

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5134015号
(P5134015)

(45) 発行日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)

(24) 登録日 平成24年11月16日 (2012. 11. 16)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 0 4

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 0 5

G O 3 F 7/00 (2006. 01)

G O 3 F 7/039

G O 3 F 7/00 5 0 3

請求項の数 5 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2009-551667 (P2009-551667)
 (86) (22) 出願日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)
 (65) 公表番号 特表2010-520495 (P2010-520495A)
 (43) 公表日 平成22年6月10日 (2010. 6. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/001878
 (87) 国際公開番号 W02008/106010
 (87) 国際公開日 平成20年9月4日 (2008. 9. 4)
 審査請求日 平成23年2月4日 (2011. 2. 4)
 (31) 優先権主張番号 11/679, 962
 (32) 優先日 平成19年2月28日 (2007. 2. 28)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 590000846
 イーストマン コダック カンパニー
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
 スター ステート ストリート 343
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型輻射線感光性組成物および要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a . フェノール樹脂またはポリビニルアセタールを含むアルカリ性可溶性高分子バイ
ンダー、

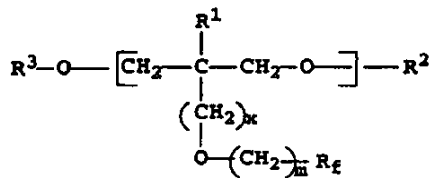
b . 輻射線吸収化合物、および

c . - N R - C (= O) O - (ウレタン) 部分と、 1 つまたは 2 つ以上のフッ素化アル
キレンオキシ部分とを含むフッ素化合物
を含んで成る輻射線感光性組成物。

【請求項 2】

前記フッ素化合物が、下記構造 (C F) :

【化 1】



(CF)

10

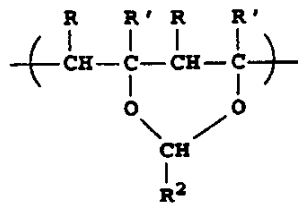
(上記式中、 R_f は、部分的または全体的にフッ素化されたアルキルまたはポリエーテル基であり、 R^1 は、置換型または無置換型の、アルキルまたはアルキレンオキシアルキル基であり、 R^2 は、原子鎖に結合された $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 基であり、 R^3 は、水素もしくはアルキル、 R_f 、 R^2 と同じかもしくは異なる、または $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_f$ 基であり、 m は0または1～10であり、そして x は1～4である)
を有するアルキレンオキシ基を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記高分子バインダーが、下記構造(PVAc)：

20

【化 2】



(PVAc)

30

(上記式中、 R および R' は独立して、水素もしくはアルキル、シクロアルキル、またはハロ基であり、そして R^2 は置換型または無置換型の、フェノール、またはナフトール、またはアントラセノール基である)

によって表される反復アセタール単位を含むポリビニルアセタールを含む請求項1または2に記載の放射線感光性組成物。

【請求項4】

基板を含み、そして該基板上に請求項1～3のいずれか一項に記載の放射線感光性組成物を含む画像形成性層を有する画像形成性要素。

40

【請求項5】

A) 請求項4に記載の画像形成性要素を像様露光して、露光された領域と非露光領域とを提供すること、そして

B) 前記露光された領域だけを除去するために、前記像様露光された要素を現像すること

を含んで成る印刷版を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放射線感光性組成物、および特定のフッ素化合物を含有するこれら組成物

50

を使用して調製されたポジ型画像形成性要素に関する。本発明はまた、平版印刷版として使用することができる画像形成された要素を提供するためのこれらの要素の画像形成法に関する。

【背景技術】

【0002】

平版印刷の場合、画像領域として知られるインク受容領域を親水性表面上に発生させる。表面が水で湿潤され、そしてインクが着けられると、親水性領域は水を保持してインクを弾き、そしてインク受容領域はインクを受容して水を弾く。次いでインクは画像が再現されるべき好適な材料の表面に転写される。いくつかの事例では、インクは中間ブランケットに先ず転写することができ、このブランケットは、画像が再現されるべき材料の表面にインクを転写するために使用される。

10

【0003】

平版（またはオフセット）印刷版を調製するのに有用な画像形成性要素は、典型的には、基板の親水性表面（または中間層）上に適用された1つまたは2つ以上の画像形成性層を含む。画像形成性層は、好適なバインダー中に分散された1種または2種以上の輻射線感光性成分を含むことができる。画像形成に続いて、画像形成性層の露光された領域または非露光領域が、好適な現像剤によって除去され、下側に位置する親水性の基板表面を露出する。露光された領域が除去される場合には、要素はポジ型と考えられる。逆に、非画像形成領域が除去される場合には、要素はネガ型と考えられる。それぞれの事例において、残される画像形成性層領域はインク受容性であり、そして、現像プロセスによって露出された親水性表面領域は、水および水溶液（典型的にはファウンテン溶液）を受容し、そしてインクを弾く。

20

【0004】

同様に、プリント基板（PCB）生産におけるレジスト・パターン、薄膜・厚膜回路、レジスタ、キャパシタ、およびインダクタ、マルチチップ・デバイス、集積回路、およびアクティブ半導体デバイスを形成するために使用することもできる。

【0005】

コンピュータからのデジタルデータを使用してオフセット印刷版またはプリント基板を直接形成する「レーザーダイレクト画像形成」法（LDI）が知られており、これらの方法は、写真フィルムのマスキングを用いた以前の方法を凌ぐ数多くの利点をもたらす。より効率的なレーザー、改善された画像形成性組成物、およびこれらの成分から、この分野ではかなりの開発が進んでいる。

30

【0006】

感熱性画像形成性要素は、適量の熱エネルギーに応答して、曝露して、また吸収において化学変換を受ける要素として分類することができる。熱誘発型化学変換は、要素中の画像形成性組成物をアブレートすること、または特定の現像剤中での溶解度を変化させること、または感熱性層の表面層の粘着性または親水性または疎水性を変化させることである。このようなものとして、平版印刷表面またはPCB生産におけるレジスト・パターンとして役立つことができる所定の画像形成性層領域を露出させるために、熱画像形成を用いることができる。

40

【0007】

ノボラックまたは他のフェノール高分子バインダーおよびジアゾキノン画像形成成分を含有するポジ型画像形成性組成物が、長年にわたって平版印刷版およびフォトレジストの業界において優勢である。種々のフェノール樹脂および赤外線吸収化合物を基剤とする画像形成性組成物も知られている。

【0008】

サーモグラフィ記録材料として有用な広範囲の熱画像形成性組成物が、英国特許出願公開第1,245,924号明細書（Brinckman）に記載されている。この明細書には、短時間の高照度可視光または赤外線に間接的に当てることにより画像形成性層を加熱することによって、所与の溶剤中の任意の画像形成性層領域の溶解度を高めることが記載されて

50

いる。この輻射線は、記録材料と接触して配置されているグラフィック・オリジナルの背景領域から透過または反射することができる。この明細書には、種々のメカニズムおよび現像材料が記載されており、輻射線吸収化合物、例えばカーボンブラックまたはC.I. Pigment Blue 27を含むこともできる水性現像可能組成物の中にはノボラック樹脂が含まれる。

【0009】

他の熱画像形成性単層または多層要素が、例えば国際公開第97/039894号(Hoare他)、同第98/042507号(West他)、同第99/011458号(Ngueng他)の各パンフレット、米国特許第5,840,467号(Katatani)、同第6,060,217号(Ngueng他)、同第6,060,218号(Van Damme他)、同第6,110,646号(Urano他)、同第6,117,623号(Kawauchi)、同第6,143,464号(Kawauchi)、同第6,294,311号(Shimazu他)、同第6,352,812号(Shimazu他)、同第6,593,055号(Shimazu他)、同第6,352,811号(Patel他)、同第6,358,669号(Savariar-Hauck他)、および同第6,528,228号(Savariar-Hauck他)、米国特許出願公開第2002/0081522号(Miyake他)および同第2004/0067432号(Kitson他)の各明細書に開示されている。

10

【0010】

国際公開第2004/081662号パンフレット(Memetea他)、および米国特許第6,255,033号(Levanon他)および同第6,541,181号(Levanon他)の各明細書には、ポジ型組成物および要素中に種々のフェノールポリマーまたはポリビニルアセタールを使用することが記載されている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

画像形成性要素(または平版印刷版前駆体)は一般に、層状態、例えば数ダースまたはそれ以上の要素のスタックの形態でパッケージングされ、箱詰めされ、そして搬送される。従って、パッケージング時には、要素と中間インターリーピング材料(例えば合紙)を交互に層状に重ねることにより、イメージセッターまたはプレートセッター内に熱画像形成のために各要素を装入するときに、保護および容易な剥離性を可能にする。各要素が画像形成のために装入されると、合紙はなんらかの様式で取り除かなければならない。剥離性は、合紙が要素装入中に要素にくっつかないほどに十分な「スリップ」特性を有するように、合紙を設計することにより或る程度制御することはできる。しかしながら、合紙をパッケージングしている間に容易に挿入することができ、しかも画像形成前には容易に取り除くことができるように、合紙と接触している最も外側の要素表面が所望の摩擦特性を有することも望まれる。換言すれば、紙は要素表面に対して余りにも滑りやすくはならず、また余りにも粘着性であってもならない。

30

【0012】

上記MemeteaおよびLevanon他の明細書に記載された組成物は、この技術分野において重要な進歩をもたらしたが、最も外側の画像形成性層の塗膜品質を改善すること、およびこれらの最外層と上側の合紙との間の摩擦を最適化することが依然として必要である。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、新規の組成物および画像形成性要素を用いて上記問題を解決する。従って、本発明は、

- a. フェノール樹脂またはポリビニルアセタールを含むアルカリ性可溶性高分子バインダー、
- b. 輻射線吸収化合物、および
- c. -NR-C(=O)O-(ウレタン)部分と、1つまたは2つ以上のフッ素化アルキレンオキシ部分とを含むフッ素化化合物

50

を含んで成る輻射線感光性組成物を提供する。

【0014】

この発明は、基板を含み、そして該基板上に

フェノール樹脂またはポリビニルアセタールを含むアルカリ性可溶性高分子バインダー

、

輻射線吸収化合物、および

-NR-C(=O)O-(ウレタン)部分と、1つまたは2つ以上のフッ素化アルキレンオキシ部分とを含むフッ素化化合物

を含む画像形成性層を有する

画像形成性要素を提供する。

10

【0015】

さらに、本発明は、

A) 本発明の画像形成性要素を像様露光して、露光された領域と非露光領域とを提供すること、そして

B) 前記露光された領域だけを除去するために、前記像様露光された要素を現像すること

を含んで成る印刷版を形成する方法を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明の輻射線感光性組成物および画像形成性要素は、改善された塗膜品質と、より少ない表面欠陥とを呈する。加えて、最も外側の画像形成性層と、要素スタックに用いられる上側の合紙との間の摩擦は、版のスタックが搬送中に滑ることがなく、それと同時に、画像形成のために要素をイメージセッター上に装入したときには合紙を容易に取り外すことができるように最適化される。

20

【0017】

これらの利点は、ウレタン部分と、1つまたは2つ以上のフッ素化アルキレンオキシ部分とを有する独自のフッ素化化合物を使用することにより達成される。このような化合物の更なる詳細は以下に説明する。

【発明を実施するための形態】

【0018】

定義

特に断らない限り、本明細書中に使用する「輻射線感光性組成物」および「画像形成性要素」という用語は、本発明の態様を示すことを意味するものとする。

30

【0019】

加えて、特に断らない限り、本明細書中に記載された種々の成分、例えば、「一次高分子バインダー」、「フェノール樹脂」、「ポリビニルアセタール」、「二次高分子バインダー」、「輻射線吸収化合物」、および「フッ素化化合物」は、各成分の混合物も意味する。従って、単数を表す冠詞の使用は、単一の成分だけを必ずしも意味するものではなく、複数の成分または成分の混合物をも含む。

