(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2010-538319
(P2010-538319A)
(43)公表日　平成22年12月9日(2010.12.9)

(51)Int.Cl.		FI			テーマコード（参考）
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501	2H096
G03F 7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503	2H125
G03F 7/095	(2006.01)	G03F	7/095		
G03F 7/09	(2006.01)	G03F	7/09	501	
		G03F	7/004	505	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 42 頁）

(21)出願番号　特願2010-522913(P2010-522913)
(86)(22)出願日　平成20年8月21日(2008.8.21)
(85)翻訳文提出日　平成22年4月20日(2010.4.20)
(86)国際出願番号　PCT/US2008/009956
(87)国際公開番号　WO2009/032080
(87)国際公開日　平成21年3月12日(2009.3.12)
(31)優先権主張番号　11/847,368
(32)優先日　平成19年8月30日(2007.8.30)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　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】改善された耐摩耗性を有する画像形成性要素

(57)【要約】
ナノサイズのシリカ、酸化アルミニウム、又は二酸化チタン粒子等の無機の非金属の不活性離散粒子を含むインク受容外層を含んで成る単層又は複数層のポジ型画像形成性要素。前記外層中にこれらの粒子が存在することにより、当該要素の耐摩耗・耐スクラッチ性が改善される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
１層又は２層以上の画像形成性層を基板上に有するポジ型画像形成性要素であって、該画像形成性層のうちの最外層が、熱画像形成前にはアルカリ現像剤中に不溶性であり、そして熱画像形成後には前記アルカリ現像剤中に可溶性である高分子バインダー中に分散された無機の非金属の不活性離散粒子を含み、
前記要素が、輻射線吸収化合物をさらに含み、
前記離散粒子が、平均粒度１ｎｍ～０．５μｍを有しており、そして画像形成性最外層の総乾燥重量を基準として少なくとも１％の量で、前記画像形成性最外層内に存在している、
ポジ型画像形成性要素。
【請求項２】
前記離散粒子が、画像形成性最外層の総乾燥重量を基準として、１～５０％の量で前記画像形成性最外層内に存在する請求項１に記載の要素。
【請求項３】
前記離散粒子が、画像形成性最外層の総乾燥重量を基準として、５～３０％の量で前記画像形成性最外層内に存在する請求項１に記載の要素。
【請求項４】
前記離散粒子が平均粒度１０～３００ｎｍを有している請求項１に記載の要素。
【請求項５】
前記基板上に配置された画像形成性内層と、前記画像形成性内層の上に配置された画像形成性外層とを含み、前記離散粒子が、前記画像形成性外層内にだけ存在する請求項１に記載の要素。
【請求項６】
前記離散粒子が、シリカ、酸化アルミニウム、又は二酸化チタンから成っている請求項１に記載の要素。
【請求項７】
前記輻射線吸収化合物が、これが配置されている層の総乾燥重量を基準として１～２５％の量で存在する赤外線吸収化合物である請求項１に記載の要素。
【請求項８】
前記赤外線吸収化合物が、前記画像形成性最外層以外の層内に存在する請求項７に記載の要素。
【請求項９】
該要素が平版印刷版前駆体であり、そして前記基板が、アルミニウム含有親水性基板である請求項１に記載の要素。
【請求項１０】
Ａ）　請求項１に記載のポジ型画像形成性要素を画像形成することにより、露光された領域と非露光領域とを有する画像形成された要素を提供する工程、そして
Ｂ）　前記露光された領域だけを除去するために、アルカリ現像剤で前記画像形成された要素を現像する工程
を含んで成る画像を提供する方法。
【請求項１１】
前記画像形成工程が、波長７００～１４００ｎｍの赤外線レーザーを使用して実施される請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記現像工程が、ｐＨ８～１４のアルカリ現像剤を使用して実施される請求項１０に記載の方法。
【請求項１３】
前記画像形成性層が、画像形成性最外層内に離散シリカ粒子を含む請求項１０に記載の方法。

【請求項１４】
アルミニウム含有親水性基板を有する、請求項１０に記載の方法によって製造された平版印刷版。
【請求項１５】
それぞれの個々のポジ型画像形成性要素の間に合紙を有するスタックの形態で配列された複数のポジ型画像形成性要素であって、
それぞれの個々のポジ型画像形成性要素が、１層又は２層以上の画像形成性層を基板上に有しており、該画像形成性層のうちの最外層が、熱画像形成前には、ｐＨが少なくとも１２のアルカリ現像剤中に不溶性であり、そして熱画像形成後には前記アルカリ現像剤中に可溶性である高分子バインダー中に分散された無機の非金属の不活性離散粒子を含み、
前記要素が、輻射線吸収化合物をさらに含み、
前記離散粒子が、平均粒度１ｎｍ～０．５μｍを有しており、そして画像形成性最外層の総乾燥重量を基準として少なくとも１％の量で、前記画像形成性最外層内に存在している、
複数のポジ型画像形成性要素。
【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・耐スクラッチ性を有するポジ型の画像形成性要素に関し、そして具体的には平版印刷版を提供するためにこれらの画像形成性要素を画像形成して現像する方法に関する。
【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生成させる。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。例えば、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ために使用される。
【０００３】
平版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種以上の輻射線感光性成分を含む。或いは、輻射線感光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非画像形成領域が、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、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（すなわち画像領域）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、水及び水溶液、典型的には湿し水溶液を受容し、そしてインクを弾く。
【０００４】
ダイレクト・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。平版印刷版を調製するための画像形成性要素が、赤外線レーザーとともに使用するために開発されている。熱画像形成性多層要素は、例えば米国特許第６，２９４，３１１号明細書（Shimazu他）、同第６，３５２，８１２号明細書（Shimazu他）、同第６，５９３，０５５号明細書（Shimazu他）、同第６，３５２，８１１号明細書（Patel他）、及び同第６，５２８，２２８号明細書（Savariar-Hauck他）、及び米国特許出願公開第２００４／００６７４３２号明細書（Kitson他）に記載されている。米国特許出願公開第２００５／００３７２８０号明細書（Loccufier他）には、フェノール系現像剤可溶性ポリマーと、赤外線吸収剤とを同じ層内に含む感熱性印刷版前駆体が記載されている。

【０００５】
米国特許第６，２００，７２７号明細書（Urano他）、同第６，３５８，６６９号明細書（Savariar-Hauck他）、及び同第６，５３４，２３８号明細書（Savariar-Hauck他）に、追加のポジ型熱画像形成性要素が記載されており、そしてこれらは種々の現像剤を使用して平版印刷版を形成するために使用される。いくつかの事例では、上層がノボラック樹脂と溶解抑制剤とを含む場合には、このような画像形成性要素は、低ｐＨ現像剤を使用して現像される。
【０００６】
単層のポジ型画像形成性要素が、例えば米国特許第６，２８０，８９９号明細書（Hoare他）、同第６，３９１，５２４号明細書（Yates他）、同第６，４８５，８９０号明細書（Hoare他）、同第６，５５８，８６９号明細書（Hearson他）、同第６，７０６，４６６号明細書（Parsons他）、及び米国特許出願公開第２００６／０１３０６８９号明細書(Mueller他）に記載されている。
【０００７】
同時係属中の同一譲受人による米国特許出願第１１／６８６，９８１号明細書（Savariar-Hauck他によって2006年3月16日付けで出願）には、平版印刷版を調製するためにポジ型画像形成性要素を処理する方法が記載され主張されている。米国特許第６，５５５，２９１号明細書(Savariar-Hauck）中に他の画像形成性要素が記載されている。
【０００８】
種々の理由から、平版印刷版前駆体内には、粒子材料が内蔵されている。例えば、米国特許第６，３５２，８１１号明細書（Patel他）に記載されているように、印刷機現像性を改善するために、このような要素内に有機ポリマー粒子が内蔵されている。米国特許第７，２１７，５０２号明細書（Ray他）には、画像形成性要素のための、金属粒子から成るナノペーストが記載されている。欧州特許第１，０５７，６２２号明細書（Fukino他）に記載されているように、画像が形成されると凝集するように、画像形成層内にコアーシェル粒子が含まれている。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
画像形成性要素、例えば平版印刷版前駆体は一般に、製造後、個々の要素間に合紙を有する複数のユニット又はスタックの形態で包装され発送される。画像形成性要素の製造、包装、輸送、及びこれに続く使用中、最外層は人間又は機械による取り扱いから、スクラッチ傷又は摩耗を被ることがある。このような要素の外層に対する、例えばスクラッチによる損傷は、結果として生じる画像に「ホール(holes)」又は他の欠陥を招くおそれがある。別の問題点は、画像形成設備、例えばプレートセッターに「ダスティング」が発生するおそれがあることである。ダストを増大させることなしに、スクラッチ傷及び他の物理的欠陥を低減するために、これらの要素内の最外層の耐摩耗性を改善する必要がある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明は、１層又は２層以上の画像形成性層を基板上に有するポジ型画像形成性要素であって、該画像形成性層のうちの最外層が、熱画像形成前にはアルカリ現像剤中に不溶性であり、そして熱画像形成後には前記アルカリ現像剤中に可溶性である高分子バインダー中に分散された無機の非金属の不活性離散粒子を含み、
前記要素が、輻射線吸収化合物をさらに含み、
前記離散粒子が、平均粒度１ｎｍ～０．５μｍを有しており、そして画像形成性最外層の総乾燥重量を基準として少なくとも１％の量で、前記画像形成性最外層内に存在している、
ポジ型画像形成性要素を提供する。
【００１１】
本発明はまた、それぞれの個々のポジ型画像形成性要素の間に合紙を有するスタックの

形態で配列された複数のポジ型画像形成性要素であって、

それぞれの個々のポジ型画像形成性要素が、１層又は２層以上の画像形成性層を基板上に有しており、該画像形成性層のうちの最外層が、熱画像形成前には、ｐＨが少なくとも１２のアルカリ現像剤中に不溶性であり、そして熱画像形成後には前記アルカリ現像剤中に可溶性である高分子バインダー中に分散された無機の非金属の不活性離散粒子を含み、

前記要素が、輻射線吸収化合物をさらに含み、

前記離散粒子が、平均粒度１ｎｍ～０．５μｍを有しており、そして画像形成性最外層の総乾燥重量を基準として少なくとも１％の量で、前記画像形成性最外層内に存在している、

複数のポジ型画像形成性要素を提供する。

【００１２】

本発明はまた、画像形成された要素（例えば平版印刷版）を形成する方法であって：

Ａ）　本発明のポジ型画像形成性要素を画像形成することにより、露光された領域と非露光領域とを有する画像形成された要素を提供する工程、そして

Ｂ）　前記露光された領域だけを除去するために、アルカリ現像剤で前記画像形成された要素を現像する工程

を含んで成る画像を提供する方法を提供する。

【００１３】

本発明のポジ型画像形成性要素は、単一の画像形成性層を有する要素、並びに複数の画像形成性層を有する要素（例えば内層及び外層）を含む。

【発明の効果】

【００１４】

本発明は、本明細書中に記載された無機の非金属の不活性離散粒子を画像形成性最外層内に内蔵しているので、耐摩耗性が改善されたポジ型画像形成性要素を提供する。耐摩耗性の増大が、最外層内のスクラッチ傷及び他の物理的欠陥を低減するので、結果としての画像内の欠陥が低減される。加えて、我々は、本発明がさらに、画像形成設備における「ダスト」を低減するのを可能にすることも見いだした。

【図面の簡単な説明】

【００１５】

【図１ａ】図１ａは、下記比較例１関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【図１ｂ】図１ｂは、下記比較例１に関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【図２ａ】図２ａは、下記発明例１に関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【図２ｂ】図２ａは、下記発明例１に関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【図３ａ】図３ａは、下記発明例２に関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【図３ｂ】図３ｂは、下記発明例２に関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【図４ａ】図４ａは、下記発明例３に関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【図４ｂ】図４ｂは、下記発明例３に関して説明した塗布層の表面特性を示す走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である。

【発明を実施するための形態】

【００１６】

<u>定義</u>

文脈が他のことを示すのでない限り、本明細書中に使用される「画像形成性要素」、「ポジ型画像形成性要素」、及び「印刷版前駆体」という用語は、本発明の態様を意味する

ものとする。

【００１７】

加えて、文脈が特に示すのでない限り、本明細書中に記載された種々の成分、例えば、「無機の非金属の不活性離散粒子」、「一次高分子バインダー」、「二次高分子バインダー」、「溶解抑制剤」、「輻射線吸収化合物」、及び同様の用語はまた、このような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い。

【００１８】

「単層」画像形成性要素によって、我々は、画像を提供するのに必要とされる唯一の層を有する本発明の画像形成性要素を意味する。無機の非金属の不活性離散粒子（後で規定する）は、普通は最外層であるこの画像形成単層内に配置されることになる。しかし、このような要素は、基板のいずれかの側、そして画像形成性層の下側に、追加の非画像形成層を含んでいてよい。

