

(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2006-503144

(P2006-503144A)

(43) 公表日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C08G 8/28 (2006.01) C08G 8/28 A 4J033

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2004-544292 (P2004-544292)	(71) 出願人	504376795
(86) (22) 出願日	平成15年9月25日 (2003. 9. 25)		アグフアーゲヴェルト
(85) 翻訳文提出日	平成17年4月11日 (2005. 4. 11)		ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/050657		テストラート27
(87) 国際公開番号	W02004/035645	(74) 代理人	100060782
(87) 国際公開日	平成16年4月29日 (2004. 4. 29)		弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	02102445.0	(72) 発明者	ロキユフイエ, ヨハン
(32) 優先日	平成14年10月15日 (2002. 10. 15)		ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		テストラート27・コーポレートアイビー
(31) 優先権主張番号	60/421, 540		デパートメント3800・アグフアーゲヴ
(32) 優先日	平成14年10月25日 (2002. 10. 25)		エルト
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱性平版印刷版前駆体のためのポリマー

(57) 【要約】

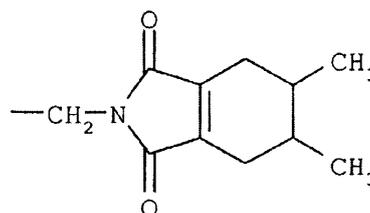
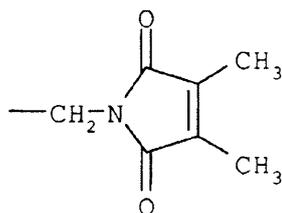
感熱性平版印刷版前駆体のためのポリマーが開示され、ここでポリマーは、フェニル基が基 A により置換されており、基 A がイミドもしくはチオイミド基を含んでなることを特徴とするフェノール性モノマー単位を含んでなり、且つここでポリマーの改変は印刷版前駆体のコーティングの化学的抵抗性を向上させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェニル基が基 A により置換されているフェノール性モノマー単位を含んでなるポリマーであって、基 A がイミド又はチオイミド基を含んでなり、ただし A は

【化 1】



又は

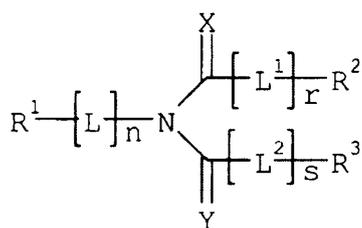
10

でないことを特徴とするポリマー。

【請求項 2】

基 A が次式

【化 2】



20

[式中、X 及び Y は O 又は S から独立して選ばれ、

L、L¹ 及び L² は独立して連結基であり、

n、r 及び s は独立して 0 又は 1 であり、そして

基 R¹、R² 又は R³ の 1 つはフェノール性モノマー単位を示し、他の 2 つは末端基を示す]

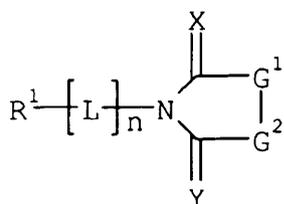
30

を有する請求項 1 に従うポリマー。

【請求項 3】

基 A が次式

【化 3】



40

[式中、X 及び Y は O 又は S から独立して選ばれ、

G¹ 及び G² は O、S、NR⁴ 又は R⁵ - [L³]_t - C - [L⁴]_u - R⁶ から独立して選ばれ、G² が O の場合、G¹ は O 又は S でなく且つ G² が NR⁴ の場合、G¹ は O 又は S でないという制限を有し、ここで

L、L³ 及び L⁴ は独立して連結基であり、

n、t 及び u は独立して 0 又は 1 であり、そして

R¹、R⁴、R⁵ 又は R⁶ から選ばれる基の 1 つはフェノール性モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す]

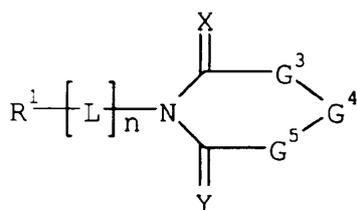
を有する請求項 1 に従うポリマー。

【請求項 4】

50

基 A が次式

【化 4】



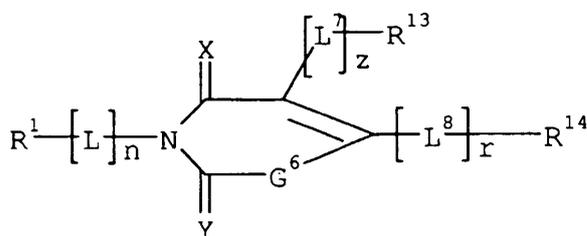
[式中、X 及び Y は O 又は S から独立して選ばれ、
 $G^3 \sim G^5$ は O、S、 NR^7 又は $R^8 - [L^5]_v - C - [L^6]_w - R^9$ から独立して
 選ばれ、 $G^3 \sim G^5$ から選ばれる少なくとも 1 個の基は $R^8 - [L^5]_v - C - [L^6]_w - R^9$
 であり、且つ $G^3 \sim G^5$ から選ばれる 2 個の隣接基は O と S により、O と NR^7
 により、S と NR^7 により又は O と O により示されないという制限を有し、
 L 、 L^5 及び L^6 は独立して連結基であり、ここで
 n 、 v 及び w は独立して 0 又は 1 であり、そして
 R^1 、 R^7 、 R^8 又は R^9 から選ばれる基の 1 つはフェノール性モノマー単位を示し、残
 る基は末端基を示す]
 を有する請求項 1 に従うポリマー。

10

【請求項 5】

基 A が次式

【化 5】



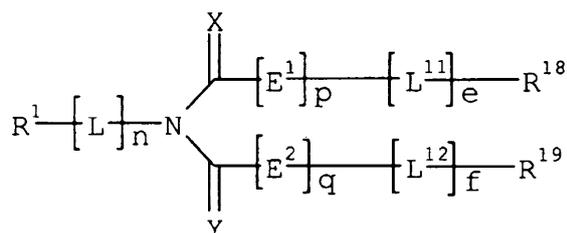
[式中、X 及び Y は O 又は S から独立して選ばれ、
 G^6 は O、S、 NR^{10} 又は $R^{11} - [L^9]_x - C - [L^{10}]_y - R^{12}$ から選ばれ
 る基であり、ここで
 L 、 L^7 、 L^8 、 L^9 及び L^{10} は独立して連結基であり、
 n 、 x 、 y 、 z 及び r は独立して 0 又は 1 であり、そして
 R^1 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} から選ばれる基の 1 つはフェノール性
 モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す]
 を有する請求項 1 に従うポリマー。

30

【請求項 6】

基 A が次式

【化 6】



[式中、X 及び Y は O 又は S から独立して選ばれ、
 E^1 及び E^2 は O、S、 NR^{15} 又は $R^{16} - [L^{13}]_g - C - [L^{14}]_h - R^{17}$

50

から独立して選ばれ、ここで

n 、 e 、 f 、 g 、 h 、 p 及び q は独立して 0 又は 1 であり、

E^1 が O、S 又は NR^{15} により示される場合、 e は 0 であり、

E^2 が O、S 又は NR^{15} により示される場合、 f は 0 であり、

L 、 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 及び L^{14} は独立して連結基であり、そして

R^1 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} から選ばれる基の 1 つはフェノール性モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す]

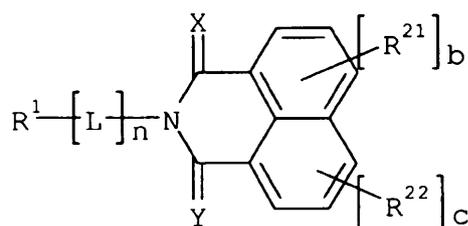
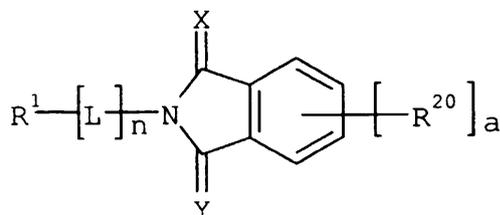
を有する請求項 1 に従うポリマー。

【請求項 7】

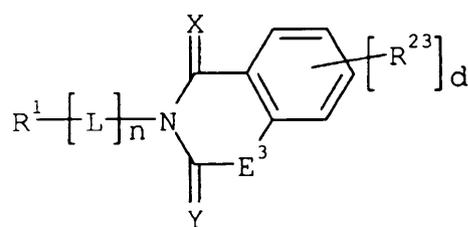
基 A が次式

10

【化 7】



20



30

[式中、X 及び Y は O 又は S から独立して選ばれ、

各 R^1 、 $R^{20} \sim R^{23}$ は末端基であり、水素、場合により置換されていることができる

アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリ

ール、アラルキル又はヘテロアラルキル基、ハロゲン、 $-SO_2-NH-R^{24}$ 、 $-NH$

$-SO_2-R^{27}$ 、 $-CO-NR^{24}-R^{25}$ 、 $-NR^{24}-CO-R^{27}$ 、 $-NR^{24}$

$-CO-NR^{25}-R^{26}$ 、 $-NR^{24}-CS-NR^{25}-R^{26}$ 、 $-NR^{24}-CO-$

$O-R^{25}$ 、 $-O-CO-NR^{24}-R^{25}$ 、 $-O-CO-R^{27}$ 、 $-CO-O-R^{24}$

、 $-CO-R^{24}$ 、 $-SO_3-R^{24}$ 、 $-O-SO_2-R^{27}$ 、 $-SO_2-R^{24}$ 、 $-S$

$O-R^{27}$ 、 $-P(=O)(-O-R^{24})(-O-R^{25})$ 、 $-O-P(=O)(-O$

$-R^{24})(-O-R^{25})$ 、 $-NR^{24}-R^{25}$ 、 $-O-R^{24}$ 、 $-S-R^{24}$ 、 $-C$

N 、 $-NO_2$ 、 $-N(-CO-R^{24})(-CO-R^{25})$ 、 $-N$ -フタリイミジル、 $-$

$M-N$ -フタリイミジル又は $-M-R^{24}$ から独立して選ばれ、ここで M は 1 ~ 8 個の炭

素原子を含有する 2 価の連結基を示し、

ここで $R^{24} \sim R^{26}$ は水素又は場合により置換されていることができるアルキル、アル

ケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキ

ル又はヘテロアラルキル基から独立して選ばれ、

R^{27} は場合により置換されていることができるアルキル、アルケニル、アルキニル、シ

クロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキル又はヘテロアラルキル

基から選ばれ、

50

a 及び d は独立して 0、1、2、3 又は 4 であり、
 b 及び c は独立して 0、1、2 又は 3 であり、
 E^3 は O、S、 $NR^{2\ 8}$ 又は $R^{2\ 9} - [L^{1\ 5}]_i - C - [L^{1\ 6}]_j - R^{3\ 0}$ から選ばれ、ここで
 L 、 $L^{1\ 5}$ 及び $L^{1\ 6}$ は独立して連結基であり、
 n、i 及び j は独立して 0 又は 1 であり、そして
 R^1 、 $R^{2\ 0}$ 、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 2}$ 、 $R^{2\ 3}$ 、 $R^{2\ 8}$ 、 $R^{2\ 9}$ 及び $R^{3\ 0}$ から選ばれる基の 1 つはフェノール性モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す]
 の 1 つを有する請求項 1 に従うポリマー。

【請求項 8】

10

該フェノール性モノマー単位を含んでなるポリマーがノボラック、レゾール又はポリビニルフェノールである請求項 1 ~ 7 のいずれかに従うポリマー。

【請求項 9】

親水性表面を有する支持体及び親水性表面上に設けられる親油性コーティングを含んでなり、該コーティングが赤外光吸収剤及び請求項 1 ~ 8 のいずれかに従うポリマーを含んでなる感熱性平版印刷版前駆体。

【請求項 10】

該コーティングがさらに溶解抑制剤を含んでなり、且つ該前駆体がポジティブ作用性平版印刷版前駆体である請求項 9 に従う平版印刷版前駆体。

【請求項 11】

20

該溶解抑制剤が

- 少なくとも 1 個の芳香族基及び水素結合部位を含んでなる有機化合物及び / 又は
- シロキサンもしくはペルフルオロアルキル単位を含んでなるポリマーもしくは界面活性剤

