸収剤成分を含む。

10

【0029】

吸収剤成分は、後で画像形成中に使用される輻射線源が発光する範囲において有意な吸収を行うことができるように選択され、好ましくは、吸収剤は、その範囲内で吸収極大値を示す。こうして、輻射線感光性要素がIRレーザーによって画像形成されるようになっている場合には、吸収剤は本質的に、約750～1,200nmの輻射線を吸収するのがよく、そして好ましくは、その範囲において吸収極大値を示す。他方において、画像形成がUV/VIS線によって行われるようになっている場合、吸収剤は本質的に、約250～750nmの輻射線を吸収するのがよく、そして好ましくは、その範囲において吸収極大値を示す。好適な光開始剤及び/又は増感剤が当業者に知られており、或いは、有意な吸収が所期波長範囲内で生じるかどうかを、単純な試験（例えば吸収スペクトルの記録）によって容易に見極めることができる。

20

【0030】

本発明において、光開始剤は、露光されると輻射線を吸収することができ、そしてそれ自体が、すなわち共開始剤の添加無しにフリーラジカルを形成することができる化合物である。UV又はVIS線を吸収する好適な光開始剤の例は、1～3つのCX₃基を有するトリアジン誘導体（いずれのXも独立して、塩素又は臭素原子から選択され、そして好ましくは塩素原子である）、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、オキシムエーテル、オキシムエステル、-ヒドロキシ-又は-アミノ-アセトフェノン、アシルホスフィン、アシルホスフィンオキシド、アシルホスフィンスルフィド、メタロセン、過酸化物などを含む。好適なトリアジン誘導体の例は、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、及び2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを含む。好適なオキシムエーテル及びオキシムエステルは、例えばベンゾインから誘導されたものである。好ましいメタロセンは、例えば2つの5員シクロジエニル基、例えばシクロペンタジエニル基と、少なくとも1つのオルト-フッ素原子及び任意選択的に1つのピリル基をも有する1つ又は2つ以上の6員芳香族基とを含むチタノセンであり；最も好ましいメタロセンは、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス-[2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニル]チタニウム及びジシクロペンタジエン-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニル-チタニウム又はジルコニウムである。

30

40

【0031】

本発明において、単一の光開始剤、或いは2種又は3種以上の混合物を使用することができる。

【0032】

50

光開始剤は、単独で、又は１種又は２種以上の共開始剤との組み合わせで使うことができ、共開始剤が添加されると、光開始の効果を増大させることができる。

【００３３】

光開始剤の量は具体的に制限されることはないが、光開始剤が存在する場合、これは乾燥層重量を基準として、好ましくは０．２～２５重量％、特に好ましくは０．５～１５重量％である。

【００３４】

本発明において言及される増感剤は、露光されると輻射線を吸収することができるが、しかしそれ自体では、すなわち共開始剤の添加無しではフリーラジカルを形成することはできない化合物である。

10

【００３５】

光被酸化性又は光被還元性であるか、或いは、それらの励起エネルギーを受容体分子に転移することができる全ての光吸収化合物が、本発明における使用に適した増感剤である。このような色素の例は、シアン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、ジアリールメタン色素、トリアリールメタン色素、キサンテン色素、クマリン誘導体、ケトクマリン色素、アクリジン色素、フェナジン色素、キノキサリン色素、ピリリウム色素、又はチアピリリウム色素、アザアヌレン色素（例えばフタロシアニン及びポルフィリン）、インディゴ色素、アントラキノン色素、ポリアリーレン、ポリアリーールポリエン、２，５－ジフェニルイソベンゾフラン、２，５－ジアリールフラン、２，５－ジアリールチオフラン、２，５－ジジアリールピロール、２，５－ジアリールシクロペンタジエン、ポリアリーールフェニレン、ポリアリーール－２－ピラゾリン、カルボニル化合物、例えば芳香族ケトン又はキノン、例えばベンゾフェノン誘導体、ミヒラーケトン、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体、及びフルオレノン誘導体を含む。

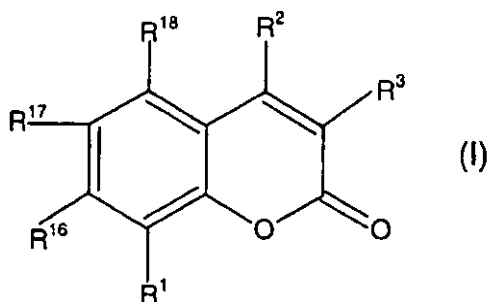
20

【００３６】

式（Ⅰ）のクマリン増感剤が、例えば、電磁スペクトルのＵＶ範囲に好適である：

【００３７】

【化１】



30

【００３８】

上記式中、

40

R^1 、 R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} は独立して、－H、ハロゲン原子、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、－OH、－O－ R^4 、及び－N R^5 R^6 から選択され、 R^4 は、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_5 - C_{10}$ アリール、又は $C_6 - C_{30}$ アラルキル（好ましくは $C_1 - C_6$ アルキル）であり、そして R^5 及び R^6 は独立して水素原子及び $C_1 - C_{20}$ アルキルから選択され、

或いは、 R^1 及び R^{16} 、 R^{16} 及び R^{17} 、又は R^{17} 及び R^{18} が一緒になって、式（Ⅰ）に示したフェニル環に隣接する一方又は両方の位置において、N及びOから選択されたヘテロ原子を有する５又は６員複素環を形成し、

或いは、 R^{16} 及び R^{17} は、その２つの隣接する置換基のそれぞれと一緒に、式（Ⅰ）に示したフェニル環に隣接する一方又は両方の位置において、N及びOから選択されたヘテロ原子を有する５又は６員複素環を形成し、

50

形成されたそれぞれの 5 又は 6 員複素環が独立して、1 つ又は 2 つ以上の $C_1 - C_6$ アルキル基で置換することができ、

但し、 R^1 、 R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} のうちの少なくとも 1 つは、水素及び $C_1 - C_{20}$ アルキルとは異っており、

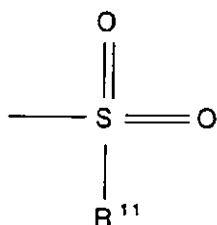
R^2 は、水素原子、 $C_1 - C_{20}$ アルキル、 $C_5 - C_{10}$ アリール、又は $C_6 - C_{30}$ アラルキルであり、そして、

R^3 は、水素原子、又は $-COOH$ 、 $-COOR^7$ 、 $-COR^8$ 、 $-CONR^9R^{10}$ 、 $-CN$ 、 $C_5 - C_{10}$ アリール、 $C_6 - C_{30}$ アラルキル、又は 5 若しくは 6 員複素環式の、任意選択的にベンゾ縮合型の基、基 $-CH=CH-R^{12}$ 、及び

【0039】

10

【化 2】



20

【0040】

から選択された置換基であり、

上記式中、 R^7 は $C_1 - C_{20}$ アルキルであり、 R^8 は $C_1 - C_{20}$ アルキル、又は 5 若しくは 6 員複素環式基であり、 R^9 及び R^{10} は独立して、水素原子及び $C_1 - C_{20}$ アルキルから選択され、 R^{11} は $C_1 - C_{12}$ アルキル又はアルケニル、複素環式非芳香族環、又は任意選択的に O、S 及び N から選択されたヘテロ原子を有する $C_5 - C_{20}$ アリールであり、そして R^{12} は、 $C_5 - C_{10}$ アリール、又は 5 若しくは 6 員複素環式の、任意選択的に芳香族の環であり；

或いは、 R^2 及び R^3 は、これらが結合された炭素原子と一緒にあって、5 又は 6 員の、任意選択的に芳香族の環である。

30

【0041】

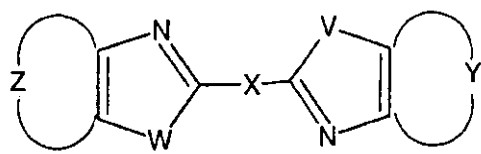
これらは、例えば国際公開第 2004/049068 号パンフレットに、より詳細に記載されている。

【0042】

さらに、国際公開第 2004/074929 号パンフレットにより詳細に記載されているような式 (II)

【0043】

【化 3】



(II)

40

【0044】

(上記式中、

X は、複素環と共役した少なくとも 1 つの C - C 二重結合を含むスペーサ基であり、

Y 及び Z は独立して、任意選択的に置換型の縮合芳香族環を表し、そして

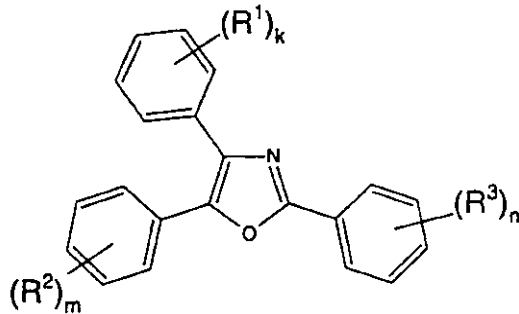
V 及び W は独立して、O、S 及び NR から選択され、R は、任意選択的に一置換型又は

50

多置換型であることができるアルキル、アリール及びアラルキル基である)のビスオキサゾール誘導体及び類似体、及び国際公開第2004/074930号パンフレットにより詳細に記載されているような式(III)

【0045】

【化4】



(III)

10

【0046】

(上記式中、

20

各 R^1 、 R^2 及び R^3 は独立して、ハロゲン原子、任意選択的に置換型のアルキル基、縮合されてもよい任意選択的に置換型のアリール基、任意選択的に置換型のアラルキル基、基 - NR^4R^5 及び基 - OR^6 から選択され、

R^4 及び R^5 は独立して、水素原子、アルキル、アリール又はアラルキル基から選択され、

R^6 は、任意選択的に置換型のアルキル、アリール又はアラルキル基又は水素原子であり、そして k 、 m 及び n は独立して、0 又は整数 1 ~ 5 である)

のオキサゾール化合物が、UV 範囲に適している。

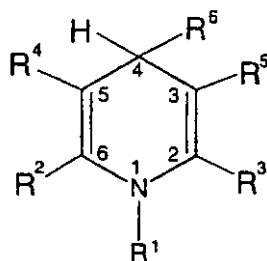
【0047】

国際公開第2004/111731号パンフレットに記載された式(IV)の1,4-ジヒドロピリジン化合物は、UV 範囲に適した別のクラスの増感剤の例であり、

30

【0048】

【化5】



(IV)

40

【0049】

上記式中、

R^1 は、水素原子、- $C(O)OR^7$ 、任意選択的に置換型のアルキル基、任意選択的に置換型のアリール基、及び任意選択的に置換型のアラルキル基から選択され、

R^2 及び R^3 は独立して、任意選択的に置換型のアルキル基、任意選択的に置換型のアリール基、CN 及び水素原子から選択され、

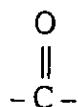
50

R^4 及び R^5 は独立して、 $-C(O)OR^7$ 、 $-C(O)R^7$ 、 $-C(O)NR^8R^9$ 、及び CN から選択され、

又は、 R^2 及び R^4 は一緒になって、任意選択的に置換型のフェニル環又は 5 ~ 7 員炭素環若しくは複素環を形成し、単位

【0050】

【化6】



10

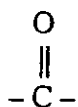
【0051】

は、ジヒドロピリジン環の位置 5 に隣接する炭素環又は複素環内に存在し、そして、炭素環又は複素環は任意選択的に追加の置換基を含み、

又は、 R^2 及び R^4 、並びに R^3 及び R^5 の両方は、任意選択的に置換型のフェニル環又は 5 ~ 7 員炭素環若しくは複素環を形成し、単位

【0052】

【化7】



20

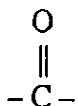
【0053】

は、ジヒドロピリジン環の位置 3 及び 5 に隣接する炭素環又は複素環内に存在し、そして、炭素環又は複素環は任意選択的に追加の置換基を含み、

又は、 R^2 / R^4 対、及び R^3 / R^5 対のうち的一方が、5 ~ 7 員炭素環又は複素環を形成し、単位

【0054】

【化8】



30

【0055】

は、ジヒドロピリジン環の位置 5 又は 3 に隣接する炭素環又は複素環内に存在し、そして、炭素環又は複素環は任意選択的に追加の置換基を含み、そして他方の対は、任意選択的に置換型のフェニル環を形成し、

或いは R^2 及び R^1 、又は R^3 及び R^1 が、任意選択的に 1 つ又は 2 つ以上の置換基を含むことができる 5 ~ 7 員複素環を形成し、そして該複素環は、1, 4 - ジヒドロピリジン環と共有する窒素原子に加えて、任意選択的に、追加の窒素原子、 $-NR^{13}$ 基、 $-S-$ 又は $-O-$ を含み、

R^{13} は、水素原子、アルキル基、アリール基及びアラルキル基から選択され、

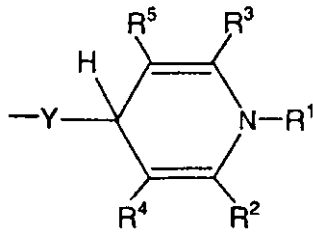
R^6 は、任意選択的にハロゲン原子又は $-C(O)$ 基で置換されたアルキル基、任意選択的に置換型のアリール基、任意選択的に置換型のアラルキル基、任意選択的に置換型の複素環式基、及び基

40

50

【 0 0 5 6 】

【 化 9 】



10

【 0 0 5 7 】

(Y はアルキレン又はアリーレン基である) から選択され、

R⁷ は、水素原子、アリール基、アラルキル基又はアルキル基であり、アルキル基、及びアラルキル基のアルキル単位は、任意選択的に、1つ又は2つ以上の C - C 二重結合及び / 又は C - C 三重結合を含み、

そして、R⁸ 及び R⁹ は独立して、水素原子、任意選択的に置換型のアルキル基、任意選択的に置換型のアリール基、及び任意選択的に置換型のアラルキル基から選択される。

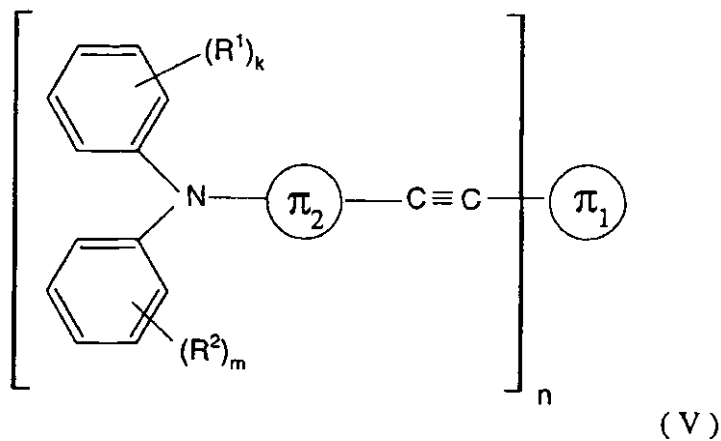
【 0 0 5 8 】

式 (V)、(V I)、(V I I)、及び (V I I I) の増感剤も、UV 感光性要素に適している。これらの増感剤は、30 μm (及びこれらよりも低い) FM スクリーニング (FM = 周波数変調型) によって画像形成される版に特に適している：

20

【 0 0 5 9 】

【 化 1 0 】



30

【 0 0 6 0 】

(上記式中、

40

【 0 0 6 1 】

【 化 1 1 】



【 0 0 6 2 】

及び各

【 0 0 6 3 】

【化 1 2】



【 0 0 6 4 】

は、独立して芳香族又は複素芳香族単位を表し、

各 R^1 及び R^2 は独立して、ハロゲン原子、アルキル、アリール、又はアラルキル基、基 - NR^4R^5 又は基 - OR^6 から選択され、

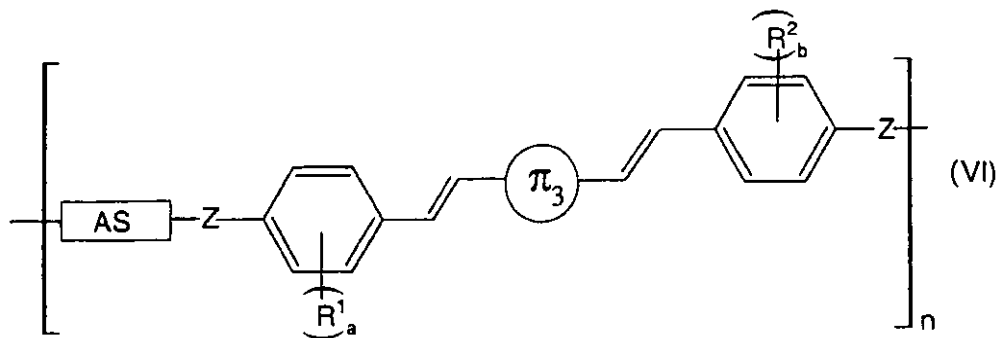
R^4 、 R^5 及び R^6 は独立して、アルキル、アリール、及びアラルキル基から選択され、
そして

n は、少なくとも 2 の整数であり、そして

k 及び m は独立して、0 又は 1 ~ 5 の整数を表す) ;

【 0 0 6 5 】

【化 1 3】



20

【 0 0 6 6 】

(上記式中、

30

【 0 0 6 7 】

【化 1 4】



【 0 0 6 8 】

は、共役系が構造 (I) 内の 2 つの基 Z の間に存在するような芳香族又は複素芳香族単位、又は、これら 2 つの単位の組み合わせであり、

各 Z は独立して、スペーサ AS と共役系とを結合するヘテロ原子を表し、

40

各 R^1 及び R^2 は独立して、ハロゲン原子、アルキル、アリール、アルキルアリール、又はアラルキル基、基 - NR^3R^4 又は基 - OR^5 から選択され、

各 R^3 、 R^4 及び R^5 は独立して、アルキル、アリール、アルキルアリール及びアラルキル基から選択され、

a 及び b は独立して、0 又は 1 ~ 4 の整数を表し、

n は値 > 1 を有し、そして

AS は脂肪族スペーサである)

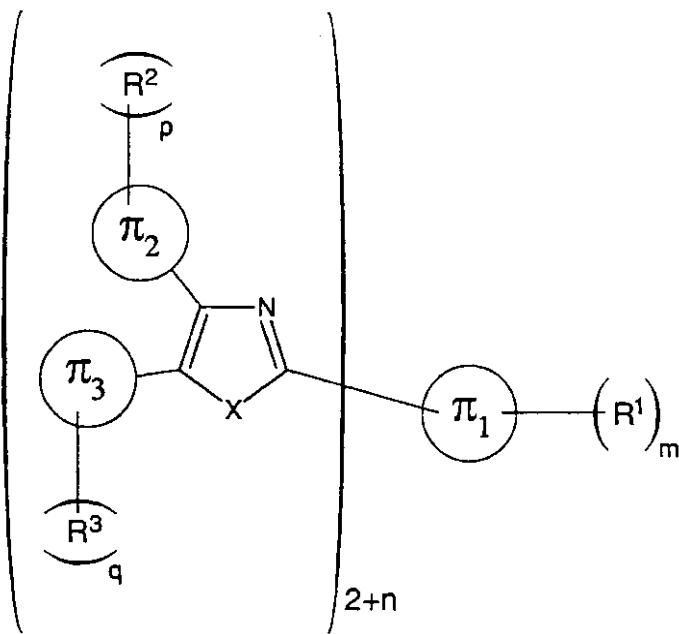
(ドイツ国特許 10 2004 055 733 号においてより詳細に説明されている)

;

【 0 0 6 9 】

50

【化 1 5】



10

20

【 0 0 7 0】

(上記式中、

X は O、S 及び S e から選択され；

n は 0 又は正の整数を表し；

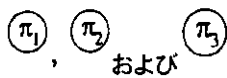
m、p 及び q は独立して、0 又は正の整数であり；

単位

【 0 0 7 1】

【化 1 6】

30



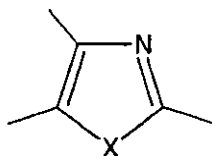
【 0 0 7 2】

は独立して、それぞれが共役 電子系を有する不飽和型単位であり、これらの不飽和型単位は、複素環式単位

【 0 0 7 3】

【化 1 7】

40



【 0 0 7 4】

に共有結合されており、そしてこの単位と一緒に再び共役 電子系を形成し、そして

各 R¹、R² 及び R³ 基は独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、基 - NR⁴R⁵ 及び基 - OR⁶ から選択され、

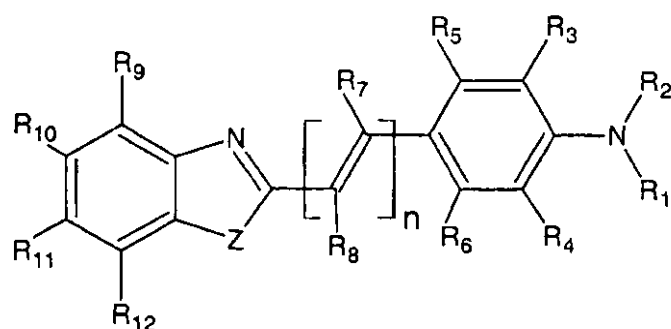
50

R^4 、 R^5 及び R^6 は独立して、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基から選択される)

(ドイツ国特許 10 2004 022 137号B3においてより詳細に説明されている) ;

【0075】

【化18】



(VIII)

10

【0076】

(上記式中、

20

R_1 及び R_2 基は独立して、水素、無置換型及び置換型アリール、無置換型及び置換型ヘテロアリール、及び無置換型及び置換型アルキルから成る群から選択され、前記アリール又はヘテロアリールは、5員又は6員N-ヘテロアリール環を形成するように R_3 及び R_4 に結合されるか、又は R_3 及び R_4 に結合されず；但し、基 R_1 及び R_2 のうちの少なくとも一方が無置換型及び置換型アリール又はヘテロアリール基であることを条件とし；

或いは、 R_1 及び R_2 は、これらが結合されている窒素原子と一緒に、1つ又は2つ以上の縮合ベンゼン環を呈するか又は縮合ベンゼン環を呈さないN-ヘテロアリール基を形成し；

R_3 及び R_4 基は独立して、水素、CN、ハロゲン、無置換型及び置換型アルキル、アラルキル、アルキルアリール、及びアリール、-O-アルキル、-O-アリール、-S-アルキル、-COOR、-SOR、-SO₂R、-SO₃R、-NO₂、NR₂、NR₃⁺、及び-PO₃R₂から成る群から選択され、各Rは、H、アルキル、アリール、アラルキル、及びアルキルアリールから選択され、或いは、 R_3 又は R_4 は、5員又は6員N-ヘテロアリール環を形成するように、 R_1 又は R_2 によって表されるアリール又はヘテロアリール基に結合され；

30

R_5 及び R_6 基は独立して、水素、CN、ハロゲン、無置換型及び置換型アルキル、アラルキル、アルキルアリール、及びアリール、-O-アルキル、-O-アリール、-S-アルキル、-COOR、-SOR、-SO₂R、-SO₃R、-NO₂、NR₂、NR₃⁺、及び-PO₃R₂から成る群から選択され、各Rは、H、アルキル、アリール、アラルキル、及びアルキルアリールから成る群から選択され、或いは、 R_3 及び R_4 がそれぞれ R_1 及び R_2 に結合されない場合には、 R_5 と R_3 とは、且つ/又は、 R_6 と R_4 とは、5員又は6員縮合芳香族環を形成し；

40

R_7 及び R_8 基は独立して、水素、CN、ハロゲン、無置換型及び置換型アルキル、アルキルアリール、アラルキル、及びアリールから成る群から選択され； n は0、1及び2から選択され；

ZはO、S、Se又はNRを表し、Rは、水素、アルキル、アリール、アラルキル、及びアルキルアリールから成る群から選択され；

$R_9 \sim R_{12}$ 基は独立して、水素、ハロゲン、CN、無置換型及び置換型アルキル、アラルキル、アルキルアリール、及びアリール、-O-アルキル、-O-アリール、-S-アルキル、-COOR、-SOR、-SO₂R、-SO₃R、-NO₂、NR₂、NR₃⁺、及び

