

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4242576号
(P4242576)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int. Cl.	F 1				
G03F 7/11 (2006.01)	G03F	7/11	503		
G03F 7/00 (2006.01)	G03F	7/00	503		
G03F 7/004 (2006.01)	G03F	7/004	505		

請求項の数 4 (全 28 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-216760 (P2001-216760)</p> <p>(22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)</p> <p>(65) 公開番号 特開2003-29413 (P2003-29413A)</p> <p>(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)</p> <p>審査請求日 平成17年9月13日 (2005.9.13)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号</p> <p>(74) 代理人 100115107 弁理士 高松 猛</p> <p>(74) 代理人 100132986 弁理士 矢澤 清純</p> <p>(72) 発明者 小田 晃央 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内</p> <p>審査官 倉持 俊輔</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用原版及び平版印刷版の製版方法

(57) 【特許請求の範囲】

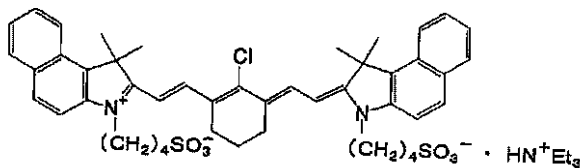
【請求項1】

親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上部感熱層とを、順次積層して有し、前記下層及び上部感熱層の両方にそれぞれ異なる赤外線吸収染料を含有し、下層に含有された赤外線吸収染料が親水性基を有する染料であることを特徴とするポジ型平版印刷版用原版。

但し、下層に下記染料 (IR-5) を含有するものを除く。

【化1】

(IR5-1)



【請求項2】

上層の水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型平版印刷版用原版。

【請求項3】

前記上部感熱層に含まれる赤外線吸収染料濃度が3~50重量%、前記下層に含まれる

赤外線吸収染料濃度が0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載のポジ型平版印刷版用原版。

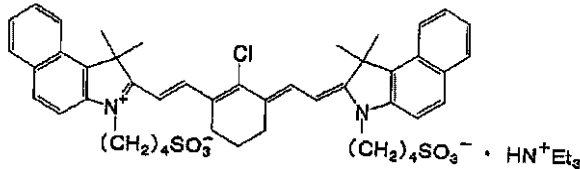
【請求項4】

親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上部感熱層とを、順次積層してなり、前記下層及び上部感熱層の両方にそれぞれ異なる赤外線吸収染料を含有し、下層の赤外線吸収染料が親水性基を有する染料であるポジ型平版印刷版用原版を、画像様に露光した後、アルカリ現像液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。但し、該ポジ型平版印刷版用原版の下層に下記染料（IR-5）を含有するものを除く。

10

【化1】

(IR5-1)



【発明の詳細な説明】

【0001】

20

【発明の属する技術分野】

本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる平版印刷版用原版及び平版印刷版の製版方法に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版用原版及び平版印刷版の製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に

30

【0003】

有用である。赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版材料は、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、光を吸収し熱を発生するIR染料等とを必須成分とし、IR染料等が、未露光部（画像部）では、バインダー樹脂との相互作用によりバインダー樹脂の溶解性を実質的に低下させる溶解阻止剤として働き、露光部（非画像部）では、発生した熱によりIR染料等とバインダー樹脂との相互作用が弱まりアルカリ現像液に溶解して平版印刷版を形成する。

しかしながら、このような赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版用原版では、様々な使用条件における未露光部（画像部）の現像液に対する耐溶解性と、露光部（非画像部）の溶解性との間の差が未だ十分とは言えず、使用条件の変動による現像過剰や現像不良が起きやすいという問題があった。また、平版印刷版用原版の画像形成能は、記録層表面の赤外線レーザー露光による発熱に依存しているため、支持体近傍では、熱の拡散により画像形成、即ち、記録層の可溶化に用いられる熱量が少なくなり、露光未露光の差が小さくなってハイライト再現性が不充分であるという問題もあった。

40

【0004】

例えば、現像ラチチュードについては、UV露光により製版するポジ型平版印刷版用原版材料、すなわち、アルカリ水溶液可溶性のバインダー樹脂と、オニウム塩やキノンジアジド化合物類とを含み、このオニウム塩やキノンジアジド化合物類が、未露光部（画像部）でバインダー樹脂との相互作用により溶解阻止剤として働き、且つ、露光部（非画像部）では、光によって分解して酸を発生し、溶解促進剤として働くという機能を有する従来の

50

平版印刷版用原版材料では殆ど問題となっていなかったが、リスフィルムを介して画像様にUV露光を行う場合、光の回りこみが起こりやすいため、同様にハイライト再現性が問題となっていた。

【0005】

一方、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版用原版材料においては、赤外線吸収剤等は、未露光部（画像部）の溶解阻止剤として働くのみで、露光部（非画像部）の溶解を促進するものではない。従って、赤外線レーザー用ポジ型平版印刷版用原版材料において、未露光部と露光部との溶解性の差を出すためには、バインダー樹脂として、あらかじめアルカリ現像液に対する溶解性の高いものを使用せざるを得ず、耐傷性に劣る、現像前の状態が不安定なものとなるといった問題を抱えていた。

10

【0006】

更にそのような問題を解決するため、特開平10-250255号公報にて上部に画像形成時の溶解性の変化の大きな感熱層を設けて、下層にアルカリ溶解性の高い層を設ける事が考案されている。そのようにして露光後の層全体の溶解性を高いままに維持し、未露光での溶解性を抑えることが出来る。このような重層型の感光層において画像形成性を向上させるため特開2000-35662号公報において、上下層に赤外線吸収染料を含有することが考案されているが、上下層に同一の赤外線吸収染料を用いており、性能の到達レベルとしては未だ不十分である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、上記の問題を解決することであり、即ち、赤外線レーザー記録方式に適合し、画像形成時現像ラチチュードに優れ、画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制されたダイレクト製版用のポジ型平版印刷版用原版及び平版印刷版の製版方法を提供することにある。

20

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、感熱層の構成を下層と上部感熱層との2層構造（重層型感光層）とし、該下層及び上部感熱層の両方にそれぞれ異なる赤外線吸収染料を含有させることにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち本発明は以下の通りである。

30

【0009】

(1) 親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上部感熱層とを、順次積層して有し、前記下層及び上部感熱層の両方にそれぞれ異なる赤外線吸収染料を含有することを特徴とするポジ型平版印刷版用原版。