から選ばれる請求項 10 に従う平版印刷版前駆体。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに従うポリマーの、

- 赤外吸収剤及び
 - 溶解抑制剤
- をさらに含んでなるポジティブ作用性感熱性平版印刷版前駆体のコーティングにおける、
 印刷液及び印刷機化学品に対するコーティングの化学的抵抗性を向上させるための使用。

30

【請求項 13】

該コーティングがさらに潜在的 Broensted 酸及び酸 - 架橋可能な化合物を含んでなり、且つ該前駆体がネガティブ作用性平版印刷版前駆体である請求項 9 に従う平版印刷版前駆体。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに従うポリマーの、

- 赤外吸収剤、
 - 潜在的 Broensted 酸及び
 - 酸 - 架橋可能な化合物
- をさらに含んでなるネガティブ作用性感熱性平版印刷版前駆体のコーティングにおける、
 印刷液及び印刷機化学品に対するコーティングの化学的抵抗性を向上させるための使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は感熱性平版印刷版前駆体のためのポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

50

平版印刷機は、印刷機の胴上に搭載される印刷版のようないわゆる印刷マスターを使用する。マスターはその表面上に平版印刷画像を保有しており、該画像にインキを適用し、次いでインキをマスターから典型的には紙である受容材料上に転写することによりプリントが得られる。通常のいわゆる「湿式」平版印刷の場合、インキならびに水性湿し液 (aqueous fountain solution) (湿し液 (dampening liquid) と呼ばれる) が、親油性 (又は疎水性、すなわちインキ - 受容性、水 - 反発性) 領域ならびに親水性 (又は疎油性、すなわち水 - 受容性、インキ - 反発性) 領域から成る平版印刷画像に供給される。いわゆるドライオグラフィー印刷の場合、平版印刷画像はインキ - 受容性及びインキ - 不粘着性 (ink - abhesive) (インキ - 反発性) 領域から成り、ドライオグラフィー印刷の間にはインキのみがマスターに供給される。

10

【0003】

印刷マスターは一般にいわゆるコンピューター - ツウ - フィルム法 (computer - to - film method) により得られ、その方法では活字書体選択、走査、色分解、スクリーニング、トラッピング、レイアウト及び組付けのような種々のプリ - プレス段階がデジタル的に行われ、各色選択がイメージセッターを用いてグラフィックアートフィルムに転写される。処理の後、版前駆体と呼ばれる画像形成材料の露出のためのマスクとしてフィルムを用いることができ、版の処理の後、マスターとして用いることができる印刷版が得られる。

【0004】

コンピューター - ツウ - フィルム法のための典型的な印刷版前駆体は、親水性支持体ならびにUV - 感受性ジアゾ化合物、ニクロム酸塩 - 増感親水性コロイド及び多様な合成フォトリマーを含む感光性ポリマー層の画像 - 記録層を含んでなる。特にジアゾ - 増感系が広く用いられる。典型的にはUV接触枠中でフィルムマスクにより画像通りに露出されると、露出された画像領域は水性アルカリ性現像液中に不溶性となり、非露出領域は可溶性のままである。次いで現像液を用いて版を処理し、非露出領域中のジアゾニウム塩又はジアゾ樹脂を除去する。従って露出領域は印刷マスターの画像領域 (印刷領域) を区画し、そのような印刷版前駆体は従って「ネガティブ - 作用性」と呼ばれる。露出領域が非 - 印刷領域を区画するポジティブ - 作用性材料、例えば露出された領域のみで現像液中に溶解するノボラック/ナフトキノ - ジアジドコーティングを有する版も既知である。

20

30

【0005】

上記の感光性材料の他に、感熱性印刷版前駆体も非常に普及してきた。そのような熱的材料は昼光 - 安定性の利点を与え、版前駆体が直接、すなわちフィルムマスクを用いずに露出されるいわゆるダイレクト刷版 (computer - to - plate) 法で特に用いられる。材料は熱又は赤外光に露出され、発生する熱が (物理 -) 化学的プロセス、例えば融蝕、重合、ポリマーの架橋による不溶化、熱 - 誘導可溶化、分解又は熱可塑性ポリマーラテックスの粒子凝析を開始させる。

【0006】

既知の感熱性印刷版前駆体は、典型的には親水性支持体ならびに露出された領域において (ポジティブ作用性材料) 又は非 - 露出領域において (ネガティブ作用性材料) アルカリ - 可溶性である親油性ポリマー及びIR - 吸収化合物を含有するコーティングを含んでなる。そのような親油性ポリマーは典型的にはフェノール樹脂である。

40

【0007】

特許文献1は、基質上にポジティブ作用性レジストパターンを作製するための方法を記載しており、その方法ではコーティング組成物が官能基を有するポリマー性物質を含んでなり、官能基化されたポリマー性物質は、放射線の送達前にそれが現像液不溶性であり、その後現像液可溶性となるような性質を有する。適した官能基は水素結合に有利なことが知られ、アミノ、アミド、クロロ、フルオロ、カルボニル、スルフィニル及びスルホニル基を含むことができ、これらの基はフェノール性ヒドロキシ基とのエステル化反応によりポリマー性物質に結合して樹脂エステルを生成する。

50

【0008】

特許文献2は平版印刷版のための感光性組成物を記載しており、ここで組成物はフェノール性ヒドロキシ基を有するアルカリ-可溶性樹脂を含有し、且つアルカリ-可溶性樹脂のフェノール性ヒドロキシ基の少なくともいくつかはスルホン酸又はカルボン酸化合物によりエステル化されている。

【0009】

特許文献3は、水中又はアルカリ水溶液中における溶解度が光又は熱の影響により変わる組成物から作られる記録層を含んでなる画像形成材料を記載している。この記録層は、ヒドロキシ基及びアルコキシ基が芳香族炭化水素環に直接結合しているビニルフェノールのポリマー又はフェノール性ポリマーを含んでなる。アルコキシ基は20個もしくはそれ未満の炭素原子から成る。

10

【0010】

特許文献4は、印刷回路板用途のための基質表面上に画像形成パターンを作るための直接法を記載している。方法はサーモ-レジスト(thermo-resist)組成物を用いており、それは組成物の融蝕に、又は特定の現像液中におけるその溶解度の向上又は低下に有効な熱的に誘導される化学的変換を経る。サーモ-レジスト組成物は、遊離のヒドロキシ基が保護されたフェノール性ポリマーを含んでなる。酸の存在下で加熱されると、これらの保護基が切断されて組成物の溶解度変化を生ずる。ポジティブサーモ-レジストにおいて、ヒドロキシ保護基はエーテル類、例えばアルキル-、ベンジル-、シクロアルキル-又はトリアルキルシリル-エーテル及びオキシ-カルボニル基であることができる。

20

【0011】

特許文献5は、結合剤が芳香族炭化水素環上において特定の官能基、例えばハロゲン原子、12個もしくはそれ未満の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基及びトリフルオロメチル基で置換されているフェノール性ポリマーである感光性樹脂組成物又は記録材料を記載している。結果として、かくして作製されるフィルムは、レーザー露出の時点に光から熱への変換により得られる熱のフィルム内トランジスティビティ(intrafilm transistivity)を向上させるような高い密度を有する。フィルムの高い密度は、画像記録材料を湿度及び温度のような外部的影響にあまり敏感でなくする。結果として、画像記録材料の保存安定性を強化することもできる。

30

【0012】

平版印刷プロセスの間に、インキ及び湿し液は平版印刷版に継続的に供給される。これらの液は印刷版のコーティングを攻撃し得、結局、下記で「化学的抵抗性」と呼ばれるこれらの液に対するコーティングの抵抗性が印刷ランレングスに影響し得る。これらのコーティング中で最も広く用いられるポリマーはフェノール樹脂であり、上記の先行技術において記載されているようなこれらの樹脂は十分に化学的抵抗性を向上させないことが見出された。本発明において提案されるように改変されたフェノール樹脂は、コーティングの化学的抵抗性を向上させ、且つ版の印刷ランレングスを向上させることを可能にする。

【0013】

特許文献6は、フェノールとアルデヒドの間の反応により製造されるノボラック-型の縮合産物及び本発明で放棄されている式のメチロール-改変不飽和イミドの間の反応により得られる樹脂を記載している。樹脂は半導体装置の製造における硬化剤として用いられる。

40

【特許文献1】国際公開第99/01795号パンフレット

【特許文献2】欧州特許出願公開第0934822号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第1072432号明細書

【特許文献4】米国特許第5641608号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第0982123号明細書

【特許文献6】特開昭59-157109号公報

50

【発明の開示】

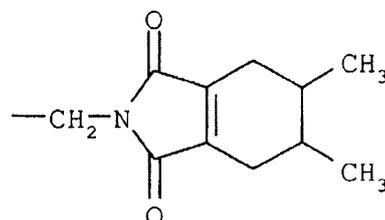
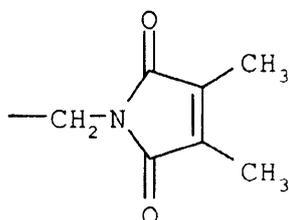
【0014】

発明の概略

本発明の一側面は、フェニル基が基Aにより置換されているフェノール性モノマー単位を含んでなるポリマーであって、基Aがイミド又はチオイミド基を含んでなり、ただしAは

【0015】

【化1】



又は

10

【0016】

でないことを特徴とするポリマーを提供することである。

【0017】

印刷液及び印刷機化学品に対する感熱性コーティングの化学的抵抗性が向上した感熱性平版印刷版前駆体のために、請求項1で定義されたポリマーを提供することもまた本発明の一側面である。

20

【0018】

本発明の特定の態様は従属クレームにおいて定義される。

発明の詳細な記述

向上した印刷ランゲスに有する感熱性平版印刷版を得るために、湿し液及びインキのような印刷液に対する、ならびに版、プランケット及び印刷機ローラーのためのクリーニング液のような印刷機化学品に対する感熱性コーティングの化学的抵抗性を向上させることが重要である。これらの印刷性はコーティングの組成により影響され、ここでポリマーの型はこの性質のための最も重要な成分の1つである。

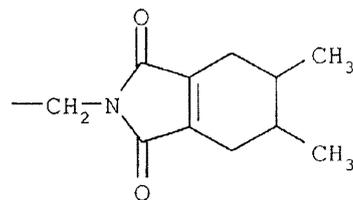
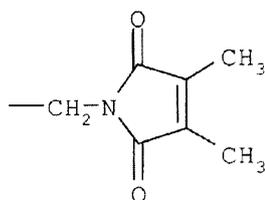
30

【0019】

本発明に従えば、フェニル基が基Aにより置換されているフェノール性モノマー単位を含んでなるポリマーであって、基Aがイミド又はチオイミド基を含んでなり、ただしAは

【0020】

【化2】



又は

40

【0021】

でないことを特徴とするポリマーを提供される。

【0022】

親水性表面を有する支持体ならびにこのポリマー及び赤外吸収剤を含む親油性コーティングを含んでなる感熱性平版印刷版前駆体を提供することもまた本発明の一側面である。

【0023】

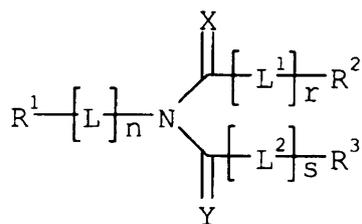
このポリマーを含んでなる親油性コーティングが、この特定の基Aによるポリマーの改変のために、向上した化学的抵抗性を有することもまた本発明の一側面である。実施例に

50

記載される試験によりこの化学的抵抗性を測定することができる。

【0024】

【化3】



(I)

10

【0025】

[式中、X及びYはO又はSから独立して選ばれ、

L、L¹及びL²は独立して連結基であり、

n、r及びsは独立して0又は1であり、そして

基R¹、R²又はR³の1つはフェノール性モノマー単位を示し、他の2つは末端基を示す]

に対応する。

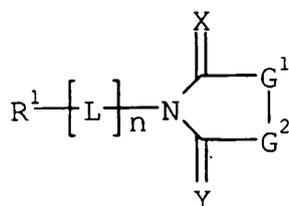
【0026】

本発明の他の好ましい態様に従うと、基Aは次式II

20

【0027】

【化4】



(II)

