(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3556392号
(P3556392)
(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月21日(2004.5.21)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
G03C	8/06	G03C	8/06	501
G03C	1/76	G03C	1/76	502
G03F	7/00	G03F	7/00	503
G03F	7/07	G03F	7/07	

請求項の数 1　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平8-118549
(22)出願日　平成8年5月14日(1996.5.14)
(65)公開番号　特開平9-304899
(43)公開日　平成9年11月28日(1997.11.28)
審査請求日　平成13年3月21日(2001.3.21)

(73)特許権者　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号
(72)発明者　馬場　英明
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内
(72)発明者　桜井　千奈美
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

審査官　大瀧　真理

(56)参考文献　特開昭５５－１０１９５２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０１３２４９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２９６１４３（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体上に微粉末を含有するゼラチン層の裏塗り層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該裏塗り層がゼラチンに対して微粉末を重量比で１：１．５以上含有し、かつ該裏塗り層のｐＨがゼラチンの等電点より高いことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ゼラチンに対する微粉末の重量比が１：０．８以上であるゼラチン層を有するハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に銀錯塩拡散転写法を応用した平版印刷版の裏塗り層に関し、詳しくは酸化チタンやシリカ粒子等の微粉末を多量に含有する裏塗り層に関する。
【０００２】
【従来の技術】
一般に、写真感光材料には帯電防止、搬送性、くっつき防止等の目的で、ゼラチンを主バインダーとする構成層中に、マット剤等の微粉末を含有させることが一般に行われている。
【０００３】
微粉末を含有するゼラチン層は主に裏塗層、乳剤層、下塗層、保護層等であり、微粉末の

添加は、感光材料にその用途、目的に応じた性能を付与するという目的がある。通常、微粉末の含有量はゼラチン層の膜物性、塗布性及び塗布液の安定性を考慮し、ゼラチンに対してかなり少なめである。

【０００４】

一方、写真感光材料の中には、銀塩拡散転写法（ＤＴＲ法）を応用した感光性平版印刷版が知られている。例えば、ハロゲン化銀乳剤層の上に物理現像核層を有する平版印刷版として、米国特許第３，７２８，１１４号、同第４，１３４，７６９号、同第４，１６０，６７０号、同第４，３３６，３２１号、同第４，５０１，８１１号、同第４，５１０，２２８号、同第４，６２１，０４１号明細書等に記載されており、露光されたハロゲン化銀結晶は、ＤＴＲ現像により化学現像を生起し黒色の銀となり親水性の非画線部を形成し、一方、未露光のハロゲン化銀結晶は現像液中の銀塩錯化剤により銀塩錯体となって表面の物理現像核層まで拡散し、核の存在により物理現像を生起してインキ受容性の物理現像銀を主体とする画線部を形成する。

【０００５】

平版印刷版は、油脂性のインキを受理する親油性の画線部分と、インキを受理しない撥油性の非画線部分とからなり、一般に該非画線部は水を受け付ける親水性部分から構成されている。通常の平版印刷では、水とインキの両方を版面に供給し、画線部は着色性のインキを、非画線部は水を選択的に受け入れ、該画線上のインキを、例えば紙等の被印刷体に転写させることによって印刷がなされている。

【０００６】

従って、良い印刷物を得るためには、画線部と非画線部の親油性及び親水性の差が十分に大きくて、水及びインキを版面に供給した時に、画線部は十分量のインキを受け付け、非画線部は全くインキを受付けないことが必要である。

【０００７】

印刷にはインキ／水の応答性が重要であり、インキ送りや水送りを変えて適切な印刷条件に設定する際、応答性の早い方が好ましい。特に、印刷中汚れ発生の際、水送り量を変えてインキ汚れを消去するまで必要な時間が長くなるほど損紙の量が増える為、汚れ消去に要する時間の低減が望まれていた。特開平５－１００４３０において下塗層のゼラチン量を限定することでインキ脱離性能の改良効果のあることが開示され、近年、平版印刷版のインキ脱離性改良は下塗り層のゼラチン量の低減の方向で進められてきている。