【００１９】

「多層」画像形成性要素によって、我々は、画像を提供するのに必要とされる少なくとも２つの層、例えば下記のような「内層」及び「外層」を有する本発明の画像形成性要素を意味する。しかし、このような要素は、基板のいずれかの側に追加の非画像形成層を含んでいてよい。無機の非金属の不活性離散粒子（後で規定する）は一般に、最外層（例えば外層）内に位置することになる。

【００２０】

現像中に「前記露光された領域を除去する」という用語によって、我々は、最外層の露光された領域と任意の下側の層の対応領域とが、現像剤によって選択的且つ優先的に除去されるが、しかし非露光領域は除去されないことを意味する。

【００２１】

特に断りのない限り、パーセンテージは乾燥重量パーセンテージである。

【００２２】

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。

【００２３】

特に示されない限り、「ポリマー」という用語は、オリゴマーを含む高分子量及び低分子量ポリマーを意味し、ホモポリマー及びコポリマーを含む。

【００２４】

「コポリマー」という用語は、２種又は３種以上の異なるモノマーから誘導されたポリマーを意味する。すなわちこれらは、少なくとも２種の異なる化学構造を有する反復単位を含む。

【００２５】

「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種又は２種以上のエチレン系不飽和型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、縮合反応又は何らかの他の手段によって形成される。

【００２６】

用途

本明細書中に記載された画像形成性要素は、数多くの方途で、例えば後で詳述する平版印刷版の前駆体において使用することができる。しかしこれが画像形成性要素の唯一の用途というのではない。例えば、画像形成性要素は、サーマル・パターニング・システムとして、そしてマスキング要素及びプリント基板を形成するために使用することもできる。

【００２７】

耐摩耗性のための粒子

本発明による画像形成性外層内に使用される粒子は、無機であり、従って、例えば米国特許第６，３５２，８１１号明細書（上記）に記載された有機高分子粒子を含んでいない。加えて、粒子は非金属であり、そして米国特許第７，２１７，５０２号明細書（上記）に記載されたナノペースト中で使用されるような金属粒子を含んではいない。

【００２８】

加えて、有用な粒子は「不活性」であり、これは、粒子が感知可能な表面反応性（表面反応基）を有していないことを意味する。このように、粒子は、周りの高分子バインダー又は画像形成性層の他の成分と、感知できる程度に反応することはない。このような反応性は、本発明の所望の特性を提供するために必要とはならない。

【００２９】

粒子はまた概ね離散しており、これは、粒子は画像形成性層全体を通して、高分子バインダー中に均一に分散されていることを意味する。塊形成又は凝集は一般に僅かである。このような均一な分散体を達成するために、粒子は、ボールミル、サンドミル、高剪断流体ミル、又は他の良く知られた混合技術を用いて、１種又は２種以上の高分子バインダー中に十分に混合することができる。適切な添加剤を選択することによって、最適な特性をもたらすように調製物を提供するための所望の比率で、有機溶剤中の粒子の安定分散体を得ることができる。

【００３０】

無機の非金属の不活性離散粒子は一般に、平均粒度１ｎｍ～０．５μｍ、そして典型的には１０～３００ｎｍを有している。これらの粒子は一般に、最外層の総乾燥重量を基準として少なくとも１％、そして典型的には５～５０％又は８～３０％の量で、画像形成性最外層内に存在している。

【００３１】

本発明の実施する上で有用な粒子の一例としては、シリカ、酸化アルミニウム、及び二酸化チタンから成る粒子が挙げられる。所望のサイズのこのような粒子の数多くの商業的供給元がある。例えば、有用なシリカ粒子は、Aerosil R9200疎水性ヒュームドシリカの３０重量％分散体であるVP Disp. CP1030として、Degussaから入手することができる。有用な酸化アルミニウム粒子は、American Elements（カリフォルニア州Los Angeles）から入手可能な商品A-Mite（登録商標）として入手することができ、また有用な二酸化チタン粒子は、例えば米国特許第６，９７４，６１１号明細書（Sakatani他）に記載されている。

【００３２】

<u>単層画像形成性要素</u>

単層画像形成性要素は、単一且つ最も外側の画像形成性層内に無機の非金属の不活性離散粒子を含んでいる。

【００３３】

一般に、単層画像形成性要素は、画像形成性層を形成するために、１種又は２種以上の高分子バインダーと離散粒子とを含有する画像形成性層調製物を、好適な基板に好適に適用することによって形成される。この基板は普通、調製物の適用の前に、下記のような種々の方法で処理又は塗布することができる。基板は、改善された付着性又は親水性のために「中間層」を提供するように処理することができ、そして単層画像形成層は中間層上に適用される。

【００３４】

基板は一般に、親水性表面、又は画像形成側上の適用された画像形成性層調製物よりも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、又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、及びポリスチレンフ

ィルム）、ガラス、セラミック、金属シート又はフォイル、又は剛性紙（樹脂塗布紙及び金属化紙を含む）、又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フォ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、チタン及びこれらの合金のシート又はフォイルを含む。

【００３５】

高分子フィルム支持体の一方又は両方の表面を、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、及びエポキシ官能性ポリマー、並びに、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、及び他の自然発生型及び合成型の親水性コロイド、並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。

【００３６】

有用な基板は、物理的グレイニング、電気化学的グレイニング、化学的グレイニング、及び陽極酸化を含む、当業者に知られた技術によって塗布又は処理することができるアルミニウム含有支持体から構成される。例えば、アルミニウム・シートは、コンベンショナルな手順を用いて、ホスホン酸又は硫酸を使用して陽極酸化することができる。

【００３７】

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／フッ化物、ポリ(ビニルホスホン酸)（ＰＶＰＡ）、ビニルホスホン酸－アクリル酸コポリマー、ポリ(アクリル酸)、又は（メタ）アクリル酸コポリマー溶液、又はこれらの混合物でアルミニウム支持体を処理することにより、任意の中間層を形成することができる。例えば、グレイニング及び／又は陽極酸化が施されたアルミニウム支持体は、平版印刷親水性基板を提供するように表面親水性を改善するために周知の手順を用いてポリ（ホスホン酸）で処理することができる。

【００３８】

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１００μｍ～６００μｍの処理されたアルミニウムフォイルを含む。

【００３９】

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及び「感触」を改善するために、静電防止剤及び／又はスリップ層又は艶消し層を被覆することができる。

【００４０】

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、ひいては印刷機の一体部分、又は印刷機胴上へ組み込まれたスリーブの一体部分であってもよい。このような画像形成された胴の使用は、例えば米国特許第５，７１３，２８７号明細書（Gelbart）に記載されている。

【００４１】

画像形成性層はまた、１種又は２種以上の輻射線吸収化合物を含む。これらの化合物は、任意の好適なエネルギー形態(例えばＵＶ、又は可視線)に対して感光し得るが、これらは、普通は赤外線に対して感光し、こうして輻射線吸収化合物は、６００～１２００ｎｍ、そして典型的には７００～１２００ｎｍの輻射線を吸収する赤外線吸収化合物(「ＩＲ吸収化合物」)であり得る。

【００４２】

好適なＩＲ吸収化合物の一例としては、アゾ色素、スクアリリウム色素、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、オキソノール色素、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、ポリチオフェン色素、カルコゲノピリロアリーリデン及びビ(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、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、及び前記色素クラスの任意の置換形態又はイオン形態を含むＩＲ色素が挙げられる。好適な色素は、例えば米国特許第４，９７３，５７２号明細書（DeBoer）、及び同第５，２０８，１３５号明細書（Patel他）、同第５，２４４，７７１号明細書（Jandrue Sr.他）、及び同第５，４０１，６１８号明細書（Chapman他）、及び欧州特許出願公開第０　８２３　３２７号明細書（Nagasaka他）に開示されている。

【００４３】

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、より具体的には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ＩＲ感光性シアニン色素が、米国特許出願公開第２００５－０１３００５９号明細書（Tao）に記載されている。好適なシアニン色素の１クラスに関する全般的な説明が、国際公開第２００４／１０１２８０号パンフレット（Munnelly他）の段落００２６における式によって示されている。

【００４４】

低分子量ＩＲ吸収色素に加えて、ポリマーに結合されたＩＲ色素部分を使用することもできる。さらに、ＩＲ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、又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ＩＲ吸収部分である。

【００４５】

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６，３０９，７９２号明細書（Hauck他）、同第６，２６４，９２０号明細書（Achilefu他）、同第６，１５３，３５６号明細書（Urano他）、同第５，４９６，９０３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及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）及びFEW 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４，９７３，５７２号明細書（DeBoer）に記載されている。

【００４６】

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）、又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又は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、及びパリス・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い。

【００４７】

輻射線吸収化合物は一般に、適宜の輻射線に当てた後、画像形成性層を水溶性現像剤に対して不溶性にするのに十分な量で画像形成性要素内に存在している。この量は一般に、０．５重量％～３０重量％であり、典型的には３～１０重量％である（乾燥層総重量を基準とする）。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、及び使用されるべきアルカリ現像剤の特性に応じて、当業者には容易に明らかである。大抵の態様の場合、輻射線吸収化合物は、画像形成性単層内に存在する。これとは別に又はこれに加えて、輻射線吸収化合物は、画像形成性単層と熱接触している分離層内に配置されてもよい。従

って画像形成中に、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。

【００４８】

加えて、画像形成性層内には溶解抑制成分が任意選択的に内蔵されている。このような成分は、高分子バインダーのための溶解抑制成分として機能する溶解抑制剤として作用する。溶解抑制剤は典型的には、高分子バインダー中の種々の基との水素結合のための受容体部位として作用すると考えられる極性官能基を有している。受容体部位は、高い電子密度を有する原子を含み、そして電子陰性第１周期元素、例えば炭素、窒素、及び酸素から選択することができる。アルカリ現像剤中に可溶性の溶解抑制剤が好ましい。溶解抑制剤のための有用な極性基の一例としては、エーテル基、アミン基、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、ヨードニウム、及びホスホニウム基）、窒素原子が複素環内に内蔵されている基、及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、及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、及びイミダゾリウム化合物を含む。更なる詳細及び溶解抑制剤として有用な代表的な化合物が、例えば米国特許第６，２９４，３１１号明細書（上記）に記載されている。有用な溶解抑制剤は、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、ブリリアント・グリーン、ビクトリア・ブルーＢ、ビクトリア・ブルーＲ、及びビクトリア・ピュアブルーＢＯ、BASONYL（登録商標）バイオレット610及びD11(フランス国Longjumeau在、PCAS)を含む。

【００４９】

画像形成性層内に使用される高分子バインダーは一般に、熱画像形成後にアルカリ現像剤（後で規定する）中に可溶性である。これらは、ポリ（ビニルフェノール）又はこれらの誘導体、又はフェノールポリマーであることが可能である。これらの高分子バインダーは、ポリマー分子内に内蔵されたカルボン酸（カルボキシ）、スルホン酸（スルホ）、ホスホン酸（ホスホノ）、又はリン酸基の存在によって、画像形成性要素の１つ又は２つ以上の層内に存在し得る他の高分子バインダーとは区別可能である。

【００５０】

第２高分子バインダーとして有用な樹脂の一例としては、ポリ（ヒドロキシスチレン）、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ペンダントフェノール基を有するポリ（ビニルアセタール）、及びこれらの樹脂のうちの任意のものの混合物（例えば１種又は２種以上のノボラック樹脂と、１種又は２種以上のレゾール樹脂との混合物）が挙げられる。ノボラック樹脂が最も好ましい。

【００５１】

一般に、このような樹脂の数平均分子量は、コンベンショナルな手順を用いて測定して、３，０００～２０，０００であり、典型的には６，０００～１００，０００である。これらのタイプの樹脂のほとんどは商業的に入手可能であるか、又は周知の反応物質及び手順を用いて調製される。例えば、ノボラック樹脂は、酸触媒の存在において、フェノールとアルデヒドとの縮合反応によって調製することができる。典型的なノボラック樹脂の一例としては、フェノール－ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール－ホルムアルデヒド樹脂、フェノール－クレゾール－ホルムアルデヒド樹脂、ｐ－ｔ－ブチルフェノール－ホルムアルデヒド樹脂、及びピロガロール－アセトン樹脂、例えばｍ－クレゾール、ｍ，ｐ－クレゾール混合物とホルムアルデヒドとを、コンベンショナルな条件を用いて反応させることから調製されたノボラック樹脂が挙げられる。例えば、いくつかの有用なノボラック樹脂の一例としては、キシレノール－クレゾール樹脂、例えばSPN400、SPN420、SPN460、及びVPN1100（AZ Electronicsから入手可能）、及びより高い分子量、例えば少なくとも４，０００のEP25D40G及びEP25D50G（例に関して下述する）が挙げられる。

【００５２】

他の有用な樹脂は、フェノールヒドロキシル基を有するポリビニル化合物を含み、ポリ（ヒドロキシスチレン）、及びヒドロキシスチレンの反復単位を含有するコポリマー、及び置換型ヒドロキシスチレンの反復単位を含有するポリマー及びコポリマーを含む。