(2) 前記上部感熱層に含まれる赤外線吸収染料濃度が3～50重量%、前記下層に含まれる赤外線吸収染料濃度が0.1～10重量%であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型平版印刷版用原版。

【0010】

(3) 親水性支持体上に、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含む下層と、水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂及び赤外線吸収染料を含有し、加熱によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が増大する上部感熱層とを、順次積層してなり、前記下層及び上部感熱層の両方にそれぞれ異なる赤外線吸収染料を含有するポジ型平版印刷版用原版を、画像様に露光した後、アルカリ現像液で現像することを特徴とする平版印刷版の製版方法。

40

【0011】

本発明の平版印刷版用原版及び製版方法は、感熱層を二層構造とし、該下層及び上部感熱層の両方にそれぞれ異なる赤外線吸収剤を含有させることにより、赤外線レーザー記録方式に適合し、画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れたポジ型平版印刷版用原版が得られる。

50

更に表面硬度を達成する手段として、上記上部感熱層の赤外線吸収染料の濃度を高くすることが有効であり、また、その他の上記表面硬度を達成する手段として、上部感熱層への溶解抑制剤の添加によっても行うことが出来る。溶解抑制剤としては、ノボラックの溶解速度を低下させる化合物であれば如何なる物でも使用できる。上記の構成と上部感熱層の表面硬度を0.50GPa以上とすることにより、耐キズ性に優れた、即ち画像部の傷に起因する欠陥の発生が抑制されたダイレクト製版用のポジ型平版印刷版用原版を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に本発明のポジ型平版印刷版用原版及び製版方法について詳細に説明する。

10

本発明におけるポジ型感熱層は、積層構造を有し、表面（露光面）に近い位置に設けられている上部感熱層と、支持体に近い側に設けられているアルカリ可溶性樹脂を含有する下層とを有することを特徴とする。

これらの層には、いずれも水不溶性且つアルカリ可溶性樹脂を含有する。且つ、下層及び上部感熱層には互いに異なる赤外線吸収染料を含有することを要する。以下、本発明の製版方法が適用される平版印刷版用原版の各構成成分について説明する。

【0013】

〔赤外線吸収染料〕

本発明において、上部感熱層及び下層に用いられる赤外線吸収染料は、赤外光を吸収し熱を発生する染料であれば特に制限はなく、赤外線吸収染料として知られる種々の染料を用いることができる。

20

【0014】

本発明に係る赤外線吸収染料としては、市販の染料及び文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0015】

そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号公報等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号公報等に記載されているスクワリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

30

【0016】

また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物等が、市販品としては、エポリン社製のEpolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等が、

40

50

特に好ましく用いられる。

【0017】

上部感熱層に用いられる赤外線吸収染料で特に好ましいものとして米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外線吸収染料を挙げることができる。該色素はアルカリ可溶性樹脂と非常に強い相互作用を示し、上部感熱層の未露光部耐アルカリ現像液性において優れる。

上部感熱層の赤外線吸収染料の添加量は全上部感熱層重量に対し、3～50%であり、好ましくは5～40%、更に好ましくは8～35%である。

赤外線吸収染料の添加量が3%未満であると感度が低くなり、また50%を超えると感熱層の均一性が失われ、上部感熱層の耐久性が悪くなる。

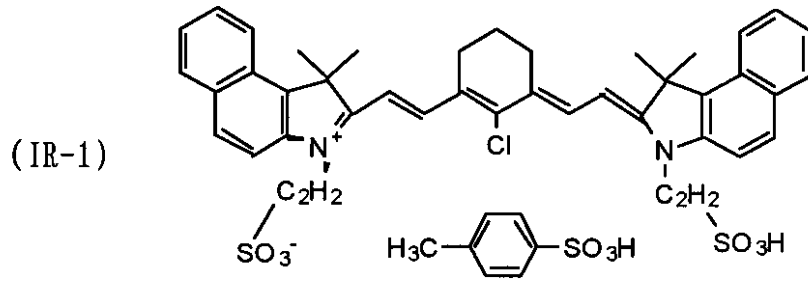
【0018】

下層に用いられる赤外線吸収染料として特に好ましいものとして、アルカリ現像液に可溶性の官能基を有するもの、若しくは親水性の官能基を有するものを挙げることが出来る。

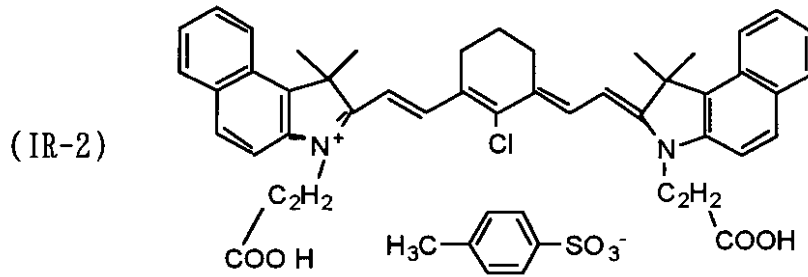
以下に具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

