

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5336525号
(P5336525)

(45) 発行日 平成25年11月6日 (2013. 11. 6)

(24) 登録日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/004 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/00 (2006. 01)

G 0 3 F 7/00 5 0 3

G 0 3 F 7/20 (2006. 01)

G 0 3 F 7/004 5 0 5

B 4 1 N 3/00 (2006. 01)

G 0 3 F 7/20 5 1 1

B 4 1 N 1/14 (2006. 01)

B 4 1 N 3/00

請求項の数 7 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-550667 (P2010-550667)
 (86) (22) 出願日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)
 (65) 公表番号 特表2011-519050 (P2011-519050A)
 (43) 公表日 平成23年6月30日 (2011. 6. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/000896
 (87) 国際公開番号 W02009/114056
 (87) 国際公開日 平成21年9月17日 (2009. 9. 17)
 審査請求日 平成24年1月18日 (2012. 1. 18)
 (31) 優先権主張番号 12/048, 452
 (32) 優先日 平成20年3月14日 (2008. 3. 14)
 (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】 改善された耐磨耗性を備えたネガ型画像形成性要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を含んでなり、該基板上に、

フリーラジカル重合性成分、

画像形成性放射線への露光の際にフリーラジカルを与える開始剤組成物、

放射線吸収性化合物、

ポリマーバインダー、および

1～40質量%の量で存在し、1～500nmの平均粒子径を有し、表面ヒドロキシ基を有し、そして1～30個の炭素原子を有する表面疎水性基から誘導された0.5～15質量%の炭素含量を有している、表面改質シリカ粒子、を含む画像形成性層を有している、ネガ型画像形成性要素。

【請求項 2】

前記表面改質シリカ粒子が、50～400m²/gのBET表面積を有している、請求項1記載の要素。

【請求項 3】

前記表面疎水基が、1～30個の炭素原子を有する表面アルキル基または芳香環中に6もしくは10個の炭素原子を有する表面アリール基を含む、請求項1または2記載の要素。

【請求項 4】

前記表面改質シリカ粒子が、非晶質の、かつ有機溶媒および安定化界面活性剤の存在の

下に粉碎することによって調製されたヒュームドシリカ粒子である、請求項1～3のいずれか1項記載の要素。

【請求項5】

前記表面疎水性基が、1～18個の炭素原子を有する表面アルキル基、またはフェニル基から本質的になっている、請求項1～4のいずれか1項記載の要素。

【請求項6】

前記要素が、それぞれの個別の平板印刷版前駆体の間に合紙を備えて、複数の平板印刷版前駆体の1つとして、積み重ねの中に配置された平板印刷版前駆体である、請求項1～5のいずれか1項記載の要素。

【請求項7】

A) 請求項1～6のいずれか1項記載のネガ型画像形成性要素を画像形成させて、露光された領域および露光されていない領域を備えた画像形成された要素を与える工程、ならびに

B) 該画像形成された要素を現像して、該露光されていない領域だけを優先して取り除く工程、を含む、画像の提供方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善された耐摩耗性および耐引掻き性を有するネガ型画像形成性要素、およびこれらの画像形成性要素に画像形成し、そして現像して、特には平板印刷版を与える方法に関する。

【背景技術】

【0002】

慣用の、または「湿式の」平板印刷では、画像部として知られているインク受容領域は、親水性表面上に生成される。この表面が水で湿らされ、そしてインクが適用された場合には、親水性領域は水を保持してインクをはじき、そしてインク受容領域はインクを受容して水をはじく。次いで、インクは材料の表面に転写され、その表面上に、画像が再生される。場合によっては、インクは最初に中間のブランケットに転写され、このブランケットは、次には材料の表面にインクを転写し、その表面上に画像を再生するのに用いられる。

【0003】

平板印刷版を調製するために有用な画像形成性要素は、通常は基板の親水性表面の上に適用される画像形成性層を含んでいる。この画像形成性層は、好適なバインダー中に分散することができる、1種または2種以上の輻射線感受性成分を含んでいる。あるいは、この輻射線感受性成分はまた、バインダー材料であることもできる。画像形成に続いて、画像形成性層の画像形成された領域または画像形成されていない領域のいずれかが、好適な現像液によって取り除かれて、下にある基板の親水性表面を露出させる。画像形成された領域が取り除かれた場合には、この要素はポジ型と考えられる。反対に、画像形成されていない領域が取り除かれた場合には、この要素はネガ型と考えられる。それぞれの場合において、残っている画像形成性層の領域（すなわち、画像部）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の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、そしてインクをはじく。

【0004】

直接デジタル画像形成が、印刷業界においてますます重要になってきている。平板印刷版の調製のための画像形成性要素が、赤外レーザーでの使用のために開発されてきている。熱的な画像形成性のネガ型画像形成性要素が、例えば国際公開第2004/074930号（Baumannら）および国際公開第2007/090550号（Strehmelら）中に記載されている。

【0005】

粒子状の材料が、種々の理由から、平板印刷版前駆体中に混合されている。米国特許第6,352,811号明細書（Patelら）中に記載されているように、例えば、有機ポリマー粒子が

10

20

30

40

50

、改善されたプレス現象のために、このような要素中に混合されている。金属粒子のナノペーストが、画像形成性要素用として、米国特許第7,217,502号明細書（Rayら）中に記載されている。例えば、欧州特許第1,057,622号明細書（Fukinoら）中に記載されているように、コアシェル型粒子が画像形成性層中に含まれており、そうしてそれらは画像形成において合体する。

【0006】

また、表面特性を変え、またはコートされた層を厚くするために、種々の画像形成性要素中にシリカ粒子を用いることが知られている。例えば、欧州特許出願公開第1,096,313号明細書（Hanabata）には、UV感受性フォトレジスト中での、表面フェノール基で改質されたシリカ粒子の使用が記載されており、その改質された粒子は、塊状になり、そして

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

平板印刷版前駆体のような画像形成性要素は、通常は、製造の後に、複数の単体で、または個々の要素の間に合紙を入れて積み重ねで、包装および出荷される。画像形成性要素の製造、包装、輸送および続いて起こる使用の間に、最外層は、人や機械での取り扱いから、引っ掻かれたり、または擦り減らされたりする可能性がある。このような要素の外側層への、例えば引っ掻きからの、損傷は、結果として得られる画像中に、「孔」または他の欠陥を作り出す可能性があり、このことは重要な問題である。

20

【0008】

ネガ型画像形成性要素における他の問題は、反応性モノマーおよびオリゴマーが高濃度であることに因る画像形成性層の粘着性である。この問題は、製造、貯蔵、輸送および最後の消費者による使用における問題であり、望まれない圧迫表面欠陥（圧力跡）をもたらす。この問題は、このような画像形成性要素が高温の湿気の多い条件中で貯蔵された場合に、特に明らかであり、そしてローラー傷、ならびに合紙によって外側表面へ押し込まれた好ましからざる文様が生じる。これらの欠陥は、画像形成性要素を、かなりの費用および非効率で廃棄することを必要とさせる。

【0009】

30

更に、ネガ型画像形成性要素によっては、水性溶媒によってコートされる酸素バリアトップコートを備えて調製される。トップコートの調合物と下にある画像形成性層の調合物との間で混合が起こる可能性があり、そして画像形成性層の親水性成分の幾らかが、トップコート中に移動する可能性があり、要素の感受性および印刷性能の低下をもたらす。

【0010】

所望の画像形成、現象または印刷特性のいかなる損失もなしに、種々の欠陥を低減させるために、ネガ型画像形成性要素の耐摩耗性を向上させ、そして粘着性を低減させる必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

40

本発明は、基板を含むネガ型画像形成性要素であって、この基板上に、
フリーラジカル重合性成分、
画像形成性放射線への露光の際にフリーラジカルを与える開始剤組成物、
放射線吸収性化合物、
ポリマーバインダー、および

約1～約40質量%の量で存在し、約1～約500nmの平均粒子径を有しており、表面ヒドロキシ基を有しており、そして1～30個の炭素原子を有する表面疎水性基から誘導される約0.5～約15質量%の炭素含量を有している、表面改質シリカ粒子を含む画像形成性層を有する、ネガ型画像形成性要素を提供するものである。

【0012】

50

態様によっては、本発明のネガ型赤外線感受性平板印刷版前駆体は、アルミニウム含有基板を含んでおり、この基板上に画像形成性層および場合によっては画像形成性層上に配置されたトップコートを含んでおり、この画像形成性層は、

フリーラジカル重合性成分、

画像形成性赤外線への露光の際にフリーラジカルを与える開始剤組成物、

輻射線吸収性化合物、

ポリマーバインダー、および

約5～約20質量%の量で存在し、約2～約80nmの平均粒子径を有しており、表面ヒドロキシ基、約100～約250m²/gのBET表面積を有しており、そして1～10個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基から本質的になる表面疎水性基から誘導された約0.5～約5質量%の炭素含量を有している、表面改質シリカ粒子、を含んでいる。

10

【0013】

態様によっては、本発明の平板印刷版前駆体は、親水性アルミニウム含有基板を有しており、そして複数の平板印刷版前駆体を、個々の平板印刷版前駆体の間に合紙を備えた積み重ねに配置することができる。

【0014】

また、本発明は、

A) 本発明のネガ型画像形成性要素を画像形成させて、露光された領域および露光されていない領域を備えた画像形成された要素を与える工程、

20

B) 画像形成された要素を現像して、露光されていない領域だけを優先して取り除く工程、を含む、画像の提供方法を与える。

【0015】

本発明のネガ型画像形成性要素は、単一の画像形成性層を最外層として有する画像形成性要素ならびに画像形成性層の上に最外のトップコートを有する画像形成性要素を含んでいる。

【発明の効果】

【0016】

本発明は、耐摩耗性の向上した、粘着性が低減された、そして幾らかのトップコートが洗い流される場合（例えば、現像装置中でのよりきれいな予備リンス溶液）にはコーティングの劣化が低減された、ネガ型画像形成性要素を提供する。更に、本発明では、我々は、向上した耐水性および印刷の間の耐久性（より多い印刷枚数）を観察した。改善された耐摩耗性および低減された粘着性は、ローラーとの接触からの欠陥および合紙による跡を低減する。

30

【0017】

これらの利点は、ここに記載した表面改質シリカ粒子（ヒュームドシリカ粒子またはゾルゲルシリカ粒子）を画像形成性要素の画像形成性層中に混合することによって達成された。

【0018】

更なる利点が、コーティング調合物の粘度が、表面改質シリカ粒子の存在によってほとんど影響されず、そして従って標準的なコーティング技術を用いることができることに認められた。僅かな表面改質の、または表面改質をしていないシリカ粒子は、コーティング調合物の相当な粘度増加を生じさせ、コーティングおよび乾燥の複雑さをもたらす。

40

【発明を実施するための形態】

【0019】

<定義>

特に断りのない限り、ここでは用語「画像形成性要素」、「ネガ型画像形成性要素」および「平板印刷版前駆体」は、本発明の態様に言及することを意図している。

【0020】

更に、特に断りのない限り、ここに記載された種々の成分、例えば、「表面改質シリカ

50

粒子」、「ポリマーバインダー」、「放射線吸収性化合物」、および同様の用語は、それらの成分の混合物をも同様に指している。従って、冠詞、「a」または「an」の使用は、かならずしも単一の成分のみを指すことを意図しているのではない。

【0021】

「単層」画像形成性要素によって、我々は、画像を与えるために必要な単層のみを有する本発明の画像形成性要素を表している。表面改質シリカ粒子（下記に規定される）は、この単一の画像形成性層中に配置されるであろうし、この層は最外層であることができる。しかしながら、このような要素は、更なる非画像形成性層を、基板のいずれかの表面上、および画像形成性層の下に含むことができる。

【0022】

「多層」画像形成性要素によって、我々は、画像形成性層およびこの層の上に配置されたトップコートを含む本発明の画像形成性要素を表している。しかしながら、このような要素は、基板のいずれかの表面上に、更なる非画像形成性層を含むことができる。表面改質シリカ粒子（下記に定義される）は、通常は画像形成性層中にあり、そしてトップコート中にはない。

【0023】

現像の間に「非露光領域を優先して取り除く」という用語によって、我々は、画像形成性層の非露光領域および下にあるいずれかの層の対応する領域が、選択的に、そして優先的に、現像液によって取り除かれるが、しかしながら露光領域は取り除かれないことを表している。

【0024】

特に断りのない限り、パーセントは、乾燥質量によるパーセントを表している。

【0025】

ポリマーに関するいずれかの用語の定義を明確にするために、"Glossary of Basic Terms in Polymer Science", Pure Appl. Chem., the International Union of Pure and Applied Chemistry ("IUPAC") 発行、1996年、第68巻、p. 2287~2311を参照しなければならない。しかしながら、ここに明示的に規定されたいずれの定義も、支配的であるとみなされなければならない。

【0026】

特に断りのない限り、用語「ポリマー」は、オリゴマーを含めて、高分子量および低分子量のポリマーを表し、そしてホモポリマーおよびコポリマーを含んでいる。

【0027】

用語「コポリマー」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を表す。すなわち、それらは少なくとも2種の異なる化学構造の繰り返し単位を含んでいる。

【0028】

用語「主鎖」は、複数のペンダント基が結合することができる、ポリマー中の原子の連鎖を表す。このような主鎖の例としては、1種または2種以上のエチレン性不飽和重合性モノマーの重合から得られる「全炭素」主鎖がある。しかしながら、他の主鎖は、ヘテロ原子を含むことができ、この場合はこのポリマーは、縮合反応またはいずれかの他の方法によって形成される。

【0029】

<使用>

画像形成性要素は、様々な方法、例えば以下により詳細に説明するような平板印刷版の前駆体として、用いることができる。しかしながら、これは画像形成性要素の唯一の用途であることを意味していない。また、例えば、画像形成性要素は、熱的パターン形成システムとして、そしてマスキング要素およびプリント回路基板を形成するために用いることができる。