【０００８】

一方、銀錯塩拡散転写法を用いた平版印刷版は、一般に自動露光装置並びに自動現像装置により製版される。特に自動現像装置により現像処理する際、当然の事ながら装置内での版のつまり等のトラブルが無く処理できることが望まれる。それ故、インキ脱離性能改良の為下塗り層のゼラチン量を低減するに伴い、裏塗り層中のゼラチン量の低減も版のカール性調整の為に必要である。一般に、裏塗り層に要求される機能としては自動現像装置での処理時スムーズな搬送性を得るためのマット性を有することであるが、従来よりこの性能を満たすための微粉末をゼラチン中に安定的に分散させることは難しく裏塗り液の製造中に凝集体の発生することが課題であった。その為、凝集体の発生の際には塗布時フィルターによる濾過工程を念入りにしなければならず工程的にも問題となっていた。

【０００９】

また、自動露光装置はその内部において感材の搬送を制御する為のセンサーを有しており、このセンサーは裏面に照射した光の反射光を利用したタイプのものもある為特に反射濃度の低い裏面の感材の要求も多い。従来は微粉末量に対してゼラチン量が比較的多かったため、凝集体の発生はあまりなかった。

【００１０】

しかし、近年の裏塗り層中のゼラチン量低減方向は従来に較べるとマット性並びに反射濃度の調製の為に添加される微粉末量比を従来より増加させる必要が生じ、それ故裏塗り液の製造中更に凝集体の発生頻度を高める事となり、それによって、塗布障害（塗布面のザラツキ）の発生や、生産効率の低下（濾過フィルターの目詰まり）といった問題が生じて

いた。
【００１１】
また一方、特願平６－２１７５０３号に記載されているように、ロール状製品に仕上げられた平版印刷版は、明室下で自動露光装置並びに自動現像装置に装填できるように包装が施されたものがある。この場合、端面から入った光によって、乳剤層が被らないように、裏塗り層を２層構成、即ち、下層にカーボンブラックを含有させて光を遮断し、上層には自動露光装置の反射センサー対応のために酸化チタンを含有する構成が採用されている。
【００１２】
上記の態様においては、従来の裏塗り層が１層構成に比べて、ゼラチンに対する酸化チタンの含有比率が高くなり、特に前記した凝集の問題は重大であった。
【００１３】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、ゼラチンに対して微粉末を多量に含有するゼラチン層の塗布液製造安定性を向上させ、凝集物のない均一な塗布面を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。特に、微粉末を多量に含有する平版印刷版の裏塗り層において、その塗布液製造安定性を向上させ、ザラツキのない均一な塗布面を得ることである。
【００１４】
【課題を解決するための手段】
本発明の上記目的は、支持体上に微粉末を含有するゼラチン層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ゼラチン層がゼラチンに対して微粉末を重量比で１：０．８以上含有し、かつ該ゼラチン層のｐＨがゼラチンの等電点より高いことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。
【００１５】
特に、平版印刷版の裏塗層において、酸化チタンをゼラチンに対して、重量比で１：２以上含有する場合でも、裏塗層のｐＨをゼラチンの等電点より高くすることによって、凝集物のない均一な塗布面が得られる。
【００１６】
本発明において、ゼラチン層のｐＨはゼラチンの等電点より、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．２以上高くすることである。本発明の作用機構は、以下のごとく推定している。ゼラチンの等電点は一般的に用いられているアルカリ処理ゼラチンの場合、４．８であるが、このｐＨ領域は電荷的にはニュートラルの状態でありゼラチン分子は微粉末に対する保護コロイド機能も低下し、微粉末の増量によっては十分な保護コロイド性を持たず微粉末の凝集を生ぜしめる。また、微粉末として使用しているチタン粒子は分散剤にもよるが一般的に等電点は３より低く設定しており、シリカ粒子は等電点が一般的には２近傍であり、その為ｐＨが４．８以下の溶液中でもそれら微粉末表面は負電荷を帯びている。裏塗り液のｐＨが４．８を下回るとゼラチンは正電荷を有し、負電荷を有している酸化チタンやシリカと相互作用を持つ為、特にゼラチン量の少ない溶液中ではそれら微粉末間の接着剤としての効果を示すようになる。従って、ゼラチンの等電点以上の塗液中に於いてはゼラチン自体も負電荷を帯び、バインダーとしての機能を有するゼラチン分子も十分伸びた状態を維持するため、微粉末等の保護コロイド性も向上し凝集等なく塗液の製造安定性の向上に有効であることが判明した。
【００１７】
本発明が対象とするゼラチン層は写真感光材料を構成するいずれの層であってもよい。例えば、裏塗層、下塗層、乳剤層、保護層等である。ゼラチンに対して多量の微粉末を含有するという意味において、特に裏塗層に効果的である。
【００１８】
裏塗り層中で一般的に使用されるゼラチンの等電点は約４．８であるが、それより低い等電点を有する改質されたゼラチン、例えばフタロイルゼラチンを本発明の裏塗り中で使用することもできる。又、裏塗り層中に異なる等電点を有するゼラチン類の混合物も使用する事ができる。この時、裏塗り層のｐＨは最も高い等電点を有するゼラチンの等電点より