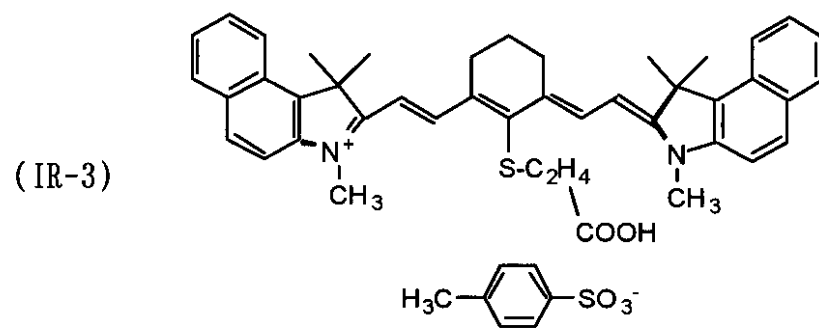
【化1】



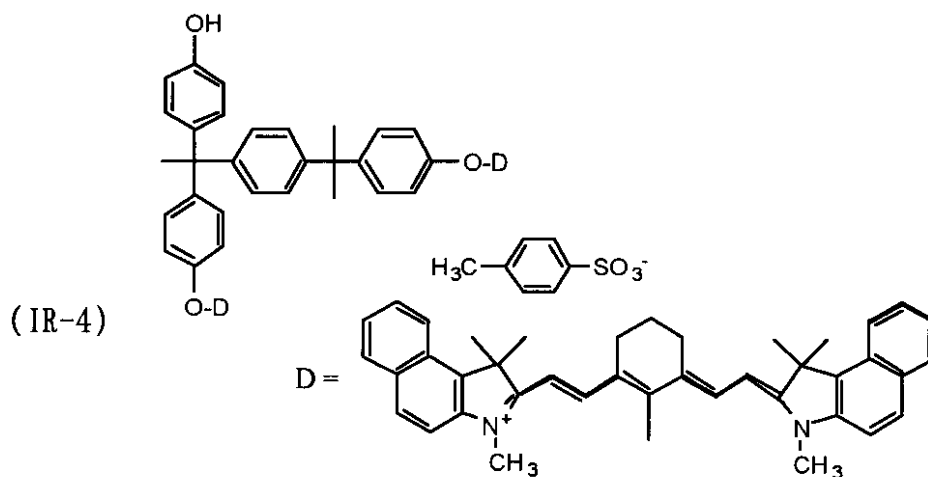
10



20



30



40

【 0 0 2 0 】

下層の赤外線吸収染料の添加量は全下層重量に対し0.1～10%であり、好ましくは0.5～8%、更に好ましくは1～6%である。

赤外線吸収染料の添加量が0.1%未満、または10%を超えると感度が低くなる。

【 0 0 2 1 】

50

〔アルカリ可溶性高分子〕

本発明において、上部感熱層及び下層に使用される水不溶性且つアルカリ水溶性の高分子化合物（以下、適宜、アルカリ可溶性高分子と称する）とは、高分子中の主鎖および/または側鎖に酸性基を含有する単独重合体、これらの共重合体またはこれらの混合物を包含する。従って、本発明に係る高分子層は、アルカリ性現像液に接触すると溶解する特性を有するものである。

本発明の下層、及び上部感熱層に使用されるアルカリ可溶性高分子は、従来公知のものであれば特に制限はないが、（１）フェノール性水酸基、（２）スルホンアミド基、（３）活性イミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 2 2 】

（１）フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ１つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

20

【 0 0 2 3 】

フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシスチレン等が挙げられる。具体的には、*N*-（２-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、*N*-（３-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、*N*-（４-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、*N*-（２-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、*N*-（３-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、*N*-（４-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*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-（２-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、２-（３-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、２-（４-ヒドロキシフェニル）エチルアクリレート、２-（２-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、２-（３-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート、２-（４-ヒドロキシフェニル）エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、２種類以上を組み合わせ使用してもよい。更に、米国特許第 4, 1 2 3, 2 7 9 号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数 3 ~ 8 のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

30

40

【 0 0 2 4 】

（２）スルホンアミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、１分子中に、窒素原子上に少なくとも１つの水素原子が結合したスルホンアミド基 - NH - SO₂ - と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ１つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。

50

【0025】

(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に活性イミド基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0026】

このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

10

【0027】

更に、本発明のアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

【0028】

本発明において、アルカリ可溶性高分子が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

20

【0029】

前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、下記(m1)~(m12)に挙げる化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

30

(m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、等のアルキルアクリレート。

(m3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、等のアルキルメタクリレート。

40

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0030】

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(m6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニ

50

ル等のビニルエステル類。

(m7) スチレン、*m*-メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(m9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(m10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(*p*-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

10

(m12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0031】

アルカリ水可溶性高分子化合物としては、赤外線レーザー等による露光での画像形成性に優れる点で、フェノール性水酸基を有することが好ましく、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(*m*-、*p*-、又は*m*-/*p*-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が好ましく挙げられる。

20

【0032】

また、フェノール性水酸基を有するアルカリ水可溶性高分子化合物としては、更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体が挙げられる。

【0033】

アルカリ水可溶性高分子化合物の共重合の方法としては、従来知られている、グラフト共重合法、ブロック共重合法、ランダム共重合法等を用いることができる。

【0034】

本発明においてアルカリ可溶性高分子が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。

30

また、本発明においてアルカリ可溶性高分子がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000のものが好ましい。

【0035】

下層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、アクリル樹脂が好ましい。さらに、このアクリル樹脂としてスルホアミド基を有するものが特に好ましい。また、上部上部感熱層で用いられるアルカリ可溶性高分子としては、未露光部では強い水素結合性を生起し、露光部においては、一部の水素結合が容易に解除される点においてフェノール性水酸基を有する樹脂が望ましい。更に好ましくはノボラック樹脂である。

40

【0036】

これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、前記感熱層全固形分中、30~99重量%、好ましくは40~95重量%、特に好ましくは50~90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子の添加量が30重量%未満であると感熱層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感

50

度、耐久性の両面で好ましくない。

【 0 0 3 7 】

〔その他の成分〕

前記ポジ型感熱層又は下層を形成するにあたっては、上記の必須成分の他、本発明の効果を損なわない限りにおいて、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。添加剤は下層のみに含有させてもよいし、上部感熱層のみに含有させてもよい。更に、両方の層に含有させてもよい。以下に、添加剤の例を挙げて説明する。

例えばオニウム塩、*o*-キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液への溶解阻止性の向上、及び表面硬度の向上を図る点では好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば S. I. Schlessinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)、特開平5-158230号公報に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号の明細書に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩等があげられる。

オニウム塩のなかでも、表面硬度の向上の点からジアゾニウム塩及びアンモニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のもの、特に好適なアンモニウム塩としては特願2001-029890号記載のものがあげられる。

【 0 0 3 9 】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【 0 0 4 0 】

表面硬度を0.50GPa以上にする手段としてオニウム系溶解抑制剤、好ましくはアン

10

20

30

40

50

モニウム系溶解抑制剤を用いる場合、添加量は上部感熱層の1~15重量%、好ましくは3~10重量%である。単層型の感熱層に本方法を適応すると感熱層の感度が著しく低下し現実的ではないが、アルカリ可溶性樹脂を有する下層との組合せにおいては、感度を低下させることなく上部感熱層へ所定の溶解抑制剤の添加を行うことが出来る。但し、添加量が15重量%を超えると重層系においても感度低下の懸念がある。