【0030】

このネガ型放射線感受性組成物は、好適な画像形成性放射線への露光によって重合可能

10

20

30

40

50

である適用されたコーティングを必要とする場合に、そして特にコーティングの非露光領域を、露光領域の代わりに取り除くことが望まれる場合に、いずれかの有用性を有する可能性がある。このネガ型輻射線感受性組成物は、例えば集積回路用のプリント回路基板、微小光学装置、カラーフィルタ、フォトマスク、および印刷された型、例えば以下に更に詳細に規定されるネガ型平板印刷版前駆体などの、画像形成性用途の中の画像形成性層を調製するために用いることができる。

【0031】

＜表面変性シリカ粒子＞

本発明による画像形成性層中で用いられる表面変性シリカ粒子は、フュームドシリカ粒子またはゾルゲルシリカ粒子であることができ、これらは通常は、約1～約40質量%の量で存在し、約1～約500nmの平均粒子径を有し、表面ヒドロキシ基を有し、そして1～30個の炭素原子を有する表面疎水性基から誘導される約0.5～約15質量%の炭素含量を有している。

10

【0032】

更に、有用な表面改質シリカ粒子は「不活性」であり、これは、表面改質シリカ粒子は周囲のポリマーバインダーまたは画像形成性層中の他の成分と、如何なる感知可能な程度にも反応はしないことを意味している。このような反応性は、本発明の目的の性質を与えるためには必要とはされない。

【0033】

また、これらの粒子は、通常は分離しており、このことは、これらの粒子が、画像形成性層を通して、ポリマーバインダー中に均一に分散していることを意味している。少量の凝集、または集塊があってもよいが、しかしながらそれらは一般的には存在しない。このような均一な分散を得るためには、表面改質シリカ粒子は、ボールミル、サンドミル、高剪断流体流動ミル、または他のよく知られた混合技術を用いて、1種または2種以上のポリマーバインダー中に、良好に混合することができる。適切な添加剤の選択によって（例えば、下記の界面活性剤）、粒子の有機溶媒中での安定した分散を、最適な特性を与える調合物を与えるための所望の比率で、得ることができる。

20

【0034】

表面改質シリカ粒子は、慣用の方法を用いて測定して、通常は約1nm～約500nm、そして典型的には約2～約80nmの平均粒子径を有している。これらの粒子は、通常は画像形成性層中に、画像形成性層の総乾燥質量を基準として、少なくとも1質量%、そして典型的には約1～約40質量%、または約5～約20質量%の量で存在している。

30

【0035】

また、表面改質シリカ粒子は、約50～約400m²/g、そして典型的には約100～約300m²/g（例えば、約120～約220m²/g）のBET表面値を有している。BET表面値は、既知の技術（例えば、BET理論、インターネット（URL：http://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory）およびそこで引用されている文献）、および機械（例えば、インターネット（URL：<http://kristall.uni-mki.gwdg.de/english/docs/BET.htm>）を参照）、を用いて測定される。

【0036】

表面疎水性基としては、1～30個の炭素原子を有する表面アルキル基（直鎖もしくは分岐アルキル基、ならびに置換もしくは非置換アルキル基、例えばベンジル基）、または芳香環中に6もしくは10個の炭素原子を有する表面アリール基（置換アリール基、例えば置換フェニルおよびナフチル基を含む）が挙げられる。態様によっては、表面疎水基は、1～18個の炭素原子を含む表面アルキル基、またはフェニル基から本質的になっている。多くの態様では、表面改質シリカ粒子の炭素含量は、約0.5～約10質量%（または、約0.5～約5質量%）である。

40

【0037】

表面改質シリカ粒子は、非晶質または結晶質であることができるが、しかしながら非晶質粒子がより有用であることができる。

50

【0038】

フュームドシリカ粒子は、有機溶媒および1種もしくは2種以上の安定化界面活性剤の存在の下で粉碎することによって調製することができる。例えば、ヒュームドシリカ粒子を合成する方法の1つは、 SiCl_4 の熱加水分解および湿式の加水分解の間の粉碎によって作られたシリカ粒子の疎水性表面を改質するものである。熱加水分解は、シリカ粒子を作る好ましい方法であり、そして熱加水分解の種類の中では、火炎加水分解が、レーザー、プラズマおよび高温壁反応器加水分解よりも好ましい。この表面は、上記のように、置換もしくは非置換 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル基（置換もしくは非置換アラルキル基を含む）または置換もしくは非置換アリール基（例えば、置換もしくは非置換フェニル基）で改質することができる。改質の通常の方法は、アルキルもしくはアリールシラン、 $\text{R}_n(\text{R}' - \text{O})_{4-n}\text{Si}$ もしくは $\text{R}_n\text{Cl}_{4-n}\text{Si}$ と、シリカ粒子との反応であり、ここでRは、シリカ粒子表面に導入されるアルキルもしくはアリール残基、R'は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル基（例えばメチル）、そしてnは1～3の整数（典型的には1または2）である。

10

【0039】

更に、構造改質が、ポリ（ジメチルシロキサン）を用いることによって可能であり、疎水性のポリ（ジメチルシロキサン）鎖を用いて表面改質されたケイ酸塩粒子をもたらす。例えば、ジメチルジクロロシランでのシリカ粒子の表面改質は、約 $120 \sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する表面改質シリカ粒子を与えることができ、そして約0.5～約4質量%の炭素含量を有することは特に有用である。

【0040】

20

商業的な出発物質（シリカ粒子）は、EVONIKから、AEROSIL（登録商標）R、例えばAEROSIL（登録商標）R 972、AEROSIL（登録商標）R 974、AEROSIL（登録商標）R 104、AEROSIL（登録商標）R 106、AEROSIL（登録商標）R 202、AEROSIL（登録商標）R 805、AEROSIL（登録商標）R、AEROSIL（登録商標）R 812、AEROSIL（登録商標）R 816、AEROSIL（登録商標）R 7200、AEROSIL（登録商標）R 8200およびAEROSIL（登録商標）R 920の商品名で、CABOTから、CAB-O-SIL（登録商標）TS、例えばCAB-O-SIL（登録商標）TS-720、CAB-O-SIL（登録商標）TS610、CAB-O-SIL（登録商標）TS-530、およびCAB-O-SIL（登録商標）TS-500の商品名で、そしてWACKERから、疎水性HDK（登録商標）H、例えばHDK（登録商標）H15、HDK（登録商標）H 17、HDK（登録商標）H 18、HDK（登録商標）H20、HDK（登録商標）H30、HDK（登録商標）H30RM、およびHDK（登録商標）H2000の商品名で、入手可能である。

30

【0041】

また、表面改質ゾルゲル粒子が、本発明の粒子の中で有用である。このような粒子は、通常は、テトラアルキルシラン（例えばテトラメチルシランまたはテトラエチルシラン）を水中で加水分解して、表面ヒドロキシ基を有するシリカナノ粒子を得ることによって調製することができる。また、シリカ粒子を加水分解することもできる。表面ヒドロキシ基は、次いで上記のように疎水性基を導入するように変性される。表面改質の結果として、有機溶媒中に10～60質量%の溶液として利用できる。市販のシリカ粒子およびテトラアルキルシランは、種々の供給源から入手できる。

【0042】

40

画像形成性層調合物中に、表面改質シリカ粒子を導入する最もよい方法は、ボールミルまたは他の分散技術によって粒子の予備分散物を調製し、次いでこの予備分散物をコーティング溶液と攪拌で混合することである。この予備分散物は、表面改質シリカ粒子を、溶媒中に、粒子が約10～約70質量%の濃度で、分散することによって作ることができる。低い集塊の傾向を備えた安定な分散物を得るために、この分散工程中に分散剤を加えることができる。このような分散剤は、アニオン性、カチオン性またはノニオン性界面活性剤あるいはカルボキシル基を有するポリマーなどの特定のポリマーであることができる。場合によっては、画像形成性層調合物中のバインダーは、分散剤として単独で、または他の分散剤と組み合わせて用いることができる。また、商業的に入手可能な表面改質シリカ粒子の分散物も、例えば、EVONIKからVP Disp. CO 1030として入手でき、これは1～メト

50

キシ-2-プロピルアセテート中のヒュームドシリカ粒子AEROSIL（登録商標）R 9200の30質量%分散液である。

【0043】

＜ネガ型画像形成性組成物および要素＞

本発明の態様では、放射線感受性組成物は、

フリーラジカル重合性成分、

画像形成性放射線への露光の際にフリーラジカル重合性基の重合を開始するのに十分なフリーラジカルを発生することができる開始剤組成物、

放射線吸収性化合物、

ポリマーバインダー、および

上記の表面改質シリカ粒子、を含んでいる。

10

【0044】

放射線感受性組成物（および画像形成性層）は、1種または2種以上のフリーラジカル重合性成分を含んでおり、それぞれのフリーラジカル重合性成分は、フリーラジカル開始剤を用いて重合することができる、1種または2種以上のフリーラジカル重合性基を含んでいる。例えば、このようなフリーラジカル重合性成分は、1種または2種以上の付加重合性エチレン性不飽和基、架橋性エチレン性不飽和基、開環重合性基、アジド基、アリールジアゾニウム塩基、アリールジアゾスルホナート基、またはそれらの組み合わせを有する、1種または2種以上のラジカル重合性モノマーもしくはオリゴマーを含むことができる。また、同様に、このようなフリーラジカル重合性基を有する架橋性ポリマーも、用い

20

【0045】

重合または架橋することができる、好適なエチレン性不飽和成分としては、1つもしくは2つ以上の重合性基を有するエチレン性不飽和重合性モノマーが挙げられ、アルコールの不飽和エステル、例えばポリオールのアクリレートもしくはメタクリレートエステルが挙げられる。オリゴマーおよび／またはプレポリマー、例えばウレタンアクリレートおよびメタクリレート、エポキシドアクリレートおよびメタクリレート、ポリエステルアクリレートおよびメタクリレート、ポリエーテルアクリレートおよびメタクリレート、および不飽和ポリエステル樹脂もまた、用いることができる。態様によっては、フリーラジカル重合性成分は、カルボキシ基を含んでいる。

30

【0046】

有用なフリーラジカル重合性成分としては、複数のアクリレートおよびメタクリレート基、およびそれらの組み合わせを含んだ、付加重合性エチレン性不飽和基を含むフリーラジカル重合性モノマーもしくはオリゴマー、あるいはフリーラジカル架橋性ポリマーが挙げられる。フリーラジカル重合性成分としては、複数の重合性基を有する、尿素ウレタン（メタ）アクリレートまたはウレタン（メタ）アクリレートから誘導されるものが含まれる。例えば、フリーラジカル重合性成分は、ヘキサメチレンジイソシアネートを主成分とするDESMODUR（登録商標）N100脂肪族ポリイソシアネート樹脂（Bayer Corp.、ミルフォード、コネチカット州）を、ヒドロキシエチルアクリレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレートと反応させることによって調製することができる。有用なフリーラジカル重合性成分としては、Kowa Americanから入手可能なNK Ester A-DPH（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）、およびSartomer Company, Inc.から入手可能な、Sartomer 399（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート）、Sartomer 355（ジトリメチロールプロパントトラアクリレート）、Sartomer 295（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）、およびSartomer 415 [エトキシ化（20）トリメチロールプロパントリアクリレート] が挙げられる。

40

【0047】

多くの他のフリーラジカル重合性成分が、当業者には知られており、そして、B.M. Monroe, Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists., A Reiser, Wiley, New York, 1989年、p. 102～177を含む多くの文献中に、S.P. Pappas

50

編、Radiation Curing: Science and Technology.、Plenum、New York、1992年、p. 399～440、A.B. CohenおよびP. Walker、「Polymer Imaging」中に、J.M. Sturgeら（編）、Imaging Processes and Material、Van Nostrand Reinhold、New York、1989年、p. 226～262中に、記載されている。また、例えば、有用なフリーラジカル重合性成分が、欧州特許出願公開第1 182 033号明細書（Fujimakiら）の段落〔0170〕以降、および米国特許第6,309,792号明細書（Hauckら）、第6,569,603号明細書（Furukawa）および第6,893,797号明細書（Munnellyら）にも記載されている。また、フリーラジカル重合性成分は、例えば米国特許第7,153,632号明細書（Saraiyaら）中に記載されているようにカルボキシ基を含むことができる。

【0048】

1種または2種以上のフリーラジカル重合性成分（モノマー、オリゴマーまたはポリマー）は、放射線感受性組成物または画像形成性層中に、総乾燥質量を基準として、10質量％～70質量％、そして典型的には約20～約50質量％の量で存在することができる。フリーラジカル重合性成分の、全ポリマーバインダー（下記に記載した）に対する質量比は、通常は約5：95～約95：5であり、そして典型的には約10：90～約90：10、または更には約30：70～約70：30である。

【0049】

また、放射線感受性組成物（および画像形成性層）は、この組成物を画像形成性放射線に露光することによって種々のフリーラジカル重合性成分の全てを重合開始するのに十分なフリーラジカルを発生することができる開始剤組成物を含んでいる。開始剤組成物は、通常は、150nm～1400nmのスペクトル範囲に対応する画像形成性放射線に反応性がある。所望の画像形成性波長に適合した開始剤組成物が用いられる。より典型的には、開始剤組成物は、約150～約475nmの波長のUV（または「バイオレット」）放射線または700nm～1200nmの赤外線いずれかに反応性である。

