

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4856075号
(P4856075)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int.Cl.		F I	
B 4 1 N	1/14	(2006.01)	B 4 1 N 1/14
G 0 3 F	7/00	(2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3
G 0 3 F	7/11	(2006.01)	G 0 3 F 7/11 5 0 3

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-528027 (P2007-528027)	(73) 特許権者	590000846
(86) (22) 出願日	平成17年8月17日(2005.8.17)		イーストマン コダック カンパニー
(65) 公表番号	特表2008-510634 (P2008-510634A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
(43) 公表日	平成20年4月10日(2008.4.10)		スター ステート ストリート 343
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/029464	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02006/023680		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成18年3月2日(2006.3.2)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成20年7月1日(2008.7.1)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	10/922, 782	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成16年8月20日(2004.8.20)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(72) 発明者	林 浩司
			群馬県館林市富士見町14-23

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版前駆体のための基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

順番に、支持体、シリケート層、及び中間層を含んで成る基板：ここで、

該支持体はアルミニウム又はアルミニウム合金を含み；

該中間層は中間層材料を含み；

該中間層材料は、KユニットとLユニットとを含むコポリマーであり；

該Kユニットは、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^5\text{))}_m\text{OR}^2\text{]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^3\text{)CO}_2\text{H]-}$ 、及びこれらの混合物から選択され；

該Lユニットは、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^6\text{))}_n\text{OP(O)(OH)}_2\text{]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CHPO(OH)}_2\text{]-}$ 、及びこれらの混合物から選択され；

(上式中、 R^1 は水素又はメチルであり； R^2 は水素又は炭素原子数1~4のアルキル基であり； R^3 は水素又はメチルであり； R^4 は水素又はメチルであり；そして R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して、水素、メチル、又はクロロメチルであり； m は1~30であり；そして n は1~15である)；そして、

該コポリマーは、50 wt%~90 wt%の該Kユニットと、10 wt%~50 wt%の該Lユニットとを含む。

【請求項2】

該Kユニットが、該コポリマーの55 wt%~70 wt%であり、そして該Lユニットが、該コポリマーの30 wt%~45 wt%である請求項1に記載の基板。

【請求項3】

10

20

該Kユニットが、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^5\text{))}_m\text{OR}^2\text{]}-$ から選択され；

該Lユニットが、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^6\text{))}_n\text{OP(O)(OH)}_2\text{]}-$ から選択され；

ここで、 R^1 はメチルであり； R^2 は水素又はメチルであり； R^4 はメチルであり； R^5 は水素であり；そして R^6 は水素である請求項1又は2に記載の基板。

【請求項4】

該Lユニットが $-\text{[CH}_2\text{CHPO(OH)}_2\text{]}-$ であり； R^1 がメチルであり； R^2 が水素又はメチルであり；そして R^5 が水素又はメチルである請求項1又は2に記載の基板。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の基板と、
該中間層上の画像形成性層と
を含んで成る画像形成性要素であって、ここで、
該画像形成性層は画像形成性組成物を含む。

10

【請求項6】

該画像形成性組成物が、モノマーとフリーラジカル発生系とを含むネガ型画像形成性組成物である請求項5に記載の画像形成性要素。

【請求項7】

画像形成方法であって、該方法は：
順番に、支持体、シリケート層、及び中間層を含む基板と、
該中間層上の画像形成性層と
を含む請求項5又は6に記載の画像形成性要素を準備し；

20

該画像形成性要素を熱画像形成し、そして該画像形成性層内に画像形成された領域と相補的な画像形成されていない領域とを含む画像形成された画像形成性要素を形成し；

該画像形成された画像形成性要素を現像し、そして該画像形成された領域及び該画像形成されていない領域のうち的一方を除去する
各工程を含む。

【請求項8】

現像が、インク及びファウンテン溶液で行われる請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平版印刷に関する。具体的には、本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金支持体と、シリケート層と、中間層材料から成る層とを含む平版印刷版前駆体のための基板に関する。

30

【背景技術】

【0002】

コンベンショナルな印刷又は「湿式」平版印刷の場合、画像領域として知られるインク受容領域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。インクは画像が再現されるべき材料の表面に転写される。典型的には、インクは中間ブランケットに先ず転写され、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。

40

【0003】

平版印刷版前駆体として有用な画像形成性要素は、典型的には、基板の親水性表面上に適用された画像形成性層を含む。画像形成性層は、好適なバインダー中に分散することができる1種又は2種以上の放射線感受性成分を含む。或いは、放射線感受性成分はバインダー材料であってもよい。画像形成に続いて、画像形成性層の画像形成された領域又は画像形成されていない領域が、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。画像形成された領域が除去される場合には、前駆体はポジ型である。逆に、画像形成されていない領域が除去される場合には、前駆体はネガ型である。それぞれの事例において、残される画像形成性層領域(すなわち画像領域)はインク受容性であり、

50

そして、現像プロセスによって露出された親水性表面領域は、水及び水溶液、典型的にはファウンテン溶液を受容し、そしてインクを弾く。

【0004】

画像形成された画像形成性要素は、典型的には、現像剤中で処理して、これらを平版印刷版に変換することを必要とする。現像剤は典型的にはアルカリ水溶液である。アルカリ水溶液は、大量の有機溶剤を含有することもある。高いpH及び有機溶剤の存在により、大量の使用済現像剤の処分は高価であり、また環境問題を引き起こすおそれがある。

【0005】

印刷機上で現像可能な機上 (on-press) 現像性の平版印刷版前駆体を、画像形成後に印刷機上に直接的に載置し、そしてこの要素を初期印刷機操作時に、インク及び/又はファウンテン溶液で現像することができる。これらの前駆体は、印刷機上に載置する前に、別個の現像工程を必要としない。前駆体が印刷機上で画像形成及び現像の両方が施される機上画像形成は、別個の画像形成装置内での要素の載置工程をなくする。

【0006】

基板は典型的には、アルミニウム又はアルミニウム合金の支持体を含む。この支持体は、その表面の酸化アルミニウム層を形成するように処理されている。基板は、一方又は両方の表面上に層を含むことにより表面の特性を改変して、支持体表面の親水性を増強し、基板に対する後続の層の付着力を高め、そして現像プロセス中に酸化物質層を保護することもできる。シリケートは良好なインク・スカミング特性を有し、すなわちシリケートは典型的には印刷された画像のスカミングを引き起こさないが、しかしシリケートは典型的には上側の層、典型的には画像形成性層に対する付着力が弱い。この欠点を克服するために、ジアゾ・ポリマーが画像形成性層に添加されることがある。しかし、ジアゾ・ポリマーは、印刷機上での現像時間を長くし、また、平版印刷版前駆体の貯蔵寿命を短くしてしまう。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、シリケート層の代わりに、ポリビニルホスホン酸(PVPA)層が典型的に使用される。しかしながら、ポリビニルホスホン酸層を含む基板は、シリケート層を含む基板よりもスカミングを受けやすい。このように、上側の層に対する良好な付着力を有し、印刷機上での現像時間を長くせず、そして印刷された画像のスカミングを引き起こさない、平版印刷版前駆体のための、特に機上現像性の平版印刷版前駆体のための基板が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