30

【0028】

[式中、X及びYはO又はSから独立して選ばれ、

G¹及びG²はO、S、NR⁴又はR⁵ - [L³]_t - C - [L⁴]_u - R⁶から独立して選ばれ、G²がOの場合、G¹はO又はSでなく、G²がNR⁴の場合、G¹はO又はSでないという制限を有し、ここで

L、L³及びL⁴は独立して連結基であり、

n、t及びuは独立して0又は1であり、そして

R¹、R⁴、R⁵又はR⁶から選ばれる基の1つはフェノール性モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す]

に対応する。

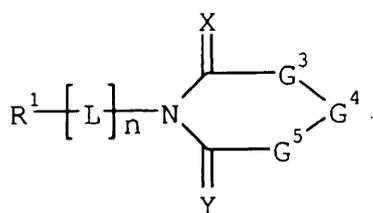
【0029】

本発明の他の好ましい態様に従うと、基Aは次式III

40

【0030】

【化5】



(III)

50

【0031】

[式中、X及びYはO又はSから独立して選ばれ、
 $G^3 \sim G^5$ はO、S、 NR^7 又は $R^8 - [L^5]_v - C - [L^6]_w - R^9$ から独立して
 選ばれ、 $G^3 \sim G^5$ から選ばれる少なくとも1個の基は $R^8 - [L^5]_v - C - [L^6]_w - R^9$
 であり、且つ $G^3 \sim G^5$ から選ばれる2個の隣接基はOとSにより、Oと NR^7
 により、Sと NR^7 により又はOとOにより示されないという制限を有し、ここで
 L、 L^5 及び L^6 は独立して連結基であり、
 n、v及びwは独立して0又は1であり、そして
 R^1 、 R^7 、 R^8 又は R^9 から選ばれる基の1つはフェノール性モノマー単位を示し、残
 る基は末端基を示す]

10

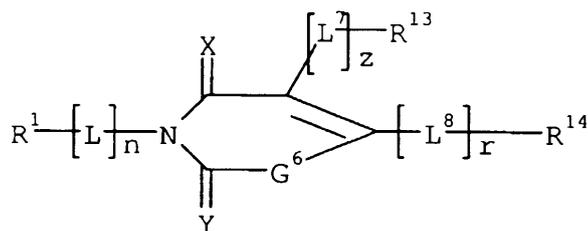
に対応する。

【0032】

本発明の他の好ましい態様に従うと、基Aは次式IV

【0033】

【化6】



20

(IV)

【0034】

[式中、X及びYはO又はSから独立して選ばれ、
 G^6 はO、S、 NR^{10} 又は $R^{11} - [L^9]_x - C - [L^{10}]_y - R^{12}$ から選ばれ
 る基であり、ここで
 L、 L^7 、 L^8 、 L^9 及び L^{10} は独立して連結基であり、
 n、x、y、z及びrは独立して0又は1であり、そして
 R^1 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} から選ばれる基の1つはフェノール性
 モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す]

30

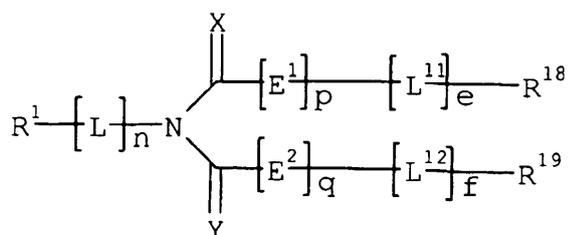
に対応する。

【0035】

本発明の他の好ましい態様に従うと、基Aは次式V

【0036】

【化7】



40

(V)

【0037】

[式中、X及びYはO又はSから独立して選ばれ、
 E^1 及び E^2 はO、S、 NR^{15} 又は $R^{16} - [L^{13}]_g - C - [L^{14}]_h - R^{17}$
 から独立して選ばれ、ここで
 n、e、f、g、h、p及びqは独立して0又は1であり、
 E^1 がO、S又は NR^{15} により示される場合、eは0であり、

50

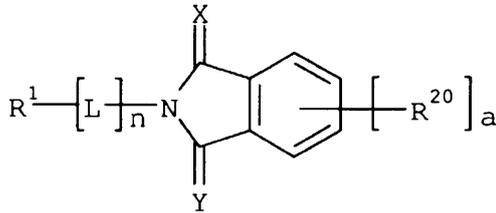
E^2 が O、S 又は NR^{15} により示される場合、 f は 0 であり、
 L 、 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 及び L^{14} は独立して連結基であり、そして
 R^1 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} から選ばれる基の 1 つはフェノール性
モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す]
に対応する。

【0038】

本発明の他の好ましい態様に従うと、基 A は次式 VI、VII 又は VIII

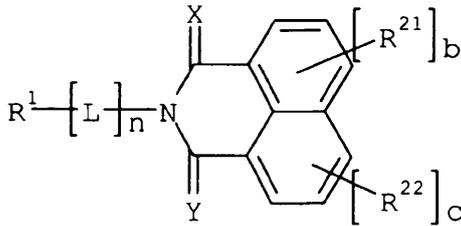
【0039】

【化 8】



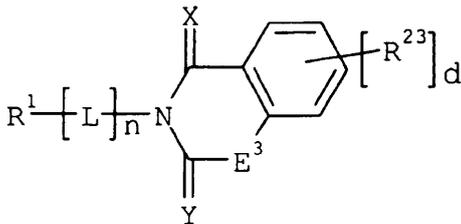
(VI)

10



(VII)

20



(VIII)

30

【0040】

[式中、各 R^1 、 $R^{20} \sim R^{23}$ は末端基であり、水素、場合により置換されていること
ができるアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘ
テロアリール、アラルキル又はヘテロアラルキル基、ハロゲン、 $-SO_2-NH-R^{24}$
、 $-NH-SO_2-R^{27}$ 、 $-CO-NR^{24}-R^{25}$ 、 $-NR^{24}-CO-R^{27}$ 、
 $NR^{24}-CO-NR^{25}-R^{26}$ 、 $-NR^{24}-CS-NR^{25}-R^{26}$ 、 $-NR^{24}$
 $-CO-O-R^{25}$ 、 $-O-CO-NR^{24}-R^{25}$ 、 $-O-CO-R^{27}$ 、 $-CO-O$
 $-R^{24}$ 、 $-CO-R^{24}$ 、 $-SO_3-R^{24}$ 、 $-O-SO_2-R^{27}$ 、 $-SO_2-R^2$
 4 、 $-SO-R^{27}$ 、 $-P(=O)(-O-R^{24})(-O-R^{25})$ 、 $-O-P(=O)$
 $(-O-R^{24})(-O-R^{25})$ 、 $-NR^{24}-R^{25}$ 、 $-O-R^{24}$ 、 $-S-R^2$
 4 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(-CO-R^{24})(-CO-R^{25})$ 、 $-N$ -フタルイミ
ジル、 $-M-N$ -フタルイミジル又は $-M-R^{24}$ から独立して選ばれ、ここで M は 1 ~
8 個の炭素原子を含有する 2 価の連結基を示し、
 $R^{24} \sim R^{26}$ は水素又は場合により置換されていること
ができるアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキル又は
ヘテロアラルキル基から独立して選ばれ、

40

50

R^{27} は場合により置換されていることができるアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキル又はヘテロアラルキル基から選ばれ、

a 及び d は独立して 0、1、2、3 又は 4 であり、

b 及び c は独立して 0、1、2 又は 3 であり、

E^3 は O、S、 NR^{28} 又は $R^{29} - [L^{15}]_i - C - [L^{16}]_j - R^{30}$ から選ばれ、

ここで L、 L^{15} 及び L^{16} は独立して連結基であり、ここで

n、i 及び j は独立して 0 又は 1 であり、そして

R^1 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{28} 、 R^{29} 及び R^{30} から選ばれる基の 1 つはフェノール性モノマー単位を示し、残る基は末端基を示す] の 1 つに対応する。 10

【0041】

連結基 L 及び $L^1 \sim L^{16}$ は、好ましくは以下の基の少なくとも 1 つから選ばれるか、又は以下の基の 2 個もしくはそれより多くの組み合わせから選ばれる 2 価の基である： - O -、- S -、- CO -、- CO - O -、- O - CO -、- CS -、- O - ($CR^h R^i$)_k、- ($CR^h R^i$)_k - O -、- ($CR^h R^i$)_k - O - CO -、- ($CR^h R^i$)_k - O - CO - ($CR^m R^n$)_l -、- ($CR^h R^i$)_k - COO -、- ($CR^h R^i$)_k - COO - ($CR^m R^n$)_l -、- NR^j - ($CR^h R^i$)_k -、- ($CR^h R^i$)_k - NR^j -、- NR^j - ($CR^h R^i$)_k - O - ($CR^m R^n$)_l -、- CO - ($CR^h R^i$)_k、- ($CR^h R^i$)_k - CO -、- N = N -、- CO - NR^h -、- NR^h - CO -、- NR^h - CO - O -、- O - CO - NR^h、- SO -、- SO₂ -、- SO₃ -、- SO₂ - NH -、- NH - SO₂ -、- ($CR^h R^i$)_k - CONR^j - SO₂ -、- ($CR^h R^i$)_k - CO - NR^j -、- NR^h - CO - NRⁱ -、- NR^h - CS - NRⁱ -、- ($CR^h R^i$)_k -、2 価フェニレン基、2 価ナフタレン基、2 価複素環式基、又はそれらの適した組み合わせであって、ここで各 R^h 、 R^i 、 R^j 、 R^m 及び R^n は水素あるいは場合により置換されていることができるアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキル又はヘテロアラルキル基から独立して選ばれ、且つここで k 及び l は独立して 1 ~ 8 の整数である。 20

【0042】

連結基は 3 - 価又は 4 - 価の基であることもできる。末端基の数はこれらの 3 - 価及び 4 - 価の連結基に対応してもっと多く、例えば 2 個及び 3 個の末端基であることができる。

【0043】

末端基 $R^1 \sim R^{30}$ は好ましくは水素あるいは場合により置換されていることができるアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキル又はヘテロアラルキル基により示され、 R^{26} が水素でないことを例外とする。アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキル又はヘテロアラルキル基は、- OR³¹、- SR³¹、- CO - OR³¹、- O - CO - R³¹、- SO₃ - R³¹、- SO₂ - R³¹、- CN、- N O₂、ハロゲン、ホスフェート基、ホスホネート基、t - アミン基、アミド基、イミド基、スルホンアミド基から選ばれる置換基により置換されていることができ、ここで R^{31} は独立して水素あるいはアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、複素環式、アリール、ヘテロアリール、アラルキル又はヘテロアラルキル基から選ばれる。 40

【0044】

適したアルキル基にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第 3 級ブチル、ペンチル、イソペンチル が含まれ；適したアルケニル基にはビニル、アリル、イソプロペニル、2 - ブテニル、3 - ブテニル が含まれ；適したシクロアルキル基にはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル が含まれ；適したアリール基にはフェニル、ナフチル、ニトロアリール、 50

トリル．．．．．が含まれ；適したアラルキル基にはベンジル、ジフェニルメチル、フェネチル、スチリル、トリチル．．．．．が含まれ；適した複素環式基にはピリジル、フリル、チオフィル、オキサジル．．．．．が含まれる。

【0045】

末端基 ($R^1 \sim R^{14}$) 及び/又は連結基 (L 及び $L^1 \sim L^{10}$) から選ばれる2個の基は、場合により他の環系と環付加していることができる環状構造の形成に必要な原子を示すことができる。

【0046】

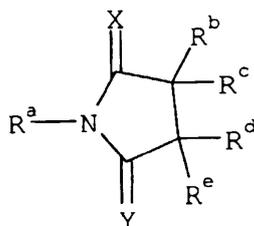
本発明に従う基Aの適した態様を下記に示す(各式中、X及びYは独立してO又はSから選ばれる)：

10

式1

【0047】

【化9】



20

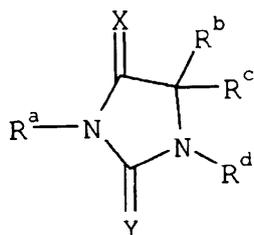
【0048】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n -$ と同じ意味を有し、且つ $CR^b R^c$ 及び $CR^d R^e$ が G^1 及び G^2 における $R^5 - [L^3]_t - C - [L^4]_u - R^6$ と同じ意味を有する式IIに対応し；