【0050】

一般に、好適な開始剤組成物は、アミン（例えばアルカノールアミン）、チオール化合物、N，N-ジアルキルアミノ安息香酸エステル、N-アリアルグリシンおよびそれらの誘導体（例えば、N-フェニルグリシン）、芳香族スルホニルハライド、トリハロゲノメチルスルホン、イミド（例えば、N-ベンゾイルオキシフタルイミド）、ジアゾスルホナート、9，10-ジヒドロアントラセン誘導体、少なくとも2つのカルボキシ基を備え、その内の少なくとも1つが、アリアル部分の窒素、酸素もしくは硫黄原子に結合している、N-アリアル、S-アリアル、もしくはO-アリアルポリカルボン酸（例えば、アニリン二酢酸およびその誘導体、および米国特許第5,629,354号明細書（Westら）中に記載されている他の「共開始剤」）、オキシムエーテルおよびオキシムエステル（例えば、ベンゾインから誘導されるもの）、 α -ヒドロキシもしくは α -アミノアセトフェノン、トリハロゲンメチルアリアルスルホン、ベンゾインエーテルおよびエステル、過酸化物（例えば、過酸化ベンゾイル）、ヒドロ過酸化物（例えば、クミルヒドロペルオキシド）、アゾ化合物（例えば、アゾビスイソブチロニトリル）、例えば、米国特許第4,565,769号明細書（Dueberら）中に記載されている、2，4，5-トリアリアルイミダゾリル2量体（ヘキサアリアルビイミダゾール、もしくは「HABI」としても知られている）、トリハロメチル置換トリアジン、ホウ素含有化合物（例えば、テトラアリアルボレートおよびアルキルトリアリアルボレート）および米国特許第6,562,543号明細書（Ogataら）中に記載されているような有機ホウ素塩、およびオニウム塩（例えば、アンモニウム塩、ジアリアルヨードニウム塩、トリアリアルスルホニウム塩、アリアルジアゾニウム塩、およびN-アルコキシピリジニウム塩）、を含むが、これらには限定されない開始剤を含んでいる。「バイオレット」感受性組成物では、好ましい開始剤は、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシムエステル、またはトリハロメチル置換トリアジンである。

【0051】

有用なIR感受性の放射線感受性組成物は、スルホニウム、オキシスルホニウム、オキシスルホニウム、スルホキソニウム、アンモニウム、セレノニウム、アルソニウム、

10

20

30

40

50

ホスホニウム、ジアゾニウムまたはハロニウム塩を含むが、これらには限定されないオニウム塩を含んでいる。有用なオニウム塩の、代表的な例を含む、更なる詳細が、米国特許出願公開第2002/0068241号明細書（Oohashiら）、国際公開第2004/101280号明細書（Munnellyら）、および米国特許第5,086,086号明細書（Brown-Wensleyら）、第5,965,319号明細書（Kobayashi）、および第6,051,366号明細書（Baumannら）中に与えられている。例えば、好適なホスホニウム塩としては、4つの有機置換基を備えた、正に荷電した超原子価のリン原子が挙げられる。好適なスルホニウム塩、例えばトリフェニルスルホニウム塩としては、3つの有機置換基を備えた、正に荷電した、超原子価の硫黄が挙げられる。好適なジアゾニウム塩は、正に荷電したアゾ基（すなわち、 $-N=N^+$ ）を有している。好適なアンモニウム塩としては、正に荷電した窒素原子、例えば4つの有機置換基を備えた、置換第四級アンモニウム塩、および第四級窒素複素環、例えば、N-アルコキシピリジウム塩が挙げられる。好適なハロニウム塩としては、2つの有機置換基を備えた、正に荷電した超原子価のハロゲン原子が挙げられる。オニウム塩は、通常は、好適な数の負に荷電した対イオンを含んでおり、例えばハロゲン化物、ヘキサフルオロリン酸塩、チオ硫酸塩、ヘキサフルオロアンチモナート、テトラフルオロボレート、スルホン酸塩、水酸化物、過塩素酸塩、n-ブチルフェニルボレート、テトラフェニルボレート、および当業者に容易に明らかな他のものである。

【0052】

ハロニウム塩は、例えばヨードニウム塩のように有用である。1つの態様では、オニウム塩は、正に荷電したヨードニウム、（4-メチルフェニル）[4-（2-メチルプロピル）フェニル]一部分および好適な負に荷電した対イオンを有している。典型的には、ヨードニウム開始剤のためのアニオンは、クロリド、ブロミド、ニトロ化、過塩素酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレートおよびトリフェニルブチルボレートアニオンである。このようなヨードニウム塩の代表的な例は、Ciba Specialty Chemicals（Tarrytown、ニューヨーク州）からIrgacure（登録商標）250として入手可能であり、これは、（4-メチルフェニル）[4-（2-メチルプロピル）フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロリン酸であり、そして75%の炭酸プロピレン溶液で供給される。

【0053】

有用なホウ素含有化合物としては有機ホウ素塩が挙げられ、これは有機ホウ素アニオン、例えば米国特許第6,569,603号明細書（Furukawa）中に記載されたものであり、好適なカチオン、例えばアルカリ金属イオン、オニウム、またはカチオン性増感性染料と対になっている。本目的で有用なオニウムカチオンとしては、アンモニウム、スルホニウム、ホスホニウム、ヨードニウムおよびジアゾニウムカチオンが挙げられるが、それらには限定されない。これらは単独で、または種々の共開始剤、例えば、メルカプトトリアゾール、メルカプトベンズイミダゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾキサジアゾール、メルカプトテトラゾールを含む複素環式メルカプト化合物、例えば、米国特許第6,884,568号明細書（Timpeら）中に記載されているものと組み合わせて、輻射線感受性組成物の総固形分を基準として、0.5～10質量%の量で、用いることができる。有用なメルカプトトリアゾールとしては、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-メチル-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾール、および5-（p-アミノフェニル）-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾールが挙げられる。

【0054】

他の有用な開始剤組成物としては、例えば米国特許第6,936,384号明細書（Munnellyら）中に記載されているような1種または2種以上のアジン化合物が挙げられる。これらの化合物は、炭素原子および窒素原子から形成される6員環を含む、有機複素環式化合物である。アジン化合物としては、ピリジン、ジアジンおよびトリアジン基のような複素環式

10

20

30

40

50

基、ならびに炭素環式芳香環などの1種もしくは2種以上の芳香環に縮合したピリジン、ジアジンまたはトリアジン置換基を有する多環式化合物が挙げられる。従って、アジン化合物としては、例えばキノリン、イソキノリン、ベンゾジアジン、またはナフトジアジン置換基を有する化合物が挙げられる。単環式および多環式アジン化合物の両方が有用である。

【0055】

有用なアジン化合物は、3個の炭素原子および3個の窒素原子を含む6員環を含むトリアジン化合物であり、例えば米国特許第6,309,792号明細書 (Hauckら)、第6,010,824号明細書 (Komanoら)、第5,885,746号明細書 (Iwaiら)、第5,496,903号明細書 (Watanabeら) および第5,219,709号明細書 (Nagasakaら) 中に記載されているものである。

10

【0056】

必要であれば、アジン化合物のアジニウム型もまた用いることができる。アジニウム化合物の中では、アジン環中の窒素原子の四級化置換基は、フリーラジカルとして解離されることができる。アジニウム核の環窒素原子を四級化するアルコキシ置換基は、種々のアルコキシ置換基の中から選択することができる。

【0057】

ハロメチル置換トリアジン、例えばトリハロメチルトリアジンは、開始剤組成物において有用である。この種類の代表的な化合物としては、1, 3, 5-トリアジン誘導体、例えば1~3の-CX₃基を有するもの、ここでXは独立して塩素もしくは臭素原子を表し、ポリハロメチル置換トリアジンおよび他のトリアジン、例えば2, 4-トリクロロメチル-6-メトキシフェニルトリアジン、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-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、および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]、2-(4-メチルチオフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-2-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)-2-トリアジン、2, 4, 6-トリ(トリクロロメチル)-2-トリアジン、および2, 4, 6-トリ(トリクロロメチル)-2-トリアジンが挙げられるが、これらには限定されない。

20

30

【0058】

アジン化合物は単独で、または1種もしくは2種以上の共開始剤、例えば米国特許第4,997,745 (Kawamuraら) 中に記載されているような、例えばチタノセン、モノおよびポリカルボン酸、ヘキサアリアルビスイミダゾールと組み合わせて用いることができる。

【0059】

IR感受性の輻射線感受性組成物とともに用いるのに特に有用な開始剤は、ジアリールヨードニウムボレートであり、この中でこのカチオンのアリアル基は置換されていても、または非置換でもよい。可能性のある置換基は、構造(I B)と関連して下記に記載されている。このボレートアニオンは、例えば構造(I B z)について下記に記載したような、同じか、または異なる有機基で満たされた4つの原子価を有している。

40

【0060】

有用なヨードニウムカチオンは、米国特許出願公開第2002/0068241号明細書 (Oohashiら)、国際公開第2004/101280号 (Munnellyら)、米国特許第5,086,086号明細書 (Brown-Wensleyら)、第5,965,319号明細書 (Kobayashi) および第6,051,366号明細書 (Baumannら) を含むが、これらには限定されない当技術分野でよく知られている。例えば、有用なヨードニウムカチオンとしては、正に荷電したヨードニウム、(4-メチルフェニル) [4-(2-メチルプロリル)フェニル] 一部分および好適な負に荷電したボレート対イオ

50

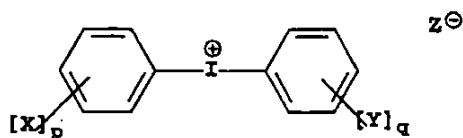
ンが挙げられる。

【0061】

有用なジアリールヨードニウムボレートとしては、下記の構造 (IB) によって表されるものが挙げられるが、これらには限定されない。

【0062】

【化1】



(IB)

10

【0063】

式中、XおよびYは独立してハロ基（例えば、フルオロ、クロロもしくはブロモ）、1〜20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基（例えば、メチル、クロロメチル、エチル、2-メトキシエチル、n-プロピル、イソプロピル、イソブチル、n-ブチル、t-ブチル、全ての分岐および直鎖ペンチル基、1-エチルペンチル、4-メチルペンチル、全てのヘキシル異性体、全てのオクチル異性体、ベンジル、4-メトキシベンジル、p-メチルベンジル、全てのドデシル異性体、全てのイコシル異性体、および置換もしくは非置換モノおよびポリ、分岐および直鎖ハロアルキル）、1〜20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキルオキシ（例えば、置換もしくは非置換メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、（2-ヒドロキシテトラデシル）オキシ、および種々の他の直鎖および分岐アルキレンオキシアルコキシ基）、炭素環式芳香環中に6もしくは10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アリール基（例えば、モノおよびポリハロフェニルならびにナフチル基を含む、置換若しくは非置換フェニルおよびナフチル基）、または環構造中に3〜8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換シクロアルキル基（例えば、置換もしくは非置換シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、およびシクロオクチル基）である。典型的には、XおよびYは、独立して、1〜8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基、1〜8個の炭素原子を有するアルコキシ基、または環中に5もしくは6個の炭素原子を有するシクロアルキル基であり、そしてより好ましくはXおよびYは、独立して、3〜6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基（そして特に、3〜6個の炭素原子を有する分岐アルキル基）である。従って、XおよびYは、同じか、または異なる基であることができ、種々のX基は、同じか、または異なる基であることができ、そして種々のY基は、同じか、または異なる基であることができる。「対称の」および「非対称の」ジアリールヨードニウムボレート化合物の両方が、想定されているが、しかしながら「対称の」化合物（すなわち、それらは両方のフェニル環上に同じ基を有している）が有用である。

20

30

40

【0064】

更に、2つもしくは3つ以上の隣接したXまたはY基は、結合して、それぞれのフェニル基とともに縮合炭素環式または複素環式の環を形成することができる。

【0065】

XおよびY基は、フェニル環上のいずれかの位置にあることができるが、しかしながら典型的にはそれらはフェニル環のいずれかまたは両方の上の2-もしくは4-位にある。

【0066】

ヨードニウムカチオン中に如何なる種類のXおよびY基が存在するかに関わらず、XおよびY置換基中の炭素原子の合計は、通常は少なくとも6個、そして典型的には8個〜40個の炭素原子である。従って、化合物によっては、1つまたは2つ以上のX基は、少な

50

くとも6個の炭素原子を含むことができ、そしてYは存在しない（qが0）。あるいは、1つまたは2つ以上のY基は、少なくとも6個の炭素原子を含むことができ、そしてXは存在しない（pが0）。更に、XおよびYの両方における炭素原子の合計が少なくとも6個であるならば、1つまたは2つ以上のX基は、6個未満の炭素原子を含むことができ、そして1つまたは2つ以上のY基は6個未満の炭素原子を含むことができる。更に重ねて言うと、両方のフェニル環上に合計で少なくとも6個の炭素原子があることができる。

【0067】

構造IBでは、pおよびqは、独立して0または1～5の整数であり、但し、pまたはqのいずれかは少なくとも1である。典型的には、pおよびqの両方が少なくとも1であり、またはpおよびqのそれぞれが1である。従って、XまたはY基によって置換されていないフェニル環中の炭素原子は、それらの環位置に水素原子を有していることが理解される。

10

【0068】

Z⁻は、下記の構造（IBZ）によって表される有機アニオンである。

【0069】

【化2】



(IBZ)

20

【0070】

式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、独立して、1～12個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、全てのペンチル異性体、2-メチルペンチル、全てのヘキシル異性体、2-エチルヘキシル、全てのオクチル異性体、2, 4, 4, -トリメチルペンチル、全てのノニル異性体、全てのデシル異性体、全てのウンデシル異性体、全てのドデシル異性体、メトキシメチル、およびベンジル）でフルオロアルキル基以外のもの、6～10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換炭素環式アリール基（例えば、フェニル、p-メチルフェニル、2, 4-メトキシフェニル、ナフチル、およびペンタフルオロフェニル基）、2～12個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルケニル基（例えばエテニル、2-メチルエテニル、アリル、ビニルベンジル、アクリロイルおよびクロトノチル（crotonotyl）基）、2～12個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキニル基（例えば、エチニル、2-メチルエチニル、および2, 3-プロピニル基）、環構造中に3～8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換シクロアルキル基（例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、およびシクロオクチル基）、または5～10個の炭素、酸素、硫黄および窒素原子を有する置換もしくは非置換複素環式基（芳香族および非芳香族基の両方、例えば置換もしくは非置換ピリジル、ピリミジル、フラニル、ピロリル、イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾイリル（tetrazoylyl）、インドリル、キノリニル、オキサジアゾリル、およびベンゾオキサゾリル基を含む）である。あるいは、R₁、R₂、R₃およびR₄の2つまたは3つ以上は、互いに結合して、ホウ素原子とともに複素環を形成することができ、このような環は7個以下の炭素、窒素、酸素または窒素原子を有している。R₁～R₄基のいずれも、ハロゲン原子および特にはフッ素原子を含んでいない。