1つの形態において、本発明は、順番に、支持体、シリケート層、及び中間層を含んで成る基板である：ここで、

該支持体はアルミニウム又はアルミニウム合金を含み；

該中間層は中間層材料を含み；

該中間層材料は、KユニットとLユニットとを含むコポリマーであり；

該Kユニットは、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^5\text{))}_m\text{OR}^2\text{]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^3\text{)CO}_2\text{H]-}$ 、及びこれらの混合物から選択され；

該Lユニットは、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^6\text{))}_n\text{OP(O)(OH)}_2\text{]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CHPO(OH)}_2\text{]-}$ 、及びこれらの混合物から選択され；

(上式中、 R^1 は水素又はメチルであり； R^2 は水素又は炭素原子数1~4のアルキル基であり； R^3 は水素又はメチルであり； R^4 は水素又はメチルであり；そして R^5 及び R^6 はそれぞれ独立して、水素、メチル、又はクロロメチルであり； m は1~約30であり；そして n は1~約15である)；そして、

該コポリマーは、約50 wt%~90 wt%の該Kユニットと、約10 wt%~約50 wt%の該Lユニットとを含む。

【0009】

10

20

30

40

50

別の形態において、本発明は、基板の中間層上に画像形成性層を含む画像形成性要素である。別の形態において、本発明は、画像形成性要素を画像形成し、そして結果として生じた画像形成された画像形成性要素を現像することによる画像形成方法である。好ましくは、画像形成性要素は、インク及び/又はファウンテン溶液を用いて、印刷機上で現像される。別の形態において、本発明は前記コポリマーである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

文脈が別のことを示すのでない限り、明細書及び特許請求の範囲において、界面活性剤、コポリマー、光熱変換材料、中間層材料、バインダー、モノマー、塗布用溶剤、及び同様の用語は、このような材料の混合物をも含む。特に断りのない限り、全てのパーセンテージは重量パーセントであり、熱画像形成は、高温体、例えばサーマルヘッドで、又は赤外線画像形成することを意味する。

10

【0011】

中間層材料

中間層材料は、(1)ホスホン酸基及び/又はホスフェート基、並びに(2)酸基及び/又はアルキレングリコール又はポリアルキレングリコール側鎖を含む基を含むコポリマーである。コポリマーは、KユニットとLユニットとを含む。Kユニットは、酸基及び/又はアルキレングリコール又はポリアルキレングリコール側鎖を含む基を含む。Kユニットは典型的には、コポリマーの約50 wt%~90 wt%、好ましくは約55 wt%~70 wt%を構成する。Lユニットは、ホスホン酸基及び/又はホスフェート基を含む。Lユニットは典型的には、コポリマーの約10 wt%~50 wt%、好ましくは約30 wt%~45 wt%を構成する。他のモノマーから誘導された少量のユニットが存在してもよいが、しかし必ずしもこれは必要ではない。

20

【0012】

Kユニットは、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^5\text{))}_m\text{OR}^2\text{]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^3\text{)CO}_2\text{H]-}$ 、及びこれらの混合物から選択される。R¹は水素又はメチルであり、典型的にはメチルである。R²は水素又は炭素原子数1~4のアルキル基である。炭素原子数1~4のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソ-ブチル、及びt-ブチルを含む。R²は典型的には水素又はメチルである。R³は水素又はメチルである。R⁵は、水素、メチル、又はクロロメチル(-CH₂Cl)であり、典型的には水素である。mは1~約30であり、典型的には1~約15である。

30

【0013】

Lユニットは、 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)C(O)(OCH}_2\text{CH(R}^6\text{))}_n\text{OP(O)(OH)}_2\text{]-}$ 、 $-\text{[CH}_2\text{CHPO(OH)}_2\text{]-}$ 、及びこれらの混合物から選択される。R⁴は水素又はメチルであり、典型的にはメチルである。R⁶は水素、メチル、又はクロロメチルであり、典型的には水素である。nは1~約15であり、典型的には1~約8であり、より典型的には1~約6である。

【0014】

中間層材料の調製

中間層材料は、ラジカル重合によって調製することができる。典型的な調製の場合、モノマーの混合物、つまりKユニットの前駆体である1種又は2種以上のモノマーと、Lユニットの前駆体である1種又は2種以上のモノマーとが共重合される。

40

【0015】

ラジカル重合は当業者によく知られており、例えば、Macromolecules(マクロ分子)第2巻、第2版、H.G. Elias編、Plenum, New York, 1984の第20章及び21章に記載されている。有用なフリーラジカル開始剤は、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイル、ヒドロペルオキシド、例えばクミルヒドロペルオキシド、及びアゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(イソプロチロニトリル)(AIBN)である。連鎖移動剤、例えばドデシルメルカプタンを使用して、化合物の分子量を制御することができる。ラジカル重合に適した溶剤は、反応物質に対して不活性でありそして反応に対して特に不都合な影響を及ぼすことがない液体、例えば水；エステル、例えばエチルアセテート及びブチルアセテート；ケトン、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、及びアセトン；アルコール、

50

例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、及びブタノール；エーテル、例えばジオキサン及びテトラヒドロフラン、及びこれらの混合物を含む。

【 0 0 1 6 】

Kユニットの前駆体は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールエチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールブチルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールエチルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールブチルエーテルメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールブチルエーテルアクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールメチルエーテルメタクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールエチルエーテルメタクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールブチルエーテルメタクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールモノアクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールメチルエーテルアクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールエチルエーテルアクリレート、ポリエチレン-コ-プロピレングリコールブチルエーテルアクリレート、及びこれらの混合物を含む。種々異なる長さのポリアルキレングリコール鎖を有するモノマーの混合物を、他のモノマーとともに、又は他のモノマーを伴わずに使用することもできる。

【 0 0 1 7 】

Lユニットの前駆体は、例えばビニルホスホン酸($(\text{CH}_2=\text{CHP}(\text{O})(\text{OH})_2)$)；構造： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^6))_n\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ (R^4 は水素又はメチルであり、 R^6 は水素、メチル、又はクロロメチルであり、そしてnは1～約15である)、例えばエチレングリコールアクリレートホスフェート、エチレングリコールメタクリレートホスフェート、ポリエチレングリコールアクリレートホスフェート、ポリエチレングリコールメタクリレートホスフェート、ポリプロピレングリコールアクリレートホスフェート、ポリプロピレングリコールメタクリレートホスフェート、及びこれらの混合物である。これらのモノマーのうち、構造が下に示されるものは、「フォスマー(Phosmer)」という商品名で入手可能である。

