

(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2004-1496

(P2004-1496A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 N 3/03	B 4 1 N 3/03	2 H 0 2 5
B 4 1 N 1/08	B 4 1 N 1/08	2 H 0 9 6
B 4 1 N 1/14	B 4 1 N 1/14	2 H 1 1 4
G 0 3 F 7/00	G 0 3 F 7/00 5 0 3	
G 0 3 F 7/004	G 0 3 F 7/004 5 2 1	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-116718 (P2003-116718)	(71) 出願人	593194476 アグフアーゲヴェルト, ナームローゼ・フ エンノートシヤツプ
(22) 出願日	平成15年4月22日 (2003. 4. 22)	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	02100421.3	(72) 発明者	ジョアン・ベルメールシュ ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ テストラート27
(32) 優先日	平成14年4月26日 (2002. 4. 26)	(72) 発明者	デイルク・コツケレンベルク ベルギー・ビー2640モルトセル・セブ テストラート27・アグフアーゲヴェルト 内
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】滑らかなアルミニウム支持体を含むネガティブ作用性熱的平版印刷版前駆体

(57) 【要約】

【課題】アルカリ性化学品を用いる別の処理段階を必要とせず、高いランレングスを与え且つ平版印刷版材料の多くの他の必要条件を満たす非 - 融蝕性熱的印刷版前駆体を提供すること。

【解決手段】親水性表面を有する研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体ならびにポリマー粒子の熱 - 誘導凝集によりコーティングにおいて疎水性相を形成することができる疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含む、親水性表面上に設けられた感熱性コーティングを含むネガティブ - 作用性平版印刷版前駆体を開示する。支持体は、算術平均中心線粗さ R a として表される 0 . 4 5 μ m 未満の表面粗さを特徴とする。滑らかな表面は、印刷の間の高いランレングスの特徴とする平版印刷版を上記の前駆体から作製することを可能にする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 親水性表面を有する研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体；
 - ポリマー粒子の熱 - 誘導凝集によりコーティングにおいて疎水性相を形成することができる疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含む、親水性表面上に設けられた感熱性コーティングを含み、親水性表面が、算術平均中心線粗さ R_a として表される $0.45 \mu m$ 未満の表面粗さを有することを特徴とするネガティブ - 作用性平版印刷版前駆体。

【請求項 2】

親水性表面が、算術平均中心線粗さ R_a として表される $0.4 \mu m$ 未満の表面粗さを有する請求項 1 に従う版前駆体。

10

【請求項 3】

親水性表面が、算術平均中心線粗さ R_a として表される $0.3 \mu m$ 未満の表面粗さを有する請求項 1 に従う版前駆体。

【請求項 4】

アルミニウム支持体が親水性表面において $2.5 g/m^2$ より多い酸化アルミニウムを含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに従う版前駆体。

【請求項 5】

アルミニウム支持体が親水性表面において $3.5 g/m^2$ より多い酸化アルミニウムを含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに従う版前駆体。

【請求項 6】

疎水性熱可塑性ポリマーが (メタ) アクリロニトリル及び / 又はスチレンのホモポリマー又はコポリマーである請求項 1 ~ 5 のいずれかに従う版前駆体。

20

【請求項 7】

疎水性熱可塑性ポリマーがスルホンアミド及び / 又はフタルイミド側鎖基を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに従う版前駆体。

【請求項 8】

感熱性コーティングがカルボキシル側鎖基を含む親水性ポリマー性結合剤をさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに従う版前駆体。

【請求項 9】

感熱性コーティングがアニオン性赤外光吸収性シアニン染料をさらに含む請求項 1 ~ 8 のいずれかに従う版前駆体。

30

【請求項 10】

感熱性コーティングが可視光吸収性染料又は顔料をさらに含む請求項 1 ~ 9 のいずれかに従う版前駆体。

【請求項 11】

親水性表面が、(i) 有機酸及び / 又はそれらの塩を用いて、あるいは (i i) 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ならびにポリビニルアルコールとスルホン化脂肪族アルデヒドとの反応の生成物より成る群から選ばれるポリマーを用いて処理することにより親水性化される請求項 1 ~ 10 のいずれかに従う版前駆体。

40

【請求項 12】

該疎水性相が少なくとも 60000 枚の印刷コピーの平版印刷機運転の間、インキを受容することができる請求項 1 ~ 11 のいずれかに従う版前駆体。

【請求項 13】

該疎水性相が少なくとも 100000 枚の印刷コピーの平版印刷機運転の間、インキを受容することができる請求項 1 ~ 12 のいずれかに従う版前駆体。

【請求項 14】

- 請求項 1 ~ 13 のいずれかに従う版前駆体を熱又は赤外光に画像 - 通りに露出し、それにより露出領域において疎水性熱可塑性ポリマー粒子の凝集を誘導し；

50

- 水、水性液、ゴム、湿し液及び単 - 流体インキより成る群から選ばれる、親水性相を含む液をコーティングに供給し、それにより非 - 露出領域において支持体からコーティングを除去することにより、露出された版前駆体を現像する段階を含む平版印刷版の作製法。