30

40

【0071】

典型的には、R₁、R₂、R₃およびR₄は、独立して、上記のような置換もしくは非

50

置換アルキルまたはアリール基であり、そしてより典型的には R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の少なくとも3つは、同じか、または異なる置換もしくは非置換アリール基（例えば、置換もしくは非置換フェニル基）である。例えば、全ての R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、同じか、または異なる置換もしくは非置換アリール基であることができ、あるいは全ての基は、同じ置換もしくは非置換フェニル基である。 Z^- は、テトラフェニルボレートであることができ、ここでフェニル基は置換または非置換である（例えば、全ては非置換である）。

【0072】

代表的なヨードニウムボレート化合物としては、4-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、[4-[(2-ヒドロキシテトラデシル)-オキシ]-フェニル]-フェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフェニルボレート、4-メチルフェニル-4'-ヘキシルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、4-メチルフェニル-4'-シクロヘキシルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、ビス(*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラキス-(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-ヘキシルフェニルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、4-メチルフェニル-4'-シクロヘキシルフェニルヨードニウム n -ブチルトリフェニルボレート、4-シクロヘキシルフェニルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、2-メチル-4-*t*-ブチルフェニル-4'-メチルフェニルヨードニウムテトラフェニルボレート、4-メチルフェニル-4'-ペンチルフェニルヨードニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]-ボレート、4-メトキシフェニル-4'-シクロヘキシルフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4-メチルフェニル-4'-ドデシルフェニルヨードニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、およびビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラキス(1-イミダゾリル)ボレートが挙げられるが、これらには限定されない。これらの化合物の2種または3種以上の混合物もまた、ヨードニウムボレート開始剤組成物中に用いることができる。

【0073】

ジアリールヨードニウムボレート化合物は、通常は、ヨウ化アリールを、置換された、もしくは非置換のアレーンと反応させ、次いでボレートアニオンとイオン交換することによって調製することができる。種々の調製方法の詳細が、米国特許第6,306,555号明細書(Schulzら)およびそこで引用されている参考文献、およびCrivello、J. Polymer Set、Part A: Polymer Chemistry、1999年、第37巻、p. 4241~4254中に記載されている。

【0074】

フリーラジカルを発生する種々の化合物(開始剤)を、単独で、または種々の共開始剤、例えば米国特許第6,884,568号明細書(Timpeら)中に記載されている、例えばメルカプトトリアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾオキサジアゾール、メルカプトテトラゾールを含む複素環式メルカプトと組み合わせて、輻射線感受性組成物の総固形分を基準として、0.5~10質量%の量で、用いることができる。有用なメルカプトトリアゾールとしては、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-メチル-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾール、および5-(*p*-アミノフェニル)-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールが挙げられる。

【0075】

また、共開始剤を用いることができ、例えばメタロセン(チタノセンおよびフェロセンを含む)、ポリカルボン酸(例えば、Hauckらによる、欧州特許第1,079,972号明細書中に記載されているような)、ハロアルキルトリアジン、チオール、またはメルカプタン(例

10

20

30

40

50

えばメルカプトトリアゾール)、ボレート塩、および米国特許第5,942,372号明細書(Westra)中に記載されているようなアルコキシもしくはアシルオキシ基によって置換されている複素環式窒素を含む光酸化剤である。

【0076】

メタロセンは、場合によっては1つまたは全ての環炭素が置換されていてもよい1種または2種以上のシクロペンタジエニル配位子を有する有機金属化合物である。5員配位子環中のそれぞれの炭素は、遷移金属中心に配位している。メタロセンは、鉄、チタン、タングステン、モリブデン、ニッケル、コバルト、クロム、ジルコニウムおよびマンガンを含めた広範囲な遷移金属を有することが知られている。

【0077】

例えば、フェロセンは、少なくとも1つのシクロペンタジエニル配位子が配位している鉄中心を有しているが、しかしながらフェロセンはまた、ビシクロペンタジエニル「サンドイッチ」化合物をも含んでいる。好適なフェロセン化合物としては、鉄中心に配位した、ヘキサハプトベンゼン配位子を有しているものが挙げられる。このような化合物の例は、米国特許第6,936,384号明細書(Munnellyら)の第7欄中に記載されている。他の好適なフェロセンとしては、ハロゲン化された、アリール置換の、またはハロアリール置換のシクロペンタジエニル配位子を有する化合物が挙げられる。

【0078】

また、チタノセンは、本発明の実施において有用である。このような化合物は、少なくとも1つのペンタハプトシクロペンタジエニル配位子によって配位されたチタン中心を有し、そして通常は、有機金属錯体として知られているであろう更なる配位子を含んでいる。好適なチタノセン化合物によっては、その構造中に、アリール配位子、ハロアリール配位子、またはピロール置換アリール配位子を含んでいる。有用なチタノセンの例としては、米国特許第Patent 6,936,384号明細書(上記した)の第8欄中に記載されているものが挙げられる。商業的に入手可能なチタノセンの1つは、以下に例で記載したように、Ciba Specialty Chemicalsによって、Irgacure(登録商標)784として販売されている、(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-1-イルチタンである。他の好適なチタノセンは、米国特許第4,548,891号明細書(Riedikerら)、第4,590,287号明細書(Riedikerら)、第5,008,302号明細書(Huslerら)、第5,106,722号明細書(Huslerら)、第6,010,824号明細書(Komanoら)、および第6,153,660号明細書(Fujimakiら)に記載されている。

【0079】

全ての開始剤(または共開始剤)が、以下に記載する全ての放射線吸収性化合物(または増感剤)と共に、利益を得るために用いることができるのではないことは、当業者には理解されるであろう。例えば、開始剤および増感剤の組み合わせによっては、写真速度や他の特性に対しては好適ではない可能性があるが、しかしながら、与えられたスペクトルでの感受性に対して、所望の画像形成、現像性、および貯蔵特性を与えるために、ここに提供した教示を考慮して、開始剤、場合による共開始剤および放射線吸収化合物の最適な組み合わせを見出すことは、当業者にとっては、単に日常的な実験を必要とするだけであろう。

【0080】

開始剤組成物中のフリーラジカルを発生する開始剤は、通常は、放射線感受性組成物(または画像形成性層)中に、この組成物(または画像形成性層)の総乾燥質量を基準として、0.5%~30%、そして典型的には2%~約20%の量で存在する。種々の開始剤成分(共開始剤を含む)の最適な量は、種々の化合物によって異なる可能性があり、そして放射線感受性組成物の所定の感受性は、当業者が設計することができる。

【0081】

放射線感受性組成物(および画像形成性層)は、通常は1種または2種以上の放射線吸収性化合物(または増感剤)を含んでおり、これは、電磁スペクトルのUVからIR領域、すなわち150nm~1500nm、にスペクトル感受性を有する、画像形成性放射線

10

20

30

40

50

を吸収する（またはこの組成物に画像形成性輻射線に対する感光性を与える）。増感剤によっては、いずれの波長でも用いることができるが、しかしながら大抵の増感剤は、特定の波長領域内で最高に有用である。例えば、増感剤によっては、150 nm～650 nm（UVおよびバイオレット～可視）の波長の露光に用いるのに最適である。他の増感剤は、150 nm～475 nmのUV（バイオレット）輻射線への露光への使用に最適であり、一方、更に他の増感剤が、700 nm～1400 nmの波長の露光での使用に最適である。

【0082】

態様によっては、輻射線感受性組成物はUV増感剤を含んでおり、フリーラジカル発生化合物はUV輻射線感受性であり（すなわち、150 nm～475 nm）、それによって光重合を促進する。他の態様によっては、輻射線感受性組成物は、250 nm～455 nmの範囲の「バイオレット」輻射線に対して感光性を与えられる。このような組成物に有用な増感剤としては、特定のピリリウムおよびチオピリリウム染料および3-ケトクマリンが挙げられる。このようなスペクトル感光度に有用な他の増感剤の幾つかが、例えば6,908,726 (Korionoffら)、有用なビスオキサゾール誘導体などを記載している国際公開第2004/074929号明細書 (Baumannら)、および米国特許出願公開第2006/0063101号明細書および第2006/0234155号明細書（両方ともBaumannら）中に記載されている。

【0083】

更に他の有用な増感剤は、国際公開第2006/053689号明細書 (Strehmelら) 中に規定されている構造 (I) を有するオリゴマーまたはポリマー化合物であり、それらは2つのヘテロ原子間で共役π系与える好適な芳香族または複素環式芳香族単位を有している。

【0084】

更なる有用な「バイオレット」～可視輻射線増感剤は、国際公開第2004/074929号明細書 (Baumannら) 中に記載されている化合物である。これらの化合物は、スペーサ部分で結合された同一の、または異なる芳香族複素環式基を含んでおり、このスペーサ部分はこの芳香族複素環式基と共役した少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含んでおり、そして言及した文献の式 (I) によってより詳細に表される。

【0085】

電磁スペクトルの可視領域（すなわち、400 nm～650 nm）において吸収する増感剤もまた、用いることができる。このような増感剤の例は、当技術分野でよく知られており、米国特許第6,569,603号明細書（上記した）の第17～22欄中に記載されている化合物が挙げられる。他の有用な、可視およびUV感受性増感組成物は、米国特許第5,368,990号明細書 (Kawabataら) 中に記載されているような、シアニン染料および共開始剤（上記したような）を含んでいる。

【0086】

バイオレット／可視領域の増感に有用な他の増感剤は、国際公開第2004/074930 (Baumannら) 中に記載されているような2, 4, 5-トリアリールオキサゾール誘導体である。これらの化合物は、単独で、または上記の共開始剤とともに用いることができる。有用な2, 4, 5-トリアリールオキサゾール誘導体は、構造G-(Ar₁)₃（ここでAr₁は同じか、もしくは異なり、環中に6～12個の炭素原子を有する置換もしくは非置換炭素環式アリール基であり、そしてGはフランまたはオキサゾール環である）か、あるいは構造G-(Ar₁)₂（Gはオキサジアゾール環）によって表すことができる。Ar₁基は、1つまたは2つ以上のハロ、置換もしくは非置換アルキル、置換もしくは非置換シクロアルキル、置換もしくは非置換アリール、アミノ（第一級、第二級、または第三級）、あるいは置換もしくは非置換アルコキシまたはアリールオキシ基で、置換されていてもよい。従って、これらのアリール基は、1つまたは2つ以上のR'₁～R'₃基でそれぞれ置換されていてもよく、これらは独立して、水素または1～20個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ヘキシル、ベンジルおよびメトキシメチル基）、環中に6～10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換炭素環式アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、4-メトキシフェニル、および

10

20

30

40

50

3-メチルフェニル基)、環中に5~10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換シクロアルキル基、 $-N(R'_4)(R'_5)$ 基、または $-OR'_6$ 基(ここで $R'_4 \sim R'_6$ は、独立して、上記で規定した置換もしくは非置換アルキルまたはアリール基を表す)であることができる。 $R'_1 \sim R'_3$ の少なくとも1つは、 $-N(R'_4)(R'_5)$ 基であり、ここで R'_4 および R'_5 は同じか、または異なるアルキル基である。それぞれの Ar_1 基に有用な置換基としては、同じか、または異なる第一級、第二級、または第三級アミンが挙げられる。

【0087】

有用なバイオレット/可視輻射線増感剤の更なる他の種類としては、構造 Ar_1-G-Ar_2 で表される化合物が挙げられ、ここで Ar_1 および Ar_2 は、環中に6~12個の炭素原子を有する、同じか、または異なる置換もしくは非置換アリール基であるか、あるいは Ar_2 はアリーレン- $G-Ar_1$ またはアリーレン- $G-Ar_2$ 基であることができ、そして G はフラン、オキサゾール、またはオキサジアゾール環である。 Ar_1 は上記で規定されたのと同じであり、そして Ar_2 は Ar_1 と同様の同じか、または異なるアリール基であることができる。「アリーレン」は、 Ar_1 について規定されたアリール基のいずれかであることができるが、しかしながら1つの水素原子が取り除かれて、これらを事実上、二価にさせている。

【0088】

欧州特許第684,522号明細書(上記した)には、約250nm~約700nmの範囲にスペクトル吸収を有する1種または2種以上の染料を含む可視光感受性組成物および画像形成性要素が記載されている。

【0089】

近赤外または赤外線に感受性のある、本発明の態様では、輻射線感受性組成物は、700nm~1500nm、そして典型的には700nm~約1200nmの輻射線を吸収する赤外線吸収性化合物を含むことができる。

【0090】

有用なIR感受性輻射線吸収性化合物としては、カーボンブラックおよび他のIR吸収性顔料および種々のIR感受性染料(「IR染料」)が挙げられる。好適なIR染料の例としては、アゾ染料、スクアリリウム染料、クロコネート染料、トリアリールアミン染料、チアゾリウム染料、インドリウム染料、オキシノール染料、オキサゾリウム染料、シアニン染料、メロシアニン染料、フタロシアニン染料、インドシアニン染料、インドトリカルボシアニン染料、オキサトリカルボシアニン染料、チオシアニン染料、チアトリカルボシアニン染料、メロシアニン染料、クリプトシアニン染料、ナフトロシアニン染料、ポリアニリン染料、ポリピロール染料、ポリチオフエン染料、カルコゲノピリロアリーリデンおよびビス(カルコゲノピリロ)ポリメチン染料、オキシインドリジン染料、ピリリウム染料、ピラゾリンアゾ染料、オキサジン染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、キノンイミン染料、メチン染料、アリールメチン染料、スクアリン染料、オキサゾール染料、クロコニン染料、ポルフィリン染料、および前記染料クラスの任意の置換形態またはイオン形態が挙げられるが、これらには限定されない。好適な染料は、米国特許第5,208,135号明細書(Patelら)、第6,153,356号明細書(Uranoら)、第6,264,920号明細書(Achilefuら)、第6,309,792号明細書(Hauckら)、および第6,787,281(Taoら)、および欧州特許出願公開第1,182,033号明細書(上述)に記載されている。