40

【0020】

特に断らない限り、パーセンテージは重量パーセンテージである。

【0021】

「単層画像形成性要素」という用語は、画像形成のために唯1つの画像形成性層を有する画像形成性要素を意味するが、しかし以下でより詳細に指摘するように、このような要素は、種々の特性を提供するために画像形成性層の下または上に1つまたは2つ以上の層(例えばトップ塗膜)を含んでもよい。

【0022】

本明細書中に使用された「輻射線吸収化合物」とは、或る特定の輻射線波長に対して感光性であり、これらが配置された層内部で光子を熱に変換することができる化合物を意味する。これらの化合物は「光熱変換材料」、「増感剤」、または「光-熱変換体」として

50

も知られる。

【 0 0 2 3 】

ポリマーに関連するあらゆる用語の定義を明らかにするために、International Union of Pure and Applied Chemistry(「IUPAC」)によって発行された「Glossary of Basic Terms in Polymer Science」Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311(1996)を参照されたい。しかし、本明細書中のあらゆる定義が支配的なものと見なされるべきである。

【 0 0 2 4 】

「ポリマー」という用語(例えばフェノール樹脂およびポリビニルアセタール)は、オリゴマーを含む高分子量および低分子量ポリマーを意味し、ホモポリマーおよびコポリマーの両方を含む。

10

【 0 0 2 5 】

「コポリマー」という用語は、2種または3種以上の異なるモノマーから誘導されたポリマー、または、たとえ同じモノマーから誘導されるとしても、2種または3種以上の異なる反復単位を有するポリマーを意味する。

【 0 0 2 6 】

「主鎖」という用語は、複数のペンダント基が結合されたポリマー中の原子鎖を意味する。このような主鎖の例は、1種または2種以上のエチレン系不飽和重合性モノマーの重合から得られた「全炭素」主鎖である。しかしながら、他の主鎖がヘテロ原子を含むこともでき、この場合、ポリマーは、縮合反応または何らかの他の手段によって形成される。

【 0 0 2 7 】

20

用途

本発明の輻射線感光性組成物は、プリント基板(PCB)生産におけるレジスト・パターン、薄膜・厚膜回路、レジスタ、キャパシタ、インダクタ、マルチチップ・デバイス、集積回路、およびアクティブ半導体デバイスを形成するために使用することができる。加えて、本発明の輻射線感光性組成物は、画像形成性要素(ポジ型またはネガ型)を提供するために使用することができ、これらの画像形成性要素は、平版印刷版を提供するために使用することができる。他の用途も当業者には容易に明らかである。

【 0 0 2 8 】

輻射線感光性組成物

輻射線感光性組成物は、一次高分子バインダーとして、1種または2種以上の水性アルカリ性溶剤(現像剤)可溶性高分子バインダーを含む。これらの一次高分子バインダーは、種々のフェノール樹脂およびポリビニルアセタールを含む。一次バインダーの重量平均分子量(Mw)は、標準的な手順を用いて測定して、一般に少なくとも5,000であり、そして最大30,000であってよく、そして典型的には20,000~50,000である。最適なMwは、具体的なポリマークラスおよびその使用に伴って変化し得る。

30

【 0 0 2 9 】

一次高分子バインダーは、輻射線感光性組成物(または画像形成性層)中の唯一のバインダーであってよいが、しかしより一般的には、これらは、全ての高分子バインダーの乾燥重量を基準として、少なくとも10重量%、より典型的には少なくとも50重量%、そして最大90重量%を占める。いくつかの態様の場合、一次高分子バインダーの量は、全ての高分子バインダーの乾燥重量を基準として、55~80重量%であってよい。

40

【 0 0 3 0 】

全て上述の米国特許第6,255,033号および同第6,541,181号の各明細書、ならびに国際公開第2004/081662号パンフレットに、いくつかの有用なポリビニルアセタールが記載されている。同じまたは同様のポリビニルアセタールが、欧州特許第1,627,732号明細書(Hatanaka他)、米国特許出願公開第2005/0214677号明細書(Nagashima)および同第2005/0214678号明細書(Nagashima)の構造単位(a)~(e)を含有する構造(I)および(II)によって記述されている。これら全てを、それらに記載されているポリビニルアセタールに関して参考のため引用する。

50

【 0 0 3 1 】

欧州特許第 1, 6 2 7, 7 3 2 号明細書（上記）の構造（Ⅰ）および（ⅠⅠ）は、下記構造（Ⅰ）および（ⅠⅠ）と混同されるべきではない。いくつかの有用なポリビニルアセタールは、反復単位の少なくとも 5 0 モル%（5 0 モル% ~ 7 5 モル%、より典型的には少なくとも 6 0 モル%）がアセタール含有反復単位である限り、アセタール含有反復単位以外の反復単位を含む。このような高分子バインダーの場合、非アセタール含有反復単位は、同じかまたは異なるペンダント・フェノール基を有していてもよく、或いは、これらはペンダント・フェノール基を有さない反復単位であってもよく、或いは、これらは両タイプの反復単位を含んでもよい。例えば、ポリビニルアセタールは、イタコン酸またはクロトン酸基を含む反復単位を含むこともできる。加えて、ペンダント・フェノール基を含む反復単位がある場合、これらの反復単位は、種々異なるフェノール基を有することもできる〔例えば、ポリビニルアセタールは、アセタール含有反復単位と、異なるペンダント・フェノール基を含む 2 種または 3 種以上の異なるタイプの反復単位とを有することもできる〕。さらに他の態様において、ポリビニルアセタール中の僅かなモル量（2 0 モル%未満）のアセタール基を、環状無水物またはイソシアネート化合物、例えばトルエンスルホニルイソシアネートと反応させることができる。

10

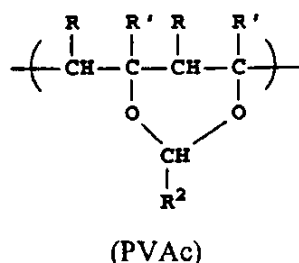
【 0 0 3 2 】

他の有用なポリビニルアセタールは、下記構造（P V A c）によって表されるアセタール反復単位を含むことができる。

【 0 0 3 3 】

20

【 化 1 】



30

【 0 0 3 4 】

構造（P V A c）において、R および R' は独立して、水素、または炭素原子数 1 ~ 6 の置換型または無置換型の線状または分枝状アルキル基（例えばメチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、クロロメチル、トリクロロメチル、イソ - プロピル、イソ - ブチル、t - ブチル、イソ - ペンチル、neo - ペンチル、1 - メチルブチルおよびイソ - ヘキシル基）、または環内炭素原子数 3 ~ 6 の置換型または無置換型シクロアルキル環（例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、およびシクロヘキシル基）、またはハロ基（例えばフルオロ、クロロ、ブromo、またはヨード）である。典型的には、R および R' は独立して、水素、または置換型または無置換型メチルまたはクロロ基であり、または例えば、これらは独立して、水素、または無置換型メチルである。

40

【 0 0 3 5 】

R² は置換型または無置換型フェノール、または置換型または無置換型ナフトール、または置換型または無置換型アントラセノール基である。これらのフェノール、ナフトール、およびアントラセノール基は、任意選択的に最大 3 つの追加の置換基を有することができ、これらには、追加のヒドロキシ置換基、メトキシ、アルコキシ、アリールオキシ、チオアリールオキシ、ハロメチル、トリハロメチル、ハロ、ニトロ、アゾ、チオヒドロキシ、チオアルコキシ、シアノ、アミノ、カルボキシ、エテニル、カルボキシアルキル、フェニル、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール

50

、および複素脂環式基が含まれる。典型的には、 R^2 は、無置換型フェノールまたはナフトール基、例えば2-ヒドロキシフェニル基である。

【0036】

構造(PVAc)の反復単位を有するポリビニルアセタールはもちろんこのような反復単位に限られるものではなく、他のペンダント・ヒドロキシ基、イタコン酸基、クロトン酸基、または環状無水物またはイソシアネート化合物、例えばトルエンスルホニルイソシアネートと容易に反応させ得る基を有する追加の反復単位を有することができる。

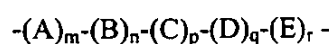
【0037】

より具体的なポリビニルアセタールは、上記反復単位を含む下記構造(I)によって表され、

10

【0038】

【化2】



(I)

【0039】

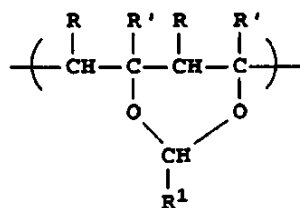
20

上記式中：

Aは、下記構造(Ia)によって表される反復単位を表し、

【0040】

【化3】



(Ia),

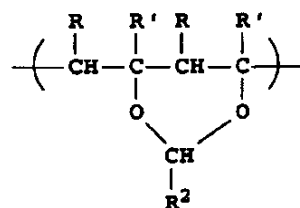
30

【0041】

Bは、下記構造(Ib)によって表される反復単位を表し、

【0042】

【化4】



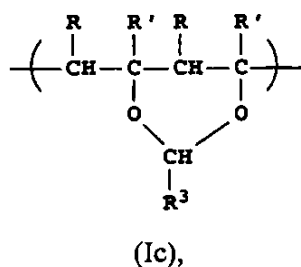
(Ib),

40

【0043】

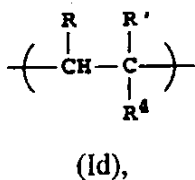
50

Cは、下記構造 (I c) によって表される反復単位を表し、
 【 0 0 4 4 】
 【 化 5 】



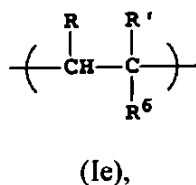
10

【 0 0 4 5 】
 Dは、下記構造 (I d) によって表される反復単位を表し、
 【 0 0 4 6 】
 【 化 6 】



20

【 0 0 4 7 】
 Eは、下記構造 (I e) によって表される反復単位を表し、
 【 0 0 4 8 】
 【 化 7 】



30

【 0 0 4 9 】
 mは5～40モル% (典型的には15～35モル%) であり、nは10～60モル% (典型的には20～40モル%) であり、pは0～20モル% (典型的には0～10モル%) であり、qは1～20モル% (典型的には1～15モル%) であり、そしてrは5～60モル% (典型的には15～55モル%) である。mとnとpとの和は少なくとも50mol%である。

40

【 0 0 5 0 】
 RおよびR'は構造 (P V A c) に関して上で規定された通りである。

【 0 0 5 1 】
 R¹は、炭素原子数1～12の置換型または無置換型の線状または分枝状アルキル基 (例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、t-ブチル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-

50

ウンデシル、*n*-ドデシル、メトキシメチル、クロロメチル、トリクロロメチル、ベンジル、シナモイル、イソ-プロピル、イソ-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、イソ-ペンチル、*neo*-ペンチル、1-メチルブチル、およびイソ-ヘキシル基)、環内炭素原子数3~6の置換型または無置換型シクロアルキル環(例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル、およびシクロヘキシル基)、またはフェノールもしくはナフトール以外の芳香環内炭素原子数6~10の置換型または無置換型アリール基(例えばフェニル、キシリル、トルリル、*p*-メトキシフェニル、3-クロロフェニル、およびナフチルを含む置換型または無置換型フェニルおよびナフチル基)である。典型的には、 R^1 は、炭素原子数1~6の置換型または無置換型アルキル基、例えば*n*-プロピルである。 R^1 と R^2 (下で規定する)とは一般に異なる基である。

10

【0052】

R^2 は、構造(P V A c)に関して上で規定された通りである。

【0053】

R^3 は、炭素原子数2~4の置換型もしくは無置換型アルキニル基(例えばエチニル基)、または置換型もしくは無置換型フェニル基(例えばフェニル、4-カルボキシフェニル、カルボキシアルキレンオキシフェニル、およびカルボキシアルキルフェニル基)である。典型的には、 R^3 はカルボキシアルキルフェニル基、4-カルボキシフェニル、カルボキシアルキレンオキシフェニル基、または別のカルボキシ含有フェニル基である。