【請求項 15】

版前駆体が平版印刷機のシリンダー上に搭載されている間に露出及び現像の段階を行う請求項 4 に従う方法。

【請求項 16】

現像された版前駆体を 60 より高い温度におけるベーキング処理 (b a k i n g t r e a t m e n t) に供する段階をさらに含む請求項 14 に従う方法。

10

【請求項 17】

- 請求項 14、15 又は 16 の方法に従って平版印刷版を作製し；
- かくして得られる平版印刷版を用いて少なくとも 60000 枚のコピーを印刷する段階を含む平版印刷の方法。

【請求項 18】

- 請求項 14、15 又は 16 の方法に従って平版印刷版を作製し；
- かくして得られる平版印刷版を用いて少なくとも 100000 枚のコピーを印刷する段階を含む平版印刷の方法。

【請求項 19】

- 請求項 16 の方法に従って平版印刷版を作製し；
- かくして得られる平版印刷版を用いて少なくとも 300000 枚のコピーを印刷する段階を含む平版印刷の方法。

20

【請求項 20】

ポリマー粒子の熱 - 誘導凝集によりコーティングにおいて疎水性相を形成することができる疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含む、親水性表面上に設けられた感熱性コーティングを含むネガティブ - 作用性平版印刷版前駆体における、該印刷版前駆体の露出及び現像によって得られる印刷版のランゲンスを向上させるための、親水性表面及び算術平均中心線粗さ R_a として表される $0.45 \mu m$ 未満の表面粗さを有する研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体の使用。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低い表面粗さを特徴とする研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体を含むネガティブ - 作用性非 - 融蝕性熱的平版印刷版前駆体ならびに該前駆体を用いる平版印刷版の作製法及び平版印刷の方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷においては、印刷版のようないわゆる印刷マスターが印刷機のシリンダー上に搭載される。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、印刷コピーが得られる。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 (a q u e o u s f o u n t a i n s o l u t i o n) (湿し液 (d a m p e n i n g l i q u i d) 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」 (“ d r i o g r a p h i c ”) 印刷の場合、平版印刷画像はインキ - 受容性及びインキ - 忌避性 (i n k - a b h e s i v e) (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。

40

【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 (C t F) 法 (c o m p

50

uter-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。1995年頃から、いわゆる「ダイレクト刷版(c o m p u t e r - t o - p l a t e)」(C t P)法が多くの興味を得てきた。「ダイレクト-ツ-プレート(d i r e c t - t o - p l a t e)」とも呼ばれるこの方法は、デジタル文書がいわゆるプレート-セッターにより版前駆体に直接転移されるので、フィルムの作成を迂回する。

10

【0004】

特に、熱又は赤外光に対して感受性である熱的版(t h e r m a l p l a t e s)は、それらの昼光安定性の故にC t P法において広く用いられている。そのような熱的材料を、例えばサーマルヘッドを用いて直接熱に露出することができるが、好ましくは吸収される光を熱に変換する化合物を含み、従ってレーザー、特に赤外レーザーダイオードによる露出に適している。画像-通りに露出されると発生する熱が(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、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、任意の処理の後に平版印刷画像が得られる。多くの熱的版材料は熱-誘導融蝕に基づいている。融蝕性の版に伴う問題は、除去が困難であり且つ印刷プロセスを攪乱し得るか、又はプレート-セッターの露出光学素子を汚染し得る破壊屑の発生である。結果としてそのような融蝕性版は、露出された材料から破壊屑を除去するための処理段階を必要とする。

20

【0005】

特許文献1は、親水性結合剤の画像-記録層、光を熱に変換できる化合物及び疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含む画像形成材料を画像-通りに露出し、それによってポリマー粒子の凝集を誘導し、露出された領域を、印刷マスターの印刷領域を区画する疎水性相に転換する方法を開示している。印刷機運転の間にシリンダーに供給される湿し液及びインキとの相互作用により層が現像されるので、追加の処理なしで露出の直後に印刷機運転を開始することができる。印刷機の最初の10もしくは20回転の間に非-露出領域は支持体から除去され、それにより版の非-印刷領域を区画する。従ってこれらの材料の湿式化学的処理は使用者に「隠されて」(' h i d d e n ')おり、印刷機の始動の間に行われる。他の先行技術の文書、例えば特許文献2及び3は、水又は水性液を用いる類似の材料の(オフ-プレス)現像を記載している。

30

【0006】

現在まで、熱-誘導ポリマー粒子凝集は、アルカリ性化学品を用いる別の処理段階を必要とせず且つ高い質の印刷版材料を作製するためのすべての必要条件を満たす唯一の熱-開始非-融蝕性画像形成機構である(A g f a T h e r m o l i t e^R)。そのような材料の種々の改良は、例えば特許文献4~11に記載されている。しかしながら、熱-誘導ポリマー粒子凝集に従って作用する先行技術の材料のいずれも、印刷の間の高いランレングスを与える印刷版の作製に適していない。画像の磨耗の故の印刷の質の低下はランレングスを、最大で典型的な25000枚の印刷コピーに制限する。限られた機械的強さ(m e c h a n i c a l r o b u s t n e s s)(スクラッチ感受性)ならびに版クリーナー、ブランケットクリーナー及び湿し液添加物のような印刷化学品に対する限られた化学的抵抗性もそのような版の上記の低い印刷耐久性に寄与している。