式2

【0049】

【化10】



30

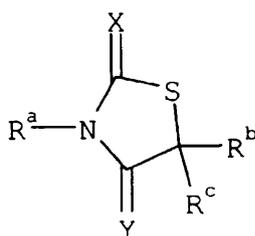
【0050】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n -$ と同じ意味を有し、且つ $CR^b R^c$ 及び NR^d が G^1 における $R^5 - [L^3]_t - C - [L^4]_u - R^6$ 及び G^2 における NR^4 と同じ意味を有する式IIに対応し；

式3

【0051】

【化11】



40

【0052】

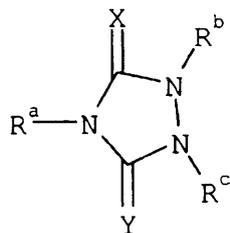
50

は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有し、且つ $CR^b R^c$ が G^2 における $R^5 - [L^3]_t - C - [L^4]_u - R^6$ と同じ意味を有する式 I I に対応し；

式 4

【0053】

【化12】



10

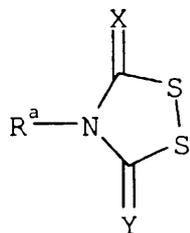
【0054】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有し、且つ NR^b 及び NR^c が G^1 及び G^2 における NR^4 と同じ意味を有する式 I I に対応し；

式 5

【0055】

【化13】



20

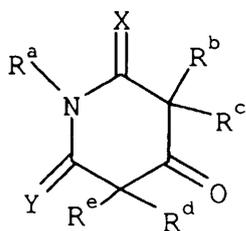
【0056】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有する式 I I に対応し；

式 6

【0057】

【化14】



30

【0058】

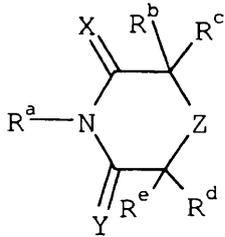
は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有し、且つ $CR^b R^c$ 及び $CR^d R^e$ が G^3 及び G^5 における $R^8 - [L^5]_v - C - [L^6]_w - R^9$ と同じ意味を有する式 I I I に対応し；

式 7

【0059】

40

【化15】



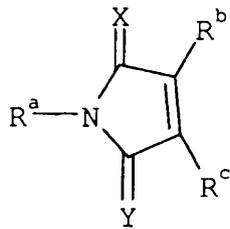
【0060】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n -$ と同じ意味を有し、 CR^bR^c 及び CR^dR^e が G^3 及び G^5 における $R^8 - [L^5]_v - C - [L^6]_w - R^9$ と同じ意味を有し、且つ Z が O 、 S 又は NR^f を示し、ここで R^f は R^7 と同じ意味を有する式 III に対応し；
式 8

10

【0061】

【化16】



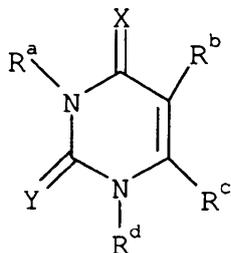
20

【0062】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n -$ と同じ意味を有し、且つ R^b 及び R^c が $[L^7]_z - R^{13}$ 及び $[L^8]_r - R^{14}$ と同じ意味を有する式 IV に対応し；
式 9

【0063】

【化17】



30

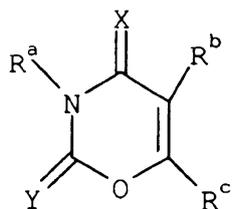
【0064】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n -$ と同じ意味を有し、且つ R^b 、 R^c 及び NR^d が $[L^7]_z - R^{13}$ 、 $[L^8]_r - R^{14}$ 及び NR^{10} と同じ意味を有する式 IV に対応し；
式 10

40

【0065】

【化18】



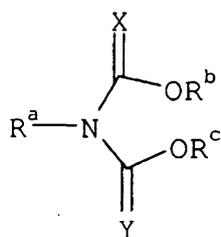
【0066】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有し、且つ R^b 及び R^c が $[L^7]_z - R^{13}$ 及び $[L^8]_r - R^{14}$ と同じ意味を有する式IVに対応し；

式11

【0067】

【化19】



20

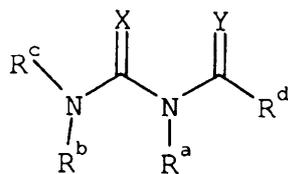
【0068】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有し、且つ R^b 及び R^c が $[L^{11}]_e - R^8$ 及び $[L^{12}]_f - R^9$ と同じ意味を有する式Vに対応し；

式12

【0069】

【化20】



30

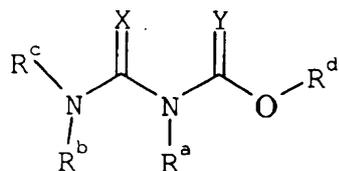
【0070】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有し、且つ R^d 及び $NR^b - R^c$ が $[L^{11}]_e - R^{18}$ 及び $NR^{15} - [L^{12}]_f - R^9$ と同じ意味を有する式Vに対応し；

式13

【0071】

【化21】



40

【0072】

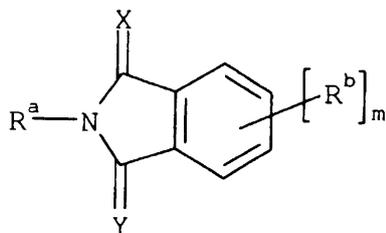
は、 R^a が $R^1 - [L]_n$ - と同じ意味を有し、且つ R^d 及び $NR^b - R^c$ が $[L^{11}]_e - R^{18}$ 及び $NR^{15} - [L^{12}]_f - R^9$ と同じ意味を有する式Vに対応し；

式14

【0073】

50

【化 2 2】



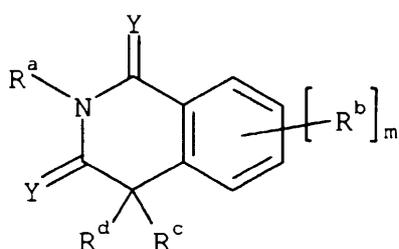
【0074】

は、 R^a が $R^{1-} - [L]_n -$ と同じ意味を有し、且つ各 R^b が R^{20} と同じ意味を有し、ここで m は 0、1、2、3 又は 4 である式 VI に対応し；

式 15

【0075】

【化 2 3】



10

20

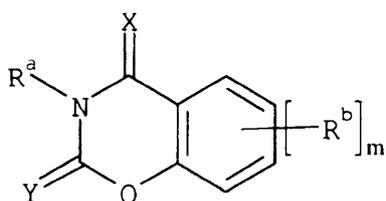
【0076】

は、 R^a が $R^{1-} - [L]_n -$ と同じ意味を有し、各 R^b が R^{23} と同じ意味を有し、ここで m は 0、1、2、3 又は 4 であり、且つ $C R^c R^d$ が $R^{29} - [L^{15}]_i - C - [L^{16}]_j - R^{30}$ と同じ意味を有する式 VII に対応し；

式 16

【0077】

【化 2 4】



30

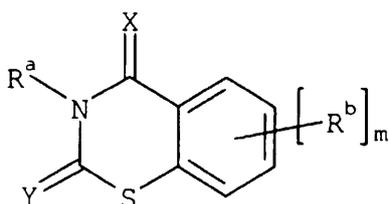
【0078】

は、 R^a が $R^{1-} - [L]_n -$ と同じ意味を有し、且つ各 R^b が R^{23} と同じ意味を有し、ここで m は 0、1、2、3 又は 4 である式 VIII に対応し；

式 17

【0079】

【化 2 5】



40

50

【0080】

は、 R^a が $R^1 - [L]_n -$ と同じ意味を有し、且つ各 R^b が $R^{2,3}$ と同じ意味を有し、ここで m は 0、1、2、3 又は 4 である式 VIII に対応し；
且つここで各式 1 ~ 17 において、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及び R^f から選ばれる基の 1 つはフェノール性モノマー単位を示す。

【0081】

本発明の他の好ましい態様に従うと、イミド又はチオイミド基の窒素原子は、好ましくは水素原子と異なる基により置換され、下記では「N-置換(チオ)イミド」あるいは「N-イミド」又は「N-チオイミド」基とも呼ばれる。

【0082】

本発明のポリマーはいくつかの経路により、例えば下記で「PSR」とも呼ばれるフェニル置換試薬とフェノール性モノマー単位のフェニル基との反応により得ることができる。フェノール性ポリマー又はフェノール性モノマーについて反応を行なうことができる。この反応したフェノール性モノマーを続いて、場合により他のモノマーと、重合又は重縮合させる。

10

【0083】

PSR は (チオ)イミド基及びフェノール性モノマー単位又はそのための前駆体のフェニル基と反応できる官能基を含んでなる反応性化合物である。フェニル基への置換反応はいくつかの反応の型により、例えばイミド基及びチオ-ハロゲニド官能基を含んでなる化合物、例えば下記で「PSR-S」化合物とも呼ばれる化合物の反応により行なうことができる。イミド基の他に、例えばチオール基とスルフリルクロリドとの反応により、反応してチオ-ハロゲニド基を生成できる前駆基を含んでなる化合物も、PSR-S 化合物に含まれる。チオ-ハロゲニド基中のハロゲン原子は、好ましくは Cl、Br 又は I、最も好ましくは Cl 又は Br である。

20

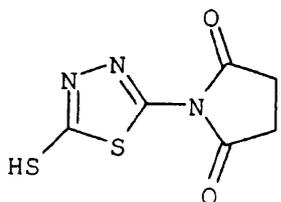
【0084】

PSR-S 化合物の例は：

【0085】

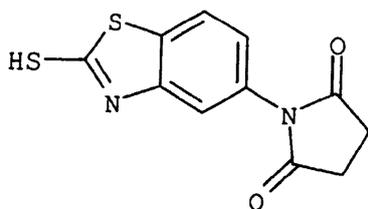
【化26】

PSR-S-01:



30

PSR-S-02:

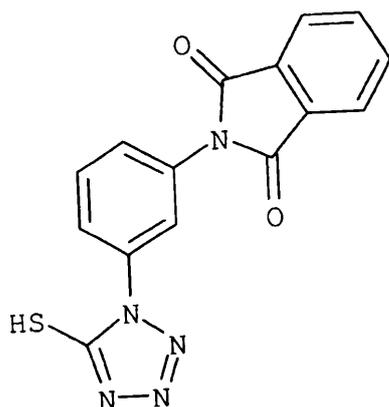


40

【0086】

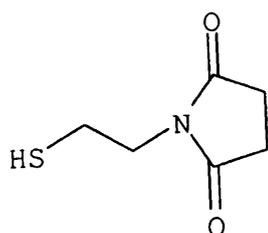
【化 27】

PRS-S-03:



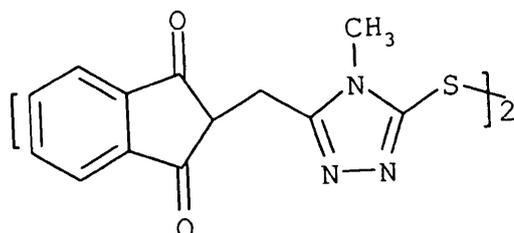
10

PRS-S-04:



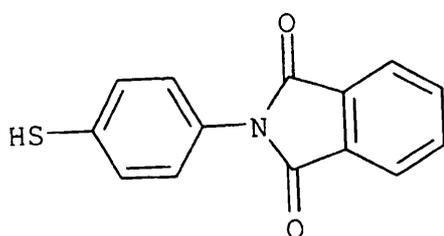
20

PRS-S-05:



30

PRS-S-06:



