

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-178238

(P2005-178238A)

(43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)

| | | |
|----------------------------|--------------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| B 4 1 N 1/14 | B 4 1 N 1/14 | 2 H 0 9 6 |
| B 4 1 N 3/08 | B 4 1 N 3/08 1 0 1 | 2 H 1 1 4 |
| // G 0 3 F 7/00 | G 0 3 F 7/00 5 0 3 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2003-424392 (P2003-424392) | (71) 出願人 | 303000420 コニカミノルタエムジー株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| (22) 出願日 | 平成15年12月22日(2003.12.22) | (72) 発明者 | 河村 朋紀 東京都日野市さくら町1番地コニカミノル タエムジー株式会社内 |
| | | Fターム(参考) | 2H096 AA07 BA16 BA20 EA04 2H114 AA04 AA22 AA24 BA01 BA10 EA02 EA03 FA17 GA23 |

(54) 【発明の名称】 印刷方法とそれに用いる印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】 画像層成分がある程度の水に対する親和性を有して、耐刷性が高く、印刷版上に像露光後に、所望の画像が正確に形成されていることを、目視で確認することができる印刷方法とそれに用いる印刷版材料を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に熱により画像形成可能な画像形成層を有し、像露光後に加熱後、処理液による現像処理を経ることなく、印刷機に取り付けて印刷可能な印刷版を用いた印刷方法において、画像形成層塗布液の酸 - 塩基性と、印刷に用いる湿し水の酸 - 塩基性が異なることを特徴とする印刷方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に熱により画像形成可能な画像形成層を有し、像様に加熱後、処理液による現像処理を経ることなく、印刷機に取り付けて印刷可能な印刷版を用いた印刷方法において、画像形成層塗布液の酸 - 塩基性と、印刷に用いる湿し水の酸 - 塩基性が異なることを特徴とする印刷方法。

【請求項 2】

前記画像形成層塗布液中に pH の変動によって呈色、変色、減色もしくは消色する化合物を含有することを特徴とする請求項 1 記載の印刷方法。

【請求項 3】

前記画像形成層塗布液の pH で呈色している化合物を含有することを特徴とする請求項 2 記載の印刷方法。

10

【請求項 4】

前記化合物の融点もしくは分解する温度が 250 以下であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の印刷方法。

【請求項 5】

支持体上に熱により画像形成可能な画像形成層を有し、像様に加熱後、処理液による現像処理を経ることなく、印刷機に取り付けて印刷可能な印刷版材料において、画像形成層塗布液の酸 - 塩基性と、印刷に用いる湿し水の酸 - 塩基性が異なることを特徴とする印刷版材料。

20

【請求項 6】

前記画像形成層塗布液中に pH の変動によって呈色、変色、減色もしくは消色する化合物を含有することを特徴とする請求項 5 記載の印刷版材料。

【請求項 7】

前記化合物が画像形成層塗布液の pH で呈色していて、湿し水の pH で消色、変色、減色する化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の印刷版材料。

【請求項 8】

前記化合物の融点もしくは分解する温度が、250 以下であることを特徴とする請求項 6 又は 7 記載の印刷版材料。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は印刷版材料に関し、特にコンピューター・トゥー・プレート (CTP) 方式により画像形成が可能な印刷方法とそれに用いる印刷版材料に関する。

【背景技術】

【0002】

印刷データのデジタル化に伴い、安価で取り扱いが容易で PS 版と同等の印刷適性を有した CTP が求められている。特に近年、特別な薬剤による現像処理が不要であって、ダイレクトイメージング (DI) 機能を備えた印刷機に適用可能であり、また、PS 版と同等の使い勝手を有する、汎用タイプのサーマルプロセスレスプレートへの期待が高まっている。

40

【0003】

DI 用のサーマルプロセスレスプレートとしては、例えばアグファ社製の Thermo-Lite が挙げられる。

【0004】

サーマルプロセスレスプレートの画像形成に主として用いられるのは近赤外～赤外線の波長を有するサーマルレーザーである。この方式で機上現像により画像形成可能なサーマルプロセスレスプレートには、大きく分けて、後述するアブレーションタイプと相変化タイプが存在する。

【0005】

50

アブレーションタイプとしては、例えば、特開平 8 - 5 0 7 7 2 7 号、同 6 - 1 8 6 7 5 0 号、同 6 - 1 9 9 0 6 4 号、同 7 - 3 1 4 9 3 4 号、同 1 0 - 5 8 6 3 6 号、同 1 0 - 2 4 4 7 7 3 号の各公報に記載されているものが挙げられる。

【 0 0 0 6 】

また、相変化タイプとしては、例えば特開平 1 1 - 2 4 0 2 7 0 号公報に記載されているように、印刷時に除去されない親水性層中に疎水化前駆体粒子を含有させ、露光部を親水性から親油性へと相変化させるというものが挙げられる。

【 0 0 0 7 】

このような印刷工程前に、処理液での現像を必要としない機上現像方式は、画像形成層の非画像部（着肉しない部分）が、印刷用紙に転写したり、もしくは湿し水中に溶け出すことにより印刷版としての画像形成が完了する。しかしながら、これらの工程において解決されるべき課題を 2 つ有している。

10

【 0 0 0 8 】

その一つとして、非画像部が迅速に印刷版上から除去されるためには、画像層成分がある程度の水に対する親和性を必要としているため、画像部の耐久性、いわゆる耐刷性の低下を抑えることが困難である。

【 0 0 0 9 】

二つ目の問題として、印刷版上に像様露光後に、所望の画像が正確に形成されていることを判定するために、印刷前の印刷版を目視で確認する、いわゆる検版性が求められている。検版性を有するという事は、印刷版材料中に何らかの可視着色成分が存在することが必要であり、これらの着色成分が機上現像時に印刷機内に放出されると汚染につながるという相反する課題を有している。すなわち、画像形成層成分中に着色成分や発色成分が存在すると印刷物や、湿し水を汚染する懸念がある。

20

【 0 0 1 0 】

現像処理を必要としない印刷版材料として、最近公開された特許出願に下記特許文献 1 ~ 3 があり、画像形成層中の特定の熱融着性ポリマーによる現像性、耐刷性の確保、印刷機汚染の低減をはかっているが、有色成分を用いた可視画像形成については言及されていない。