高くなければならない。

【００１９】

本発明において、裏塗り層中で使用するためのゼラチンは高粘度、中粘度、低粘度タイプのいずれも使用することが出来る。又、これら粘度の異なるゼラチンを混合して使用することもできる。本発明の裏塗りで使用するゼラチンの量は０．１～５．０ｇ／m^2 の間、より好ましくは０．２～３．０ｇ／m^2 である。

【００２０】

本発明において、裏塗層中におけるゼラチン量に対する微粉末量が１：０．８以上であり、特に１：１．５以上の場合に効果的である。この場合、微粉末は１種類のみであっても良いし、２種類の併用でもよく、本発明において微粉末の含有量は合計量を意味する。

【００２１】

本発明に用いる微粉末は平均粒径０．０１～１０ミクロンの固形粉末であり、例えば、酸化チタン、シリカ、タルク、クレー等がある。本発明においては、酸化チタン、シリカ粒子が好ましい。微粒子の添加量は、種々の条件により異なるが、１m^2 当り０．１ｇ～２０ｇの範囲である。

【００２２】

本発明において、前記した如く、自動露光装置の反射センサーに対応すべく、裏塗り面の反射濃度を下げるために、微粉末として酸化チタンが好ましく用いられる。前記目的のためには酸化チタンを多量に用いる必要があり、含有量は裏塗層中のゼラチンに対して、重量比で１：２以上であることが好ましく、特に１：３以上が好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型等、任意のものを用いることができ、分散安定性等の目的で表面処理されていても良い。

【００２３】

前記酸化チタンの粒径は０．０１～１．０ミクロン、特に０．１～０．８ミクロンのものが好ましい。酸化チタンは通常水に分散して、塗布の前のメイクアップ時に添加されるが、必ずしも、これに限定されない。酸化チタンの添加量は、種々の条件により異なるが、１m^2 当り０．１ｇ～２０ｇの範囲である。又、種類の異なる微粉末を併用することもできる。特に平均粒径が１μｍ以上のシリカ粒子を併用することが好ましい。

【００２４】

本発明に用いる微粉末としてのシリカは平均粒径が０．０５～１０ミクロンが好ましく、特に１～５μが好ましい。分散安定性の目的で表面処理されていても良い。シリカ粒子の具体例としては、平均粒径が３．５ミクロンの富士シリシア化学株式会社製サイリシア等がある。シリカの添加量は、種々の条件により異なるが、１m^2 当り０．１ｇ～２０ｇの範囲である。又、種類の異なる微粉末を混合して使用することもできる。ゼラチン量に対するシリカ微粉末量が１：１．５以上のとき、本発明は効果的である。

【００２５】

本発明が対象とする銀錯塩拡散転写法を用いた平版印刷版は現像主薬を写真構成層（下塗層、乳剤層、物理現像核層）中に含有し、現像液は実質的に現像主薬を含有しないアクチベータ化した高アルカリ現像液、所謂、アルカリ性活性化液で処理することが一般に行われている。このため、現像主薬を多量に含有した写真構成層、及び該写真構成層と接触する裏塗り層は、経時保存性等の性能を維持するために、低ｐＨ、特にｐＨ４．５以下にする必要があった。

【００２６】

加えて、近年の傾向である裏塗り層のゼラチン量の低減によって、微粉末、即ち自動露光装置の反射センサー対応のために添加する酸化チタンの含有比率がゼラチンに対して高くなり、前記した凝集の問題が顕著になってきた。

【００２７】

かかる問題は、上述したように、裏塗り層のｐＨをゼラチンの等電点より高くすることによって、解消することが可能になり、併せて、ゼラチンに対する微粉末の比率が高くなることによって、乳剤層側へ及ぼすｐＨの影響が緩和され、結果的に経時保存安定性の維持