50

- PO_3R_2 から成る群から選択され、各 R は、H、アルキル、アリール、アラルキル、及びアルキルアリールから成る群から選択され、但し、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ 基のうちの少なくとも 1 つが、少なくとも 55 \AA^3 のワンドルワールス容積を有する大型基であることを条件とする。

【0077】

輻射線感光性要素が VIS レーザーダイオードで露光されるようになっている場合、国際公開第 03/069411 号パンフレットに記載されたシアノピリドン誘導体が、例えば増感剤として適している。

【0078】

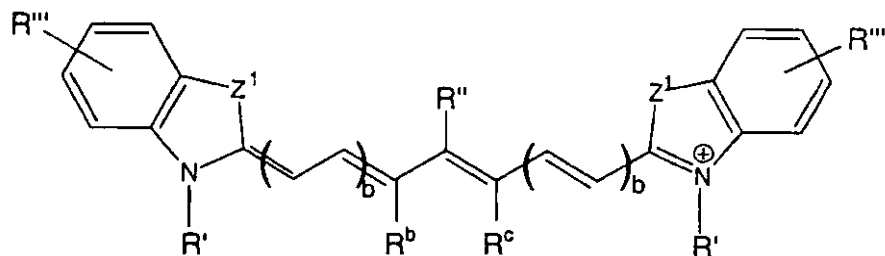
IR 感光性要素のために、増感剤は例えば、カーボンブラック、フタロシアニン顔料 / 色素、及びポリチオフェン、スクアリリウム、チアゾリウム、クロコネート、メロシアニン、シアニン、インドリジン、ピリリウム、又は金属ジチオリンのクラスの顔料 / 色素から、特に好ましくはシアニン・クラスから選択される。例えば米国特許第 6,326,122 号明細書の表 1 において述べられた化合物が、好適な IR 吸収剤である。更なる例は、米国特許第 4,327,169 号明細書、同第 4,756,993 号明細書、同第 5,156,938 号明細書、国際公開第 00/29214 号パンフレット、米国特許第 6,410,207 号明細書、及び欧州特許出願公開第 1,176,007 号明細書に見いだすことができる。

【0079】

1 つの態様によれば、式 (IX)

【0080】

【化 19】



A^-

(IX)

【0081】

のシアニン色素が使用され、上記式中、

各 Z^1 は独立して、S、O、 NR^a 又は $\text{C}(\text{アルキル})_2$ を表し；

各 R' は独立して、アルキル基、アルキルスルホネート基、又はアルキルアンモニウム基を表し；

R'' はハロゲン原子、 SR^a 、 OR^a 、 SO_2R^a 又は NR^a_2 を表し；

各 R''' は独立して、水素原子、アルキル基、 $-\text{COOR}^a$ 、 OR^a 、 $-\text{SR}^a$ 、 $-\text{NR}^a_2$ 、又はハロゲン原子を表し； R''' はベンゾ縮合環であってもよく；

A^- はアニオンを表し；

R^b 及び R^c は両方とも水素原子を表すか、或いはこれらが結合された炭素原子と一緒に炭素環式 5 員又は 6 員環を形成し；

R^a は、水素原子、アルキル又はアリール基を表し；

各 b は独立して、0、1、2 又は 3 である。

【0082】

R' がアルキルスルホネート基を表す場合、アニオン A^- が必要とならないように内塩を形成することができる。 R' がアルキルアンモニウム基を表す場合、 A^- と同じ又は A^-

とは異なる第 2 の対イオンが必要とされる。

【 0 0 8 3 】

式 (I X) の I R 色素のうち、対称的な構造を有する色素が特に好ましい。特に好ましい色素の例は：

2 - [2 - [2 - フェニルスルホニル - 3 - [2 - (1 , 3 - ジヒドロ - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 2 H - インドール - 2 - イリデン) - エチリデン] - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル] - エテニル] - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 3 H - インドリウムクロリド、

2 - [2 - [2 - チオフェニル - 3 - [2 - (1 , 3 - ジヒドロ - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 2 H - インドール - 2 - イリデン) - エチリデン] - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル] - エテニル] - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 3 H - インドリウムクロリド、

2 - [2 - [2 - チオフェニル - 3 - [2 - (1 , 3 - ジヒドロ - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 2 H - インドール - 2 - イリデン) - エチリデン] - 1 - シクロペンテン - 1 - イル] - エテニル] - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 3 H - インドリウムトシレート、

2 - [2 - [2 - クロロ - 3 - [2 - (1 , 3 - ジヒドロ - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 2 H - ベンゾ [e] - インドール - 2 - イリデン) - エチリデン] - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル] - エテニル] - 1 , 3 , 3 - トリメチル - 1 H - ベンゾ [e] - インドリウムトシレート、及び

2 - [2 - [2 - クロロ - 3 - [2 - エチル - (3 H - ベンズチアゾル - 2 - イリデン) - エチリデン] - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル] - エテニル] - 3 - エチル - ベンズチアゾリウムトシレート

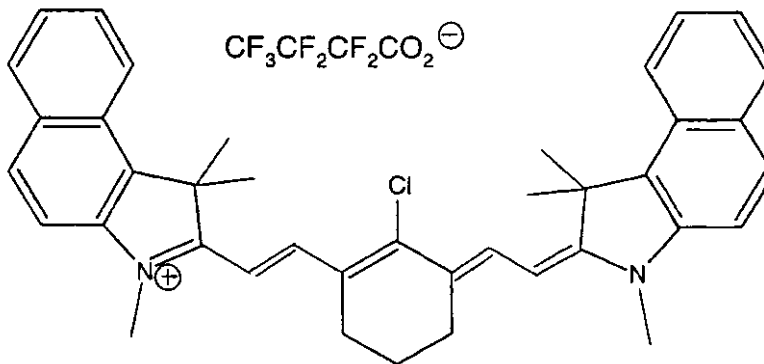
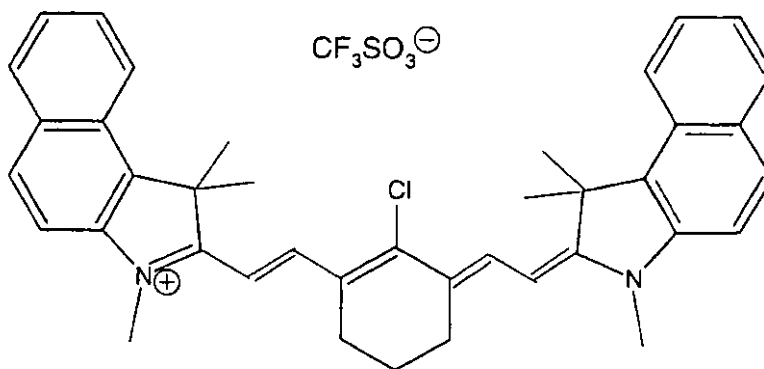
を含む。