【0054】

R^4 は-O-C(=O)- R^5 基であり、 R^5 は、上記 R^1 の規定と同様に、炭素原子数1~12の置換型もしくは無置換型アルキル、または芳香環内炭素原子数6または10の置換型もしくは無置換型アリール基である。典型的には、 R^5 は、炭素原子数1~6の置換型または無置換型アルキル基、例えば無置換型メチル基である。

20

【0055】

R^6 はヒドロキシ基である。

【0056】

構造(I)内の反復単位の比によって示されるように、ポリビニルアセタールは、存在する異なる反復単位の数に応じて少なくとも四量体であってよい。例えば、構造(I a)から(I e)までの規定された反復単位クラスのうちいずれかから形成された複数のタイプの反復単位があってよい。例えば構造(I)のポリビニルアセタールは、異なる R^1 基を有する構造(I a)反復単位を有してよい。このような多様な反復単位は、構造(I b)~(I e)のいずれかによって表される反復単位にも当てはまる。

30

【0057】

構造(I)によって表される一次高分子バインダーは、構造(I a)、(I b)、(I c)、(I d)および(I e)によって規定されたもの以外の反復単位を含有してよく、このような反復単位は当業者には明らかである。従って、構造(I)は最も広い意味において、規定された反復単位に限定されることはない。

【0058】

本明細書中に記載されたポリビニルアセタールは、米国特許第6,541,181号明細書(上記)に記載されたものを含む公知の出発材料および反応条件を用いて調製することができる。例えば米国特許第4,665,124号(Dhillon他)、同第4,940,646号(Pawlowski)、同第5,169,898号(Walls他)、同第5,700,619号(Dwars他)、および同第5,792,823号(Kim他)の各明細書、および特開平09-328,519号公報(Yoshinaga)に記載されているような公知の標準的な方法に従って、ポリビニルアルコールのアセタール化が行われる。

40

【0059】

このアセタール化反応は一般に、強無機触媒酸または強有機触媒酸を添加することを必要とする。触媒酸の例は、塩酸、硫酸、リン酸、および*p*-トルエンスルホン酸である。その他の強酸、例えばペルフルオロアルキルスルホン酸および他のペルフルオロ活性化酸も有用である。酸の量は、プロトン化が発生するのを効果的に可能にするべきであるが、

50

しかし、アセタール基の望まれない加水分解を引き起こすことにより最終生成物を著しく変化させることがない量である。アセタール化の反応温度は、アルデヒドの種類ならびに所望の置換レベルに依存する。この温度は0 と、適用可能であるならば溶剤の沸点との間である。有機溶剤ならびに水と有機溶剤との混合物が反応のために使用される。例えば、好適な有機溶剤はアルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、およびグリコールエーテル）、環状エーテル（例えば1,4-ジオキサン）、および双極性非プロトン性溶剤（例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはジメチルスルホキシド）である。有機溶剤中または有機溶剤と水との混合物中でアセタール化を実施する場合には、出発ポリビニルアルコールが完全には溶解されなくても、反応生成物が溶液中にしばしば残る。有機溶剤中の出発ポリビニルアルコールの溶解が不完全であることの欠点は、再生不能な変換度および異なる生成物を招くおそれがあることである。ポリビニルアルコール、およびアセタール化の結果としての再生可能な生成物の完全な溶解を達成するために、水、または有機溶剤と水との混合物を使用すべきである。種々のアセタール化剤の添加順序は、多くの場合さほど重要ではなく、種々異なる調製順序から同等に完成生成物が得られる。固形物としての完成生成物を単離するために、ポリマー溶液は、強力に攪拌しながら、非溶剤中に導入され、濾過され、そして乾燥せられる。水が、ポリマーのための非溶剤として特に適している。

【0060】

ヒドロキシル置換型芳香族アルデヒドによるアセタール化によって達成されるアセタール基の望まれない加水分解は、同じ合成条件において脂肪族または無置換型芳香族アルデヒドから、またはカルボキシル部分を含有するアルデヒドから形成されたアセタールの場合よりも著しく容易に生じる。反応混合物中に水が少量でも存在すると、アセタール化度が低くなり、使用される芳香族ヒドロキシアルデヒドの変換が不完全になる。他方において、水が存在しなければ、ヒドロキシ置換型芳香族アルデヒドが、アルコールのヒドロキシル基とすぐに、ほとんど100%の変換率で反応することが判った。従って、所望のポリビニルアセタールを得るために、ヒドロキシ置換型芳香族アルデヒドによってポリビニルアルコールをアセタール化するプロセスは、当業者に知られた手順とは異なる手順で行うことができる。水は合成中に減圧下での蒸留によって反応混合物から除去し、そして有機溶剤と交換することができる。残りの水は、水と容易に反応する有機材料を混合物に添加し、そして反応の結果として揮発性材料または不活性化化合物を生成することにより、除去することができる。これらの材料は、炭酸塩、水と容易に反応する炭酸またはカルボン酸のオルトエステル、シリカ含有化合物、例えば炭酸ジエチル、オルト蟻酸トリメチル、炭酸テトラエチル、およびケイ酸テトラエチルから選択されてよい。反応混合物へこれらの材料を添加すると、使用されたアルデヒドの変換率が100%になる。

【0061】

このように、有用なポリビニルアセタールの調製は、80~90 のDMSO中に出発ポリビニルアルコールを溶解することで始まることができ、次いでこの溶液を60 まで冷却し、そして有機溶剤中に溶解された酸性触媒を添加する。次いでこの溶液に、同じ溶剤中の脂肪族アルデヒドの溶液を添加し、溶液を60 で30分間にわたって保持し、そして同じ溶剤中の芳香族アルデヒドおよび/またはカルボン酸置換型アルデヒド、または他のアルデヒドの溶液を添加する。反応混合物にアニソールを添加し、水とアニソールとの共沸混合物を蒸留によって除去し、そしてこれを有機溶剤と交換する。この段階で、芳香族ヒドロキシアルデヒドの変換率は95~98%に達する。反応混合物中の酸を中和し、そして混合物を水とブレンドすることによりポリマーを沈殿させ、これを濾過し、水で洗浄し、そして乾燥させる。芳香族ヒドロキシアルデヒドからベンザルへの変換率100%を達成するための第2の方法は、反応混合物にアルデヒドを添加したあと、水を除去する有機材料（例えば炭酸塩またはオルト蟻酸塩）を添加することである。

【0062】

本発明における一次高分子バインダーとして、種々のフェノール樹脂を使用することができる。このようなポリマーは、複数のフェノール環が結合された主鎖を有する縮合ポリ

10

20

30

40

50

マーまたは付加ポリマーを含む。このようなフェノールポリマーの一例としては、規則的または不規則的に分枝状のポリヒドロキシスチレン（例えばSounikの米国特許第5,554,719号明細書、Ohsawa他の米国特許第6,551,758号明細書、およびOhsawa他の米国特許第6,682,869号明細書に記載された規則的または不規則的に分枝状のポリヒドロキシスチレンを含む）が挙げられる。反復単位の最大100モル%が分枝状ヒドロキシスチレン基を含む有用な分枝状ヒドロキシスチレン・ポリマーが、例えば同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第11/474,020号明細書（Levanon, J. Ray, K. Ray, PostelおよびKorionoffによって2006年6月23日付け出願）に記載されている。このような高分子バインダーの混合物を使用することもできる。

【0063】

10

有用な一次高分子バインダーは、レゾールおよびノボラック樹脂、例えばフェノールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、*m*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、*m*-/*p*-混合型クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、フェノールとクレゾール（*m*-、*p*-、または*m*-/*p*-混合物）とホルムアルデヒドとの縮合ポリマー、ピロガロールとアセトンとの縮合コポリマーを含む。さらに、側鎖中にフェノール基を含む化合物を共重合することにより得られるコポリマーを使用することもできる。このような高分子バインダーの混合物を使用することもできる。

【0064】

重量平均分子量が少なくとも1500であり、また数平均分子量が少なくとも300であるノボラック樹脂が有用である。一般に、重量平均分子量は、3,000~300,000であり、数平均分子量は、500~250,000であり、そして分散度は（重量平均分子量/数平均分子量）は、1.1~10である。

20

【0065】

1種または2種以上のポリビニルアセタールと1種または2種以上のフェノール樹脂との混合物を含む、上記一次高分子バインダーの特定の混合物を使用することができる。例えば、1種または2種以上のポリビニルアセタールと、1種または2種以上のノボラックまたはレゾール樹脂（またはノボラックおよびレゾール樹脂の双方）との混合物を使用することができる。

【0066】

30

輻射線感光性層を形成する輻射線感光性組成物中の一次高分子バインダーの含有率は、一般には総乾燥重量の10~99%であり、また典型的には総乾燥重量の30~95%である。多くの態様は、組成物または画像形成性層の総乾燥重量の50~90%の量の一次高分子バインダーを含む。

【0067】

上記1種または2種以上の一次高分子バインダーとともに「二次」高分子バインダーを含むことが有用である場合がある。このような二次高分子バインダーは、上記ポリビニルアセタールとの組み合わせにおいて有用であり得る。

【0068】

一次高分子バインダーと一緒に使用することができる二次高分子バインダーのタイプは、特に限定されることはない。一般に、画像形成性要素のポジティブな輻射線感光性を減退させないという観点から、二次高分子バインダーも一般に、アルカリ可溶性ポリマーである。

40

【0069】

二次高分子バインダーの例は、主鎖および/または側鎖上に下記(1)~(5)の酸性基（ペンダント基）を有する下記クラスのポリマーを含む。

(1) スルホンアミド（-SO₂NH-R）、

(2) 置換型スルホンアミドに基づく酸性基（以後、活性イミド基と呼ぶ）[例えば-SO₂NHCOR、SO₂NHSO₂R、-CONHSO₂R]、

(3) カルボン酸基（-CO₂H）、

50

(4) スルホン酸基 (- S O₃ H)、および

(5) リン酸基 (- O P O₃ H₂)。

【 0 0 7 0 】

上述の基 (1) ~ (5) における R は、水素または炭化水素基を表す。

【 0 0 7 1 】

基 (1) スルホンアミド基を有する代表的な二次高分子バインダーは例えば、スルホンアミド基を有する化合物から誘導される主成分としての最小構成単位から成るポリマーである。従って、このような化合物の例は、少なくとも 1 つの水素原子が窒素原子に結合されている少なくとも 1 つのスルホンアミド基と、少なくとも 1 つの重合性不飽和基とを、その分子中に有する化合物を含む。これらの化合物の中では、m - アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N - (p - アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、および N - (p - アミノスルホニルフェニル) アクリルアミドがある。こうして、スルホンアミド基、例えば m - アミノスルホニルフェニルメタクリレート、N - (p - アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、または N - (p - アミノスルホニルフェニル) アクリルアミドを有する重合モノマーから成るホモポリマーまたはコポリマーを使用することができる。

10

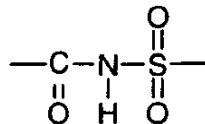
【 0 0 7 2 】

基 (2) 活性化イミド基を有する二次高分子バインダーの例は、主成分として活性化イミド基を有する化合物から誘導された反復単位を含むポリマーである。このような化合物の例は、下記構造式によって規定された部分を有する重合性不飽和化合物を含む。

20

【 0 0 7 3 】

【 化 8 】



【 0 0 7 4 】

N - (p - トルエンスルホニル) メタクリルアミドおよび N - (p - トルエンスルホニル) アクリルアミドは、このような重合性化合物の例である。

30

【 0 0 7 5 】

基 (3) ~ (5) のいずれかを有する二次高分子バインダーは、所望の酸性基、または重合後にこのような酸性基に変換することができる基を有するエチレン系不飽和重合性モノマーを反応させることにより容易に調製されたバインダーを含む。