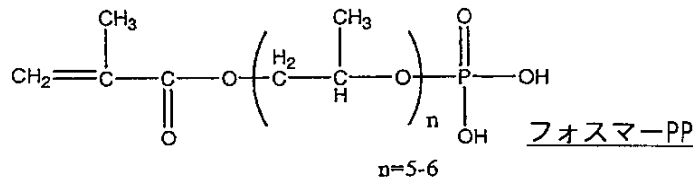
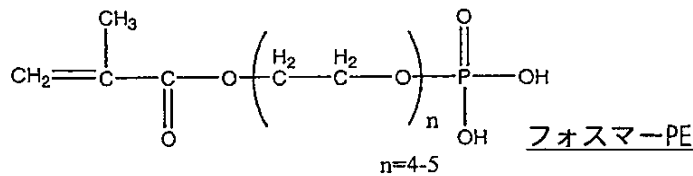
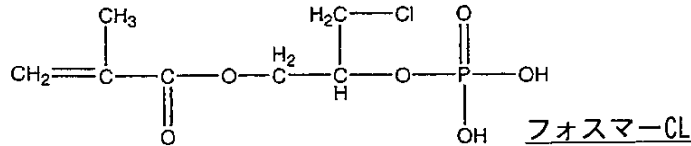
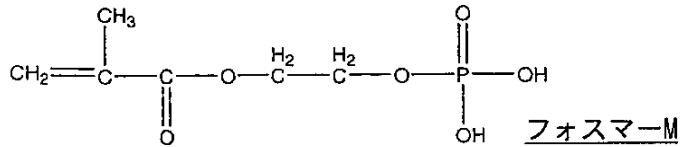
【 0 0 1 8 】

10

20

30

【化1】



10

20

【0019】

中間層の調製を、コポリマーを形成するために使用することができるモノマーに関して説明してきたが、これは、示されたモノマーの重合によって形成されたコポリマーに、中間層材料を限定するものではない。コポリマーは、当業者に明らかな他のルート、例えば前駆体ポリマーの改質によって形成することができる。例えば、エチレングリコール側鎖を適切な前駆体ポリマーに付加し、続いてホスフェートエステル基を導入することにより、中間層材料を形成することができる。

30

【0020】

基板の調製

基板は、印刷による摩耗に耐えるのに十分に厚く、そして印刷機内で胴に巻き付けるのに十分に薄い、典型的には厚さ約100 μm~約600 μmの、アルミニウム又はアルミニウム合金から成るシートを含む。中間層が支持体に塗布される前に、支持体は当業者に知られた種々の方法によって清浄化され、粗面化され、そして陽極処理される。最初に、界面活性剤、有機溶剤、又はアルカリ性水溶液を用いた脱脂処理を典型的に施すことにより、シート表面から油脂を除去する。次いで、よく知られた技術、例えば機械的粗面化(例えばボール研磨、ブラシ研磨、プラスト研磨、及びパフ研磨)、化学的粗面化{表面を選択的に溶解することにより表面を粗面化する)、又は電気化学的粗面化、又はこのような化学的、機械的、及び/又は電気化学的処理の組み合わせ(マルチ・グレイニング)によって粗面化される}によって、表面を粗面化することができる。高温の酸性溶液(例えば硫酸又はリン酸)又はアルカリ性溶液(水酸化ナトリウム、又は水酸化ナトリウムと混合されたリン酸三ナトリウム)を使用して、基板のエッチングが行われる。この処置は、グレイニング・プロセスから生じた副産物を除去することにより、グレイニング構造を露出して、ある時にはシャープな先端に丸みをつけることにより改善し、またある時には、画像形成された層に対するコントラストを改善するように基板の色を明るくする。

40

50

【0021】

次いで陽極酸化を行うことにより、表面の酸化アルミニウム親水性層、典型的には0.3 g/m²以上の重量の酸化アルミニウム層を形成する。陽極酸化のために種々の電解質、例えば硫酸、リン酸、クロム酸、ホウ酸、クエン酸、シュウ酸、又はこれらの混合物を使用することができる。陽極酸化は、電解質を含む電解質溶液中の陽極として支持体を使用して、電流を通すことにより実施される。電解質の濃度及び陽極酸化プロセスの状態は、使用される電解質に応じて変化するが、しかし典型的には、条件は、電解質濃度1~80 wt%、電解質温度5~70、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100 V、及び電解時間10秒~50分を含む。陽極酸化は、例えば米国特許第3,280,734号明細書(Fromson)、及び同第5,152,158号明細書(Chu)に開示されている。

10

【0022】

次いで、清浄化され、粗面化され、そして陽極処理された支持体は、アルカリ金属ケイ酸塩、例えば水性ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、又は典型的にはケイ酸ナトリウムで親水性処理される。親水性処理は、例えば米国特許第2,714,066号明細書(Jewett)、及び同第3,181,461号明細書(Fromson)に記載されている。支持体は、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液中で浸漬されるか、又は電気分解される。

【0023】

次いで、シリケート層の上側に中間層を形成することにより、基板を形成する。中間層は、中間層材料の0.01~1%高温水溶液中に支持体を浸漬することにより、形成することができる。好ましくは、溶液は30~80であり、そして支持体は、約3秒間~約30秒間にわたって溶液中に浸漬される。より好ましくは、溶液は50~70であり、そして支持体は、約10秒間~約30秒間にわたって溶液中に浸漬される。或いは中間層材料は、コンベンショナルな方法、例えばスピン塗布、パー塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、スロット塗布、又はローラ塗布によって支持体上に塗布することができる。

20

【0024】

支持体の裏側(すなわち、画像形成性層とは反対側)には、静電防止剤及び/又はスリッパ層又は艶消し層を被覆することにより、画像形成性要素の取り扱い及び「感触」を改善することができる。

【0025】

画像形成性要素

画像形成性要素は、基板の中間層上に画像形成性層を含む。典型的には画像形成性層は中間層上に直接的に載置されている。画像形成性層は画像形成性組成物を含む。画像形成性組成物は当業者によく知られており、数多くの刊行物及び特許明細書に開示されている。平版印刷版として有用な画像形成性要素中に、特に平版印刷版として有用な機上現像性の画像形成性要素中に使用される任意の組成物を、本発明の画像形成性要素中に使用することができる。

30

【0026】

本発明の画像形成性要素は、機上現像性の平版印刷版前駆体に特に有用ではあるが、これらの画像形成性要素に限定されるものではない。コンベンショナルなジアゾ樹脂を含有する画像形成性組成物を使用することができる。これらは、例えば「Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists(光反応性ポリマー:レジストの科学及び技術)」の第5章 A. Reiser, Wiley, New York, 1989, 第178-225頁に記載されている。これらの組成物は、高分子ジアゾ樹脂、又は高分子ジアゾ樹脂の混合物を含む。種々のこのような材料が当業者に知られている。特に有用な高分子ジアゾ樹脂は、任意にはジアゾ基を担持するフェニル基内にメトキシ基を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である。二水素リン酸塩、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、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、及び芳香族スルホン酸塩、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が、これらの高分子ジアゾ樹脂のための特に好適な対イオンである。これらの樹脂は典型的には、米国特許第5,700,619号明