【0041】

また、画像のディスクリミネーション（疎水性/親水性の識別性）の強化や表面のキズに対する抵抗力を強化する目的で、特開2000-187318号公報に記載されているような、分子中に炭素数3~20のパーフルオロアルキル基を2又は3個有する（メタ）アクリレート単量体を重合成分とする重合体を併用すること好ましい。このような化合物は

10

、下層、上部感熱層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上部に位置する感熱層に含有させることである。

添加量としては、感熱層材料中に占める割合が0.1~10重量%が好ましく、より好ましくは0.5~5重量%である。

【0042】

本発明における印刷版材料中には、キズに対する抵抗性を付与する目的で、表面の静摩擦係数を低下させる化合物を添加することもできる。具体的には、US6117913号公報に用いられているような、長鎖アルキルカルボン酸のエステルなどを挙げることが出来る。このような化合物は、下層、上部感熱層のどちらに含有させてもよいが、より効果的なのは上部に位置する上部感熱層に含有させることである。

20

添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.1~10重量%。より好ましくは0.5~5重量%である。

【0043】

また、本発明における下層或いは上部感熱層中には、必要に応じて低分子量の酸性基を有する化合物を含んでもよい。酸性基としてはスルホン酸、カルボン酸、リン酸基を挙げることが出来る。中でもスルホン酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類や脂肪族スルホン酸類を挙げることが出来る。

このような化合物は、下層、上部感熱層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、層を形成する材料中に占める割合が0.05~5重量%。より好ましくは0.1~3重量%である。5%より多いと各層の現像液に対する溶解性が増加してしまい、好ましくない。

30

【0044】

また、本発明においては、下層或いは上部感熱層の溶解性を調節、上部感熱層の表面硬度を上げる目的で前述したもの以外の種々の溶解抑制剤を含んでもよい。それら溶解抑制剤としては、特開平11-119418号公報に示されるようなジスルホン化合物又はスルホン化合物が好適に用いられる。

このような化合物は、下層、上部感熱層のどちらに含有させてもよい。添加量として好ましいのは、それぞれ層を構成する材料中に占める割合が0.05~20重量%。より好ましくは0.5~10重量%である。

40

【0045】

また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ-4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、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、4,4,3,4-テトラヒドロキシ-3,5

50

、3、5 - テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60 - 88942号、特開平2 - 96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類などがあり、具体的には、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、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、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、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類及び有機酸類の層を構成する材料中に占める割合は、0.05 ~ 20重量%が好ましく、より好ましくは0.1 ~ 15重量%、特に好ましくは0.1 ~ 10重量%である。

10

【0046】

本発明における下層或いは上部感熱層中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。

焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50 - 36209号、同53 - 8128号の各公報に記載されているo - ナフトキノンジアド - 4 - スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53 - 36223号、同54 - 74728号、同60 - 3626号、同61 - 143748号、同61 - 151644号及び同63 - 58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

20

【0047】

画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー # 101、オイルイエロー # 103、オイルピンク # 312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー # 603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT - 505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62 - 293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、印刷版材料全固形分に対し、0.01 ~ 10重量%、好ましくは0.1 ~ 3重量%の割合で印刷版材料中に添加することができる。更に本発明の印刷版材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

30

40

【0048】

本発明の方法が適用される平版印刷版用原版の上部感熱層、下層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより形成することができる。

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、2 - メトキシエチルアセテート、1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 - ブチロラクトン、トルエン等をあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使

50

用される。

【0049】

また、塗布に用いる溶剤としては、上部感熱層に用いるアルカリ可溶性高分子と下層に用いるアルカリ可溶性高分子に対して溶解性の異なるものを選ぶことが好ましい。つまり、下層を塗布した後、それに隣接して上層である感熱層を塗布する際、最上層の塗布溶剤として下層のアルカリ可溶性高分子を溶解させようとする溶剤を用いると、層界面での混合が無視できなくなり、極端な場合、重層にならず均一な単一層になってしまう場合がある。このように、隣接する2つの層の界面で混合が生じたり、互いに相溶して均一層の如き挙動を示す場合、2層を有することによる本発明の効果が損なわれる虞があり、好ましくない。このため、上部の感熱層を塗布するのに用いる溶剤は、下層に含まれるアルカリ可溶性高

10

【0050】

各層を塗布する場合の溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の感熱層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感熱層は0.05～1.0g/m²であり、下層は0.3～3.0g/m²であることが好ましい。感熱層が0.05g/m²未満である場合には、画像形成性が低下し、1.0g/m²を超えると感度が低下する可能で入がでてくる。また、下層の塗布量は上記の範囲を外れると少なすぎる場合も、多すぎる場合にも画像形成性が低下する傾向がある。また、前記の2層の合計で0.5～3.0g/m²であることが好ましく、塗布量が0.5g/m²未満であると被膜特性が低下し、3.0g/m²を超えると感度が低下する傾向にある。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

20

【0051】

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

本発明における感熱層中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、下層或いは上部感熱層全固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

30

【0052】

〔支持体〕

本発明に使用される平版印刷版用原版の支持体としては、必要な強度と耐久性を備えた寸法的に安定な板状物が挙げられ、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。

40

【0053】

本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。

【0054】

50

本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0055】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する
10
方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる
20

【0056】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されてい
30
るようなアルカリ金属シリケート(例えばケイ酸ナトリウム水溶液)法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0057】

本発明に適用される平版印刷版用原版は、支持体上に少なくとも上部感熱層と下層の2層を積層して設けたものであるが、必要に応じて支持体と下層との間に下塗層を設けることができる。

下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンや -アラニンなどのアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0058】

10

20

30

40

50

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90、好ましくは25～50であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

10

有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m²が適当であり、好ましくは5～100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。

【0059】

上記のようにして作成されたポジ型平版印刷版用原版は、本発明に係る製版方法に従って画像様に露光され、その後、現像処理を施される。

露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム(レーザービーム)も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。本発明においては、近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

20

【0060】

本発明の方法において平版印刷版用原版の現像に用いる現像液および補充液としては、従来から知られている、緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とし、実質上、二酸化ケイ素を含有しないアルカリ現像液を用いることを要する。本発明では、このような現像液を以下、「非シリケート現像液」と称する。なお、ここで「実質上」とは不可避の不純物及び副生成物としての微量の二酸化ケイ素の存在を許容することを意味する。