40

【0007】

【特許文献1】EP-A770494

【0008】

【特許文献2】EP-A770497

【0009】

【特許文献3】US6,001,536

50

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 4 】 E P - A 7 7 3 1 1 2

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 5 】 E P - A 7 7 4 3 6 4

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 6 】 E P - A 8 0 2 4 5 7

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 7 】 E P - A 8 1 6 0 7 0

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 8 】 E P - A 8 4 9 0 9 0

10

【 0 0 1 5 】

【 特許文献 9 】 E P - A 8 4 9 0 9 1

【 0 0 1 6 】

【 特許文献 1 0 】 E P - A 8 8 1 0 9 5

【 0 0 1 7 】

【 特許文献 1 1 】 E P - A 9 3 1 6 4 7

【 0 0 1 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、アルカリ性化学品を用いる別の処理段階を必要とせず、高いランレングスを与え且つ平版印刷版材料の多くの他の必要条件を満たす非 - 融蝕性熱的印刷版前駆体を提供することである。

20

【 0 0 1 9 】

【 発明の概略 】

この目的は、請求項 1 で定義したとおり、滑らかなアルミニウム支持体上に感熱性コーティングを適用することにより実現される。滑らかなアルミニウム支持体が、疎水性熱可塑性ポリマー粒子の熱 - 誘導凝集に従って作用する版の場合に、より高いランレングス (r u n l e n g t h) を与える効果は非常に驚くべきことである : 0 . 4 5 μ m 未満の算術平均中心線荒さ R a により特徴付けられる滑らかな表面が、印刷の間に画像の磨耗の有意な減少を与える理由は十分に理解されていない ; 熟練者は、粗い表面が滑らかな表面より優れた凝集したポリマー粒子への接着を与えると予測するであろう。それにもかかわら

30

【 0 0 2 0 】

本発明の好ましい材料は、画像の目に見える磨耗なしで少なくとも 3 0 0 0 0 、そしてより好ましくは少なくとも 6 0 0 0 0 枚のコピーの印刷機運転に用いられ得る平版印刷マスターを与えることができる。最高の態様は 1 0 0 0 0 0 枚のコピーより多い印刷機運転をも可能にする。

【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい態様に関する特定の特徴を従属クレームに示す。本発明のさらなる利点及び態様は以下の記述から明らかになるであろう。

40

【 0 0 2 2 】

【 発明の詳細な記述 】

本発明の版前駆体の支持体は、C L A (中心線平均) ととも呼ばれることがある算術平均中心線粗さ (R a) として表される低い表面粗さにより特徴付けられる親水性表面を有する、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。本明細書で用いられる R a は I S O 4 2 8 7 / 1 (= D I N 4 7 6 2) 及びそこにおける引用文献に定義されている。本明細書で報告する R a 値は I S O 4 2 8 8 及びそこにおける引用文献に従い、非常に細い先端を有する接触針を用いる機械的輪郭測定法 (m e c h a n i c a l p r o f i l e m e t h o d s) により測定された (光学的輪郭測定法も既知である ; そのような光学的方法は系統的に (s y s t e m a t i c a l l y) I S O 法より高い値を与え

50

る)。Raの測定に用いられた装置はTaylor Hobson LtdからのTallysurf 10であった。

【0023】

本発明の材料で用いられる研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体の親水性表面のRa値は0.45 μm未満、好ましくは0.4 μm未満そしてさらにもっと好ましくは0.3 μm未満である。上記の低いRa値により特徴付けられる親水性表面を有する研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体を本明細書では簡単に「滑らかな支持体」と呼ぶ。Ra値の下限は0.05 μm、好ましくは0.1 μmであることができる。

【0024】

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。本発明の材料で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む。例えば塩化水素と酢酸の混合物を用いることもできる。

【0025】

電気化学的研磨及び陽極酸化のパラメーター、例えば、一方で電極電圧、酸電解質の性質及び濃度又は電力消費ならびに他方で得られるRaの点での平版の質及び陽極酸化重量(アルミニウム表面上に形成されるAl₂O₃のg/m²)の間の関係は周知である。種々の製造パラメーター及びRa又は陽極酸化重量の間の関係に関するさらなる詳細は、例えば、ATB Metallurgie Journalにおいて公開されるべきF. R. Mayersによる論文“Management of Change in the Aluminium Printing Industry”において見いだされ得る。従って熟練者は、研磨されたアルミニウム支持体上に滑らかな表面を作るため又は与えられた陽極酸化重量をアルミニウム陽極酸化の間に作るために必要な種々のパラメーターの設定を十分に承知している。本発明に従うと、親水性表面において2.5 g/m²より多い酸化アルミニウムを形成することにより、与えられる粗さRaの場合にさらにもっと高いランゲスを得ることができ、3.0より高い値もしくは3.5 g/m²よりさえ高い値がさらにもっと好ましい。

【0026】

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/又はそれらの塩、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もしくはそれらの塩、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と詳細な記載は、GB-A-1084070、DE-A-4423140、DE-A-4417907、EP-A-659909、EP-A-537633、DE-A-4001466、EP-A-292801、EP-A-291760及びUS-P-4458005に示されている。