40

【0087】

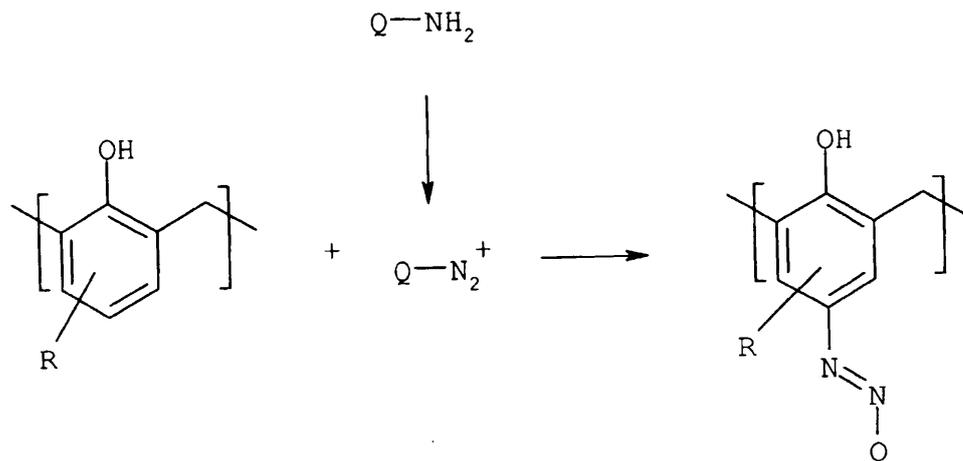
である。

【0088】

アルカリ性条件下におけるジアゾニウム塩の反応によってフェニル基の置換を行なうこともでき、この反応は芳香環構造上へのジアゾ - 基のカップリングを生じ、以下の一般的スキームに示されるように図式的に示される：

【0089】

【化 2 8】



10

【0090】

式中、 $Q-NH_2$ は、(チオ)イミド基を含んでなる芳香族アミンを示し、そしてRは水素原子又は置換基、例えばアルキル基である。この適用(application)の目的のためのジアゾニウム塩は、以下「PSR-N」と呼ばれる対応する芳香族アミンのジアゾ化、続くHCl、 H_2SO_4 又は H_3PO_4 のような酸の存在下における亜硝酸塩のようなジアゾ化試薬から誘導することができる。ジアゾニウム塩のほとんどは約0 ~ 約5 のような低温で比較的安定であり、且つそれらは水中又は水と有機溶媒、例えば酢酸又は1-メトキシ-2-プロパノールの混合物中で可溶性である。ジアゾニウム塩の溶液を、フェノール性モノマー又はポリマーの溶液とのさらなる反応に用いることができる。このアゾ-カップリング反応により、フェノール基の芳香環構造上で芳香族ジアゾ-基が置換される。このアゾ系カップリング(azoic coupling)は、そのようなカップリング反応のためのオルト-もしくはパラ-位の利用性に依存して、例えばどの位置でフェノール性モノマー化合物とホルムアルデヒドの重縮合反応が起こったかに依存して、ヒドロキシル基のオルト-もしくはパラ-位において起こり得る。

20

【0091】

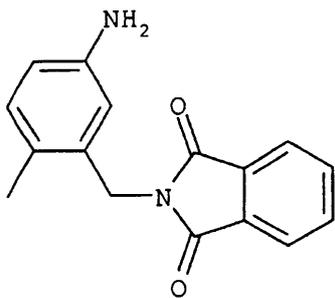
PSR-N化合物の例は：

30

【0092】

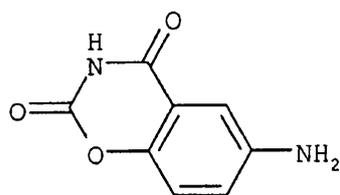
【化 2 9】

PSR-N-01:

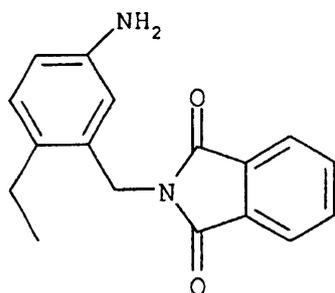


10

PSR-N-02:

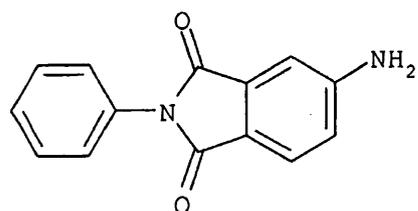


PSR-N-03:



20

PSR-N-04:

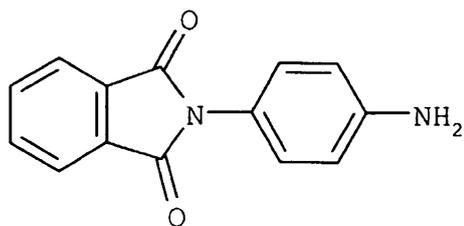


30

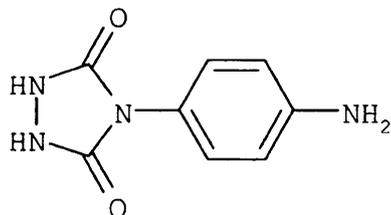
【 0 0 9 3 】

【化 3 0】

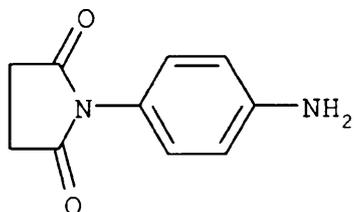
PSR-N-05:



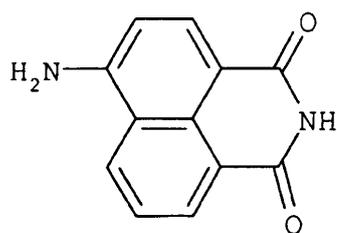
PSR-N-06:



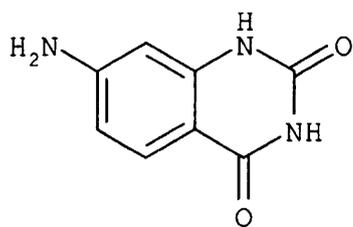
PSR-N-07:



PSR-N-08:



PSR-N-09:



10

20

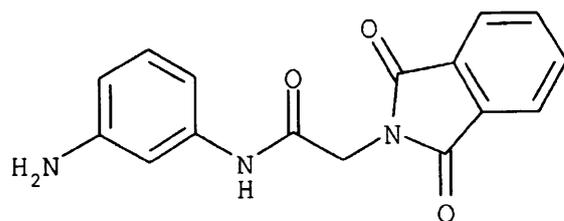
30

40

【 0 0 9 4】

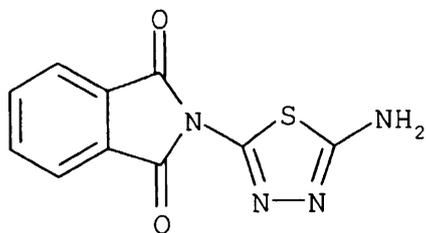
【化 3 1】

PSR-N-10:



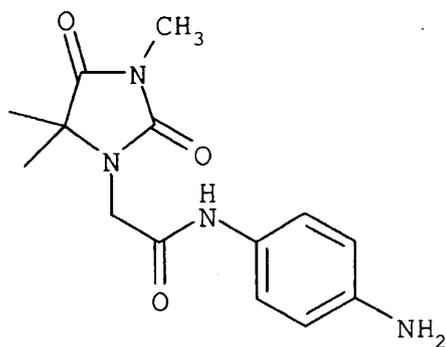
PSR-N-11:

10



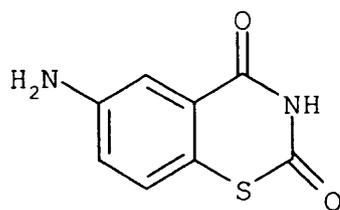
PSR-N-12:

20



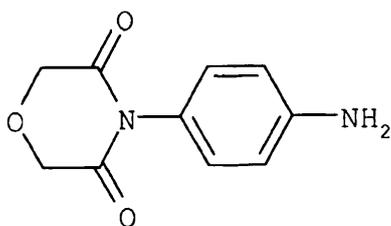
PSR-N-13:

30



PSR-N-14:

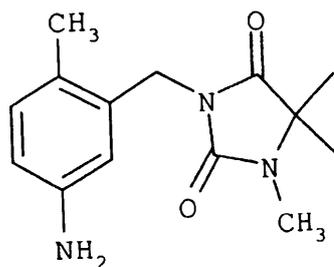
40



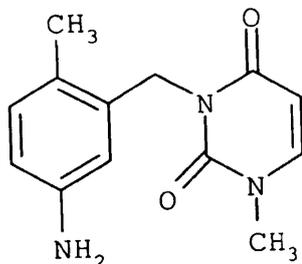
【 0 0 9 5 】

【化 3 2】

PSR-N-15:



PSR-N-16:



10

【0096】

20

である。

【0097】

フェノール性モノマー単位を含有するポリマーは、異なるモノマーのランダム、交互、ブロックもしくはグラフトコポリマーであることができ、例えばビニルフェノールのポリマーもしくはコポリマー、ノボラック樹脂又はレゾール樹脂から選ばれることができる。ノボラック樹脂が好ましい。

【0098】

ノボラック樹脂又はレゾール樹脂は、酸触媒の存在下における芳香族炭化水素、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*m*-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノール A、トリスフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、1-ナフトール及び2-ナフトールから選ばれる少なくとも1種のメンバーとアルデヒド類、例えばホルムアルデヒド、グリオキサール、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド及びフルフラールならびにケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンから選ばれる少なくとも1種のアルデヒド又はケトンとの重縮合により製造することができる。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりにそれぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを用いることができる。

30

【0099】

汎用キャリブレーション及びポリスチレン標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されるノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは500~150,000 g/mol、より好ましくは1,500~15,000 g/molである。

40

【0100】

ポリ(ビニルフェノール)樹脂は、1種もしくはそれより多いヒドロキシ-フェニル含有モノマー、例えばヒドロキシスチレン又はヒドロキシ-フェニル(メタ)アクリレートのパリマーであることもできる。そのようなヒドロキシスチレンの例は*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(*m*-ヒドロキシフェニル)プロピレン及び2-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロピレンである。そのようなヒドロキシスチレンは塩素、臭素、ヨウ素、フッ素又はC₁₋₄アルキル基のような置換基をその芳香環上に有することができる。そ

50

のようなヒドロキシ - フェニル (メタ) アクリレートの例は 2 - ヒドロキシ - フェニルメタクリレートである。

【0101】

ポリ (ビニルフェノール) 樹脂は通常、ラジカル開始剤又はカチオン性重合開始剤の存在下で 1 種もしくはそれより多いヒドロキシ - フェニル含有モノマーを重合させることにより製造することができる。1 種もしくはそれより多いこれらのヒドロキシ - フェニル含有モノマーを他のモノマー化合物、例えばアクリレートモノマー、メタクリレートモノマー、アクリルアミドモノマー、メタクリルアミドモノマー、ビニルモノマー、芳香族ビニルモノマー又はジエンモノマーと共重合させることによってポリ (ビニルフェノール) 樹脂を製造することもできる。

10

【0102】

汎用キャリブレーション及びポリスチレン標準を用いるゲル浸透クロマトグラフィーにより測定されるポリ (ビニルフェノール) 樹脂の重量平均分子量は、好ましくは 1,000 ~ 200,000 g / モル、より好ましくは 1,500 ~ 50,000 g / モルである。

【0103】

改変され得るフェノール性モノマー単位を含有するポリマーの例は以下である：

POL - 01 : ALNOVOL SPN452 は、CLARIANT GmbH から得られる Dowanol PM 中の 40 重量% のノボラック樹脂の溶液である。

【0104】

Dowanol PM は 1 - メトキシ - 2 - プロパノール (> 99.5%) 及び 2 - メトキシ - 1 - プロパノール (< 0.5%) から成る。

POL - 02 : ALNOVOL SPN400 は、CLARIANT GmbH から得られる Dowanol PMA 中の 44 重量% のノボラック樹脂の溶液である。

【0105】

Dowanol PMA は 2 - メトキシ - 1 - メチル - エチルアセテートから成る。

POL - 03 : ALNOVOL HPN100 は、CLARIANT GmbH から得られるノボラック樹脂である。

POL - 04 : DURITE PD443 は、BORDEN CHEM. INC から得られるノボラック樹脂である。

POL - 05 : DURITE SD423A は、BORDEN CHEM. INC から得られるノボラック樹脂である。

POL - 06 : DURITE SD126A は、BORDEN CHEM. INC から得られるノボラック樹脂である。

POL - 07 : BAKELITE 6866LB02 は、MAKELITE AG から得られるノボラック樹脂である。

POL - 08 : BAKELITE 6866LB03 は、MAKELITE AG から得られるノボラック樹脂である。

POL - 09 : KR 400 / 8 は、KOYO CHEMICALS INC から得られるノボラック樹脂である。

POL - 10 : HRJ 1085 は、SCHNECTADY INTERNATIONAL INC から得られるノボラック樹脂である。

POL - 11 : HRJ 2606 は、SCHNECTADY INTERNATIONAL INC から得られるフェノールノボラック樹脂である。

POL - 12 : LYNCUR CMM は、SIBER HEGNER から得られる 4 - ヒドロキシ - スチレンとメチルメタクリレートのコポリマーである。