は低下することはなかった。しかしながら、本発明が対象とする平版印刷版の裏塗り層のｐＨは６以下、好ましくは５．５以下である。

【００２８】

また、前記した如く、明室下で自動露光装置並びに自動現像装置に装填できるように包装が施されたロール状の平版印刷版のように、２層の裏塗り層を有する場合（下層にカーボンブラックを含有、上層に酸化チタンを含有）、裏塗り上層における酸化チタンの比率は増大し、ゼラチンに対して、３．５倍以上に達する。このようなケースにおいて、本発明は特に顕著な効果を示す。

【００２９】

本発明の対象たる平版印刷版はゼラチンを含有しており、その含有層は裏塗り層であり、下塗り層であり、乳剤層であり、また物理現像核層でもありうる。これらのゼラチン含有層は、ゼラチン硬膜剤で硬化することができる。ゼラチン硬膜剤としては、例えば、クロム明ばんのような無機化合物、ホルマリン、グリオキサール、マレアルデヒド、グルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、尿素やエチレン尿素等のＮ－メチロール化合物、ムコクロル酸、２，３－ジヒドロキシ－１，４－ジオキサンの様なアセタール類、２，４－ジクロロ－６－ヒドロキシ－Ｓ－トリアジン塩や、２，４－ジヒドロキシ－６－クロロ－Ｓ－トリアジン塩のような活性ハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、ジビニルケトンやＮ、Ｎ、Ｎ－トリアクロイルヘキサヒドロトリアジン、活性な三員環であるエチレンイミノ基やエポキシ基を分子中に二個以上有する化合物類、高分子硬膜剤としてのジアルデヒド澱粉等の種々の化合物の一種もしくは二種以上を用いることができる。

【００３０】

硬膜剤はすべての層に添加することも出来、幾つか又は一層にのみ添加することも可能である。勿論、拡散性の硬膜剤は二層同時塗布の場合、何れか一層にのみ添加することが可能である。添加方法は乳剤製造時に添加したり、塗布時にインラインで添加することもできる。

【００３１】

本発明のゼラチン含有層におけるゼラチンは、その一部を、水溶性ゼラチン、澱粉、デキストリン、アルブミン、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ポリビニルメチルエーテル－無水マレイン酸共重合体等の親水性高分子の一種又は二種以上で置換することも出来る。さらにビニル重合体水性分散物（ラテックス）をゼラチン層に添加することも出来る。

【００３２】

下塗り層の高分子結合剤は、一般に０．５～１０ｇ／ｍ^{2}より好ましくは１～６ｇ／ｍ^{2}である。下塗り層にはハレーション防止の目的でカーボンブラック等の顔料、染料等を含み得る。さらに現像主薬等の写真用添加物も含むことが出来る。また下塗り層は特開昭４８－５５０３、同昭４８－１００２０３、同昭４９－１６５０７に記載のようなものであってもよい。

【００３３】

ハロゲン化銀乳剤層は、例えば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、及びこれらにヨウ化銀を含むものからなる。ハロゲン化銀結晶は、ロジウム塩、イリジウム塩、パラジウム塩、ルテニウム塩、ニッケル塩、白金塩等の重金属塩を含んでいてもよく、添加量はハロゲン化銀１モル当り10^{-8}～10^{-3}モルである。ハロゲン化銀の結晶形態に特に制限はなく、立方体ないし１４面体粒子、さらにはコアシェル型、平板状粒子でもよい。ハロゲン化銀結晶は、単分散、多分散結晶であってもよく、その平均粒径は０．２～０．８μｍの範囲である。好ましい例の一つとしては、ロジウム塩もしくはイリジウム塩を含む、塩化銀が８０モル％以上の単分散もしくは多分散結晶がある。

【００３４】

ハロゲン化銀乳剤は、それが製造される時又は塗布される時に種々な方法で増感することが出来る。例えば、チオ硫酸ナトリウム、アルキルチオ尿素によって、又は金化合物、た

とえばロダン金、塩化金によって、又はこれらの両者の併用など当該技術分野において良く知られた方法で化学的に増感することが好ましい。ハロゲン化銀乳剤は又、例えばシアニン、メロシアニン等の色素によってポジティブにもネガティブにも増感又は減感され得る。その増感又は減感され得る波長域に特に制限はない。従って、オルソ増感、パンクロ増感、ヘリウム－ネオンレーザー用増感、アルゴンレーザー用増感、ＬＥＤ用増感、半導体レーザー用増感もなし得るし、明室用にＵＶ増感、可視光減感もなし得る。