40

50

細書(Baumann)に記載されているような、添加されたバインダーとともに使用される。バインダーは例えば、米国特許出願公開第2003/0198887号明細書に開示されているような高分子アセタール樹脂を含む。高分子ジアゾ樹脂、及び光開始剤とラジカル重合性成分とから成るラジカル重合性系から成るハイブリッド系を画像形成性層内に使用することもできる。

【0027】

一般にはモノマーとして知られるラジカル重合性化合物と、フリーラジカル発生系(開始剤系)とを含むネガ型画像形成性組成物を、画像形成性層内に使用することができる。これらの組成物は、例えば「Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists(光反応性ポリマー:レジストの科学及び技術)」A. Reiser, Wiley, New York, 1989, 第102-177頁;「Photopolymers: Radiation Curable Imaging Systems(感光性ポリマー:放射線硬化性画像形成系)」B. M. Monroe;「Radiation Curing: Science and Technology(放射線硬化:科学及び技術)」S.P. Pappas編、Plenum, New York, 1992, 第399-440頁;及び「Polymer imaging(ポリマー画像形成)」A.B. Cohen及びP. Walker;「Imaging Processes and Material(画像形成プロセス及び材料)」J.M. Sturge他編、Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, 第226-262頁に開示されている。これらの組成物は、一般にモノマーとして知られる、ラジカル開始型重合させられる1種以上のエチレン系不飽和型化合物、バインダー、及びフリーラジカル発生系を含む。典型的な組成は重量で、バインダー25~90%、好ましくは45~75%;モノマー5~60%、好ましくは15~50%;光開始剤系0.01~10%、好ましくは0.1~5%;及びその他の成分0~5%、典型的には0~4%である。

【0028】

QHB改質型モノマーを含む画像形成性組成物は、米国特許出願公開第2004/0091812号明細書に開示されている。これらの組成物はフリーラジカル発生系と、構造: $(P)_mB(Q)_n$ を有するQHB改質型ラジカル重合性化合物とを含む。この構造において、Qは、QHBユニットを含む部分であり;Pは、1つ以上のラジカル重合性基を含む部分であり;Bは支持主鎖であり;そして $m>1$ 及び $n>1$ である。QHBユニットを含有するラジカル重合性化合物は、米国特許出願公開第2004/0034190号明細書にも開示されている。

【0029】

QHB改質型モノマーは、QHB(四重水素結合)ユニットを含み、このユニットは、他の分子又は他の分子部分上の同様の又は相補的なユニットと、4つ以上、典型的には4つの水素結合を形成することができる。対を成して互いに4つ以上の水素結合を形成する高分子が、米国特許第6,320,018号明細書(Sijbesma)に開示されている。QHBユニットは好ましくは本質的に平らで剛性の構造を有する。具体的にはこのユニットは、1つ又は2つ以上の平らな6員環を含有するのが好ましい。好ましくは、QHBユニットは2つの連続する供与体と、これに続く2つの受容体とを有する。典型的には、QHBユニットはイソシトシン・ユニット(イソシトシン部分)である。

【0030】

例えば、イソシトシン、例えば6-アルキルイソシトシン、典型的には6-メチルイソシトシンを、ポリイソシアネートと反応させて、イソシトシン/イソシアネート付加体を生成することにより、QHB改質型モノマーを調製することができる。このイソシトシン/イソシアネート付加体を、イソシアネート反応性基、例えば-OH又は-NHを有するラジカル重合性モノマー、例えば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、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、グリセロールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、又はこれらの混合物と反応させることにより、QHB改質型モノマーを生成する。

【0031】

バインダー、他のモノマー、光熱変換材料、及び画像形成性組成物のコンベンショナルな成分である他の成分、例えば色素及び界面活性剤が画像形成性組成物中に存在してもよい。例えば、ポリエチレングリコール側鎖を含有するバインダーの使用によって、機上現

10

20

30

40

50

像性を高めることができる。モノマー、例えばジペンタエリトリールペンタアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、グリセロールトリアクリレート、ジ(トリメチロールプロパン)テトラアクリレート、DESMODUR(商標)N100とヒドロキシエチルアクリレート及びペンタエリトリールトリアクリレートとの反応によって得られるウレタンアクリレート、及びこれらの混合物を、画像形成性組成物中に使用することもできる。

【0032】

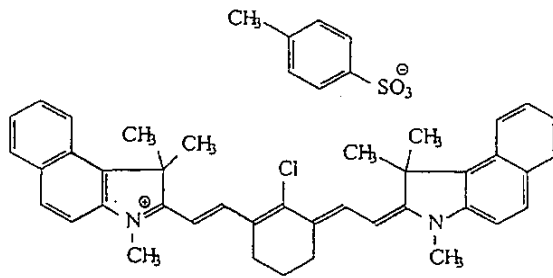
米国特許第5,372,907号明細書(Haley)；同第5,919,601号明細書(Nguyen)；同第5,965,319号明細書(Kobayashi)；同第5,763,134号明細書(Busman)；国際公開第00/17711号パンフレット、及び2002年5月24日付けで出願された米国特許出願公開第10/155,696号明細書にも、ネガ型画像形成性組成物が開示されている。これらの前駆体は、平版基板上に画像形成性層を含む。画像形成性層は、光熱変換材料、酸発生剤、酸活性化可能な架橋剤、及び高分子バインダーを含む。酸発生剤は、熱開始型分解によってプレンステッド酸を形成する前駆体を含む。非イオン性酸発生剤は、ハロアルキル置換型s-トリアジン、例えば2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを含む。イオン性酸発生剤は、オニウム塩、例えばジフェニルインドニウムクロリド、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、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、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、4,4'-ジクミルヨードニウムp-トリルスルフェート、及び2-メトキシ-4-(フェニルアミノ)-ベンゼンジアゾニウムオクチルスルフェートを含む。米国特許第5,372,907号明細書(Haley)に開示された放射線感受性組成物の場合、ノボラック樹脂が高分子バインダーであり、レゾール樹脂が酸活性化可能な架橋剤である。米国特許第5,919,601号明細書(Nguyen)に開示された放射線感受性組成物の場合、高分子バインダーは、ヒドロキシ、カルボン酸、スルホンアミド、及びアルコキシメチルアミドから選択された反応性ペンダント基を含有し；そして高分子樹脂は、レゾール樹脂、C₁-C₅アルコキシメチルメラミン又は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)、ポリ(C₁-C₅-アルコキシメチルアクリルアミド)、これらの誘導体、又はこれらの組み合わせである。