【 0 0 8 4 】

下記化合物も、本発明に好適の I R 吸収剤である：

【 0 0 8 5 】

【 化 2 0 】



10

20

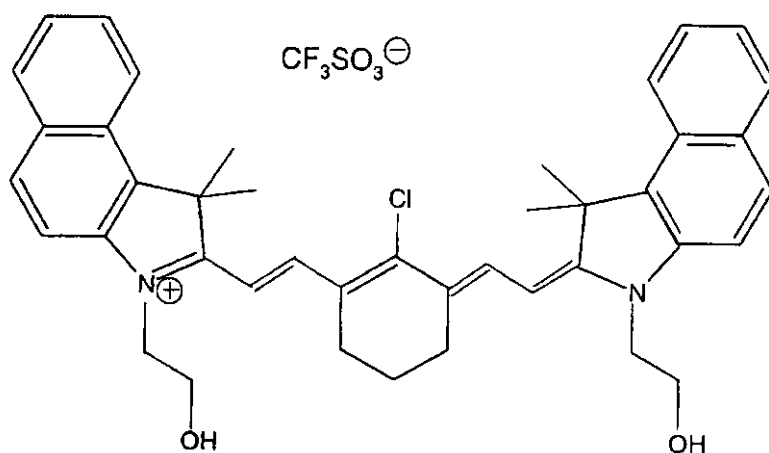
30

40

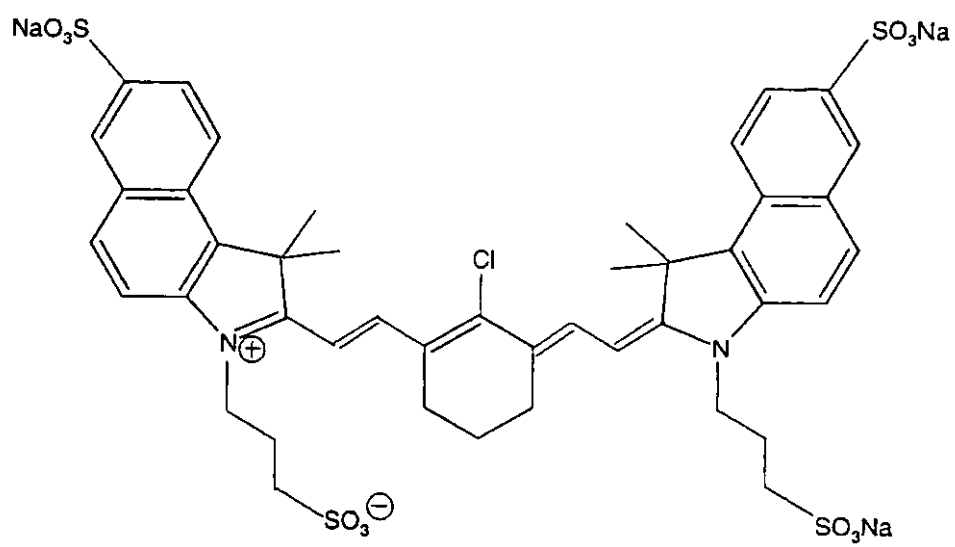
50

【 0 0 8 6 】

【 化 2 1 】

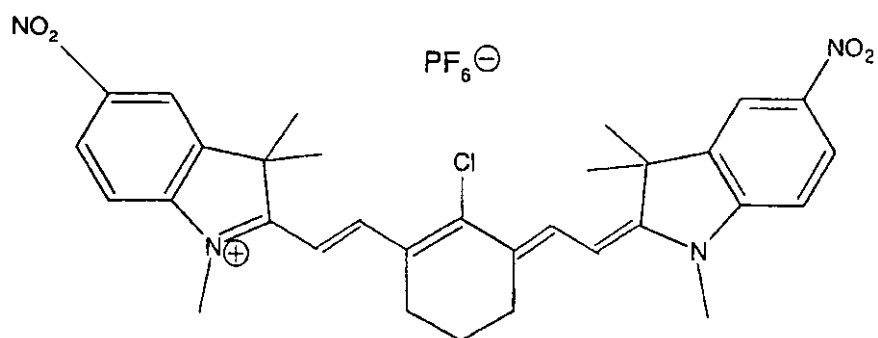


10



20

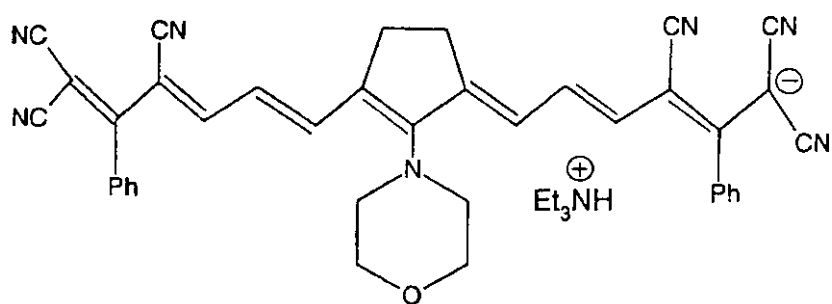
30



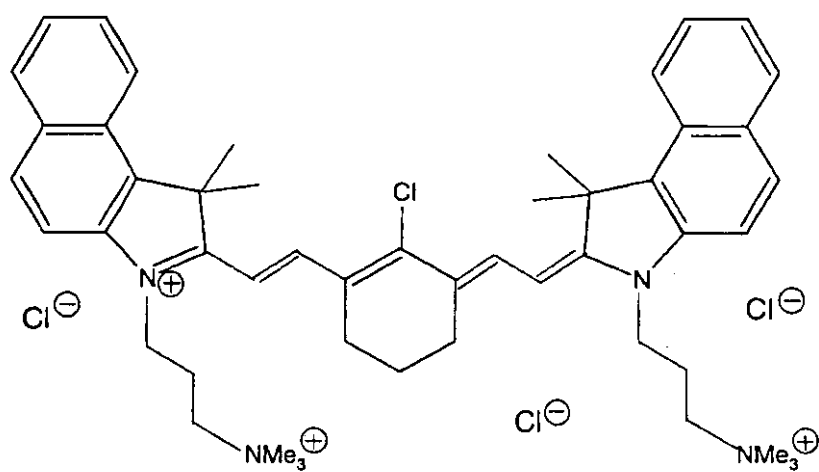
40

【 0 0 8 7 】

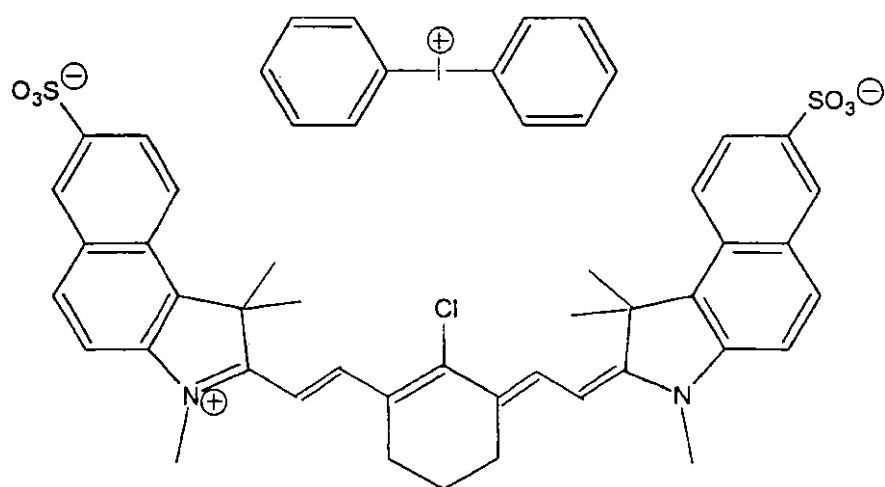
【化 2 2】



10



20

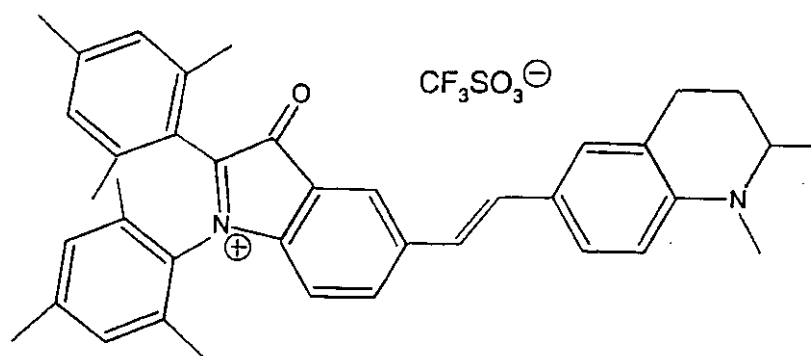


30

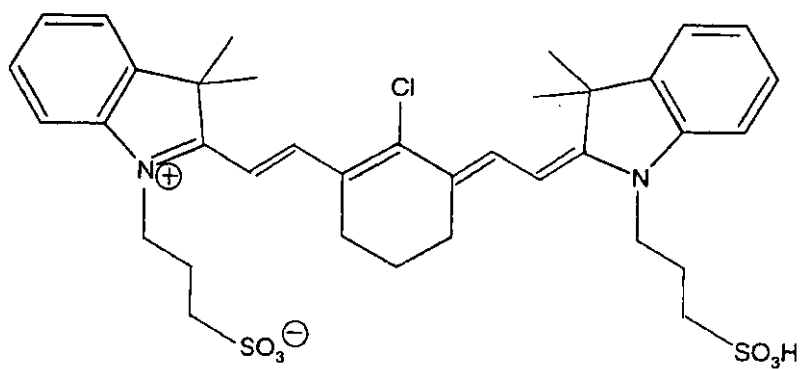
40

【 0 0 8 8 】

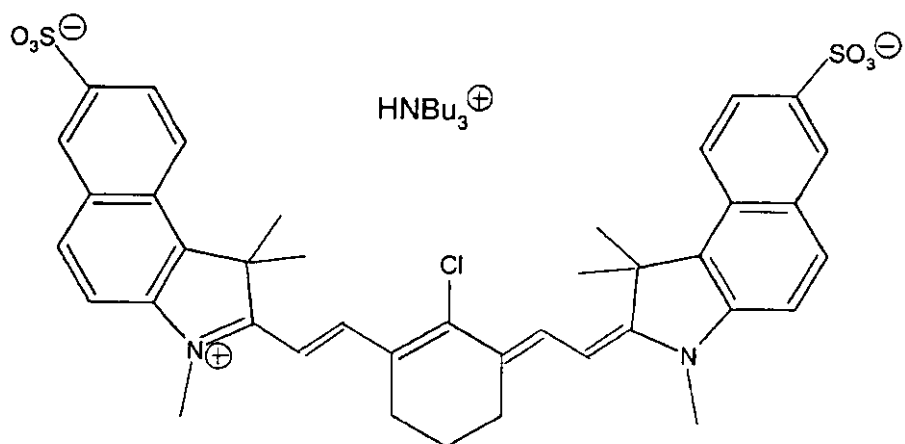
【化 2 3】



10



20

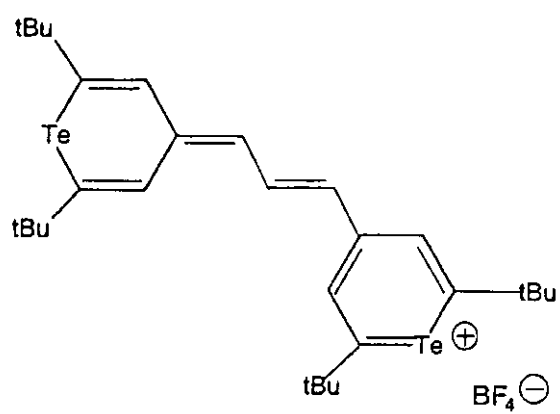


30

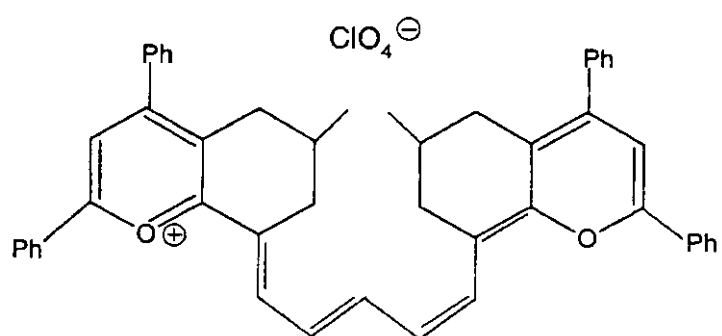
40

【 0 0 8 9 】

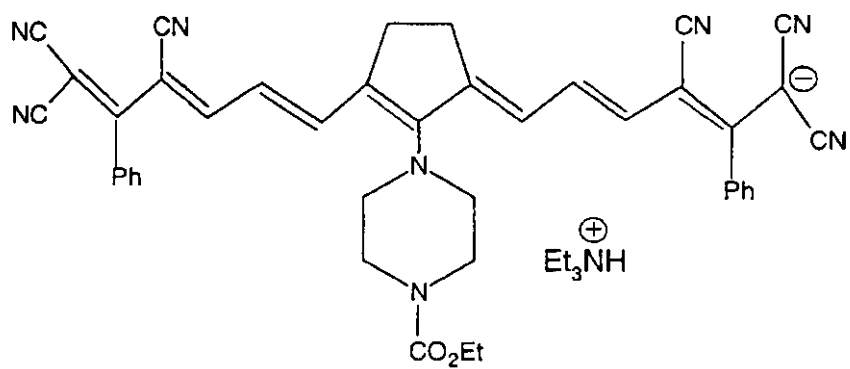
【化 2 4】



10



20

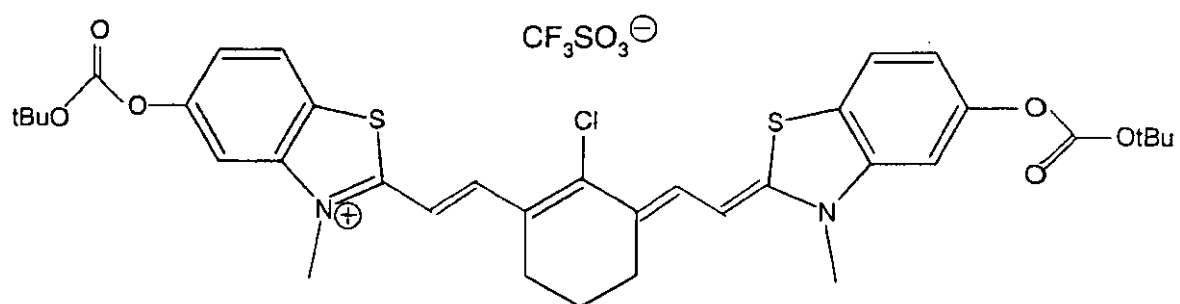


30

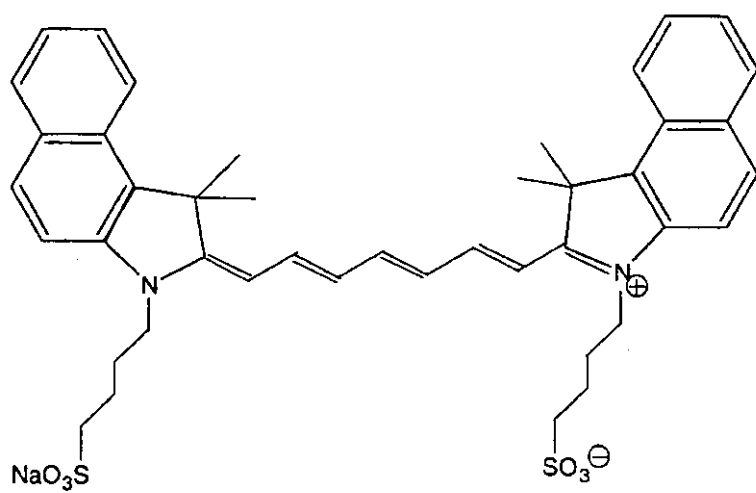
40

【 0 0 9 0 】

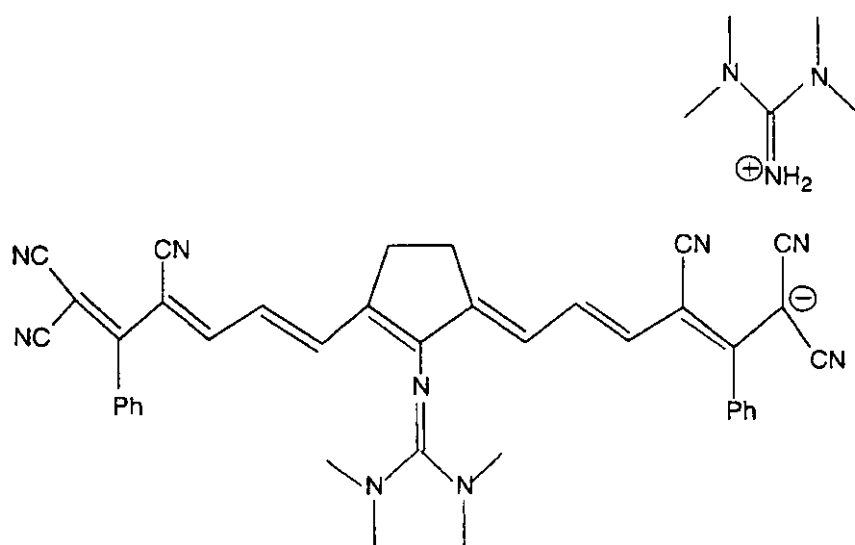
【化 2 5】



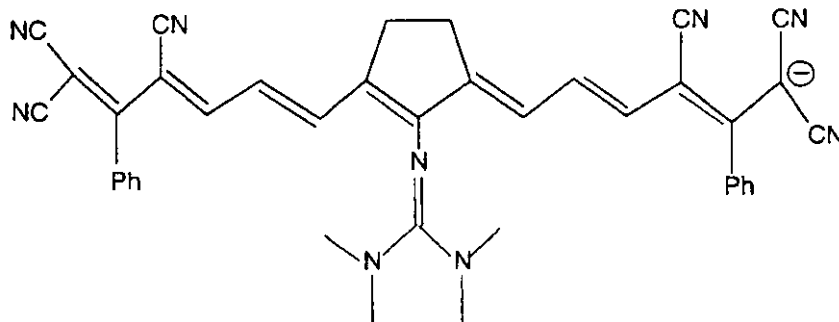
10



20



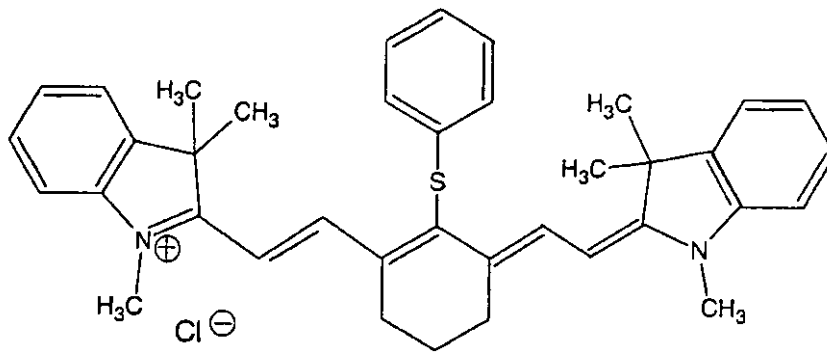
30



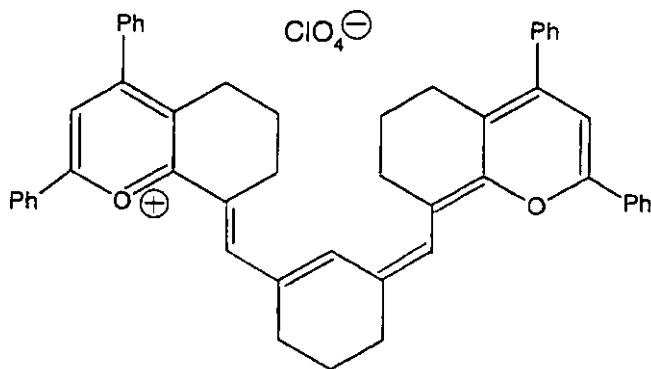
40

【 0 0 9 1 】

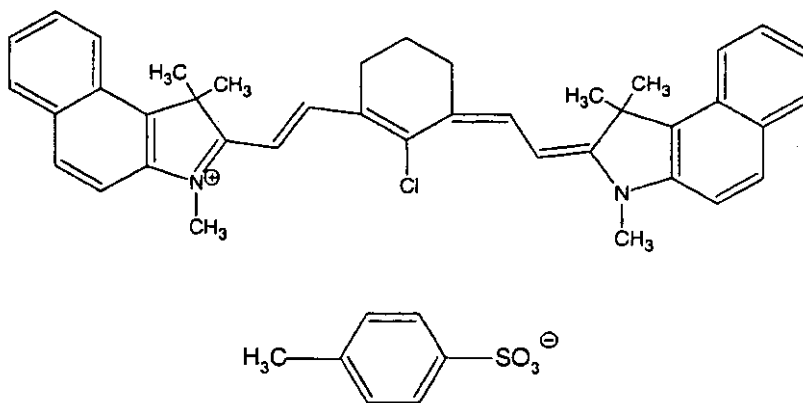
【化 2 6】



10



20



30



40

【0092】

本発明において、1種の増感剤、或いは2種又は3種以上のものの混合物を使用することができる。

【0093】

増感剤は1種又は2種以上の共開始剤と組み合わせて使用される。加えて、光開始剤を使用することができるが、これは好ましくない。

【0094】

増感剤の量は具体的に制限されることはないが、増感剤が存在する場合には、増感剤は乾燥層重量を基準として、好ましくは0.2～15重量%、特に好ましくは0.5～10

50

重量%である。光開始剤及び増感剤の両方が塗膜中に存在する場合には、これらの総量は、乾燥層重量を基準として、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～15重量%である。

【0095】

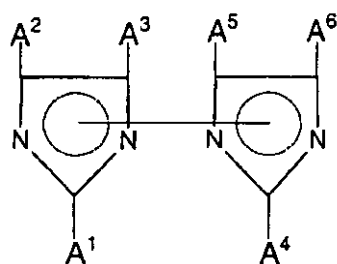
本発明において言及される共開始剤は、照射されると本質的に吸収することができないが、しかし、本発明において使用される輻射線吸収増感剤と一緒にフリーラジカルを形成する化合物である。共開始剤は、例えば、オニウム化合物、例えばオニウム・カチオンがヨードニウム（例えばトリアリールヨードニウム塩）、スルホニウム（例えばトリアリールスルホニウム塩）、ホスホニウム、オキシスルホキソニウム、オキシスルホニウム、スルホキソニウム、アンモニウム、ジアゾニウム、セレノニウム、アルセノニウム、及びN置換型N複素環式オニウム・カチオン（Nは、任意選択的に置換されたアルキル、アルケニル、アルキニル、又はアリールで置換されている）；N-アリールグリシン及びこれらの誘導体（例えばN-フェニルグリシン）；芳香族スルホニルハロゲン化物；トリハロメチルアリールスルホン；イミド、例えばN-ベンゾイルオキシフタルイミド；ジアゾスルホネート；9,10-ジヒドロアントラセン誘導体；アリール単位の窒素、酸素、又は硫黄原子に当該カルボキシ基のうちの少なくとも1つが結合された少なくとも2つのカルボキシ基を有するN-アリール、S-アリール、又はO-アリールポリカルボン酸（例えばアニリン二酢酸及びその誘導体、及び米国特許第5,629,354号明細書に記載されたその他の共開始剤）；ヘキサアリールビイミダゾール；チオール化合物（例えばメルカプトベンズチアゾール、メルカプトベンズイミダゾール、及びメルカプトトリアゾール）；1～3つのCX₃基を有する1,3,5-トリアジン誘導体（いずれのXも独立して、塩素又は臭素原子から選択され、そして好ましくは塩素原子である）、例えば2-フェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-メトキシ-ナフト-1-イル）-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-（4-エトキシ-ナフト-1-イル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、及び2-[4-（2-エトキシエチル）-ナフト-1-イル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン；オキシムエーテル及びオキシムエステル、例えばベンゾインから誘導されたもの；メタロセン（好ましくはチタノセン、及び特に好ましくは、2つの5員シクロジエニル基、例えばシクロペンタジエニル基と、少なくとも1つのオルトフッ素原子及び任意選択的にピリル基をも有する1つ又は2つ以上の6員芳香族基とを含むチタノセン、例えばビス（シクロペンタジエニル）-ビス-[2,6-ジフルオロ-3-（ピル-1-イル）-フェニル]チタニウム及びジシクロペンタジエン-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニル-チタニウム又はジルコニウム）；アシルホスフィンオキシド、ジアシルホスフィンオキシド、及びジアシルホスフィンペルオキシド（例えば有機過酸化物のタイプのアクチベータとして欧州特許出願公開第1,035,435号明細書に挙げたもの）、-ヒドロキシ又は-アミノアセトフェノン、アシルホスフィン、アシルホスフィンスルフィド、カルボニル化合物、例えば芳香族ケトン又はキノン、例えばベンゾフェノン誘導体、ミヒラーケトン、チオキサントン誘導体、アントラキノン誘導体、及びフルオレノン誘導体から選択される。

【0096】

好適な2,2',4,4',5,5'-ヘキサアリールビイミダゾール（以下、単にヘキサアリールビイミダゾールと呼ぶ）が、下記式（X）によって表され：

【0097】

【化 2 7】



(X)

10

【0098】

上記式中、 $A^1 \sim A^6$ は、互いに同一の、又は異なる置換型又は無置換型 $C_5 - C_{20}$ アリール基であって、基の環内で、1つ又は2つ以上の炭素原子を、任意選択的に、O、N及びSから選択されたヘテロ原子によって置換することができる基である。アリール基のための好適な置換基は、トリアリールイミダゾリル・ラジカルへの光誘起解離を阻止することのない置換基、例えばハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、 $-CN$ 、 $C_1 - C_6$ アルキル（任意選択的に、ハロゲン原子、 $-CN$ 、及び $-OH$ から選択された1つ又は2つ以上の置換基を含む）、 $C_1 - C_6$ アルコキシ、 $C_1 - C_6$ アルキルチオ、 $(C_1 - C_6$ アルキル)スルホニルである。

20

【0099】

好ましいアリール基は、置換型及び無置換型のフェニル、ビフェニル、ナフチル、ピリジル、フリル、及びチエニル基である。特に好ましいのは、置換型及び無置換型のフェニル基であり、そして特に好ましいのは、ハロゲン置換型フェニル基である。

【0100】

例は：

2, 2' - ビス（プロモフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（p - カルボキシフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（o - クロロフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラキス（p - メトキシフェニル）ビイミダゾール、

2, 2' - ビス（p - クロロフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラキス（p - メトキシフェニル）ビイミダゾール、

2, 2' - ビス（p - シアノフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラキス（p - メトキシフェニル）ビイミダゾール、

2, 2' - ビス（2, 4 - ジクロロフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（2, 4 - ジメトキシフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（o - エトキシフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（m - フルオロフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（o - フルオロフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（p - フルオロフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス（o - ヘキソキシフェニル） - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイ

30

40

50

ミダゾール、

2, 2' - ビス (o - ヘキシルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (p - メトキシフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (m - メトキシフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス [m - (ベータフェノキシ - エトキシフェニル)] ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (2, 6 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - メトキシフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (p - メトキシフェニル) - 4, 4' - ビス (o - メトキシフェニル) - 5, 5' - ジフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (p - フェニルスルホニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (p - スルファモイルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (2, 4, 5 - トリメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

【 0 1 0 1 】

2, 2' - ジ - 4 - ビフェニル - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ジ - 1 - ナフチル - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (p - メトキシフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ジ - 9 - フェナントリル - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (p - メトキシフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ジフェニル - 4, 4', 5, 5' - テトラ - 4 - ビフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ジフェニル - 4, 4', 5, 5' - テトラ - 2, 4 - キシリルビイミダゾール、

2, 2' - ジ - 3 - ピリジル - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ジ - 3 - チエニル - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ジ - o - トリル - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ジ - p - トリル - 4, 4' - ジ - o - トリル - 5, 5' - ジフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ジ - 2, 4 - キシリル - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2', 4, 4', 5, 5' - ヘキサキス (p - フェニルチオフェニル) ビイミダゾール、

2, 2', 4, 4', 5, 5' - ヘキサ - 1 - ナフチルビイミダゾール、

2, 2', 4, 4', 5, 5' - ヘキサフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (2 - ニトロ - 5 - メトキシフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (m - メトキシフェニル) ビイミダゾール、及び

2, 2' - ビス (2 - クロロ - 5 - スルホフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェ

10

20

30

40

50

ニルビイミダゾール、
を含み、

【 0 1 0 2 】

そして特に好ましいのは：

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (p - フルオロフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (p - ヨードフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (p - クロロナフチル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (p - クロロフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (p - クロロ - p - メトキシフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (o, p - ジクロロフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (o, p - ジプロモフェニル) ビイミダゾール、

2, 2' - ビス (o - プロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (o, p - ジクロロフェニル) ビイミダゾール、又は

2, 2' - ビス (o, p - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ (o, p - ジクロロフェニル) ビイミダゾール

であるが；

しかし本発明は、これらの化合物に制限されるものではない。

【 0 1 0 3 】

好適なヘキサアリアルビイミダゾールは、周知の方法（例えば米国特許第 3, 4 4 5, 2 3 2 号明細書参照）に従って調製することができる。好ましいプロセスは、アルカリ溶液中で、相応のトリアリアルイミダゾールを、鉄 - (I I I) - ヘキサシアノフェレート (I I) で酸化的二量化することである。

【 0 1 0 4 】

ヘキサアリアルビイミダゾール異性体（又は異性体の混合物）を使用する（例えば 1, 2' -、1, 1' -、1, 4' -、2, 2' -、2, 4' -、及び 4, 4' - 異性体）ことは、これが光解離性であり、且つプロセスにおいてトリアリアルイミダゾール・ラジカルを提供する限り、本発明の目的上不適切である。

【 0 1 0 5 】

共開始剤として適したトリハロゲンメチル化合物は、フリーラジカルを形成することができる。トリハロゲンメチル置換型トリアジン及びトリハロゲンメチル - アリアルスルホンが好ましい。下記のを例として挙げることができる（本発明をこれらの化合物に限定することはない）：

2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、

2 - (4 - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、

2 - フェニル - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、

2, 4, 6 - トリス - (トリクロロメチル) - s - トリアジン、

2, 4, 6 - トリス - (トリプロモメチル) - s - トリアジン、及び

トリプロモメチルフェニルスルホン。

【 0 1 0 6 】

多くの共開始剤が、吸収帯内で露光されたときに光開始剤として機能することもある。このように、光開始剤又は増感剤は長波長スペクトル範囲（ I R 及び / 又は可視範囲）

10

20

30

40

50

を対象とし、そして共開始剤は短波長スペクトル範囲（例えばUV範囲）を対象とするので、例えば幅広いスペクトル範囲にわたって感光性である感光性層を得ることができる。この効果は、消費者が種々異なる輻射線源で同じ材料を照射することを望む場合には、有利であり得る。この場合、共開始剤は、IR又は可視範囲に対しては、上記定義の意味における実際の共開始剤として機能する一方、UV範囲に対しては光開始剤として機能する。

【0107】

本発明において、1種の共開始剤、又は共開始剤の混合物を使用することができる。

【0108】

共開始剤の量は具体的に制限されることはないが、乾燥層重量を基準として、好ましくは0.2～25重量%、特に好ましくは0.5～15重量%である。

【0109】

IR感光性塗膜のための好適な増感剤、及び共開始剤の更なる例は、国際公開第2004/041544号パンフレット、同第2000/48836号パンフレット、及びDE 10 2004 003143にも記載されている。

【0110】

ラジカル重合性成分

少なくとも1つのC-C二重結合を含む全てのモノマー、オリゴマー、及びポリマーを、ラジカル重合性モノマー、オリゴマー、及びポリマーとして使用することができる。C-C三重結合を有するモノマー/オリゴマー/ポリマーを使用することもできるが、しかしこれらは好ましくない。当業者には好適な化合物がよく知られており、これらを本発明において、いかなる特定の制限もなしに使用することができる。モノマー、オリゴマー又はプレポリマーの形態の、1つ又は2つ以上の不飽和基を有するアクリル酸及びメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸及びフマル酸のエステルが好ましい。これらは固体又は液体の形態で存在してよく、固体及び高粘性形態が好ましい。モノマーとして適した化合物は、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート及びトリメタクリレート、ジペンタエリトリールモノヒドロキシペンタアクリレート及びペンタメタクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート及びヘキサメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート及びテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート及びテトラメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、又はテトラエチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレートを含む。好適なオリゴマー及び/又はプレポリマーは、例えばウレタンアクリレート及びメタクリレート、エポキシジアクリレート及びメタクリレート、ポリエステルアクリレート及びメタクリレート、ポリエーテルアクリレート及びメタクリレート、又は不飽和型ポリエステル樹脂である。

【0111】

モノマー及び/又はオリゴマーに加えて、主鎖又は側鎖内にラジカル重合性のC-C二重結合を含むポリマーを使用することもできる。その例は、無水マレイン酸オレフィン・コポリマーとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとの反応生成物（例えばドイツ国特許第4 311 738号明細書参照）；アリルアルコールで部分又は完全エステル化された（メタ）アクリル酸ポリマー（例えばドイツ国出願公開第3 332 640号明細書参照）；高分子ポリアルコールとイソシアナト（メタ）アクリレートとの反応生成物；不飽和型ポリエステル；（メタ）アクリレートを末端基とするポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド；ラジカル重合性基を含むエポキシドで部分又は完全エステル化された（メタ）アクリル酸ポリマー；及び例えば、アリル（メタ）アクリレートと、任意選択的に更なるコモノマーとの重合により得ることができるアリル側鎖を有するポリマーを含む。

【0112】

本発明において使用することができるラジカル重合性化合物はまた、分子量3,000

10

20

30

40

50

以下であり、そしてジイソシアネートを、(i) 1つのヒドロキシ基を有するエチレン系不飽和型化合物と、そして同時に(ii) 1つのNH基及び1つのOH基を有する飽和型有機化合物と反応させることにより得られる反応生成物である化合物を含む。反応物質は下記条件：

イソシアネート基のモル数 OH基プラスNH基のモル数
に基づく量で使用される。

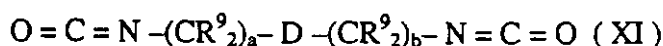
【0113】

ジイソシアネートの例は下記式によって表され：

【0114】

【化28】

10



【0115】

上記式中、a及びbは独立して0又は整数1～3を表し、各R⁹は独立してH及びC₁-C₃アルキルから選択され、そしてDは、任意選択的に2つのイソシアネート基に加えて更なる置換基を含むことができる飽和型又は不飽和型スペーサである。Dは鎖状又は環状の単位であることが可能である。本発明において使用される「ジイソシアネート」という用語は、2つのイソシアネート基を含むがしかしOH基を含まず、また第2級及び第1級アミノ基も含まない有機化合物を意味する。

20

【0116】

Dは例えばアルキレン基(CH₂)_wであることが可能であり、wは整数1～12、好ましくは1～6であり、そして1つ又は2つ以上の水素原子は、任意選択的に、置換基、例えばアルキル基(好ましくはC₁-C₆)、シクロアルキレン基、アリーレン基、又は飽和型又は不飽和型複素環式基で置換されている。

【0117】

ヒドロキシ基を含むエチレン系不飽和型化合物(i)は、末端基であることが好ましい少なくとも1つの非芳香族C-C二重結合を含む。ヒドロキシ基は好ましくは、二重結合された炭素原子に結合されておらず、ヒドロキシ基はカルボキシ基の部分ではない。1つのOH基に加えて、エチレン系不飽和型化合物(i)は、イソシアネートと反応することができる更なる官能基、例えばNHを含まない。

30

【0118】

エチレン系不飽和型化合物(i)の例は、ヒドロキシ(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリレート(例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-、3-、又は4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート)、ヒドロキシ(C₁-C₁₂)アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、2-又は3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、2-、3-又は4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド)、オリゴマー又はポリマーエチレングリコール又はプロピレングリコールのモノ(メタ)アクリレート(例えばポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート)、アリルアルコール、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ(C₁-C₁₂)アルキルスチレン(例えば4-ヒドロキシメチルスチレン)、4-ヒドロキシスチレン、ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートを含む。

40

【0119】

本発明全体を通して使用される「(メタ)アクリレート」という用語は、メタクリレート及びアクリレートの両方などを意味することを示す。

【0120】

50

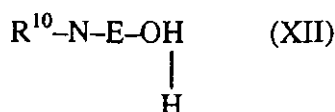
飽和型有機化合物 (i i) は、1つのOH基及び1つのNH基を有する化合物である。

【 0 1 2 1 】

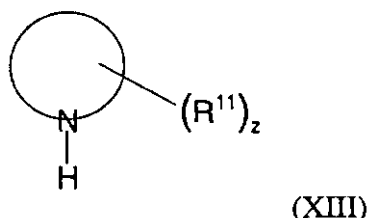
飽和型有機化合物 (i i) は、例えば下記式 (X I I) 又は (X I I I) によって表すことができる、

【 0 1 2 2 】

【 化 2 9 】



10



【 0 1 2 3 】

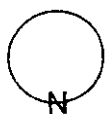
20

上記式中、 R^{10} は直鎖状（好ましくは $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ 、特に好ましくは $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ）、分枝状（好ましくは $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 、特に好ましくは $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ）、又は環状（好ましくは $\text{C}_3 - \text{C}_8$ 、特に好ましくは $\text{C}_5 - \text{C}_6$ ）アルキル基であり、

Eは、直鎖状（好ましくは $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 、特に好ましくは $\text{C}_1 - \text{C}_2$ ）、分枝状（好ましくは $\text{C}_3 - \text{C}_{12}$ 、特に好ましくは $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ）、又は環状（好ましくは $\text{C}_3 - \text{C}_8$ 、特に好ましくは $\text{C}_5 - \text{C}_6$ ）アルキレン基であり、

【 0 1 2 4 】

【 化 3 0 】



30

【 0 1 2 5 】

は、任意選択的に上記窒素原子に加えてS、O及び NR^{12} から選択された別のヘテロ原子を含む環内原子数5～7の飽和型複素環を表し、 R^{12} は、任意選択的にOH基で置換されたアルキル基であり、

R^{11} は、OH、又はOH基で置換された直鎖状、分枝状、又は環状アルキル基であり、そして複素環が NR^{12} を含み、且つ R^{12} がOHで置換されたアルキル基である場合には $z = 0$ であり、そして飽和型複素環が NR^{12} を含んでいない場合、又は飽和型複素環が NR^{12} を含み、且つ R^{12} が無置換型アルキル基である場合には $z = 1$ である。

40

【 0 1 2 6 】

イソシアネート基のモル数は、組み合わせられたOH基とNH基とのモル数を超えてはならない。それというのも、生成物は、これ以上遊離イソシアネート基を含むべきではないからである。

【 0 1 2 7 】

追加の好適なC - C不飽和型ラジカル重合性化合物が、欧州特許出願公開第 1 1 7 6 0 0 7 号明細書に記載されている。

【 0 1 2 8 】

50

種々異なる種類のモノマー、オリゴマー、又はポリマーを混合物中で使用することがもちろん可能であり、さらに、モノマー及びオリゴマー及び／又はポリマーの混合物、並びにオリゴマーとポリマーとの混合物を、本発明において使用することもできる。

【0129】

ラジカル重合性成分は好ましくは、乾燥層重量を基準として、5～95重量%、特に好ましくは10～85重量%の量で使用される。

【0130】

バインダー

好適なバインダーは、水性アルカリ現像剤中に可溶性又は分散性のポリマー／コポリマー、例えばノボラック及びレゾールのようなフェノール樹脂、そして(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、及び(メタ)アクリルアミドのコポリマーである(ドイツ国特許199 36 331号参照)。

【0131】

さらなる好適なバインダーは「反応性バインダー」、すなわち、ラジカル重合性基を含む側鎖を有する高分子バインダーである。例えば、反応性側基は、アクリル、メタクリル、スチリル、アリル、及びこれらのうちの2種又は3種以上のものの混合物から選択される。ポリマー主鎖は限定されることはなく、例えば、アクリル主鎖、メタクリル主鎖、アセタール主鎖、ウレタン主鎖、及びスチレン主鎖から選択され、前述のコポリマーも可能である。好適な反応性バインダーが、数多くの特許出願、例えば国際公開第2004/014652号パンフレット、同第89/06659号パンフレット、ドイツ国特許出願公開第29 03 270号明細書、国際公開第95/12147号パンフレット、欧州特許第410 242号明細書、及び米国特許第4,035,321号明細書に開示されている。