【００５３】

例えば米国特許第５，５５４，７１９号明細書（Sounik）、米国特許第６，５５１，７５８号明細書（Ohsawa他）、米国特許出願公開第２００３／００５０１９１号明細書（Bhatt他）、及び米国特許出願公開第２００５／００５１０５３号明細書（Wisnudel他）、及び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他により2006年6月23日付け出願）に記載されているように、４－ヒドロキシスチレンから誘導された複数の分枝状ヒドロキシスチレン反復単位を有する分枝状ポリ（ヒドロキシスチレン）も有用である。例えばこのような分枝状ヒドロキシスチレンポリマーは、ヒドロキシスチレン、例えば４－ヒドロキシスチレンから誘導された反復単位を含み、これらの反復単位はさらに、ヒドロキシ基に対してorthoに位置する反復ヒドロキシスチレン単位（例えば４－ヒドロキシスチレン単位）で置換されている。これらの分枝状ポリマーの重量平均分子量（M_w）は、１，０００～３０，０００、好ましくは１，０００～１０，０００、より好ましくは３，０００～７，０００であり得る。加えて、これらの多分散度は２未満、好ましくは１．５～１．９であってよい。分枝状ポリ（ヒドロキシスチレン）は、非分枝状のヒドロキシスチレン反復単位を有するホモポリマー又はコポリマーであることが可能である。

【００５４】

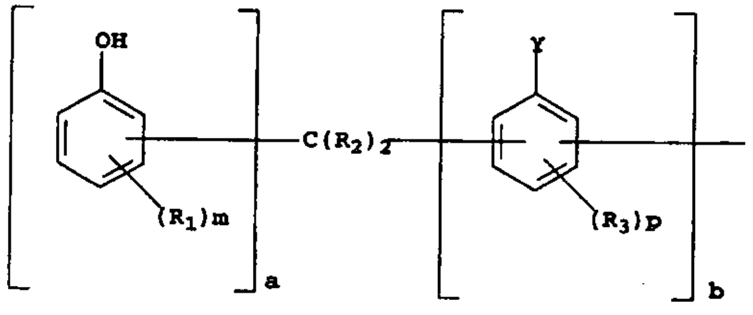
有用な高分子バインダーの１群は、ポリ（ビニルフェノール）及びこれらの誘導体である。このようなポリマーは、一般にビニルフェノールモノマー、すなわち、置換型又は無置換型のビニルフェノールの重合によって得られる。置換型ビニルフェノール反復単位は、構造（Ｉ）における「ａ」反復単位に関して下に説明するものを含む。いくつかのビニルフェノールコポリマーは、欧州特許出願公開第１，６６９，８０３号明細書（Barclay他）に記載されている。

【００５５】

他の有用な高分子バインダーは、下記（Ｉ）表される改質ノボラック又はレゾール樹脂である：

【００５６】

【化１】



(I)

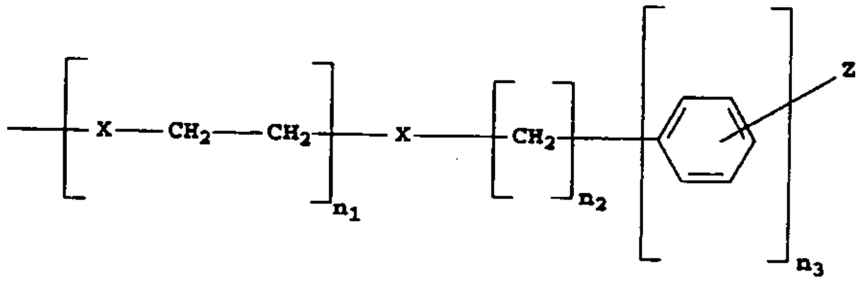
【００５７】

（上記式中、

Ｙは、

【００５８】

【化２】



【００５９】
であり、
ａは、９０～９９モル％（典型的には９０～９８モル％）であり、ｂは、１～１０モル％（典型的には２～８モル％）であり、R_1及びR_3は独立して水素又はヒドロキシ、アルキル、又はアルコキシ基であり、R_2は水素又はアルキル基であり、×はアルキレン、オキシ、チオ、－ＯＣ（＝Ｏ）Ａｒ－、－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ－、又は－ＯＣＯ（CH_2）$_{n4}$－基であり、Ａｒはアリール基であり、ｍ及びｐは独立して１又は２であり、ｎ１は０又は最大５の整数（例えば０、１、２、又は３）であり、ｎ２は０又は最大５の整数（例えば０、１、又は２）であり、ｎ３は０又は１（典型的には０）であり、ｎ４は少なくとも１（例えば最大８）であり、そしてＺは－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨ、－Ｓ（＝Ｏ）$_2$ＯＨ、－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＨ）$_2$、又は－ＯＰ（＝Ｏ）（ＯＨ）$_2$である。）
【００６０】
いくつかの態様の場合、R_1及びR_3は独立して水素又はヒドロキシ、メチル、又はメトキシ基であり、R_2は水素又はメチル基であり、×はメチレン、オキシ、チオ、－ＯＣ（＝Ｏ）フェニルー、－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ－、又は－ＯＣＯ（CH_2）$_{n4}$－基であり、ｎ２は０、１又は２であり、ｎ３は０であり、ｎ４は１～８であり、そしてＺは－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨである。
【００６１】
一次高分子バインダー中に存在するアルキル及びアルコキシ基（R_1、R_2及びR_3に対応）は、無置換型であってよく、或いは１つ又は２つ以上のハロ、ニトロ、又はアルコキシ基で置換することもでき、また１～３つの炭素原子を有することができる。このような基は線状、分枝状、又は環状であり得る（すなわち本発明の目的上、「アルキル」は「シクロアルキル」をも含む）。
【００６２】
×がアルキレンの場合、これは炭素原子数１～４であることが可能であり、そしてアルキル及びアルコキシ基と同様にさらに置換することができる。加えて、アルキレン基は、環及び鎖内の炭素原子数が少なくとも５の置換型又は無置換型シクロアルキレン基であってよい。
【００６３】
Ａｒは置換型又は無置換型の６又は１０員炭素環式芳香族基、例えば置換型又は無置換型フェニル及びナフチル基である。典型的には、Ａｒは無置換型フェニル基である。
【００６４】
いくつかの態様の場合、高分子バインダーは、ａが９２～９８モル％であり、ｂが２～８モル％であり、そしてＺが－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨである構造（Ｉ）によって表される反復単位を含み、そして層の総乾燥重量を基準として１５～１００重量％の乾燥被覆率で存在する。
【００６５】

構造（Ｉ）によって表される高分子バインダーは、いくつかの方法で調製することができる。例えば、いくつかの態様の場合、クロロ酢酸でフェノール樹脂を改質することにより得られるように、×はオキシであり、ｎ１及びｎ３は０であり、ｎ２は１であり、そしてＺは－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨである。

【００６６】

他の態様の場合、クロロプロピオン酸でフェノール樹脂を改質することにより得られるように、×はオキシであり、ｎ１及びｎ３は０であり、ｎ２は２であり、そしてＺは－Ｃ（＝Ｏ）ＯＨである。

【００６７】

加えて、ノボラック樹脂を環状無水物、例えば無水マレイン酸で改質することにより、ｎ１、ｎ２、及びｎ３が全て０であり、そして×が－ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ－である高分子バインダーを提供することができ、或いは無水フタル酸で改質することにより、ｎ１、ｎ２、及びｎ３が全て０であり、そして×が－ＯＣ（＝Ｏ）Ａｒ－である高分子バインダーを提供することができ、或いは飽和環状無水物で改質することにより、ｎ１、ｎ２、及びｎ３が全て０であり、ｎ４が１よりも大きく、そして×が－ＯＣ（＝Ｏ）$(CH_2)_{n4}$である高分子バインダーを提供することができる。

【００６８】

おおざっぱに言えば、構造（Ｉ）によって表される高分子バインダーは、ハロ酸の存在においてハロ酢酸［Ｈａｌｏ－$(CH_2)_n$－ＣＯＯＨ］と反応させることにより、フェノール樹脂（ＡｒＯＨ）を改質することによって得ることができる。

【００６９】

画像形成性層内にあってよい他の高分子バインダーは、フェノール樹脂、例えばノボラック及びレゾール樹脂を含み、そしてこのような樹脂は、１つ又は２つ以上のペンダントジアゾ、カルボン酸エステル、リン酸エステル、スルホン酸エステル、スルフィン酸エステル、又はエーテル基を含むことができる。フェノール樹脂のヒドロキシ基は、－Ｔ－Ｚ基に変換することができ、ここで「Ｔ」は、例えば米国特許第６，２１８，０８３号明細書（McCullough他）及び国際公開第９９／００１７９５号パンフレット（McCullough他）に記載されているような非ジアジド官能基を表す。ヒドロキシ基は、例えば米国特許第５，７０５，３０８号明細書（West他）及び同第５，７０５，３２２号明細書（West他）に記載されているようなｏ－ナフトキノンジアジド部分を含有するジアゾ基で誘導体化することもできる。他の有用な二次バインダー樹脂は、例えば欧州特許出願公開第７３７，８９６号明細書（Ishizuka他）に記載されているようなアクリレートコポリマー、米国特許第６，３１９，５２４号明細書（Yates他）、ドイツ国特許第１０　２３９　５０５号明細書（Timpe他）、及び国際公開第２００４／０８１６６２号パンフレット（Memetea他）に記載されているようなセルロースエステル及びポリ（ビニルアセタール）を含む。

【００７０】

高分子バインダーは、画像形成性層の総乾燥重量を基準として、１５重量％～１００重量％（典型的には３０～９５重量％）の乾燥被覆率で画像形成性層中に存在することである。

【００７１】

画像形成性層はさらに、分散剤、保湿剤、殺生物剤、可塑剤、塗布可能性又は他の特性のための界面活性剤、粘度形成剤、書き込まれた画像の視覚化を可能にするための色素又は着色剤、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、又はこれらの組み合わせ、又は平版印刷分野において共通に使用される任意の他の添加物を、コンベンショナルな量で含む種々の添加剤を含む。

【００７２】

単層画像形成性要素は、コンベンショナルな塗布法又はラミネーション法を用いて、基板の表面（及び表面上に設けられた任意の他の親水性層）上に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又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

な装置及び手順、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、又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（例えば機上（オンプレス）印刷胴）上に噴霧することにより適用することができる。

【００７３】

画像形成性単層の塗布重量は、０．５～２．５ｇ／ｍ^2、典型的には１～２ｇ／ｍ^{2}である。

【００７４】

画像形成性層調製物を塗布するために使用される溶剤は、調製物中の高分子材料及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及び技術を用いて、アセトン、メチルエチルケトン、又は別のケトン、テトラヒドロフラン、１－メトキシプロパン－２－オール、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、及びこれらの混合物から塗布される。

【００７５】

或いは、それぞれの層組成物の溶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、このような溶融混合物は、揮発性有機溶剤を含有しない。

【００７６】

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。

【００７７】

多層画像形成性要素

一般に、多層画像形成性要素は、基板と、内層（「下層」としても知られる）と、内層上に配置された外層（「トップ層」又は「トップ塗膜」としても知られる）とを含む。熱画像形成前には、外層は一般に、現像のために割り当てられた通常の時間内では、アルカリ現像剤によって溶解又は除去できないが、しかし熱画像形成後には、外層の露光された領域はアルカリ現像剤中に溶解することができる。内層も一般にアルカリ現像剤によって除去することができる。このような画像形成性要素内には、赤外線吸収化合物（前で規定した）が存在することも可能であり、そして赤外線吸収化合物は典型的には内層内に存在するが、しかし任意選択的に内層と外層との間の分離層内に存在してもよい。

【００７８】

画像形成性要素は、内層組成物を好適な基板上に好適に適用することにより形成される。この基板は、未処理又は未塗布の支持体であることが可能であるが、しかし通常は、内層組成物の適用前に上記のような種々の方法で処理又は塗布される。基板は一般に、親水性表面、又は少なくとも外層組成物よりも親水性の表面を有している。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。

【００７９】

内層は、外層と基板との間に配置されている。典型的には、内層は基板（上述のような任意の親水性塗膜を含む）上に直接的に配置されている。内層は、低ｐＨ現像剤によって除去することができ、そして典型的には現像剤のスラッジ形成を低減するために、現像剤中に可溶性である第１高分子材料を含む。加えて、この第１高分子材料は普通、外層を塗布するのに使用される溶剤中には不溶性なので、外層は、内層を溶解させることなしに、内層上に塗布することができる。これらの第１高分子バインダーの混合物を、所望の場合には内層内に使用することができる。

【００８０】

内層のための有用な第１高分子バインダーの一例としては、（メタ）アクリロニトリルポリマー、カルボキシ基を含む（メタ）アクリル樹脂、ポリビニルアセタール、マレイン酸処理ウッド・ロジン、スチレン－無水マレイン酸コポリマー、（メタ）アクリルアミド