【0027】

支持体上に設けられるコーティングは感熱性であり、それにより通常の作業照明条件下(

10

20

30

40

50

昼光、蛍光)で長時間取り扱うことができる版前駆体を与える。コーティングは疎水性熱可塑性ポリマー粒子を含有する画像 - 記録層を含む。適した疎水性ポリマーの特定の例は、例えばポリエチレン、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メチル(メタ)アクリレート)、ポリ(エチル(メタ)アクリレート)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ(ビニルカルバゾール)、ポリスチレン又はそれらのコポリマーである。好ましい態様に従うと、熱可塑性ポリマーは少なくとも50重量%のポリスチレンそしてより好ましくは少なくとも60重量%のポリスチレンを含む。機械的損傷に対する及び印刷機化学品、例えば版クリーナー中で用いられる炭化水素に対する十分な抵抗性を得るために、熱可塑性ポリマーは好ましくは少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも30重量%の窒素含有モノマー単位又は20より高い溶解パラメーターを特徴とするモノマー

10 に対応する単位、例えば(メタ)アクリロニトリル又はスルホンアミド及びノ又はフタルイミド側鎖基を含有するモノマー単位を含む。そのような窒素含有モノマー単位の他の適した例は、2001年11月23日に申請されたヨーロッパ特許出願番号01000657に開示されている。疎水性熱可塑性ポリマーの特定の態様は、(メタ)アクリロニトリル及びノ又はスチレンのホモポリマーもしくはコポリマー、例えば1:1~5:1(スチレン:アクリロニトリル)の重量比におけるスチレン及びアクリロニトリル単位から成るコポリマーである。2:1又は3:2の比率が優れた結果を与える。

【0028】

熱可塑性ポリマー粒子の重量平均分子量は5,000~1,000,000g/モルの範囲であることができる。疎水性粒子は好ましくは200nm未満、より好ましくは10~100nmの数平均粒径を有する。画像 - 記録層中に含有される疎水性熱可塑性ポリマー粒子の量は、好ましくは20重量%~95重量%そしてより好ましくは45重量%~90重量%そして最も好ましくは65重量%~85重量%である。

20

【0029】

疎水性熱可塑性ポリマー粒子は画像 - 記録層の水溶性分散液として与えられることができ、US3,476,937に開示されている方法により調製され得る。熱可塑性ポリマー粒子の水溶性分散液の調製のために特に適した他の方法は:

- 疎水性熱可塑性ポリマーを有機性の水非混和性溶媒中に溶解し、
- かくして得られる溶液を水又は水性媒体中に分散させ、
- 蒸発により有機溶媒を除去する

30

ことを含む。

【0030】

画像 - 記録層はさらに親水性結合剤、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を含むことができる。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。カルボキシル側鎖基を有する結合剤、例えばポリ(メタ)アクリル酸が好ましい。

40

【0031】

画像 - 記録層は他の成分、例えば追加の結合剤、界面活性剤、着色剤、現像抑制剤又は促進剤ならびに特に赤外光を熱に変換できる1種もしくはそれより多い化合物も含有することができる。特に有用な光から熱への変換化合物は、例えば赤外染料、カーボンブラック、金属炭化物、ホウ化物、窒化物、炭化窒化物、ブロンズ - 構造酸化物及び導電性ポリマー分散液、例えばポリピロール、ポリアリニン又はポリチオフェン分散液である。アニオン性シアニン染料が好ましい。着色剤は好ましくは、処理後に可視画像を与える染料又は顔料である。

【0032】

コーティングは、画像 - 記録層に隣接して1つもしくはそれより多い追加の層を含有する

50

こともできる。そのような追加の層は、例えば画像 - 記録層と支持体の間の接着 - 促進層；あるいは赤外光を熱に変換できる上記の化合物の1種もしくはそれより多くを含む光 - 吸収層；あるいは処理の間に除去されるカバー層であることができる。

【0033】

本発明の材料は、オフ - プレス及びオン - プレス露出に適している。本発明の印刷版前駆体は、例えばサーマルヘッド、LEDs又は赤外レーザーにより熱に、又は赤外光に露出される。好ましくは、約700～約1500nmの範囲内の波長を有する近赤外光を発するレーザー、例えば半導体レーザーダイオード、Nd:YAG又はNd:YLFレーザーが用いられる。必要なレーザー出力は、画像 - 記録層の感度、スポット直径（最大強度の $1/e^2$ における近代的プレート - セッターの典型的な値：10～25 μm ）により決定されるレーザービームの画素滞留時間、走査速度及び露出装置の解像度（すなわち多くの場合にインチ当たりのドット又はdpiで表される直線距離の単位当たりのアドレス可能な（addressable）画素の数；典型的な値：1000～4000dpi）に依存する。2つの型のレーザー - 露出装置：内部（ITD）及び外部ドラム（XTD）プレート - セッターが通常用いられる。熱的版のためのITDプレート - セッターは、典型的には最高で500m/秒の非常に高い走査速度を特徴とし、数ワットのレーザー出力を必要とし得る。約200mW～約1Wの典型的なレーザー出力を有する熱的版のためのXTDプレート - セッターは、例えば0.1～10m/秒のもっと低い走査速度で働く。