【0132】

バインダーの総量は、乾燥層重量を基準として、好ましくは5～95重量%、特に好ましくは10～85重量%である。

【0133】

ネガティブ・ジアゾ系(UV感光性)

基板上に適用されるネガ型UV感光性塗膜の別のタイプは、ジアゾニウム重縮合生成物を含む。

【0134】

当業者に知られたジアゾニウム重縮合生成物を、ジアゾニウム重縮合生成物として使用することができる。このような縮合生成物は例えば、欧州特許出願公開第0 104 863号明細書に記載されたジアゾモノマーを、縮合剤、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、又はベンズアルデヒドと縮合することにより、公知の方法に従って調製することができる。さらに、ジアゾニウム塩単位に加えて、感光性ではなくしかも縮合性化合物、具体的には芳香族アミン、フェノール、フェノールエーテル、芳香族チオールエーテル、芳香族炭化水素、芳香族複素環及び有機酸アミドから誘導された他の単位をも含む共重縮合生成物が使用される。ジアゾニウム重縮合生成物の特に有利な例は、任意選択的に、ジアゾ基を担持するフェニル基内にメトキシ基を含有するジフェニルアミン-4-ジアゾニウム塩と、ホルムアルデヒド又は4,4'-ビスメトキシメチルジフェニルエーテルとの反応生成物を含む。芳香族スルホネート、例えば4-トリルスルホネート又はメシチレンスルホネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、及びヘキサフルオロアルセネートが、これらのジアゾ樹脂のアニオンとして特に適している。ジアゾニウム重縮合生成物は好ましくは、感光性組成物中に3～60重量%の量で存在する。

【0135】

ネガ型輻射線感光性塗膜内に、ジアゾニウム重縮合生成物と上述のUV感光性ラジカル重合性系とのハイブリッド系を使用することもできる。

【0136】

このような系に好適なバインダーは、水性アルカリ現像剤中に可溶性又は分散性のポリマー/コポリマー、例えばノボラック及びレゾールのようなフェノール樹脂、そして(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、及び(メタ)アクリルアミドのコポリマーである(DE199 36 331参照)。バインダーの総量は、乾燥層重量を基準として、好ましくは5~95重量%、特に好ましくは10~85重量%である。

【0137】

単層ネガ型IR感光性要素

別のタイプのネガ型単層IR感光性要素は、基板上の輻射線感光性層が、IR線に照射されると水性アルカリ現像剤中に不溶性にされ、又は水性アルカリ現像剤によって浸透不能にされ、そして

- (i) 加熱時に酸を形成する少なくとも1種の化合物(以下、「潜ブレンステッド酸」とも呼ぶ)、及び
- (ii) 酸によって架橋可能な成分(以下、「架橋剤」とも呼ぶ)又はこれらの混合物、及び
- (iii) 少なくとも1種のIR吸収剤を含む、要素である。

【0138】

この原理に基づく系は、例えば欧州特許第0 625 728号明細書及び同第0 938 413号明細書に記載されている。

【0139】

IR範囲(750超~1,200nm)からの輻射線を吸収する上記増感剤全てをIR吸収剤として使用することもできる。

【0140】

イオン性及び非イオン性ブレンステッド酸を、潜ブレンステッド酸として使用することができる。イオン性潜ブレンステッド酸の例は、オニウム塩、具体的にはヨードニウム、スルホニウム、オキシスルホキソニウム、オキシスルホニウム、ホスホニウム、セレノニウム、テルロニウム、ジアゾニウム及びアルソニウム塩を含む。具体例は、ジフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム-ヘキサフルオロアンチモネート、フェニルメチル-オルト-シアノベンジルスルホニウム-トリ-フルオロメタンスルホネート、及び2-メトキシ-4-アミノフェニル-ジアゾニウム-ヘキサフルオロホスフェートである。

【0141】

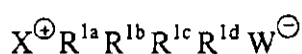
非イオン性潜ブレンステッド酸の例は、 RCH_2X 、 $RCHX_2$ 、 RCX_3 、 $R(CH_2X)_2$ 、及び $R(CH_2X)_3$ を含み、Xは、Cl、Br、F又は CF_3SO_3 を表し、そしてRは芳香族基、脂肪族基、又はアラリファティック基である。

【0142】

式：

【0143】

【化31】



【0144】

のイオン性潜ブレンステッド酸も好適である。Xがヨウ素を表す場合には、 R^{1c} 及び R^{1d} は遊離電子対であり、そして R^{1a} 及び R^{1b} はアリール基又は置換型アリール基であり、XがS又はSeを表す場合には、 R^{1d} は遊離電子対であり、そして R^{1a} 、 R^{1b} 及び R^{1c} は独立して、アリール基、置換型アリール基、脂肪族基、又は置換型脂肪族基から選択され

10

20

30

40

50

、
XがP又はAsを表す場合には、R^{1d}はアリール基、置換型アリール基、脂肪族基、又は置換型脂肪族基であることが可能であり、そして

Wは、BF₄、CF₃SO₃、SbF₆、CCl₃CO₂、ClO₄、AsF₆又はPF₆から選択される。

【0145】

C₁ - C₅ - アルキルスルホネート、アリールスルホネート（例えばベンゾイントシレート、2 - ヒドロキシメチルベンゾイントシレート、及び2, 6 - ジニトロベンジルトシレート）及びN - C₁ - C₅ - アルキル - スルホンスルホンアミド（例えばN - メタンスルホニル - p - トルエン - スルホンアミド及びN - メタンスルホニル - 2, 4 - ジメチルベンゼン - スルホンアミド）も好適である。

10

【0146】

具体的な好適なオニウム化合物は、例えば米国特許第5, 965, 319号明細書において、式(I) ~ (III)として詳細に挙げられている。

【0147】

潜ブレンステッド酸は好ましくは、乾燥層重量を基準として、0.5 ~ 50重量%、特に好ましくは3 ~ 20重量%の量で使用される。

【0148】

架橋剤は例えば、レゾール、C₁ - C₅ - アルコキシメチルメラミン、C₁ - C₅ - アルコキシメチル - グリコールウリル樹脂、ポリ(C₁ - C₅ - アルコキシ - メチル - スチレン)、及びポリ(C₁ - C₅ - アルコキシメチルアクリルアミド)、エポキシ化ノボラック樹脂、及び尿素樹脂から選択された樹脂であることが可能である。具体的には、芳香族環に結合された、ヒドロキシメチル、アルコキシメチル、エポキシ、及びビニルエーテル基から選択された、分子内に少なくとも2つの基を含む化合物を、架橋剤として使用することができ、これらのうち、米国特許第5, 965, 319号明細書の第31 ~ 37欄に挙げられているように、ベンゼン環に結合された、ヒドロキシメチル及びアルコキシメチル基から選択された少なくとも2つの基を有するフェノール誘導体、3 ~ 5つのベンゼン環及び分子量1, 200以下が好ましい。

20

【0149】

架橋剤は好ましくは、乾燥層重量を基準として、5 ~ 90重量%、特に好ましくは10 ~ 60重量%の量で使用される。

30

【0150】

このタイプの輻射線感光性層は、例えばアルカリ可溶性又は分散性(C)ポリマー、例えばノボラック、アセトンピロガロール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、及び米国特許第5, 965, 319号明細書に成分(C)として挙げられているようなヒドロキシスチレン - N - 置換型マレイミド - コポリマー、米国特許第5, 919, 601号明細書にバインダー樹脂として記載されているようなポリマー、及びDE 199 36 331に記載されているようなコポリマーから選択されたバインダーを含有することができる。

【0151】

好ましくは、バインダーは、乾燥層重量を基準として、5 ~ 95重量%、特に好ましくは5 ~ 60重量%の量で存在する。

40

【0152】

原則的に、例えば米国特許第5, 919, 601号明細書及び国際公開第00/177 11号パンフレットに記載されているような、公知の、単層構造を有するIR感光性要素を、本発明に従って処理することができる。

【0153】

ポジ型輻射線感光性要素

UV - 感光性

ポジ型UV要素は例えば、米国特許第4, 594, 306号明細書に記載されているように、キノンジアジド（好ましくは、ナフトキノンジアジド）及びノボラックを基剤とす

50

ることができる。

【0154】

このような塗膜に好適なバインダーは例えば、水性アルカリ現像剤中に可溶性又は分散性のポリマー/コポリマー、例えばノボラック及びレゾールのようなフェノール樹脂、そして(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、及び(メタ)アクリルアミドのコポリマーである(DE199 36 331参照)。バインダーの総量は、乾燥層重量を基準として、好ましくは5~95重量%、特に好ましくは10~85重量%である。

【0155】

IR感光性

ポジ型IR感受性要素の数多くの例があり、これらは2つの群、すなわち1つの層を有する要素と、2つの層を有する要素とに分けることができる。

10

【0156】

単層版

通常、単層ポジ型IR感光性要素は、

(a) 任意選択的に前処理された基板

(b) (i) 水性アルカリ現像剤中に可溶性の少なくとも1種のポリマー、例えばノボラック樹脂、

(ii) 現像剤可溶性ポリマー(例えばノボラック)の水性アルカリ現像剤溶解度を低減(前記溶解度低減は加熱されると逆転される)する少なくとも1種の成分(「不溶化剤」)、及び

20

(iii) 任意選択的にIR吸収剤(すなわち、IR線を吸収し、そしてこれを熱に変換する化合物)

を含むポジ型感熱性層

を含み、

上記成分(i)及び(ii)は別個の物質として存在する必要はなく、相応に官能化されたノボラックの形態で 사용할 ことができる。不溶化剤としても作用するIR吸収剤を使用することも可能である。このような単層IR感光性ポジ型要素は、例えば欧州特許第825 927号明細書に記載されている。

【0157】

水性アルカリ現像剤中に可溶性のポリマーとしては、ヒドロキシル、カルボン酸、アミノ、アミド、及びマレイミド基を有するポリマーを例えば使用することができる。具体的には、これらの化合物は、フェノール樹脂、4-ヒドロキシスチレンと3-メチル-4-ヒドロキシスチレン又は4-メトキシスチレンとのコポリマー、(メタ)アクリル酸とスチレンとのコポリマー、マレイミドとスチレンとのコポリマー、ヒドロキシ又はカルボキシ官能化セルロース、無水マレイン酸とスチレンとのコポリマー、及び無水マレイン酸の部分加水分解ポリマーを含む。フェノール酸、具体的にはノボラックが特に好ましい。

30

【0158】

好適なノボラック樹脂は、フェノール、例えばフェノール自体、C-アルキル置換型フェノール(クレゾール、キシレノール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール及びノニルフェノールを含む)、及びジフェノール(例えばビスフェノールA)と、好適なアルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、及びフルフルアルデヒドとの縮合生成物である。触媒のタイプ、及び反応物質のモル比は分子構造、ひいては樹脂の物理的特性を決定する。「ノボラック」として知られ、そして熱可塑特性を有するフェノール樹脂を生成するために、約0.5:1~1:1、好ましくは0.5:1~0.8:1のアルデヒド/フェノール比、及び酸触媒が使用される。しかしながら、本出願において使用される「ノボラック樹脂」という用語は、より高いアルデヒド/フェノール比で、またアルカリ触媒の存在において得られる「レゾール」として知られるフェノール樹脂も含むものとする。

40

【0159】

乾燥層重量を基準として、ノボラック樹脂は好ましくは、少なくとも40重量%、より

50

好ましくは少なくとも 50 重量%、さらにより好ましくは少なくとも 70 重量%、及び特に好ましくは少なくとも 80 重量%の量で存在する。通常、この量は 95 重量%を超えず、より好ましくは 85 重量%を超えない。

【0160】

IR 吸収剤の化学構造は、吸収された輻射線を熱に変換することができる限り、特に制限されない。光重合性 IR 感光性要素と関連して上述した IR 吸収材料を使用することができる。IR 吸収剤は好ましくは、乾燥層重量を基準として、少なくとも 0.1 重量%、より好ましくは少なくとも 1 重量%、及び特に好ましくは少なくとも 2 重量%の量で存在する。通常、IR 吸収剤の量は 25 重量%を超えず、より好ましくは 20 重量%を超えず、特に好ましくは 15 重量%を超えない。単独の IR 吸収剤、又は 2 種又は 3 種以上の混合物が存在することができ、後者の場合、与えられた量は、全ての IR 吸収剤の総量を意味する。

10

【0161】

使用される IR 吸収剤の量はまた、塗膜の乾燥層厚に照らして考慮しなければならない。これは好ましくは、塗膜の光学濃度が、例えば透明ポリエステル・フィルム上で測定して、好ましくは、塗膜を照射する IR 線の波長で 0.4 ~ 1.0 の値を示すように選択されるべきである。

【0162】

IR 感光性塗膜はさらに、ノボラックのようなポリマーの水性アルカリ現像剤溶解度を低減する少なくとも 1 種の物質を含み、この場合、この溶解度低減は加熱によって逆転される。以下では、この物質を短く「不溶化剤」と呼ぶ。不溶化剤はポリマーに共有結合されてもしなくてもよい。

20

【0163】

従来技術において既述された不溶化剤又は種々異なる不溶化剤を使用することができる。

【0164】

好適な不溶化剤は例えば、感光性ではなく、そしてノボラック樹脂のフェノール OH 基との水素結合内に入ることができる官能基を含む、国際公開第 98/42507 号パンフレット、及び欧州特許出願公開第 0 823 327 号パンフレットに記載された化合物を含む。国際公開第 98/42507 号パンフレットには、スルホン、スルホキシド、チオン、ホスフィンオキシド、ニトリル、イミド、アミド、チオール、エーテル、アルコール、尿素、ニトロソ、アゾ、アゾキシ及びニトロ基、ハロゲン、及び具体的にはケト基が好適な官能基として述べられている。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、ピロン、チオピロン及び 1'-(2'-アセトナフトニル)ベンゾエートが、好適な化合物の例として述べられている。

30

【0165】

国際公開第 99/01795 号パンフレットには、好ましくはジアジド基、酸基又は酸形成基を含まない特定の官能基 Q を有するポリマーが不溶化剤として使用され、そして好ましい態様によれば、Q は、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アミド、モノアルキルアミド、ジアルキルアミド基、フッ素原子、塩素原子、カルボニル、スルフィニル、又はスルホニル基から選択される。これらの高分子不溶化剤は本発明において使用することもできる。

40

【0166】

国際公開第 99/01795 号パンフレットに記載された不溶化剤、この場合はジアジド単位を有する化合物を本発明においても使用することができる。

【0167】

本発明において使用するのに適した不溶化剤の別の群が、国際公開第 97/39894 号パンフレットに記載されている。これらは、少なくとも 1 つの窒素原子が四級化され複素環部分を形成する例えば窒素含有化合物であり、例えばキノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、及びピリジニウム化合物、及び具体的にはカチオン性トリメチルメタ

50

ン色素、例えばピクトリア・ブルー（ＣＩベーシック・ブルー７）、クリスタル・バイオレット（ＣＩベーシック・バイオレット３）及びエチル・バイオレット（ＣＩベーシック・バイオレット４）を含む。さらに、カルボニル官能基を有する化合物、例えばＮ－（４－プロモブチル）－フタルイミド、ベンゾフェノン及びフェナントレンキノンが挙げられている。式 $Q_1 - S(O)_n - Q_2$ の式（ Q_1 = 任意選択的に置換型のフェニル又はアルキル基； $n = 0, 1$ 又は 2 ； Q_2 = ハロゲン原子又はアルコキシ基）、アクリジン・オレンジ・ベース及びフェロセニウム化合物も使用することができる。

【０１６８】

ＩＲ吸収剤が国際公開第９７／３９８９４号パンフレットにおいて述べられている構造要素を含む場合、これらも不溶化剤として機能する。

10

【０１６９】

米国特許第６，３２０，０１８号明細書に記載された官能化ノボラックも、本発明の感熱性要素内に使用することができる。これらのノボラックは、ポリマー分子間に２－又は４－中心水素結合（好ましくは、四極子水素結合ＱＨＢとも称される４－中心水素結合）を許す置換基を含有する。これもまた根底を成すノボラックの水性アルカリ現像剤溶解度を減少させる。このような水素結合は、加熱によって破断され、そしてノボラックの元の溶解度が回復される。このような官能化ノボラックが使用される場合、このことは、上記のような相応の官能基及び／又は不溶化剤を含まないノボラックの追加の使用は必要ではないが、しかし排除もされないような、感熱性組成物の成分（ｉ）及び（ｉｉ）の機能を想定する。

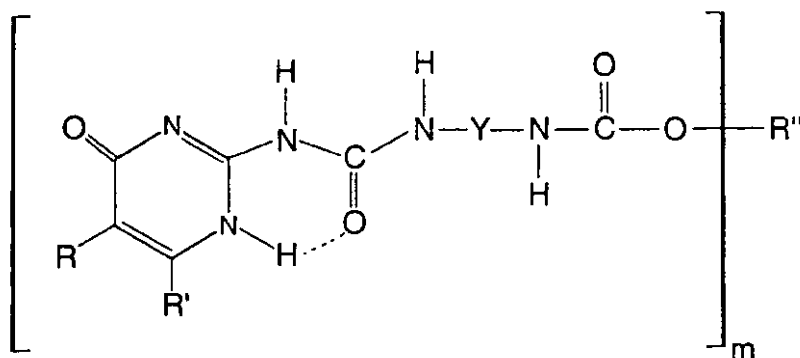
20

【０１７０】

官能化ノボラックは、少なくとも１つの共有結合単位と、少なくとも１つの非共有結合単位とを含み、非共有結合は熱的に不安定であり、これらのノボラックは本質的に非共有結合単位毎に２－又は４－中心水素結合を有している。同時不溶化機能を有するノボラックとして使用することができるこのような官能化ノボラックの好ましい群は、下記式（ＸＩＶ）で記述することができる：

【０１７１】

【化３２】



(XIV)

30

40

【０１７２】

上記式中、 R 及び R' は独立して、水素原子、及び好ましくは炭素原子数 １～２２の環状又は直鎖状又は分枝状の飽和型又は不飽和型炭化水素基から選択され（好ましくは水素及び $C_1 - C_4$ アルキル）、 R'' は、ノボラック R'' （ OH ）_p から誘導されたフェノール基であり、 Y は、式 $Y(NCO)_2$ のジイソシアネートから誘導された、好ましくは炭素原子数 １～２２の二価の環状又は直鎖状又は分枝状の飽和型又は不飽和型炭化水素基（例えばイソホロンジイソシアネート、トルエン－１，２－ジイソシアネート、３－イソシアナトメチル－１－メチルシクロ－ヘキシルイソシアネート）であり、 m は少なくとも１で

50

あり、そして p は 1 又は 2 である。

【0173】

式 (XIV) の官能化ノボラックの調製は、米国特許出願公開第 2002/0150833 号明細書から推察することができる。

【0174】

好適な官能化樹脂の別のクラス、例えば官能化フェノール樹脂及び具体的には官能化ノボラックが、米国特許第 6,537,735 号明細書に開示されている。非官能化樹脂が水性アルカリ現像剤中に可溶性であるのに対して、官能化樹脂は現像剤中に不溶性であるが、しかし、加熱すると（例えば IR 線によって熱を発生させる）これは現像剤中に可溶性になる。好ましくは、非官能化樹脂は、官能化樹脂中では少なくとも部分的に共有結合官能基 Q に変換される OH 又は SH 基を含み、好ましくは、官能基 Q は OH 基のエステル化反応を介して形成され、そして好ましくは -O-SO₂-トリル、-O-ダンシル、-O-SO₂-チエニル、-O-SO₂-ナフチル及び -O-CO-フェニルから選択される。官能基 Q と OH 基との比は、好ましくは 1:100 ~ 1:2、より好ましくは 1:50 ~ 1:3 である。ノボラック樹脂、レゾール、フェノール側鎖及び上記ヒドロキシスチレンを有するアクリル樹脂は例えば、非官能化樹脂として使用することができる。このクラスの特に好ましい官能化樹脂は、トルエンスルホン酸又はスルホン酸塩化物で部分（例えば 10 ~ 20 %）エステル化されたフェノール樹脂（好ましくはノボラック）であるが、しかし米国特許第 6,537,735 号明細書に記載された他の官能化樹脂も本発明において使用することができる。

【0175】

上記不溶化剤全てを本発明の感熱性塗膜内に使用することもできるが、下記のもの、すなわち：シアニン色素、トリアリールメタン色素、キノリニウム化合物、ケト基を有する上記不溶化剤、及びスルホン基を有する上記不溶化剤、並びに 4 - 中心水素結合を形成することができる置換基で官能化されたノボラック、が好ましい。シアニン色素、トリアリールメタン色素、キノリニウム化合物、ケトン、及びスルホンは低分子物質として使用するか、又はポリマーに結合することができる。

【0176】

単独の不溶化剤、又は 2 種又は 3 種以上の化合物の混合物を、本発明の感熱性要素内で使用することができる。

【0177】

不溶化剤の量は、ノボラックの水性アルカリ現像剤溶解度を低減する限り、特に制限されない。しかし、溶解度低減は、水性アルカリ現像剤が使用されると、塗膜の加熱領域が非加熱領域よりもかなり速く除去されるような程度に行われなければならない。

【0178】

不溶化剤はこれが IR 吸収剤として機能するか否かとは無関係に、好ましくは、乾燥層重量を基準として、少なくとも 0.1 重量%、より好ましくは少なくとも 0.5 重量%、特に好ましくは少なくとも 1 重量%、そして具体的に好ましくは少なくとも 2 重量%の量で存在する。好ましくは 25 重量%以下、より好ましくは 15 重量%が使用される。

【0179】

任意のバインダーは例えば、水性アルカリ現像剤中に可溶性又は分散性のポリマー/コポリマー、例えばノボラック及びレゾールのようなフェノール樹脂、そして（メタ）アクリル酸、N-フェニルマレイミド、及び（メタ）アクリルアミドのコポリマーである（DE 199 36 331 参照）。バインダーの総量は好ましくは、乾燥層重量を基準として、1 ~ 99 重量%、特に好ましくは 10 ~ 98 重量%である。

【0180】

二重層版

本発明により処理される IR 感光性要素は、ポジ型二重層要素であることも可能であり、この場合、基板の親水性表面上に、水性アルカリ現像剤中に可溶性の第 1 層が設けられており、第 1 層の上側には上層（「マスキング層」）が設けられていて、この上層は、水

10

20

30

40

50

性アルカリ現像剤中に分散性又は可溶性でなく、しかも水性アルカリ現像剤によって浸透可能でなく、そしてIR線によって、現像剤中に可溶性又は分散性にされるか、又は現像剤によって浸透可能にされる。

【0181】

このような二重層ポジ型IR感光性要素の第1層(「下」層)に適したバインダーは、水性アルカリ現像剤中に可溶性又は分散性のポリマー/コポリマー、例えばノボラック及びレゾールのようなフェノール樹脂、そして(メタ)アクリル酸、N-フェニルマレイミド、及び(メタ)アクリルアミドのコポリマーである(DE199 36 331参照)。バインダーは好ましくは、乾燥層重量を基準として、5~99重量%、特に好ましくは10~98重量%の量で存在する。

10

【0182】

IR吸収剤(光熱変換材料)は第1層、又は上層、又は両層内に存在し、IR吸収剤は別個の「吸収剤層」内に存在することもできる。好ましくは、IR吸収剤は第1層内に存在する。

【0183】

IR吸収剤の化学構造は、これが、吸収されたIR線を熱に変換することができる限り、特に制限されない。光重合性IR感光性要素との関連で上述したIR吸収剤を使用することができる。IR吸収剤は好ましくは、これが存在する層の乾燥層重量を基準として、少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも2重量%、及び特に好ましくは少なくとも5重量%の量で存在する。通常、IR吸収剤の量は、これが存在する層の35重量%を超えず、より好ましくは30重量%を超えず、特に好ましくは25重量%を超えない。IR吸収剤が単独で第1層内に存在する場合、前記層内のその量は好ましくは、第1層の乾燥層重量を基準として、10~20重量%である。単独のIR吸収剤、又は2種又は3種以上のものの混合物が存在することができ、後者の場合には、与えられた量は、1つの層内に存在する全てのIR吸収剤の総量を意味する。