ポリマー、例えばＮ－アルコキシアルキルメタクリルアミドから誘導されたポリマー、Ｎ置換型環状イミドから誘導されたポリマー、ペンダント環状尿素基を有するポリマー、又はこれらの組み合わせが挙げられる。湿し水溶液及び攻撃的な洗剤の両方に対する耐性を提供する第１高分子バインダーが、米国特許第６，２９４，３１１号明細書（上記）に開示されている。

【００８１】

有用な第１高分子バインダーは、（メタ）アクリロニトリルポリマー、及びＮ置換型環状イミドから誘導されたポリマー（特にＮ－フェニルマレイミド）、（メタ）アクリルアミド（特にメタクリルアミド）、ペンダント環状尿素基を有するモノマー、及び（メタ）アクリル酸（特にメタクリル酸）を含む。このタイプの好ましい第１高分子バインダーは、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－（４－カルボキシフェニル）マレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、又はこれらの混合物から誘導された２０～７５モル％、典型的には３５～６０モル％の反復単位、アクリルアミド、メタクリルアミド、又はこれらの混合物から誘導された１０～５０モル％、典型的には１５～４０モル％の反復単位、及びメタクリル酸から誘導された５～３０モル％、典型的には１０～３０モル％の反復単位を含むコポリマーである。メタクリルアミドのうちのいくらか又は全ての代わりに、他の親水性モノマー、例えばヒドロキシエチルメタクリレートを使用することができる。メタクリル酸のうちのいくらか又は全ての代わりに、他のアルカリ可溶性モノマー、例えばアクリル酸を使用することもできる。任意選択的に、これらのポリマーは、（メタ）アクリロニトリル又はＮ－［２－（２－オキソ－１－イミダゾリジニル）エチル］メタクリルアミドから誘導された反復単位を含むこともできる。

【００８２】

国際公開第２００５／０１８９３４号パンフレット（Kitson他）及び米国特許第６，８９３，７８３号明細書（Kitson他）に記載されたベーキング可能な内層を使用することもできる。

【００８３】

他の有用な第１高分子バインダーは、重合形態において、カルボキシ基（例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸）を有するエチレン系不飽和重合性モノマー、及び当業者に知られている他の同様のモノマー（アクリル酸及びメタクリル酸が好ましい）から誘導された５モル％～３０モル％の反復単位（典型的には１０モル％～３０モル％の反復単位）、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、又はこれらの混合物から誘導された２０モル％～７５モル％（典型的には３５モル％～６０モル％）の反復単位、任意選択的に、メタクリルアミドから誘導された５モル％～５０モル％（存在する場合には典型的には１５モル％～４０モル％）の反復単位、及び下記構造（ＩＶ）：

【００８４】

【化３】

$$CH_2{=}C(R_2)\text{-}C({=}O)\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}OR_1$$

(IV)

【００８５】

（上記式中、R_1はＣ$_1$－Ｃ$_{12}$アルキル、フェニル、Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$置換型フェニル、Ｃ$_1$－Ｃ$_{12}$アラルキル、又はＳｉ（ＣＨ$_3$）$_3$であり、そしてR_2は水素又はメチルである）のモノマー化合物から誘導された３モル％～５０モル％（典型的には１０モル％～４０モル％）の１種又は２種以上の反復単位を含むことができる。これらの高分子材料のうちの特定のものの製造方法が、米国特許第６，４７５，６９２号明細書（Jarek）に開示されている。

【００８６】

本発明において有用な第１高分子バインダーは、２種又は３種以上のエチレン系不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位から成るヒドロキシ含有高分子材料であってもよく、ここでは、１～５０モル％（典型的には１０モル％～４０モル％）の反復単位が、下記構造（Ｖ）によって表されるモノマーのうちの１種又は２種以上から誘導される：

【００８７】

【化４】

$$CH_2{=}C(R_3)C({=}O)NR_4(CR_5R_6)_mOH$$

(V)

【００８８】

（上記式中、R_3、R_4、R_5、R_6は独立して、水素、炭素原子数１～１０の置換型又は無置換型の低級アルキル（例えばメチル、クロロメチル、エチル、イソープロピル、ｔーブチル、及びｎーデシル）、又は置換型又は無置換型フェニルであり、そしてｍは１～２０である）。

【００８９】

ヒドロキシ含有第１高分子バインダーのいくつかの態様は、下記構造（ＶＩ）によって表すことができる。

【００９０】

【化５】

$$\text{--}(A)_x\text{--}(B)_y\text{--}(C)_z\text{—}$$

(VI)

【００９１】

上記式中、Ａは、下記構造（ＶＩＩ）：

【００９２】

【化６】

$$\begin{array}{l}\text{--}[CH_2\text{-}C(R_7)]\text{--}\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad C({=}O)NR_8(CR_9R_{10})_pOH\end{array}$$

(VII)

【００９３】

によって表される反復単位を表す（ここで、R_7～R_{10}及びｐは、構造（Ｖ）に関して上述したR_3～R_6及びｍと同じように規定される）。

【００９４】

構造（ＩＶ）において、Ｂは、酸性官能基又はＮーマレイミド基を含む反復単位を表し、Ｃは、Ａ及びＢとは異なる反復単位を表し、総反復単位を基準として、×は１～５０モ

ル％（典型的には１０モル％～４０モル％）であり、ｙは４０～９０モル％（典型的には４０モル％～７０モル％）であり、そしてｚは０～７０モル％（典型的には０モル％～５０モル％）である。

【００９５】

構造（ＶＩ）のいくつかの態様において：

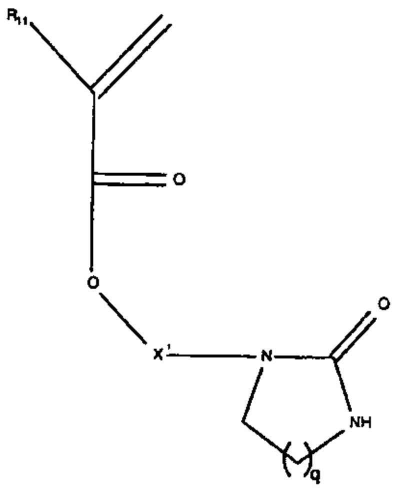
Ａは、Ｎ－ヒドロキシメチルアクリルアミド及びＮ－ヒドロキシメチルメタクリルアミドの一方又は両方から誘導された反復単位を表し、

Ｂは、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－（４－カルボキシフェニル）マレイミド、（メタ）アクリル酸、及びビニル安息香酸のうちの１種又は２種以上から誘導された反復単位を表し、

Ｃは、スチレンモノマー（例えばスチレン及びその誘導体）、メト（アクリレート）エステル、Ｎ置換型（メタ）アクリルアミド、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、アリルアクリレート、及び下記構造（ＶＩＩ）によって表される化合物のうちの１種又は２種以上から誘導された反復単位を表す：

【００９６】

【化７】



(VII)

【００９７】

（上記式中、R_{11}は水素、メチル、又はハロであり、×’は炭素原子数２～１２のアルキレンであり、ｑは１～３であり、全て総反復単位を基準として、×は１０～４０モル％であり、ｙは４０～７０モル％であり、そしてｚは０～５０モル％である）。

【００９８】

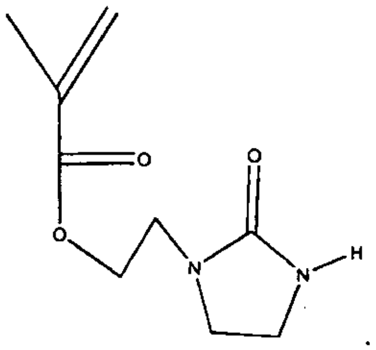
構造ＶＩのいくつかの態様において、Ｂは、総反復単位を基準として、２０～５０モル％の量の、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－（４－カルボキシフェニル）マレイミドのうちの少なくとも１つから誘導された反復単位、及び１０～３０モル％の量の、（メタ）アクリル酸及びビニル安息香酸のうちの少なくとも１つから誘導された反復単位を表す。

【００９９】

このような態様の場合、Ｃは、メタクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、無水マレイン酸、又は

【０１００】

【化８】



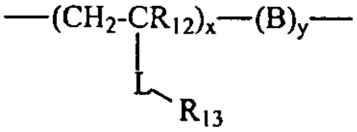
【０１０１】
から誘導された反復単位を表す。
【０１０２】
　さらに他の有用な第１高分子バインダーは、ペンダントリン酸基、ペンダントアダマンチル基、又は両タイプのペンダント基が結合されたポリマー主鎖を有する付加ポリマー又は縮合ポリマーである。ペンダントアダマンチル基は、少なくとも尿素結合基又はウレタン結合基を介してポリマー主鎖に結合されているが、しかし他の結合基が存在することも可能である。
【０１０３】
　このタイプの有用な第１高分子バインダーは、下記構造（ＶＩＩＩ）によって表すことができる。
【０１０４】
【化９】

$$—(A)_x—(B)_y—$$

(VIII)

【０１０５】
　上記式中、ＡとＢとは一緒にポリマー主鎖を表し、ここでＡはさらに、ペンダントリン酸基、ペンダントアダマンチル基、又は両方を含む反復単位を含み、Ｂはさらに、異なる反復単位を表し、×は５～１００重量％を表し、ｙは０～９５重量％を表し、但し、Ａがペンダントアダマンチル基を含む場合には、このような基は、尿素結合基又はウレタン結合基を介してポリマー主鎖に結合されている（しかし他の結合基が存在することも可能である）。
【０１０６】
　このような第１高分子バインダーは、下記構造（Ｉ×）によって表すことができる：
【０１０７】

【化１０】



(IX)

【０１０８】
（上記式中、R_{12}は、水素、炭素原子数１～４の置換型又は無置換型の低級アルキル基（例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、又はｔ－ブチル）、又はハロ基を表す）。
【０１０９】
Ｌは直接結合、又は結合鎖内の炭素原子数１又は２以上、任意選択的にヘテロ原子数１又は２以上の結合基を表す。有用な結合基の一例としては、炭素原子数１～１０の置換型又は無置換型の線状又は分枝状アルキレン基（例えばメチレン、メトキシメチレン、エチレン、イソ－プロピレン、ｎ－ブチレン、ｔ－ブチレン、及びｎ－ヘキシレン）、環式基内炭素原子数５～１０の置換型又は無置換型のシクロアルキレン基（例えば１，３－シクロペンチレン及び１，４－シクロヘキシレン）、環式基内炭素原子数６～１０の置換型又は無置換型のアリーレン基（例えば１，４－フェニレン、３－メチル－１，４－フェニレン、又はナフチレン）、又はこれらの組み合わせ、例えばアリーレンアルキレン、アルキレンアリーレン、及びアルキレンアリーレンアルキレン基を挙げることができる。Ｌ結合基は、上記アルキレン、シクロアルキレン、及びアリーレン基のうちのいずれかの有無にかかわらず、結合鎖内部に１つ又は２つ以上のオキシ、チオ、アミド、カルボニル、オキシカルボニル、カルボニルオキシ、カルボンアミド、スルホンアミド、尿素、ウレタン、及び炭酸塩［－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－］基を含むこともできる。Ｌは、これらの基のうちの２種又は３種以上の組み合わせを含むことができる。
【０１１０】
好ましくは、Ｌは、直接結合、又は結合鎖内の炭素原子数１～４のアルキレン基、カルボニルオキシ、尿素、ウレタン、アルキレンオキシ、アルキレンカルボニルオキシ、及びカルボキシアルキレン基のうちの１種又は２種以上の基である。例えば、Ｌは少なくとも１つの－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－（カルボニルオキシ）、－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－（尿素）、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（CH_2）$_2$－、又は－ＮＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（ウレタン）基を含むことができる。
【０１１１】
構造（Ｉ×）において、R_{13}はペンダントリン酸基、ペンダントアダマンチル基、又は両タイプのペンダント基を表す。耐溶剤性ポリマーは、リン酸基を有する１種又は２種以上の異なる反復単位、又はアダマンチル基を有する１種又は２種以上の異なる反復単位を含むことができる。或いは、ポリマーは、リン酸基を有する１種又は２種以上の異なる反復単位と、アダマンチル基を有する１種又は２種以上の異なる反復単位との混合物を含むことができる。Ｒ’がペンダントアダマンチル基を表す場合には、Ｌは結合鎖内部に尿素結合基又はウレタン結合基を含む。
【０１１２】
「リン酸」基に言及する場合には、これは、一例としてアルカリ金属塩及びアンモニウム塩を含む、対応のリン酸塩をも含むものとする。その対イオンが、結果として生じたポリマーの性能又は他の所望の画像形成特性に不都合な影響を及ぼさない限り、任意の好適な正の対イオンをペンダントリン酸基と一緒に使用することができる。
【０１１３】

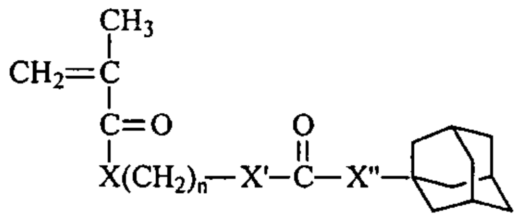
構造ＶＩＩＩ及びＩＸのさらに他の態様の場合、Ａがペンダントリン酸基を含む反復単位を表す場合には、ｘは５～２０重量％、そしてｙは８０～９５重量％である。或いは、Ａがペンダントアダマンチル基を含む反復単位を表す場合には、ｘは５～４０重量％、ｙは６０～９５重量％である。