【 0 0 1 1 】

また、下記特許文献 4 には、熱により親水化する層を有するポジ型平版印刷版の発明が記載されていて、非画像部の汚れを改善する方策の記載はあるが、耐刷性の向上や可視画像の形成についてはなんら言及されていない。

30

【 0 0 1 2 】

さらに、印刷機や印刷用紙を汚染しない可視画像形成の一般的な技術として、通常は無色であるロイコ色素を顕色剤と反応させる技術がある。しかし、実用的な可視画像を確保するためには画像形成層へ多量のロイコ色素を添加することが必要となり、印刷機上での現像性の劣化を招くという悪影響がある。またさらには、画像形成層中から溶出したロイコ色素と顕色剤が湿し水中で反応して印刷機、印刷物を汚染する懸念があった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 5 7 5 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 3 9 8 4 0 号公報

40

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 4 6 1 5 5 号公報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 1 7 4 6 8 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、画像層成分がある程度の水に対する親和性を有していて、耐刷性が高く、印刷版上に像様露光後に、所望の画像が正確に形成されていることを、目視で確認することができる印刷方法とそれに用いる印刷版材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

50

従来、印刷工程に使用される湿し水は、印刷用紙やインキの性質に合わせて、酸性あるいは塩基性のものが用いられている。しかし、本発明の発明者らは、鋭意検討した結果、その理由は必ずしも明らかではないが、湿し水の酸 - 塩基性を、現像工程を必要としない印刷版材料の画像形成層の塗布液における酸 - 塩基性と反対の性質にすることで、印刷時の画像の耐久性が高まることを見出した。

【0015】

また、この場合印刷版材料に用いられる画像形成層塗布液の中で着色した状態で存在し、かつ印刷工程に使用される湿し水中で、減色、変色、消色することで実質的に無色化する化合物を添加することで、印刷機や印刷用紙を汚染することのない可視画像化性能の付与が可能であることを見出した。

10

【0016】

即ち、本発明の目的は、下記構成のいずれかを採ることにより達成されることが判明した。

(請求項1)

支持体上に熱により画像形成可能な画像形成層を有し、像様に加熱後、処理液による現像処理を経ることなく、印刷機に取り付けて印刷可能な印刷版を用いた印刷方法において、画像形成層塗布液の酸 - 塩基性と、印刷に用いる湿し水の酸 - 塩基性が異なることを特徴とする印刷方法。

(請求項2)

前記画像形成層塗布液中にpHの変動によって呈色、変色、減色もしくは消色する化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の印刷方法。

20

(請求項3)

前記画像形成層塗布液のpHで呈色している化合物を含有することを特徴とする請求項2記載の印刷方法。

(請求項4)

前記化合物の融点もしくは分解する温度が250以下であることを特徴とする請求項2又は3記載の印刷方法。

(請求項5)

支持体上に熱により画像形成可能な画像形成層を有し、像様に加熱後、処理液による現像処理を経ることなく、印刷機に取り付けて印刷可能な印刷版材料において、画像形成層塗布液の酸 - 塩基性と、印刷に用いる湿し水の酸 - 塩基性が異なることを特徴とする印刷版材料。

30

(請求項6)

前記画像形成層塗布液中にpHの変動によって呈色、変色、減色もしくは消色する化合物を含有することを特徴とする請求項5記載の印刷版材料。

(請求項7)

前記化合物が画像形成層塗布液のpHで呈色していて、湿し水のpHで消色、変色、減色する化合物であることを特徴とする請求項6記載の印刷版材料。

(請求項8)

前記化合物の融点もしくは分解する温度が、250以下であることを特徴とする請求項6又は7記載の印刷版材料。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明により、画像層成分がある程度の水に対する親和性を有していて、耐刷性が高く、印刷版上に像様露光後に、所望の画像が正確に形成されていることを、目視で確認することができる印刷方法とそれに用いる印刷版材料を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の印刷版材料の態様の一つとして、画像形成層が親水性表面を有する基材(支持体)上に形成されており、かつ、画像形成層は機上現像性を有する印刷版材料を挙げるこ

50

とができる。

【0019】

具体的には、後述する親水性表面を有する支持体（例えば、アルミ砂目や、表面に親水性層を形成した樹脂基材や金属基材）上に、後述する疎水化前駆体粒子を含有し機上現像可能な画像形成層を設けた印刷版材料が挙げられる。

【0020】

この態様においては、光熱変換素材は画像形成層もしくは支持体表層（親水性層）に含有させることができる。

【0021】

この種の印刷版材料は、赤外線レーザー露光によって、露光部が発色するとともに疎水化前駆体によって疎水化し、印刷機上で除去されない画像部となる。機上現像された未露光部の画像形成層は、主に湿し水を供給する水付けローラーや、印刷インキを供給するインキローラーによって除去されて、最終的に印刷用紙へと移行することもある。

10

【0022】

画像形成層の形成方法

本発明に用いられる画像形成層は、前述のような素材を適宜、水を含む溶媒に分散または溶解した状態で添加された液を基材上に塗布することで形成できる。この画像形成層塗工液は、その後の印刷工程で用いられる湿し水のpHと酸-塩基性が異なることを特徴としている。たとえば、印刷で用いられる湿し水のpHが酸性である場合は、画像形成層塗工液をアルカリ性に調整することが重要である。

20

【0023】

本発明においていう酸性とは25における液のpHが6.0以下であるものとし、塩基性とは25における液のpHが8.0以上であるものと定義する。

【0024】

可視画像化剤

本発明の印刷版において、像様に加熱後の画像を確認するための可視画像化性を付与するために画像形成層塗布液中にpHの変動によって呈色、変色、減色もしくは消色する化合物を含有することが好ましい。

【0025】

また、画像形成層塗布液のpHで呈色しており、湿し水のpHで消色、変色、減色する化合物であることがより好ましい。さらには、この化合物が融点もしくは分解する温度が250以下の化合物であることがより好ましい。

30

【0026】

このような化合物を画像形成層に含有させることにより、画像形成層を着色させて、像様に加熱した部分の化合物が溶融もしくは分解することで、画像部、非画像部の色差を発生し可視画像化性を付与することが可能となる。