30

本発明の画像形成方法において、前記平版印刷版用原版の現像工程に、このような非シリケート現像液を適用することで、傷の発生抑制効果は発現され、画像部に欠陥のない、良好な平版印刷版を得ることができる。アルカリ水溶液としては、特にpH12.5～13.5のものが好ましい。

【0061】

本発明の製版方法に用いる「非シリケート現像液」は、前記したように緩衝作用を有する有機化合物と塩基とを主成分とするものである。緩衝作用を有する有機化合物としては、特開平8-220775号公報に緩衝作用を有する化合物として記載されている糖類(特に一般式(I)又は(II)で表されるもの)、オキシム類(特に一般式(III)で表されるもの)、フェノール類(特に一般式(IV)で表されるもの)及びフッ素化アルコール類(特に一般式(V)で表されるもの)等が挙げられる。一般式(I)～(V)で表される化合物のなかでも、好ましいものは、一般式(I)又は(II)で表される糖類、一般式(V)で表されるフェノール類であり、さらに好ましくは一般式(I)又は(II)で表される糖類のうち、サッカロース等の非還元糖又はスルホサリチル酸である。非還元糖には、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、糖類に水素添加して還元した糖アルコール等が包含される。本発明ではこれらのいずれも好適に用いられる。

40

【0062】

50

前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロースやトレハロースが挙げられ、前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。

前記糖アルコールとしては、例えば、D, L - アラビット、リビット、キシリット、D, L - ソルビット、D, L - アンニット、D, L - イジット、D, L - タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。

さらには、二糖類の水素添加で得られるマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）等も好適に挙げることができる。

【0063】

上記のうち、非還元糖としては、糖アルコール、サッカロースが好ましく、中でも特に、D - ソルビット、サッカロース、還元水あめが、適度なpH領域に緩衝作用がある点でより好ましい。

10

これらの非還元糖は、単独でも、二種以上を組合せてもよく、現像液中に占める割合としては、0.1 ~ 30重量%が好ましく、1 ~ 20重量%がより好ましい。

【0064】

前記緩衝作用を有する有機化合物には、塩基としてアルカリ剤を、従来公知のものの中から適宜選択して組合せることができる。

前記アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム等の無機アルカリ剤、クエン酸カリウム、クエン酸三カリウム、クエン酸ナトリウム等が挙げられる。

20

さらに、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n - ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も好適に挙げることができる。

これらのアルカリ剤は、単独で用いても、二種以上を組合わせて用いてもよい。

30

【0065】

なかでも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、非還元糖に対する添加量を調整することにより、広いpH領域においてpH調整が可能となるためである。

また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれぞれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0066】

更に、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量の平版印刷版用原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には、現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で、必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

40

【0067】

上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて

50

用いることができる。

【0068】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

10

【0069】

本発明に係る平版印刷版用原版においては、画像露光し、現像し、水洗及び/又はリンス及び/又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部(例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など)がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオプティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0070】

以上のようにして本発明の製版方法により得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

20

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0071】

整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥重量)が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ(たとえば富士写真フィルム(株)より販売されているバーニングプロセッサ:「BP-1300」)などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300$ の範囲で $1 \sim 20$ 分の範囲が好ましい。

30

【0072】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

40

【0073】

【実施例】

以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

〔支持体基板の作製〕

Si: 0.06質量%、Fe: 0.30質量%、Cu: 0.014質量%、Mn: 0.001質量%、Mg: 0.001質量%、Zn: 0.001質量%、Ti: 0.03質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ500mm、幅1200mmの鋳塊をDC鋳造法で作成

50

した。表面を平均10mmの厚さで面削機により削り取った後、550で、約5時間均熱保持し、温度400に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を500で行った後、冷間圧延で、厚さ0.24mmのアルミニウム板に仕上げた。このアルミニウム板を幅1030mmにした後、以下に示す表面処理を連続的に行った。

【0074】

(a) 機械的粗面化処理

比重1.12の研磨剤(ケイ砂)と水との懸濁液を研磨スラリー液としてアルミニウム板の表面に供給しながら、回転するローラ状ナイロンブラシにより機械的な粗面化を行った。研磨剤の平均粒径は8 μ m、最大粒径は50 μ mであった。ナイロンブラシの材質は6・10ナイロン、毛長は50mm、毛の直径は0.3mmであった。ナイロンブラシは300mmのステンレス製の筒に穴をあけて密になるように植毛した。回転ブラシは3本使用した。ブラシ下部の2本の支持ローラ(200mm)の距離は300mmであった。ブラシローラはブラシを回転させる駆動モータの負荷が、ブラシローラをアルミニウム板に押さえつける前の負荷に対して7kWプラスになるまで押さえつけた。ブラシの回転方向はアルミニウム板の移動方向と同じであった。ブラシの回転数は200rpmであった。

10

【0075】

(b) アルカリ剤によるエッチング処理

上記で得られた機械的粗面化処理後のアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度70でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を6g/m²溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

20

【0076】

(c) デスマット処理

温度30の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0077】

(d) 電気化学的粗面化処理

60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸10g/L水溶液(アルミニウムイオンを5g/L、アンモニウムイオンを0.007質量%含む。)、温度80であった。電流密度は電流のピーク値で30A/dm²、電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量の総和で130C/dm²であった。補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。

30

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0078】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32で行い、アルミニウム板を0.20g/m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

40

【0079】

(f) デスマット処理

温度60の硫酸濃度2.5質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0080】

(g) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置(第一および第二電解部長各6m、第一および第二給

50

電部長各 3 m、第一および第二給電電極長各 2.4 m) を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度 170 g / リットル (アルミニウムイオンを 0.5 質量% 含む。)、温度 43 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は 2.7 g / m² であった。

【0081】

(h) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度 30 の 3 号ケイ酸ソーダの 1 質量% 水溶液の処理層中へ、10 秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理 (シリケート処理) を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

10

【0082】

(i) 下塗り層の形成

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、80 で 15 秒間乾燥し、塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は 15 mg / m² であった。