【0033】

画像形成性組成物が熱画像形成されるようになっている場合、これは、光熱変換材料として知られる吸収剤を含む。光熱変換材料は放射線を吸収してこれを熱に変換する。光熱変換材料は例えばインドアニリン色素、オキソノール色素、ポルピリン誘導体、アントラキノン色素、メロスチリル色素、ピリリウム化合物、又は適切な吸収スペクトル及び溶解度を有するスクアリリウム誘導体であってよい。色素、特に750 nm~1200 nmの高い減衰係数を有する色素が好ましい。吸収色素は、数多くの刊行物、例えば欧州特許第0 823 327号明細書(Nagasaka)；米国特許第4,973,572号明細書(DeBoer)；同第5,244,771号明細書(Jandrue)；及び同第5,401,618号明細書(Chapman)に開示されている。有用な吸収色素の例は、ADS-830A及びADS-1064(American Dye Source, カナダ国Montreal)、EC2117(FEW, ドイツ国Wolfen)、Cyasorb IR 99及びCyasorb IR 165(Glendale Protective Technology)、Epolite IV-62B及びEpolite III-178(Epoline)、PINA-780(Allied Signal)、SpectralR 830A及びSpectralR 840A(Spectra Colors)、並びに下に示される構造を有するIR色素A及びIR色素Bを含む：

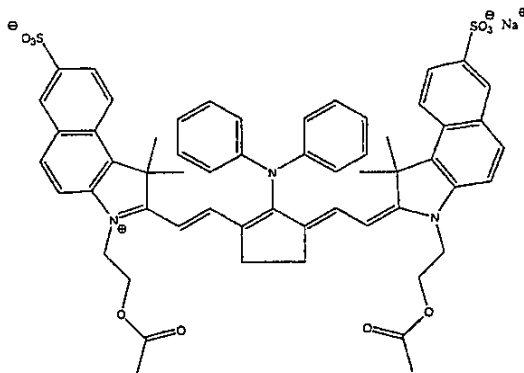
【0034】

【化2】



IR色素A

10



IR色素B

20

【0035】

画像形成性組成物中の吸収剤の量は、一般には、画像形成波長において光学濃度0.05以上、好ましくは光学濃度約0.5～約2を提供するのに十分である。当業者によく知られているように、特定の光学濃度を生成するのに必要な吸収剤の量は、吸収剤を含有する層の厚さ、及び画像形成のために使用される波長における吸収剤の減衰係数から、Beerの法則を用いて決定することができる。画像形成性組成物は典型的には、組成物の総重量を基準として、約0.1～20重量%、より好ましくは約0.5～10重量%の光熱変換材料を含む。

30

【0036】

フリーラジカル発生系は、適切な輻射線に当てられるとフリーラジカルを発生させる1種又は2種以上の化合物を含む。感熱性フリーラジカル発生系は、例えば、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイル；ヒドロペルオキシド、例えばクミルヒドロペルオキシド；アゾ化合物、例えばAIBN；Dueber他、米国特許第4,565,769号明細書に開示されているような2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体(HABI)；オニウム塩、例えばジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、及びピリジニウム塩；及びこれらの混合物、例えば米国特許第5,368,990号明細書(Kawabata)に開示されているような、ジアリールヨードニウム塩、及び、芳香族環に直接的に結合されたN、O又はS基に、メチレン基を介して結合されたカルボン酸基を有する共開始剤、を含む。ラジカル重合を開始するためのスルホニウム塩の使用が、例えばE. Takahashi他、J. Appl. Poly. Sci., 91, 589-597 (2004)及びE. Takahashi他、J. Poly. Sci., Part A: Polymer Chemistry, 41, 3816-3827 (2003)に開示されている。ジアリールヨードニウム塩及びトリアリールスルホニウム塩が好ましいオニウム塩である。

40

50

【0037】

機上現像性の画像形成性要素が、米国特許出願公開第2003/0064318号明細書に開示されている。画像形成性層はモノマーと高分子バインダーとを含む。高分子バインダーは、ポリマー主鎖とポリエチレンオキシド側鎖とを含むポリマーである。画像形成性層の他のコンベンショナルな成分、例えばコバインダー、界面活性剤、及び色素が存在してもよい。

【0038】

機上現像性の画像形成性層は、例えば米国特許第6,447,978号明細書及び同第6,365,705号明細書、及び2004年1月28日付けで出願された米国特許出願第10/747,345号明細書(Leon)にも開示されている。画像形成性層は、光熱変換材料と感熱性ポリマーとを含む。感熱性ポリマーは、窒素が4つのアルキル及び/又はアリーール置換基に共有結合されているカルボン酸の第四アンモニウム塩を含む。任意には、カルボン酸塩を含有しない1種又は2種以上のモノマーがポリマー中に含まれてよい。

【0039】

画像形成性要素は、コンベンショナルな技術を用いて基板の表面上に画像形成性層を適用することにより調製することができる。層は、任意のコンベンショナルな方法、例えば塗布又はラミネーションによって適用することができる。典型的には成分は、好適な塗布用溶剤、例えば水、又は水と有機溶剤、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、及び/又はアセトンとの混合物中に分散又は溶解され、そして結果として得られる混合物は、コンベンショナルな方法、例えばスピン塗布、バー塗布、グラビア塗布、ダイ塗布、スロット塗布、又はローラ塗布によって塗布される。塗布後、結果として生じた層を乾燥させることにより、塗布用溶剤を除去する。結果として生じた要素は、周囲温度又は高温、例えば炉内において約65℃で約20秒間にわたって空気乾燥させることができる。或いは、結果として生じた画像形成性要素は、要素上に温風を吹き付けることにより乾燥させることもできる。画像形成性層の塗布重量は、典型的には約0.2 g/cm² ~ 約5.0 g/cm²、好ましくは約0.7 g/cm² ~ 約2.5 g/cm²である。

【0040】

画像形成性要素の画像形成及び処理

要素は、画像形成性要素によって吸収される波長領域内で、変調された近赤外線又は赤外線を発光するレーザー又はレーザー・アレイを用いて熱画像形成することができる。赤外線、特に約800 nm ~ 約1200 nmの赤外線が、画像形成のために典型的に使用される。画像形成は従来、約830 nm、約1056 nm、又は約1064 nmで発光するレーザーを用いて行われる。商業的に入手可能な好適な画像形成装置は、画像セッター、例えばCREO(商標) Trendsetter (Creo, カナダ国British Columbia, Burnaby)、Screen PlateRiteモデル4300、モデル8600及びモデル8800(Screen, 米国Illinois, Chicago, Rolling Meadows)、及びGerber Crescent 42T (Gerber)を含む。

【0041】

或いは、画像形成性要素は、高温体、例えばサーマル印刷ヘッドを含有するコンベンショナルな装置を使用して熱画像形成することもできる。好適な装置は1つ以上のサーマルヘッドを含むが、しかし普通はサーマルヘッド・アレイ、例えばサーマル・ファクス機及び昇華プリンター内で使用されるTDKモデルNo. LV5416、GS618-400サーマル・プロッター(Oyo Instruments, 米国TX, Houston)、又はModel VP-3500サーマル・プリンター(Seikoha America, 米国NJ, Mahwah)を含む。