【００３５】

乳剤層の上部に存在する表面層には物理現像核を含む。物理現像核としては銀、アンチモン、ビスマス、カドミウム、コバルト、鉛、ニッケル、パラジウム、ロジウム、金、白金等の金属コロイド微粒子や、これらの金属の硫化物、多硫化物、セレン化物、又はそれらの混合物、混晶であっても良い。物理現像核には、親水性バインダーを含んでいてもいなくても良いが、ゼラチン、澱粉、ジアルデヒド澱粉、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸ソーダ、ビニルイミダゾールとアクリルアミドの共重合体、アクリル酸とアクリルアミドの共重合体、ポリビニルアルコール等の親水性高分子又はそのオリゴマーを含むことが出来、その含有量は０．５ｇ／ｍ^2 以下であることが好ましい。さらに物理現像核層には、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、カテコール等の現像主薬や、ホルマリン、ジクロロ－ｓ－トリアジン等の公知の硬膜剤を含んでいてもよい。

【００３６】

下塗り層、ハロゲン化銀乳剤層、物理現像核層等の各塗布層には、塗布助剤として、陰イオン、陽イオンもしくは中性界面活性剤のいくつかを含んでいてもよいし、カブリ防止剤、マット剤、増粘剤、帯電防止剤等を含むことが出来る。

【００３７】

本発明の平版印刷版の支持体としては、紙、又は合成もしくは半合成高分子フィルム、アルミニウム、鉄等の金属板等で平版印刷に耐えるものであれば使用することが出来る。支持体の表面を一層又はそれ以上の高分子フィルム、又は金属薄膜で、片面もしくは両面を被覆することも出来る。これらの支持体の表面を塗布層との接着を良くする為に表面処理することも可能である。

【００３８】

特に好ましく用いられる支持体は、両面もしくは片面をポリオレフィン重合体で被覆した紙、ポリエステルフィルム、表面を親水化処理したポリエステルフィルム、表面処理を行ったアルミニウム板等である。これらの支持体にはハレーション防止のための顔料や表面物性改良の為に固形微粒子を含んでいてもよい。又支持体は裏面露光が可能なように光透過性であっても良い。

【００３９】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明するが勿論本発明はこれだけに限定されるものではない。

【００４０】

実施例１

親水化の目的で特開昭６０－２１３９４２号に示されるエポキシ化合物を含有した下引組成物で水性下引加工されたポリエステルフィルム支持体上に下記の如く裏塗層を塗布する。

【００４１】

＜裏塗り塗液＞

ゼラチン（アルカリ処理ゼラチン、等電点＝４．８）	１６ｇ
水	１２０ｇ
酸化チタン（堺化学社製ＳＲ－１、粒径０．２μ）	６０ｇ
水	１２０ｇ
シリカ（富士シリシア化学社製ＳＹ４４５、粒径３．５μ）	７ｇ
水	５０ｇ
ホルムアルデヒド（３０％水溶液）	２ｇ
界面活性剤（１０％水溶液）	８ｍｌ

１規定の硫酸を加えて液のｐＨを５．５に調整する。
水を加えて全量を４１５ｇにする。尚、本裏塗り塗液の塗布量は４１．５ｇ／ m^2 である。これを試料１とする。

【００４２】
比較として、裏塗り塗液調製時の硫酸添加によるｐＨ調整を４．２にすること以外、同様にして、比較試料ａを作成した。また、等電点が５．７の酸処理ゼラチンを使用すること以外、試料１と同様にして比較試料ｂを作成した。

【００４３】
上記裏塗り液を、各々３５°Ｃで５時間放置後塗布した。裏塗り塗布面のザラツキを手で触れて評価した。また、裏塗り液中の凝集物の発生頻度の評価については３５°Ｃで５時間放置後の裏塗り液をアドバンテック社製フィルターＮＯ．６５で濾過した後残留物の有無について評価を行った。
尚、評価は下記の基準に基づいて行った。