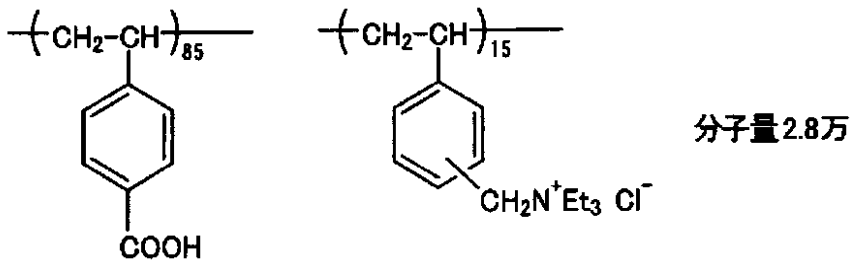
【0083】

(下塗り液組成)

・ 下記化合物	0.3 g	
・ メタノール	100 g	
・ 水	1 g	20

【0084】

【化 2】



30

【0085】

〔実施例 1〕

得られた基板に以下の下層用塗布液を塗布量が 0.85 g / m² になるよう塗布したのち、TABA I 社製、PERFECT OVEN PH200 にて Wind Control を 7 に設定して 140 度で 50 秒間乾燥し、その後、感熱層用塗布液を塗布量が 0.15 g / m² になるよう塗布したのち、120 度で 1 分間乾燥し、平版印刷版用原版 1 を得た。

【0086】

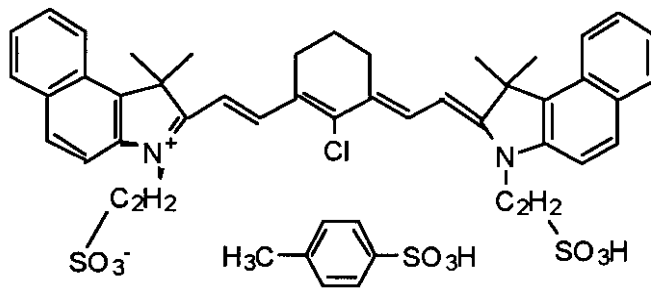
(下層用塗布液)

・ N- (4-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド/ アクリロニトリル/メタクリル酸メチル (36/34/30 : 重量平均分子量50000、酸価2.65)	2. 1 3 3 g	
・ シアニン染料A (下記構造)	0. 1 0 9 g	
・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0. 1 2 6 g	
・ 無水テトラヒドロフタル酸	0. 1 9 0 g	
・ p-トルエンスルホン酸	0. 0 0 8 g	10
・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート	0. 0 3 0 g	
・ エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの	0. 1 0 g	
・ メガファック F 1 7 6、大日本インキ工業 (株) 社製 (塗布面状改良フッ素系界面活性剤)	0. 0 3 5 g	
・ メチルエチルケトン	2 5. 3 8 g	20
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	1 3. 0 g	
・ γ -ブチロラクトン	1 3. 2 g	

【 0 0 8 7 】

【 化 3 】

シアニン染料A



30

【 0 0 8 8 】

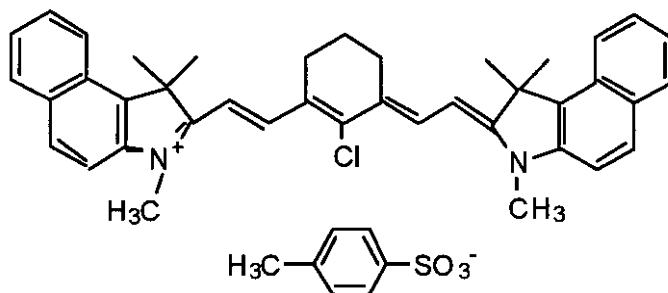
(上部感熱層用塗布液)

- ・ m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量
4500、未反応クレゾール0.8重量%含有) 0.2846 g
- ・ シアニン染料B (下記構造) 0.075 g
- ・ ベヘン酸アミド 0.060 g
- ・ メガファックF176 (20%)、大日本インキ化学工業 (株) 製
(面状改良界面活性剤) 0.022 g
- ・ メガファックMCF-312 (30%)、大日本インキ工業 (株) 社製] 10
(画像形成改良フッ素系界面活性剤) 0.120 g
- ・ メチルエチルケトン 15.1 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 7.7 g

【0089】

【化4】

シアニン染料B`



20

【0090】

【実施例2】

実施例1の下層用塗布液を以下のものに変更した以外は、実施例1と同様にして平版印刷
版用原版2を得た。

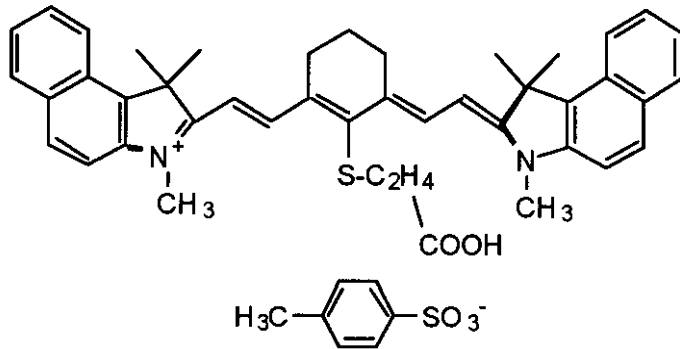
30

【0091】

(下層用塗布液)

・ 2, 3-キシレノール、p-アミノスルホニルフェノール、 ホルムアルデヒド共縮合樹脂 重量平均分子量3000	2. 3 3 3 g	
・ シアニン染料C (下記構造)	0. 1 0 9 g	
・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン	0. 1 2 6 g	
・ 無水テトラヒドロフタル酸	0. 1 9 0 g	
・ p-トルエンスルホン酸	0. 0 0 8 g	
・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン ヘキサフルオロホスフェート	0. 0 3 0 g	10
・ エチルバイオレットの対イオンを 6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの	0. 1 0 g	
・ メチルエチルケトン	2 5. 3 8 g	
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	1 3. 0 g	
・ γ -ブチロラクトン	1 3. 2 g	
【 0 0 9 2 】		20
【 化 5 】		

シアニン染料C



【 0 0 9 3 】

〔 実施例 3 〕

実施例 1 の上部感熱層塗布液を以下のものに変更した以外は、実施例 1 と同様にして平版印刷版用原版 3 を得た。

【 0 0 9 4 】

(上部感熱層用塗布液)