【0042】

画像形成は画像形成された要素を生成する。画像形成された要素は、画像形成された領域と相補的な画像形成されていない領域とから成る潜像を含む。印刷版を形成するために画像形成された要素を現像すると、潜像が画像に変換される。このことは、画像形成された領域及び画像形成されていない領域のうち的一方を除去するが、しかし画像形成された領域及び画像形成されていない領域のうち他方を除去せず、下側に位置する基板の親水性表面を露出することにより行われる。

【0043】

10

20

30

40

50

画像形成性組成物がジアゾ樹脂又はジアゾ樹脂の混合物を含む場合、画像形成性組成物は、画像形成された領域を除去する現像剤中で現像することができる。有用な現像剤は、アルカリ水溶液、例えば下記のようなアルカリ金属ケイ酸塩又はメタケイ酸塩を含むアルカリ水溶液を含む。

【 0 0 4 4 】

画像形成性組成物がラジカル重合性化合物とフリーラジカル発生系とを含む場合、画像形成性組成物は、画像形成されていない領域を除去する現像剤中で現像することができる。現像剤は、有機溶剤、水溶液又は半水性溶液、又は水であってよい。現像剤は主として、ラジカル重合性化合物及びもし存在するならばバインダーの化学特性に応じて選択される。半水性現像剤は通常、水と水混和性有機溶剤とアルカリ性材料とを含有する。水性現像剤は通常、水とアルカリ性材料とを含有する。

10

【 0 0 4 5 】

画像形成性組成物が光熱変換材料、酸発生剤、酸活性化可能な架橋剤、及び高分子バインダーを含む場合、画像形成性組成物は、画像形成されていない領域を除去する現像剤中で現像することができる。典型的には画像形成された画像形成性要素は、2分間の加熱時にカブリ点を約28 下回る温度以下で加熱され、より好ましくは2分間の加熱時にカブリ点を約17 下回る温度以下で加熱され、最も好ましくは現像前にカブリ点を約8 下回る温度以下で加熱される。コンベンショナルなアルカリ水溶液を現像剤として使用することができる。有用な現像剤は、pH約7以上の水溶液である。現像剤は典型的にはpH8～約13.5であり、そして1種以上のアルカリ金属ケイ酸塩を含む。商業的に入手可能な高pH現像剤は、ProTherm(商標)現像剤、Greenstar(商標)現像剤、Goldstar(商標)現像剤、4030現像剤、PD-1現像剤、及びMX 1710現像剤を含む。これらは全てKodak Polychrome Graphics Norwalk, CTから入手可能である。

20

【 0 0 4 6 】

現像は、画像形成された領域及び画像形成されていない領域のうちの一方を除去するのに十分に長い時間にわたって、しかし、画像形成された領域及び画像形成されていない領域のうちの他方を除去するには十分でない長さの時間にわたって行われる。現像剤は典型的には、画像形成された要素に現像剤を噴霧することにより適用される。或いは、処理装置内で現像を行うこともでき、或いは、画像形成された要素を現像剤でブラシ処理することもできる。それぞれの場合に、印刷版が生成される。現像に続いて、印刷版は水ですすがれ、乾燥させられる。乾燥は赤外線ラジエーターによって、又は温風で好都合に行うことができる。

30

【 0 0 4 7 】

画像形成された画像形成性要素が機上現像される場合、画像形成性要素は印刷機上に載置され、そして初期印刷機操作時に、インク及び/又はファウンテン溶液で現像される。印刷機上に載置する前に、別個の現像工程は必要とならない。このことは、処理装置及び現像剤の両方を伴う別個の現像工程をなくし、ひいては、印刷プロセスを単純化し、そして所要の高価な装置の量を低減する。画像形成された画像形成性要素は、平版印刷機の版胴上に載置され、そして印刷胴を回転させ、そして要素とインク及び/又はファウンテン溶液とを接触させることにより現像される。

40

【 0 0 4 8 】

多数のファウンテン水溶液が当業者に知られている。ファウンテン溶液は例えば、米国特許第5,720,800号明細書(Matsumoto)；米国特許第5,523,194号明細書(Archer)；米国特許第5,279,648号明細書(Chase)；米国特許第5,268,025号、同第5,336,302号、及び同第5,382,298号の各明細書(Bondurant)；米国特許第4,865,646号明細書(Egberg)；米国特許第4,604,952号明細書(Daugherty)に開示されている。ファウンテン水溶液の典型的な成分は、水、典型的には脱イオン水に加えて、pH緩衝系、例えばリン酸及びクエン酸緩衝液；減感剤、例えばデキストリン、アラビアゴム、及びカルボキシメチルセルロースナトリウム；界面活性剤及び湿潤剤、例えばアリアル及びアルキルスルホネート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及び、アルコール及びフェノールのポリエチレンオキシ

50

ド誘導体；保湿剤、例えばグリセリン及びソルビトール；低沸点溶剤、例えばエタノール及び2-プロパノール；金属イオン封鎖剤、例えばホウ砂、ヘキサメタリン酸ナトリウム、及びエチレンジアミン四酢酸の塩；殺生剤、例えばイソチアゾリノン誘導体；及び消泡剤を含む。

【0049】

コンベンショナルな湿式プレス平版印刷の場合、印刷版にインク及びファウンテン溶液が着けられる。一体化されたインク着け/湿しシステムを有する印刷機の場合、インク及びファウンテン溶液は、インク及びファウンテン溶液のエマルジョンとして印刷版に転写される前に、種々のプレスローラによって乳化される。しかし本発明の場合、インク及びファウンテン溶液は、印刷版に必要とされるような任意の組み合わせ又は順序で適用することができる。

10

【0050】

機上画像形成の場合、画像形成性要素は、平版印刷機胴上に載置された状態で画像形成され、そして画像形成された画像形成性要素は、初期印刷機操作時に、ファウンテン溶液で印刷機上で現像される。この方法は、コンピューターツープレスの用途に特に適している。これらの用途の場合、画像形成性要素(又は多色プレスのための要素)は、コンピュータで生成されたデジタル画像形成情報に従って版胴上に直接的に画像形成され、しかも処理を最小限にしか又は全く伴わずに、通常の印刷シートを直接的にプリントアウトする。機上画像形成は、例えばHeidelberg QUICKMASTER(商標) DI 46-4 印刷機(Heidelberger Druckmaschinen, ドイツ国Heidelberg)上で行うことができる。

20

【0051】

産業上の利用可能性

現像剤としてファウンテン溶液を使用して、画像形成性要素を印刷機上で現像することができ、こうして水性アルカリ現像剤の使用に関連するコストを回避することができる。本発明の基板を使用することにより、スカミングが低減され、現像性が改善され、基板に対する画像形成性層の付着力が改善され、ひいては収率が改善され、そして廃棄物及び休止時間が低減される。