10

【0034】

露出段階の間に発生する熱の故に、疎水性熱可塑性ポリマー粒子は溶融又は凝析し、印刷版の印刷領域に相当する疎水性相を形成する。凝析は、熱可塑性ポリマー粒子の熱 - 誘導凝集、軟化又は融解から生じ得る。熱可塑性疎水性ポリマー粒子の凝析温度に特定の上限はないが、温度はポリマー粒子の分解温度より十分に低くなければならない。好ましくは、凝析温度はポリマー粒子の分解が起こる温度より少なくとも10 低い。凝析温度は好ましくは50 より高く、より好ましくは100 より高い。

20

【0035】

露出の後、材料は現像される。「現像」及び「処理」は同等の用語として本明細書で用いられる。親水性相を含む液をコーティングに供給し、それにより非 - 露出領域においてコーティングを支持体から除去することによって現像を行うことができる。該液は、水、水性液、ゴム、湿し液及び単 - 流体インキより成る群から選ばれることができる。1つの態様に従うと、材料は湿し液及び/又は印刷インキを供給することにより、好ましくは最初に湿し液及び続いてインキを供給することにより現像される。この方法は好ましくはオン - プレス露出段階と組み合わせられて用いられる。やはりオン - プレス現像のために、特にドライオグラフィー印刷機において適した別の現像法は、単 - 流体インキの供給により行われる。本発明の方法で用いるのに適した単 - 流体インキはUS4,045,232及びUS4,981,517に開示されている。適した単 - 流体インキは、WO00/32705に記載されているとおり、疎水性もしくは親油性相とも呼ばれるインキ相及びポリオール相を含む。単 - 流体インキを用いる現像についてのさらなる情報は、2001年11月15日に申請されたEP - A no. 01000633に見いだされ得る。

30

【0036】

オフ - プレスプレート - セッターで露出される場合、前記のとおりインキ及び/又は湿し液を供給することによりオン - プレスで、あるいは例えば水、水性液又はゴム溶液を供給することによりオフ - プレスで材料を処理することができる。ゴム溶液は典型的には、印刷版の平版印刷画像を汚染または損傷に対して保護できる1種もしくはそれより多い表面保護化合物を含む水性液である。そのような化合物の適した例はフィルム - 形成性親水性ポリマー又は界面活性剤である。ゴム溶液を用いる現像についてのさらなる情報は、2002年3月6日に申請されたEP - A no. 02100226に見いだされ得る。

40

【0037】

現像後、版を乾燥し、ベーキングすることができる（baked）。ベーキング（baking）の前に版を乾燥することができるか、あるいはベーキングプロセス自身の間に乾

50

燥する。熱可塑性ポリマー粒子の凝析温度より高い温度、例えば100 ~ 230 において5 ~ 40分間ベーキングプロセスを行うことができる。例えば露出され且つ現像された版を230 の温度で5分間、150 の温度で10分間又は120 の温度で30分間ベーキングすることができる。好ましいベーキング温度は60 より高い。通常の熱風炉で、あるいは赤外又は紫外スペクトルにおいて発光するランプを用いる照射によりベーキングを行うことができる。

【0038】

【実施例】

下記の実施例において、ランゲスは、60%スクリーンの高質画像(200 lpi)の画像磨耗の故の劣化が5%を超える時に印刷されたコピーの数として定義される。他に
10
ことわらなければ、下記のすべての版は、印刷機の最初の10 ~ 15回転の間に版に供給されるインキ及び湿し液によりオン-プレス処理された。

実施例1(比較)及び2(本発明)

平版支持体1の製造

厚さが0.30mmのアルミニウム箔を、60 において40g/lの水酸化ナトリウムを含有する水溶液に8秒間箔を沈め、脱イオン水で2秒間濯ぐことにより脱脂した。次いで33 の温度及び130 A/dm²の電流密度において交流を用い、12g/lの塩酸及び38g/lの硫酸アルミニウム(18-水和物)を含有する水溶液中で15秒間箔を電気化学的に研磨した。脱イオン水で2秒間濯いだ後、次いで155g/lの硫酸を含有する水溶液を用い、70 において4秒間、アルミニウム箔をエッチングすることにより
20
汚れを除去し、25 において2秒間、脱イオン水で濯いだ。続いて箔を155g/lの硫酸を含有する水溶液中で、45 の温度及び22 A/dm²の電流密度において13秒間陽極酸化に供し、次いで脱イオン水で2秒間洗浄し、4g/lのポリビニルホスホン酸を含有する溶液を用いて40 において10秒間後-処理し、脱イオン水を用いて20 で2秒間濯ぎ、乾燥した。

【0039】

かくして得られる支持体は0.46µmの表面粗さRaにより特性化され、2.9g/m²のAl₂O₃の陽極酸化重量を有した。

平版支持体2の製造

上記と同じ方法に従い、但し研磨及び陽極酸化の間の電流密度はそれぞれ90 A/dm²
30
及び30 A/dm²であった。かくして得られる支持体は0.22µmの表面粗さRaにより特性化され、4.0g/m²のAl₂O₃の陽極酸化重量を有した。