20

【0184】

上層は、水性アルカリ現像剤によって溶解されることから第1層を保護する。従って、上層自体が水性アルカリ現像剤中に可溶性又は分散性ではなく、又は水性アルカリ現像剤によって浸透可能ではないことが必要である。「水性アルカリ現像剤中に可溶性でなく、又は水性アルカリ現像剤中に分散性ではなく、又は水性アルカリ現像剤によって浸透可能ではない」という文言は、上層が、少なくとも2分間にわたって、pHが少なくとも8の水性アルカリ現像剤の攻撃に抵抗することができることを意味する。しかしながら、IR線に当てると、上層は、水性アルカリ現像剤によって除去可能になる(所要滞留時間:2分未満)。

30

【0185】

種々の二重層版が当業者に知られているが、IR線による露光に起因する溶解度/分散性/浸透性の変化メカニズムは、まだ完全には理解されていない。このような二重層は、例えば米国特許第6,352,812号、同第6,352,811号、同第6,358,699号、米国特許出願公開第2002/0,150,833号、米国特許第6,320,018号、同第6,537,735号の各明細書、及び国際公開第02/14071号パンフレットに記載されている。

40

【0186】

原則的には、下記タイプの上層が知られている:

a) 上層は、それ自体は水性アルカリ現像剤中に可溶性/分散性であるノボラックのようなポリマーと、この層が現像条件下で可溶性又は浸透可能ではないほど高い程度に溶解度/分散性を低減する「不溶化剤」とを含む。ポリマーと抑制剤との相互作用は、層の照射された(加熱された)領域が現像剤中に可溶性/分散性にされるか、又は現像剤によって浸透可能にされるような程度に、IR線によって弱化されるように思われる。このような系は例えば米国特許第6,352,811号明細書及び同第6,358,669号明細書に記載されている。ポリマー/不溶化剤系は、単層版に関して上述したものと同じであ

50

ることが可能である。

b) 上層は、それ自体は水性アルカリ現像剤中に可溶性／分散性であるがしかし、水性アルカリ現像剤によって可溶性／分散性／浸透可能ではないように（例えば「不溶化剤」と化学的に結合することによって）化学的に改質されているノボラックのようなポリマーを含む。このような官能化樹脂（例えば官能化ノボラック）は、例えば米国特許出願公開第2002/0,150,833号、米国特許第6,320,018号、同第6,537,735号の各明細書に記載されている。

【0187】

上層は、通常の現像条件で水性アルカリ現像剤中に可溶性／分散性ではないポリマーを含むこともできる（すなわち上層は少なくとも2分間にわたる現像剤の攻撃に抵抗することができる）。

【0188】

IR線によって弱化された上層内部の何らかの相互作用があるか、或いは、露光された領域内の現像剤によって、可溶性下層と一緒に、最初是不溶性／浸透不能である上層を除去するのを可能にするIR線（及びこれにより形成された熱）に当てることにより、上層内、又は第1層と上層との間の界面内に、微小クラック及び／又は気泡が形成されることが想定される。

【0189】

上述のタイプ(a)の上層のためには、フェノールOH基、すなわちフェノール樹脂を有するポリマー及びコポリマーが使用されるのが好ましい。好適なフェノール樹脂は、ノボラック、レゾール、例えばフェノール側鎖を有するアクリル樹脂、及びポリビニルフェノール樹脂を含み、この場合ノボラックが特に好ましい。

【0190】

本発明に適したノボラック樹脂は、好適なフェノール、例えばフェノール自体、C-アルキル置換型フェノール（クレゾール、キシレノール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール及びノニルフェノールを含む）、及びジフェノール（例えばビスフェノールA）と、好適なアルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、及びフルフルアルデヒドとの縮合生成物である。触媒のタイプ、及び反応物質のモル比は分子構造、ひいては樹脂の物理的特性を決定する。「ノボラック」として知られ、そして熱可塑性を有するフェノール樹脂を生成するために、約0.5 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは0.5 : 1 ~ 0.8 : 1のアルデヒド／フェノール比、及び酸触媒が使用される。しかしながら、本出願において使用される「ノボラック樹脂」という用語は、より高いアルデヒド／フェノール比で、またアルカリ触媒の存在において得られる「レゾール」として知られるフェノール樹脂も含むものとする。

【0191】

上記タイプ(a)の上層内の不溶化剤の量は、ノボラックの水性アルカリ現像剤溶解度を低減する限り、特に制限されない。しかし、溶解度低減は、水性アルカリ現像剤が使用されると、塗膜の加熱領域が非加熱領域よりもかなり速く除去されるような程度に行われなければならない。

【0192】

不溶化剤は好ましくは、乾燥層重量を基準として、少なくとも0.1重量%、より好ましくは少なくとも0.5重量%、特に好ましくは少なくとも2重量%、そして具体的に好ましくは少なくとも5重量%の量で存在する。好ましくは40重量%以下、より好ましくは25重量%以下が使用される。

【0193】

タイプ(b)の上層に有用なポリマーは、例えば、上記式(XII)のもののような官能化ノボラック、及び米国特許第6,537,735号明細書に記載されているような官能化フェノール樹脂（例えばトシル化ノボラック）である。また、見出し「単層版」の下の箇所も参照されたい。改質アルキルフェノール樹脂（例えば商品名SP 1077及びHPJ 302でSchenectadyから商業的に入手可能であるもの）、並びにキシレノール及びクレゾール

10

20

30

40

50

を基剤とするノボラック（例えば商品名SPN-572でAZ-Electronicsから商業的に入手可能であるもの）も、タイプ（b）の上層にとって有用である。

【0194】

任意選択の成分

要素がUV/VIS感光性であるかIR感光性であるかとは無関係に、輻射線感光性塗膜は、必須成分に加えて、下記任意選択の成分のうちの1種又は2種以上を含むことができる。塗膜がいくつかの層から成る場合、任意選択の成分は、層のうちの1つ、いくつか、又は全てに存在することができる。コントラストを高めるために、可視スペクトル範囲において高吸収率を有する色素又は顔料が存在することができる（「コントラスト色素及び顔料」）。特に好適な色素及び顔料は、塗布のために使用される溶剤又は溶剤混合物中によく溶けるか又は顔料の分散形態中に容易に導入される色素及び顔料である。好適なコントラスト色素はとりわけ、ローダミン色素、トリアリールメタン色素、例えばビクトリア・ブルーR及びビクトリア・ブルーBO、クリスタル・バイオレット及びメチル・バイオレット、アントラキノン顔料、アゾ顔料、及びフタロシアニン色素及び/又は顔料を含む。着色剤は好ましくは、乾燥層重量を基準として、0～15重量%、より好ましくは0.5～10重量%、特に好ましくは1.5～7重量%の量で存在する。

10

【0195】

さらに、層は界面活性剤（例えばアニオン性、カチオン性、両性、又は非イオン性テンスド及びこれらの混合物）を含む。好適な例は、フッ素含有ポリマー、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド基を有するポリマー、ソルビトール-トリ-ステアレート及びアルキル-ジ-（アミノエチル）-グリシンを含む。これらは好ましくは、乾燥層重量を基準として、0～10重量%、特に好ましくは0.2～5重量%の量で存在する。

20

【0196】

層はさらに、プリントアウト色素、例えばクリスタル・バイオレット・ラクトン又はフォトクロミック色素（例えばスピロピラン他）を含むこともできる。これらは好ましくは、乾燥層重量を基準として、0～15重量%、特に好ましくは0.5～5重量%の量で存在する。

【0197】

また、流動性向上剤、例えばポリ（グリコール）エーテル改質型シロキサンが層内に存在することができる、これらは好ましくは、乾燥層重量を基準として、0～1重量%の量で存在する。

30

【0198】

層はさらに、抗酸化剤、例えばメルカプト化合物（2-メルカプト-ベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、及び3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール）、及びトリフェニルホスフェートを含むことができる。これらは好ましくは、乾燥層重量を基準として、0～15重量%、特に好ましくは0.5～5重量%の量で使用される。

【0199】

上塗り層

貯蔵中、露光中、及び具体的には露光と更なる処理との間の時間中、大気中の酸素から塗膜を保護するために、光重合性塗膜上に上塗り層を適用することができる。その時間中、上塗り層は、層の裂断なしに安全な取り扱い（製造、包装、輸送、露光など）が保証されるのに十分な、感光性基板に対する付着力を示さなければならない。酸素バリア層としてその機能に加えて、上塗り層はまた、指紋、及び引掻き傷のような機械的損傷から光重合性塗膜を保護する。

40

【0200】

数多くの水溶性ポリマーが、このような上塗り層に適しているものとして文献中に記載されている。好適な例は、ポリビニルアルコール、ビニルエーテル単位とビニルアセタール単位とを含有することもできる部分鹸化ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、及びビニルアセテート及びビニルエーテルとのそのコポリマー、ヒドロキシアルキルセ

50

ルロース、ゼラチン、ポリアクリル酸、アラビアゴム、ポリアクリルアミド、デキストリン、シクロデキストリン、アルキルビニルエーテルと無水マレイン酸とのコポリマーであり、また、分子量 5,000 超のエチレンオキシドの水溶性高分子ポリマーが特に好適である。ポリビニルアルコールが好ましい上塗り層ポリマーである。国際公開第 99/06890 号パンフレットに記載されているような、ポリ(1-ビニルイミダゾール)又は 1-ビニル-イミダゾールと少なくとも 1 種の更なるモノマーとのコポリマーと組み合わせられたポリビニルアルコールを使用することもできる。

【0201】

ポリビニルアルコールは、接着剤としてポリビニルピロリドンと組み合わせて使用することもできる。

【0202】

上塗り層は、米国特許第 3,458,311 号、同第 4,072,527 号、同第 4,072,528 号、欧州特許出願公開第 275,147 号、同第 403,096 号、同第 354,475 号、同第 465,034 号、及び同第 352,630 号の各明細書にも記載されている。

【0203】

好ましい態様の場合、上塗り層は、ポリビニルアルコール、又はポリ(1-ビニルイミダゾール)と組み合わせられたポリビニルアルコール(又はそのコポリマー)を含む。

【0204】

好適なポリビニルアルコールは、低廉な価格で商業的に入手可能である。これらは通常アセテート基の残留含量を 0.1 ~ 30 重量%の範囲で有している。特に好ましいのは、残留アセテート含量 1.5 ~ 22 重量%を有するポリビニルアセテートから得られるポリビニルアルコールである。使用されるポリビニルアセテートの分子量によって、上塗り層の付着力及び水溶性を制御することができる。分子量が低いほど、水溶液による上塗り層の除去を促進する。

【0205】

水溶性上塗り層は、当業者に知られている表面塗布法、例えばドクターブレード塗布、ローラ塗布、スロット塗布、カーテン塗布、噴霧塗布、又は浸漬塗布の方法によって適用することができる。0.05 ~ 10 g/m²、より好ましくは 0.2 ~ 3 g/m²、最も好ましくは 0.3 ~ 1 g/m²の乾燥層重量が好適である。

【0206】

多くの場合、水溶性上塗り層を水溶液で適用することが好ましい。環境及び人体に対するその有害な影響は最小限である。

【0207】

しかしいくつかの用途の場合、有機溶剤を使用することが好ましいこともある。いくつかの基板において、水性塗布用溶液に 0.5 ~ 60 重量%の有機溶剤を添加すると、付着力が改善される。上塗りされるべき表面を僅かに溶媒和することにより、本発明による上塗り層のポリマーの付着効果はさらに高められる。溶剤に対するこのような添加剤は例えばアルコール又はケトンであってよい。

【0208】

塗布されるべき表面の均一且つ迅速な湿潤のために、塗布用溶液にアニオン性、カチオン性、非イオン性湿潤剤が添加されてよい。上塗り層はさらに、安定剤、保存剤、染色剤、泡沫分離剤、及びレオロジー添加剤を含むこともできる。

【0209】

像様露光

光重合性塗膜内に使用される吸収剤成分が UV/VIS 線を吸収する場合、前駆体は、波長 250 ~ 750 nm の UV/VIS 線で、当業者に知られた形式で像様露光される。これを目的として、一般的なランプ、例えば炭素アーク・ランプ、水銀ランプ、キセノンランプ及び金属ハロゲン化物ランプ、又はレーザー又はレーザーダイオードを使用することができる。約 405 nm (例えば 405 ± 10 nm) の範囲の UV 線を放射する UV レ

10

20

30

40

50

ーザーダイオード、可視範囲(488nm又は514nm)で発光するアルゴンイオン・レーザー、及びほぼ532nmで発光する周波数二重化fd:Nd:YAGレーザーが、輻射線源として特に重要である。レーザー線は、コンピュータを介してデジタル制御することができ、すなわち、レーザー線は、コンピュータ内に記憶されたデジタル化情報を介して版の像様露光を行うことができるように、オン又はオフすることができ、こうしていわゆるコンピュータ・トゥ・プレート(ctp)印刷版を得ることができる。

【0210】

増感剤がIR線を吸収する場合、すなわち、波長750超~1,200nmの輻射線を区別的に吸収し、そして好ましくは、吸収スペクトルのこの範囲内で吸収極大値を示す場合、像様露光はIR線源によって実施することができる。好適な輻射線源は、例えば750~1,200nmで発光する半導体レーザー又はレーザーダイオード、例えばNd:YAGレーザー(1,064nm)、790~990nmで発光するレーザーダイオード、及びTi:サファイヤ・レーザーである。レーザー線は、コンピュータを介してデジタル制御することができ、すなわち、レーザー線は、コンピュータ内に記憶されたデジタル化情報を介して版の像様露光を行うことができるように、オン又はオフすることができ、こうしていわゆるコンピュータ・トゥ・プレート(ctp)印刷版を得ることができる。当業者に知られたIRレーザーを備えたいかなるイメージセッターをも使用することができる。

10

【0211】

像様露光された前駆体は、露光された塗膜領域と、露光されていない塗膜領域とを含む。

20

【0212】

露光された前駆体の処理

露光後には、非画像領域内の塗膜を除去し、これにより前記領域内の基板を露出させるために、前駆体を現像剤で処理する。前駆体がポジ型である場合、非画像領域は露光された領域に相当するのに対して、ネガ型前駆体の場合、非画像領域は非露光領域に相当する。1つの態様によれば、露光と、現像剤による処理との間に予熱工程が実施される。

【0213】

前駆体が、輻射線感光性塗膜を保護する上塗り層を含む場合、上塗り層は、現像剤を適用する前に水による洗浄/すすぎによって除去することができる。1つの態様によれば、上塗り層は別個の工程では除去されず、本発明による現像剤で露光された前駆体を処理することにより、単独工程で、輻射線感光性塗膜の非画像領域と一緒に除去される。

30

【0214】

現像剤によって塗膜の非画像領域(及び任意選択的に上塗り層)を除去した後、処理された前駆体を乾燥させることができる。

【0215】

1つの態様によれば、本発明による現像剤で露光された前駆体を処理する結果、(1)露光された領域内及び非露光領域内の上塗り層が除去され(上塗り層が存在する場合、又は現像剤による処理の前に除去されなかった場合)、(2)輻射線感光性塗膜の非画像領域が除去され、そして(3)1つの単独工程で保護ガミングが提供される。

40

【0216】

別の態様によれば、現像剤で非画像塗膜領域(及び任意選択的に上塗り層)を除去した後、処理された前駆体を水ですすぐことができる。

【0217】

別の態様によれば、現像剤で非画像塗膜領域(及び任意選択的に上塗り層)を除去し、そして前駆体を水ですすいだ後、親水性仕上げガムの適用が可能である。

【0218】

典型的には、現像剤液を含有する塗布器で画像形成性層を擦るか又は拭うことにより、露光された前駆体を現像剤と接触させる。或いは、露光された前駆体を現像剤でブラッシングしてもよく、又は現像剤を噴霧により前駆体に適用してもよい。露光された前駆体を

50

現像剤浴内に浸すことにより、現像剤による処理を実施することもできる。1つの態様によれば、処理は、商業的に入手可能な処理装置、例えば、唯1つの現像剤用浴及び乾燥区分を含むTDP 60 (Horsell) 内で実施することができる。加えて、この処理装置内に導電率測定ユニットを組み込むことができる。

【0219】

別の態様によれば、浸漬タイプの現像浴と、水でよるすすぎ区分と、ガミング区分と、乾燥区分とを備えたコンベンショナルな処理装置を使用することができる。加えて、現像剤の現像剤活性を制御するために、処理装置内に導電率測定ユニットを組み込みこともできる。

【0220】

露光された前駆体は典型的には、約5秒～約60秒の時間にわたって18～約28の温度の現像剤で処理される。

【0221】

或る程度の数の露光された前駆体を処理した後、現像剤浴の現像活性（例えば滴定又は導電率測定により測定する）は所定のレベルを下回る。そのときは、浴に新鮮な現像剤を追加する（「トップアップ(top-up)」プロセスとも呼ばれる）。現像剤の容積及びその活性/導電率値の両方を一定に保つために、処理される前駆体1m²当たり、通常約20mL～約200mL、典型的には約30～120mLの新鮮な現像剤が必要である。処理された平版印刷版は、除去されて下側の親水性基板表面を露出した画像形成性層領域と、除去されていない相補的な画像形成性層領域とを含む。除去されていない画像形成性層領域がインク受理性である。

【0222】

現像剤浴の活性を一定に保つために新鮮な現像剤を追加する代わりに、補充液を添加することができる。補充液は好適には、アルカリ試薬の濃度が、使用される新鮮な現像剤中のアルカリ試薬の濃度と比較して高いこと、また、他の成分の濃度が新鮮な現像剤中の濃度と同じであるかこれよりも高くてもよい点で、新鮮な現像剤とは異なる。

【0223】

前駆体を現像剤と接触させた後、前駆体上に残った過剰な前記現像剤が除去される（例えば絞りローラ；水などのような液体による前駆体の洗浄/すすぎによって）。後続の任意の乾燥工程後、処理された前駆体を印刷機に移す。印刷機上では、処理された前駆体を、湿し水溶液及び印刷インクと同時又は順次に（任意の順序。しかし好ましくは最初に湿し水溶液、そのあとにインク）接触させる。前駆体を湿し水溶液及びインクと接触させ、そのあとに紙と接触させることにより、現像剤を用いた処理によってまだ除去されていない不所望の塗膜（非画像領域内の輻射線感光性塗膜及び/又は上塗り層）の残りを除去する。

【0224】

現像剤

本発明の方法に使用される現像剤は、pH値>6の水溶液である。

【0225】

水

水道水、脱イオン水又は蒸留水を使用することができる。水の量は好ましくは、現像剤の総重量を基準として、45～98重量%、特に好ましくは50～95重量%、そして具体的に80～95重量%である。

【0226】

親水性ポリマー

本発明による現像剤中に使用される親水性ポリマーは、下記化合物：

(m1) ポリアルキレンオキシド鎖、及びラジカル重合性である少なくとも11つの構造単位のうち少なくとも1種の化合物、及び

(m2) (m1)のラジカル重合性構造単位と共重合可能であり、そしてさらにpK_s<5の少なくとも1つの官能基（該酸性官能基は遊離酸基として又は塩の形態を成して

10

20

30

40

50

存在することができる)を含む少なくとも1種のモノマーから誘導された構造単位を含む。

【0227】

親水性ポリマー中に存在する酸性官能基は、全て遊離酸の形態を成すことができ、或いは、前記基の全てが塩の形態を成すか、又は前記基の一部が遊離酸の形態を成し、そして残りの部分は塩の形態を成す。親水性ポリマーとの関連において酸性官能基が言及されるときには、この酸性官能基は、特に断りのない限り、遊離酸性基、これらの塩及び混合物を含むものとする。

【0228】

任意選択的に、ポリマーは、モノマー(m1)及び(m2)とは異なる少なくとも1種のコモノマー(m3)から誘導された構造単位を含むこともでき、このコモノマー(m3)は、少なくとも1つのラジカル重合性基を含有するがしかしポリアルキレンオキシド鎖も $pK_s < 5$ の酸性基も含まない。コモノマー(m3)によって、物理特性、例えばH₂O中の溶解度を調節することができる。

【0229】

化合物(m1)は、好ましくは、ポリエチレンオキシド鎖及び/又はポリプロピレンオキシド鎖を含み、本発明の枠内で、接頭辞「ポリ」はオリゴマーをも含む。

【0230】

化合物(m1)のラジカル重合性構造単位は好ましくは、アクリル酸及び/又はメタクリル酸から誘導される。「(メタ)アクリル酸」という用語は、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を含み、同様に同じことが「(メタ)アクリレート」にも当てはまる。

【0231】

構造単位(m1)の好適な例は：

ポリ(エチレングリコール)メタクリレート；

ポリ(エチレングリコール)アクリレート；

ポリ(プロピレングリコール)メタクリレート；

ポリ(プロピレングリコール)アクリレート；

アクリル酸又はメタクリル酸と、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマーとのモノエステル；

2, 4-トルエンジイソシアネート末端ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのブロックコポリマー、又は統計ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)コポリマーと、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート(例えばヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート)、又はアリルアルコールとの反応生成物；

イソシアナトアルキルアクリレート又はメタクリレート(具体的にはイソシアナトエチルアクリレート又はメタクリレート)と、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのブロックコポリマー、又は統計的ポリ(エチレングリコール-プロピレンオキシド)コポリマーとの単独反応物；

ポリ(アルキレングリコール)アクリレート及びメタクリレート(具体的にはポリ(エチレングリコール)アクリレート及びメタクリレート)のエステル又はエーテル誘導体を含む。

【0232】

化合物(m1)の好ましい例は：

ポリ(エチレングリコール)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)メタクリレート、ポリ(エチレングリコール)アクリレートのアルキルエーテル、ポリ(エチレングリコール)メタクリレートのアルキルエーテル、ポリ(プロピレングリコール)アクリレート、及びポリ(プロピレングリコール)メタクリレート、及びポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレートリン酸モノエステルを含み；特に好ましいのは、ポリ(エチレングリコール)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)メタクリレート、及びポリ(プロ

10

20

30

40

50

ピレングリコール)メタクリレートである。

【0233】

ラジカル重合性基に加えて、モノマー(m2)は、 $pK_s < 5$ の少なくとも1つの酸性官能基を含む。少なくとも1つの酸性官能基は好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、及びこれらの混合物から選択される。酸性官能基は遊離酸基として、又は塩の形態を成して存在することができる。

【0234】

モノマー(m2)の好適な例は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 $C_1 \sim C_6$ アルカノールで開環された無水マレイン酸、ビニル安息香酸、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、リン酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(具体的にはヒドロキシエチルメタクリレート及びヒドロキシエチルアクリレート)又はアリルアルコールとのモノエステル、リン酸とエチレングリコール(メタ)アクリレート又はプロピレングリコール(メタ)アクリレートとのモノエステル、リン酸とポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレート又はポリ(プロピレングリコール)(メタ)アクリレートとのモノエステル、スルホプロピル(メタ)アクリロイルエチルジアルキルアンモニウムヒドロキシドを含む。

10

【0235】

特に好ましいモノマー(m2)は、(メタ)アクリル酸、ビニルホスホン酸、リン酸とヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又はポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレートとのモノエステル、及び(メタ)アクリロイルジメチル-(3-スルホプロピル)-アンモニウムヒドロキシドである。

20

【0236】

任意選択のラジカル重合性コモノマー(m3)は、単独重合時に疎水性又は親水性のホモポリマーをもたらすことができる。コモノマー(m3)の好適な例は、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、ビニルアセテート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(具体的にはヒドロキシエチルアクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレート)、アリルアルコール、及びN-ビニルイミダゾールを含む。コモノマー(m3)の混合物を使用し、コモノマーの一部が親水性ホモポリマーをもたらし、そしてコモノマーの一部が疎水性ホモポリマーをもたらすことも本発明の範囲に含まれる。