【０１１４】

構造ＶＩＩＩ及びＩＸに関して上述したＡ反復単位を提供するために使用することができる有用なエチレン系不飽和重合性モノマーの一例としては、下記構造Ａ１～Ａ５によって表される下記化合物が挙げられる：

【０１１５】

【化１１】



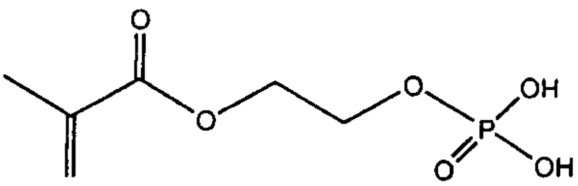
(A1)

【０１１６】

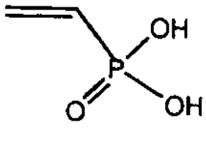
（上記式中、Ｘは、オキシ、チオ、又は－ＮＨ－であり、Ｘ’は、－ＮＨ－又はオキシであり、Ｘ’’はオキシ又は－ＮＨ－であり、そしてｎは１～６である）。

【０１１７】

【化１２】



エチレングリコールメタクリレートホスフェート (A2)

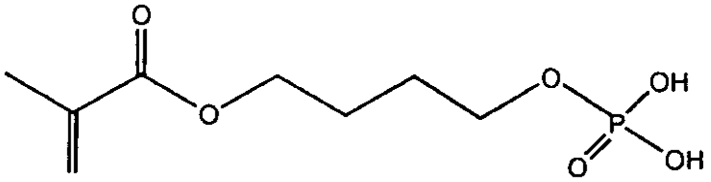


ビニルホスホン酸 (A3)

【０１１８】

【化１３】

１，３−プロピレングリコールメタクリレートホスフェート (A4)



１，４−ｎ−ブチレングリコールメタクリレートホスフェート (A5)

【０１１９】

構造（ＶＩＩＩ）及び（ＩＸ）において、Ｂは、ペンダントリン酸基又はペンダントアダマンチル基を有さない１種又は２種以上のエチレン系不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表す。Ｂ反復単位を提供するために、スチレンモノマー、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸又はそのエステル、（メタ）アクリロニトリル、ビニルアセテート、無水マレイン酸、Ｎ置換型マレイミド、又はこれらの混合物を含む種々のモノマーを使用することができる。

【０１２０】

Ｂによって表される反復単位は、スチレン、Ｎ−フェニルマレイミド、メタクリル酸、（メタ）アクリロニトリル、又はメチルメタクリレート、又はこれらのモノマーのうちの２種又は３種以上の混合物から誘導することができる。

【０１２１】

いくつかの態様の場合、第１高分子バインダーは、上記構造（ＶＩＩＩ）によって表すことができ、ここでｘは５〜３０重量％（より典型的には、５〜２０重量％）であり、そしてＢは：

ａ）　スチレン、Ｎ−フェニルマレイミド、メタクリル酸、及びメチルメタクリレートのうちの１種又は２種以上｛これらの反復単位は、耐溶剤性ポリマー中の全ての反復単位の０〜７０重量％（典型的には１０〜５０重量％）を占める｝、及び

ｂ）　アクリロニトリル又はメタクリロニトリルのうちの１種又は２種以上、又はこれらの混合物｛これらの反復単位は、全ての反復単位の２０〜９５重量％（典型的には２０〜６０重量％）を占める｝

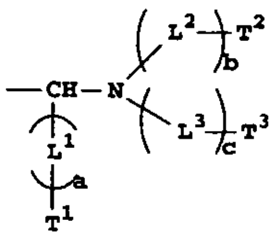
から誘導された反復単位を表す。

【０１２２】

他の有用な第１高分子バインダーは主鎖を含み、そして主鎖には下記構造Ｑ基が結合されている：

【０１２３】

【化１４】



(Q)

【０１２４】
（上記式中、Ｌ^1、Ｌ^2、及びＬ^{3}は独立して結合基を表し、Ｔ^1、Ｔ^2、及びＴ^{3}は独立して末端基を表し、そしてａ，ｂ及びｃは独立して０又は１である）。

【０１２５】
より具体的には、Ｌ^1、Ｌ^2、及びＬ^{3}のそれぞれは独立して、炭素原子数１～４の置換型又は無置換型アルキレン（例えばメチレン、１，２－エチレン、１，１－エチレン、ｎ－プロピレン、イソープロピレン、ｔ－ブチレン、及びｎ－ブチレン基)、環内炭素原子数５～７の置換型シクロアルキレン（例えばシクロペンチレン及び１，４－シクロヘキシレン）、芳香族環内炭素原子数６～１０の置換型又は無置換型アリーレン（例えば１，４－フェニレン、ナフチレン、２－メチル－１，４－フェニレン、及び４－クロロ－１，３－フェニレン基）、又は環内の炭素原子数５～１０及びヘテロ原子数１又は２以上の置換型又は無置換型の芳香族又は非芳香族二価複素環式基（例えばピリジレン、ピラジレン、ピリミジレン、又はチアゾリレン基）、又はこれらの二価結合基のうちの２種又は３種以上の基の任意の組み合わせである。或いは、Ｌ^{2}及びＬ^{3}は一緒に、炭素環構造又は複素環構造を形成するために必要な原子を表すこともできる。例えば、Ｌ^{1}は、炭素－水素単結合、又はメチレン、エチレン、又はフェニレン基であり、そしてＬ^{2}及びＬ^{3}は独立して、水素、メチル、エチル、２－ヒドロキシエチル、又は環式－（ＣＨ$_2$）$_2$Ｏ(ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）－基である。

【０１２６】
Ｔ^1、Ｔ^2、及びＴ^{3}は独立して末端基、例えば水素、又は炭素原子数１～１０の置換型又は無置換型アルキル基（例えばメチル、エチル、イソープロピル、ｔ－ブチル、ｎ－ヘキシル、メトキシメチル、フェニルメチル、ヒドロキシエチル、及びクロロエチル基）、炭素原子数２～１０の置換型又は無置換型アルケニル基（例えばエテニル及びヘキセニル基）、置換型又は無置換型アルキニル基（例えばエチニル及びオクチニル基）、環内炭素原子数５～７の置換型又は無置換型シクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル基）、環内に炭素原子及び１つ又は２つ以上のヘテロ原子を有する置換型又は無置換型の複素環式基（芳香族及び非芳香族の両方）（例えばピリジル、ピラジル、ピリミジル、チアゾリル、及びインドリル基）、及び芳香族環内炭素原子数６～１０の置換型又は無置換型アリール基（例えばフェニル、ナフチル、３－メトキシフェニル、ベンジル、及び４－ブロモフェニル基）である。或いは、Ｔ^{2}及びＴ^{3}は一緒に、縮合環を含有することもできる環構造を形成するのに必要な原子を表す。加えて、「ａ」が０の場合には、Ｔ^{3}は水素ではない。

【０１２７】
いくつかの態様の場合、構造Ｑ基は、ポリマー主鎖内のα－炭素原子に直接に結合することができ、α－炭素原子にはまた電子求引基が結合されている。他の態様の場合、構造Ｑ基は、結合基を介してポリマー主鎖に間接的に結合されている。

【０１２８】

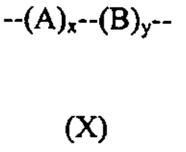
これらの第１高分子バインダーは、米国特許出願公開第２００５／００３７２８０号明細書（Loccufier他）に記載されているように、ポリマー前駆体中のα－水素と、アルデヒド基を含む第１化合物及びアミン基を含む第２化合物とを反応させることにより調製することができる。

【０１２９】

第１高分子バインダーは、下記構造（Ｘ）によって表すこともできる：

【０１３０】

【化１５】



【０１３１】

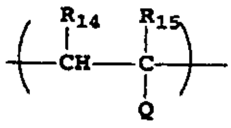
（上記式中、Ａは、同じか又は異なるＱ基を含む１種又は２種以上のエチレン系不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表し、Ｂは、Ｑ基を含まない１種又は２種以上の異なるエチレン系不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表す）。

【０１３２】

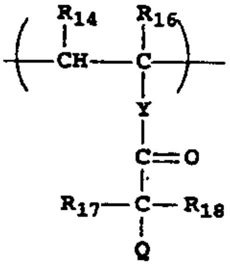
より具体的には、構造Ｘにおける反復単位は、下記構造（Ｘａ）又は（Ｘｂ）によって表すことができる：

【０１３３】

【化１６】



(Xa)



(Xb)

【０１３４】

（上記式中、R_{14}及びR_{16}は独立して、水素又はハロ、炭素原子数１～７の置換型又は無置換型のアルキル基（例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソ－プロピル、又はブチル）、又は置換型又は無置換型のフェニル基である。好ましくは、R_{14}及びR_{16}は独立して、水素又はメチル又はハロ基であり、そしてより好ましくは、これらは独立して水素又

はメチルである）。

【０１３５】

構造ＸａにおけるＲ$_{15}$は、上記のような電子求引基であり、この電子求引基の一例としては、シアノ、ニトロ、炭素環内炭素原子数６～１０の置換型又は無置換型アリール基、芳香族複素環内の炭素、硫黄、酸素、又は窒素原子数５～１０の置換型又は無置換型ヘテロアリール基、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ$_{20}$、及び－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ$_{20}$基（Ｒ$_{20}$は、水素、又は炭素原子数１～４の置換型又は無置換型アルキルである）（例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｔ－ブチル）、置換型又は無置換型シクロアルキル（例えば置換型又は無置換型シクロヘキシル）、又は置換型又は無置換型アリール基（例えば置換型又は無置換型フェニル）が挙げられる。シアノ、ニトロ、－Ｃ（＝Ｏ）ＯＲ$_{20}$、及び－Ｃ（＝Ｏ）Ｒ$_{20}$基が有用であり、そしてシアノ、－Ｃ（＝Ｏ）ＣＨ$_3$、及び－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣＨ$_3$が最も有用である。

【０１３６】

構造（Ｘｂ）におけるＲ$_{17}$及びＲ$_{18}$は独立して、水素、又は炭素原子数１～６の置換型又は無置換型アルキル基（例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｔ－ブチル、ｎ－ヘキシル）、炭素原子数５又は６の置換型又は無置換型シクロアルキル（例えばシクロヘキシル）、炭素原子数６～１０の置換型又は無置換型アリール基（例えばフェニル、４－メチルフェニル、及びナフチル）、又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｒ$_{19}$基であり、上記式中Ｒ$_{19}$は、（Ｒ$_{17}$及びＲ$_{18}$に関して規定したような）置換型又は無置換型アルキル基、炭素原子数２～８の置換型又は無置換型アルケニル基（例えばエテニル及び１，２－プロペニル）、（Ｒ$_{17}$及びＲ$_{18}$に関して規定したような）置換型又は無置換型シクロアルキル基、又はＲ$_{17}$及びＲ$_{18}$に関して規定したような）置換型又は無置換型アリール基である。好ましくは、Ｒ$_{17}$及びＲ$_{18}$は独立して、水素、又は置換型又は無置換型アルキル、シクロアルキル、アリール、又は上記のような－Ｃ（＝Ｏ）Ｒ$_{19}$基（Ｒ$_{19}$は炭素原子数１～４のアルキルである）である。

【０１３７】

構造（Ｘｂ）において、Ｙは直接結合、又は二価結合基である。有用な二価結合基の一例として、オキシ、チオ、－ＮＲ$_{21}$－、置換型又は無置換型アルキレン、置換型又は無置換型フェニレン、置換型又は無置換型ヘテロシクリレン、－Ｃ（＝Ｏ）－、及び－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－基、又はこれらの組み合わせが挙げられ、上記式中Ｒ$_{21}$は、水素、又はＲ$_{17}$及びＲ$_{18}$に関して上で規定したような、置換型又は無置換型アルキル基、置換型又は無置換型シクロアルキル基、置換型又は無置換型アリール基である。例えば、Ｙは直接結合、又はオキシ、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、及び－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－、又は－Ｃ（＝Ｏ）ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ$_2$－基である。

【０１３８】

構造（Ｘ）において、総反復単位を基準として、ｘは１～７０モル％であり、ｙは３０～９９モル％である。好ましくは、総反復単位を基準として、ｘは５～５０モル％であり、ｙは５０～９５モル％である。

【０１３９】

また構造（Ｘ）において、Ｂは、種々様々なエチレン系不飽和重合性モノマーから誘導された反復単位を表すことができる。特に有用な反復単位は、１種又は２種以上のＮ置換型マレイミド、Ｎ置換型（メタ）アクリルアミド、無置換型（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、又は酸性基を有するビニルモノマーから誘導され、そしてより好ましくは、１種又は２種以上のＮ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－（４－カルボキシフェニル）マレイミド、（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸、（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリロニトリルから誘導される。複数のタイプのＢ反復単位を提供するように、これらのモノマーのうちのいくつかを共重合することができる。Ｂ反復単位の特に有用な組み合わせは、メタクリル酸、メタクリルアミド、及びＮ－フェニルマレイミドのうちの２種又は３種以上から誘導されたものを含む。