【0027】

さらに、この画像形成後の印刷版材料を印刷機にセットして印刷を行った場合、非画像部の該化合物は、ブランケット、インキローラーや水付けローラーを介して印刷物や、湿し水中に拡散する。その際に湿し水として、画像形成層と異なる酸-塩基性を有するところの化合物は印刷物や湿し水の品質を損ねないレベルに消色、変色、減色する。

40

【0028】

本発明に用いられる化合物の具体的な例としては下記の様な化合物があげられる。これらの化合物は、それぞれpH値によって、呈色する色の濃度や色調がそれぞれ異なるため、湿し水のpH等の条件と合致するものを適宜選択する。

【0029】

本発明における、塗布液のpHで呈色しており、湿し水のpHで消色、変色、減色する化合物は、塗布液での着色が目視で認識できるレベルであれば、特に制限は無く、さらにこの化合物が印刷工程で、湿し水とともに印刷用紙に残留した際、印刷前の用紙との色の変化が目視で認識されないこと、また、印刷機内のインキの濁りや湿し水が未添加の場合

50

と比べて目視で認識されないことが重要である。

【0030】

これらの例としては、

メチルバイオレット (Methyl violet)

チモールブルー (Thymol Blue)

メチルイエロー (Methyl yellow)

ブロモフェノールブルー (Bromophenol blue)

メチルオレンジ (Methyl orange)

メチルレッド (Methyl red)

プロモチモールブルー (BromoThymol Blue, BTB)

フェノールレッド (Phenol red)

フェノールフタレイン (Phenolphthalein)

チモールフタレイン (Thymolphthalein)

アリザリンイエロー R (Alizarin Yellow R)

等がある。

【0031】

これら化合物の性質としては、融点もしくは分解する温度が250以下であることが好ましい。

【0032】

なぜならば、像様に加熱された部分は、非画像部の未加熱部分と状態が変化することによって可視画像化性が顕著に得られるからである。この分解温度が250以下である場合、露光エネルギーを必要以上に与えなくても十分良好な可視画像性を確保できる。また、塗布液での着色濃度が高いものほど好ましく、湿し水のpH状態に置かれたときの着色濃度が低いものほど好ましい。さらに、露光加熱時に溶解、分解することで画像形成層の可塑化が促進され、画像形成に要する露光エネルギーを低減することが可能となる。

【0033】

そのほか、水またはアルコールに対する溶解性が、0.1g/L以上であることが好ましく、可視光に曝露されたときの耐久性が良いほど好ましい。

【0034】

具体的な例としては、例えば、印刷に用いる湿し水のpHが酸性(6.0以下)の場合、画像層塗布液は8.0以上、より好ましくは9.0以上に調整された状態で、プロモチモールブルー(融点200~202(分解を伴う))を0.1~1.0g/L程度添加する。この画像形成層塗布液を基材上に塗布した印刷版を赤外レーザーなどで像様露光加熱すると、露光部は瞬間的に融点以上に温度が上昇し、分解を生じる。これにより、画像部と非画像部に色差が生じることで、可視画像化性が得られる。

【0035】

さらに、この印刷版を印刷機にかけて印刷機上で現像を行うと、非画像部の可視画像化剤であるプロモチモールブルーは、湿し水の酸性のpHにより、青~緑の着色が、黄色~無色透明に変化するため、印刷物や印刷機内に不要な着色を生じない。

【0036】

詳細な態様は、後述の実施例に示した。

【0037】

光熱変換素材

さらに、本発明の印刷版材料の好ましい態様は、構成層の一つが光熱変換素材を含有する印刷版材料である。光熱変換素材を含有しない場合でも、公知の感熱ヘッド等により画像記録は可能であるが、光熱変換素材を含有することにより、赤外線レーザー露光による画像記録が可能となる。

【0038】

光熱変換素材としては下記のような素材を挙げることができる。

【0039】

10

20

30

40

50

一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフトロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。

【0040】

顔料としては、カーボン、グラファイト、金属、金属酸化物等が挙げられる。カーボンとしては特にファネスブラックやアセチレンブラックの使用が好ましい。粒度(d50)は100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることが更に好ましい。グラファイトとしては粒径が0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下の微粒子を使用することができる。

10

【0041】

本発明に好ましく用いられる印刷版材料の画像形成方式としては、赤外線レーザーアブレーション方式による画像形成、赤外線レーザー熱溶解・熱融着方式による画像形成(機上現像、相変化)等の、赤外線レーザーを用いた種々の画像形成方式を挙げることができる。

【0042】

特に好ましい態様としては、基材上に後述する親水性層を設け、さらにその上に後述する疎水化前駆体粒子を含有する画像形成層を設けた、赤外線レーザー熱溶解・熱融着方式の機上現像タイプの印刷版材料が挙げられる。

20

【0043】

平版印刷の原理と湿し水の機能

平版印刷は、水と油が反撥し合う性質を利用したものである。親水性を有する印刷版非画線部に湿し水を与えることにより、印刷インキを親油性のPS版画線部に選択的に付着させ、ブランケットと呼ばれるゴムを介して紙に転写するものである。つまり、湿し水は印刷版非画線部への印刷インキ付着を防止する役割をしている。

【0044】

従って、給水装置は、均一に最小限の水膜を版の非画線部に供給する必要がある。その種類は、大別するとモルトン給水方式、ブラシ給水方式、スプレー給水方式、連続給水方式などがあげられる。

30

【0045】

モルトン方式は、布地で覆われた水付けローラーおよび水移しローラーに湿し水を含ませ、水移しローラーの往復運動によって湿し水を運搬する給水方式である。

【0046】

連続給水方式では、連結された親水性の金属、ゴムローラーの表面上を湿し水が薄膜として版面に連続的に供給される。モルトン方式とは異なり、ロールが水元から版面まで連結されており、水供給量の増減は水元ローラーの回転数により調整する。