30

【0237】

化合物(m1)、(m2)及び任意選択の(m3)のモル比は、特に制限されない。好ましくは、(m1)から誘導される構造単位は、全ての構造単位を基準として、5~95重量%、特に好ましくは20~80重量%の親水性ポリマーを占める。

【0238】

好ましくは、(m2)から誘導された構造単位は、全ての構造単位を基準として、5~95重量%、特に好ましくは20~80重量%の親水性ポリマーを占める。

【0239】

好ましくは、(m3)から誘導された構造単位は、全ての構造単位を基準として、0~50重量%、特に好ましくは0~30重量%の親水性ポリマーを占める。

40

【0240】

1つの態様によれば、親水性ポリマーは水溶性である。

【0241】

親水性ポリマーの分子量は、アルキルメルカプト化合物のような連鎖移動剤の存在における重合のようによく知られたラジカル重合法によって調節することができる。さらに、J. Phys. Org. Chem. 8(1995)第306-315頁においてK. Matyaszewski他によって記載されているいわゆる「リビング・制御(living and controlled)」ラジカル重合は、分子量、多分散性、及び末端官能性の良好な制御を可能にする。

【0242】

化合物(m1)、モノマー(m2)、及び任意選択のコモノマー(m3)の共重合は好ましくは溶液中で行われる。これを目的として、有機溶剤又は溶剤混合物、水、又は水と

50

、水と混和可能な有機溶剤との混合物を使用することができる。好ましくは、出発成分（ $m1$ ）、（ $m2$ ）及び任意選択の（ $m3$ ）、及び生成物の両方がこの中に可溶性である。1つの態様によれば、無視し得る蒸気圧を有する溶剤（すなわち商業的に入手可能な浸透圧計によって蒸気圧を測定することはできない）、例えばイオン性液体が使用される（このような溶剤は、「グリーン・ソルベント」とも呼ばれる）。「グリーン・ソルベント」に関するより詳細な情報に関しては、「Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects」（Robin D. Rogers 及び Kenneth R. Seddon, ACS Symposium Series No. 856）及び「Ionic Liquids in Synthesis」（Peter Wasserscheid 及び Thomas Welton, Wiley-VCH 2003）を参照されたい。

【0243】

10

無視し得る蒸気圧を有する溶剤中、例えばイオン性液体中の重合によって調製されたポリマーは、測定可能な蒸気圧を有する溶剤中での同じモノマーの溶剤重合によって調製されたポリマーとは、特性が異なることが判っている。1つの態様によれば、イオン性液体中の重合によって調製された上記構造単位を有するポリマーが、親水性ポリマーとして使用される。本発明においてこのポリマーを使用するためには、ポリマーからイオン性液体を完全に除去することは必要でない。親水性ポリマーをイオン性液体なしで調製し、次いで、その結果生じたポリマーとイオン性液体とを混合することも可能である。イオン性液体中の重合によって調製されたコポリマーを使用する（又はコポリマーとイオン性液体と混合する）ことにより、非画像領域のより良好な親水性化、ひいてはトーニングに対する更なる改善がもたらされることが、本発明者によって見いだされている。

20

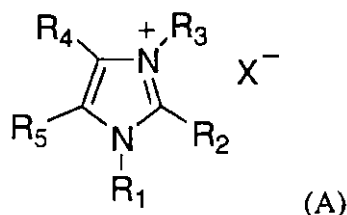
【0244】

例えば、以下のイオン性液体を重合のために使用することができる：

一般式（A）のイミダゾリウム塩

【0245】

【化33】



30

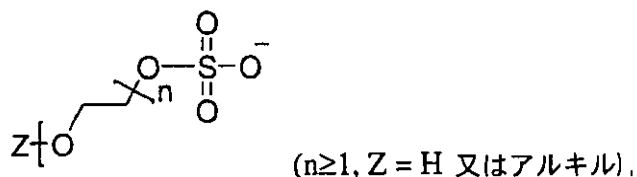
【0246】

（上記式中、 X^- は例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ジメチルホスフェート、トシレート、メチルスルフェート、及び

【0247】

【化34】

40



【0248】

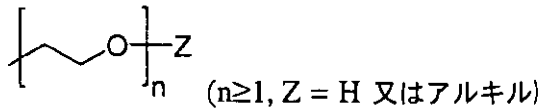
から選択され、

R_1 及び R_3 は例えばアルキル置換基、及び

50

【 0 2 4 9 】

【 化 3 5 】



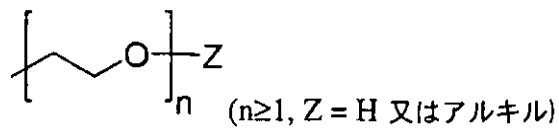
【 0 2 5 0 】

から選択され、そして

 R_2 、 R_4 及び R_5 は独立して、例えばアルキル置換基、

【 0 2 5 1 】

【 化 3 6 】



10

20

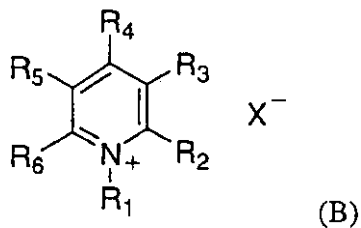
【 0 2 5 2 】

及びHから選択される)

一般式(B)のピリジニウム塩

【 0 2 5 3 】

【 化 3 7 】



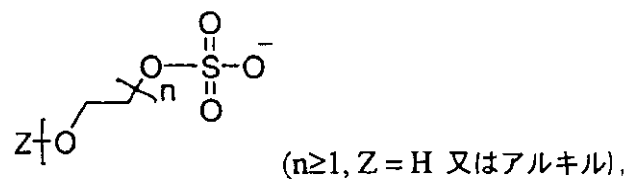
30

【 0 2 5 4 】

(上記式中、 X^- は例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ジメチルホスフェート、トシレート、アルキルスルフェート、及び

【 0 2 5 5 】

【 化 3 8 】



40

【 0 2 5 6 】

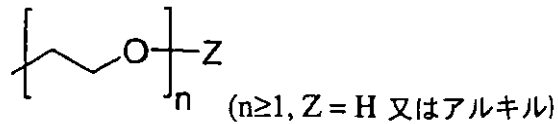
から選択され、

 R_1 は例えばアルキル置換基、及び

50

【 0 2 5 7 】

【 化 3 9 】



【 0 2 5 8 】

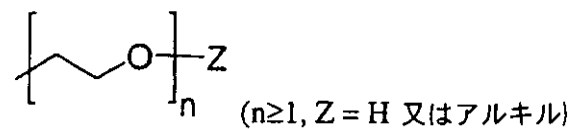
10

から選択され、そして

 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は独立して、例えばアルキル置換基、

【 0 2 5 9 】

【 化 4 0 】



20

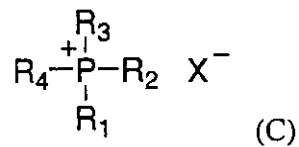
【 0 2 6 0 】

及びHから選択される)

一般式(C)のホスホニウム塩

【 0 2 6 1 】

【 化 4 1 】



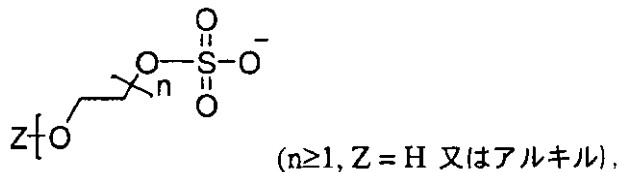
30

【 0 2 6 2 】

(上記式中、 X^- は例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ジメチルホスフェート、トシレート、メチルスルフェート、及び

【 0 2 6 3 】

【 化 4 2 】



40

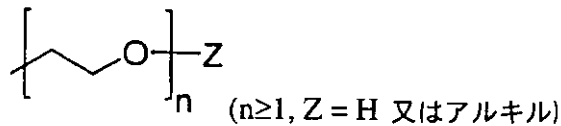
【 0 2 6 4 】

から選択され、

 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立して、例えばアルキル置換基、及び

【 0 2 6 5 】

【化 4 3】



【 0 2 6 6 】

から選択される)、及び

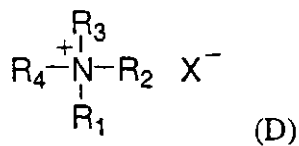
10

【 0 2 6 7 】

一般式 (D) のアンモニウム塩

【 0 2 6 8 】

【化 4 4】



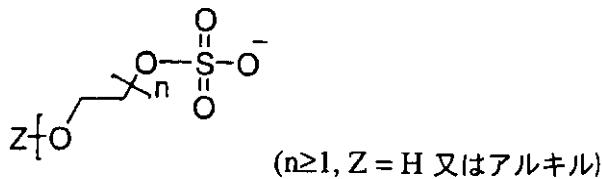
20

【 0 2 6 9 】

(上記式中、 X^- は例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ジメチルホスフェート、トシレート、メチルスルフェート、及び

【 0 2 7 0 】

【化 4 5】



30

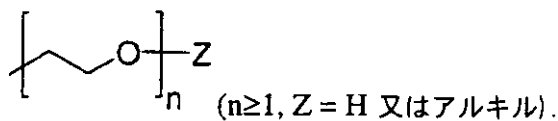
【 0 2 7 1 】

から選択され、

そして R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は独立して、例えばアルキル置換基、及び

【 0 2 7 2 】

【化 4 6】



40

【 0 2 7 3 】

から選択される)。

【 0 2 7 4 】

現像剤は好ましくは0.01～15重量%、より好ましくは0.1～5重量%、及び最も好ましくは0.3～3重量%の親水性ポリマーを含有する。

50

【0275】

アルカリ成分

本発明において使用される現像剤は、任意選択的に、アルカリ成分を含む。

【0276】

アルカリ成分は、アルカリケイ酸塩、アルカリ水酸化物、 Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 NR_4OH から選択され、各Rは独立して、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル基及び $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ヒドロキシアルキル基、及びこれらのうちの2種又は3種以上の混合物から選択される。

【0277】

アルカリ成分の量、又は混合物の場合にはアルカリ成分の総量は、現像剤のpH値が $> 6 \sim 14$ になるように、好ましくはpHが $7.5 \sim 13.5$ 、より好ましくは $10 \sim 13.5$ になるように選択される。

10

【0278】

本発明に使用される「アルカリケイ酸塩」という用語は、メタケイ酸塩及び水ガラスをも含む。ケイ酸ナトリウム及びケイ酸カリウムが好ましいケイ酸塩である。アルカリケイ酸塩が使用される場合、ケイ酸塩の量は好ましくは、現像剤を基準として少なくとも1重量% (SiO_2 としてケイ酸)である。

【0279】

アルカリ水酸化物のうち、 NaOH 及び KOH が特に好ましい。

【0280】

通常、アルカリメタケイ酸塩を使用することにより、更なるアルカリ添加物、例えばアルカリ水酸化物なしで、12を上回るpH値が容易に提供される。水ガラスが使用される場合、12を上回るpH値が所望される場合、アルカリ水酸化物が付加的に使用される。

20

【0281】

好ましい水酸化第四アンモニウム NR_4OH は、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化トリメチルエタノールアンモニウム、水酸化メチルトリエタノールアンモニウム、及びこれらの混合物を含み、特に好ましい水酸化アンモニウムは、水酸化テトラメチルアンモニウムである。

【0282】

好適なアミンは、第1級、第2級、及び第3級アミンである。例は、モノアルカノールアミン及びジアルカノールアミン、例えばモノエタノールアミン及びジエタノールアミンである。

30

【0283】

界面活性剤

本発明において使用される現像剤の更なる任意選択の成分は界面活性剤である。

【0284】

界面活性剤は、これが現像剤の他の成分と適合性があり、また $\text{pH} > 7$ の水性アルカリ溶液中に可溶性である限り、具体的に制限されることはない。界面活性剤は、カチオン性、アニオン性、両性、又は非イオン性界面活性剤であってよい。

【0285】

アニオン性界面活性剤の例は、ヒドロキシアルカンサルホネート、アルキルサルホネート、ジアルキルサルホスクシネート、直鎖状アルキルベンゼンサルホネート、分枝状アルキルベンゼンサルホネート、アルキルナフタレンサルホネート、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルサルホネート、ポリオキシエチレンアルキルサルホフェニルエーテルの塩、ナトリウムN-メチル-N-オレイルタウレート、モノアミドジナトリウムN-アルキルサルホスクシネート、石油サルホネート、硫酸化ひまし油、硫酸化タロー油、脂肪族アルキルエステルの硫酸エステルの塩、アルキル硫酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル、脂肪族モノグリセリドの硫酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステルの塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルの硫酸エステルの塩、アルキルリン酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステルの塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニル

40

50

エーテルのリン酸エステル塩、無水スチレンマレイン酸コポリマーの部分鹼化化合物、オレフィン-無水マレイン酸コポリマーの部分鹼化化合物、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、ナトリウムドデシルフェノキシベンゼンジスルホネート、アルキル化ナフタレンスルホネートのナトリウム塩、ジナトリウムメチレン-ジナフタレン-ジスルホネート、ナトリウムドデシル-ベンゼンスルホネート、(ジ)スルホン化アルキルジフェニルオキシド、アンモニウム又はカリウムペルフルオロアルキルスルホネート、及びナトリウムジオクチル-スルホスクシネートを含む。

【0286】

これらのアニオン性界面活性剤の中で特に好ましいのは、アルキルナフタレンスルホネート、ジスルホン化アルキルジフェニルオキシド、及びアルキルスルホネートである。

10

【0287】

非イオン性界面活性剤の好適な例は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-2-ナフチルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、グリセリン脂肪酸の部分エステル、ソルビタン脂肪酸の部分エステル、ペンタエリトリール脂肪酸の部分エステル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、スクロース脂肪酸の部分エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸の部分エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸の部分エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸の部分エステル、ポリオキシエチレン化ひまし油、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸の部分エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、及びトリアルキルアミノオキシドを含む。これらの非イオン性界面活性剤の中で特に好ましいのは、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、及びポリオキシエチレン-2-ナフチルエーテルである。

20

【0288】

さらに、フッ素系及びケイ素系のアニオン性及び非イオン性界面活性剤を同様に使用することもできる。

【0289】

両性界面活性剤は例えばN-アルキルアミノ酸トリエタノールアンモニウム塩、コカミドプロピルベタイン、コカミドアルキルグリシアネート、単鎖アルキルアミノカルボキシレートのナトリウム塩、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-カルボキシエチル脂肪酸アミドエチルアミンナトリウム塩、及びカルボン酸アミドエーテルプロピオネートであり、好ましくはコカミドプロピルベタインである。

30

【0290】

カチオン性界面活性剤の例は、塩化テトラブチルアンモニウム及び塩化テトラメチルアンモニウムのような塩化テトラアルキルアンモニウム、及びブリーブロキシル化塩化第四アンモニウムである。

【0291】

非イオン性、アニオン性、及び両性界面活性剤、並びにこれらの混合物が好ましい。

40

【0292】

本発明において使用される現像剤が、界面活性剤及びアルカリ成分から選択された少なくとも1種の薬剤を含むことが好ましい。

【0293】

上記界面活性剤のうちの2種又は3種以上を組み合わせ使用することができる。界面活性剤の量(2種以上を使用する場合には界面活性剤の総量)は、具体的に制限されることはないが、しかし、現像剤の総量を基準として好ましくは0.01~20重量%、より好ましくは2~8重量%である。

【0294】

水溶性皮膜形成親水性ポリマー

50

現像剤の１つの任意選択の成分は水溶性皮膜形成親水性ポリマーである。

【０２９５】

好適なポリマーの例は、アラビアゴム、プルラン、セルロース誘導体、例えばヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、又はメチルセルロース、（シクロ）デキストリンのような澱粉誘導体、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルピロリドン）、多糖のようなポリヒドロキシ化合物、アクリル酸のホモポリマー及びコポリマー、メタクリル酸又はアクリルアミド、ビニルメチルエーテルと無水マレイン酸とのコポリマー、ビニルアセテートと無水マレイン酸とのコポリマー、又はスチレンと無水マレイン酸とのコポリマーである。好ましいポリマーは、カルボン酸、スルホン酸又はホスホン酸基又はこれらの塩、例えば（メタ）アクリル酸、ビニルアセテート、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸及びアクリルアミドプロパンスルホン酸、ポリヒドロキシ化合物及び澱粉誘導体を含有するモノマーのホモポリマー又はコポリマーである。

10

【０２９６】

ポリヒドロキシ化合物及び澱粉誘導体が特に好ましい。澱粉誘導体は、水溶性、好ましくは冷水可溶性であるべきであり、そして澱粉加水分解生成物、例えばデキストリン及びシクロデキストリン、澱粉エステル、例えばリン酸エステル及びカルバミン酸エステル、澱粉エーテル、例えばカチオン性澱粉エーテル及びヒドロキシプロピルエーテル、カルボキシメチル澱粉、及びアセチル化澱粉から選択され、上記誘導体の中では、デキストリン（ナトリウムテトラボレートを含みEmsland Staerke GmbHからハウ砂デキストリンとして入手可能なデキストリンを含む）が好ましい。

20

【０２９７】

澱粉誘導体のための出発生成物として使用される澱粉は、種々の起源を有することができ、これは例えばトウモロコシ、ジャガイモ、ライ麦、小麦、米、マニオカ、タピオカ、クリ又はドングリから得ることができ、トウモロコシ澱粉及びジャガイモ澱粉が好ましい。

【０２９８】

好適な水溶性ポリヒドロキシ化合物は、下記構造によって表すことができ、

【０２９９】

【化４７】

30



【０３００】

上記式中、 n は４～７であり；そして

（ i ） R^1 は水素、アリール、又は CH_2OH であり；そして R^2 は水素、炭素原子数１～４のアルキル基、 CH_2OR^3 （ R^3 は水素、又は炭素原子１～４のアルキル基である）、 $CH_2N(R^4R^5)$ （ R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、水素、又は炭素原子１～４のアルキル基である）、又は CO_2H であるか

40

或いは

（ ii ） R^1 及び R^2 が一緒に炭素 - 炭素単結合を形成する。

【０３０１】

１つのポリヒドロキシ化合物群において、 R^1 は水素、又は CH_2OH であり、そして R^2 は水素である。これらのポリヒドロキシ化合物の好ましい群において、 n は５又は６である。この群は糖アルコール、構造 $H(CHOH)_nH$ の化合物であり、これらの化合物は遊離アルデヒド又はケトン基を担持せず、また還元特性を示さない。糖アルコールは、天然源から得るか、又は還元糖の水素化によって調製されてよい。好ましい糖アルコールはマンニトール、ソルビトール、キシリトール、リビトール、及びアラビトールを含む。

50

他の糖アルコールは例えばタリトール、ズルシトール、及びアロズルシトールを含む。

【0302】

別のポリヒドロキシ化合物群において、 R^1 及び R^2 は一緒に炭素-炭素単結合を形成する。構造 $(CHOH)_n$ の炭素環式化合物(式中 n は4~7である)が含まれる。これらのポリヒドロキシ化合物の好ましい群において、 n は5又は6、より好ましくは6である。1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサヒドロキシシクロヘキサンの9種の立体異性体が考えられ、これらのうちのいくつかが天然発生型である。好ましいポリヒドロキシ化合物はメソイノシトール(シス-1, 2, 3, 5-トランス-4, 6-ヘキサヒドロキシシクロヘキサン)である。メソイノシトールはトウモロコシ浸漬液から単離することができる。

【0303】

別のポリヒドロキシ化合物群において、 R^1 は水素、アリール、又は CH_2OH であり、そして R^2 は炭素原子数1~4のアルキル基、 CH_2OR^3 (R^3 は炭素原子1~4のアルキル基である)、 $CH_2N(R^4R^5)$ (R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、H、又は炭素原子1~4のアルキル基である)、又は CO_2H である。

【0304】

別のポリヒドロキシ化合物群において、 R^1 は水素、又は CH_2OH であり、そして R^2 は CO_2H である。より好ましくは、 R^1 はHであり、そして n は4又は5である。この基は、構造 $H(CHOH)_nCO_2H$ のポリヒドロキシ化合物を含み、 n は4又は5である。概念的には、これらのポリヒドロキシ化合物は、対応するヘキソース又はペントース糖の酸化、すなわちヘキソース糖、例えばグルコース、ガラクトース、アロース、マンノースなどのアルデヒド基の酸化、又はペントース糖、例えばアラビノース、リボース、キシロースなどのアルデヒドの酸化によって生成することができる。

【0305】

特に好ましいポリヒドロキシ化合物は、ソルビトールのような上記糖アルコールである。

【0306】

皮膜形成ポリマーの量は具体的に制限されることはなく、好ましくは、現像剤の総重量を基準として1~30重量%であり、より好ましくは5~20重量%である。

【0307】

現像剤の更なる任意選択の成分

必須成分及び上記任意選択の成分の他に、本発明において使用される現像剤は、更なる添加剤、例えば有機溶剤、殺生物剤、錯化剤、緩衝物質、色素、消泡剤、着臭剤、防食剤、及びラジカル抑制剤を含有してよい。

【0308】

消泡剤：

好適な消泡剤は、例えば商業的に入手可能なSilicone Antifoam Emulsion SE57 (Wacker)、TRITON(登録商標) CF32 (Rohm & Haas)、AKYPO(登録商標) LF(エーテルカルボン酸Chem Y)、Agitan 190 (Muenzing Chemie)、TEGO(登録商標) Foamese 825(変性ポリシロキサン、TEGO Chemie Service GmbH、ドイツ国)を含む。シリコーン系消泡剤が好ましい。これらは水中に分散性又は可溶性である。現像剤中の消泡剤の量は、現像剤の重量を基準として、好ましくは0~1重量%であり、特に好ましくは0.01~0.5重量%である。1種の消泡剤、又は2種又は3種以上のものから成る混合物を使用することができる。

【0309】

緩衝剤：

緩衝物質は、例えばトリス(ヒドロキシメチル)-アミノメタン(TRIS)、リン酸水素塩、グリシン、3-(シクロヘキシルアミノ)-プロパンスルホン酸(CAPS)、炭酸水素塩、ホウ砂を含むホウ酸塩、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、3-(シクロヘキシルアミノ)-2-ヒドロキシ-1-プロパン-スルホン酸(CAPSO)、及び2-(N-シクロヘキシルアミノ)エタン-スルホン酸(CHES)を

10

20

30

40

50

含む。

【0310】

殺生物剤：

殺生物剤は、バクテリア、真菌及びノ又は酵母に対して効果であるべきである。好適な殺生物剤は、例えばN - メチロール - クロロアセトアミド、安息香酸、p - ヒドロキシ安息香酸エステル、フェノール又はその誘導体、ホルマリン、イミダゾール誘導体、イソチアゾリノン誘導体、例えば1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、ベンゾトリアゾール誘導体、アミジン、グアニジン誘導体、第四アンモニウム塩、ピリジン、キノリン誘導体、ジアジン、トリアゾール誘導体、オキサゾール及びオキサジン誘導体、及びこれらの混合物を含む。これらの量は具体的に制限されることはないが、溶液の総重量を基準として、好ましくは現像剤中0 ~ 10重量%、特に好ましくは0.1 ~ 1重量%を占める。1種の殺生物剤、又は2種又は3種以上のものから成る混合物を使用することができる。

10

【0311】

錯化剤：

好適な錯化剤の例は：アミノポリカルボン酸及びその塩、例えばエチレンジアミン四酢酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、ジエチレントリアミン五酢酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、トリエチレントトラアミン六酢酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、ニトリロ三酢酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - 四酢酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、及び1, 3 - ジアミノ - 2 - プロパノール - 四酢酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、及び有機ホスホン酸、ホスホノアルカントリカルボン酸又はその塩、例えば2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、ホスホノブタン - 2, 3, 4 - トリカルボン酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、ホスホノエタン - 2, 2, 2 - トリカルボン酸及びそのカリウム又はナトリウム塩、アミノトリス - (メチレン - ホスホン酸) 及びそのカリウム又はナトリウム塩、及びナトリウムグルコネートを含む。錯化剤は個別に、又は2種又は3種以上のものの組み合わせとして使用することができる。上記錯化剤の有機アミン塩を、そのカリウム又はナトリウム塩の代わりに使用することができる。錯化剤の量は、溶液の総重量を基準として、好ましくは現像剤中0 ~ 5重量%、特に好ましくは0.01 ~ 1重量%を占める。