【００４４】
（Ａ）凝集物は全く無し。
（Ｂ）極僅かにあり。
（Ｃ）かなり有り。
（Ｄ）多量に有り。

【００４５】
【表１】

	凝集物発生レベル	塗布面のザラツキ
試料１	Ａ	なし
比較ａ	Ｄ	有り
比較ｂ	Ｄ	有り

【００４６】
表１より明らかなように、塗液のｐＨをゼラチンの等電点以下に調整した比較ａ、比較ｂでは凝集物の発生があり、塗布面のザラツキがみられる。本発明の試料１は凝集物の発生は無く、塗液製造安定性に優れており、塗布面のザラツキも全くない。

【００４７】
実施例２
下記の裏塗り液を作成し、実施例１に準じて試験した。その結果を表２に示す。

【００４８】
＜裏塗り塗液＞

ゼラチン（アルカリ処理ゼラチン、等電点＝４．８）	Ｘｇ
水	１２０ｇ
酸化チタン（堺化学社製ＳＲ－１、粒径０．２μ）	Ｙｇ
水	１２０ｇ
シリカ（富士シリシア化学社製ＳＹ４４５、粒径３．５μ）	Ｚｇ
水	５０ｇ
ホルムアルデヒド（３０％水溶液）	２ｇ
界面活性剤（１０％水溶液）	８ｍｌ

水を加えて全量を４１５ｇにする。
本裏塗り塗液の塗布量は４１．５ｇ／ m^2 である。
【００４９】
【表２】

	ｾﾞﾗﾁﾝ量 Ｘｇ	ｼﾘｶ量 Ｚｇ	ﾁﾀﾝ量 Ｙｇ	裏塗液 ｐＨ	凝集物 発生ﾚﾍﾞﾙ	塗布面の ザラツキ
試料２	１５ｇ	－	３５ｇ	５．２	Ａ	なし
試料３	１５ｇ	－	５０ｇ	５．２	Ａ	なし
試料４	１５ｇ	５ｇ	５０ｇ	５．２	Ａ	なし
試料５	１５ｇ	５ｇ	５０ｇ	５．０	Ｂ	なし
試料６	１５ｇ	２５ｇ	－	５．０	Ｂ	なし
比較Ｃ	５０ｇ	２５ｇ	－	４．２	Ｂ	なし
比較Ｄ	１５ｇ	２５ｇ	－	４．２	Ｃ	有り
比較Ｅ	５０ｇ	－	３５ｇ	４．２	Ｂ	なし
比較Ｆ	１５ｇ	－	３５ｇ	４．２	Ｃ	有り
比較Ｇ	１５ｇ	５ｇ	５０ｇ	４．２	Ｄ	有り
比較Ｈ	１５ｇ	５ｇ	５０ｇ	４．５	Ｄ	有り

【００５０】
従来の一般的な構成であるゼラチンと微粉末の重量比が１：０．８未満の場合（比較Ｃ、Ｅ）は、裏塗り液のｐＨがゼラチンの等電点より低くても、凝集はほとんど起こらないが、ゼラチン量を減少させた場合（比較Ｄ、Ｆ、Ｇ、Ｈ）は裏塗り液のｐＨがゼラチンの等電点より低いとき、微粉末の凝集が起こり、塗布面のザラツキを生じさせる。それに比べ、本発明の試料２から試料６はゼラチンに対して、かなりの量の微粉末を含んでいるにもかかわらず、凝集物はほとんど発生せず、塗布面もザラツキがなく良好である。
【００５１】
実施例３
下記の構成を有する銀塩拡散転写法を応用した平版印刷版を作成した。支持体は、親水化の目的で特開昭６０－２１３９４２号に示されるエポキシ化合物を含有した下引組成物で水性下引加工されたポリエステルフィルム支持体上を用いた。
【００５２】

下記のカーボンブラックを含有する裏塗り下層と、酸化チタンを含有する裏塗り上層を塗布した。

＜裏塗り下層＞

ゼラチン	４ｇ
水	９０ｇ
シリカ（富士シリシア化学社製ＳＹ４４５、粒経３．５μ）	１．５ｇ
水	２０ｇ
カーボンブラック分散液（固形分３２％）	１４ｇ
ホルムアルデヒド（３０％水溶液）	２ｇ
界面活性剤（１０％水溶液）	２ｍｌ