【0047】

湿し水は通常、後述のエッチ液を水やイソプロピルアルコール(IPA)で希釈することで調製される。

40

【0048】

代表的なエッチ液について簡単に述べると、モルトン給水方式用エッチ液は、一般的に酸性(pH3~6)のものが多く、配合組成中に水溶性樹脂、無機塩、無機酸、有機酸、界面活性剤などを含んでいる。水溶性樹脂としてはアラビアガム、CMC(カルボキシメチルセルロース)、デキストリン誘導体などが使用され、PS版非画線部の保護、親水化に寄与している。無機塩類としてはリン酸塩、硝酸塩などが、有機酸としてはクエン酸、酒石酸などの有機カルボン酸が多く使われ、湿し水のpH調整およびPS版非画線部の親水化を行っている。また、界面活性剤はアニオン系、ノニオン系のものが多く、表面張力の低下によりPS版非画線部の濡れを促進している。

【0049】

50

なお、エッチ液とは版面に供給される湿し水自体を指す場合もあるが、一般的には湿し水に添加する薬品を指す。エッチ液を湿し水に添加することで大幅に印刷能力を引き上げることが可能となる。

【0050】

エッチ液に求められる性能は、親水性、保水性等が挙げられる。親水性としては、非画像部にインキを着けないことが湿し水の基本的な役割であり、そのためには湿し水の表面張力を下げ、細かい非画像部にも入り込むようにしなければならない。この様にすればインキの付いていないところは全て水により埋め尽くされる。表面張力を下げることが必要でこれにより細部にも水がよく浸透する。

【0051】

保水性としては、印刷版にインキが付く前に湿し水が蒸発すると版面にはインキが付着して汚れが生じるため、一定時間版面上で水を保つ性質が要求される。

【0052】

その他、エッチ液には、版面やインキの温度調節、インキのセット性、湿し水供給量を絞れるなどの様々な付加的性能付与も求められることがある。

【0053】

連続給水方式用エッチ液は、従来のモルトン給水方式用にIPAの機能を持たせたタイプである。表面張力低下剤としては、水溶性アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類で、有機則の第二種有機溶剤に非該当であるものが多く使用されている。また、さらに表面張力低下能を増強するため、特殊な界面活性剤（グリコール、グリコールエーテル類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドを付加したものなどノニオン系のもの）も用いられる。増粘剤としては、従来のアラビアガム、CMCでは上記有機溶剤に対する溶解性が乏しいことから、水、有機溶剤双方に溶解する樹脂が好んで使用されている。例えば、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリルアミドおよびその共重合体、ポリビニルピロリドンおよびその共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体などがあげられる。

【0054】

pH調整およびPS版非画線部の親水化に用いられる無機塩類、有機酸類は従来品と同様である。また、IPAの防・殺菌効果を代替するため、このタイプのエッチ液中には防腐剤が多く使用されている。

【0055】

新聞輪転印刷機には主にアルカリ性（pH8～12）のエッチ液が用いられる。リン酸ソーダ、珪酸ソーダ、炭酸ソーダ等の混合配合が主成分であり、これに界面活性剤、グリコール類、高分子樹脂が添加される。この湿し水では、PS版非画線部の親水化はアルカリ性物質のもつ金属洗浄作用に依存している。

【0056】

湿し水は、pHの安定性を維持するために通常は、酸性領域または塩基性領域のどちらかに調整された状態で用いられる。なぜならば中性付近である場合、印刷版、印刷用紙、印刷インキから持ち込まれる成分によって変動しやすく安定した印刷品質が得られないためである。

【0057】

支持体（基材）

支持体としては、印刷版の基板として使用される公知のプラスチックまたは金属材料を使用することができる。基材の厚さとしては、印刷機に取り付け可能であれば特に制限されるものではないが、50～500μmのものが一般的に取り扱いやすい。

【0058】

金属板としては、鉄、ステンレス、アルミニウム等が挙げられるが、比重と剛性との関係から特にアルミニウムが好ましい。アルミニウム板は、通常その表面に存在する圧延・巻取り時に使用されたオイルを除去するためにアルカリ、酸、溶剤等で脱脂した後に使用される。脱脂処理としては特にアルカリ水溶液による脱脂が好ましい。また、塗布層との

10

20

30

40

50

接着性を向上させるために、塗布面に易接着処理や下塗り層塗布を行うことが好ましい。

【0059】

例えば、ケイ酸塩やシランカップリング剤等のカップリング剤を含有する液に浸漬するか、液を塗布した後、十分な乾燥を行う方法が挙げられる。陽極酸化処理も易接着処理の一種と考えられ、使用することができる。また、陽極酸化処理と上記浸漬または塗布処理を組み合わせることもできる。また、公知の方法で粗面化されたアルミニウム基材、いわゆるアルミ砂目を、親水性表面を有する基材として使用することもできる。

【0060】

親水性層

本発明に用いられる印刷版材料の態様のひとつとして、基材上に親水性層を有する態様が挙げられる。親水性層は一層であっても良いし、複数の層から形成されていても良い。親水性層の付量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0061】

親水性層に用いられる親水性素材としては、金属酸化物が好ましい。

【0062】

金属酸化物としては、金属酸化物微粒子を含むことが好ましい。例えば、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、その他の金属酸化物のゾルが挙げられる。該金属酸化物微粒子の形態としては、球状、針状、羽毛状、その他の何れの形態でも良い。平均粒径としては、 $3 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物微粒子を併用することもできる。又、粒子表面に表面処理がなされていても良い。

【0063】

上記金属酸化物微粒子はその造膜性を利用して結合剤としての使用が可能である。有機の結合剤を用いるよりも親水性の低下が少なく、親水性層への使用に適している。

【0064】

本発明には、上記の中でも特にコロイダルシリカが好ましく使用できる。コロイダルシリカは比較的低温の乾燥条件であっても造膜性が高いという利点があり、炭素原子を含まない素材が91質量%以上というような層においても良好な強度を得ることができる。上記コロイダルシリカとしては、後述するネックレス状コロイダルシリカ、平均粒径 20 nm 以下の微粒子コロイダルシリカを含むことが好ましく、さらに、コロイダルシリカはコロイド溶液としてアルカリ性を呈することが好ましい。