20

30

【0312】

溶剤：

現像剤は、有機溶剤又は有機溶剤の混合物を含んでもよい。現像剤は単一相である。結果として、有機溶剤は、水と混和可能であるか、又は少なくとも相分離が発生しないように現像剤に添加される程度に現像剤中に可溶性でなければならない。下記溶剤及びこれらの溶剤の混合物が、現像剤中で使用するのに適している：フェノールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドとの反応生成物、例えばエチレングリコールフェニルエーテル；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と炭素原子数6以下の酸とのエステル、及び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と、炭素原子数6以下のアルキル基とのエーテル、例えば2 - エチルエタノール及び2 - ブトキシエタノール。単一の有機溶剤又は有機溶剤の混合物を使用することができる。有機溶剤は典型的には、現像剤の重量を基準として約0重量% ~ 約15重量%の濃度で、好ましくは現像剤の重量を基準として約3重量% ~ 約5重量%で現像剤中に存在する。

40

【0313】

スラッジ阻止剤：

米国特許第6, 383, 717号明細書及び同第6, 482, 578号明細書に詳細に記載されているように、前駆体の塗膜内のラジカル重合に基づいて画像が形成されるネガ型前駆体の場合、ラジカル重合性材料の増加により、スラッジが現像剤浴中に形成されるおそれがある。スラッジ形成は、現像剤中のフィルタ色素及びラジカル抑制剤から選択さ

50

れた少なくとも1種の材料の存在によって防止することができる。フィルタ色素は周囲の紫外線及び可視線を吸収し、そして配合された現像剤中に存在する輻射線感光性開始剤系によって吸収される量を低減する。ラジカル抑制剤は、配合された現像剤中のモノマーのラジカル重合を抑制する。

【0314】

フィルタ色素の吸収は、輻射線感光性開始剤系の吸収に適合され、さらに、フィルタ色素は、現像剤中に安定であるべきであり、そして現像剤の成分、又は輻射線感光性層とのいかなる化学反応又は相互反応も被るべきではない。

【0315】

日光又は同様な条件下で安定化効果をもたらすために必要となるフィルタ色素の濃度は、多くのファクターに依存することになるが、フィルタ色素の濃度は好ましくは、現像剤の重量を基準として約0～2重量%であり、より好ましくは現像剤の重量を基準として約0.4～2重量%である。

【0316】

約350nm～約650nmのスペクトル領域内の輻射線を吸収するのに十分なフィルタ色素を現像剤中に溶解させることができるように、フィルタ色素は現像剤中に十分に可溶性でなければならない。1つ又は2つ以上のスルホン酸基で置換された色素は、典型的には現像剤中の十分な溶解度を有することになる。好ましい色素は、スルホン酸基で置換された、黄色を帯びた色素、黄、オレンジ及び赤の色素を含む。特に好ましいのは、スルホン化アゾ色素である。好ましい色素は、例えばメタニル・イエロー(C.I. 13065)及び同様の水溶性アゾ色素、例えばメチルオレンジ(C.I. 13025)、トロペオリンO(C.I. 14270)、トロペオリンOO(C.I. 13080)、タルトラジン(C.I. 19140); オキシノール・イエローK(Riedel-de-Haen); アシッドイエロー・タイプの色素、例えばC.I. 13900、C.I. 14170、C.I. 18835、C.I. 18965、C.I. 18890、C.I. 18900、C.I. 18950(極性イエロー)、C.I. 22910、及びC.I. 25135; 及びアシッドレッド・タイプの色素、例えばC.I. 14710、C.I. 14900、C.I. 17045、C.I. 18050、C.I. 18070、C.I. 22890を含む。その他の好適な色素が当業者には容易に明らかである。単一のフィルタ色素又はフィルタ色素の混合物を使用することができる。

【0317】

ポリマー安定剤又はラジカル・トラップとしても知られている好適なラジカル抑制剤は、モノマー及びポリマーの安定化の技術分野では良く知られている。

【0318】

モノマーの重合を開始しない生成物を形成するためにラジカルと反応することができ、現像剤中の所要の溶解度及び安定性を有し、及び現像剤又は印刷版の特性に不都合な影響を及ぼすことのないいずれの材料も場合によっては使用することができる。これらは、例えば：キノン又はヒドロキノン部分を含有する化合物、特にベンゾキノン及び置換型ベンゾキノン、及びヒドロキノン及び置換型ヒドロキノン、例えばヒドロキノンモノメチルエーテル(4-メトキシフェノール)、t-ブチルヒドロキノン(4-t-ブチルフェノール、TBHQ)、及びt-ブチルヒドロキシアニソール(BHA); レコルシノール、ピロガロール、リン酸エステル; 及びヒンダードフェノール及びビスフェノール、例えば2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)、及び2,6-ジ-t-ブチル-4-メトキシフェノール、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール; 安定なラジカル、例えばジ-t-ブチルニトロキシド及び2,2,6,6-テトラメチル-4-ピリドンニトロキシド; ニトロ置換型芳香族化合物; アミノフェノール; フェノチアジン; 及び第二級ジアリールアミン、例えば置換型ジフェニルアミン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、及びN-フェニル-ナフチルアミンを含む。好ましいラジカル抑制剤は、キノン、ヒドロキノン、ヒドロキノンのエーテル、及びヒンダードフェノールである。より好ましくは、ヒドロキノンのエーテル、特にヒドロキノンのエーテル、及びヒンダ

ードフェノールである。好ましい化合物は、ヒドロキノンモノメチルエーテル（４－メトキシフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、及び２，４，６－トリ－ｔ－ブチルフェノールである。単一のラジカル抑制剤又はラジカル抑制剤の混合物を使用することができる。ラジカル抑制剤又はラジカル抑制剤の混合物は典型的には、現像剤の重量を基準として約０重量％～約３．０重量％の濃度で、好ましくは現像剤の重量を基準として約０．５重量％～約１．５重量％で現像剤中に存在する。

【０３１９】

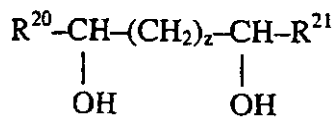
防食剤：

防食剤の例は、ホスホン酸及びこれらの塩、例えばヒドロキシエチルホスホン酸及びその塩、アミノトリメチレンホスホン酸及びその塩、及びジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸及びその塩；リン酸塩、例えばリン酸三ナトリウム；ホウ酸塩、例えばホウ砂；並びにグリセロール、及び式

10

【０３２０】

【化４８】



20

【０３２１】

（上記式中、 z は０，１又は２であり、そして R^{20} 及び R^{21} は独立して水素又は C_1 － C_3 アルキルである）

を有するグリコールである。

【０３２２】

防食剤又はこのような防食剤の混合物は典型的に、現像剤の重量を基準として約０重量％～１０．０重量％の濃度で、好ましくは０．１～５重量％、グリセロール又はグリコールの場合には５～１０重量％で現像剤中に存在する。

【０３２３】

更なる添加剤：

30

所望の場合、現像剤中には着臭剤及び色素が存在することが可能である。これらの色素は、現像剤及び補充液のような異なる処理用化学薬品が同時に使用されるときに混同が生じるのを防止するために添加される。使用することができる色素のクラスの例は、アゾ色素、トリアリールメタン色素、又はフタロシアニンである。現像剤中の色素の濃度は、典型的には０．０００５～０．５重量％である。

【０３２４】

現像剤中の他の成分の不快感な臭気を補償するために着臭剤が使用される。着臭剤の典型的な濃度は、０．００１～１重量％である。

【実施例】

【０３２５】

40

下記例において本発明をより詳細に説明するが、これらの例は本発明を限定するものではない。

【０３２６】

下記の略語を使用する：

Desmodur（登録商標）N100

三官能性イソシアネート（ヘキサメチレンジイソシネートのピウレット）、Bayerから入手可能、

Basonyl Violet 610

Bayerのトリアリールメタン色素、

H E A

（２－ヒドロキシエチル）アクリレート、

H E M A

（２－ヒドロキシエチル）メタクリレート、

H E P i

２－（２－ヒドロキシエチル）－ピペリジン、

50

H M D I

Joncryl 683

62 mg KOH / g、

【0327】

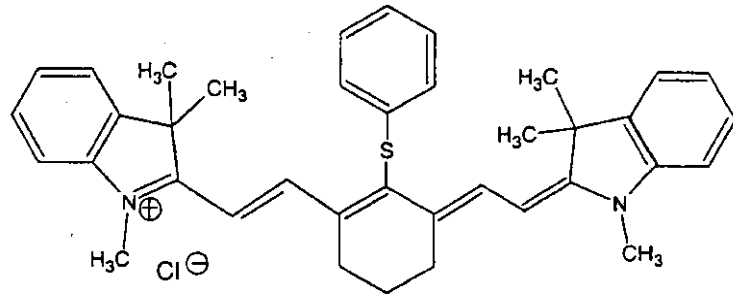
【化49】

ヘキサメチレンジイソシアネート、

SC Johnson & Son Inc. USAのアクリル樹脂、酸価 = 1

IR dye 66e

IR吸収シアニン色素、FEW Chemicals GmbHから入手可能



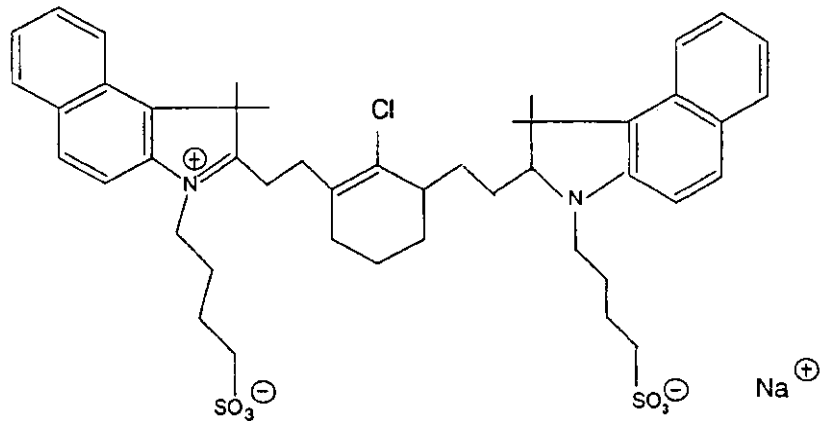
10

【0328】

【化50】

20

IR dye S0306



30

IR吸収シアニン色素、FEW Chemicals GmbHから入手可能

【0329】

Kayamer PM-2

1モルのリン酸と1.5モルのヒドロキシエチルメタク

リレートとのエステル、Nippon Kayakuから入手可能、

NEKAL (登録商標) ペースト

アニオン性界面活性剤 (アルキルナフタレンスルホン酸、ナトリウム塩)、BASFから入手可能、

NK Ester BPE 500

エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (ほぼ10エチレンオキシド単位)、Shin Nakamura Ltd.から入手可能、

NK Ester BPE 200

エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート (ほぼ4エチレンオキシド単位)、Shin Nakamura Ltd.から入手可能、

PETA

ペンタエリトリートリアクリレート、

【0330】

40

50

PC1199	非イオン性界面活性剤（エトキシ化 / プロポキシ化 $C_{10} - C_{12}$ アルコール）、Polygon Chemie AGから入手可能、	
Renolblue B2G-HW（登録商標）	ポリビニルブチラル中に分散された銅フタロシアニン顔料、Clariantから入手可能、	
Hydropalat 3204	分散剤：部分中和アセトホスホネートアミン塩；Henkelから入手可能、	
REWOPOL（登録商標）NLS 28	アニオン性界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム）、REWOPOLから入手可能、	
【 0 3 3 1 】		
PETRO AA	スルホン酸メチルナフタレンナトリウム、Witcoから入手可能、	10
TEXAPON（登録商標）842	アニオン性界面活性剤（オクチル硫酸ナトリウム）、Henkelから入手可能、	
TEXAPON（登録商標）CPS	アニオン性界面活性剤（オクチル硫酸ナトリウム）、Henkelから入手可能、	
Amphotesid B5	両性界面活性剤（コカミドプロピルベタイン）、Zschimmer & Schwarz GmbHから入手可能、	
【 0 3 3 2 】		
Dowfax 2A1	アニオン性界面活性剤（ナトリウムドデシルジフェニルオキシドジスルホネート、45%）、Dow Chemicalsから入手可能、	20
Surfynol 465	非イオン性界面活性剤（エトキシ化 2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール）、Airproductsから入手可能、	
Dowfax 8390	アニオン性界面活性剤（ナトリウム n - ヘキサデシルジフェニルオキシドジスルホネート、35%）、Dow Chemicalsから入手可能、	
Mergal K7	保存剤（メチルクロロ - イソチアゾリノン）、Troyから入手可能、	
Sorbidex 200	99% D - ソルビトール、Ceresdaから入手可能、	
Newcol B 13	13 オキシエチレン単位を有するポリオキシエチレンナフチルエーテル、Nippon Nyukaraiから入手可能、	
Akypo LF2	アニオン性界面活性剤、Kao Chemicals/JPから入手可能、	30
Emdex 30 AN 45	冷水中に可溶性の、ジャガイモ澱粉由来のデキストリン、Emdexから入手可能、	
【 0 3 3 3 】		
msland Staerke GmbHから入手可能、		
Pluriol P600	ポリプロピレングリコール、 $M_w = 600$ 、	
Sequion 10 Na	ヒドロキシ - エタン - 1, 1 - ジホスホン酸のナトリウム塩、Polygon Chemie AGから入手可能、	
Sequion MS 84	カルボン酸ポリマー、Polygon Chemie AGから入手可能、	
Rewoteric AM-V	N - - ヒドロキシエチル - N - カルボキシメチル - 脂肪酸アミドエチルアミンのナトリウム塩、	
Dehyton AB 30	ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン（Cogrisから入手した40重量%水溶液（両性界面活性剤））、	40
Reworyl NXS 40	キシロールスルホン酸ナトリウム、REWOPOL Chemical Groupから入手可能、	
【 0 3 3 4 】		
Synperonic 304T	ポリプロピレン酸 / ポリエチレンオキシドブロック・コポリマーでアルコキシ化されたエチレンジアミン、ICI Surfactantsから入手可能、	
A A	アクリル酸、	
P E G M A	ポリ（エチレングリコール）メタクリレート、	
A A M	アクリルアミド、	
M A A	メタクリル酸、	50

M E D M S P A
ムヒドロキシド、
P R O - W
M E K
M B I M⁺ B F₄⁻

メタクリロイルエチルジメチルスルホプロピル - アンモニウ
n - プロパノールと水との 4 : 1 混合物、
メチルエチルケトン、
メチル - 3 - ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート

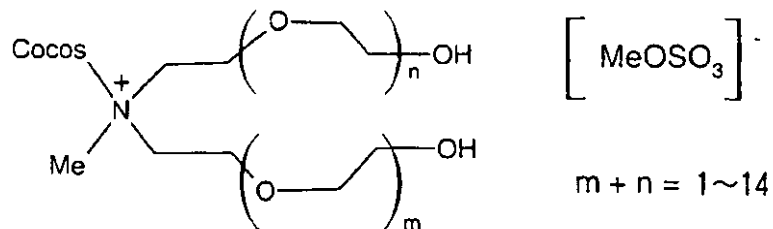
【 0 3 3 5 】

【 化 5 1 】

Ammoeng 100

イオン性液体、Solvent Innovations GmbHから入手

10



20

【 0 3 3 6 】

Electra Excel HRO 8 1 0 ~ 8 3 0 n m に対して増感されたポジ型平版印刷版、Kodak Polychrome Graphics GmbHから入手、
DITP Gold 8 1 0 ~ 8 3 0 n m に対して増感されたネガ型平版印刷版、Kodak Polychrome Graphics GmbHから入手、
Thermal News Gold 8 1 0 ~ 8 3 0 n m に対して増感されたネガ型平版印刷版、Kodak Polychrome Graphics GmbHから入手。

【 0 3 3 7 】

親水性ポリマー C o P o 1 ~ C o P o 4 の合成

30

表 1 の量のモノマーを用いて合成手順 S 1 及び S 2 に基づいて、親水性ポリマー C o P o 1 ~ C o P o 4 を合成した。

【 0 3 3 8 】

合成手順 S 1 (表 1 に従った親水性ポリマーの調製)

8 5 重量 % の P R O H - W を反応フラスコ内に用意し、窒素でパージし、そして 7 0 まで加熱した。窒素によるパージは、全反応時間を通して続けた。

【 0 3 3 9 】

モノマー 1、モノマー 2、モノマー 3、及び 0 . 6 モル % (モノマーを基準とする) の A I B N を M E K 中に溶解し、5 0 重量 % 溶液を生じさせた。溶液を滴下漏斗に移し、そして反応フラスコ内の P R O H - W に液滴状にゆっくりと添加した。溶液全体を添加した後、反応混合物を室温までゆっくりと冷やしておきながら、1 0 時間にわたって攪拌した。過剰の溶剤を真空中で除去した。好適な溶剤中に繰り返し溶解し沈殿させることにより、生成物を精製した。

40

【 0 3 4 0 】

最後に、生成物を 5 0 で 2 4 時間にわたって真空中で乾燥させた。その結果生じるコポリマーを、I R 分光分析、元素分析、及び N M R 分光分析によって試験した。

【 0 3 4 1 】

合成手順 S 2 (表 1 に従った親水性ポリマーの調製)

有機カチオン及びアニオン、モノマー 1、モノマー 2 及びモノマー 3 から成る 8 5 重量 % 溶剤 (イオン性液体) を反応フラスコ内に用意し、窒素でパージし、そして 7 0 まで

50

加熱した。窒素によるパージは、全反応時間を通して続けた。次いで 0.13 モル % (モノマーを基準とする) の AIBN を添加した。これを 2 時間のインターバルを置いて 2 回繰り返した。次いで攪拌を 10 時間にわたって続けた。沈殿したコポリマーを分離し、所望の場合にはアセトニトリルで洗浄し、次いで 50 で 24 時間にわたって真空中で乾燥させた。その結果生じるコポリマーを、IR 分光分析、元素分析、及び NMR 分光分析によって試験した。

【0342】

【表 1】

表 1 CoPo 1~CoPo 4の合成のためのモノマーの量

コポリマー	モノマー1 (量)	モノマー2 (量)	モノマー3 (量)	合成のために 使用される溶剤	合成の際に従う 合成プロセス
CoPo 1	AA (25g)	PEGMA (15g)	AAM (10g)	PRO-W/MEK	S1
CoPo 2	MAA (25g)	PEGMA (15g)	AAM (10g)	PRO-W/MEK	S1
CoPo 3	MEDMSPA (25g)	PEGMA (15g)	AAM (10g)	PRO-W/MEK	S1
CoPo 4	AA (25g)	PEGMA (15g)	AAM (10g)	MBIM ⁺ BF ₄ ⁻	S2
CoPo 5	AA (25g)	PEGMA (15g)	AAM (10g)	Amoeng 100	S2

10

20

【0343】

例 1 ~ 3 5 及び比較例 1 ~ 9

塩酸中で電気化学的グレイニングを施し、続いてリン酸ナトリウム及びグルコン酸ナトリウムを含有する水溶液ですすぎ、硫酸中で陽極酸化を施し、水ですすぎ、そして乾燥させることによって、平版印刷アルミニウム基板を形成した。酸化物重量は 2.5 g/m² であり、そして平均粗さは 0.6 μm であった。こうして得られた基板には、塗膜用溶液を濾過した後、表 2 (表 3 ~ 8 との組み合わせ) に相当する塗膜用組成物を塗布した。試料を 90 で 4 分間にわたって乾燥させた。

【0344】

得られた版 # 1 ~ # 5 に、ポリ(ビニルアルコール) (加水分解度 88% の、Air Products の Celvol 203) の水溶液による上塗りを施すことにより、90 で 4 分間にわたって乾燥させた後、表 2 に示された上塗り層の乾燥塗膜重量を有する印刷版前駆体を得た。

【0345】

30

【表 2】

表 2 例及び比較例のための版

版 番号	フォト ポリマー 層/版	感光性層の 塗膜重量	上塗り層の 塗膜重量	露光工程	予熱工程
#1	表3	1.7 g/m ²	2.5 g/m ²	405 nm (30 mW) 版 セッターADNROMEDA Lithotechから	90℃、2分間
#2	表4	1.7 g/m ²	2.0 g/m ²	Trendsetter 3244 Creoから (830 nm, 40-90 mJ/cm ²)	90℃、2分間
#3	表5	1.7 g/m ²	0.6 g/m ²	Trendsetter 3244 Creoから (830 nm, 40-90 mJ/cm ²)	-
#4	表6	1.5 g/m ²	3 g/m ²	405 nm (30 mW) 版 セッター ADNROMEDA Lithotechから	-
#5	表7	2.0 g/m ²	2.0 g/m ²	Gaドープ型Hg-ランプを 備えたTheimer 真空フレーム	90℃、2分間
#6	表8	0.6 g/m ²	上塗り層 なし	Trendsetter 3244 Creoから (830 nm, 300 mJ/cm ²)	-
#7	Electra Ex cel HRO	1.5 g/m ²	上塗り層 なし	Trendsetter 3244 Creoから (830 nm, 150 mJ/cm ²)	-
#8	DITP Gold	1.35 g/m ²	上塗り層 なし	Trendsetter 3244 Creoから (830 nm, 120 mJ/cm ²)	-
#9	ThermalNew s Gold	1.6 g/m ²	2.0 g/m ²	Trendsetter 3244 Creoから (830 nm, 70 mJ/cm ²)	90℃、2分間

【0346】

版 # 2、# 3、# 6、# 7、# 8、及び # 9 の 830 nm におけるレーザー露光
CreoのTrendsetter 3244 (830 nm) で版 # 2、# 3、# 6、# 7、# 8、及び # 9
に画像を形成するために、コピーの品質を評価するための種々異なる要素を含有するUGRA
/FOGRA Postscript Strip version 2.0 EPS (UGRAから入手可能) を使用した。

【0347】

830 nmで露光された版のフォトスピードを、異なるエネルギーで版を露光すること
により評価した。版 # 2 及び # 9 を、露光直後に2分間にわたって90℃まで加熱した。
現像された版の測定トーン値と比較した目標トーン値の最低偏差を有する最小エネルギー
が、版の露光エネルギーとして定義される。その結果を表10に示す。

【0348】

版 # 1 及び # 4 の 405 nm におけるレーザー露光

405 nmで発光するレーザーダイオード (P = 30 mW, cw) を備えたイメージセ

ッター（LithotechのAndromeda（登録商標）A750M）を用いて、印刷版#1及び#4に露光を施した。定義されたトーン値（目標トーン値を概ね得るために全てデータを線形化した）を有するUGRAグレイスケールV2.4を、上記版前駆体上に曝露した。版を、露光直後に2分間にわたって90℃まで加熱した。上に開示された版セッターを使用して、投光による全露光を伴うUGRA Offset試験スケール1982を使用して、版の感光性を測定した。このような版のフォトスピードは、現像された版のUGRAスケールの2つのグレイスケール・ステップを得るために必要となるエネルギーとして定義される。結果を表10に示す。

【0349】

Gaドーブ型Hgランプを備えた真空フレーム内の版#5の露光

UGRAオフセット試験スケール1982と接触した状態でGaドーブ型Hgランプを備えたThimer真空フレームによる露光を印刷版#5に施した。版を、露光直後に2分間にわたって90℃まで加熱した。版のフォトスピードは、現像された版のUGRAスケールの2つのグレイスケール・ステップを得るために必要となるエネルギーとして定義される。結果を表10に示す。