・ m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量 4 5 0 0、未反応クレゾール0. 8重量%含有)	0. 2 8 4 6 g	40
・ シアニン染料B (上記記構造)	0. 0 7 5 g	
・ メガファック F 1 7 6 (20%)、大日本インキ化学工業 (株) 製 (面状改良界面活性剤)	0. 0 2 2 g	
・ メチルエチルケトン	1 5. 1 g	
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	7. 7 g	

【 0 0 9 5 】

〔実施例4〕

実施例1の上部感熱層塗布液、下層塗布液を以下のものに変更した以外は、実施例1と同様にして平版印刷版用原版4を得た。

【 0 0 9 6 】

(上部感熱層用塗布液)

- | | | |
|---|----------|----|
| ・ m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量
4500、未反応クレゾール0.8重量%含有) | 0.2846 g | |
| ・ シアニン染料B (上記構造) | 0.075 g | 10 |
| ・ ポリエチレンオキシド(平均分子量1000) | 0.06g | |
| ・ メガファックF176 (20%)、大日本インキ化学工業 (株) 製
(面状改良界面活性剤) | 0.022 g | |
| ・ メチルエチルケトン | 15.1 g | |
| ・ 1-メトキシ-2-プロパノール | 7.7 g | |

【 0 0 9 7 】

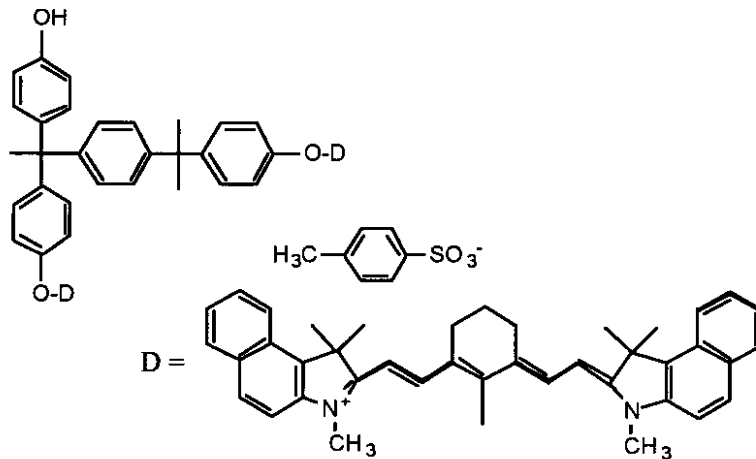
(下層用塗布液)

- | | | |
|---|---------|----|
| ・ N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/
アクリロニトリル/メタクリル酸メチル
(36/34/30:重量平均分子量50000、酸価2.65) | 2.133 g | 20 |
| ・ シアニン染料D (下記構造) | 0.109 g | |
| ・ 4, 4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン | 0.126 g | |
| ・ 無水テトラヒドロフタル酸 | 0.190 g | |
| ・ p-トルエンスルホン酸 | 0.008 g | 30 |
| ・ 3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン
ヘキサフルオロホスフェート | 0.030 g | |
| ・ エチルバイオレットの対イオンを
6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの | 0.10 g | |
| ・ メガファックF176、大日本インキ工業 (株) 社製
(塗布面状改良フッ素系界面活性剤) | 0.035 g | |
| ・ メガファックMCF-312 (30%)、大日本インキ工業 (株) 社製
(画像形成改良フッ素系界面活性剤) | 0.120 g | 40 |
| ・ メチルエチルケトン | 25.38 g | |
| ・ 1-メトキシ-2-プロパノール | 13.0 g | |
| ・ γ -ブチロラクトン | 13.2 g | |

【 0 0 9 8 】

【化6】

シアニン染料D



10

【0099】

〔実施例5〕

実施例1の上部感熱層塗布量が 0.20 g/m^2 になるよう塗布したこと以外は実施例1と同様にして平版印刷版用原版5を得た。

【0100】

20

〔実施例6〕

実施例1の基板作製において、(h)アルカリ金属ケイ酸塩処理を行わず、(i)下塗層の形成において、下記組成の下塗液を塗布し、 80°C で30秒間乾燥し、乾燥後の被覆量を 10 mg/m^2 とした以外は実施例1と同様にして平版印刷版用原版6を得た。

【0101】

(下塗り液組成)

・ アラニン	0.1 g	
・ フェニルスルホン酸	0.05 g	
・ メタノール	40 g	
・ 水	60 g	30

【0102】

〔実施例7〕

[支持体基板の作製]

Si: 0.06質量%、Fe: 0.30質量%、Cu: 0.014質量%、Mn: 0.001質量%、Mg: 0.001質量%、Zn: 0.001質量%、Ti: 0.03質量%を含有し、残部はAlと不可避不純物のアルミニウム合金を用いて溶湯を調製し、溶湯処理およびろ過を行った上で、厚さ500mm、幅1200mmの鋳塊をDC鋳造法で作成した。表面を平均10mmの厚さで面削機により削り取った後、 550°C で、約5時間均熱保持し、温度 400°C に下がったところで、熱間圧延機を用いて厚さ2.7mmの圧延板とした。更に、連続焼鈍機を用いて熱処理を 500°C で行った後、冷間圧延で、厚さ0.30mmのアルミニウム板に仕上げた。このアルミニウム板を幅1030mmにした後、以下に示す表面処理を連続的に行った。

40

【0103】

(b)アルカリ剤によるエッチング処理

上記で得られた機械的粗面化処理後のアルミニウム板をカセイソーダ濃度2.6質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%、温度 70°C でスプレーによるエッチング処理を行い、アルミニウム板を 6 g/m^2 溶解した。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0104】

(c)デスマット処理

温度 30°C の硝酸濃度1質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、

50

スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーで水洗した。前記デスマットに用いた硝酸水溶液は、硝酸水溶液中で交流を用いて電気化学的な粗面化を行う工程の廃液を用いた。

【0105】

(d) 電気化学的粗面化処理

60 Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、塩酸4 g / リットル水溶液(アルミニウムイオンを5 g / リットル含む。)、温度35 であった。1200 A / m²の電流密度において交流を用いた。

その後、スプレーによる水洗を行った。

【0106】

(e) アルカリエッチング処理

アルミニウム板をカセイソーダ濃度26質量%、アルミニウムイオン濃度6.5質量%でスプレーによるエッチング処理を32 で行い、アルミニウム板を0.20 g / m²溶解し、前段の交流を用いて電気化学的な粗面化を行ったときに生成した水酸化アルミニウムを主体とするスマット成分を除去し、また、生成したピットのエッジ部分を溶解してエッジ部分を滑らかにした。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0107】