【0065】

本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは1次粒子径が nm のオーダーである球状シリカの水分散系の総称である。本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは1次粒子径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ の球状コロイダルシリカが $50 \sim 400 \text{ nm}$ の長さの結合した「パールネックレス状」のコロイダルシリカを意味する。パールネックレス状（即ち真珠ネックレス状）とは、コロイダルシリカのシリカ粒子が連なって結合した状態のイメージが真珠ネックレスの様な形状をしていることを意味している。ネックレス状コロイダルシリカを構成するシリカ粒子同士の結合は、シリカ粒子表面に存在する $-\text{SiOH}$ 基が脱水結合した $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ と推定される。ネックレス状のコロイダルシリカとしては、具体的には日産化学工業社製の「スノーテックス-PS」シリーズなどが挙げられる。

【0066】

製品名としては「スノーテックス-PS-S（連結した状態の平均粒子径は 110 nm 程度）」、「スノーテックス-PS-M（連結した状態の平均粒子径は 120 nm 程度）」及び「スノーテックス-PS-L（連結した状態の平均粒子径は 170 nm 程度）」があり、これらにそれぞれ対応する酸性の製品が「スノーテックス-PS-S-O」、「スノーテックス-PS-M-O」及び「スノーテックス-PS-L-O」である。

【0067】

平均粒径が 20 nm 以下であるコロイダルシリカ/ネックレス状コロイダルシリカの比

10

20

30

40

50

率は 95 / 5 ~ 5 / 95 が好ましく、70 / 30 ~ 20 / 80 がより好ましく、60 / 40 ~ 30 / 70 が更に好ましい。

【0068】

本発明の印刷版材料の親水性層は金属酸化物として多孔質金属酸化物粒子を含むことが好ましい。多孔質金属酸化物粒子としては、下記する多孔質シリカ又は多孔質アルミノシリケート粒子もしくはゼオライト粒子を好ましく用いることができる。

【0069】

多孔質シリカ粒子は一般に湿式法又は乾式法により製造される。湿式法ではケイ酸塩水溶液を中和して得られるゲルを乾燥、粉碎するか、中和して析出した沈降物を粉碎することで得ることができる。乾式法では四塩化珪素を水素と酸素と共に燃焼し、シリカを析出

10

【0070】

粒子の多孔性としては、分散前の状態で細孔容積で 1.0 ml / g 以上であることが好ましく、1.2 ml / g 以上であることがより好ましく、1.8 ~ 2.5 ml / g 以下であることが更に好ましい。

【0071】

細孔容積は塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がるが、2.5 ml / g よりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。細孔容積が 1.0 ml / g 未満の場合には、印刷時の汚れにくさ、水量ラチチュードの広さが不十分となる。

20

【0072】

粒径としては、親水性層に含有されている状態で（例えば分散時に破砕された場合も含めて）、実質的に 1 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以下であることが更に好ましい。不必要に粗大な粒子が存在すると親水性層表面に多孔質で急峻な突起が形成され、突起周囲にインキが残りやすくなって非画線部汚れやブランケット汚れが劣化する場合がある。

【0073】

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩であり、細孔径が 0.3 ~ 1 nm の規則正しい三次元網目構造の空隙を有する多孔質体である。天然及び合成ゼオライトを合わせた一般

30

【0074】



ここで、M1、M2 は交換性のカチオンであって、M1 は Li⁺、Na⁺、K⁺、Tl⁺、Me₄N⁺ (TMA)、Et₄N⁺ (TEA)、Pr₄N⁺ (TPA)、C₇H₁₅N²⁺、C₈H₁₆N⁺ 等であり、M2 は Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺、C₈H₁₈N₂²⁺ 等である。又、n / m であり、m / n の値つまりは Al / Si 比率は 1 以下となる。Al / Si 比率が高いほど交換性カチオンの量が多く含まれるため極性が高く、従って親水性も高い。好ましい Al / Si 比率は 0.4 ~ 1.0 であり、更に好ましくは 0.8 ~ 1.0 である。x は整数を表す。

40

【0075】

多孔質無機粒子の粒径としては、親水性層に含有されている状態で、実質的に 1 μm 以下であることが好ましく、0.5 μm 以下であることが更に好ましい。

【0076】

また、本発明の印刷版材料の親水性層は金属酸化物として、層状粘土鉱物粒子を含んでもよい。該層状粘土鉱物粒子としては、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト（モンモリロナイト、パイデライト、ヘクトライト、サポナイト等）、パーミキュライト、マイカ（雲母）、クロライトといった粘土鉱物及び、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩（カネマイト、マカタイト、アイアライト、マガディアイト、ケニヤアイト等）等が挙げられる。層状粘土鉱物粒子の含有量としては、層全体の 0.1 ~ 30 質量% であること

50

が好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

【0077】

本発明は、親水性層中には親水性有機樹脂を含有させてもよい。

【0078】

親水性有機樹脂としては、例えばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の樹脂が挙げられる。

【0079】

又、カチオン性樹脂を含有しても良く、カチオン性樹脂としては、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類又はその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は微粒子状の形態で添加しても良い。これは、例えば特開平6-161101号に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

【0080】

本発明のより好ましい態様としては、親水性層中に含有される親水性有機樹脂は水溶性であり、かつ、少なくともその一部が水溶性の状態のまま、水に溶出可能な状態で存在することが挙げられる。水溶性の素材であっても、架橋剤等によって架橋し、水に不溶の状態になると、その親水性は低下して印刷性能を劣化させる懸念がある。

【0081】

本発明の親水性層に含有される水溶性素材としては、糖類が好ましい。親水性層に糖類を含有させることにより、後述する画像形成能を有する機能層との組み合わせにおいて、画像形成の解像度を向上させたり、耐刷性を向上させたりする効果が得られる。

【0082】

糖類としては、後に詳細に説明するオリゴ糖を用いることもできるが、特に多糖類を用いることが好ましい。

【0083】

多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルランなどが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。

【0084】

これは、親水性層に多糖類を含有させることにより、親水性層の表面形状を好ましい状態形成する効果が得られるためである。

【0085】

親水性層の表面は、PS版のアルミ砂目のように0.1～50 μ mピッチの凹凸構造を有することが好ましく、この凹凸により保水性や画像部の保持性が向上する。

【0086】

このような凹凸構造は、親水性層に適切な粒径のフィラーを適切な量含有させて形成することも可能であるが、親水性層の塗布液に前述のアルカリ性コロイダルシリカと前述の水溶性多糖類とを含有させ、親水性層を塗布、乾燥させる際に相分離を生じさせて形成することがより良好な印刷性能を有する構造を得ることができ好ましい。