【0106】

本発明のポリマーは、基 A を含んでなる 1 つより多くの型の試薬を用いて改変されることができ、この状況において、基 A を含んでなるそれぞれの型の試薬を異なる方法でポリマー中に導入することができ、例えばそれぞれの型の試薬を連続的に反応させることが

50

できるか、あるいは異なる型の試薬の混合物を一段階で反応させることができる。ポリマー中に導入されるそれぞれの型の基 A の好ましい量は 0.5 モル% ~ 80 モル%、より好ましくは 1 モル% ~ 50 モル%、最も好ましくは 2 モル% ~ 30 モル% である。

【0107】

本発明の他の側面に従うと、上記のポリマーは平版印刷版前駆体のコーティング中で用いられる。1つの態様に従うと、印刷版前駆体はポジティブ-作用性であり、すなわち露出及び現像の後、親油性層の露出領域は支持体から除去されて親水性の非-画像(非-印刷)領域を区画し、非露出層は支持体から除去されず、親油性画像(印刷)領域を区画する。他の態様に従うと、印刷版前駆体はネガティブ-作用性であり、すなわち画像領域は露出領域に対応する。

10

【0108】

他のポリマー、例えば非改変フェノール樹脂又は本発明に記載される改変と別の改変を有するフェノール樹脂もコーティング組成物に加えることができる。本発明のポリマーは、好ましくはコーティング全体の 5 重量% ~ 98 重量%、より好ましくは 10 重量% ~ 95 重量% の濃度範囲においてコーティングに加えられる。

【0109】

感熱性コーティングが 1 つより多い層から成る場合、本発明のポリマーはこれらの層の少なくとも 1 つの中に、例えば最上層中に存在する。ポリマーはコーティングの 1 つより多い層中に、例えば最上層と中間層中に存在することもできる。

【0110】

支持体は親水性表面を有するか、又は親水性層が設けられる。支持体はシート-様材料、例えば版であることができるか、あるいはそれは印刷機の印刷胴の回りで滑らせることができるスリーブのような円筒状の要素であることができる。好ましくは、支持体はアルミニウム又はステンレススチールのような金属支持体である。

20

【0111】

特に好ましい平版支持体は、電気化学的に研磨され、且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体である。

【0112】

アルミニウム平版支持体の研磨及び陽極酸化は周知である。本発明の材料において用いられる研磨されたアルミニウム支持体は、好ましくは電気化学的に研磨された支持体である。研磨のために用いられる酸は、例えば硝酸であることができる。研磨のために用いられる酸は好ましくは塩化水素を含んでなる。例えば塩化水素と酢酸の混合物を用いることもできる。

30

【0113】

研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体を後-処理してその表面の親水性を向上させることができる。例えばアルミニウム支持体を高められた温度、例えば 95 でケイ酸ナトリウム溶液を用いてその表面を処理することにより、ケイ酸塩化することができる。あるいはまた、リン酸塩処理を施すことができ、それは酸化アルミニウム表面をリン酸塩溶液で処理することを含み、リン酸塩溶液はさらに無機フッ化物を含有していることができる。さらに酸化アルミニウム表面を有機酸及び/又はその塩、例えばカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、スルホン酸又はホスホン酸あるいはそれらの塩、例えばコハク酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、硫酸塩及びスルホン酸塩で濯ぐことができる。クエン酸又はクエン酸塩溶液が好ましい。この処理は室温で行うことができるか、又は約 30 ~ 50 のわずかに高められた温度で行うことができる。さらに別の後-処理は酸化アルミニウム表面を重炭酸塩溶液で濯ぐことを含む。さらに、酸化アルミニウム表面をポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールのリン酸エステル、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステル及びスルホン化脂肪族アルデヒドとの反応により生成するポリビニルアルコールのアセタールを用いて処理することができる。これらの後-処理の 1 つ又はそれより多くを単独で、又は組み合わせて行うことができることはさらに明らかである。これらの処理のもっ

40

50

と詳細な記載は英国特許出願公開第1084070号明細書、独国特許出願公開4423140号明細書、独国特許出願公開4417907号明細書、欧州特許出願公開第659909号明細書、欧州特許出願公開第537633号明細書、独国特許出願公開第4001466号明細書、欧州特許出願公開第292801号明細書、欧州特許出願公開第291760号明細書及び米国特許第4458005号明細書に示されている。

【0114】

他の態様に従うと、支持体は下記で「ベース層」と呼ばれる親水性層が設けられた柔軟性支持体であることもできる。柔軟性支持体は例えば紙、プラスチックフィルム、薄いアルミニウム又はそれらの積層物である。プラスチックフィルムの好ましい例はポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどである。プラスチックフィルム支持体は不透明又は透明であることができる。

10

【0115】

ベース層は好ましくはホルムアルデヒド、グリオキサール、ポリイソシアナート又は加水分解されたテトラ-アルキルオルトシリケートのような硬膜剤を用いて架橋された親水性結合剤から得られる架橋された親水性層である。後者が特に好ましい。親水性ベース層の厚さは0.2~25 μm の範囲内で変わることができ、好ましくは1~10 μm である。

【0116】

ベース層で用いるための親水性結合剤は例えば親水性(コ)ポリマー、例えばビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマーあるいは無水マレイン酸/ビニルメチルエーテルコポリマーである。用いられる(コ)ポリマー又は(コ)ポリマー混合物の親水度は、好ましくは少なくとも60重量パーセント、好ましくは80重量パーセントの程度まで加水分解されたポリ酢酸ビニルの親水度と同じか又はそれより高い。

20

【0117】

硬膜剤、特にテトラアルキルオルトシリケートの量は、好ましくは親水性結合剤の重量部当たり少なくとも0.2重量部、より好ましくは0.5~5重量部、最も好ましくは1重量部~3重量部である。

30

【0118】

親水性ベース層は、層の機械的強度及び多孔度を向上させる物質も含有することができる。この目的のためにコロイドシリカを用いることができる。用いられるコロイドシリカは例えば最高で40nm、例えば20nmの平均粒度を有するコロイドシリカのいずれの商業的に入手可能な水分散液の形態にあることもできる。さらにコロイドシリカより大きな寸法の不活性粒子、例えばJ. Colloid and Interface Sci., Vol. 26, 1968, pages 62 to 69に記載されている通りStoeberに従って調製されるシリカあるいはアルミナ粒子あるいは二酸化チタン又は他の重金属酸化物の粒子である少なくとも100nmの平均直径を有する粒子を加えることができる。これらの粒子の導入により、親水性ベース層の表面に微視的丘と谷から成る均一な粗いきめが与えられ、それは背景領域における水のための保存場所として働く。

40

【0119】

本発明に従って用いるために適した親水性ベース層の特定の例は、欧州特許出願公開第601240号明細書、英国特許第1419512号明細書、仏国特許発明第2300354号明細書、米国特許第3971660号明細書及び米国特許第4284705号明細書に開示されている。

【0120】

支持層とも呼ばれる接着促進層が設けられたフィルム支持体を用いるのが特に好ましい。本発明に従う使用に特に適した接着促進層は、欧州特許出願公開第619524号明細書、欧州特許出願公開第620502号明細書及び欧州特許出願公開第619525号明

50

細書に開示されているように、親水性結合剤及びコロイドシリカを含んでなる。好ましくは、接着促進層中のシリカの量は $200 \text{ mg/m}^2 \sim 750 \text{ mg/m}^2$ である。さらに、シリカ対親水性結合剤の比率は、好ましくは1より大きく、且つコロイドシリカの表面積は、好ましくは少なくとも $300 \text{ m}^2/\text{グラム}$ 、より好ましくは少なくとも $500 \text{ m}^2/\text{グラム}$ である。

【0121】

支持体上に設けられるコーティングは感熱性であり、好ましくは通常の作業照明条件（昼光、蛍光灯）中で数時間扱うことができる。コーティングは好ましくは $200 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ の波長領域内に吸収極大を有するUV-感受性化合物、例えばジアゾ化合物、フォトアシッド（photoacids）、光開始剤、キノンジアジド又は増感剤を含有しない。好ましくは、コーティングは $400 \sim 600 \text{ nm}$ の青及び緑可視光波長領域内に吸収極大を有する化合物も含有しない。

10

【0122】

コーティングは1つ又はそれより多い別の層を含んでなることができる。下記で議論される層の他に、コーティングは例えば支持体へのコーティングの接着を促進する「下塗り」層、汚染又は機械的損傷に対してコーティングを保護するカバー層及び/又は赤外光吸収化合物を含む光から熱への変換層をさらに含んでなることができる。

【0123】

適したネガティブ-作用性アルカリ現像性印刷版は、フェノール樹脂及び加熱もしくはIR照射されると酸を与える潜在的Broensted酸を含んでなる。これらの酸は露出-後加熱段階におけるコーティングの架橋及びかくして露出領域の硬膜を触媒する。従って、非-露出領域を現像液により洗い流し、下の親水性基質を現すことができる。そのようなネガティブ-作用性印刷版前駆体のもっと詳細な記述に関し、我々は米国特許第6,255,042号明細書及び米国特許第6,063,544号明細書ならびにこれらの文書において引用されている参照文献を挙げる。そのようなネガティブ-作用性平版印刷版前駆体において、本発明のポリマーはコーティング組成物に加えられ、フェノール樹脂の少なくとも一部と置き換えられる。

20

【0124】

ポジティブ-作用性平版印刷版前駆体において、コーティングは熱-誘導可溶化が可能であり、すなわちコーティングは非-露出状態において現像液に抵抗性であり且つインキ-受容性であり、熱又は赤外光に露出されると、支持体の親水性表面がそれにより現れる程度まで現像液中で可溶性となる。

30

【0125】

本発明のポリマーの他に、コーティングは水性アルカリ性現像液中で可溶性の追加のポリマー性結合剤を含有することができる。好ましいポリマーはフェノール樹脂、例えばノボラック、レゾール、ポリビニルフェノール及びカルボキシ-置換ポリマーである。そのようなポリマーの典型的な例は独国特許出願公開第4007428号明細書、独国特許出願公開第4027301号明細書及び独国特許出願公開第4445820号明細書に記載されている。

【0126】

好ましいポジティブ-作用性平版印刷版前駆体において、コーティングは1種もしくはそれより多い溶解抑制剤も含有する。溶解抑制剤は、コーティングの非-露出領域において水性アルカリ性現像液中における疎水性ポリマーの溶解速度を低下させる化合物であり、且つここでこの溶解速度の低下は露出の間に発生する熱により破壊され、コーティングは露出領域において現像液中に容易に溶解する。溶解抑制剤は露出及び非-露出領域の間で溶解速度における実質的寛容度を示す。好ましくは（by preference）、コーティングのインキ-受容能が影響される程度まで非-露出領域が現像液により攻撃される前に、露出されたコーティング領域が現像液中に完全に溶解してしまう場合、溶解抑制剤は優れた溶解速度寛容度を有する。単数種もしくは複数種の溶解抑制剤を、上記で議論された疎水性ポリマーを含んでなる層に加えることができる。

40

50

【0127】

現像液中における非 - 露出コーティングの溶解速度は、好ましくは疎水性ポリマーと抑制剤の間の相互作用により、例えばこれらの化合物の間の水素結合により低下する。適した溶解抑制剤は、好ましくは少なくとも1個の芳香族基及び水素結合部位、例えばカルボニル基、スルホニル基又は窒素原子を含んでなる有機化合物であり、窒素原子は第4級化されていることができ、且つ複素環式環の一部であり得るか又は該有機化合物のアミノ置換基の一部であり得る。この型の適した溶解抑制剤は、例えば欧州特許出願公開第825927及び823327号明細書に開示されている。