【 0 0 7 6 】

(1) ~ (5) から選択された酸性基を有する最小構成単位に関しては、ポリマー中に唯 1 種の酸性基を使用する必要はなく、またいくつかの態様の場合、少なくとも 2 種の酸性基を有することが有用であり得る。言うまでもなく、二次高分子バインダー中の反復単位毎に酸性基のうちの 1 つを有する必要はなく、通常は少なくとも 10 モル % および典型的には少なくとも 20 モル % が、上記酸性基のうちの 1 つを有する反復単位を含む。

40

【 0 0 7 7 】

二次高分子バインダーは、重量平均分子量が少なくとも 2,000 であり、また数平均分子量が少なくとも 500 であることが可能である。典型的には、重量平均分子量は 5,000 ~ 300,000 であり、数平均分子量は 800 ~ 250,000 であり、そして分散度は (重量平均分子量 / 数平均分子量) は、1.1 ~ 1.10 である。

【 0 0 7 8 】

二次高分子バインダーの混合物を、1 種または 2 種以上の一次高分子バインダーと一緒に使用してもよい。二次高分子バインダーは、輻射線感光性組成物または画像形成性層内

50

の総高分子バインダーの乾燥重量を基準として、少なくとも1重量、最大50重量%の量で、また典型的には5～30重量%の量で存在することができる。

【0079】

輻射線感光性組成物（および下記画像形成性層）は、 $-NR-C(=O)O-$ （ウレタン）部分と、1つまたは2つ以上のフッ素化アルキレンオキシ部分とを含む1種または2種以上のフッ素化化合物を含む。これらのフッ素化化合物は一般に非高分子の性質を有しており、このことはこれらの化合物の分子量が2000未満であることを意味する。

【0080】

1種または2種以上のフッ素化化合物のタイプおよび量は、フッ素化化合物を含有する画像形成性要素に下記摩擦係数試験を施したときに0.3以上の摩擦係数を提供するように、当業者によって、輻射線感光性組成物中で調節することができる。

10

【0081】

摩擦係数試験：

摩擦係数測定装置は、2つの方形のプラスチック板（ $20 \times 40 \text{ cm}$ 、厚さ 0.5 cm ）を含み、これらの板は、一方が他方の頂面上に平らに配置されていて、これらの板の短辺側の端部の一方に金属軸を使用して連結されている。下側プラスチック板は移動しないベースを形成し、そして上側プラスチック板は移動可能である。金属軸とは反対側の端部から 2 cm の距離のところに、両プラスチック板の中央を貫通するように、マイクロメトリックねじを挿入することにより、上側プラスチック板をマイクロメートル間隔で昇降させることができる。

20

【0082】

本発明の画像形成性要素を上側プラスチック板に、要素基板が上側プラスチック板に隣接する（画像形成性層が上を向く）ように、接着テープを使用して付着させることにより、この装置を使用する。

【0083】

密度 $48 \sim 52 \text{ g/m}^2$ 、水中浸漬時の $\text{pH } 7 \sim 9.5$ 、有孔率 $250 \sim 600 \text{ ml/分}$ 、灰分2%未満、Bekk平滑度 $20 \sim 35 \text{ s}$ 、引張り強度（MD） 5500 m 超、および引張り強度（CD） 3000 m 超の、カレンダー処理されていない合紙を、丸みを付けられたエッジを有する金属ブロック（ $1 \times 5 \times 10 \text{ cm}$ ）の底面および側面に付着させる。次いで、金属ブロックを、上側プラスチック板上に載置された画像形成性要素の画像形成性層側に、合紙が金属ブロックと画像形成性要素との間に位置する状態で置く。合紙の上記特性を、工業標準状態および試験を用いて測定する。合紙の一例は、Arjo Wigginsから得られる密度 50 g/m^2 のカレンダー処理されていない合紙である。

30

【0084】

次いで、マイクロメトリックねじを回すことにより上側プラスチック板をゆっくりと持ち上げ、金属ブロックが画像形成性要素から滑り落ち始めるまで、2つのプラスチック板間に形成された角度（ θ ）を徐々に増大させる。摩擦係数は、 $\tan \theta$ によって規定される（ここで直角三角形の「 \tan 」は、隣辺の長さに対する対辺の長さの比である）。この例では、 $\tan \theta$ は、マイクロメトリックねじにおける2つのプラスチック板間の高さを、マイクロメトリックねじの基部と金属軸との間の距離で割り算することにより測定される。

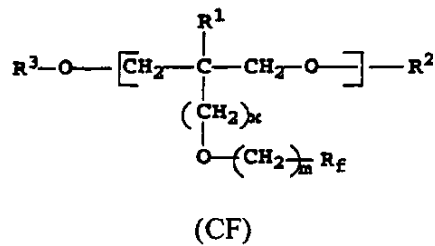
40

【0085】

上記のように、フッ素化化合物は、少なくとも1つの、および場合によっては2つ以上のウレタン基を、高フッ素化アルキルまたはポリエーテル基である R_f 基を含む同じかまたは異なるフッ素化アルキレンオキシ部分のうちの1種または2種以上が結合されている分子中に含む。このようなフッ素化アルキレンオキシ部分は、下記構造（CF）によって表すことができ、

【0086】

【化 9】



10

【0087】

上記式中、 R_f は、炭素原子数2～20の部分的または全体的にフッ素化されたアルキルまたはポリエーテル基である。典型的には、 R_f は少なくとも75%フッ素化されている。このことは、水素原子の少なくとも75%がフッ素原子によって置換されている。いくつかの態様の場合、 R_f は完全にフッ素化されている(100%フッ素化)。例えば R_f は、 $-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ によって表すことができ、式中 n は整数0または1～10である。典型的には n は1～4である。

【0088】

20

構造(CF)において、 m は0または1～10であり、典型的には0、1、2、または3である。また、 x は1～4であり、典型的には、 x は1または2である。 $-(\text{CH}_2)_x$ 基内の水素原子のうちの1つまたは2つ以上を、1つまたは2つ以上の他の置換基、例えば分枝を生成するためのアルキル基によって、またはオキシアルキレン基によって置換することもできる。

【0089】

また構造(CF)において、 R^1 は、それぞれ炭素原子数1～10の、置換型または無置換型のアルキルまたはアルキレンオキシアルキル基であり、そして基は、分枝状または線状であってよい。このような R^1 基は、上記のように部分的または完全にフッ素化された炭素原子数最大10の1つまたは2つ以上の R_f で置換することもできる。典型的には、 R^1 は、炭素原子数1～4の置換型または無置換型のアルキル基である。

30

【0090】

さらに構造(CF)において、 R^2 は、括弧内の $-\text{O}-$ とウレタン部分を形成する $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 基を表し、そしてこのウレタン部分は、1つまたは2つ以上の脂肪族、脂環式、または芳香族基を含む原子鎖に結合することができ、そして鎖はさらに、1つまたは2つ以上の追加のウレタン部分、または炭素原子数1～20の1つまたは2つ以上のフッ素化または非フッ素化アルキレンオキシ部分を含んでもよい。

【0091】

さらに構造(CF)において、 R^3 は、水素または炭素原子数1～10のアルキル基(R^1 に関して上に規定した通り)、 R_f 、 R^2 と同じかもしくは異なる、または $-(\text{CH}_2)_m-\text{R}_f$ 基であり(m は1～4である)、そして R^2 および R_f は、上で規定した通りである。典型的には、 R^3 は、 R^2 と同じかもしくは異なる、または $-(\text{CH}_2)_m\text{R}_f$ 基であり、 m は0、1、2、または3である。このように、 R^3 と R^2 とは同じ基であることが可能であり、或いは、これらは、異なる原子鎖および成分基を含む異なる R^2 基であることも可能である。

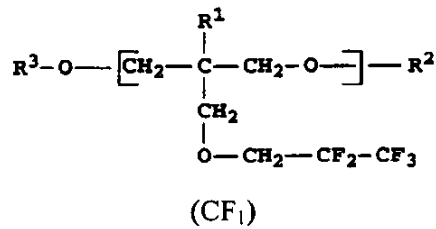
40

【0092】

いくつかの態様の場合、アルキレンオキシ部分は、下記構造(CF₁)によって表すことができ、

【0093】

【化 10】



10

【0094】

上記式中、R¹、R²およびR³は、構造(CF)に関して上で規定した通りである。

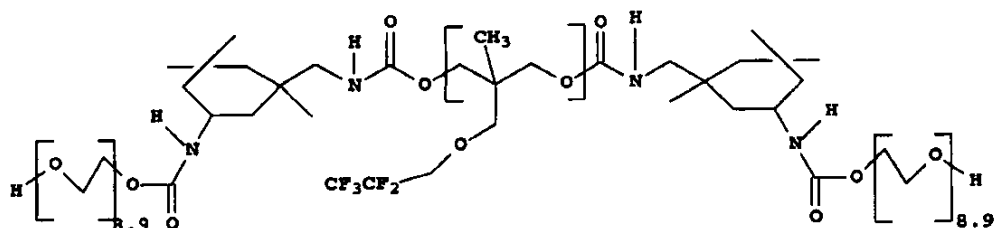
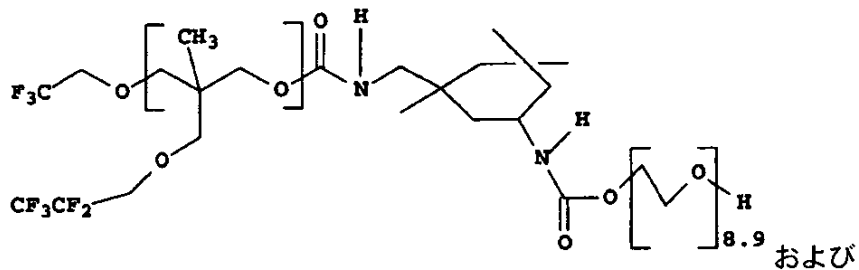
【0095】

このタイプのいくつかの具体的なフッ素化合物は、下記構造のうち的一方によって表される。

【0096】

【化 11】

20



30

【0097】

このような化合物は、Omnuva Solutions, Inc. (オハイオ州Fairlawn) を含むいくつかの商業的供給元から得ることができ、下記例において使用されるPolyfox (登録商標) PF 651およびPolyfox (登録商標) PF 652を含む。このような化合物の製造方法は、米国特許第6,998,460号(Malik他)および同第7,087,710号明細書(Medsker他)に記載されている。

40

【0098】

1種または2種以上のフッ素化合物は、画像形成性層の輻射線感光性組成物中少なくとも0.01重量%の総量で存在する。典型的には、これらは0.05~2重量%の量で存在する。

【0099】

輻射線感光性組成物はさらに、1種または2種以上の塩基性窒素含有有機化合物を含むことができる現像性増大組成物を含むこともできる。大抵の態様では、これらの塩基性窒

50

素含有有機化合物のそれぞれは、300 を上回る沸点と、n - ブチルアセテートに対して < 0.01 の蒸発速度を有する。有用な塩基性窒素含有有機化合物のほとんどは25で液体である。所望の場合には同じ現像性増大組成物中に、これらの化合物の2種以上を使用することができる。

【0100】

代表的な塩基性窒素含有有機化合物は、下記構造 (II) によって規定することができ

【0101】

【化12】

10



(II)

【0102】

上記 t は 1 ~ 6 であり、s は 0、1、または 2 であり、そして v は 1 ~ 3 であるが、但し、s と v との和が 3 であることを条件とする。

【0103】

20

s が 1 であるときには、R⁷ は、水素、または置換型または無置換型の分枝状もしくは線状アルキル、線状もしくは分枝状アルキルアミン基、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、炭素環式アリール、アリールアミン、またはヘテロアリール基である。このような基は無置換型であるか、またはアルキル、ハロアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、複素脂環式、ハロ、ニトロ、アゾ、ヒドロキシ、アルコキシ、チオヒドロキシ、チオアルコキシ、シアノ、もしくはアミノ基のうちの1種または2種で置換することができる。