印刷版1及び2の作製及び試験

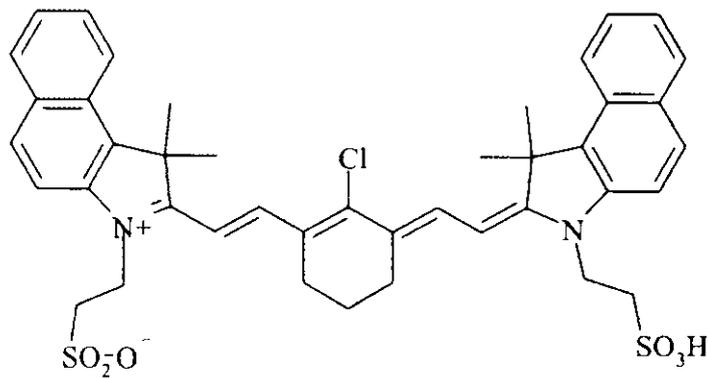
コーティング組成物を調製し、それをそれぞれ上記の平版支持体1及び2の上にコーティングすることにより、比較の印刷版前駆体1及び本発明に従う印刷版前駆体2を製造した。

【0040】

上記の平版支持体上に水性コーティング溶液から30g/m²の湿潤厚さにおいて画像-記録層をコーティングした。乾燥後、層は、65nmの平均粒度を有し、アニオン性湿潤剤で安定化された600mg/m²のスチレンとアクリロニトリルのコポリマー(重量比
40
60/40)、60mg/m²の赤外吸収性染料I及び120mg/m²のポリアクリル酸(Allied ColloidsからのGlascol D15、分子量2.7x10⁷g/モル)から成った。

【0041】

【化1】



10

染料1

【0042】

かくして得られる版前駆体を、 330 mJ/cm^2 及び 150 rpm で運転される Creo Trendsetter (Creo, Burnaby, Canada から入手可能なプレート-セッター) を用いて露出した。画像形成の後、版を MO 印刷機 (Heidelberg Druckmaschinen AG から入手可能) 上に搭載し、K + E 800 インキ及び湿し液として 10% のイソプロパノールを有する 4% CombiFix XL を用いて印刷の仕事を開始した。 20

【0043】

25000 枚のプリントの後、印刷版前駆体 1 から得られた版において画像の劣化が始まり、30000 枚のプリントのランレングスの後、画像磨耗は上記で定義した基準を超えた。印刷版前駆体 2 を用いて得た版は磨耗を全く示さず、印刷機運転を停止した 10000 回の刷りの後でも示さなかった。

実施例 3 (本発明) 及び 4 (比較)

平版支持体 3 の製造

0.30 mm の厚さ及び 500 mm の幅を有するアルミニウムの連続ウェブを、38 において 10.4 g/l の水酸化ナトリウムを含有する水溶液に 35 秒間ウェブを沈め、脱イオン水で 30 秒間濯ぐことにより脱脂した。次いで 29 の温度において、 826 A/m^2 の電流密度における交流を用い、 9.5 g/l の塩酸及び 21 g/l の酢酸を含有する混合酸水溶液中で 30 秒間アルミニウムウェブを電気化学的に研磨した。かくして得られる支持体は $0.24 \mu\text{m}$ の平均中心線粗さ Ra を有した。脱イオン水で 30 秒間濯いだ後、 124 g/l のリン酸を含有する水溶液を用い、43 において 35 秒間、アルミニウムウェブをエッチングして汚れを除去し、次いで 30 秒間、脱イオン水で濯いだ。続いてアルミニウムウェブを 137 g/l の硫酸を含有する水溶液中で、48.5 の温度において、 1173 A/m^2 の電流密度における DC 電圧を用い、30 秒間陽極酸化に供し、 3.4 g/m^2 の Al_2O_3 の陽極酸化フィルムを形成し、次いで脱イオン水で 30 秒間洗浄し、 2.2 g/l のポリビニルホスホン酸を含有する溶液を用いて 52 において 15 秒間後-処理し、脱イオン水を用いて 30 秒間濯ぎ、乾燥した。 30 40

平版支持体 4 の製造

支持体 3 の場合と同じ方法に従い、但し研磨の間の電流密度は 2125 A/dm^2 であった。かくして得られる支持体は $0.53 \mu\text{m}$ の表面粗さ Ra により特性化された。陽極酸化重量は支持体 3 の場合と同じであった。

印刷版 3 及び 4 の作製及び試験

印刷版前駆体 1 及び 2 の製造に関して上記に記載したと同じ組成物をコーティングすることにより、印刷版前駆体 3 及び 4 を製造した。露出、オン-プレス処理及び印刷法も同じであった。

【0044】

50

版 4 は 3 0 0 0 0 枚のコピーのランレングスを示したが、版 3 はランレングスの試験を停止した 5 0 0 0 0 枚のコピーの後、画像磨耗を示さなかった。