【0128】

水 - 反発性ポリマーは、別の型の適した溶解抑制剤に相当する。そのようなポリマーは、水性現像液をコーティングから追い払うことにより、コーティングの現像液抵抗性を向上させると思われる。水 - 反発性ポリマーは、疎水性ポリマーを含んでなる層に加えられることができ、及び/又は疎水性ポリマーを有する層の上に設けられる別の層中に存在することができる。後者の態様の場合、水 - 反発性ポリマーは、コーティングを現像液から遮断する障壁層を形成し、例えば欧州特許出願公開第864420号明細書、欧州特許出願公開第950517号明細書及び国際公開第99/21725号パンフレットに記載されている通り、熱又は赤外光への露出により現像液中における障壁層の溶解性又は現像液による障壁層の浸透性を向上させることができる。水 - 反発性ポリマーの好ましい例は、シロキサン及び/又はペルフルオロアルキル単位を含んでなるポリマーである。1つの態様において、コーティングはそのような水 - 反発性ポリマーを0.5 ~ 25 mg/m²、好ましくは0.5 ~ 15 mg/m²、そして最も好ましくは0.5 ~ 10 mg/m²の量で含有する。水 - 反発性ポリマーがインキ - 反発性でもある場合、例えばポリシロキサンの場合、25 mg/m²より多い量は非 - 露出領域の劣ったインキ - 受容性を生じ得る。他方、0.5 mg/m²より少ない量は不満足な現像抵抗性に導き得る。ポリシロキサンは線状、環状又は錯体架橋ポリマーもしくはコポリマーであることができる。ポリシロキサン化合物という用語は、1個より多いシロキサン基 - Si(R, R') - O - を含有し、式中、R及びR'は場合により置換されていることができるアルキル又はアリアル基であるいずれの化合物をも含む。好ましいシロキサンはフェニルアルキルシロキサン及びジアルキルシロキサンである。(コ)ポリマー中のシロキサン基の数は少なくとも2、好ましくは少なくとも10、より好ましくは少なくとも20である。それは100未満、好ましくは60未満であることができる。別の態様において、水 - 反発性ポリマーはポリ(アルキレンオキシド)ブロックとシロキサン及び/又はペルフルオロアルキル単位を含んでなるポリマーのブロックのブロック - コポリマー又はグラフト - コポリマーである。適したコポリマーは約15 ~ 25個のシロキサン単位及び50 ~ 70個のアルキレンオキシド基を含んでなる。好ましい例にはフェニルメチルシロキサン及び/又はジメチルシロキサンならびにエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドを含んでなるコポリマー、例えばすべてTego Chemie, Essen, Germanyから商業的に入手可能なTego Glide 410、Tego Wet 265、Tego Protect 5001又はSilikophen P50/Xが含まれる。そのようなコポリマーは界面活性剤として作用し、それはコーティングされるとその二官能基性構造の故に自分自身を自動的にコーティングと空気との界面に置き、それにより、単一のコーティング溶液からコーティング全体が適用されても、別の最上層を形成する。同時に、そのような界面活性剤はコーティングの質を向上させる展延剤として作用する。あるいはまた、水 - 反発性ポリマーを、疎水性ポリマーを含んでなる層の上にコーティングされる第2の溶液中において適用することができる。その態様の場合、コーティングの最上に非常に濃度の高い水 - 反発性相が得られるように、第1の層中に存在する成分を溶解できない溶媒を第2のコーティング溶液中で用いるのが有利であり得る。

【0129】

好ましくは、1種もしくはそれより多い現像促進剤、すなわち現像液中における非 - 露出コーティングの溶解速度を向上させることができる故に、溶解促進剤として働く化合物

もコーティング中に含まれる。溶解抑制剤と促進剤の同時の適用は、コーティングの溶解挙動の正確な微調整を可能にする。適した溶解促進剤は環状酸無水物、フェノール類又は有機酸である。環状酸無水物の例には、米国特許第4,115,128号明細書に記載されているような無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、無水マレイン酸、クロロマレイン酸無水物、アルファ-フェニルマレイン酸無水物、無水コハク酸及びピロメリト酸無水物が含まれる。フェノール類の例にはビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシ-ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシ-トリフェニルメタン及び4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニル-メタンなどが含まれる。有機酸の例には、例えば特公昭60-88,942号及び平2-96,755号公報に記載されているようなスルホン酸、スルフィン酸、アルキル硫酸、ホスホン酸、ホスフェート類及びカルボン酸が含まれる。これらの有機酸の特定の例にはp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸及びアスコルビン酸が含まれる。コーティング中に含有される環状酸無水物、フェノール又は有機酸の量は、好ましくは全体としてのコーティングに対して0.05~20重量%の範囲内である。

10

20

【0130】

通常感光性印刷版前駆体中で本発明のポリマーを用いることができ、ここで通常のフェノール性ポリマーの少なくとも一部が少なくとも1種の本発明のポリマーにより置き換えられる。

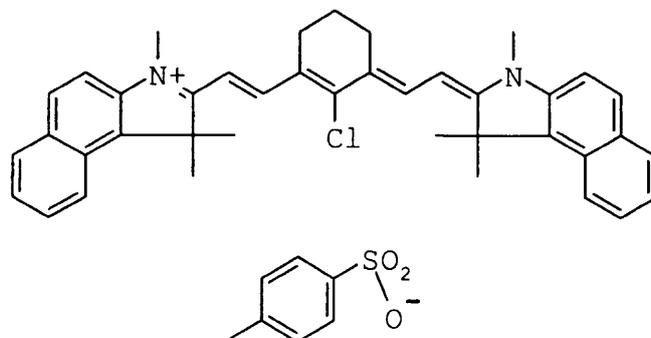
【0131】

より好ましい態様に従うと、本発明の材料は画像通りに赤外光に露出され、それは赤外光吸収剤により熱に変換され、赤外光吸収剤は赤外波長領域内に吸収極大を有する染料又は顔料であることができる。コーティング中の増感染料もしくは顔料の濃度は、全体としてのコーティングに対して典型的には0.25~10.0重量%、より好ましくは0.5~7.5重量%である。好ましいIR-吸収化合物は、シアニンもしくはメロシアニン染料のような染料又はカーボンブラックのような顔料である。適した化合物は以下の赤外染料である：

30

【0132】

【化33】



IR-1

40

【0133】

コーティングはさらに、画像通りに露出され、続いて現像されると認知され得る画像が得られるように、可視光を吸収する有機染料を含有することができる。そのような染料は多くの場合、コントラスト染料又は指示薬染料(indicator dye)と呼ばれる。好ましくは、染料は青色及び600nm~750nmの波長領域内の吸収極大を有す

50

国特許第 5, 174, 205 号明細書及び米国特許第 5, 163, 368 号明細書に記載されている。

【0139】

現像段階に、コーティングの非 - 画像領域を水性アルカリ性現像液中に浸漬することにより除去することができ、それを例えば回転ブラシによる機械的こすりと組み合わせることができる。現像液は、好ましくは 10 より高い、より好ましくは 12 より高い pH を有する。現像段階に濯ぎ段階、ゴム引き段階、乾燥段階及び / 又は後 - ベーキング段階が続くことができる。

【0140】

かくして得られる印刷版を通常のいわゆる湿式オフセット印刷のために用いることができ、その印刷ではインキ及び水性湿し液が版に供給される。他の適した印刷法は湿し液なしでいわゆる単 - 流体インキを用いる。単 - 流体インキは、疎水性もしくは親油性相とも呼ばれるインキ相ならびに通常の湿式オフセット印刷において用いられる水性湿し液にとって代わる極性相から成る。単 - 流体インキの適した例は、米国特許第 4, 045, 232 号明細書；米国特許第 4, 981, 517 号明細書及び米国特許第 6, 140, 392 号明細書に記載されている。最も好ましい態様の場合、国際公開第 00 / 32705 号パンフレットに記載されているように、単 - 流体インキはインキ相及びポリオール相を含んでなる。

10

【実施例】

【0141】

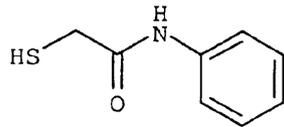
改変ポリマーの製造において用いられる試薬のリスト：

20

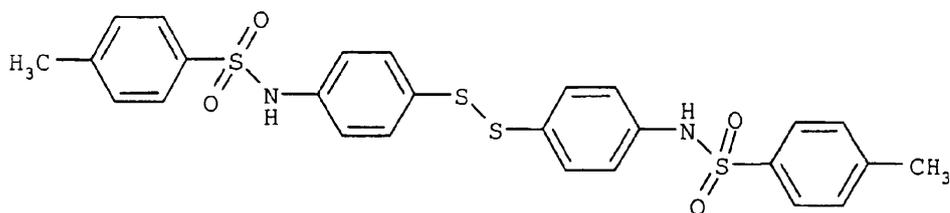
【0142】

【化 35】

CPSR-01:

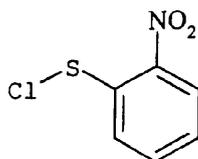


CPSR-02:



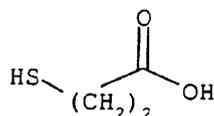
30

CPSR-03:



40

CPSR-04:



【0143】

50

スルホラン： テトラヒドロチオフェン 1, 1 - ジオキシド

ポリマーMP - 10の製造：

- 改変溶液：

室温で攪拌されている10.8gのPSR - S - 01及び100mlの CH_2Cl_2 の混合物に4.1mlの SO_2Cl_2 を加え、混合物を30分間40とし、その後混合物を室温に冷却した。

- フェノール性ポリマー溶液：

水/メタノールの混合物(体積比10:1)中における61.25gのPOL - 01溶液(Dowanol PM中の40重量%)の沈殿及び続く40における乾燥により得られる24.5gの固体ポリマーを、40において100mlの CH_2Cl_2 及び50mlのスルホランの混合物に加えた。ポリマーが溶解した後、混合物を室温に冷却した。

10

【0144】

次いで上記で調製された改変溶液をフェノール性ポリマー溶液に、絶えず攪拌しながら45分間かけて加えた。添加の後、反応混合物を還流条件下でさらに60分間攪拌した。次いで反応混合物を室温に冷却し、750mlのアセトンを加えた。次いで油が得られるまで、反応混合物を蒸発により濃縮した。この油を次いで2リットルの氷-水に、絶えず攪拌しながら30分間かけて加えた。ポリマーが水性媒体から沈殿し、それを濾過により単離した。水を用いて洗浄し、続いて45で乾燥することにより、所望の生成物が最後に得られた。

ポリマーMP - 11の製造：

20

ポリマーMP - 10の製造で示された生成物及び量の代わりに、改変溶液の調製において2.3gのPSR - S - 02、10mlの CH_2Cl_2 及び0.72mlの SO_2Cl_2 ならびにフェノール性ポリマー溶液の調製において10.65gのPOL - 01溶液の沈殿により得られる4.26gの固体ポリマー及び10mlの CH_2Cl_2 と4mlのスルホランの混合物を用いる以外は、ポリマーMP - 10の方法と同じ方法で、ポリマーMP - 11の製造を行なった。

ポリマーMP - 12の製造：

ポリマーMP - 10の製造で示された生成物及び量の代わりに、改変溶液の調製において12.5gのCPSR - 01、150mlの CH_2Cl_2 及び6.2mlの SO_2Cl_2 ならびにフェノール性ポリマー溶液の調製において36.8gの固体ポリマー及び100mlの CH_2Cl_2 と100mlのスルホランの混合物を用いる以外は、ポリマーMP - 10の方法と同じ方法で、ポリマーMP - 12の製造を行なった。

30

ポリマーMP - 13の製造：

ポリマーMP - 10の製造で示された生成物及び量の代わりに、改変溶液の調製において14gのCPSR - 02、100mlの CH_2Cl_2 及び2.1mlの SO_2Cl_2 ならびにフェノール性ポリマー溶液の調製において24.5gの固体ポリマー及び50mlの CH_2Cl_2 、100mlのスルホラン及び6.8mlのテトラメチルグアニジンの混合物を用いる以外は、ポリマーMP - 10の方法と同じ方法で、ポリマーMP - 13の製造を行なった。