【０１４０】
第１高分子バインダーは、内層内の主要な高分子材料である。すなわち、これらは、内層内の総高分子材料の５０％～１００％（乾燥重量）を占める。しかしながら、内層は、１種又は２種以上の追加の一次高分子材料を含んでいてもよく、但しこの場合、これらの追加の一次高分子材料が、内層の耐化学薬品性及び溶解特性に不都合な影響を及ぼさないことを条件とする。
【０１４１】
有用な追加の一次高分子材料は、Ｎ－フェニルマレイミドから誘導された１～３０モル％の反復単位、メタクリルアミドから誘導された１～３０モル％の反復単位、アクリロニトリルから誘導された２０～７５モル％の反復単位、及び下記構造（ＸＩ）：
【０１４２】
【化１７】

$$CH_2=C(R_{23})\text{-}CO_2\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}p\text{-}C_6H_4\text{-}R_{22}$$

(XI)

【０１４３】
（上記式中、R_{22}はＯＨ、ＣＯＯＨ、又はSO_2NH_2であり、そしてR_{23}はＨ、又はメチルである）の１種又は２種以上のモノマーから誘導された２０～７５モル％の反復単位、及び任意選択的な、構造（ＸＩＩ）：
【０１４４】
【化１８】

$$CH_2=C(R_{25})\text{-}CO\text{-}NH\text{-}p\text{-}C_6H_4\text{-}R_{24}$$

(XII)

【０１４５】
（上記式中、R_{24}はＯＨ、ＣＯＯＨ、又はSO_2NH_2であり、そしてR_{25}はＨ、又はメチルである）の１種又は２種以上のモノマーから誘導された１～３０モル％、３～２０モル％の反復単位を含むコポリマーを含む。
【０１４６】
内層は、活性化メチロール及び／又は活性化アルキル化メチロール基を有する樹脂である１種又は２種以上の追加の二次高分子材料を含んでもよい。内層内のこれらの「追加の二次高分子材料」は、外層内に使用される「第２高分子バインダー」と混同されるべきではない。
【０１４７】
追加の二次高分子材料は、例えば、レゾール樹脂、及びこれらのアルキル化類似体、メチロールメラミン樹脂、及びこれらのアルキル化類似体（例えばメラミン－ホルムアルデヒド樹脂）、メチロールグリコールウリル樹脂、及びアルキル化類似体（例えばグリコールウリル－ホルムアルデヒド樹脂）、チオ尿素－ホルムアルデヒド樹脂、グアナミン－ホルムアルデヒド樹脂、及びベンゾグアナミン－ホルムアルデヒド樹脂を含む。商業的に入手可能なメラミン－ホルムアルデヒド樹脂及びグリコールウリル－ホルムアルデヒド樹脂は、例えばCYMEL（登録商標）樹脂（Dyno Cyanamid）及びNIKALAC（登録商標）樹脂（Sanwa Chemical）を含む。

【０１４８】
活性化メチロール及び／又は活性化アルキル化メチロール基を有する樹脂は、好ましくはレゾール樹脂又はレゾール樹脂の混合物である。レゾール樹脂は当業者によく知られている。これらは、過剰のフェノールを使用して塩基性条件下で、フェノールとアルデヒドとを反応させることにより調製される。商業的に入手可能なレゾール樹脂は、例えばGP649D99レゾール（Georgia Pacific）、及びBSK-5928レゾール樹脂（Union Carbide）を含む。

【０１４９】
有用な追加の二次高分子材料は、Ｎ－フェニルマレイミドから誘導された２５～７５モル％の反復単位、メタクリルアミドから誘導された１０～５０モル％の反復単位、メタクリル酸から誘導された５～３０モル％の反復単位を含むコポリマーを含むことができる。これらの追加の二次コポリマーは、米国特許第６，２９４，３１１号明細書（Shimazu他）及び同第６，５２８，２２８号明細書（Savariar-Hauck他）に開示されている。

【０１５０】
このように、第１高分子バインダーは、カルボキシ基を含む（メタ）アクリル樹脂、マレイン酸処理ウッド・ロジン、スチレン－無水マレイン酸コポリマー、（メタ）アクリルアミドポリマー、（メタ）アクリロニトリロポリマー、Ｎ置換型環状イミドから誘導されたポリマー、ペンダント環状尿素基を有するポリマー、又はＮ－アルコキシアルキルメタクリルアミドから誘導されたポリマーであることが可能である。

【０１５１】
当業者によく知られており、Macromolecules, Vol.2, 2nd Ed., H.G. Elias, Plenum, New York, 1984の第20章及び21章に記載されている方法、例えばラジカル重合によって、内層内において有用な第１高分子バインダー、並びに追加の一次及び二次高分子材料を調製することができる。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（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）である。好適な反応溶剤は、反応物質に対して不活性であり、そして他の点で反応に不都合な影響を与えることのない液体を含む。

【０１５２】
ほとんどの態様の場合、内層はさらに、６００～１２００ｎｍ、そして典型的には７００～１２００ｎｍの輻射線を吸収し、３００～６００ｎｍで最小吸収を示す赤外線吸収化合物（「ＩＲ吸収化合物」）を含む。有用な輻射線吸収化合物の例は、上記の通りである。ほとんどの態様の場合、赤外線吸収化合物は内層内にだけ存在する。

【０１５３】
赤外線吸収化合物は、要素の総乾燥重量を基準として、一般に０．５％～３０％の量で、そして典型的には３～２５％の量で画像形成性要素中に存在することができる。使用されるべき所与の化合物の具体的な量は、当業者によって容易に決定することができる。

【０１５４】
内層は、他の成分、例えば界面活性剤、分散助剤、保湿剤、殺生物剤、粘度形成剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、抗酸化剤、及び着色剤を含むことができる。

【０１５５】
内層の乾燥塗膜被覆率は一般に、０．５～２．５ｇ／m^2、典型的には１～２ｇ／m^2である。上記第１高分子バインダーは一般に、総乾燥層重量を基準として、少なくとも５０重量％、そして典型的には６０～９０重量％を占め、そしてこの量は、どのような他のポリマー及び化学成分が存在するかに応じて変化することができる。いかなる追加の一次及び二次高分子材料（例えばノボラック、レゾール、又は上記コポリマー）も、内層の総乾燥層重量を基準として、５～４５重量％の量で存在することができる。

【０１５６】
画像形成性要素の外層は、内層上に配置されており、そして好ましい態様の場合、内層と外層との間には中間層はない。外層は、上記第１高分子バインダーとは通常異なる第２

高分子バインダーを含む。この第２高分子バインダーは、単層画像形成性要素に関して上で規定した高分子バインダーのうちの１種又は２種以上を含む。外層は、赤外線吸収化合物を実質的には含まず、このことは、これらの化合物のいずれも外層内に意図的に内蔵されることはなく、そして他の層から外層内に拡散する量は僅かであることを意味する。

【０１５７】

１種又は２種以上の第２高分子材料は、外層の総乾燥重量を基準として、１５～１００重量％、典型的に７０～９８重量％の乾燥被覆率で外層内に存在する。

【０１５８】

外層はまた、本発明の耐摩耗性の利点を達成するために、上で規定した無機の非金属の不活性離散粒子を含む。

【０１５９】

外層は一般に着色剤をも含む。有用な着色剤は、例えば米国特許第６，２９４，３１１号明細書（上記）に記載されており、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、ブリリアント・グリーン、ビクトリア・ブルーＢ、ビクトリア・ブルーＲ、及びビクトリア・ピュアブルーＢＯを含む。これらの化合物は、現像された画像形成性要素内に露光された領域から非露光領域を区別するコントラスト色素として作用することができる。

【０１６０】

外層は任意選択的に、コントラスト色素、プリントアウト色素、塗膜界面活性剤、分散助剤、保湿剤、殺生物剤、粘度形成剤、乾燥剤、消泡剤、保存剤、及び抗酸化剤を含むこともできる。

【０１６１】

外層の乾燥塗膜被覆率は一般に、０．２～２ｇ／m^2、典型的に０．４～１．５ｇ／m^2である。

【０１６２】

内層と外層との間に存在し、しかも内層及び外層と接触している分離層が設けられていてよい。この分離層は、内層から外層への輻射線吸収化合物の移動を最小化するためのバリアとして作用することができる。この分離「バリア」層は一般に、アルカリ現像剤中に可溶性の第３高分子バインダーを含む。この第３高分子バインダーが、内層内の第１高分子バインダーとは異なる場合、これは典型的には、内層の第１高分子バインダーが不溶性である少なくとも１種の有機溶剤中に可溶性である。有用な第３高分子バインダーは、ポリ(ビニルアルコール)である。一般に、バリア層は内層の５分の１未満の厚さであるべきであり、そして好ましくは内層の１０分の１未満の厚さであるべきである。

【０１６３】

或いは、赤外線吸収化合物を含有する分離層が、内層と外層との間に存在していてもよい。赤外線吸収化合物は内層内にも存在してよく、又は分離層内だけに存在してよい。

【０１６４】

画像形成性要素の調製

画像形成性要素は、親水性基板の表面（及びその上に設けられた任意の他の親水性層）上に内層調製物を順次適用し、次いでコンベンショナルな塗布法又はラミネーション法を用いて、内層上に外層調製物を適用することによって調製することができる。内層調製物と外層調製物との混和を回避することが重要である。

【０１６５】

例えば、第１高分子バインダーと輻射線吸収化合物とを含む内層、及び

（１）第１高分子バインダーとは異なっており、（２）画像形成用輻射線に当てるとアルカリ現像剤中に可溶性となり、そして（３）上記のような無機の非金属の不活性離散粒子を含む、第２高分子バインダーを含むインク受容外層

を有するように、多層画像形成性要素を調製することができる。

【０１６６】

内層及び外層は、好適な塗布用溶剤中に所望の成分を分散又は溶解させることにより適

用することができ、そしてその結果生じた調製物は、好適な装置及び手順、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、又は押し出しホッパー塗布を用いて、基板に順次又は同時に適用される。調製物は、好適な支持体（例えば機上印刷胴）上に噴霧することにより適用することもできる。

【０１６７】

内層及び外層の両方を塗布するために使用される溶剤は、第１及び第２の高分子バインダー、他の高分子材料、及び調製物中の他の成分の性質に応じて選択される。外層調製物を適用する場合に、内層調製物と外層調製物とが混ざり合うこと、又は内層が溶解することを防止するために、外層調製物は、内層の高分子材料が不溶性である溶剤から塗布されるべきである。

【０１６８】

一般に、内層調製物は、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）と１－メトキシ－２－プロピルアセテート（ＰＭＡ）とγ－ブチロラクトン（ＢＬＯ）と水との溶剤混合物、ＭＥＫとＢＬＯと水と１－メトキシプロパン－２－オール（Dowanol（登録商標） PM又はPGMEとしても知られる）との混合物、ジエチルケトン（ＤＥＫ）と水と乳酸メチルとＢＬＯとの混合物、ＤＥＫと水と乳酸メチルとの混合物、又は乳酸メチルとメタノールとジオキソランとの混合物から塗布される。

【０１６９】

外層調製物は、内層を溶解させない溶剤又は溶剤混合物から塗布することができる。この目的に典型的な溶剤の一例としては、ブチルアセテート、イソーブチルアセテート、メチルイソーブチルケトン、ＤＥＫ、１－メトキシ－２－プロピルアセテート（ＰＭＡ）、イソープロピルアルコール、ＰＧＭＥ、及びこれらの混合物が挙げられる。特に有用なのは、ＤＥＫとＰＭＡとの混合物、又はＤＥＫとＰＭＡとイソプロピルアルコールとの混合物である。

【０１７０】

或いは、それぞれの層組成物の溶融混合物から押し出し塗布法によって内層及び外層を適用することもできる。典型的には、このような溶融混合物は、揮発性有機溶剤を含有しない。

【０１７１】

他の調製物の塗布前に溶剤を除去するために、種々の層調製物の適用の間に、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。

【０１７２】

層を乾燥させた後、乾燥された層からの湿分の除去を阻止する条件下で、要素をさらに、少なくとも４時間（好ましくは少なくとも２０時間）にわたって、４０℃～９０℃の温度で熱処理することによって「コンディショニング」することができる。例えば熱処理は、少なくとも２４時間にわたって、５０～７０℃の温度で実施することができる。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又は収容され、或いは、画像形成性要素の熱処理は、相対湿度が少なくとも２５％に制御されている環境内で行われる。加えて、不透水性シート材料は、画像形成性要素のエッジの周りでシールすることもでき、この場合、不透水性シート材料は、画像形成性要素のエッジの周りでシールされた高分子フィルム又は金属フォイルである。