(f) デスマット処理

温度60 の硫酸濃度25質量%水溶液(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)で、スプレーによるデスマット処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

【0108】

(g) 陽極酸化処理

二段給電電解処理法の陽極酸化装置(第一および第二電解部長各6 m、第一および第二給電部長各3 m、第一および第二給電電極長各2.4 m)を用いて陽極酸化処理を行った。第一および第二電解部に供給した電解液としては、硫酸を用いた。電解液は、いずれも、硫酸濃度170 g / リットル(アルミニウムイオンを0.5質量%含む。)、温度43 であった。その後、スプレーによる水洗を行った。最終的な酸化皮膜量は2.7 g / m²であった。

【0109】

(h) アルカリ金属ケイ酸塩処理

陽極酸化処理により得られたアルミニウム支持体を温度30 の3号ケイ酸ソーダの1質量%水溶液の処理層中へ、10秒間、浸せきすることでアルカリ金属ケイ酸塩処理(シリケート処理)を行った。その後、スプレーによる水洗を行った。

【0110】

(i) 下塗り層の形成

上記のようにして得られたアルカリ金属ケイ酸塩処理後のアルミニウム支持体上に、下記組成の下塗液を塗布し、80 で15秒間乾燥し、塗膜を形成させた。乾燥後の塗膜の被覆量は15 mg / m²であった。

【0111】

(下塗り液組成)

・下記化合物	0.3 g
・メタノール	100 g
・水	1 g

【0112】

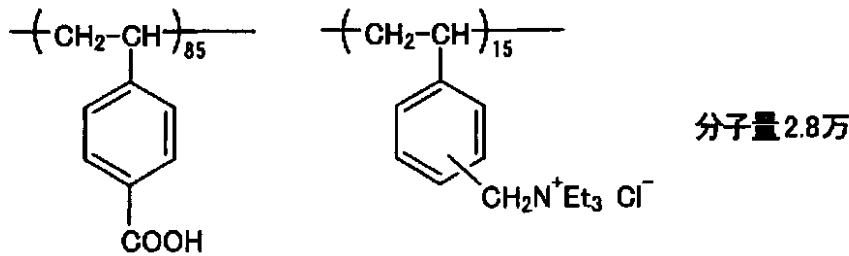
【化7】

10

20

30

40



【0113】

以上の基板を用いた以外は実施例1と同様にして平版印刷版用原版7を得た。

10

【0114】

〔比較例1〕

実施例1の下層用塗布液を以下のものに変更した以外は、実施例1と同様にして平版印刷版用原版8を得た。

【0115】

(下層用塗布液)

・N-(4-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド/
アクリロニトリル/メタクリル酸メチル

(36/34/30:重量平均分子量50000、酸価2.65)

2.133g

20

・シアニン染料B(上記構造)

0.109g

・4,4'-ビスヒドロキシフェニルスルホン

0.126g

・無水テトラヒドロフタル酸

0.190g

・p-トルエンスルホン酸

0.008g

・3-メトキシ-4-ジアゾジフェニルアミン

ヘキサフルオロホスフェート

0.030g

・エチルバイオレットの対イオンを

6-ヒドロキシナフタレンスルホンに変えたもの

0.10g

30

・メガファックF176、大日本インキ工業(株)社製

(塗布面状改良フッ素系界面活性剤)

0.035g

・メチルエチルケトン

25.38g

・1-メトキシ-2-プロパノール

13.0g

・γ-ブチロラクトン

13.2g

40

【0116】

〔平版印刷版用原版の評価〕

〔現像ラチチュードの評価〕

得られた本発明の平版印刷版用原版1~8をCreo社製Trendsetterにてビーム強度9w、ドラム回転速度150rpmでテストパターンを画像状に描き込みを行った。

まず、上記の条件で露光した平版印刷版用原版1~5を、富士写真フイルム(株)製現像液DT-1の希釈率を変えたものを仕込んだ富士写真フイルム(株)製PSプロセッサ-900Hを用い、液温を30度に保ち、現像時間12sで現像した。この時、現像不良の記録層残膜に起因する汚れや着色がないかを確認し、良好に現像が行なえた現像液の電導

50

度を測定した。結果を表 1 に示す。上限値と下限値との差が大きいものを現像ラチチュードに優れると評価する。

【 0 1 1 7 】

(耐キズ性テスト)

得られた本発明の平版印刷版用原版 1 ~ 8 を H E I D O N 社製引っかき試験機を用いてダイヤ (先端径 1.0mm) に荷重をかけてプレートを引っかき、その後、富士写真フイルム (株) 製現像液 D T - 1 (希釈して、電導度 45 mS / cm としたもの) で現像し、傷が視認できる荷重を表示した。数値が大きいほど耐キズ性に優れていると評価する。現像液 (D T - 1) は主成分がソルピトールであり、非シリケート現像液である。耐キズ性評価の結果を表 1 に示す。

10

【 0 1 1 8 】

【表 1】

	平版印刷版	現像ラチチュード (下限-上限) (mS / cm)	耐キズ性 (g)
実施例 1	1	41 - 57	8
実施例 2	2	41 - 57	7
実施例 3	3	41 - 56	9
実施例 4	4	41 - 56	8
実施例 5	5	41 - 57	8
実施例 6	6	41 - 57	8
実施例 7	7	41 - 59	9
比較例 1	8	45 - 51	3

20

30

【 0 1 1 9 】

表 1 から明らかなように、本発明実施例の平版印刷版用原版 1 ~ 7 は、上部感熱層と下層に同一の赤外線吸収染料を有する比較例の平版印刷版用原版 8 に比較し、良好な現像ラチチュード及び耐キズ性を示した。

【 0 1 2 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の平版印刷版用原版及び平版印刷版の製版方法は、感熱層を二層構造とし、該下層及び上部感熱層の両方にそれぞれ異なる赤外線吸収剤を含有させることにより、赤外線レーザー記録方式に適合し、画像形成時の感度及び現像ラチチュードに優れ、更に耐キズ性に優れた、即ち画像部の傷に起因する欠陥の発生を抑制することができる。

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-042511(JP,A)
特開平11-218914(JP,A)
特開2001-166477(JP,A)
特開2001-056562(JP,A)
特開2001-042541(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/18