【0087】

凹凸構造の形態（ピッチ及び表面粗さなど）はアルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加材の種類及び添加量、塗布液の固相分濃度、ウェット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。

【0088】

凹凸構造のピッチとしては0.2～30 μ mであることがより好ましく、0.5～20 μ mであることが更に好ましい。又、ピッチの大きな凹凸構造の上に、それよりもピッチ

10

20

30

40

50

の小さい凹凸構造が形成されているような多重構造の凹凸構造が形成されていてもよい。表面粗さとしては、Raで100~1000nmが好ましく、150~600nmがより好ましい。

【0089】

また、親水性層の膜厚としては、0.01~50μmであり、好ましくは0.2~10μmであり、更に好ましくは0.5~3μmである。

【0090】

また、本発明の親水性層(の塗布液)には、塗布性改善等の目的で水溶性の界面活性剤を含有させることができる。Si系、又はF系等の界面活性剤を使用することができるが、特にSi元素を含む界面活性剤を使用することが印刷汚れを生じる懸念がなく、好ましい。該界面活性剤の含有量は親水性層全体(塗布液としては固形分)の0.01~3質量%が好ましく、0.03~1質量%が更に好ましい。

10

【0091】

画像形成層

本発明に用いられる印刷版材料の好ましい態様として、親水性表面基材もしくは親水性層上に機上現像可能な画像形成層を有する態様が挙げられる。画像形成層は、赤外線レーザーによる露光によって発生する熱によって画像形成するものであることが好ましい。

【0092】

本発明の画像形成層の好ましい態様のひとつとして、画像形成層が疎水化前駆体を含有する態様が挙げられる。疎水化前駆体としては、熱によって親水性(水溶性または水膨潤性)から疎水性へと変化するポリマーを用いることができる。具体的には、例えば、特開2000-56449号に開示されている、アリールジアゾスルホネート単位を含有するポリマーを挙げることができる。本発明において、疎水化前駆体としては、熱可塑性疎水性粒子、もしくは、疎水性物質を内包するマイクロカプセルを用いることが好ましい。熱可塑性微粒子としては、後述する熱溶融性微粒子および熱融着性微粒子を挙げることができる。

20

【0093】

本発明に用いられる熱溶融性微粒子とは、熱可塑性素材の中でも特に溶融した際の粘度が低く、一般的にワックスとして分類される素材で形成された微粒子である。物性としては、軟化点40以上120以下、融点60以上150以下であることが好ましく、軟化点40以上100以下、融点60以上120以下であることが更に好ましい。融点が60未満では保存性が問題であり、融点が300よりも高い場合はインキ着肉感度が低下する。

30

【0094】

使用可能な素材としては、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸系ワックス等が挙げられる。これらは分子量800から10000程度のものである。又、乳化しやすくするためにこれらのワックスを酸化し、水酸基、エステル基、カルボキシル基、アルデヒド基、ペルオキシド基などの極性基を導入することもできる。更には、軟化点を下げたり作業性を向上させるためにこれらのワックスにステアロアミド、リノレンアミド、ラウリルアミド、ミリステルアミド、硬化牛脂肪酸アミド、パルミトアミド、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド又はこれらの脂肪酸アミドのメチロール化物、メチレンビスステラロアミド、エチレンビスステラロアミドなどを添加することも可能である。又、クマロン-インデン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー、これらの樹脂の共重合体も使用することができる。

40

【0095】

これらの中でもポリエチレン、マイクロクリスタリン、脂肪酸エステル、脂肪酸の何れかを含有することが好ましい。これらの素材は融点が比較的 low、溶融粘度も低いため、高感度の画像形成を行うことができる。又、これらの素材は潤滑性を有するため、印刷版材料の表面に剪断力が加えられた際のダメージが低減し、擦りキズ等による印刷汚れ耐性

50

が向上する。

【0096】

又、熱溶融性微粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さい場合、熱溶融性微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱溶融性微粒子の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、解像度が低下する。

【0097】

さらに、熱溶融性微粒子は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていてもよい。被覆方法は公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。

【0098】

層中の熱溶融性微粒子の含有量としては、層全体の $1 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $5 \sim 80$ 質量%がさらに好ましい。本発明の熱融着性微粒子としては、熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子が挙げられ、高分子重合体微粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体微粒子の分解温度より低いことが好ましい。高分子重合体の重量平均分子量(Mw)は $10,000 \sim 1,000,000$ の範囲であることが好ましい。

【0099】

高分子重合体微粒子を構成する高分子重合体の具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-ブタジエン共重合体等のジエン(共)重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-(2-エチルヘキシルアクリレート)共重合体、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート-(N-メチロールアクリルアミド)共重合体、ポリアクリロニトリル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体等のビニルエステル(共)重合体、酢酸ビニル-(2-エチルヘキシルアクリレート)共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等及びそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ビニルエステル(共)重合体、ポリスチレン、合成ゴム類が好ましく用いられる。

【0100】

高分子重合体微粒子は乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法等、公知の何れの方法で重合された高分子重合体からなるものでもよい。溶液重合法又は気相重合法で重合された高分子重合体を微粒子化する方法としては、高分子重合体の有機溶媒に溶解液を不活性ガス中に噴霧、乾燥して微粒子化する方法、高分子重合体を水に非混和性の有機溶媒に溶解し、この溶液を水又は水性媒体に分散、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。又、何れの方法においても、必要に応じ重合あるいは微粒子化の際に分散剤、安定剤として、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等の界面活性剤やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用いてもよい。

【0101】

又、熱融着性微粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さい場合、熱融着性微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱融着性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱融着性微粒子の平均粒径が $10 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、解像度

10

20

30

40

50

が低下する。

【0102】

画像形成層に含有可能なその他の素材

本発明に用いられる画像形成層にはさらに以下のような素材を含有させることができる。

【0103】

画像形成層には上述の光熱変換素材を含有させることができる。画像形成層は機上現像されるため、可視光での着色の少ない素材を用いることが好ましく、いわゆる感光色素を用いることが好ましい。