【０１７３】

いくつかの態様の場合、この熱処理は、１スタックが少なくとも１００個の同じ画像形成性要素を含む状態で、又は画像形成性要素がコイル又はウェブの形態を成している場合に実施することができる。スタックの形態でコンディショニングされる場合には、個々の画像形成性要素は、好適な合紙によって分離されてよい。このような紙は、いくつかの商業的供給元から入手可能である。合紙は、コンディショニング後、包装、配送、及び顧客

による使用中に画像形成性要素間に保持されていてよい。

【０１７４】

本発明の多層画像形成性要素を調製する代表的な方法を、下記発明例Ｉ－７に示す。上記層組成物を使用して、単層画像形成性要素も同様に調製することができる。

【０１７５】

画像形成及び現像

単層及び多層の画像形成性要素は、例えば印刷版前駆体、印刷胴、印刷スリーブ（中実又は中空コア）、及び印刷テープ（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、親水性基板を有する平版印刷版を提供するための印刷版前駆体であることが可能である。

【０１７６】

印刷版前駆体は、好適な基板上に配置された所要の１層又は２層以上の画像形成性層を有する、任意の有用なサイズ及び形状（例えば正方形又は長方形）から成ることができる。印刷胴及びスリーブは、円筒形態の基板と少なくとも１つの画像形成性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、中空又は中実の金属コアを使用することができる。

【０１７７】

使用中、単層及び多層の画像形成性要素は、例えば波長３００～１４００ｎｍで、要素内に存在する輻射線吸収化合物に応じて、好適な輻射線源、例えばＵＶ線、可視光、及び赤外線に当てられる。いくつかの態様の場合、波長６００ｎｍ～１５００ｎｍ、典型的には波長７００ｎｍ～１２００ｎｍの赤外線レーザーを使用して画像形成を行うことができる。画像形成性要素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・システムの信頼性及びメンテナンスの手間の少なさにより、通常、ダイオード・レーザーであるが、しかし他のレーザー、例えば気体又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、及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画像セッターにおいて使用される高性能レーザー又はレーザー・ダイオードは、波長８００～８５０ｎｍ又は１０４０～１１２０ｎｍの赤外線を放射する。

【０１７８】

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、これにより印刷機準備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又は外側の円筒面に装着した状態で、平床型記録器として、又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Creo 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。他の好適な輻射線源は、波長１０６４ｎｍで作動するCrescent 42T Platesetter、及びScreen PlateRite 4300シリーズ又は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、要素が印刷版胴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。

【０１７９】

画像形成速度は、５０～１５００ｍＪ／ｃｍ^2、そして典型的には７５～４００ｍＪ／ｃｍ^{2}にあってよい。

【０１８０】

本発明の実施においてはレーザー画像形成が有用であるが、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）に記載されているように、また、感熱式ファクシミリ機

及び昇華式プリンターにおいて使用されているように、「サーマル印刷」として知られるものにおいて、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、及びTDK Thermal Head F415 HH7-1089）。

【０１８１】

画像形成のためには一般に、ダイレクト・デジタル画像形成が用いられる。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。このようなファイルを生成するためには、ラスター画像プロセッサー（ＲＩＰ）、又は他の好適な手段が使用されてよい。ビットマップは、カラーの色相、並びにスクリーンの頻度及び角度を規定するために構成される。

【０１８２】

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。好適な低ｐＨ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、外層及び下側の層（内層を含む）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。従って、この画像形成性要素は「ポジ型」である（例えばポジ型平版印刷版前駆体）。親水性表面の露光された（又は画像形成された）領域はインクを弾くのに対して、非露光（又は非画像形成）領域はインクを受容する。

【０１８３】

現像は、画像形成された要素の画像形成された（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、アルカリ現像剤中で「可溶性」又は「除去可能」と記述される。なぜならば、これらの領域は、非画像形成（非露光）領域よりも容易に、アルカリ現像剤中で除去、溶解又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。

【０１８４】

水性アルカリ現像剤は一般に、ｐＨ８～１４、より典型的には少なくとも１２、又は少なくとも１３を有する。有用なアルカリ現像剤は、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、及びMX1710 Developer（全てEastman Kodak Companyから入手可能）、並びにFuji HDP7 Developer (Fuji Photo)及びEnergy CTP Developer (Agfa)を含む。これらの組成物はまた一般に、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）、及びアルカリ成分（例えば無機メタケイ酸塩、有機メタケイ酸塩、水酸化物、及び重炭酸塩）を含む。

【０１８５】

このようなアルカリ現像剤は、外層の現像剤攻撃を抑制する現像剤可溶性化合物である１種又は２種以上の「塗膜攻撃抑制剤」を含むこともできる。「現像剤可溶性」は、薬剤（複数種の場合も含む）の十分な量が、現像剤による攻撃を抑制するように現像剤中に溶けることを意味する。これらの化合物の混合物を使用することができる。典型的には、塗膜攻撃抑制剤は、反復－（CH_2－CHR_a－Ｏ－）－単位（R_aは水素又はメチル又はエチル基である）を含む現像剤可溶性のポリエトキシル化、ポリプロポキシル化、又はポリブトキシル化化合物である。各薬剤は、同じか又は異なる反復単位（ランダム又はブロック形式）を有することができる。このタイプの代表的な化合物の一例としては、上記反復単位を有するポリグリコール及び重縮合生成物が挙げられる。このような化合物及び代表的な供給元、商品名、又は調製方法の例が、例えば米国特許第６，６４９，３２４号明細書（Fiebag他）に記載されている。

【０１８６】

有機溶剤含有アルカリ現像剤が有用である場合もある。これらの現像剤は一般に、低ｐＨ（例えば１２未満）を有しており、一般に、水と混和可能な１種又は２種以上の有機溶

剤、例えば２－エチルエタノール、及び２－ブトキシエタノールの単相溶液である。代表的な溶剤含有アルカリ現像剤は、ND-1 Developer、955 Developer、956 Developer、989 Developer、及び980 Developer、（全てEastman Kodak Companyから入手可能）、HDN-1 Developer (Fujiから入手可能）、及びEN 232 Developer（Agfaから入手可能）を含む。

【０１８７】

一般に、アルカリ現像剤は、現像剤を含有するアプリケーターで外層を擦るか又は拭うことにより、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、又は露光された領域を除去するのに十分な力で外層に噴霧することにより、現像剤を適用することができる。画像形成された要素は、現像剤中に浸漬することができる。全ての事例で、具体的には平版印刷版で現像された画像が生成される。

【０１８８】

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。

【０１８９】

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７～１０分間にわたって２２０℃～２４０℃で、又は３０分間にわたって１２０℃で実施することができる。

【０１９０】

印刷のために画像形成された要素の印刷面に、平版印刷インク及び湿し水溶液を適用することができる。最外層の非露光領域はインクを取り込み、そして画像形成・現像プロセスによって露出された基板の親水性表面は、湿し水溶液を取り込む。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、又はプラスチック）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及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。

【実施例】

【０１９１】

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意図するものでは決してない。

【０１９２】

例及び分析法において使用された成分及び材料は下記の通りである：

特に断りのない限り、成分は、Aldrich Chemical Co.（ウィスコンシン州Milwaukee）から入手可能である。

【０１９３】

ＢＬＯは、γ－ブチロラクトンを表す。

Byk（登録商標）307は、２５重量％キシレン／メトキシプロピルアセテート溶液でByk Chemie（コネチカット州Wallingford）から入手可能なポリエトキシル化ジメチルポリシロキサンコポリマーである。

Copolymer Aは、コンベンショナルな条件及び手順を用いて、Ｎ－フェニルマレイミド、メタクリルアミド、及びメタクリル酸（４５：３５：２０モノマー・モル％比）から誘導された反復単位を有するコポリマーを表す。

【０１９４】

ＤＥＫはジエチルケトンを表す。

Dowanol（登録商標） PMは、Dow Chemical （ミシガン州Midland)から入手したプロピレングリコールメチルエーテルである。これはＰＧＭＥとしても知られる。

Dowanol（登録商標） PMAは、１－メトキシ－２－プロピルアセテート（又はＰＭＡ）

である。

エチル・バイオレットは、Ｃ．Ｉ．４２６００（ＣＡＳ２３９０－５９－２、λ_{max}＝５９６ｎｍ）に割り当てられ、（ｐ－（CH_3CH_2）$_2NC_6H_4$）$_3C^+Cl^-$の式を有する。

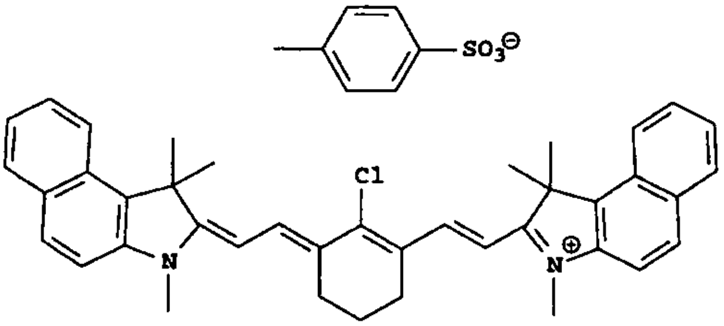
【０１９５】

GP649D99 Resoleは、Georgia-Pacific（ジョージア州Atlanta）によって供給されるレゾール樹脂である。

ＩＲ色素Ａ（Trump)は下記構造によって表され、そしてEastman Kodak Company（ニューヨーク州Rochester）から入手することができる。

【０１９６】

【化１９】



ＩＲ色素Ａ

【０１９７】

ＭＥＫは、メチルエチルケトンを表す。

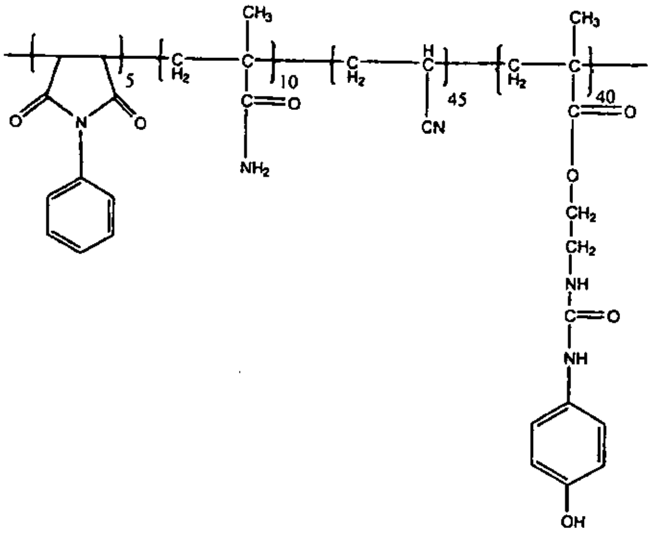
ＰＤ４９４は、ｍ－／ｐ－クレゾールとホルムアルデヒドとから縮合されたノボラック樹脂であり、Borden Chemical（オハイオ州Columbus）から入手可能である。

Primisil 511は、Lehmann & Voss（ドイツ国）から入手可能な酸化アルミニウム粒子である。

【０１９８】

RAR 62は、下記構造を有するポリマーである。

【化２０】



【０１９９】

基板Ａは、電気的グレイニング処理、陽極酸化処理、及びポリ（ビニルホスホン酸）処理を施された０．３ｍｍゲージ・アルミニウム・シートである。

Syloid AL-1は、Grace Inc.（カナダ国）から入手可能なシリカ粒子を含有する。

ＴＮ１３は、Eastman Kodak（ニューヨーク州Rochester）から入手可能な１５モル％トシル化Ｎ１３樹脂である。Ｎ１３は、Eastman Kodak（ニューヨーク州Rochester）から入手したｍ－クレゾール・ノボラックである。

VP Disp. CP1030は、Dowanol（登録商標） PMA中の疎水性ヒュームド・シリカであるAerosil R9200の３０％分散体である。シリカ粒子の数平均粒度は１５ｎｍである。

【０２００】

発明例１～７及び比較例１～３：

本発明の多層画像形成性要素及び比較画像形成性要素を下記のように調製した：

ＭＥＫ（４５重量％）とＰＭＡ（３５重量％）とＢＬＯ（１０重量％）と水（１０重量％）とを含む１３０ｍｌの溶剤混合物中にCopolymer Ａ（５．８０ｇ）、RAR 62（１．５ｇ）、GP649D99 Resole（４．１６ｇ）、Byk（登録商標） 307（０．０５ｇ）、及びＩＲ色素Ａ（１．５ｇ）を溶解し、これを基板Ａ上に塗布し、そしてこれを４５秒間にわたって１３５℃で乾燥させることにより、下記表Ｉに示す乾燥塗膜重量を提供した。

【０２０１】

ＭＥＫ（４５重量％）とＰＭＡ（３５重量％）とＢＬＯ（１０重量％）と水（１０重量％）とを含む９０ｍｌの溶剤混合物中にCopolymer Ａ（５ｇ）、及びＩＲ色素Ａ（０．７ｇ）を溶解し、これを基板Ａ上に塗布し、そしてこれを４５秒間にわたって１３５℃で乾燥させることにより、乾燥塗膜重量１．３５ｇ／ｍ^{2}を提供した。