【0091】

好適なシアニン染料の1つの種類の一般的な記載が、国際公開第2004/101280号(Munnellyら)の段落[0026]中に式によって示されており(参照することによって本明細書の内容とする)、そして有用なIR吸収性化合物は下記に例をもって明らかにする。

【0092】

低分子量のIR吸収性染料に加えて、ポリマーに結合したIR染料発色団も同様に用いることができる。更に、IR染料カチオンも同様に用いることができ、すなわちこのカチオンは、染料塩のIR吸収部分であり、側鎖中にカルボキシ、スルホ、ホスホまたはホス

10

20

30

40

50

ホノ基を含むポリマーとイオンの相互作用する。

【0093】

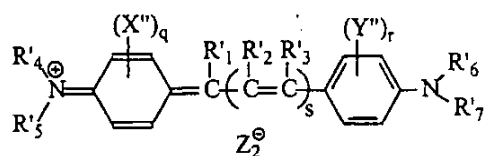
また、近赤外吸収性シアニン染料も、有用であり、そして例えば米国特許第6,309,792号明細書(Hauckら)、第6,264,920号明細書(Achilefuら)、第6,153,356号明細書(Uranoら)、第5,496,903号明細書(Watanabeら)中に記載されている。好適な染料は、慣用の方法および出発物質を用いて形成することができ、またはAmerican Dye Source(Baie D'Urfe、ケベック州、カナダ)およびFEW Chemicals(独国)を含めた、種々の商業的な供給源から得ることができる。近赤外ダイオードレーザー光線に対して有用な他の染料が、例えば米国特許第4,973,572号明細書(DeBoer)中に記載されている。

【0094】

所望の発色団を有する他の有用なIR感受性染料を、下記の構造DYE-Iによって規定することができる。

【0095】

【化3】



DYE-I

【0096】

式中、 R_1' 、 R_2' 、および R_3' は、それぞれ独立して、水素、またはハロ、シアノ、置換もしくは非置換アルコキシ(1~8個の炭素原子を有し、直鎖および分岐アルコキシ基の両方)、置換もしくは非置換アリールオキシ(炭素環中に6~10個の炭素原子を有している)、置換もしくは非置換アシルオキシ(2~6個の炭素原子を有している)、カルバモイル、置換もしくは非置換アシル、置換もしくは非置換アシルアミド、置換もしくは非置換アルキルアミノ(少なくとも1つの炭素原子を有している)、置換もしくは非置換炭素環式アリール基(芳香環中に6~10個の炭素原子を有している、例えばフェニルおよびナフチル基)、置換もしくは非置換アルキル基(1~8個の炭素原子を有しており、直鎖および分岐異性体の両方)、置換もしくは非置換アリールアミノ、または置換もしくは非置換ヘテロアリール(環中に少なくとも5個の炭素およびヘテロ原子を有している)基、を表している。あるいは、 R_1' 、 R_2' 、および R_3' 基のいずれかの2つは、互いに結合し、または隣接する芳香環と結合して、5~7員の置換もしくは非置換炭素環または複素環を完成させていてもよい。

【0097】

例えば、 R_1' 、 R_2' 、および R_3' は、独立して、水素、置換もしくは非置換炭素環式アリール基、および置換もしくは非置換ヘテロアリール基である。

【0098】

R_4' 、 R_5' 、 R_6' および R_7' は、それぞれ独立して、水素、置換もしくは非置換アルキル基(1~10個の炭素原子を有している)、置換もしくは非置換シクロアルキル基(環中に4~6個の炭素原子を有している)、置換もしくは非置換アリール基(環中に少なくとも6個の炭素原子を有している)、または置換もしくは非置換ヘテロアリール基(環中に5~10個の炭素およびヘテロ原子を有している)を表している。

【0099】

あるいは、 R_4' と R_5' または R_6' と R_7' は、互いに結合して、置換もしくは非置換の5~9員の複素環を形成していてもよく、あるいは R_4' 、 R_5' 、 R_6' または

10

20

30

40

50

R₇' は、隣接する芳香環の炭素原子と、アニリノ窒素の結合位置に対してオルソ位で、結合して、それらが結合している窒素とともに、置換もしくは非置換の5員または6員複素環を形成していてもよい。

【0100】

例えば、R₄'、R₅'、R₆' および R₇' は、独立して、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換シクロアルキル基、置換もしくは非置換アリール基であるか、または R₄' と R₅' もしくは R₆' と R₇' は、互いに結合して置換もしくは非置換の5～7員の複素環を形成していてもよい。また、それらは独立して、1～8個の炭素原子の置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換フェニル基、または R₄' と R₅' もしくは R₆' と R₇' は、互いに結合して、置換もしくは非置換の5～7員のヘテロアリール基を形成していてもよい。

10

【0101】

DYE-I 構造において、s は1、2または3、Z₂ は一価アニオン、X' および Y' はそれぞれ独立して R₁' または置換もしくは非置換の5～7員縮合炭素環または複素環を完成するのに必要な原子であり、そして q および r は独立して1～4の整数である。

【0102】

例えば、X' および Y' は、独立して、水素または、縮合したアリールもしくはヘテロアリール環を与えるのに必要な、炭素およびヘテロ原子である。

【0103】

このようなビス（アミノアリール）ペンタジエン IR 染料の詳細は、DYE 1～DYE 17、DYE 19 および DYE 20 として識別されているような、代表的な IR 染料を含めて、米国特許第6,623,908号明細書（Zhengら）中に与えられている。

20

【0104】

有用な赤外線吸収性染料によっては、テトラアリールペンタジエン発色団を有している。このような発色団は、通常は鎖中に5個の炭素を有するペンタジエン結合基を含んでおり、これに、2つの置換もしくは非置換アリール基が、この結合基のそれぞれの末端で結合している。また、このペンタジエン結合基は、水素原子の場所で1つもしくは2つ以上の置換基で置換されていてよく、または、鎖中に交互の炭素-炭素一重結合および炭素-炭素二重結合がある限りは、2つもしくは3つ以上の水素原子が原子で置換されていて、結合基中で環を形成していてもよい。

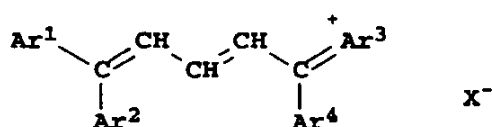
30

【0105】

このような IR 感受性染料は、下記の構造 DYE-II によって表すことができる。

【0106】

【化4】



DYE-II

40

【0107】

式中、Ar¹～Ar⁴ は、同じか、もしくは異なった、芳香環中に少なくとも炭素原子を有する、置換もしくは非置換アリール基（例えば、フェニル、ナフチル、およびアントリル、または他の芳香族縮合環系）であり、1～3個のアリール基は、同じか、もしくは異なる第三級アミノ基で置換されている（例えば、フェニル基の4-位で）。典型的には、アリール基の内の2つは、同じか、もしくは異なる第三級アミノ基で、そして通常はポリメチン鎖（すなわち、分子）の異なる末端で、置換されている。例えば、Ar¹ もしく

50

は Ar^2 、そして Ar^3 もしくは Ar^4 は、第三級アミン基を有している。代表的なアミノ基としては、10個以下の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基、アリール基で置換されているもの、例えばジアルキルミノ基（例えば、ジメチルアミノおよびジエチルアミノ）、ジアリールアミノ基（例えばジフェニルアミノ）、アルキルアリールアミノ基（例えばN-メチルアニリノ）、および複素環式基、例えばピロリジノ、モルホリノ、およびピペリジノ基が挙げられるが、それらには限定されない。この第三級アミノ基は、縮合環の一部を形成していてもよく、 $Ar^1 \sim Ar^4$ の1つもしくは2つ以上がジユロリジン基を表していてもよい。

【0108】

上記で言及した第三級基の他に、アリール基は、1～10個の炭素原子を有する1種または2種以上の置換もしくは非置換アルキル基、ハロ原子（例えばクロロまたはブromo）、ヒドロキシル基、チオエーテル基、および1～10個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルコキシ基で置換されていてもよい。共役系の電子密度に貢献する置換基が有用である。構造(DYE-III)中には具体的に示されていないが、置換基または縮合環はまた、アリール基に結合した共役鎖上に（またはその一部として）存在していてもよい。

【0109】

構造(DYE-III)中で、 X^- は、強酸から誘導することができる好適な対イオンであり、そして ClO_4^- 、 BF_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、およびペルフルオロエチルシクロヘキシルスルホナートなどのアニオンが挙げられる。他のカチオンとしては、上記のホウ素含有アニオン（ボレート）、メチルベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、およびハロゲン化物が挙げられる。

【0110】

本発明の態様によっては、ボレートアニオン、例えばテトラ置換ボレートアニオンが含まれ、その置換基は同じか、もしくは異なるアルキル（1～20個の炭素原子を有する）またはアリール基（フェニルまたはナフチル基）であることができ、それらの基は、所望により更に置換されていてもよい。特に有用なこの種類のホウ素含有対イオンとしては、アルキルトリアリールボレート、ジアルキルジアリールボレート、およびテトラアリールボレートが挙げられる。これらのホウ素含有対イオンの例は、例えば欧州特許出願公開第438,123号明細書（Murofushiら）中に記載されている。

【0111】

有用な輻射線吸収性化合物は、多くの商業的な供給源から得ることができ、またはそれらは既知の出発物質および手順を用いて調製することができる。

【0112】

輻射線吸収性化合物（または増感剤）は、輻射線感受性組成物（および画像形成性層）中に、合計の固形分を基準として、通常は0.5%～30%、そして典型的には1%～25%の量で、存在することができる。この目的のために必要とされる具体的な量は、所望の発色団を与えるのに用いら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ろう。

【0113】

画像形成性層は、1種または2種以上のポリマーバインダーを含んでおり、これは画像形成性輻射線に露光させる前に、アルカリ性現像液への所望の溶解性を与える。1種または2種以上のポリマーバインダーが、輻射線感受性組成物（画像形成性層）中に、層全体の乾燥質量を基準として、約10～約95%、または典型的には約30～約90%の量で、通常存在している。

【0114】

態様によっては、ポリマーバインダーは、同時係属中で、同一出願人による米国特許出願番号第11/949,810号明細書（2007年12月4日出願、Baumann、Dwars、Strehmel、Simpson、C. Savariar-Hauck、およびG. Hauckによる）（これらのポリマーバインダーに関して、参照することによって本明細書の内容とする）中に記載されているようなペンダ

10

20

30

40

50

ントの1H-テトラゾール基を有するポリマーである。

【0115】

他の有用なポリマーバインダーとしては、ポリマー主鎖に結合した、1種または2種以上のエチレン性不飽和ペンダント基（反応性ビニル基）を有するものが挙げられるが、それらには限定されない。このような反応性基は、フリーラジカルが存在の下で重合または架橋させることができる。ペンダント基は、ポリマー主鎖に、炭素-炭素直接結合で、または特には限定されない結合基（「X」）を経由して、結合してよい。反応性ビニル基は、少なくとも1つのハロゲン原子、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基またはアルキル、アリール、アルコキシもしくはアリールオキシ基、および特には1種もしくは2種以上のアルキル基で置換されていてもよい。態様によっては、反応性ビニル基は、ポリマー主鎖に、例えば米国特許第6,569,603号明細書（Furukawaら）中に記載されているように、フェニレン基を経由して結合している。更に他の有用なポリマーバインダーは、ペンダント基中にビニル基を有しており、これらは例えば欧州特許出願公開第1,182,033号明細書（Fujimakiら）および米国特許第4,874,686号明細書（Urabeら）、および第7,041,416号明細書（Wakataら）中に記載されており、これらを、特に欧州特許出願公開第1,182,033号明細書中に言及されている一般式（1）～（3）に関して、参照することによって本明細書の内容とする。有用なペンダントの反応性ビニル基によっては、アリルエステル、スチリル、および（メタ）アクリロリル基が挙げられるが、これらには限定されないアルケニル基である。例えば、このような基は、アリル（メタ）アクリレートによって、またはポリマー前駆体を、ハロゲン化アリル、4-ビニルベンジルクロリド、もしくは（メタ）アクリロイルクロリドと、当業者には明らかであろう条件を用いて、反応させることによって、与えることができる。

【0116】

更なる有用なポリマーバインダーは、上記以外のネガ型輻射線感受性組成物中に用いられることが知られているいずれかのものであることができる。

【0117】

例えば、ポリマーバインダーは、均質であってよく、すなわち、コーティング溶媒中に溶解しているか、または分離した粒子として存在することができる。このようなポリマーバインダーとしては、（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステル樹脂〔例えば（メタ）アクリレート〕、ポリビニルアセタール、フェノール樹脂、スチレンから誘導されたポリマー、N-置換環状イミドもしくは無水マレイン酸、例えば欧州特許第1,182,033号明細書（Fujimakiら）および米国特許第6,309,792号明細書（Hauckら）、第6,352,812号明細書（Shimazuら）、第6,569,603号明細書（Furukawaら）、および第6,893,797号明細書（Munnellyら）中に記載されているようなもの、が挙げられるが、これらには限定されない。同様に有用なものは、米国特許第7,175,949号明細書（Taoら）中に記載されているビニルカルバゾールポリマーである。粒子状形態のポリエチレングリコールメタクリレート／アクリロニトリル／スチレンコポリマー、カルボキシフェニルメタクリルアミド／アクリロニトリル／メタクリルアミド／N-フェニルマレイミドから誘導される溶解されたコポリマー、ポリエチレングリコールメタクリレート／アクリロニトリル／ビニルカルバゾール／スチレン／メチルアクリル酸から誘導されるコポリマー、N-フェニルマレイミド／メタクリルアミド／メタクリル酸から誘導されるコポリマー、ウレタン-アクリル中間体A（p-トルエンスルホニルイソシアネートとヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物）／アクリロニトリル／N-フェニルマレイミドから誘導されるコポリマー、およびN-メトキシメチルメタクリルアミド／メタクリル酸／アクリロニトリル／N-フェニルマレイミドから誘導されるコポリマー、が有用である。