【0350】

版の現像

2つのスクラブ・ブラシローラを備えたTDP 60（Horsell）単一浴処理装置内で、表9に示された現像剤によって、版を現像した。現像温度は22℃であり、また現像剤浸漬時間は20秒であった。例1～14及び比較例1～4の版を、現像直後に、更なるすすぎ工程及びガミング工程を行うことなしに、乾燥させた。例15～30及び比較例5～9の版を、現像直後に水ですすぎ、これに続いて、Kodak 850S酸性ガムでガミング処理した。

【0351】

版の印刷

こうして調製された版を、研磨性インク（Sun Chemicalから入手可能なOffset S7184、10%炭酸カリウムを含有）を使用する枚葉紙オフセット印刷機内に装填した。画像なしの領域をトーニングに関して検査した。最大20,000部を形成したが、しかし特に断りのない限り、印刷運転はさらに続く場合もあった。

【0352】

下記試験を行った。

30

現像スピードの評価：

現像能力を評価するために、 $5 \times 30 \text{ cm}^2$ の未露光の版ストリップを、ガラス・ピーカー内に入れられた相応の現像剤中に浸し、これらのストリップを5秒毎に4cmずつ深く現像剤浴内に沈めた。その前に、版#1、#2、及び#5を90℃の炉内で2分間にわたって処理した。50秒後に、ストリップを現像剤から引き出し、水ですすぎ、そして最初のクリーン・ステップを得るための時間を、現像時間と見なした。結果を表10にまとめる。

【0353】

クリーンアップ

クリーンな画像が印刷される前に必要となるシートの数をカウントした。必要なシートが20枚未満である場合、その性能は申し分のないものと考えられた。結果を表10に示す。

40

【0354】

印刷機上のトーニング

画像のない部分を、印刷ジョブ完了後に、インクが着いているか着いていないかについて検査した。結果を表10に示す。

【0355】

【表 3】

表 3 405 nmに対して増感された版#1のフォトリソ層の組成

6.48 g	プロピレングリコールモノメチルエーテル中に溶解された、メチルメタクリレートとメタクリル酸とから形成されたコポリマー (酸価85を示す27.9 wt%溶液になる)
1.12 g	プロピレングリコールモノメチルエーテル中の分散体 (7.25 wt%の銅フタロシアニンと、39.9モル%のビニルアルコール基、1.2モル%のビニルアセテート基、アセトアルデヒドから誘導された15.4モル%のアセタール基、ブチルアルデヒドから誘導された36.1モル%のアセタール基、及び4-ホルミル安息香酸から誘導された7.4モル%のアセタール基を含有する7.25 wt%のポリビニルアセタール・バインダーとを含む)
0.08 g	Kayamer PM-2
10.98 g	HMDI + HEMA + HEPiの反応により形成されたオリゴマーの30wt%メチルエチルケトン溶液
0.6 g	NK Ester BPE 500
1.12 g	2-フェニル-4-(2-クロロフェニル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)-オキサゾール
0.273 g	2,2-ビス-(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-2'H-[1,2']ビイミダゾリル
0.497 g	メルカプト-3-トリアゾール
36 ml	プロピレングリコールモノメチルエーテル
24 ml	メタノール
29 ml	メチルエチルケトン

【 0 3 5 6 】

10

20

30

【表 4】

表 4 810...830 nmに対して増感された版#2のフォトポリマー層の組成

4.26 g	470重量部のスチレンと、336重量部のメチルメタクリレートと、193重量部のメタクリル酸との重合によって調製されたターポリマーの30%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液
1.26 g	Ioncryn 683
9 g	Desmodur N100と1モルのポリ(プロピレングリコール)メタクリレート及び2モルのグリセロールジメタクリレートとの反応により形成されたオリゴマーの30重量%メチルエチルケトン溶液
0.10 g	アニリノ二酢酸
0.30 g	2-(4-メトキシフェニル)-4,6-トリクロロメチル-1,3,5-トリアジン
1.5 g	顔料溶液 (MIKUNIシアン、20 wt%)
0.021 g	リン酸 (85 %)
0.09 g	IR dye 66e
0.33 g	5-(4-ビニルベンジル)チオ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール
30 ml	プロピレングリコールモノメチルエーテル
3 ml	アセトン

10

20

【0357】

【表 5】

表 5 810...830 nmに対して増感された版#3の非予熱フォトポリマー層の組成

2.92 g	20 mol%のメタクリル酸と80 mol%のアリルメタクリレートとの反応により調製されたコポリマー
3.93 g	Desmodur N100と1モルのポリ(プロピレングリコール)メタクリレート及び2モルのグリセロールジメタクリレートとの反応により形成されたオリゴマーの30重量%メチルエチルケトン溶液
1.18 g	NK Ester BPE-200
0.10 g	アニリノ二酢酸
0.15 g	2-(4-メトキシフェニル)-4,6-トリクロロメチル-1,3,5-トリアジン
1.5 g	顔料溶液 (MIKUNIシアン、20 wt%)
0.02 g	リン酸 (85 %)
0.09 g	IR dye 66e
0.12 g	5-(4-ビニルベンジル)チオ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール
0.18g	Kayamer PM-2
38 ml	プロピレングリコールモノメチルエーテル
4 ml	2-ブタノン

30

40

【0358】

【表 6】

表 6 405 nmに対して増感された版#4の非予熱フォトポリマー層の組成

1.62 g	酸価55を有する、アリルメタクリレートとメタクリル酸とから形成されたコポリマー
0.28 g	プロピレングリコールモノメチルエーテル中の分散体 (7.25 wt%の銅フタロシアニンと、39.9モル%のビニルアルコール基、1.2モル%のビニルアセテート基、アセトアルデヒドから誘導された15.4モル%のアセタール基、ブチルアルデヒドから誘導された36.1モル%のアセタール基、及び4-ホルミル安息香酸から誘導された7.4モル%のアセタール基を含有する7.25 wt%のポリビニルアセタール・バインダーとを含む)
0.02 g	Kayamer PM-2
0.2 g	ブチル-3-メチル-イミダゾリウムテトラフルオロボレート
2.745 g	ウレタンアクリレートの80%メチルエチルケトン溶液 (ウレタンアクリレートは、ヒドロキシエチルアクリレートを含むDesmodur N 100 (登録商標) (ドイツ国BAYERから入手可能) とペンタエリトリトールトリアクリレートとを反応させることにより調製; 全てのイソシアネート基がヒドロキシ基を含有するアクリレートと完全に反応させられたときの二重結含量: 0.5二重結合/100 g)
0.15 g	NK Ester PBE-500
1.1 g	2-フェニル-4-(2-クロロフェニル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)-オキサゾール
0.27 g	2,2-ビス-(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-2'H-[1,2']ピイミダゾリル
0.12 g	3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール
9 g	プロピレングリコールモノメチルエーテル
6 g	メタノール
7.25 g	ブタノン

10

20

30

【0359】

【表 7】

表 7 版 # 5 の近 UV 感光性フォトポリマー組成物の組成

2.1 g	476重量部のスチレンと、476重量部のメチルメタクリレートと、106重量部のメタクリル酸との重合によって調製されたターポリマー
5.24 g	ウレタンアクリレートの80%メチルエチルケトン溶液 (ウレタンアクリレートは、ヒドロキシエチルアクリレートを含むDesmodur N 100 (登録商標) (ドイツ国BAYERから入手可能) とペンタエリトリールトリアクリレートとを反応させることにより調製; 全てのイソシアネート基がヒドロキシ基を含有するアクリレートと完全に反応させられたときの二重結合量: 0.5二重結合/100 g)
1.29 g	ジペンタエリトリールペンタアクリレート
0.6 g	2,4-トリクロロメチル-6[(4-エトキシエチレンオキシ)ナフチル]1,3,5-トリアジン
0.16 g	4,4'-N,N-ジエチルアミノベンゾフェノン
0.2 g	ベンゾフェノン
0.19 g	3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール
0.12 g	Renolblue B2G-HW
0.1 g	ロイコ-クリスタル・バイオレット

10

20

【0360】

【表 8】

表 8 810...830 nm に対して増感された版 # 6 の熱凝集層の組成

0.45 g	S 0306
28.02 g	水中の粒子分散体 (80%のスチレンと20%のメタクリル酸とから成る10%ポリマー分散体)

30

【0361】

【表 9】

表 9 現像剤の組成

現像剤	成分	組成
D1	水 Surfynol 465 三リン酸ナトリウム Sorbidex 消泡剤K900 CoPo 1 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	77.99 wt% 5 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt% 2 wt%
D2a	水 Surfynol 465 三リン酸ナトリウム デキストリン (Emdex 30 AN 45) 消泡剤K900 CoPo 1 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	77.99 wt% 5 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt% 2 wt%
D2b	水 Surfynol 465 三リン酸ナトリウム デキストリン (Emdex 30 AN 45) 消泡剤K900 CoPo 2 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	77.99 wt% 5 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt% 2 wt%
D2c	水 Surfynol 465 三リン酸ナトリウム デキストリン (Emdex 30 AN 45) 消泡剤K900 CoPo 3 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	77.99 wt% 5 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt% 2 wt%

10

20

30

【表 1 0】

D2d	水 Surfynol 465 三リン酸ナトリウム デキストリン (Emdex 30 AN 45) 消泡剤K900 CoPo 4 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	77.99 wt% 5 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt% 2 wt%
D2e	水 Surfynol 465 三リン酸ナトリウム デキストリン (Emdex 30 AN 45) 消泡剤K900 CoPo 5 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	77.99 wt% 5 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt% 2 wt%
D3a	水 PC1199 CoPo 1 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D3b	水 PC1199 CoPo 2 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	92.84 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D3c	水 PC1199 CoPo 3 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D3d	水 PC1199	93.008 wt% 4.992 wt%

10

20

30

【 0 3 6 3 】

【表 1 1】

	CoPo 4 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	2 wt%
D3e	水 PC1199 CoPo 5 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D4a	水 Newcol B13 CoPo 1 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D4b	水 Newcol B13 CoPo 2 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D4c	水 Newcol B13 CoPo 3 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D4d	水 Newcol B13 CoPo 4 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 4.992 wt% 2 wt%
D4e	水 Newcol B13 CoPo 5	92.84 wt% 4.992 wt% 2 wt%

10

20

30

【 0 3 6 4 】

【表 1 2】

	混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	
D5a	水 Surfynol 465 Amphotensid B5 水酸化カリウム溶液 (45wt%) CoPo 1 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	93.008 wt% 2.5 wt% 2.5 wt% 0.2 wt% 2 wt%
D5b	水 Surfynol 465 Amphotensid B5 水酸化カリウム溶液 (45wt%) CoPo 2 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	92.8 wt% 2.5 wt% 2.5 wt% 0.2 wt% 2 wt%
D5c	水 Surfynol 465 Amphotensid B5 水酸化カリウム溶液 (45wt%) CoPo 3 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	92.8 wt% 2.5 wt% 2.5 wt% 0.2 wt% 2 wt%
D5d	水 Surfynol 465 Amphotensid B5 水酸化カリウム溶液 (45wt%) CoPo 4 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	92.8 wt% 2.5 wt% 2.5 wt% 0.2 wt% 2 wt%
D5e	水 Surfynol 465 Amphotensid B5	92.8 wt% 2.5 wt% 2.5 wt%

10

20

30

【 0 3 6 5 】

【表 1 3】

	水酸化カリウム溶液 (45wt%) CoPo 5 混合後、10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	0.2 wt% 2 wt%
D6	水 CoPo 1 10wt% KOH溶液数滴でpHを12に調節した	98 wt% 2 wt%
D7	水 メタケイ酸ナトリウム ケイ酸ナトリウム (37/40° Baume) Akypo LF2 Dehyton AB30 ケイ素消泡エマルジョンSE 57 (Wacker) CoPo 1 混合後、30wt% KOH溶液数滴でpHを13.5に調節した	81.945 wt% 11.158 wt% 2.012 wt% 0.915 wt% 1.189 wt% 0.037 wt% 2.744 wt%
D8	水 Hydropalat 3204 TEXAPON CPS PETRO AA ジエタノールアミン 4-トルエンスルホン酸 Dowanol PM CoPo 1 混合後、ジエタノールアミン数滴でpHを9.5に調節した	82.2 wt% 2.6 wt% 5.3 wt% 1.2 wt% 1.2 wt% 4.5 wt% 1 wt% 2 wt%
D9	水 メタケイ酸ナトリウム x 5 H ₂ O リン酸三ナトリウム x 12 H ₂ O リン酸ナトリウム Sequion 10 Na Sequion MS 84 Pluriol P600 エチレングリコール	71.65 wt% 10.135 wt% 1.912 wt% 0.117 wt% 0.194 wt% 0.214 wt% 0.049 wt% 7.476 wt%

10

20

30

【 0 3 6 6 】

【表 1 4】

	グリセロール CoPo 1 混合後、30wt% KOH溶液数滴でpHを13.5に調節した	5.34 wt% 2.913 wt%
D10	水 Sorbidex 240 Reworyl NXS 40 水酸化カリウム (45wt%溶液) Synperonic 304 T CoPo 1 混合後、30wt% KOH溶液数滴でpHを13.5に調節した	63.421 wt% 18.303 wt% 2.105 wt% 5.949 wt% 8.392 wt% 1.83 wt%
D11	水 水酸化カリウム溶液 (45wt%溶液) 水中85%のリン酸 水中42/43° Beのカリウム水ガラス REWOTERIC AM-V Sequion 10 Na Pluriol P600 エチレングリコール CoPo 1 混合後、30wt% KOH溶液数滴でpHを13.5に調節した	69.877 wt% 13.396 wt% 2.599 wt% 7.298 wt% 0.23 wt% 0.23 wt% 0.002 wt% 4.369 wt% 1.999 wt%
CD1	水 Surfynol 465 Sorbidex 消泡剤K900 混合後、三リン酸ナトリウムでpHを12に調節した	84.99 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt%
CD2	水 Surfynol 465 デキストリン (Emdex 30 AN 45) 消泡剤K900 混合後、三リン酸ナトリウムでpHを12に調節した	84.99 wt% 5 wt% 10 wt% 0.01 wt%

10

20

30

【 0 3 6 7 】

【表 1 5】

CD3	水 PC1199 混合後、水酸化カリウムでpHを12に調節した	95.008 wt% 4.992 wt%
CD4	水 Newcol B13 混合後、水酸化カリウムでpHを12に調節した	95.008 wt% 4.992 wt%
CD5	水 Surfynol 465 Amphotensid B5 混合後、水酸化カリウムでpHを12に調節した	95 wt% 2.5 wt% 2.5 wt%
CD6	水 メタケイ酸ナトリウム ケイ酸ナトリウム (37/40° Baume) Akypo LF2 (Kao Chemicals) (アニオン性界面活性剤) Dehyton AB30 (40wt%水溶液; Cognis) (1-1) ケイ素消泡エマルジョンSE 57 (Wacker) pHは混合後、>13であった。	84.548 wt% 11.261 wt% 2.031 wt% 0.923 wt% 1.2 wt% 0.037 wt%
CD7	水 Hydropalat 3204 TEXAPON CPS PETRO AA ジエタノールアミン 4-トルエンスルホン酸 Dowanol PM pHは混合後、10.2であった。	84.2 wt% 2.6 wt% 5.3 wt% 1.2 wt% 1.2 wt% 4.5 wt% 1 wt%
CD8	水 メタケイ酸ナトリウム x 5 H ₂ O リン酸三ナトリウム x 12 H ₂ O リン酸ナトリウム Sequion 10 Na Sequion MS 84 Pluriol P600 エチレングリコール	73.8 wt% 10.44 wt% 1.97 wt% 0.12 wt% 0.2 wt% 0.22 wt% 0.05 wt% 7.7 wt%

10

20

30

【表 1 6】

	グリセロール pHは混合後、>13であった。	5.5 wt%
CD9	水 Sorbidex 240 Reworyl NXS 40 Synperonic 304 T 水酸化カリウムでpHを12に調節した	68.77 wt% 19.847 wt% 2.283 wt% 9.1 wt%
CD10	水 水酸化カリウム溶液 (45wt%溶液) 水中85%のリン酸 水中42/43° Beのカリウム水ガラス REWOTERIC AM-V Sequion 10 Na Pluriol P600 エチレングリコール pHは混合後、>13であった。	71.302 wt% 13.669 wt% 2.652 wt% 7.477 wt% 0.235 wt% 0.235 wt% 0.002 wt% 4.458 wt%

10

20

【 0 3 6 9 】

【表 17】

表 10 例 1～30 及び比較例 1～9 の結果

	現像剤	版 番号	現像 能力 (s)	フォト スピード	クリーン アップ	プレス上の トーニング	連続運転 時間
例1	D1	#1	15	50 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例2	D1	#2	20	130 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例3	D1	#3	20	80 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例4	D1	#4	25	80 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例5	D1	#5	20	10 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例6	D2a	#1	15	50 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例7	D2a	#2	20	130 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例8	D2b	#2	15	125 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例9	D2c	#2	20	135 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例10	D2d	#2	25	130 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例11	D2e	#2	15	130 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例12	D2a	#3	20	80 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例13	D2a	#4	25	80 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例14	D2a	#5	20	10 mJ/cm^2	<20	無し	>20000
例15	D3a	#1 ^{a)}	15	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例16	D3b	#1 ^{a)}	10	45 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例17	D3c	#1 ^{a)}	15	45 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例18	D3d	#1 ^{a)}	15	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例19	D3e	#1 ^{a)}	10	45 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例20	D4a	#1 ^{a)}	10	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例21	D4b	#2	10	35 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例22	D4c	#3	15	35 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例23	D4d	#4	10	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例24	D4e	#5	10	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例25	D5a	#1 ^{a)}	15	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例26	D5a	#1 ^{a)}	20	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例27	D5a	#1 ^{a)}	15	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例28	D5a	#1 ^{a)}	15	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例29	D5a	#1 ^{a)}	15	45 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	<20	無し	>20000
例30	D6	#6 ^{a)}	10	300 mJ/cm^2	<20	無し	>10000
例31	D7	#7	5	150 mJ/cm^2	<20	無し	>20000

【表 18】

例32	D8	#9 ^{a)}	5	70 mJ/cm ²	<20	無し	>20000
例33	D9	#8 ^{a)}	10	120 mJ/cm ²	<20	無し	>20000
例34	D10	#7	5	150 mJ/cm ²	<20	無し	>20000
例35	D11	#8 ^{a)}	10	120 mJ/cm ²	<20	無し	>20000
比較例1	CD1	#1	20	50 μJ/cm ²	>50	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止
比較例2	CD1	#4	20	40 μJ/cm ²	>50	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止
比較例3	CD1	#5	25	10 mJ/cm ²	>50	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止
比較例4	CD2	#2	20	130 mJ/cm ²	>50	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止
比較例5	CD3	#1 ^{a)}	15	45 μJ/cm ²	>50	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止
比較例6	CD4	#1 ^{a)}	15	45 μJ/cm ²	>50	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止
比較例7	CD5	#1 ^{a)}	15	45 μJ/cm ²	>50	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止

10

20

30

【表 19】

比較例8	水	#6 ^{a)}	10	300 mJ/cm ²	>20	有り	強度の トーニングに より2000部の 刷り後に中止
比較例9	水	#6 ^{a) b)}	10	300 mJ/cm ²	<20	無し	強度の画像 摩耗が観察 されたため 2000部の 刷り後に中止

a) 版を現像後850 Sでガミング処理した。b) 例30の版#6と比較して、12 mg/m²のポリ
(ビニルホスホン酸) の中間層を有する基板上に塗膜を形成した。

10

【0372】

例1～14において、予洗又は後すすぎなしで、単一浴処理機械内で現像剤D1及びD2 a～eを使用した試験は、良好なクリーンアップ挙動を示し、そして印刷開始時又は再開時に印刷機上のトーニングを示さなかった。アルカリ剤及び界面活性剤を含有するがし
かし本発明の親水性ポリマーを含有しない現像剤を使用する比較例1～4は、良好な現像能力を示したものの、印刷機上のトーニングは重度であった。現像剤中の保存ガムとして使用可能であることが知られている、CD1及びCD2中に含有されるSorbitex又はデキストリンは、中間層を有さない基板の場合、トーニングを防止しなかった。さらに、本発明の親水性ポリマーを含有しない現像剤(比較例5～8)によって版を現像した後のすすぎ・ガミング工程は、印刷中のトーニングを防止しなかった。

20

【0373】

我々はこのように、上記タイプのフォトポリマー版の、処理工程、印刷室の化学薬品、並びにすすぎ用の水及びスペースを節減する真の単一浴処理を、本発明において記述したタイプの現像剤によってのみ成功裡に達成できることを明示することができた。

30

【0374】

例15～29は、紫フォトポリマー版を、シーリングされていない基板を使用して1つの工程で現像し後シーリングできることを示す。この結果、付着力は改善され、そしてこれらの版は周波数変調可能にされる。

【0375】

例30は、シーリングされていない基板及び現像剤D6を使用するときに、熱粒子凝集に基づく版が優れたプレス挙動を示すことを実証する。比較例8において、同じ版は水で現像され、そして印刷機上で強度のトーニングを示した。これは、本発明による現像剤に添加された親水性ポリマーの効果を実証する。比較例9において、ポリ(ビニルホスホン酸)から成る中間層を有する平版印刷基板上に、版#6の塗膜を塗布した。版は、印刷機上のトーニングを示すことはなかったが、しかし印刷中に極めて強い画像摩耗を被った。このことは、本発明の親水性ポリマーが、印刷中のトーニングという不都合を生じさせることなしに、塗膜に対する強い付着力を有する、シーリングされていない平版印刷基板の使用を可能にすることを示す。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2007/008129
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G03F7/32		
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) G03F		
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, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2006/026230 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS GMBH; STREHMEL BERND [DE]; BAUMANN HARALD [D]) 9 March 2006 (2006-03-09) the whole document	1-6,9-15
Y	WO 02/101469 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS CO [US]) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document	1-6,9-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 doubt 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 8 January 2008		Date of mailing of the international search report 30/01/2008
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 Paisdor, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/008129

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006026230	A	09-03-2006	CN 101005959 A	25-07-2007
			DE 102004041942 B3	30-03-2006
			EP 1791700 A1	06-06-2007
			US 2007254238 A1	01-11-2007
WO 02101469	A	19-12-2002	EP 1399783 A1	24-03-2004
			JP 2005507088 T	10-03-2005
			US 2003031948 A1	13-02-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,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,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,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,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 シンプソン, クリストファー

ドイツ連邦共和国, 3 7 5 2 0 オステローデ, アム ゾネンコプフ 3 0

(72)発明者 シュトレメメル, ベルント

ドイツ連邦共和国, 1 3 5 8 5 ベルリン, フェルベリナー シュトラッセ 3 0

(72)発明者 パウマン, ハラルト

ドイツ連邦共和国, 3 7 5 2 0 オステローデ/ハルツ, オーベレ ヘレンタルシュトラッセ 1 2

(72)発明者 フィーバク, ウルリッヒ

ドイツ連邦共和国, 3 1 6 8 8 ニーンシュテット, ローゼンベーク 1 6

(72)発明者 ヤレク, マチアス

ドイツ連邦共和国, 3 7 1 5 4 ノルタイム, ノイトシュタット 5 7

F ターム(参考) 2H096 AA06 GA09 GA10 GA11 GA13 GA17 HA01

2H125 AC03 AC31 AC34 AC35 AC57 AC63 AC80 AD10 AD12 AD14

AD24 AE24P AM13P AM23P AM32P AM52P AN02P AN12P AN38P AN46P

AN47P AN65P AN66P AN72P AN79P AN82P AN88P AN89P AN92P AN94P

BA01P BA02P BA11P BA12P BA16P BA18P BA35P CA03 CA04 CB01

CB04 CB05 CC01 CC13