【０２０２】

４０ｇの溶剤混合物（ＤＥＫ：ＰＭＡ　９２：８重量比）中に、下記表Ｉに示された成分（グラム）を溶解することにより、外層調製物を調製し、内層調製物２が使用される比較例３及び発明例７を除いて、乾燥された内層１上に塗布し、そしてこれを４５秒間にわたって１３５℃で乾燥させることにより、表Ｉに示す乾燥塗膜重量（ｇ／ｍ^2）を提供した。

【０２０３】

【表１】

表Ｉ

	VP Disp. CP1030	TN13	PD494	エチル・バイオレット	Byk® 307	内層被覆率 (g/m²)	外層被覆率 (g/m²)
比較例１	0	2.38	0	0.032	0.030	1.58	0.65
発明例１	0.79 (9wt.%)	2.38	0	0.032	0.030	1.48	0.63
発明例２	2.38 (23wt.%)	2.38	0	0.032	0.030	1.51	0.61
発明例３	3.97 (33wt.%)	2.38	0	0.032	0.030	1.53	0.73
比較例２	0	0	2.38	0.032	0.030	1.58	0.78
発明例４	1.08	0	2.38	0.032	0.030	1.48	0.65
発明例５	1.74	0	2.38	0.032	0.030	1.55	0.66
発明例６	2.24	0	2.38	0.032	0.030	1.52	0.68
比較例３	0	0	2.38	0.032	0.030	1.35	0.68
発明例７	2.24	0	2.38	0.032	0.030	1.35	0.72

【０２０４】

結果として生じた画像形成性要素の試料を、Creo Quantum（登録商標） 800画像セッター上で、１Ｗずつ４～１００ＷでＩＲ画像形成した。画像形成された要素を、１００ｃｍ

／ｍｉｎでMercuryプロセッサーにおいてGOLDSTAR（登録商標） Premium Developerを使用して２３℃で現像することにより、平版印刷版を提供した。各画像形成された版のクリア・ポイントを下記表ＩＩに記す。「クリア・ポイント」とは、非画像形成領域内にクリーンな背景を得るために必要な最小画像形成エネルギーを意味する。全ての印刷版が、２００ｌｐｉの５０％ドット測定によって示されるように、正露光時に良好な分解能を示した。

【０２０５】

耐摩耗性試験：未ベーキング印刷版及びベーキングされた印刷版の両方の耐摩耗性を試験した。印刷版を２４５℃で４５分間にわたって炉内に入れ、ベーキングした。プライノメーターを使用した耐摩耗性試験のために、１９．５ｃｍ×１２ｃｍの版試料を使用した。未ベーキング印刷版に対しては、４％ Combifix XL 805409及び１０％イソプロパノール中の５％ Syloid粒子の水性スラリーを使用し、そしてベーキングされた印刷版に対しては、１．５％ Primisil粒子でスラリーを形成した。それぞれの事例において、５分間擦った後の外層塗膜損失を記した。

【０２０６】

スクラッチ感受性試験：一枚の合紙（４２ｇ／ｍ^2、米国Badgerから入手）で覆われた印刷版の頂面上の平滑な金属ディスク上に１５００ｇの錘を載せることにより、スクラッチ感受性を評価した。合紙を一定の速度で引き出し、続いて比較例３及び発明例７を除いて、画像形成された要素を１００ｃｍ／ｍｉｎでGOLDSTAR（登録商標） Premium Developer（ｐＨ約１４）中で処理した。比較例３及び発明例７は、同じ速度で956 Developer（ｐＨ約１０）を使用して処理した。印刷版のスクラッチ傷を評価し、そして０～１０の尺度（１０はスクラッチ傷の最高レベルを示し、１はスクラッチ傷がないことを示す）を用いて、印刷版に相対数値を与えた。

【０２０７】

【表２】

表II

要素	クリア・ポイント (mJ/cm²)	正露光 (mJ/cm²)	正露光時の200lpiの50%ドット	摩耗試験 (「未ベーキング」)	摩耗試験 (「ベーキング済」)	クリア・ポイント (mJ/cm²)	引掻き試験
比較例1	87	120	50.1	45%	43%	87	10
発明例1	87	120	50.7	39%	38%	87	5
発明例2	87	120	50.5	15%	16%	87	2
発明例3	92	120	50.9	14%	17%	92	1
比較例2	75	100	50.5	54%	45%	75	10
発明例4	75	100	50.4	36%	36%	75	7
発明例5	75	100	50.8	30%	30%	75	3
発明例6	83	100	50.4	25%	22%	83	1
比較例3	87	120	50.3	50%	-	87	7
発明例7	87	120	50.4	25%	-	87	3

【０２０８】

表ＩＩに示された結果は、画像形成性要素の耐摩耗性が、無機の非金属の無活性離散粒子（シリカ粒子、VP Disp.CP1030）を使用することによって改善されることを実証する。

改善された最も重要特徴はスクラッチ感受性である。多層要素内の外層及び内層は、画像を保護することに関与する。その層に対するいかなる損傷も、製造、包装、及び輸送の際の大きな問題となる、画像領域内の画像攻撃又はホールを招く。本発明の画像形成性要素の改善されたスクラッチ感受性は、この問題の潜在的な解決をもたらす。

【０２０９】

本発明によって可能と考える別の利点は、ダスティングの低減である。この利点は、それぞれの要素の乾燥された外面層を撮影した走査電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）画像である図１ａ及び１ｂ（比較例１）を、図２ａ及び２ｂ（発明例１）、図３ａ及び３ｂ（発明例２）、図４ａ及び４ｂ（発明例３）と比較することによって示される。図１ａ、２ａ、３ａ、及び４ａは倍率６２５の画像であり、図１ｂ、２ｂ、３ｂ、及び４ｂは倍率２５００の画像である。

【０２１０】

これらの図は、外層内に使用されるシリカ粒子がサブミクロンのサイズであることを示している。ＳＥＭ画像はまた、本発明によるシリカ粒子を含有する外層は、露光された領域内にホールを僅かしか又は全く示さないことを明らかにした。これは、比較例１において明示されたような周知の多層画像形成性要素とは異なる挙動である。従って、外層調製物中にシリカ粒子を含むと、やはり特定のプレートセッターを使用することで直面する問題であるダスティングの量を低減するはずである。

【図１Ａ】

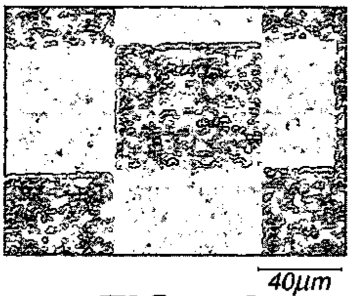


FIG. 1A

【図２Ａ】

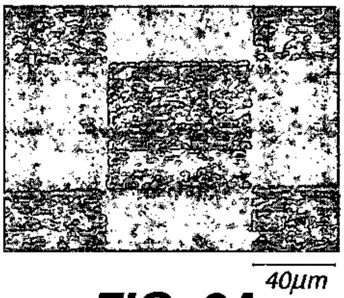


FIG. 2A

【図１Ｂ】

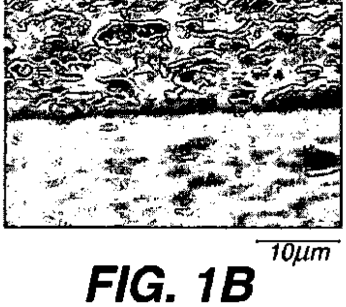


FIG. 1B

【図２Ｂ】

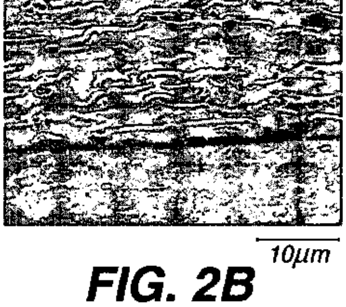


FIG. 2B

【図３Ａ】

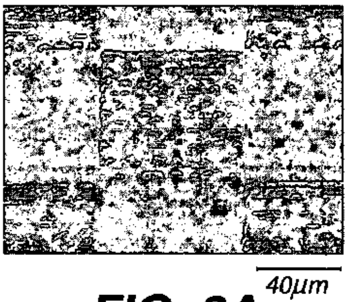


FIG. 3A

【図４Ａ】

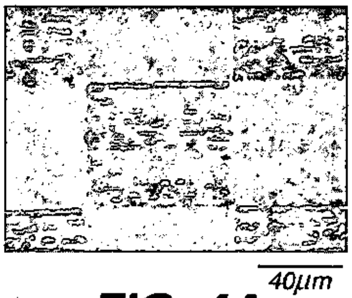


FIG. 4A

【図３Ｂ】

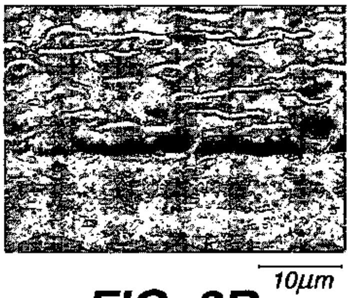


FIG. 3B

【図４Ｂ】

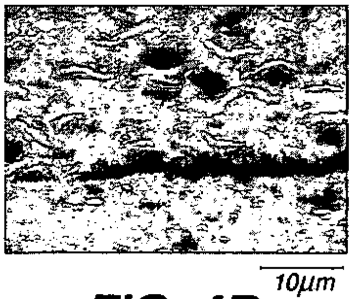


FIG. 4B

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/009956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B41C1/10 B41M5/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41C B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 621 338 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP] FUJIFILM CORP [JP]) 1 February 2006 (2006-02-01) paragraphs [0065] - [0074], [0124] - [0126]; claims 15,16	1-15
X	EP 1 669 195 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP] FUJIFILM CORP [JP]) 14 June 2006 (2006-06-14) paragraphs [0156] - [0284]	1-15
X	EP 1 754 614 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP]) 21 February 2007 (2007-02-21) paragraphs [0164] - [0210]	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 November 2008	02/12/2008

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Spyropoulou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/009956

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 707 353 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD [JP] FUJIFILM CORP [JP]) 4 October 2006 (2006-10-04) paragraphs [0151] - [0157]	1-15
X	EP 1 801 651 A (FUJIFILM CORP [JP]) 27 June 2007 (2007-06-27) paragraphs [0172] - [0189]	1-15
X	EP 1 588 860 A (KONICA MINOLTA MED & GRAPHIC [JP]) 26 October 2005 (2005-10-26) paragraphs [0104] - [0107], [0142] - [0144]	1-15
X	EP 1 506 858 A (AGFA GEVAERT [BE]) 16 February 2005 (2005-02-16) paragraphs [0045] - [0047], [0056]	1-15
X	EP 1 738 900 A (AGFA GEVAERT [BE] AGFA GRAPHICS NV [BE]) 3 January 2007 (2007-01-03) paragraph [0028]	1-15
X	US 2002/009671 A1 (GRIES WILLI-KURT [DE] ET AL) 24 January 2002 (2002-01-24) the whole document	1-5, 10-15
A	EP 1 747 900 A (EASTMAN KODAK CO [US]) 31 January 2007 (2007-01-31) paragraphs [0015], [0077]; claims 1,15	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/009956

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 1621338	A	01-02-2006	AT	394224	T	15-05-2008
			US	2006024612	A1	02-02-2006
EP 1669195	A	14-06-2006	AT	386633	T	15-03-2008
			US	2006150846	A1	13-07-2006
EP 1754614	A	21-02-2007	NONE			
EP 1707353	A	04-10-2006	JP	2006309122	A	09-11-2006
			US	2006223002	A1	05-10-2006
EP 1801651	A	27-06-2007	JP	2007199647	A	09-08-2007
			US	2007148593	A1	28-06-2007
EP 1588860	A	26-10-2005	CN	1689834	A	02-11-2005
			JP	2005305689	A	04-11-2005
			US	2005233243	A1	20-10-2005
EP 1506858	A	16-02-2005	NONE			
EP 1738900	A	03-01-2007	NONE			
US 2002009671	A1	24-01-2002	DE	19739302	A1	11-03-1999
			EP	0900653	A1	10-03-1999
			JP	11147378	A	02-06-1999
EP 1747900	A	31-01-2007	NONE			

フロントページの続き

(81)指定国　AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人　100093665
弁理士　蛯谷　厚志
(72)発明者　ハウク，ゲルハルト
アメリカ合衆国，ニューヨーク　１４６５０，ロチェスター，ステイト　ストリート　３４３
(72)発明者　サバリアルーハウク，セリン
アメリカ合衆国，ニューヨーク　１４６５０，ロチェスター，ステイト　ストリート　３４３

Ｆターム(参考) 2H096 AA06 BA11 EA04 GA09 GA13
2H125 AM32P AM36P AM38P AM39P AM80P AM93P AN38P AN39P AN54P AN66P
AN92P AP01P AP11P BA02P BA12P BA17P BA20P CA04 CB01 CC03
CC30 CD29P CD40 DA12 DA31