【0104】

s が 2 であるときには、複数の R⁷ は、同じかまたは異なる、s が 1 であるときの上記 R⁷ に関して規定した置換型または無置換型の基であることが可能である。或いは、2つの R⁷ は、窒素原子と結合することにより置換型または無置換型の複素環を形成することもできる。この環上の置換基は、例えば、1つまたは2つ以上のアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリール、アリールアミン、ヘテロアリール、複素脂環式、ハロ、ニトロ、アゾ、ヒドロキシ、アルコキシ、チオヒドロキシ、チオアルコキシ、シアノおよびアミノ基であってよく、これらの基は、所望の場合には、1つまたは2つ以上のハロ、ニトロ、アゾ、ヒドロキシ、アルコキシ、チオヒドロキシ、チオアルコキシ、シアノおよびアミノ基で置換することができる。

30

【0105】

R⁸ および R⁹ は同じかまたは異なる水素、または置換型または無置換型の線状または分枝状アルキル基であってよい。アルキル基に対する代表的な置換基は、1つまたは2つ以上のアルキル、ハロアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、複素脂環式、ハロ、ニトロ、アゾ、ヒドロキシ、アルコキシ、チオヒドロキシ、チオアルコキシ、シアノおよびアミノ基を含む。典型的には、t は 2 であり、R⁸ および R⁹ は両方とも水素である。

40

【0106】

現像性増大組成物中で有用な塩基性窒素含有有機化合物の例は、N - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリドン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、N - フェニルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2 - [ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノ] - 2 - ヒドロキシメチル - 1,3 - プロパンジオール、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラキス(2

50

- ヒドロキシプロピル) - エチレンジアミン、3 - [(2 - ヒドロキシエチル) フェニルアミノ] プロピオニトリル、およびヘキサヒドロ - 1 , 3 , 5 - トリス (2 - ヒドロキシエチル) - s - トリアジンである。これらの化合物のうちの2種または3種以上の混合物も有用である。塩基性窒素含有有機化合物は、BASF (ドイツ国) およびAldrich Chemical Company (ウィスコンシン州Milwaukee) を含む数多くの商業的供給元から得ることができる。

【 0 1 0 7 】

塩基性窒素含有有機化合物は、放射線感光性組成物または画像形成性層の総固形分を基準として、1 ~ 3 0 重量%、典型的には3 ~ 1 5 重量%の量で、放射線感光性組成物 (および画像形成性層) 中に存在することができる。

10

【 0 1 0 8 】

これらの塩基性窒素含有有機化合物のうちの1種または2種以上を、1種または2種以上の酸性現像性増大化合物、例えばカルボン酸または環状酸無水物、スルホン酸、スルフィン酸、アルキル硫酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸エステル、フェノール、スルホンアミド、またはスルホンイミドとの組み合わせで使用することも可能である。それというのも、このような組み合わせは、さらに改善された現像ラチチュードおよび印刷耐久性を許すことができるからである。このような化合物の代表例は、米国特許出願公開第2005/0214677号明細書 (上記) の [0 0 3 0] ~ [0 0 3 6] において示されている。これを酸性現像性増大化合物に関して本明細書中に引用する。このような化合物は、放射線感光性組成物または画像形成性層の総乾燥重量を基準として、0 . 1 ~ 3 0 重量%の量で存在してよい。

20

【 0 1 0 9 】

いくつかの事例において、これらの酸性現像性増大化合物のうちの少なくとも2種が、上記塩基性窒素含有有機化合物のうちの1種または2種以上 (例えば2種) との組み合わせで使用される。

【 0 1 1 0 】

上記塩基性および酸性化合物の組み合わせにおいて、1種または2種以上の塩基性窒素含有有機化合物と、1種または2種以上の酸性現像性増大化合物とのモル比は一般に0 . 1 : 1 ~ 1 0 : 1 であり、より典型的には0 . 5 : 1 ~ 2 : 1 である。

【 0 1 1 1 】

放射線感光性組成物は、画像形成性層に関して下で説明する他の任意の添加物を含むことができる。

30

【 0 1 1 2 】

画像形成性要素

画像形成性要素は、ポジ型画像形成性要素であり、そして本明細書中に記載されたポリビニルアセタールまたはフェノール・バインダー、および任意の二次高分子バインダーは一般に、これらの要素の単一画像形成性層内の高分子バインダーとして存在する。しかし、本発明の放射線感光性組成物は、フッ素化合物の存在から所望の外表面特性を提供するために、多層のポジ型画像形成性要素ならびにネガ型画像形成性要素中で有用なこともある。

40

【 0 1 1 3 】

一般に、画像形成性要素は、画像形成性層を形成するために、1種または2種以上の高分子バインダー、1つまたは2つ以上のフッ素化合物、赤外線吸収化合物、および任意選択の現像性増大組成物、ならびに他の任意選択の添加物を、好適な基板に好適に適用することによって形成される。この基板は、調製物の適用の前に、下記のような種々の方法で処理または塗布することができる。例えば、基板は、改善された付着性または親水性のために「中間層」を提供するように処理することができ、そして画像形成層は中間層上に適用される。

【 0 1 1 4 】

基板は一般に、親水性表面、または画像形成側上の適用された画像形成用配合物よりも

50

高親水性である表面を有している。基板は、画像形成性要素、例えば平版印刷版を調製するために従来より使用されている任意の材料から構成され得る支持体を含む。基板は通常、シート、フィルム、またはフォイルの形態を成しており、そして強固であり、安定であり、そして可撓性であり、また色記録がフルカラー画像を見当合わせするような使用条件下では耐寸法変化性である。典型的には、支持体は、高分子フィルム（例えばポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースエステルポリマー、およびポリスチレンフィルム）、ガラス、セラミック、金属シートまたはフォイル、または剛性紙（樹脂塗布紙および金属化紙を含む）、またはこれらの材料のうちのいずれかのラミネーション（例えばポリエステルフィルム上へのアルミニウムホイルのラミネーション）を含むいかなる自立型材料であってもよい。金属支持体は、アルミニウム、銅、亜鉛、チタンおよびこれらの合金のシートまたはフォイルを含む。

10

【0115】

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

【0116】

20

1つの基板は、物理的研摩、電気化学的研摩、化学的研摩、およびこれに続く陽極酸化を含む、当業者に知られた技術によって塗布または処理することができるアルミニウム支持体から構成される。アルミニウム・シートは、化学的または電気化学的に研摩し、リン酸または硫酸、およびコンベンショナルな手順を用いて陽極酸化することができる。

【0117】

例えばケイ酸塩、デキストリン、フッ化カルシウムジルコニウム、ヘキサフルオロケイ酸、リン酸塩/フッ化ナトリウム、ポリ(ビニルホスホン酸)(PVPA)、ビニルホスホン酸コポリマー、ポリ(アクリル酸)、またはアクリル酸コポリマー溶液でアルミニウム支持体を処理することにより、任意選択の中間層を形成することができる。研摩および陽極酸化が施されたアルミニウム支持体は、表面親水性を改善するために周知の手順を用いてポリ(アクリル酸)で処理することができる。

30

【0118】

基板の厚さは多様であることが可能であるが、しかし、印刷から生じる摩耗に耐えるのに十分な厚さを有し、しかも印刷版の周りに巻き付けるのに十分に薄くあるべきである。好ましい態様は、厚さ100 μm ~ 600 μm の処理されたアルミニウムホイルを含む。

【0119】

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

【0120】

40

基板は、輻射線感光性組成物が適用された円筒形表面であってもよく、ひいては印刷プレスの一部部分であってもよい。このような画像形成されたシリンダの使用は、例えば米国特許第5,713,287号明細書(Gelbart)に記載されている。

【0121】

画像形成性層は典型的には、1種または2種以上の輻射線吸収化合物を含む。これらの化合物は、150 ~ 1500 nmの任意の好適なエネルギー形態(例えばUV、可視、およびIR線)に対して感光し得るが、これらは典型的には赤外線に対して感光し、このように、輻射線吸収化合物は、600 ~ 1400 nm、より適切には700 ~ 1200 nmの輻射線を吸収する赤外線吸収化合物(「IR吸収化合物」として知られる。画像形成性層は一般には、フッ素化合物の存在の最適な利点を得るために、画像形成性要素中の最

50

外層である。

【 0 1 2 2 】

好適な I R 吸収化合物の一例としては、例えばアゾ色素、スクアリリウム色素、クロコネート色素、トリアリールアミン色素、チアゾリウム色素、インドリウム色素、オキシノール色素、オキサゾリウム色素、シアニン色素、メロシアニン色素、フタロシアニン色素、インドシアニン色素、インドトリカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、オキサトリカルボシアニン色素、チオシアニン色素、チアトリカルボシアニン色素、メロシアニン色素、クリプトシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ポリアニリン色素、ポリピロール色素、ポリチオフエン色素、カルコゲノピリロアリーリデンおよびピ(カルコゲノピリロ)ポリメチン色素、オキシインドリジン色素、ピリリウム色素、ピラゾリンアゾ色素、およびオキサジン色素、ナフトキノン色素、アントラキノン色素、キノンイミン色素、メチン色素、アリールメチン色素、ポリメチン色素、スクアリン色素、オキサゾール色素、クロコニン色素、ポルフィリン色素、および前記色素クラスの任意の置換形態またはイオン形態を含む I R 色素が挙げられる。好適な色素は、例えば米国特許第 4 , 9 7 3 , 5 7 2 号明細書 (DeBoer)、および同第 5 , 2 0 8 , 1 3 5 号明細書 (Patel 他)、同第 5 , 2 4 4 , 7 7 1 号明細書 (Jandrue Sr. 他)、および同第 5 , 4 0 1 , 6 1 8 号明細書 (Chapman 他)、および欧州特許出願公開第 0 8 2 3 3 2 7 号明細書 (Nagasaka 他) に開示されている。

10

【 0 1 2 3 】

アニオン性発色団を有するシアニン色素も有用である。例えば、シアニン色素は、2つの複素環式基を有する発色団を有することができる。別の態様の場合、シアニン色素は、少なくとも2つのスルホン酸基、例えば2つのスルホン酸基と2つのインドレニン基とを有することができる。このタイプの有用な I R 感光性シアニン色素が、米国特許出願公開第 2 0 0 5 - 0 1 3 0 0 5 9 号明細書 (Tao) に記載されている。

20

【 0 1 2 4 】

好適なシアニン色素の有用なクラスに関する全般的な説明が、国際公開第 2 0 0 4 / 1 0 1 2 8 0 号パンフレット (Munnelly 他) の [0 0 2 6] における式によって示されている。

【 0 1 2 5 】

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

30

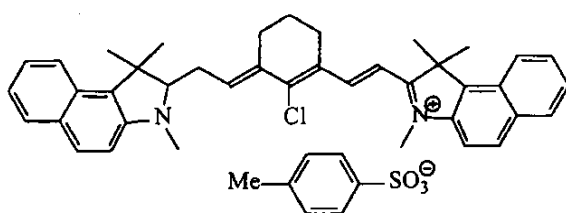
【 0 1 2 6 】

近赤外線吸収シアニン色素も有用であり、そして例えば米国特許第 6 , 3 0 9 , 7 9 2 号明細書 (Hauck 他)、同第 6 , 2 6 4 , 9 2 0 号明細書 (Achilefu 他)、同第 6 , 1 5 3 , 3 5 6 号明細書 (Urano 他)、同第 5 , 4 9 6 , 9 0 3 号明細書 (Watanate 他) に記載されている。好適な色素は、コンベンショナルな方法および出発材料を用いて形成することができ、或いは、American Dye Source (カナダ国ケベック州 Baie D'Urfe) および FE W Chemicals (ドイツ国) を含む種々の商業的供給元から得ることができる。近赤外線ダイオード・レーザービームのための他の有用な色素が、例えば米国特許第 4 , 9 7 3 , 5 7 2 号明細書 (DeBoer) に記載されている。下記 I R 色素は、有用な輻射線吸収化合物の代表であるが、いかなる場合であっても、これらに限定するものでは決してない：