水を加え全量を１４０ｇにする。

塗布量は湿分塗布量で１４ｇ／m^2 とした。

【００５３】

＜裏塗り上層＞

ゼラチン（アルカリ処理ゼラチン、等電点＝４．８）	**１６ｇ**
水	**１３０ｇ**
酸化チタン（堺化学社製ＳＲ－１、粒経０．２μ）	**７０ｇ**
水	**１５０ｇ**
シリカ（富士シリシア化学社製ＳＹ４４５、粒経３．５μ）	**５ｇ**
水	**３０ｇ**
ホルムアルデヒド（３０％水溶液）	**２ｇ**
界面活性剤（１０％水溶液）	**８ｍｌ**

水を加え全量を４２０ｇにする。

塗布量は湿分塗布量で４２ｇ／m^2 とした。

【００５４】

上記裏塗り層が塗布された支持体の反対面に、下塗り層、乳剤層及び物理現像核層を順次塗布した。

＜下塗層塗液＞

ゼラチン	２０ｇ
水	２００ｇ
塩野義製薬株式会社カープレックス（ＦＰＳ－１０１）	１４ｇ
水	１６０ｇ
カーボンブラック分散液（固形分３２％）	１０ｇ
ホルムアルデヒド（３０％水溶液）	２ｇ
グリオギザール（３０％水溶液）	４ｇ
界面活性剤	６ｍｌ

水を加え全量を５００ｇにする。

塗布量は湿分塗布量で５０ｇ／m^2 。

【００５５】

上記下塗層上にオルソ増感された高コントラスト塩化銀乳剤を硝酸銀に換算して１．５ｇ／m^2 、ゼラチン０．８ｇ／m^2 になるように塗布した。乾燥後、５０℃２日加温して、特開昭５３－２１６０２号公報の実施例２に記載の核塗布液（ポリマーとしてはＮｏ．３のアクリルアミドとビニルイミダゾールとの共重合体を含み現像主薬としてハイドロキノンを０．８ｇ／m^2 の割合で含む）にポリアクリル酸　ソーダ（平均分子量２６００００）を０．０４ｇ／m^2 となるように加えた液を　同様にして調整し、塗布した。

【００５６】

上記の酸化チタンを含有する裏塗上層の塗布液のｐＨを４．２、４．５、５．０、５．３に各々調整後、３５°Ｃで保温し、３０μの濾過フィルターで濾過しながら１０時間連続塗布した。その結果、ｐＨ４．２及び４．５の塗布液は３時間で濾過フィルターの目が詰まり、塗布が出来なくなった。一方、ｐＨが５．０及び５．３の本発明の塗布液は、１０時間問題なく塗布できた。

【００５７】

また、各々の塗布面を観察した結果、ｐＨ４．２及び４．５は、ザラツキがあったが、ｐＨ５．０及び５．３の本発明は全くザラツキはなく良好であった。

【００５８】

更に、支持体の反対面に上記したように下塗り層、乳剤層及び物理現像核層を塗布したサンプルを、５０°Ｃ、８０％（相対湿度）で５日間、強制加温し、保存安定性試験を実施した。評価は、特開平７－４９５７０号公報に従って、印刷試験（耐刷評価）を行った。その結果、本発明（ｐＨ５．０、５．３）は、比較（ｐＨ４．２、４．５）と同程度の耐刷性が得られ、裏塗り層のｐＨを上げた影響は見られなかった。

【００５９】

また、本発明の平版印刷版は露光装置に於ける裏塗り面の反射濃度によるセンサー検知性も問題なかった。

【００６０】

【発明の効果】

本発明を用いることにより、ゼラチンに対して、微粉末を多量に含有するゼラチン層の製造安定性が向上し、またザラツキない塗布面が得られることによって、品質が向上する。特に、銀塩拡散転写法を応用した平版印刷版の裏塗り層に本発明を適用することによって、比較的少ない量のゼラチンに対して、多量の酸化チタンを含有することが可能になる。これによって、印刷面のインキ／水応答性（下塗り層のゼラチン減）の改良に対応する裏塗り層を提供することができるようになった。

更に、透明なフィルムを支持体とする平版印刷版の明室下での取り扱い、及び自動露光装置での裏面のセンサー検知対応のために、裏塗りを２層構成にし、下層にカーボンブラック、上層に多量の酸化チタンを含有させる場合、従来の１層の裏塗り層に比べ、ゼラチン量に対する酸化チタンの割合は高くせざるを得ない状況において、本発明は特に効果を発揮する。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)

G03C 8/06
G03F 7/00
G03F 7/07
G03C 1/76