ポリマーMP - 14の製造：

40

ポリマーMP - 10の製造で示された生成物及び量の代わりに、改変溶液の調製において14.2gのCPSR - 03及び100mlの CH_2Cl_2 を用い、 SO_2Cl_2 を加えず、且つフェノール性ポリマー溶液の調製において36.8gの固体ポリマー及び100mlの CH_2Cl_2 と50mlのスルホランの混合物を用いる以外は、ポリマーMP - 10の方法と同じ方法で、ポリマーMP - 14の製造を行なった。

ポリマーMP - 15の製造：

ポリマーMP - 10の製造で示された生成物及び量の代わりに、改変溶液の調製において7.95gのCPSR - 04、150mlの CH_2Cl_2 及び6.2mlの SO_2Cl_2 ならびにフェノール性ポリマー溶液の調製において36.8gの固体ポリマー及び75mlの CH_2Cl_2 と75mlのスルホランの混合物を用いる以外は、ポリマーMP - 1

50

0の方法と同じ方法で、ポリマーMP-15の製造を行なった。

ポリマーMP-16の製造：

- ジアゾニウム溶液：

8gのPSR-N-02、180mlの1-メトキシ-2-プロパノール及び60mlの水の混合物を攪拌し、且つ5に冷却した。次いで19mlの濃HClを加え、混合物を0に冷却した。次いで20mlの水中の3.4gのNaNO₂の溶液を滴下し、その後攪拌を0でさらに10分間続けた。

- フェノール性ポリマー溶液：

137.7gのPOL-01溶液(40重量%)、46gのNaOAc・3H₂O及び450mlの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌し、且つ0に冷却した。

【0145】

上記で調製されたジアゾニウム溶液をフェノール性ポリマー溶液に30分間かけて滴下し、その後攪拌を0で30分間及び室温で2時間続けた。得られる混合物を次いで絶えず攪拌しながら1.5リットルの氷-水に30分間かけて加えた。ポリマーが水性媒体から沈殿し、それを濾過により単離した。水を用いて洗浄し、続いて45で乾燥することにより、所望の生成物が最後に得られた。

ポリマーMP-17の製造：

- ジアゾニウム溶液：

20gのPSR-N-02、300mlの1-メトキシ-2-プロパノール及び200mlの水の混合物を攪拌し、且つ5に冷却した。次いで47mlの濃HClを加え、混合物を0に冷却した。次いで50mlの水中の8.54gのNaNO₂の溶液を滴下し、その後攪拌を0でさらに10分間続けた。

- フェノール性ポリマー溶液：

137.7gのPOL-01溶液(40重量%)、115gのNaOAc・3H₂O及び200mlの1-メトキシ-2-プロパノールの混合物を攪拌し、且つ0に冷却した。

【0146】

上記で調製されたジアゾニウム溶液をフェノール性ポリマー溶液に60分間かけて滴下し、その後攪拌を0で30分間及び室温で2時間続けた。得られる混合物を次いで絶えず攪拌しながら1.5リットルの氷-水に30分間かけて加えた。ポリマーが水性媒体から沈殿し、それを濾過により単離した。水を用いて洗浄し、続いて45で乾燥することにより、所望の生成物が最後に得られた。

ポリマーMP-18の製造：

PSR-S-02の代わりに150mlの1-メトキシ-2-プロパノール及び60mlの水の中に溶解された10.7gのPSR-N-04の混合物を用いる以外は、ポリマーMP-16の方法と同じ方法でポリマーMP-18の製造を行なった。

ポリマーMP-19の製造：

PSR-S-02の代わりに300mlの1-メトキシ-2-プロパノール及び200mlの水の中に溶解された26.8gのPSR-N-04の混合物を用いる以外は、ポリマーMP-17の方法と同じ方法でポリマーMP-19の製造を行なった。

試験1：

コーティングの調製：

以下の成分を混合することにより、コーティング溶液を調製した：

- 86.55gのDowanol PM

- 464.64gのメチルエチルケトン

- 101.28gの、Dowanol PM中の2重量%の濃度における赤外染料IR-1の溶液

- 144.70gの、Dowanol PM中の1重量%の濃度におけるコントラスト染料CD-1の溶液

- 159.14gの、Dowanol PM中の1重量%の濃度におけるTego G

10

20

30

40

50

l i d e 4 1 0 の溶液

- 1 5 9 . 1 4 g の、D o w a n o l P M 中の 4 0 重量 % の濃度における表 2 及び 3 に挙げられるフェノール性ポリマーの溶液

- 3 . 1 8 g の 3 , 4 , 5 - トリメトキシケイ皮酸。

【 0 1 4 7 】

電気化学的に研磨され、且つ陽極酸化されたアルミニウム基質上に、2 0 μ m の湿潤厚さでコーティング溶液をコーティングした。コーティングを 1 3 0 ° C で 1 分間乾燥した。

【 0 1 4 8 】

化学的抵抗性の測定のために、3 つの異なる溶液を選択した：

- 試験溶液 1 : 水中の 5 0 重量 % の濃度におけるイソプロパノールの溶液、

- 試験溶液 2 : A N C H O R から商業的に入手可能な A N C H O R A Q U A A Y D E 、

- 試験溶液 3 : A N C H O R から商業的に入手可能な E M E R A L D P R E M I U M M X E H 。

【 0 1 4 9 】

試験溶液の 4 0 μ l の滴をコーティングの異なる点上に接触させることにより、化学的抵抗性を調べた。3 分後、綿パッドを用いて滴をコーティングから除去した。試験溶液によるコーティング上における攻撃を、視覚検査により以下の通りに等級化した：

- 0 : 攻撃なし、

- 1 : コーティングの表面の光沢の変化、

- 2 : コーティングの小さい攻撃（厚さが減少する）、

- 3 : コーティングの重度の攻撃

- 4 : 完全に溶解したコーティング。

【 0 1 5 0 】

等級が高い程、コーティングの化学的抵抗性が低い。コーティングへの試験溶液に関する結果を表 2 及び 3 にまとめる。表は、置換反応で用いられたフェノール性ポリマーの型、置換試薬の型及び置換度（モル % における）ならびに製造されたポリマーの M P - 番号についての情報も含有する。

【 0 1 5 1 】

10

20

【表 1】

表 2:

実施例番号	フェノール性 ポリマーの 型	試薬の型	改変度 (モル%)	製造された ポリマー MP-番号	試験 1 試験溶液 1	試験 1 試験溶液 3
比較 実施例 1	POL-01	-	-	-	4	4
実施例 5	POL-01	PSR-S-01	25	MP-10	2	2
実施例 6	POL-01	PSR-S-02	25	MP-11	2	1
比較 実施例 9	POL-01	CPSR-01	25	MP-12	4	3
比較 実施例 10	POL-01	CPSR-02	25	MP-13	4	3
比較 実施例 11	POL-01	CPSR-03	25	MP-14	4	3
比較 実施例 12	POL-01	CPSR-04	25	MP-15	4	3

10

20

【0152】

表 2 は、非改変ポリマーと比較して、及びイミド基を含有しない改変試薬を用いて同程度に改変されたポリマーと比較して、本発明に従って改変されたポリマーがコーティングの化学的抵抗性の有意な向上を生ぜしめたことを示す。

【0153】

【表 2】

30

表 3:

実施例番号	フェノール性 ポリマーの 型	試薬の型	改変度 (モル%)	製造された ポリマー MP-番号	試験 1 試験溶液 1	試験 1 試験溶液 2
比較 実施例 1	POL-01	-	-	-	4	4
実施例 7	POL-01	PSR-N-02	10	MP-16	2	2
実施例 8	POL-01	PSR-N-02	25	MP-17	1	1
実施例 9	POL-01	PSR-N-04	10	MP-18	1	1
実施例 10	POL-01	PSR-N-04	25	MP-19	0	0

40

【0154】

表 3 は、本発明に従うポリマーがコーティングの化学的抵抗性の有意な向上を生ぜしめ

50

たことを示す。

試験 2 :

コーティングの調製 :

以下の成分を混合することにより、コーティング溶液を調製した :

- 313.45 g の Dowanol PM
- 482.40 g のメチルエチルケトン
- 50.64 g の、Dowanol PM 中の 2 重量% の濃度における赤外染料 IR - 1 の溶液
- 72.35 g の、Dowanol PM 中の 1 重量% の濃度におけるコントラスト染料 CD - 1 の溶液
- 79.57 g の、Dowanol PM 中の 40 重量% の濃度における表 4 に挙げられるフェノール性ポリマーの溶液
- 1.59 g の 3, 4, 5 - トリメトキシケイ皮酸。

10

【0155】

電気化学的に研磨され、且つ陽極酸化されたアルミニウム基質の表面の半分に、上記で調製された溶液を 10 μm の湿潤厚さでコーティングした。試料を 130 で 1 分間乾燥し、アルミニウムのコーティングされない部分を保護するために、AGFA から商業的に入手可能な OZASOL RC515 を用いてゴム引きした。

印刷 :

インキとして BASF から商業的に入手可能な「K + E 800 Skinnex Black」及び湿し液として ANCHOR から商業的に入手可能な「Emerald Premium M X E H」を用いる「AB Dick 360」印刷機上に版を搭載した。印刷領域上の磨耗の有意な徴候なく印刷され得るプリントの最大数に基づいて、ランレングスを決定した。100000 枚のコピーでランレングス試験を停止した。ランレングスを表 4 にまとめる。表は、置換反応で用いられたフェノール性ポリマーの型、置換試薬の型及び置換度 (モル% における) ならびに製造されたポリマーの MP - 番号についての情報も含有する。

20

【0156】

【表 3】

30

表 4 :

実施例番号	フェノール性 ポリマーの 型	試薬の型	置換度 (モル%)	製造された ポリマー MP - 番号	試験 2 印刷 ランレングス
比較 実施例 13	POL-01	-	-	-	25 000
実施例 16	POL-01	PSR-N-04	10	MP-18	43 000
実施例 17	POL-01	PSR-N-04	25	MP-19	100 000

40

【0157】

表 4 は、非改変ポリマーと比較して、本発明に従って改変されたポリマーがコーティングの印刷ランレングスの有意な向上を生ぜしめたことを示す。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/50657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G8/28 C08L61/14 G03F7/105		
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) IPC 7 C08G C08L G03F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 001 (C-259), 5 January 1985 (1985-01-05) & JP 59 157109 A (HITACHI SEISAKUSHO KK), 6 September 1984 (1984-09-06) abstract	1,2
A	WO 01 34679 A (ITATANI HIROSHI ;PI R & D CO LTD (JP); MATSUMOTO SHUNICHI (JP)) 17 May 2001 (2001-05-17) & EP 1 262 509 A (PI R & D CO., LTD) 4 December 2002 (2002-12-04) figures 1,2	1,2
A	EP 0 982 123 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 1 March 2000 (2000-03-01) cited in the application claim 1	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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
E earlier document but published on or after the international filing date		*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
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)		*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 7 January 2004	Date of mailing of the international search report 15/01/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Paalman, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/50657

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59157109	A	06-09-1984	NONE	
WO 0134679	A	17-05-2001	EP 1262509 A1 WO 0134679 A1	04-12-2002 17-05-2001
EP 0982123	A	01-03-2000	JP 2000062338 A JP 2000075485 A EP 1354701 A1 EP 0982123 A2 US 6391519 B1	29-02-2000 14-03-2000 22-10-2003 01-03-2000 21-05-2002

フロントページの続き

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

(72) 発明者 グローネンダール, ベルト
ベルギー・ビー 2 6 4 0 モルトセル・セプテストラート 2 7 ・コーポレートアイピーデパートメント 3 8 0 0 ・アグファ - ゲヴェルト

(72) 発明者 バン・アエルト, フープ
ベルギー・ビー 2 6 4 0 モルトセル・セプテストラート 2 7 ・コーポレートアイピーデパートメント 3 8 0 0 ・アグファ - ゲヴェルト

(72) 発明者 バン・ダム, マルク
ベルギー・ビー 2 6 4 0 モルトセル・セプテストラート 2 7 ・コーポレートアイピーデパートメント 3 8 0 0 ・アグファ - ゲヴェルト

Fターム(参考) 4J033 CA02 CA11 CA44 HA12 HA28