【0052】

画像形成性要素を画像形成し、そして現像することにより、平版印刷版を形成したら、ファウンテン溶液、次いで平版インクをその表面上の画像に着けることにより、印刷を行うことができる。ファウンテン溶液は、画像形成されていない領域、すなわち、画像形成及び現像プロセスによって露出された親水性基板の表面によって取り込まれ、そしてインクは、画像形成された領域、すなわち現像プロセスによって除去されていない領域によって取り込まれる。次いでインクを好適な受容媒体(例えば布地、紙、金属、ガラス、又はプラスチック)に、直接的に又はオフセット印刷ブランケットを使用して間接的に転写することにより、受容媒体上に画像の所望の刷りを提供する。

30

【実施例】

【0053】

本発明の有利な特性は、下記例を参照することにより観察することができるが、これらの例は本発明を限定するものではない。

40

【0054】

特に断りのある場合を除いて、記載されたパーセンテージは、塗布用溶液中の総固形分を基準とした重量パーセントである。

【0055】

用語解説

AIBN：2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

BYK 336：25% キシレン/メトキシプロピルアセテート溶液中の改質ジメチルポリシロキサン・コポリマー(Byk Chemie、米国CT Wallingford)

CMC：カルボキシメチルセルロース(日本国大阪 Daicel Chemical)

CREO(商標) Trendsetter 3244：波長830 nmで動作する、商業的に入手可能なプレー

50

ト・セッター (Creo Products, カナダ国BC, Burnaby)

DESMODUR (商標) N100: 無溶剤、脂肪族ポリイソシアネート樹脂、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体; NCO含有率、21.0 + 0.2% (Bayer Coatings and Colorants, 米国PA, Pittsburgh)

【 0 0 5 6 】

DMAC: ジメチルアセトアミド

IGRACURE (商標) 250: インドニウム(4-(2-メチルプロピル)フェニル)(4-メチルフェニル)-ヘキサフルオロホスフェート(1-); カチオン性光開始剤、プロピレンカーボネート溶液中75%固形分(Ciba Specialty Chemicals米国NY, Tarrytown)

IR色素B: 赤外線吸収剤(Kodak、米国NY Rochester)(上記構造参照)

モノマーA: QHB(四重水素結合)官能基を含むウレタンアクリレート、DMAC溶液中40%固形分(例6参照)

PE350: ポリエチレングリコールメタクリレート; MW = 422(Nihon Yushi)

PE90: ポリエチレングリコールモノメタクリレート; MW = 174(Nihon Yushi)

PEGMA: ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルメタクリレート; 50重量%水溶液、MW = 2,000(Aldrich, 米国WI, Milwaukee)

【 0 0 5 7 】

PETA: ペンタエリトリトールトリアクリレート

フォスマーPE: ポリエチレングリコールメタクリレートホスフェート;
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ (nは4~5)(Uni-chemical)

フォスマーM: エチレングリコールメタクリレートホスフェート;
 $\text{CH}_2=(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ (Uni-chemical)

PMAA: ポリメタクリル酸

【 0 0 5 8 】

ポリマーA: アリルメタクリレート/PEGMAコポリマー、メチルエチルケトン溶液中10%固形分

ポリマーB: 1-プロパノール/水中のPEGMA/スチレン/アクリロニトリル・コポリマー(10:9:81)のエマルジョン、25%固形分

SR-399 ジペンタエリトリトールペンタアクリレート(Sartomer、米国PA, Exton)

VPA ビニルホスホン酸

【 0 0 5 9 】

例1

この例はコポリマー1(P1)の合成を示す。窒素雰囲気下で、200 mLの4口フラスコに、エチルアセテート(90 g)を装入し、そしてこれを70 °Cまで加熱した。VPA(14.9 g)、PE350(15.4 g)、PE90(6.6 g)、AIBN(1.3 g)及びエチルアセテート(25 g)の混合物を、4時間にわたって70 °Cで液滴状に添加した。添加が完了した後、反応混合物をさらに2時間にわたって70 °Cで維持した。コポリマー1の溶液153 gを得た。ガードナー粘度はA、不揮発分%は23.4%であった。

【 0 0 6 0 】

例2

この例はコポリマー2(P2)の合成を示す。窒素雰囲気下で、200 mLの4口フラスコに、エチルアセテート(90 g)を装入し、そしてこれを70 °Cまで加熱した。フォスマーM(14.9 g)、PE350(15.4 g)、PE90(6.6 g)、AIBN(1.3 g)及びエチルアセテート(25 g)の混合物を、4時間にわたって70 °Cで液滴状に添加した。添加が完了した後、反応混合物をさらに2時間にわたって70 °Cで維持した。コポリマー2の溶液149 gを得た。ガードナー粘度はA、不揮発分%は24.1%であった。

【 0 0 6 1 】

例3

この例はコポリマー3(P3)の合成を示す。窒素雰囲気下で、300 mLの4口フラスコに、脱イオン水(140 g)を装入し、そしてこれを70 °Cまで加熱した。フォスマーPE(13.4 g)、メ

10

20

30

40

50

タクリル酸(31.2 g)、過硫酸アンモニウム(2.6 g)、及び脱イオン水(40 g)の混合物を、4時間にわたって70 で液滴状に添加した。添加が完了した後、反応混合物をさらに2時間にわたって70 で維持した。コポリマー3の溶液157 gを得た。ガードナー粘度はA1、不揮発分%は21.0 %であった。

【 0 0 6 2 】

例4

この例はコポリマー4(P4)の合成を示す。窒素雰囲気下で、200 mLの4口フラスコに、エチルアセテート(73 g)を装入し、そしてこれを70 まで加熱した。VPA(7.8 g)、メタクリル酸(24.9 g)、AIBN(1.04 g)、及びエチルアセテート(20 g)の混合物を、4時間にわたって70 で液滴状に添加した。反応混合物は1時間後に曇ってきた。添加が完了した後、反応混合物をさらに2時間にわたって70 で維持した。反応混合物を濾過した。23.9 gのコポリマー4を白い粉末として得た。

【 0 0 6 3 】

比較例1

この例は比較コポリマー1(CP1)の合成を示す。窒素雰囲気下で、200 mLの4口フラスコに、エチルアセテート(90 g)を装入し、そしてこれを70 まで加熱した。PE350(36.9 g)、AIBN(1.3 g)、及びエチルアセテート(25 g)の混合物を、4時間にわたって70 で液滴状に添加した。添加が完了した後、反応混合物をさらに2時間にわたって70 で維持した。比較コポリマー1の溶液152 gを得た。ガードナー粘度はA、不揮発分%は23.3 %であった。

【 0 0 6 4 】

例5

この例は、種々異なる中間層材料を含有する画像形成性要素の調製及び評価を示す。

電気グレイニング処理され、そして硫酸陽極処理されたアルミニウム基板を、60 で20秒間にわたって3%ケイ酸ナトリウム水溶液中に浸漬した。次いで、親水性処理された基板を20秒間にわたって60 の脱イオン水で洗浄した。表3に挙げた中間層材料のそれぞれの溶液(水中2g/L)を、60 まで加熱した。親水性処理された基板を、20秒間にわたってポリマー溶液中に浸漬し、洗浄し、そして乾燥させた。