40

【 0 1 2 7 】

【化 1 3】



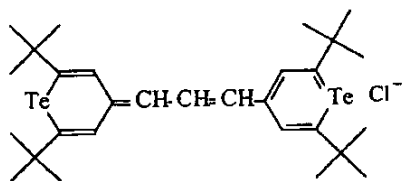
10

【 0 1 2 8】

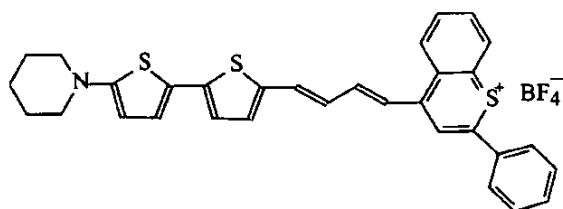
上と同じであるが、しかし C₃F₇CO₂⁻ をアニオンとして有する。

【 0 1 2 9】

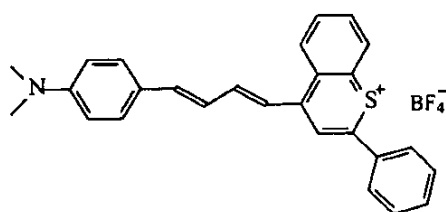
【化 1 4】



20

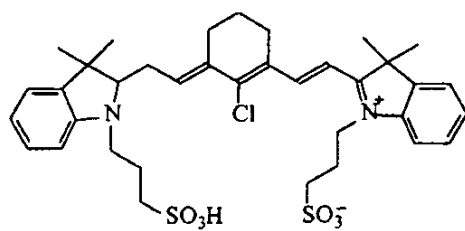


30

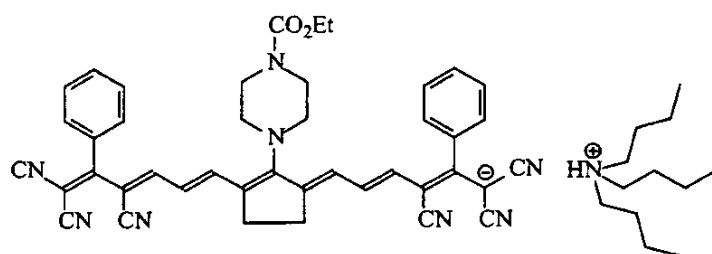


【 0 1 3 0】

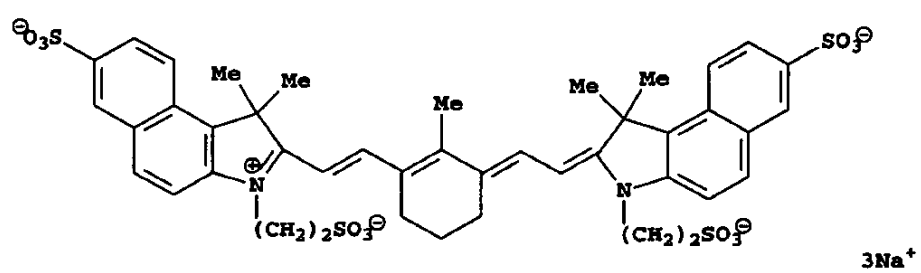
【化 1 5】



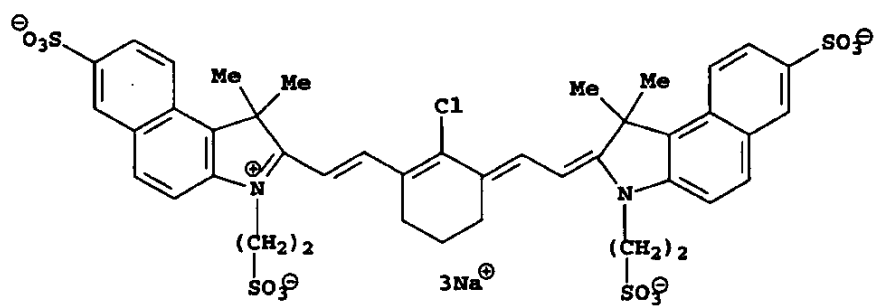
10



20

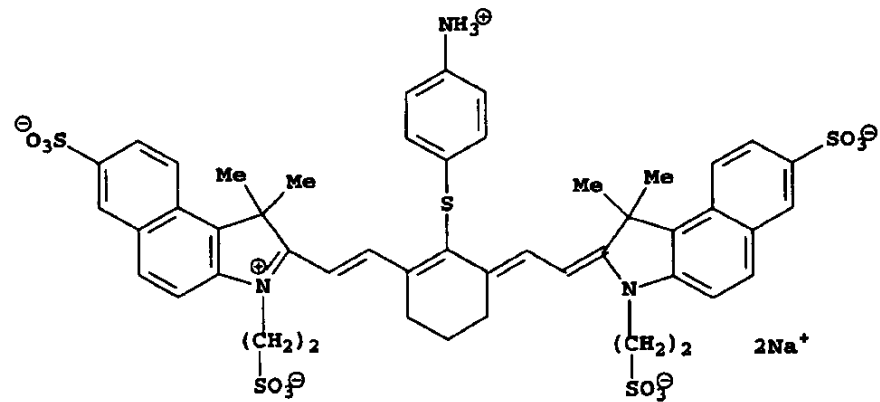


30



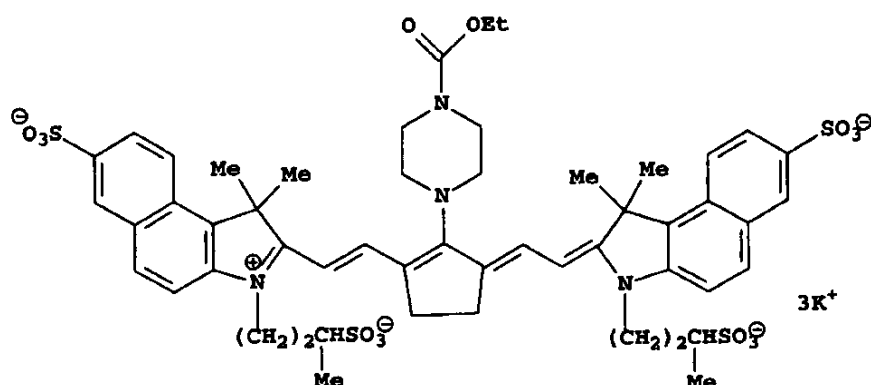
【 0 1 3 1】

10

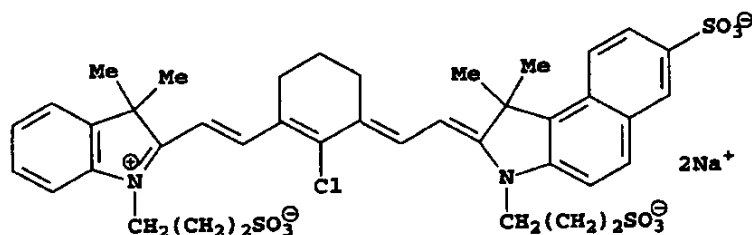


【 0 1 3 2 】

【化 17】



10



20

【0133】

有用なIR吸収化合物はまた、カーボンブラック、例えば当業者によく知られているように可溶化基で表面官能化されたカーボンブラックを含む種々の顔料を含む。親水性、非イオン性ポリマーにグラフトされるカーボンブラック、例えばFX-GE-003 (Nippon Shokubai製)、またはアニオン基で表面官能化されたカーボンブラック、例えばCAB-O-JET (登録商標) 200またはCAB-O-JET (登録商標) 300 (Cabot Corporation製) も有用である。他の有用な顔料としては、ヘリオゲン・グリーン、ニグロシン・ベース、酸化鉄(III)、酸化マンガン、プリシアン・ブルー、およびパリス・ブルーが挙げられる。顔料粒子のサイズは、画像形成性層の厚さを上回るべきではなく、好ましくは、粒子のサイズは、画像形成性層の厚さの半分未満になる。

30

【0134】

画像形成性要素において、輻射線吸収化合物は一般には、0.1～20重量%の乾燥被覆量で存在し、或いは輻射線吸収化合物は0.5～5重量%の量で存在するIR色素である。或いは、この量は、反射率UV-可視分光光度分析により測定して、乾燥膜内で0.05～3、好ましくは0.1～1.5の範囲内の吸光度によって規定することができる。この目的に必要な特定の量は、使用される具体的な化合物に応じて、当業者には容易に明らかである。

40

【0135】

或いは、輻射線吸収化合物は、画像形成性層と熱接触する分離層内に含まれてもよい。従って画像形成中に、分離層内の輻射線吸収化合物の作用を、化合物が当初は内蔵されていない画像形成性層に移すことができる。

【0136】

画像形成性層(および輻射線感光性組成物)は、着色剤色素として作用する1種または2種以上の追加の化合物を含むこともできる。アルカリ性現像剤中に可溶性の着色剤色素が有用である。着色剤色素のための有用な極性基の一例として、エーテル基、アミン基、

50

アゾ基、ニトロ基、フェロセニウム基、スルホキシド基、スルホン基、ジアゾ基、ジアゾニウム基、ケト基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル基、トリアリールメタン基、オニウム基（例えばスルホニウム、インドニウム、およびホスホニウム基）、窒素原子が複素環内に内蔵されている基、および正電荷原子を含有する基（例えば四級化アンモニウム基）が挙げられる。溶解抑制剤として有用な正電荷窒素原子を含有する化合物は、例えばテトラルキルアンモニウム化合物、および四級化複素環化合物、例えばキノリニウム化合物、ベンゾチアゾリウム化合物、ピリジニウム化合物、およびイミダゾリウム化合物を含む。有用な着色剤色素は、トリアリールメタン色素、例えばエチル・バイオレット、クリスタル・バイオレット、マラカイト・グリーン、プリリアント・グリーン、ピクトリア・ブルーB、ピクトリア・ブルーR、およびピクトリア・ピュアブルーBO、BASONYL（登録商標）バイオレット610およびD11（仏国Longjumeau在、PCAS）を含む。これらの化合物は、現像された画像形成性要素内の非露光（非画像形成）領域を露光された（画像形成された）領域から区別するコントラスト色素として作用することもできる。

10

【0137】

着色剤色素が画像形成性層内に存在する場合には、その量は広範に変わることができるが、しかし一般には、（総乾燥層重量を基準として）0.5重量%～30重量%の量で存在する。

【0138】

画像形成性層（および輻射線感光性組成物）はさらに、分散剤、保湿剤、殺生物剤、可塑剤、塗布可能性またはその他の特性のための非イオン性または両性界面活性剤（例えばフルオロポリマー）、耐摩耗性ポリマー（例えばポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアミド、およびアクリル樹脂）、粘度形成剤、充填剤および増量剤、書き込まれた画像の視覚化を可能にするための色素または着色剤、pH調整剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、抗酸化剤、現像助剤、レオロジー調整剤、またはこれらの組み合わせ、または平版印刷分野において共通に使用される任意のその他の添加物を、コンベンショナルな量（例えば上記米国特許出願公開第2005/0214677号明細書に記載）で含む種々の添加剤を含む。

20

【0139】

ポジ型画像形成性要素は、コンベンショナルな塗布法またはラミネーション法を用いて、基板の表面（および表面上に設けられた任意のその他の親水性層）の上方に画像形成性層調製物を適用することにより調製することができる。こうして、好適な塗布用溶剤中に所望の成分を分散または溶解させることにより調製物を適用することができ、そして結果として生じた調製物は、好適な装置および手順、例えばスピン塗布、ナイフ塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、スロット塗布、バー塗布、ワイヤロッド塗布、ローラ塗布、または押し出しホッパー塗布を用いて、基板に適用される。調製物は、好適な支持体（例えばオンプレス印刷シリンダ）上に噴霧することにより適用することができる。