実施例 5 ~ 9

平版支持体 5 ~ 9 の製造

0.30 mm の厚さ及び 500 mm の幅を有するアルミニウムの連続ウェブを、39 において 10 g/l の水酸化ナトリウムを含有する水溶液に 35 秒間ウェブを沈め、脱イオン水で 30 秒間濯ぐことにより脱脂した。次いで 30 の温度で、表 1 に示す電流密度における交流を用い、8.1 g/l の塩酸及び 21.7 g/l の酢酸を含有する混合酸水溶液中で 30 秒間アルミニウムウェブを電気化学的に研磨した。脱イオン水で 30 秒間濯いだ後、128 g/l のリン酸を含有する水溶液を用い、43 において 35 秒間、アルミニウムウェブをエッチングして汚れを除去し、次いで 30 秒間、脱イオン水で濯いだ。続いてアルミニウムウェブを 154 g/l の硫酸を含有する水溶液中で、50 の温度において、表 1 に示す電流密度における DC 電圧を用い、30 秒間陽極酸化に供し、次いで脱イオン水で 30 秒間洗浄し、2.45 g/l のポリビニルホスホン酸を含有する溶液を用いて 53 において 15 秒間後 - 処理し、脱イオン水を用いて 30 秒間濯ぎ、乾燥した。

印刷版 5 ~ 9 の作製及び試験

印刷版前駆体 1 及び 2 の製造に関して上記に記載したと同じ組成物をそれぞれ支持体 5 ~ 9 の上にコーティングすることにより、印刷版前駆体 5 ~ 9 を製造した。露出、オン・プレス処理及び印刷法も同じであった。

【0045】

表 1 は研磨 (GR) 及び陽極酸化 (AN) のための電流密度、平版支持体 5 ~ 9 の表面粗さ Ra 及び陽極酸化重量 (AW) ならびに版 5 ~ 9 を用いて達成されるランレングスを示す。

【0046】

【表 1】

表1

実施例番号	電流 GR (A/m ²)	Ra (μm)	電流 AN (A/m ²)	AW (g/m ²)	ランレングス
5 (比較)	2740	0.53	2350	4.8	11 000
6 (本発明)	1300	0.28	2350	4.8	55 000
7 (本発明)	1300	0.28	1750	3.5	50 000
8 (本発明)	1300	0.28	2900	6.3	70 000
9 (本発明)	1000	0.21	2350	4.8	>90 000

【0047】

上記の表中の実施例 5、6 及び 9 に関するデータは、与えられた陽極酸化重量 (4.8 g/m²) の場合に、Ra を低下させることによってランレングスが有意に向上することを示している。与えられた Ra 値の場合 (実施例 6 ~ 8 : 0.28 μm)、陽極酸化重量を増加させることによりさらなる向上が達成される。版 9 は、印刷機運転が停止された 90000 枚のコピーの後まだ画像磨耗を示さなかった。

実施例 10 ~ 12

印刷版前駆体 10 ~ 12 の製造

それぞれ実施例 1 及び 2 におけると同じ平版支持体及びコーティングを用い、但し、熱可塑性ポリマーは 70 nm の平均粒度を有するスチレンのホモポリマーであった。

印刷版 10 ~ 12 の作製及び試験

前記の実施例において記載したとおりの露出及び処理により前駆体 10 及び 11 からそれぞれ版 10 及び 11 を作製し、但し、オン・プレス処理及びランレングス試験を GTO 印刷機 (Heidelberg Druckmaschinen) 上で、K + E 800 インキ及び湿し液として 10 % のイソプロパノールを有する 4 % CombiFix XL を用いて行った。版 12 は前駆体 2 から、版 10 及び 11 の場合と同じ方法を用いて作製された。

【0048】

【表 2】

表 2

実施例番号	Ra (μm)	ポリマー	ランレングス
10 (比較)	0.46	スチレンホモポリマー	21 500
11 (本発明)	0.22	スチレンホモポリマー	85 000
12 (本発明)	0.22	スチレン/アクリロニトリルコポリマー	> 100 000

10

20

【0049】

上記のデータは、アクリロニトリルのような窒素 - 含有単位を疎水性熱可塑性ポリマー中に導入することにより、さらなるランレングスの向上が得られることを示している。

実施例 13 ~ 15

印刷版 10 ~ 12 の化学的抵抗性試験

上記のとおりで作製された版 10 ~ 12 を 3 つの化学的抵抗性試験に供した。試験 1 : 画像 - 通りに露出された版を GTO 印刷機 (Heidelberg Druckmaschinen) 上に搭載し、K + E 800 インキ及び湿し液として 10 % のイソプロパノールを有する 4 % CombiFix XL を用いて 500 枚のコピーの印刷機運転を開始した。次いで各版の印刷領域を 2 つの典型的な印刷機液 (press liquids) (Meter-X = ABC Chemicals Comp. Ltd., UK からの炭化水素に基づくローラー洗浄液; Normakleen = Agfa からの石油蒸留物に基づく版クリーナー) で、対応する液中に浸した綿パッドを用いて表面上をこすることにより処理し; 処理された領域の損傷を評価した (表 3 を参照されたい: 0 = 画像攻撃なし; X = 強い画像攻撃; XX = 画像は完全に除去された)。

30

【0050】

【表 3】

表3

版番号	Ra (μm)	ホ ^o リマー	画像攻撃	
			Meter-X	Normakleen
10 (比較)	0.46	スチレンホモホ ^o リマー	XX	XX
11 (本発明)	0.22	スチレンホモホ ^o リマー	XX	XX
12 (本発明)	0.22	スチレン/アクリロニトリルホ ^o リマー	0	0