【0104】

画像形成層には水溶性樹脂、水分散性樹脂を含有させることができる。水溶性樹脂、水分散性樹脂としては、オリゴ糖、多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等の樹脂が挙げられる。

【0105】

これらのなかでは、オリゴ糖、多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩(Na塩等)、ポリアクリルアミドが好ましい。オリゴ糖としては、ラフィノース、トレハロース、マルトース、ガラクトース、スクロース、ラクトースといったものが挙げられるが、特にトレハロースが好ましい。多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、プルランなどが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩(Na塩等)、ポリアクリルアミドとしては、分子量3000~500万であることが好ましく、5000~100万であることがより好ましい。

【0106】

また、画像形成層には、水溶性の界面活性剤を含有させることができる。Si系、又はF系等の界面活性剤を使用することができるが、特にSi元素を含む界面活性剤を使用することが印刷汚れを生じる懸念がなく、好ましい。該界面活性剤の含有量は親水性層全体(塗布液としては固形分)の0.01~3質量%が好ましく、0.03~1質量%が更に好ましい。

【0107】

さらに、pH調整のための酸(リン酸、酢酸等)またはアルカリ(水酸化ナトリウム、ケイ酸塩、リン酸塩等)を含有していても良い。

【0108】

画像形成層の付き量としては、0.01~10g/m²であり、好ましくは0.1~3g/m²であり、さらに好ましくは0.2~2g/m²である。

【0109】

保護層

画像形成層の上層として保護層を設けることもできる。保護層に用いる素材としては、上述の水溶性樹脂、水分散性樹脂を好ましく用いることができる。

【0110】

また、特開2002-019318号や特開2002-086948号に記載されている親水性オーバーコート層も好ましく用いることができる。

【0111】

保護層の付き量としては、0.01~10g/m²であり、好ましくは0.1~3g/m²であり、さらに好ましくは0.2~2g/m²である。

【0112】

10

20

30

40

50

機上現像方法

本発明の印刷版材料の好ましい態様の一つは、赤外線レーザー熱溶融・熱融着方式の印刷版材料の画像形成層は、赤外線レーザー露光部が親油性の画像部となり、未露光部の層が除去されて非画像部となる。未露光部の除去は、水洗によっても可能であるが、印刷機上で湿し水およびまたはインキを用いて除去する、いわゆる機上現像することが十分に可能な構成とする。

【0113】

連続吸水方式の印刷機上での画像形成層の未露光部の除去は、版胴を回転させながら水付けローラーやインキローラーを接触させて行うことができるが、下記に挙げる例、もしくは、それ以外の種々のシーケンスによって行うことができる。また、その際には、印刷時に必要な湿し水水量に対して、水量を増加させたり、減少させたりといった水量調整を行ってもよく、水量調整を多段階に分けて、もしくは、無段階に変化させて行ってもよい。即ち、下記の態様が考えられる。

(1) 印刷開始のシーケンスとして、水付けローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転させ、次いで、インキローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転させ、次いで、印刷を開始する。

(2) 印刷開始のシーケンスとして、インキローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転させ、次いで、水付けローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転させ、次いで、印刷を開始する。

(3) 印刷開始のシーケンスとして、水付けローラーとインキローラーとを実質的に同時に接触させて版胴を1回転～数十回転させ、次いで、印刷を開始する。

【実施例】

【0114】

次に、本発明の構成と効果を実施例という形で実施態様に基づいて説明する。しかし、本発明の態様はこれらのものに限定されるものではない。

【0115】

〔実施例1〕

支持体の作製

厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、50の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が 2 g/m^2 になるように溶解処理を行い水洗した後、25の0.1質量%塩酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。

【0116】

次いで、このアルミニウム板を、塩酸10g/L、アルミを0.5g/L含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、ピーク電流密度が 50 A/dm^2 の条件で電解粗面化処理を行なった。この際の電極と試料表面との距離は10mmとした。電解粗面化処理は12回に分割して行い、一回の処理電気量(陽極時)を 40 C/dm^2 とし、合計で 480 C/dm^2 の処理電気量(陽極時)とした。また、各回の粗面化処理の間に5秒間の休止時間を設けた。

【0117】

電解粗面化後は、50に保たれた1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマット含めた溶解量が 1.2 g/m^2 になるようにエッチングし、水洗し、次いで25に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、20Vの定電圧条件で電気量が 150 C/dm^2 となるように陽極酸化処理を行い、さらに水洗した。

【0118】

次いで、水洗後の表面水をスクイズした後、85に保たれた0.1質量%の酢酸アンモニウム水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後に80で5分間乾燥した。次に90に保たれた0.1質量%カルボキシメチルセルロースナトリウム水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後に80で5分間乾燥し、基材1を得た。

【 0 1 1 9 】

印刷版材料の作製

印刷版材料 1 (本発明)

下記組成の素材を十分に混合攪拌し、濾過して固形分 10 質量%の画像形成層 (a) の塗布液を作製した。基材 1 の面に、画像形成層 (a) の塗布液を、ワイヤーバーを用いて乾燥付量が 0.9 g/m^2 となるように塗布し、55 で 3 分間乾燥した。ついで、40 24 時間のエイジング処理を行って、印刷版材料 1 を得た。

【 0 1 2 0 】

画像形成層 (a)

カルナウバワックスエマルジョン：A 1 1 8 (岐阜セラック社製、固形分 40 質量%) 10
175 質量部

二糖類トレハロース (林原商事社製商品名トレハ、融点 97) の水溶液、固形分 20 85 質量部
質量%

ポリアクリル酸ナトリウム：アクアリック DL 5 2 2 (日本触媒社製) の水溶液、固形分 10 質量% 70 質量部

光熱変換色素：ADS 8 3 0 WS (American Dye Source 社製) の 1 質量% 水溶液 300 質量部

プロモチモールブルー (関東化学社製) の 1 質量% (水：エタノール = 4 : 1 溶液) 300 質量部

純水 70 質量部 20

注) プロモチモールブルーの性質：溶解性；水 (20) 1 g / l、アルコール 20 g / l。融点；200 ~ 202 (分解)