【 0 0 6 5 】

画像形成性層を形成するために、得られた基板に、表1(S1)又は表2(S2)に示した塗布用溶液を、#12ロッド・コーターを用いて塗布した。基板上の画像形成性層から成る、得られた画像形成性要素を90秒間にわたって100 で乾燥させた。

【 0 0 6 6 】

【表1】

表1

成分	wt%
ポリマーB	3.70
ポリマーA	0.39
モノマーA	0.99
SR-399	0.99
IRGACURE® 250	0.32
IR色素B	0.07
BYK-336	0.15
メチルエチルケトン	18.68
1-プロパノール	56.03
脱イオン水	18.68
計	100.00

【 0 0 6 7 】

【表 2】

表 2

成分	wt%
ポリマーB	3.70
ポリマーA	0.39
モノマーA	0.99
SR-399	0.99
2-メトキシ,4-ジアゾジフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート	0.24
IR色素B	0.07
BYK-336	0.15
メチルエチルケトン	18.7
2-メトキシエタノール	56.07
脱イオン水	18.7
計	100.00

10

【0068】

得られた画像形成性要素を、基板に対する画像形成性層の付着力、印刷機上のインク・スカミング、及び印刷機上の現像性に関して評価した。画像形成はCREO(商標) Trendsetter 3244で行った。ドラム速度は90 rpmであり、設定出力は10 wであった。画像形成エネルギーは225 mJ/cm²であった。

20

【0069】

得られた画像形成された画像形成性要素を、1%のイソ-プロピルアルコールで洗浄し、次いで1% NA-108Wファウンテン溶液(Dainippon Ink and Chemicals、日本国東京)で洗浄した。次いで、各画像形成された画像形成性要素の画像形成されていない領域を、インクのついた布で1回、2回、3回、5回、又は20回こすった。このように現像された領域の外観によって、印刷機上の現像状態を見極めた。スカミングを見極めるために、湿潤された画像形成されていない領域を、インクのついた布で静かにこすった。インクの取り込みがないことが、良好なインク・スカミング特性を示す。画像形成されていない領域を徹底的にこすることにより、基板に対する画像形成されていない領域の付着力をチェックした。その結果を表3に示す。Aが優れており、Eが最も悪い。

30

【0070】

【表3】

表3 (シリケート層あり)

中間層材料	塗布用溶液	付着力	インク・スカミング	機上の現象状態
P1	S1	A	A	A
P2	S1	A	A	A
P3	S1	B	A	A
P4	S1	C	A	A
P1	S2	A-B	A	A
CP1	S1	E	A	A
PMAA	S1	E	A	A
CMC	S1	D	A	A
なし	S1	E	A	A

10

【0071】

【表4】

表4 (シリケート層なし)

中間層材料	塗布用溶液	付着力	インク・スカミング	機上の現象状態
P1	S1	D	B	B
なし	S1	A	E	C

20

【0072】

画像形成性組成物S1は、ホスフェート基又はホスホン酸基を有するモノマーをそれぞれ含有する中間層材料P1、P2、P3及びP4に対応する基板に対する良好な付着力を示した。付着力は中間層材料P1、P2、及びP3が特に良好であった。ポリエチレングリコール側鎖を有するモノマーをそれぞれ含有するこれらの中間層材料は、画像形成性層と基板との間の優れた付着力を示した。ジアゾ化合物を含有する画像形成性組成物S2は、ジアゾ化合物を含有しない画像形成性組成物S1よりも、中間層材料P1を含有する基板に対する付着力が弱かった。

30

【0073】

中間層材料CP1、PMAA、及びCMC、並びに中間層材料を有しない(シリケートだけを有する)基板がそれぞれ示す、画像形成性層との付着力は弱かった。中間層材料P1を有するが、しかしシリケートを有しない基板が示す、画像形成性層に対する付着力は弱かった。シリケートも中間層材料も有しない基板のインク・スカミングは悪く、また印刷機上の現象状態も不良であった。

40

【0074】

例6

この例は、DMAC中、当量比9/2.5/4/2.68のDESMODUR(商標)N100; 2-アミノ-4-ヒドロキシ-6-メチルピリミジン(メチルイソシトシン); PETA; 及び1,4-ブタンジオールから、QH(四重水素結合)改質型ラジカル重合性化合物を不揮発分40%で調製することを示す。

【0075】

加熱マントル、温度調節器、機械的攪拌器、凝縮器、窒素入口、及び均圧漏斗を備えた4口1-Lフラスコ内に、DMAC(152.4 g)、DESMODUR(商標)N-100(85.95 g; 0.45当量)及び2

50

-アミノ-4-ヒドロキシ-6-メチルピリミジン(15.64 g;0.125当量)(Aldrich, 米国WI, Milwaukee)を装入した。反応混合物を約87 ~ 約90 までゆっくりと加熱しておいた。% NCOは13.2対13.44(理論上)であった。ガードナー泡粘度計を使用して測定した粘度は< 50 cpsであった。

【 0 0 7 6 】

反応混合物を40 まで冷却し、そしてDMAC(135.6 g)、PETA(89.05 g;0.2当量)、ヒドロキノン(0.38 g)、ジブチル錫ジラウレート(0.3 g)の予混合物を30秒間にわたって添加した。さらにジブチル錫ジラウレート(0.3 g)を添加している間に、温度を60 までゆっくりと高くした。5時間後、% NCOは2.8対2.74(理論上)であり、粘度は< 50 cpsであった。

【 0 0 7 7 】

反応混合物を50 まで冷却し、そしてDMAC(9.0 g)、1,4-ブタンジオール(6.03 g;0.1338当量)、及びジブチル錫ジラウレート(0.3 g)の予混合物を30秒間にわたって添加した。5時間後、% NCOは滴定及びFT-IR(2275 cm^{-1})に基づいて0.0であった。ガードナー泡粘度計を使用して測定した粘度は130 cPsであった。不揮発分%は40 %であった。反応混合物は室温で透明な液体である。翌日、ガードナー泡粘度計を使用して測定した室温粘度は、270 cPsであり、室温で同じままであった。

フロントページの続き

- (72)発明者 早川 英次
栃木県宇都宮市住吉町15-1
- (72)発明者 宮本 靖
群馬県館林市岡野町114
- (72)発明者 櫻井 榮男
埼玉県上尾市柏座1-12-20-2-2

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開2000-141938(JP,A)
特開2003-105031(JP,A)
特開平03-076762(JP,A)
特開昭60-202111(JP,A)
特開昭64-070761(JP,A)
特開平01-116643(JP,A)
特開平01-169455(JP,A)
特開平01-280761(JP,A)
特開昭58-017108(JP,A)
特開2004-276603(JP,A)
特開2003-063166(JP,A)
特開平09-288351(JP,A)
特開平10-161317(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/14
G03F 7/00
G03F 7/11
C08F 30/02
C08F 230/02