【0118】

更に他の有用なポリマーバインダーは、粒子状のポリ（ウレタン-アクリル）ハイブリッドであり、これらは画像形成性層を通して（通常は均等に）分配されている。これらのハイブリッドのそれぞれは、約50000～約500000の分子量を有しており、そして粒子は、約10～約10000nm（典型的には約30～約500nm、および／また

は約 30～約 150 nm) の平均粒子径を有している。これらのハイブリッドは、これらの製造に用いられる具体的な反応物に応じて、本質的に「芳香族」または「脂肪族」のいずれかであることができる。2 種または 3 種以上のポリ (ウレタン-アクリル) ハイブリッドの粒子の混合物もまた、用いることができる。例えば、Hybridur (登録商標) 570 ポリマー分散物と Hybridur (登録商標) 870 ポリマー分散物との混合物を用いることができる。

【0119】

幾つかのポリ (ウレタン-アクリル) ハイブリッドが、Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown、ペンシルベニア州) から、例えば、Hybridur (登録商標) 540、560、570、580、870、878、880 ポリ (ウレタン-アクリル) ハイブリッド粒子のポリマー分散物として商業的に入手可能である。これらの分散物は、通常は、好適な水性媒体中にポリ (ウレタン-アクリル) ハイブリッド粒子の少なくとも 30 % の固形分を含んでおり、この分散物はまた、市販の界面活性剤、消泡剤、分散剤、防錆剤、および場合によっては顔料および水混和性の有機溶媒を含んでいてもよい。それぞれの市販の Hybridur (登録商標) ポリマー分散物についての詳細は、Air Products and Chemicals, Inc. のウェブサイトを訪れることによって得ることができる。

10

【0120】

輻射線感受性組成物および画像形成性層は、更に 1 種または 2 種以上の (メタ) アクリレートホスファートを含み、それらのそれぞれは、通常は 200 超、そして典型的には 300～1000 の分子量を有している。また、「(メタ) アクリレートホスファート」によって、我々は、「メタアクリレートホスファート」および、アクリレート部分のビニル基上に置換基を有する他の誘導体を含むことを意味している。

20

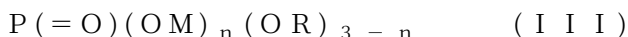
【0121】

それぞれのホスファート部分は、典型的には脂肪族鎖 [すなわち、-(脂肪族-O)-鎖]、例えば、少なくとも 1 つのアルキレンオキシ単位で構成されるアルキレンオキシ鎖 [すなわち、-(アルキレン-O)_m-鎖] (この中で、アルキレン部分は 2～6 個の炭素原子を有しており、そして直鎖もしくは分岐のいずれでもよく、そして m は 1～10 である) によってアクリレート部分に結合されている。例えば、アルキレンオキシ鎖は、エチレンオキシ単位を含んでいてもよく、そして m は 2～8 であるか、または m は 3～6 である。具体的な化合物中のアルキレンオキシ鎖は、長さが同じか、もしくは異なっていてよく、そして同じもしくは異なるアルキレン基を有していてもよい。

30

【0122】

有用な、(メタ) アクリレートホスファートは、下記の構造 (I I I) によって表すことができる。



式中、n は 1 または 2 であり、M は水素または一価のカチオン (例えば、アルカリ金属イオン、1～4 個の水素原子を含むカチオンを含むアンモニウムカチオン) である。例えば、有用な M カチオンとしては、ナトリウム、カリウム、-NH₄、-NH(CH₂CH₂OH)₃、および -NH₃(CH₂CH₂OH) が挙げられるが、これらには限定されない。n が 2 の場合には、M 基は、同じかまたは異なっている。M が水素である場合の化合物は、特に有用である。

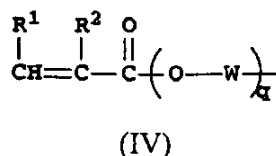
40

【0123】

R 基は、独立して、下記の構造 (I V) によって表される、同じか、または異なる基である。

【0124】

【化 5】



【0125】

10

式中、 R^1 および R^2 は、独立して、水素またはハロ（例えば、クロロまたはブロモ）、または1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基（例えば、メチル、クロロメチル、メトキシメチル、エチル、イソプロピル、およびｔ－ブチル基）である。多くの態様では、 R^1 および R^2 の1つまたは両方は、水素またはメチルであり、態様によっては、 R^1 は水素であり、そして R^2 はメチル）である。

【0126】

Wは、鎖中に少なくとも2個の炭素または酸素原子、または炭素および酸素原子の組み合わせ、を有する脂肪族基であり、そしてqは1～10である。従って、Wは、1つまたは2つ以上の酸素原子（オキシ基）、カルボニル、オキシカルボニル、もしくはカルボニルオキシ基で中断された、1～8個の炭素原子を有する、1つまたは2つ以上のアルキレン基を含むことができる。例えば、このような脂肪族基の1つは、アルキレンカルボニルオキシアルキレン基である。脂肪族基中に含まれる有用なアルキレン基は、2～5個の炭素原子を有しており、そして分岐もしくは直鎖の形態であることができる。

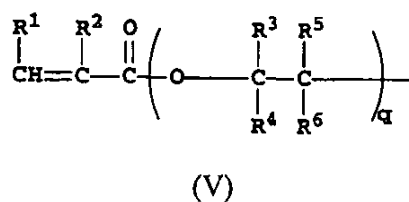
20

【0127】

また、R基は、独立して、下記の構造（V）によって表される、同じか、または異なる基であることができる。

【0128】

【化 6】



30

【0129】

式中、 R^1 、 R^2 および q は、上記で規定した通りであり、そして $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、独立して、水素または1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換アルキル基（例えば、メチル、メトキシメチル）、エチル、クロロメチル、ヒドロキシメチル、エチル、イソプロピル、n－ブチル、t－ブチル、およびn－ペンチル基）である。典型的には、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、独立して、水素またはメチル、そして大抵の態様では、全てが水素である。

40

【0130】

構造IVおよびV中で、qは1～10、または2～8、例えば3～6である。

【0131】

本発明に有用な代表的な（メタ）アクリレートホフファートは、例えば米国特許第7,175,969号明細書（Rayら）中に記載されている。

【0132】

アクリレートホスファートは、総固形分の0.5～20質量%、そして典型的には0.

50

9～10質量%の量で存在することができる。

【0133】

輻射線感受性組成物および画像形成性層は、更に1種もしくは2種以上のトリアルコキシシリルアルキル（メタ）アクリレートまたはビニルトリアルコキシシランを含むことができ、これらのそれぞれは、通常は120超、そして典型的には145～1000の分子量を有している。

【0134】

また、輻射線感受性組成物（および画像形成性層）は、「第1添加剤」を含むことができ、これはポリ（アルキレングリコール）もしくはそのエーテルもしくはエステルであり、200～4000の分子量を有している。この第1添加剤は、総乾燥質量を基準として、2質量%～50質量%の量で存在している。有用な第1添加剤としては、1種もしくは2種以上の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メチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、およびポリエチレングリコールモノメタクリレート、が挙げられるが、これらには限定されない。同様に有用なものは、SR9036（エトキシ化（30）ビスフェノールAジメタクリレート）、CD9038（エトキシ化（30）ビスフェノールAジアクリレート）、およびSR494（エトキシ化（5）ペンタエリスリトールテトラアクリレート）などの化合物であり、これらの全てはSartomer Company, Inc.から得ることができる。態様によっては、第1添加剤は、「非反応性」であることができ、このことは、重合性ビニル基を含まないことを意味している。

【0135】

また、輻射線感受性組成物（および画像形成性層）は、「第2添加剤」を含むことができ、これは、総乾燥質量を基準として、20質量%以下の量の、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（ビニルイミダゾール）、またはポリエステルである。

【0136】

また、輻射線感受性組成物（および画像形成性層）は、分散剤、湿潤剤、殺生物剤、可塑剤、被覆性もしくは他の特性のための界面活性剤、増粘剤、描かれた画像の可視化を可能にする染料もしくは着色剤（例えば、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ブリリアントグリーン、およびフタロシアニン顔料、例えば銅フタロシアニンおよび金属を含まないフタロシアニン）、pH調整剤、乾燥剤、消泡剤、保存料、酸化防止剤、現像助剤、レオロジー調節剤、またはそれらの組み合わせ、または平板印刷分野において一般に用いられるいずれかの他の付加物を含む、種々の任意添加の化合物を、慣用の量で、含むことができる。有用な増粘剤としては、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、およびポリ（ビニルピロリドン）が挙げられる。

【0137】

UV／バイオレット輻射線に感受性のある輻射線感受性組成物は、1種または2種以上の熱重合開始剤、例えば国際公開2004/074929号（上記下）の第10頁（第14～22行目）に記載されているものを含むことができる。

【0138】

<画像形成性要素>

ネガ型画像形成性要素は、上記のような輻射線感受性組成物を、好適な基板へ、好適に適用して、画像形成性層を形成することによって形成することができる。この基板は、輻射線感受性組成物の適用の前に、下記のような種々の方法で、処理またはコートして、親水性を向上させることができる。典型的には、いずれの中間層もなしに、基板へ直接に適用された輻射線感受性組成物を含む、単一の画像形成性層のみがある。

【0139】

基板は、通常は、親水性の表面、または少なくとも画像形成表面に適用された画像形成

性層よりもより親水性である表面を有している。この基板は、画像形成性要素、例えば平板印刷版を調製するのに慣用に用いられるいずれかの材料から構成することができる支持体を含んでいる。基板は、通常は、シート、フィルム、または箔（またはウェブ）の形態であり、そして強靱で、安定で、そして可撓性があり、そして使用の条件の下での寸法変化に耐性があるので、色記録がフルカラーの画像を記録する。典型的には、支持体は、いずれかの自立型の材料、例えば、ポリマーフィルム（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、金属シートもしくは箔、または薄板紙（樹脂コートおよび金属被覆した紙を含む）、またはこれらの材料のいずれかの積層（例えば、ポリエステルフィルム上へのアルミニウム箔の積層）であることができる。金属支持体は、アルミニウム、銅、亜鉛、チタンおよびそれらの合金の、シートまたは箔を含んでいる。

10

【0140】

有用な基板の1つは、アルミニウム支持体から構成されており、これは、物理的（機械的）グレイニング（graining）、電気化学的グレイニング、または化学的グレイニング、によるある種の粗化、通常それに続く酸陽極酸化を含めた、当技術分野で知られている技術を用いて処理されていることができる。アルミニウム支持体は、物理的もしくは電気化学的グレイニングによって粗化され、そして次いでリン酸もしくは硫酸および慣用の手順を用いて陽極酸化することができる。有用な親水性平板印刷基板は、電気化学的に粗い外観とされた（grained）、そして硫酸もしくはリン酸陽極酸化されたアルミニウム支持体であり、これは平板印刷のための親水性の表面を与える。

20

【0141】

アルミニウム支持体の硫酸陽極酸化は、通常は、表面上に、約 $1.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、そしてより典型的には約 $3 \sim 4.3 \text{ g/m}^2$ の酸化物質質量（被覆率）を与える。リン酸陽極酸化は、通常は、表面上に、約 $1.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、そしてより典型的には約 $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の酸化物質質量を与える。陽極酸化に硫酸が用いられた場合には、より高い酸化物質質量（少なくとも 3 g/m^2 ）が、より長い印刷寿命を与えることができる。

【0142】

また、アルミニウム支持体は、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、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〔（メタ）アクリル酸〕、またはアクリル酸コポリマーで処理して、親水性を増大させることができる。更に、アルミニウム支持体は、更に無機フッ化物（PF）を含んでいてもよいリン酸塩溶液で処理することができる。アルミニウム支持体は、既知の手順を用いて、電気化学的に粗い外観とし（grained）、硫酸陽極酸化し、そしてPVPAもしくはPFで処理して表面の親水性を向上させることができる。

30

【0143】

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であり、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。有用な態様は、 $100 \mu\text{m} \sim 700 \mu\text{m}$ の厚さを有する、処理されたアルミ箔を含んでいる。

【0144】

基板の裏面（非画像形成面）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、帯電防止剤および／またはスリップ層または艶消し層でコートすることができる。

40

【0145】

また、基板は、円筒形の表面であり、画像形成性層をその上に有しており、そして従って印刷機の内部の部品であってもよい。このような画像形成性シリンダーの使用は、例えば米国特許第5,713,287号明細書（Gelbart）中に記載されている。

【0146】

上記の成分を含む輻射線感受性組成物は、基板上に、コーティング液中の溶液もしくは分散液として、いずれかの好適な装置および方法、例えば、スピンコーティング、ナイフコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、スロットコーティング、バー

50

コーティング、ワイヤロッドコーティング、ローラーコーティング、または押出ホッパーコーティング、を用いて、適用することができる。また、この組成物は、好適な支持体（例えば、機上の印刷シリンダー）上に、噴霧することによって適用することができる。

【0147】

このような製造方法の例は、フリーラジカル重合性成分、ポリマーバインダー、開始剤組成物、輻射線吸収性化合物、1H-テトラゾール基を含む成分、および輻射線感受性組成物のいずれかの他の成分を、水、有機溶媒〔例えば、1-メトキシプロパン-2-オールを含むグリコールエーテル、メチルエチルケトン（2-ブタノン）、メタノール、エタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、 γ -ブチロラクトン、*n*-プロパノール、テトラヒドロフランおよび当業者に容易に知られている他のもの、ならびにそれらの混合物〕、またはそれらの混合物、を含む好適なコーティング溶媒中で混合すること、結果として得られる溶液を基板に適用すること、ならびに好適な乾燥条件の下で、この溶媒を蒸発によって取り除くことである。幾つかの代表的なコーティング溶媒およびネガ型画像形成性層調合物が、下記の例1~5に記載されている。適正な乾燥の後に、画像形成性層のコーティング質量は、通常は、0.1~5 g/m²または0.5~3.5 g/m²である。