30

【0140】

画像形成性層の塗布重量は、0.5～2.5 g/m²、好ましくは1～2 g/m²である。

【0141】

層調製物を塗布するために使用される溶剤は、調製物中の高分子バインダーおよびその他の高分子材料および非高分子成分の性質に応じて選択される。一般に、画像形成性層調製物は、当業者によく知られている条件および技術を用いて、アセトン、メチルエチルケトン、または別のケトン、テトラヒドロフラン、1-メトキシプロパン-2-オール（または1-メトキシ-2-プロパノール）、N-メチルピロリドン、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、 γ -ブチロラクトン、およびこれらの混合物から塗布される。代表的な塗布用溶剤混合物を下記例において説明する。

40

【0142】

或いは、それぞれの層組成物の熔融混合物からコンベンショナルな押し出し塗布法によって層を適用することもできる。典型的には、このような熔融混合物は、揮発性有機溶剤

50

を含有しない。

【0143】

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

【0144】

本発明に従ってポジ型画像形成性要素を調製する代表的な方法を、下記例において説明する。

【0145】

基板上で画像形成性層を乾燥させた後（すなわち、塗膜が自立し、指触乾燥状態になった後）、要素を少なくとも4時間、典型的には少なくとも20時間にわたって、または少なくとも24時間にわたって、40～90（好ましくは50～70）で熱処理する。最大熱処理時間は96時間もの長さであってよいが、しかし熱処理のための最適な時間および温度は、日常の試験によって容易に決定することができる。このような処理は、例えば欧州特許第823,327号明細書（Nagasaki他）および同第1,024,958号明細書（McCullough他）に記載されている。

【0146】

熱処理中、画像形成性要素は、前駆体からの湿分除去に対する効果的なバリアを形成するために、不透水性シート材料内に包まれるかまたは収容される。このシート材料は、画像形成性要素（またはそのスタック）の形状に密接に一致するのに十分に可撓性であり、そして一般に、画像形成性要素（またはそのスタック）と密に接触している。例えば、不透水性シート材料は、画像形成性要素またはそのスタックのエッジの周りでシールされている。このような不透水性シート材料は、画像形成性要素またはそのスタックのエッジの周りでシールされた高分子フィルムまたは金属フォイルを含む。

【0147】

或いは、画像形成性要素（またはそのスタック）の熱処理（またはコンディショニング）は、相対湿度が25%を上回る値または30%を上回る値に制御されている環境内で実施される。相対湿度は、所与の温度における飽和のために必要となる水の量のパーセンテージとして表される、空気中に存在する水蒸気量として規定される。

【0148】

通常、少なくとも5つかつ最大100個の画像形成性要素を同時に熱処理する。より一般的には、このようなスタックは、少なくとも500個の画像形成性要素を含む。

【0149】

不透水性シート材料を使用して、このようなスタックの上側および下側を良好に包むことが難しい場合があり、そしてこのような場合には、スタックのこのような領域内に「ダミー」または不合格品要素を使用することが望ましいことがある。このようにして、熱処理されたスタックは、ダミーまたは不合格品要素との組み合わせにおいて、少なくとも100個の有用な画像形成性要素を含むことができる。これらのダミーまたは不合格品要素はまた、包み過程またはシール過程によってもたらされる損傷から、有用な要素を保護するのに役立つ。

【0150】

或いは、画像形成性要素は、コイルの形態で熱処理され、次いで、後で個々の要素にカットされてもよい。このようなコイル体は、少なくとも1000m²の画像形成性表面、そしてより典型的には少なくとも3000m²の画像形成性表面を含むことができる。

【0151】

コイル体の隣接する巻きまたは「らせん」、またはスタックの層は、所望の場合には、合紙材料、例えばプラスチックまたは樹脂（例えばポリテン）でサイズ処理されていてよい紙または薄葉紙によって分離することができる。

【0152】

画像形成および現像

本発明の画像形成性要素は、例えば印刷版前駆体、印刷シリンダ、印刷スリーブ、および印刷テープ（可撓性印刷ウェブを含む）を含むいかなる有用な形態をも有することができる。例えば、画像形成性部材は、平版印刷版を形成するための平版印刷版前駆体である。

【 0 1 5 3 】

印刷版前駆体は、好適な基板上に配置された所要の画像形成性層を有する、任意の有用なサイズおよび形状（例えば正方形または長方形）から成ることができる。印刷シリンダおよびスリーブは、円筒形態の基板と画像形成層とを有する回転印刷部材として知られる。印刷スリーブのための基板として、中空または中実の金属コアを使用することができる。

10

【 0 1 5 4 】

使用中、画像形成性要素は、輻射線感光性組成物中に存在する輻射線吸収化合物に応じ、波長 150 ~ 1500 nm の輻射線、例えば UV、可視線、または赤外線的好適な源に当てられる。大抵の態様の場合、画像形成は、波長 700 ~ 1200 nm の赤外線レーザーを使用して行われる。画像形成部材に露光を施すために使用されるレーザーは、ダイオード・レーザー・システムの信頼性およびメンテナンスの手間の少なさにより、ダイオード・レーザーであることが可能であるが、しかし他のレーザー、例えば気体または固体レーザーを使用することもできる。レーザー画像形成のための出力、強度、および露光時間の組み合わせは、当業者には容易に明らかである。目下、商業的に入手可能なイメージセッターにおいて使用される高性能レーザーまたはレーザー・ダイオードは、波長 800 ~ 850 nm または 1060 ~ 1120 nm の赤外線を放射する。

20

【 0 1 5 5 】

画像形成装置は、プレートセッターとしてだけ機能することができ、或いは、平版印刷機内にこれを直接的に内蔵することもできる。後者の場合、印刷は画像形成直後に開始することができ、これにより印刷機設定時間をかなり軽減することができる。画像形成装置は、画像形成性部材をドラムの内側または外側の円筒面に装着した状態で、平床型記録器として、またはドラム型記録器として構成することができる。有用な画像形成装置は、波長約 830 nm の近赤外線を発光するレーザー・ダイオードを含有する、Eastman Kodak Company（カナダ国ブリティッシュコロンビア州 Burnaby）から入手可能な Creo Trendsetter（登録商標）イメージセッターのモデルとして入手することができる。他の好適な輻射線源は、波長 1064 nm で作動する Crescent 42T プレートセッター（イリノイ州 Chicago 在、Gerber Scientific から入手可能）、および Screen PlateRite 4300 シリーズまたは 8600 シリーズのプレートセッター（イリノイ州 Chicago 在、Screen から入手可能）を含む。追加の有用な輻射線源は、要素が印刷版シリンダに取り付けられている間に要素に画像を形成するために使用することができるダイレクト画像形成印刷機を含む。好適なダイレクト画像形成印刷機の例は、Heidelberg SM74-DI プレス（オハイオ州 Dayton 在、Heidelberg から入手可能）を含む。

30

【 0 1 5 6 】

画像形成スピードは、30 ~ 1500 mJ / cm² の範囲、または 40 ~ 200 mJ / cm² の範囲内にあってよい。

40

【 0 1 5 7 】

レーザー画像形成が通常実施されるが、熱エネルギーを像様に提供する任意の他の手段によって画像形成を行うこともできる。例えば米国特許第 5,488,025 号明細書（Martin 他）に記載された「サーマル印刷」として知られているものにおいて熱抵抗ヘッド（サーマル印刷ヘッド）を使用して画像形成を達成することができる。サーマル印刷ヘッドは商業的に利用可能である（例えば Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001、および TDK Thermal Head F415 HH7-1089）。

【 0 1 5 8 】

画像形成は一般に、ダイレクト・デジタル画像形成によって実施される。画像信号は、コンピュータ上のビットマップ・データ・ファイルとして記憶される。このようなファイ

50

ルは、ラスター画像プロセッサ（RIP）、またはその他の好適な手段によって生成することができる。ビットマップは、カラーの色相、ならびにスクリーンの頻度および角度を規定するために構成される。

【0159】

画像形成性要素に画像を形成することにより、画像形成された（露光された）領域と非画像形成（非露光）領域とから成る潜像を含む画像形成された要素を生成する。ポジ型の態様の場合、好適な現像剤を用いて画像形成された要素を現像することによって、画像形成性層およびその下側の任意の層の露光された領域を除去し、そして基板の親水性表面を露出させる。ネガ型の態様の場合、画像形成性層およびその下側の任意の層の非露光領域を除去するために、好適な現像剤を使用する。

10

【0160】

従って、ポジ型要素の場合、現像は、画像形成性層の画像形成された（露光された）領域を除去するのに十分な時間にわたって、しかし画像形成性層の非画像形成（非露光）領域を除去するほどには長くない時間にわたって実施される。従って、画像形成性層の画像形成された（露光された）領域は、現像剤中で「可溶性」または「除去可能」と記述される。なぜならば、これらの領域は、画像形成性層の非画像形成（非露光）領域よりも容易に、現像剤中で除去、溶解または分散されるからである。従って「可溶性」という用語は、「分散性」であることをも意味する。

【0161】

画像形成された要素は、一般に、コンベンショナルな処理条件を用いて現像される。水性アルカリ性現像剤および有機溶剤含有現像剤の両方を使用することができる。本発明の方法の大抵の態様では、pHがより高い水性アルカリ性現像剤が使用される。

20

【0162】

水性アルカリ性現像剤は一般に、少なくとも7のpH、そして典型的には少なくとも11のpHを有する。有用なアルカリ性水性現像剤は、3000 Developer、9000 Developer、GOLDSTAR Developer、GOLDSTAR Plus Developer、GOLDSTAR Premium Developer、GREENSTAR Developer、ThermalPro Developer、PROTHERM Developer、MX1813 Developer、およびMX1710 Developer（全てコネティカット州Norwalk在、Eastman Kodak Companyから入手可能）を含む。これらの現像剤はまた一般に、界面活性剤、キレート剤（例えばエチレンジアミン四酢酸の塩）、およびアルカリ成分（例えば無機メタケイ酸塩、有機メタケイ酸塩、水酸化物、および重炭酸塩）を含む。別の有用な現像剤は、「L-6」現像剤として識別され、これは、サリチル酸ナトリウム（1%）、D-ソルビトール（1%）、Triton（登録商標）H55非イオン性界面活性剤（0.5%）、Tergitol（登録商標）NP12界面活性剤（0.04%）、ケイ酸カリウム（8.2%）および水を含むケイ酸カリウム水性現像剤を表し、そして1:1.2の $K_2O:SiO_2$ モル比と13.5のpHとを有する。

30

【0163】

有機溶剤含有現像剤は一般に、水と混和可能な1種または2種以上の有機溶剤の単一相溶液である。有用な有機溶剤は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドとのフェノールの反応生成物[例えばエチレングリコールフェニルエーテル（フェノキシエタノール）]、ベンジルアルコール、エチレングリコールおよびプロピレングリコールの炭素原子数6以下の酸とのエステル、および炭素原子数6以下のアルキル基を有する、エチレングリコール、ジエチレングリコール、およびプロピレングリコールのエーテル、例えば2-エチルエタノール、および2-ブトキシエタノールを含む。有機溶剤は一般に、現像剤総重量を基準として0.5~15%の量で存在する。このような現像剤は、pHが中性、アルカリ性、または弱酸性であってよい。これらの現像剤のほとんどは、pHがアルカリ性であり、最大でpH11である。

40

【0164】

代表的な有機溶剤含有アルカリ性現像剤は、ND-1 Developer、「2 in 1」Developer、955 Developer、および956 Developer（コネティカット州Norwalk在、Eastman Kodak Companyから入手可能）を含む。