10

【0051】

試験2：画像 - 通りに露出された版をGTO印刷機(Heidelberg Druckmaschinen)上に搭載し、K+E800インキ及び湿し液として10%のイソプロパノールを有する4%CombiFix XLを用いて500枚のコピーの印刷機運転を開始した。次いで試験1で用いたと同じそれぞれの液の1滴を版の印刷領域の上に置き、4分間乾燥させた。次いでさらに200枚のコピーのための印刷を再び開始した(試験2では、試験1のこすりが印刷により置き換えられる)。2回目の印刷機運転の後、液で処理された領域を評価した(表4を参照されたい：0 = 画像攻撃なし；X = 強い画像攻撃；XX = 画像は完全に除去された)。

20

【0052】

【表4】

表4

版番号	Ra (μm)	ホ ^o リマー	画像攻撃	
			Meter-X	Normakleen
10 (比較)	0.46	スチレンホモホ ^o リマー	XX	X
11 (本発明)	0.22	スチレンホモホ ^o リマー	XX	X
12 (本発明)	0.22	スチレン/アクリロニトリルホ ^o リマー	0	0

30

【0053】

試験3：画像 - 通りに露出された版のコーティングを非 - 露出領域において機械的に引っ掻いた。次いで版を試験1及び2で記載した印刷機上に搭載し、1000枚のコピーを印刷した。印刷機を停止させ、最後の印刷コピー上でスクラッチが目に見えるかどうかを評価した(スクラッチングの故の非 - 画像部分におけるインキ吸収)。

40

【0054】

【表5】

表5

版番号	Ra (μm)	ホリマー	スクラッチ
10 (比較)	0.46	スチレンホモホリマー	重度
11 (本発明)	0.22	スチレンホモホリマー	小
12 (本発明)	0.22	スチレン/アクリロニトリルコホリマー	なし

10

【0055】

実施例16及び17

平版支持体16の製造

研磨の段階を除いてすべての段階は実施例2と同じであった：12.4 g/lの硝酸及び67 g/lの硝酸アルミニウム(9-水和物)を含有する水溶液中で、40の温度において、36 A/dm²の電流密度における交流を用い、アルミニウム箔を4秒間電気化学的に研磨した。かくして得られる硝酸研磨支持体のRa値は0.38 μm であった。

印刷版16及び17の作製及び試験

上記の支持体16上に実施例2で記載したと同じ組成物をコーティングすることにより、印刷版前駆体16を製造した。330 mJ/cm²及び150 rpmで運転されるCreo Trendsetter (Creo, Burnaby, Canadaから入手可能なプレート-セッター)を用い、版前駆体16及び2を露出することにより、それぞれ版16及び17を作製した。画像形成の後、版16及び17をMO印刷機(Heidelberg Druckmaschinen AGから入手可能)上に搭載し、K+E800インキ及び湿し液として10%のイソプロパノールを有する4% Combifix XLを用いて印刷を開始した。版16及び17の類似の試料をSpeedmaster 74印刷機(SM-74, Heidelberg Druckmaschinen AGから入手可能)上に搭載し、K+E700 Novavit Speedインキ及び湿し液として4% Varnfountを用いて印刷を開始した。

20

30

【0056】

【表6】

表6

版番号	研磨に用いられた酸	印刷機	ブランケットにおけるインキ堆積
16 (本発明)	塩酸	MO	no
17 (本発明)	硝酸	MO	no
16 (本発明)	塩酸	SM-74	no
17 (本発明)	硝酸	SM-74	yes

40

【0057】

版のいずれも100000枚のコピーの印刷機運転の間に画像磨耗を示さなかった。版17(硝酸研磨)は印刷の間にSM-74のブランケット上におけるインキ堆積を示したが、版16(塩酸研磨)は印刷機運転全体を通じてブランケット上におけるインキ堆積なし

50

でSM-74上で運転された(was running)。

実施例18及び19

実施例2で記載したとおりに版18を作製し、但し露出された版をAgfaからのRC520ベーキングゴムを用いるゴム溶液でオフ・プレス処理した(HWP450プロセッサ、1分の浸漬時間、室温)。

【0058】

版19を同様に作製したが、処理の後に版を270 で2分間ベーキングした。

【0059】

両方の版をMO印刷機(Heidelberg Druckmaschinen AG)上で、K+E800インキ及び湿し液として10%のイソプロパノールを有する4% CombiFix XLを用いて評価した。 10

【0060】

150000枚の刷りの後、ベーキングされなかった版18の場合に画像の劣化が始まったが、ベーキングされた版19は全く画像磨耗を示さなかった。300000枚の刷りの後でさえ、版19の場合には画像磨耗が観察されず、ランレングス試験を停止した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/09 G 0 3 F 7/09 5 0 1

(72)発明者 フィリップ・ワトキス

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 ・アグファ - ゲヴェルト内

(72)発明者 クラウス・イエルク

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 ・アグファ - ゲヴェルト内

F ターム(参考) 2H025 AB03 AC08 AD01 BH03 CB54 CC20 DA18 DA20 FA03

2H096 AA07 BA01 BA16 CA03 EA04 LA16

2H114 AA04 AA11 AA14 AA24 BA01 BA10 DA31 DA48 DA51 DA53

DA54 DA61 DA75 GA09 GA26 GA38