上記素材を混合後、25 に温度調整し、リン酸ナトリウム溶液 10 % で pH を 10 . 5 に調整した。

【 0 1 2 1 】

この状態での塗布液は濃厚な青色であった。これを塗布、乾燥した表面は淡青から緑色であった。

【 0 1 2 2 】

印刷版材料 2 (比較例)

印刷版材料 1 において、pH をリン酸 2 水素ナトリウムの 10 % 水溶液で pH を 5 . 9 30 に調整した以外は同様にして印刷版材料 2 を得た。

【 0 1 2 3 】

この状態での塗布液は濃厚な乳白色がかった緑色であった。これを塗布、乾燥した表面は淡緑色であった。

【 0 1 2 4 】

印刷版材料 3 (比較例)

印刷版材料 2 において、プロモチモールブルー溶液を添加しなかった以外は同様にして印刷版材料 3 を得た。

【 0 1 2 5 】

この状態での塗布液は濃厚な乳白色がかった緑色であった。これを塗布、乾燥した表面は淡緑色であった。 40

【 0 1 2 6 】

印刷版材料 4 (比較例)

印刷版材料 2 において、プロモチモールブルー溶液をカーボンブラックの 10 % 水分散液に変更した以外は同様にして印刷版材料 4 を得た。

【 0 1 2 7 】

印刷版材料 5 (本発明)

印刷版材料 1 において、プロモチモールブルー溶液を下記の化合物の 10 % エタノール溶液に変更した以外は同様にして印刷版材料 5 を得た。

【 0 1 2 8 】

フェノールフタレイン (Phenolphthalein) 融点 258 ~ 263

印刷版材料 6 (本発明)

印刷版材料 1 において、プロモチモールブルー溶液を下記の化合物の 10% エタノール溶液に変更した以外は同様にして印刷版材料 5 を得た。

【0129】

チモールフタレイン (Thymolphthalein) 融点 251 ~ 253

赤外線レーザー露光による画像形成

印刷版材料を露光ドラムに巻付け固定した。露光には波長 830 nm、スポット径約 18 μm のレーザービームを用い、露光エネルギーを 200、225、250、275、300、325、350、375、400 mJ/cm^2 と変化させて、2400 dpi (2.54 cm 当たりのドット数)、175 線で画像を形成した。露光した画像はベタ画像と 1 ~ 99% の網点画像とを含むものである。

【0130】

印刷方法

印刷機 (三菱重工業社製 DA I Y A 1 F - 1) を用いて、コート紙、湿し水 : アストロマーク 3 (日研化学研究所社製) 2 質量%、インキ (東洋インキ社製 TK ハイユニティ紅) を使用して印刷を行った。印刷版材料は露光後そのままの状態版胴に取り付け、PS 版と同じ刷り出しシーケンスを用いて印刷した。

【0131】

上記湿し水は、pH を 5.0 となるように調整した。

【0132】

印刷評価

(露光感度)

上記露光エネルギーを変化させて画像形成した印刷版で印刷した試料の 4%、96% の網点部をルーペで観察し、両者の網点形状が良好な露光量を最適感度とした。

【0133】

(耐刷性)

印刷物網点が良好に維持されている印刷枚数を耐刷枚数とした。

【0134】

(可視画像化性)

赤外線レーザー露光による画像形成後の版面の画像を目視で観察した。

【0135】

評価

5 : 露光エネルギーが 250 mJ/cm^2 以下でも、画像部と非画像部の色差が認識され、画像が容易に確認可能である

4 : 露光エネルギーが 250 mJ/cm^2 以上で、画像部と非画像部の色差が認識され、画像が容易に確認可能である

3 : 露光エネルギーが 400 mJ/cm^2 で、部分的に画像の形跡が確認できる

2 : 露光エネルギーが 400 mJ/cm^2 で、注意深く観察すると、わずかに画像の形跡が確認できる

1 : 画像部と非画像部の見分けがつかない

(汚れ : 用紙)

印刷済みの印刷用紙の非画像部の紙面を、未印刷の印刷用紙と突き合わせて色味の差を目視で確認した。

【0136】

: 変化が見られない

: 色調の変化は見られるが、濃度は変わらない

x : 明らかに着色の変化が認識され、濃度が濃くなった

(汚れ : 湿し水)

印刷機内の印刷前後の湿し水を試験管に 30 ml サンプリングし、液の着色の変化を目

視で確認した。

【0137】

：変化が見られない

：色調の変化は見られるが、濃度は変わらない

×：明らかに着色の変化が認識され、濃度が濃くなった

結果は、下記表1に示す通りであった。

【0138】

【表1】

| | 本発明 比較例 | 露光感度 (mJ/cm^2) | 可視画像化性 | 耐刷性 枚 | 汚れ (用紙) | 汚れ (湿し水) |
|--------|------------|-------------------------------------|--------|----------|------------|-------------|
| 印刷版材料1 | 本発明 | 250 | 5 | 20000 | ○ | ○ |
| 印刷版材料2 | 比較例 | 275 | 2 | 4000 | ○ | ○ |
| 印刷版材料3 | 比較例 | 300 | 1 | 3000 | ○ | ○ |
| 印刷版材料4 | 比較例 | 300 | 1 | 4000 | × | × |
| 印刷版材料5 | 本発明 | 250 | 4 | 17000 | ○ | ○ |
| 印刷版材料6 | 本発明 | 250 | 4 | 16000 | ○ | ○ |

10

【0139】

これらの結果から明らかな如く、本発明内の印刷版材料1、5および6を用いた場合は、いずれの特性も良好なのに対し、本発明外（比較例）の印刷版材料2、3および4を用いた場合は、少なくともいずれかの特性に問題が出ることがわかる。

20

【0140】

以上は、酸性の湿し水を用いた場合の例であるが、新聞印刷等に用いられる塩基性（ $\text{pH} 8.0$ 以上）の湿し水を用いた印刷の場合は、画像形成層塗布液の pH を5未満に調整し、下記の可視画像化剤を添加することで同様に良好な耐刷性、および可視画像化性が得られた。