【0148】

従って、態様によっては、画像形成性要素は、従来オーバーコートとして知られており（また、「酸素不浸透トップコート」または「酸素バリア層」としても知られている）、画像形成性層の上に配置された、例えば、欧州特許出願公開第1,788,429号明細書（Loccufierら）、第1,788,431号明細書（Van Dammeら）、および第1,788,434号明細書（Van Dammeら）、および米国特許出願公開第2005/0266349号明細書（Van Dammeら）に開示されているものを含んでいてもよい。このようなオーバーコート層は、主要なポリマーバインダーとして、ポリ（ビニルアルコール）を含んでいる。オーバーコートは、存在する場合には、画像形成性層の最外層である。

【0149】

画像形成性層調合物が、基板上に適用され、そして乾燥され、そしていずれかのオーバーコート調合物が適用され、そして乾燥されると、この画像形成性要素は水不浸透材料中に封入されて、画像形成性要素への、そして画像形成性要素からの水分の移動を実質的に阻止する。

【0150】

「封入され」によって、我々は、画像形成性要素が、上側および下側表面および全ての端部が水不浸透性シート材料内部にあるような仕方で、包まれ（wrapped）、ケースに入れられ（encased）、囲われ（enveloped）、または収容される（contained）ことを意図している。従って、画像形成性要素は、一旦それが封入されたならば、環境には暴露されない。画像形成性要素の、この単一のまたは積み重ねの方法の更なる詳細は、米国特許第7,175,969号明細書（上述した）中に与えられている。

【0151】

<画像形成および現像>

画像形成性要素は、いずれかの有用な形態を有することができ、印刷版前駆体、印刷シリンダー、印刷スリーブ（中実の、または中空の芯）および印刷テープ（例えば、可撓性印刷ウェブ）が挙げられるが、これらには限定されない。例えば、画像形成性部材は、親水性基板を有する平板印刷版を与えるのに有用な印刷版前駆体であることができる。

【0152】

印刷版前駆体は、好適な基板上に配置された必要とされる1層または2層以上の画像形成性層を有する、いずれかの大きさ、または形状（例えば、正方形もしくは長方形）であることができる。印刷シリンダーおよびスリーブは、円筒形状の基板および少なくとも1つの画像形成性層を有する回転印刷部材として知られている。中空の、または中実の金属芯を、印刷スリーブの基板として用いることができる。

【0153】

使用の間に、画像形成性要素は、この要素中に存在する輻射線吸収性化合物に応じて、好適な輻射線源、例えば約150～約1500nmの波長の、例えばUV、可視または赤外線に露光される。態様によっては、画像形成は、約250～約450nmのUV（バイオレット）領域中で用いることで行なうことができ、そして他の態様では、画像形成は、約600～約1500nm、そして典型的には約700～約1400nmの波長の赤外線レーザーを用いて行なわれる。画像形成性要素を露光するのに用いられるレーザーは、通常は、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が、しかしながら他のレーザー、例えばガスまたは固体レーザーを用いることもできる。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、約800nm～約1200nmの波長の赤外線を放射する。

10

【0154】

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、あるいは、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、印刷は画像形成の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、平床型記録器として、また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、ドラム型記録器として構成することができる。有用な画像形成装置の例は、波長約830nm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Kodak Trendsetter（登録商標）画像セッターのモデルとして入手することができる。他の好適な画像形成源としては、波長1064nmで作動するCrescent 42Tプレートセッター、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）が挙げられる。更なる有用な輻射線源としては、要素が印刷版シリンダー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が挙げられる。好適なダイレクト画像形成印刷機の例としては、Heidelberg SM74-DIプレス（オハイオ州Dayton在、Heidelbergから入手可能）が挙げられる。

20

【0155】

赤外線での画像形成は、通常は、画像形成性層の感受性に応じて、 $30\text{ mJ/cm}^2 \sim 1500\text{ mJ/cm}^2$ 、そして典型的には $50 \sim 400\text{ mJ/cm}^2$ の画像形成エネルギーで行なうことができる。

30

【0156】

スペクトルのUVから可視領域、そして特にはUV領域（例えば、250nm～450nm）での画像形成輻射は、通常は、 $0.01\text{ mJ/cm}^2 \sim 0.5\text{ mJ/cm}^2$ 、そして典型的には $0.02 \sim 0.1\text{ mJ/cm}^2$ のエネルギーを用いて行なわれる。例えば、UV／可視輻射線感受性画像形成性要素を、 $0.5 \sim 50\text{ kW/cm}^2$ 、そして典型的には $5 \sim 30\text{ kW/cm}^2$ の範囲の出力密度で画像形成することが望ましいであろう。

【0157】

有用なUVおよび「バイオレット」画像形成性装置としては、Prosetter（Heidelberger Druckmaschinen、独国、から）、Luxel V-8（FUJI、日本）、Python（Highwater、英国）、MakoNews、Mako 2、Mako 4もしくはMako 8（ECRM、米国、から）、Micra（Screen、日本、から）、Polaris and Advantage（AGFA、ベルギー国）、Laserjet（Krause、独国、から）およびAndromeda（登録商標）A750M（Lithotech、独国）、画像セッターが挙げられる。

40

【0158】

本発明の実施においてレーザー画像形成が有用であるが、画像形成は、熱エネルギーを像様の様式で与えるいずれかの他の方法によっても提供することができる。例えば、画像形成は、例えば米国特許第5,488,025号明細書（Martinら）中に記載されているように、「熱記録」として知られているものの中で、そして例えばファックス機および昇華型プリ

50

ンター中で用いられているように、熱抵抗ヘッド（サーマル印刷ヘッド）を用いて、行なうことができる。サーマル印刷ヘッドは、商業的に入手可能である（例えば、Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001およびTDK Thermal Head F415 HH7-1089）。

【0159】

直接デジタル画像形成が、通常は、画像形成に用いられる。画像信号は、コンピュータ上に、ビットマップデータファイルとして貯蔵される。ラスト画像処理装置（RIP）または他の好適な方法を、このようなファイルを作るために用いることができる。ビットマップは、色調ならびにスクリーン周波数および角度を規定するように構成されている。

【0160】

画像形成性要素の画像形成により、画像形成された（露光された）領域および画像形成されない（非露光の）領域の潜像を含む、画像形成された要素が生成される。好適的な処理溶液、例えばアルカリ性現像液での画像形成された要素の現像により、画像形成された層の非露光領域および下にあるいずれかの下層の部分のみが優先して取り除かれ、そして基板の親水性表面を露出させる。従って、この画像形成性要素は、「ネガ型」（例えば、ネガ型平板印刷版前駆体）である。

【0161】

現像は、画像形成された要素の、画像形成されていない（非露光）領域ののみを優先して取り除くのに十分な時間、しかしながら露光された領域を取り除くには不十分な時間、行なわれる。従って、画像形成性層の画像形成されていない（非露光）領域は、画像形成された（露光された）領域よりもより容易に現像液中に、取り除かれ、溶解され、または分散されるので、画像形成性層の画像形成されていない（非露光）領域は、現像液に「可溶」または「除去可能」とであると表現される。従って、用語「可溶」はまた、「分散することができる」ことをも意味している。

【0162】

有用な現像液としては、通常は約8～約14、そしてより典型的には少なくとも12のpHを有する水性のアルカリ性現像液が挙げられる。有用なアルカリ性の水性現像液としては、3000 Developer、9000 Developer、GoldStar（登録商標）Developer、GoldStar（登録商標）Plus Developer、GoldStar（登録商標）Premium、GREENSTAR Developer、ThermalPro Developer、PROTHERM Developer、MX1813 Developer、およびMX1710 Developer（全ては、Eastman Kodak Companyから入手可能）、ならびにFuji HDP7 Developer（Fuji Photo）およびEnergy CTP Developer（Agfa）が挙げられる。これらの組成物は、通常は、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、および炭酸水素塩）を含んでいる。

【0163】

より典型的には、有用な現像液は、わずかに酸性～中程度にアルカリ性であることができる有機溶媒含有現像液である。これらの現像液は、通常は、より低いpH（例えば、約6～13）を有しており、そして通常は、水と混和性の1種もしくは2種以上の有機溶媒、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、の単一相の溶液である。代表的な溶媒含有アルカリ性現像液としては、ND-1 Developer、955 Developer、956 Developer、989 Developer、Violet 500、および980 Developer（全ては、Eastman Kodak Companyから入手可能である）、HDN-1 Developer（Fujiから入手可能）、およびEN 232 Developer（Agfaから入手可能）が挙げられる。

【0164】

約4～約9のpHを有する現像液は、現像の後の、後濯ぎ、およびガミング工程なし（「単一浴現像」と称されている）で、画像形成した要素を現像するのに有用である。このような現像液は、大抵の場合に、親水性ポリマー、例えばアラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリ（アクリル酸）、または他の親水性ポリマーを、現像された版を指紋に対して保護するため、そして印刷機上で用いられた場合に版の色調変化（toning）を防止するために、含んでいる。

【0165】

通常は、現像液は、現像液を含んだ塗布具で外層をこする、またはぬぐうことによって画像形成された要素に適用される。あるいは、画像形成された要素は、現像液をはけ塗るか、または現像液は、露光領域を取り除くのに十分な力で外層に噴霧することによって適用することができる。画像形成された要素は、現像液中に浸漬することができる。全ての例において、現像された画像が、特に平板印刷版中に、生成される。

【0166】

現像に続いて、画像形成された要素は、水ですすぎ、そして好適な仕方で乾燥することができる。また、乾燥された要素は、慣用のガム引き溶液（好ましくはアラビアゴム）で処理することができる。更に、UVもしくは可視光線へのブランケット露光のあり、または無しで、ポストバイク操作を行なうことができる。あるいは、フラッド式の後UV露光（加熱なし）を、画像形成された要素の性能を高めるために用いることができる。

10

【0167】

例えば、画像形成され、そして現像された要素はまた、ポストバイク操作中で焼付けることができ、これは結果として得られる画像形成された要素の印刷枚数を増加させるために行なうことができる。例えば、焼付けは、約220℃～約240℃で、約7～約10分間、または少なくとも約120℃で、30分間行なうことができる。

【0168】

平板印刷インクおよびファウンテン溶液は、印刷用の画像形成された要素の印刷表面に適用することができる。最外層の露光された領域は、インクを吸着し、そして画像形成および現像工程によって露出された基板の親水性表面はファウンテン溶液を吸着する。次いで、このインクは好適な受容材料（例えば、布、紙、金属、ガラスまたはプラスチック）に転写されて、その上に画像の所望の印刷を与える。必要であれば、中間の「ブランケット」ローラーを、インクを画像形成された部材から、受容材料へ転写するのに用いることができる。画像形成された部材は、印刷の間に、必要であれば慣用の洗浄方法および化学物質を用いて、洗浄することができる。

20

【実施例】

【0169】

下記の例は、本発明の実施を説明するために与えられるが、しかしながら決して本発明を限定しようと意図するものではない。

30

<例>

例中で用いられた成分および材料、ならびに分析方法は以下の通りである。特に断りのない限り、成分は、種々の商業的な供給源、例えば、Aldrich Chemical Co. (Milwaukee、ウィスコンシン州) から得ることができる。

【0170】

【表 1】

表 1

Aerosil®200	EVONIK（独国）から入手可能な、12 nmの平均粒子径を有するヒュームドシリカ粒子
Desmodur®N100	Bayer（独国）から入手可能な、3 官能イソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット）
HEMA	（2-ヒドロキシエチル）メタクリレート
HEPi	2-（2-ヒドロキシエチル）ピペリジン
HMDI	ヘキサメチレンジイソシアネート
Joncryl®683	162 mg KOH/g の酸価を有する、SC Johnson & Son Inc. から得られるアクリル樹脂
Kayamer PM-2	Nippon Kayaku（日本）から入手可能な、1モルのリン酸および1.5モルのヒドロキシエチルメタクリレートのエステル
Nanopol®C784	表面改質シリカ粒子（NanoResins GmbH、独国）、平均粒子径20 nm、n-ブチルアセトン中の29質量%溶液
NK Ester BPE-500	Shin Nakamura（日本）から入手可能な、メタクリル末端基を有するエトキシ化ビスフェノールA
ポリマーP1	メチルメタクリレートとメタクリル酸とから誘導される共重合体（モル比が87：13）
ポリマーP2	ベンジルメタクリレート、N-イソプロピルメタクリルアミド、アリルメタクリレート、およびメタクリル酸から誘導される共重合体（モル比が27：20：39：13）
ポリマーP3	N-イソプロピルメタクリルアミド、アリルメタクリレート、およびメタクリル酸から誘導される共重合体（モル比が21：72：7）
S1	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
S2	4-〔（E）-2-（5-t-ブチル（1,3-ベンゾオキサゾール-2-イル））ビニル〕-9-エチル-9H-カルバゾール
VP Disp. CO 1030	1-メトキシ-2-プロピルアセテート中の、EVONIK（独国）から入手可能な表面改質シリカ粒子、AEROSIL（登録商標）R 9200の30質量%分散液

【0171】

<発明例1～11および比較例1～11>

3 g/m² の酸化物質量を備えた、電気化学的に粗らされ、そして陽極酸化されたアルミニウム箔に、ポリ（ビニルリン酸）水溶液を用いた処理を加えた。表面の平均粗さは、0.55 μmであった。以下のテーブルI、IIおよびIII中に記載した、画像形成性層コーティング組成物は、ろ過の後に、ワイヤバーコーターで、基板に適用した。このコーティングを90℃で、4分間乾燥した。このコーティング質量は、405 nmで増感された調合物が1.6 g/m²（テーブルI）、そして810～830 nmで増感された調合物で1.4 g/m²（テーブルII）であった。比較例5および6の調合物は、高過ぎる粘度のために、平板印刷基板の表面上に閉じた（closed）感光性ポリマー膜を与えなかった。