50

【 0 1 6 5 】

一般に、現像剤は、現像剤を含有するアプリケーションで要素を擦るかまたは拭うことにより、画像形成された要素に適用される。或いは、画像形成された要素は、現像剤をブラシ塗布することもでき、または露光された領域を除去するのに十分な力で要素に噴霧することにより、現像剤を適用することができる。この場合もやはり、現像剤中に画像形成された要素を浸漬することができる。全ての事例において、印刷室化学薬品に対して優れた耐性を有する現像された画像が、平版印刷版において生成される。

【 0 1 6 6 】

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

10

【 0 1 6 7 】

画像形成され、現像された要素は、結果として得られる画像形成された要素の連続運転時間を長くするために実施することができる後ベーキング作業において、ベーキングすることもできる。ベーキングは、例えば2 ~ 10分間にわたって220 ~ 240、または30分間にわたって120で実施することができる。

【 0 1 6 8 】

画像形成された要素の印刷面に平版印刷インクおよびファウンテン溶液を適用することにより、印刷を実施することができる。インクは、画像形成性層の非画像形成(非露光または非除去)領域によって取り込まれ、そしてファウンテン溶液は、画像形成・現像プロセスによって露出された基板の親水性表面によって取り込まれる。インクは次いで、その上に画像の所望の刷りを提供するために、好適な受容材料(例えば布地、紙、金属、ガラス、またはプラスチック)に転写される。所望の場合、画像形成された部材から受容材料へインクを転写するために、中間「ブランケット」ローラを使用することができる。画像形成された部材は、所望の場合には、コンベンショナルなクリーニング手段および化学薬品を使用して、刷りの間にクリーニングすることができる。

20

【実施例】

【 0 1 6 9 】

下記例は、本発明の実施を例示するために提供されるものであって、本発明を限定しようとするものではない。

30

【 0 1 7 0 】

下記成分を例の調製および使用において使用した。特に断りのない限り、成分は、Aldrich Chemical Company (ウィスコンシン州Milwaukee) から入手可能である。

【 0 1 7 1 】

BF-03は、Chang Chun Petrochemical Co. Ltd. (台湾) から入手した、加水分解率98% (Mw = 15,000) のポリビニルアセタールを表す。

【 0 1 7 2 】

Byk (登録商標) 307は、BYK-Chemie (Wallingford, CT) から入手したキシレン/メトキシプロピルアセート中の改質ジメチルポリシロキサン・コポリマーの25% (重量) 溶液である。

40

Byk (登録商標) 361は、BYK-Chemieから入手したアクリレート・コポリマーである。

【 0 1 7 3 】

クリスタル・バイオレット(C. I. 42555)は、Basic Violet 3 ($\lambda_{max} = 588 \text{ nm}$) である。

DMSOはジメチルスルホキシドを表す。

【 0 1 7 4 】

Ciba (登録商標) EFKA 34およびCiba (登録商標) EFKA 39は、Ciba Specialty Chemicalsから入手可能なポリシロキサンである。

【 0 1 7 5 】

3M (登録商標) FC 340、FC 431、FC 4430、FC 4432、およびFC 4434は、3M Corporatio

50

n (ミネソタ州St. Paul) から入手可能な種々なフルオロ化学界面活性剤である。商品名はFluorad (登録商標) からNovec (登録商標) へ変わることがある。

【 0 1 7 6 】

FluorN (登録商標) 322は、ポリエチレングリコールを含むグリコール系ペルフルオロアルキル界面活性剤 (60%固形分) であり、FluorN (登録商標) 561は、高フッ素含量のエチレングリコール系高分子フルオロ界面活性剤 (100%固形分) であり、FluorN (登録商標) 562は、エチレン系高分子グリコールフルオロ界面活性剤 (100%固形分) であり、FluorN (登録商標) 1939Aは、ペルフルオロポリエーテルカプロラクトンジアクリレート (100%固形分) であり、そしてFluorN (登録商標) 1970Aは、ペルフルオロポリエーテルグリコールジアクリレート (100%固形分) である。これらは全て、Cytos 10
nixon Corporation (メリーランド州Beltsville) から入手可能である。

【 0 1 7 7 】

GOLDSTAR Premium Developerは、Eastman Kodak Company (コネティカット州Norwalk) から入手可能な水性アルカリ性現像剤である。

MEKは、メチルエチルケトンである。

MSAはメタンスルホン酸 (99%) である。

【 0 1 7 8 】

Polyfox (登録商標) PF 159、PF 632、PF 636、PF 651、PF 652、PF 656、PF 6320、およびPF 6520は、Omnova Solutions Inc. (オハイオ州Fairlawn) から入手可能な、ペルフルオロアルキル側鎖を有するポリエーテルを基剤としたフルオロ界面活性剤である。Po 20
lyfox (登録商標) 651および652フルオロ界面活性剤はそれぞれ、ウレタン部分ならびに上記構造 (CF_3) によって表されるフッ素化アルキレンオキシ部分を含有した。その他のPolyfox (登録商標) フルオロ界面活性剤は、界面活性剤分子中にウレタン部分を含有しなかった。

【 0 1 7 9 】

PF LB 9900は、PM中に50%使用される、Hexion AG (ドイツ国) から入手したレゾール樹脂である。

PMは1 - メトキシ - 2 - プロパノールを表す (Dowanol PMとしても知られる)。

【 0 1 8 0 】

S 0094は、FEW Chemicals (ドイツ国) から入手したIR色素 ($\lambda_{max} = 813 \text{ nm}$) である。 30

TEAはトリエタノールアミンである。

【 0 1 8 1 】

Tego (登録商標) Glide 410およびTego (登録商標) Glide 440は、Tego (ドイツ国Essen) から入手可能なポリエーテルシロキサン・コポリマーである。

【 0 1 8 2 】

THPEは、1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタンを表す。

UNIDYNE (登録商標) NS1602は、Daikin Industries (Japan) から入手可能なペルフルオロ化ポリマー (ペンダント - $CF_2CF_2CF_3$ 基を有する) である。

【 0 1 8 3 】

ポリマーAを下記のように調製した：

BF-03 (50 g) を、水冷凝縮器、滴下漏斗、および温度計を備えた、DMSO (200 g) を含有する反応容器に添加した。連続的に攪拌しながら、混合物をこれが透明な溶液になるまで、80 °Cで30分間にわたって加熱した。次いで温度を60 °Cに調節し、そしてDMSO (50 g) 中のMSA (2.7 g) を添加した。15分間にわたって、反応混合物に、ブチルアルデヒド (10.2 g) のDMSO (50 g) 溶液を添加し、続いて、DMSO (100 g) 中の2 - ヒドロキシベンズアルデヒド (サリチル酸アルデヒド、40 g) を添加した。次いで、反応混合物をアニゾール (350 g) で希釈し、そして真空蒸留を開始した。アニゾール：水共沸混合物を反応混合物から蒸留した (0.1%未満の水が溶液中に残った)。反応混合物を室温まで冷却し、そしてDMSO (30 g) 中に 50

溶解された T E A (8 g) で中和し、次いで 6 k g の水とブレンドした。結果として生じた沈殿ポリマーを水で洗浄し、濾過し、そして 5 0 で 2 4 時間にわたって真空中で乾燥させることにより、8 4 g の乾燥ポリマー A を得た。

【 0 1 8 4 】

発明例および比較例：

本発明の画像形成性要素、対照例、および本発明以外の比較画像形成性要素を、下記成分を有する輻射線感光性組成物を用いて、以下のように調製した：

ポリマー A	1 5 . 6 g	
PF 9900 LB (P M 中 5 0 %)	1 6 . 5 g	
クリスタル・バイオレット	0 . 5 4 g	10
S 0094 IR色素	0 . 5 4 g	
T H P E	1 . 8 g	
添加界面活性剤		
(下記表 1 参照)	0 . 5 %	
P M	2 1 2 g	
M E K	1 3 g	

【 0 1 8 5 】

各調製物を濾過し、そして一般的な方法によってポリ(ビニルホスホン酸)の水溶液による処理を施されている、電気化学的粗面化・陽極酸化アルミニウム基板に適用し、そして結果として生じる画像形成性層を、Glunz&Jensen “Unigraph Quartz” 炉内で、9 0 で 1 分間にわたって乾燥させた。塗布された画像形成性層を次いで、5 5 の温度および 2 5 % の相対湿度で 3 日間にわたって熱処理した。各画像形成性層の乾燥被覆量は 1 . 5 g / m²であった。

【 0 1 8 6 】

塗膜品質、および塗布された画像形成性層表面と合紙(Arjo Wigginsから得られる密度 5 0 g / m²のカレンダー処理されていない合紙)との間の摩擦係数を評価し、そして結果を下記表 I に示す。これらの特性の双方は、本発明によって提供される改善のために望まれる。塗膜品質は「不良」および「許容可能」とは対照的に「良」であることが望ましく、また摩擦係数は、上記摩擦係数試験によって測定して少なくとも 0 . 3 であることが望ましい。「良」の塗膜品質は、塗膜が平滑であり、また塗膜の欠陥が観察されないことを意味し、「許容可能」な塗膜品質は、いくつかの軽度の斑点が観察されたことを意味し、そして「不良」の塗膜品質は、重度の風パターンまたは斑点が観察されたことを意味する。

【 0 1 8 7 】

結果として生じた各画像形成性要素を、4 0 m J / c m² ~ 1 5 0 m J / c m² のエネルギー範囲で、CREO (登録商標) Lotem 400 Quantum画像形成装置上で露光し、そしてGOLD STAR Premium Developerを使用してGlunz&Jensen “InterPlater 85HD” 処理装置内で、3 0 秒間にわたって 2 3 で現像した。結果として得られた印刷版を感光性(クリアリング点：露光された領域が所与の温度および時間で現像剤によって完全に除去された最低画像形成エネルギー)に関して評価した。これらの結果をやはり下記表 I に示す。

【 0 1 8 8 】

【表 1】

表 1

添加界面活性剤	塗膜品質	摩擦係数	感光性 mJ/cm ² (25℃/30秒)
なし (対照)	不良	0.39	NA
Tego®Glide 440	良	0.19	50
Tego®Glide 410	良	0.19	50
Ciba®EFKA 34	良	0.16	50
Ciba®EKFA 39	不良	NA	NA
Byk®307	良	0.18	50
Byk®361	良	0.21	50
3M™FC 430	不良	0.28	50
3M™FC 431	良	0.31	50
3M™FC 4430	不良	NA	NA
3M™FC 4432	不良	NA	NA
3M™FC 4434	不良	NA	NA
Unidyne™ NS1602	許容可能	NA	NA
FluorN™ 322	不良	NA	NA
FluorN™ 561	不良	NA	NA
FluorN™ 562	不良	NA	NA
FluorN™ 1932A	不良	NA	NA
FluorN™ 1979A	不良	NA	NA
Polyfox™ PF 159	不良	NA	NA
Polyfox™ PF 632	不良	NA	NA
Polyfox™ PF 636	不良	NA	NA
Polyfox™ PF 651	良	0.34	50
Polyfox™ PF 652	良	0.37	50
Polyfox™ PF 656	不良	NA	NA
Polyfox™ PF 6320	不良	NA	NA
Polyfox™ PF 6520	許容可能	0.28	50

NA＝ほとんどの事例において塗膜品質が不良または許容可能にすぎない場合、摩擦係数および感光性が測定されなかったという理由から「データ入手不能」であることを意味する。

【 0 1 8 9 】

これらの結果から、ウレタン部分と、本明細書中に記載された構造 (C F) によって表される部分とを有するフルオロ化学界面活性剤が、所望の塗膜品質、および塗布された画像形成性層表面と合紙との間の摩擦係数を提供することが明らかである。

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 レバノン, モシェ

イスラエル国, 7 0 4 5 1 ネス - ジオナ, クファル アハロン, ハタマル ストリート 6

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 1 8 2 0 3 (J P , A)

特表 2 0 0 6 - 5 2 0 4 8 5 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 7 5 2 2 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/004

G03F 7/00

G03F 7/039