【0172】

画像形成性層を、ついで、ポリ（ビニルアルコール）の水溶液（Air Products and Chemicalsから得られた、88%の加水分解率を有するCelvol（登録商標）203）で、ワイヤバーコーターを用いて、オーバーコートして、90℃で4分間の乾燥後に、2.1 g/m²の乾燥コーティング質量を有するトップコートを与えた。

【0173】

例1～3および比較例1～3の、結果として得られる画像形成性要素を、405nm（ $P = 30\text{ mV}$ ）で発行するレーザーダイオードを装備された、画像セッター（LithotechからのAndromeda（登録商標）A750M）を用いて露光した。色調値（tonal value）で規定されるUGRAグレースケールV2.4（全てのデータは所望の色調値を近似的に得るために線形化した）を画像として用いた。画像形成された要素は、90℃で2分間露光した後に、直接加熱した。水溶性トップコートを水で洗い落とした後に、画像形成された要素は、Violet 500 Developerを用いて現像した。

【0174】

画像形成性要素の感光度を、上記のプレートセッターを用いた全体のフラッド露光で、UGRAオフセット試験スケール1982を用いて測定した。「露光エネルギー」は、現像された印刷版のUGRAスケールの2グレースケール度を得るために必要なエネルギーとして規定される。結果を、下記のテーブルIII中に示した。

【0175】

印画の品質を評価するための異なる要素を含む、UGRA/FOGRA Postscript Strip version 2.0 EPS（UGRAから入手可能）を、Kodak（登録商標）Trendsetter 3244 platesetter（830nm）を用いた発明例4および比較例4の要素の画像形成のために用いた。830nmで露光された画像形成性層の感光度（写真速度）を、この版を異なるエネルギーで露光させることによって評価した。画像形成された要素は、90℃で2分間の露光の後に、直接に加熱した。水溶性トップコートを水で洗い落とした後に、画像形成された要素を、Developer 980を用いて現像した。現像された版の測定された色調値と比較して、目的の色調値が最も小さい偏差を有する、最小エネルギーを、「露光エネルギー」と定義した。結果をテーブルIII中に示した。

【0176】

それぞれの画像形成された要素の「現像時間」を測定するために、非露光の版の $5 \times 30\text{ cm}^2$ の細片を、ガラスビーカー中の対応する現像液中に浸漬させ、そして5秒間毎に、この細片を、現像液中に4cm更に深く沈めた。これに先立って、これらの版を加熱炉中で、90℃で2分間処理した。50秒間の後に、これらの細片を現像液から取り出し、水で濯ぎ、そして最初の洗浄工程を得るのに必要な時間を、現像時間として記録した。これらの結果をテーブルIII中にまとめた。

【0177】

表面の「粘着性」は、以下の1～5の相対尺度の、指の接触に対する粘着性として規定し、1は感知できる粘着性がなく、5は非常に粘着性である。

【0178】

「皺のよった合紙による圧力跡に対する感度」は、アルミニウムコートされた包装紙中に包んだ非露光の画像形成性要素の積み重ねを、40℃の温度および80%の相対湿度を有する人工気候室（climate chamber）中で、10日間、養生することによって、測定した。これらの条件の下で、合紙に皺がよった。この感度は、1～5の相対尺度で規定し、1は、皺がよった合紙からの視覚に感じ得る模様が見えないことを表し、そして5は、版表面中に、皺がよった合紙からの非常に強い模様が見えることを表している。

【0179】

「ローラー跡に対する感度」は、3cmの直径、5cmの幅、そして150gの質量を有するゴムローラーを、非露光要素表面上に20回転がすことによって測定した。この処理の後に、要素は、加熱炉中に、90℃で60分間貯蔵した。「圧力感度」は、1～5の相対尺度で規定し、1は、目視できる圧力跡が見えないことを表し、そして5は、目視できる強い圧力跡を表している。

【0180】

「予備リンス水耐性」は、非露光要素を、45℃の温度を有する水で満たした、要素表面に接触するブラッシュ材（plush material）で被覆された2つのブラシローラー（brush rollers）を有する、浸漬タンク処理機を通過させることによって測定した。温水浴中

10

20

30

40

50

の滞留時間は20秒間であった。「予備リンス水耐性」は1～5の相対尺度で規定され、1は、目視できる攻撃がないことを表し、そして5は、目視できる強い攻撃（要素のコーティング区域の50%超が取り除かれている）があることを表している。

【0181】

「印刷枚数」を測定するために、印刷版を、磨耗性インク（Sun Chemicalから入手できる、炭酸カルシウムを10%含有しているオフセットS 7184）を用いた、シート供給型のオフセット印刷機中に、装填させた。版の印刷枚数は、この版のソリッド領域中に摩損の最初の兆候が目視可能になった時の印画の数である。

【0182】

テーブルI I Iは、画像形成性層中に表面改質したシリカ粒子を有する、本発明の画像形成性要素は、顕著に少ない粘着性を有し、そしてローラー跡と皸のよった合紙からの圧力跡に対する感度が、本発明の範囲外の要素（表面改質されていないシリカ粒子）に比べて、低いことを示している。更に、本発明の要素では、耐温水性が向上した。本発明で用いられる表面改質シリカ粒子は、写真速度、現像性、および印刷枚数に、悪い影響を与えなかった。しかしながら、有機表面基を有していないシリカ粒子の使用は、画像形成性層調合物の粘度に強い影響を有しており、そして粒子含量が、本発明を用いて得られる所望の改善を得るのに十分なほど高い場合には、既知のコーティング技術は用いることができなかった。

10

【0183】

本発明による表面改質シリカ粒子の、画像形成性層コーティングとトップコートとの混合への影響を調べるために、異なる乾燥温度および滞留時間を検討した。テーブルI V中のデータは、本発明による特記した粒子の添加が、写真速度（画像形成感度）の低下によって表される混合現象を、如何に低減させているかを示している。これは、特定の乾燥条件の下で起こり、それは乾燥温度を低下させることによって再調整される。我々は、本発明による表面改質シリカ粒子の添加が、予備リンス区域における画像形成性層コーティングの改善された耐性および、不十分な乾燥の後であってさえも高い写真速度をもたらすことを見出した。

20

【0184】

【表 2】

テーブル I

1.81 g	テーブルIIIに対応するポリマーバインダー
X g	テーブルIIIに対応する粒子分散液
1.89 g	銅フタロシアニンの9質量%および、39.9モル%のビニルアルコール、1.2モル%のビニルアセテート、アセトアルデヒドからの15.4モル%のアセタール基、ブチルアルデヒドからの36.1モル%のアセタール基、および4-ホルミル安息香酸からの7.4のアセタール基を含むポリ(ビニルアセタール) バインダーの1質量%を含む、プロピレングリコールモノメチルエーテル中の、分散液
Y g	テーブルIIIに対応する増感剤
0.05 g	Kayamer PM-2
7.1 g	HMDI + HEMA + HEPiの反応によって作られたオリゴマーの、メチルエチルケトン中の30質量%溶液
0.37 g	NK Ester BPE-500
0.17 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', 2'-ビニル ダゾリル
0.31 g	1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-チオール
23ml	プロピレングリコールモノメチルエーテル
12ml	メタノール
16ml	メチルエチルケトン

【0185】

10

20

30

40

【表 3】

テーブルII

2.72 g	20モル%のメタクリル酸と80モル%のアリルメタクリレートとの共重合体、酸価=95mg KOH/1g
X g	テーブルIIに対応する粒子分散液
0.19 g	Kayamer PM-2
1.1 g	BPE-500
1.4 g	ウレタンアクリレート（メチルエチルケトン中の80%溶液；Desmodur（登録商標）N100と、ヒドロキシエチルアクリレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレートとの反応によって調製される；二重結合の量：全てのイソシアネート基が反応した場合に、100g当りに0.5の二重結合
0.15 g	フェニルイミノ二酢酸
0.07 g	2-[2-チオフェニル-3-[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドル-2-イルリデン)-エチリデン]-1-シクロヘキサ-1-イル]-1,3,3-トリメチル-3H-インドル-ムクロリド
0.39 g	2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス（トリクロロメチル）-1,3,5-トリアジン
0.06 g	銅フタロシアニンの9質量%および、39.9モル%のビニルアルコール、1.2モル%のビニルアセテート、アセトアルデヒドからの15.4モル%のアセタール基、ブチルアルデヒドからの36.1モル%のアセタール基、および4-ホルミル安息香酸からの7.4のアセタール基を含むポリ（ビニルアセタール）バインダーの1質量%を含む、プロピレングリコールモノメチルエーテル中の、分散液
0.15 g	1H-1,2,4-トリアゾール-5-チオール
38ml	プロピレングリコールモノメチルエーテル
4 ml	メチルエチルケトン

【0186】

10

20

30

40

【表 4】

テーブルIII

	画像 形成性層	ポリマー バインダー	X g 粒子	Y g 増感剤	画像 形成性層 溶液の粒度	露光 エネルギー	現像 時間	粘着性	紙のよった 合紙からの 圧力跡に 対する感度	ローラー跡 への感度	予備 リンス水 耐性	印刷枚数 (印画)
発明例 1	テーブル I	P1	1g VP Disp. CO 1030	0.70g S1	2.1	50 μ J/cm ²	7 秒間	1	1	2	1	110,000
発明例 2	テーブル I	P2	0.9g VP Disp. CO 1030	0.70g S1	2.1	45 μ J/cm ²	7 秒間	2	1	1	1	130,000
発明例 3	テーブル I	P3	0.9g VP Disp. CO 1030	0.22g S2	2.1	90 μ J/cm ²	7 秒間	1	1	1	1	120,000
発明例 4	テーブル II	-	1g VP Disp. CO 1030	-	2.2	100mJ/cm ²	5 秒間	1	1	1	1	110,000
発明例 5	テーブル I	P1	1g Nanopol® C784	-	2.15	45mJ/cm ²	7 秒間	1	1	2	1	120,000
発明例 6	テーブル II	-	1g Nanopol® C784	-	2.1	90mJ/cm ²	7 秒間	1	1	1	1	110,000
比較例 1	テーブル I	P1	-	0.70g S1	2.2	50 μ J/cm ²	7 秒間	4	5	5	4	110,000
比較例 2	テーブル I	P2	-	0.70g S1	2.2	45 μ J/cm ²	7 秒間	5	5	4	4	130,000
比較例 3	テーブル I	P3	-	0.22g S2	2.2	80 μ J/cm ²	10 秒間	5	4	4	5	120,000
比較例 4	テーブル II	-	-	-	2.4	100mJ/cm ²	5 秒間	4	4	3	4	110,000
比較例 5	テーブル I	P1	1g Aerosil®200	0.70g S1	>20 ¹⁾							
比較例 6	テーブル II	-	1g Aerosil®200	-	>20 ¹⁾							

1) コーティング溶液の高い粘度のために、平板印刷基板上に画像形成性層のコートされた膜を作ることが出来なかった。

【表 5】

テーブルIV

	画像 形成性層	乾燥機中の 温度	乾燥機中の 滞留時間	ポリマー バインダー	X g 粒子	Y g 増感剤	露光 エネルギー	予備 リンス水 耐性	印刷枚数 (印画)
発明例 7	テーブル I	60°C	1 分間	P3	1g VP Disp. CO 1030	0.22g S2	90 μ J/cm ²	2	100, 000
発明例 8	テーブル I	90°C	1 分間	P3	1g VP Disp. CO 1030	0.22g S2	90mJ/cm ²	2	110, 000
発明例 9	テーブル I	110°C	1 分間	P3	1g VP Disp. CO 1030	0.22g S2	80 μ J/cm ²	1	120, 000
発明例10	テーブル I	110°C	0.5分間	P3	1g VP Disp. CO 1030	0.22g S2	90 μ J/cm ²	1	110, 000
発明例11	テーブル I	110°C	0.25分間	P3	1g VP Disp. CO 1030	0.22g S2	90 μ J/cm ²	2	100, 000
比較例 7	テーブル I	60°C	1 分間	P3	-	0.22g S2	190 μ J/cm ²	4	40, 000
比較例 8	テーブル I	90°C	1 分間	P3	-	0.22g S2	170 μ J/cm ²	4	40, 000
比較例 9	テーブル I	110°C	1 分間	P3	-	0.22g S2	145 μ J/cm ²	5	50, 000
比較例10	テーブル II	110°C	0.5分間	P3	-	0.22g S2	185 μ J/cm ²	5	40, 000
比較例11	テーブル I	110°C	0.25分間	P3	-	0.22g S2	210 μ J/cm ²	5	30, 000

【0188】

本発明を、その特定の態様を具体的に参照して詳細に記載したが、しかしながら、本発明の精神および範囲の中で、変更および修正を行なうことができることが理解されるであろう。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 N 1/14

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 ハウク, ゲルハルト

ドイツ連邦共和国, デー 3 7 5 2 0 オステローデ/ハルツ, アン デア バーン 8 0

(72)発明者 サバリアール-ハウク, セリン

ドイツ連邦共和国, デー 3 7 5 2 0 オステローデ/ハルツ, アン デア バーン 8 0

(72)発明者 ダバルス, ウド

ドイツ連邦共和国, 3 7 5 2 0 オステローデ, アン デア バーン 8 0

(72)発明者 バウマン, ハラルト

ドイツ連邦共和国, 3 7 5 2 0 オステローデ, アン デア バーン 8 0

(72)発明者 シュトレメル, ベルント

ドイツ連邦共和国, 3 7 5 2 0 オステローデ, アン デア バーン 8 0

(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, アン デア バーン 8 0

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 3 1 7 7 1 6 (J P, A)

特開 2 0 0 7 - 1 6 4 1 7 8 (J P, A)

特開 2 0 0 5 - 0 9 9 6 6 8 (J P, A)

特開 2 0 0 7 - 0 5 0 6 6 0 (J P, A)

特開 2 0 0 5 - 0 6 0 6 7 3 (J P, A)

特開昭 5 9 - 2 2 3 4 2 8 (J P, A)

国際公開第 2 0 0 8 / 1 0 8 3 9 0 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 1 8