

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3885668号
(P3885668)

(45) 発行日 平成19年2月21日(2007.2.21)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int. Cl.	F I
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N 1/14
B 4 1 F 27/12 (2006.01)	B 4 1 F 27/12 A

請求項の数 14 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2002-171351 (P2002-171351)	(73) 特許権者	000001270
(22) 出願日	平成14年6月12日(2002.6.12)		コニカミノルタホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2004-17303 (P2004-17303A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(43) 公開日	平成16年1月22日(2004.1.22)	(72) 発明者	森 孝博
審査請求日	平成17年5月10日(2005.5.10)		東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内
		審査官	亀田 宏之
		(56) 参考文献	特開平03-294376 (JP, A)
			特開平11-028802 (JP, A)
			特開平09-141831 (JP, A)
			特開平01-210343 (JP, A)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版材料および平版印刷版材料の固定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

可撓性基材上の片面に、少なくとも親水性層またはインク反撥層を有し、該親水性層またはインク反撥層と反対側の可撓性基材面にバックコート層を有する平版印刷版材料であって、該平版印刷版材料の該バックコート層を除く波長830nmにおける光透過率が0.1以上であり、更に、該バックコート層が光熱変換素材を含有することを特徴とする平版印刷版材料。

【請求項2】

前記バックコート層が、熱可塑性素材を含有することを特徴とする請求項1に記載の平版印刷版材料。

【請求項3】

前記バックコート層が、25℃において、実質的に粘着性もしくは接着性を有することがないことを特徴とする請求項1または2項に記載の平版印刷版材料。

【請求項4】

前記バックコート層の平均表面粗さ R_a が、0.1 μm 以上2 μm 未満であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の平版印刷版材料。

【請求項5】

前記平版印刷版材料の親水性層またはインク反撥層を有する面側のいずれか少なくとも1層に光熱変換素材を含有することを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の平版印刷版材料。

【請求項 6】

前記平版印刷版材料の可撓性基材の厚さが、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の平版印刷版材料。

【請求項 7】

胴表面上に平版印刷版材料を取付けて画像形成を行う手段を有する印刷装置への平版印刷版材料の固定方法であって、該胴表面又は該胴表面と平版印刷版材料の可撓性基材との間に少なくとも 1 層の光熱変換機能を有する層が存在しており、平版印刷版材料の可撓性基材に対して親水性層またはインク反撥層を有する側から赤外～近赤外の光を照射して、該光熱変換機能を有する層を光熱変換により発熱させ、該光熱変換機能を有する層を塑性変形させ密着固定させることを特徴とする平版印刷版材料の固定方法。

10

【請求項 8】

前記胴表面が、平版印刷版材料を負圧により固定するための吸引孔又は吸引溝を有することを特徴とする請求項 7 に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【請求項 9】

前記胴表面が光熱変換機能を有する層を有し、かつ平版印刷版材料の可撓性基材の平均表面粗さ R_a が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 未満である平版印刷版材料を該光熱変換機能を有する層に接触させ、その後に該光熱変換機能により該光熱変換機能を有する層を発熱させることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【請求項 10】

前記胴表面の平均表面粗さ R_a が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 未満であり、また、前記平版印刷版材料が光熱変換機能を有する層である熱可塑性のバックコート層を有しており、該胴表面と該熱可塑性バックコート層を接触させ、その後に該光熱変換機能により熱可塑性のバックコート層を発熱させることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の平版印刷版材料の固定方法。

20

【請求項 11】

前記赤外～近赤外の光の照射が、レーザー照射により行われることを特徴とする請求項 7 乃至 10 の何れか 1 項に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【請求項 12】

前記レーザー照射が、印刷装置の胴表面と平版印刷版材料の接触面又はその近傍に焦点を合わせて行われることを特徴とする請求項 11 に記載の平版印刷版材料の固定方法。

30

【請求項 13】

前記胴表面が取り外し可能な支持部材からなることを特徴とする請求項 7 乃至 10 の何れか 1 項に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【請求項 14】

前記胴表面が版胴を兼ね、かつ印刷装置が画像形成機構を備えたことを特徴とする請求項 7 乃至 10 の何れか 1 項に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷版材料に関し、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平版印刷版材料およびその印刷装置への固定方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

印刷データのデジタル化に伴い、安価で取扱いが容易で従来の PS 版と同等の印刷適性を有する CTP が求められている。特に近年は、特別な薬剤や処理液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も適用可能な、いわゆるプロセスレスプレートへの期待が高まっている。

【0003】

ここで、ダイレクトイメージング印刷装置の一例として、特開平 5-77385 号に記載されている、版胴、圧胴、インキングユニット、画像記録ユニットを具備するプロセスレ

50

スプレート用の印刷装置の概略を図1で説明する。

【0004】

図1はプロセスレスプレートを使用する印刷装置の概略図である。図中1は印刷装置を示す。101は画像記録装置を示し、2は印刷部位を示す。印刷部位2はインキングユニット201と、湿し水装置202を有している。インキングユニット201は、版胴102に取り付けられ画像記録装置101により画像記録が施された印刷版にインクを供給し、湿し水装置202は同じく印刷版に湿し水を供給する装置である。102aは版胴102に取り付けるプロセスレス印刷原版を固定するクランプを示す。

【0005】

版胴102はそれぞれ本図には示されていないモータなどの駆動機構に接続され、回転可能となっている。版胴102の下部には、印刷版上に作られたインク画像を転写するためのブランケット胴103が設置されており、さらにその下部にはブランケット胴103上に作られたインク画像を紙に圧着するための圧胴104が配置されている。105は給紙部であり、106はインク画像が転写された紙を搬送するためのチェーングリップを示し107は排紙部を示す。108は印刷装置の外郭である。109は紙送り装置を示す。

10

【0006】

この様なDI機能を有する印刷機に期待されるプロセスレスプレートの構成としては、基材としてPS版と同じアルミ支持体を用いる場合も考えられるが、層構成の自由度やコストダウンの観点から、さらにはDI印刷機のフルオート化に適しているといった観点から、可撓性の基材を用いたプロセスレスプレートが望まれている。

20

【0007】

例えばハイデルベルグ社製のDI印刷機、クイックマスター46DIは版胴内に可撓性基材のロール状の平版印刷版材料を巻出し軸側に保持し、版胴内から巻出して版胴表面へと平版印刷版材料を供給し、さらに版胴内部の巻取り軸に巻取ることにより、版交換を自動で行う機構を有している。

【0008】

この場合の平版印刷版材料の版胴上への密着固定は、例えば特開平7-101044号公報に記載されているような、巻取り軸、巻出し軸間で印加する張力によっている。

【0009】

クイックマスター46DI用の平版印刷版材料は、約200 μ mの厚さを有しているため、こういった強い張力による固定によっても印刷中の版伸びや版ずれの懸念はほとんどないと言えるが、この平版印刷版材料の厚さゆえに、版胴内部に保持できるロール状の平版印刷版材料の長さが30数版分と少なくなっている。

30

【0010】

DI印刷機は小部数印刷に適しており、平版印刷版材料の消費が早く、平版印刷版材料のロールを交換する頻度が高くなっているが、平版印刷版材料の厚さを薄くすることで、版胴内部に保持できるロール状の平版印刷版材料の長さを長くすることができ、同時に平版印刷版材料のコストも低減することができるが、現状の平版印刷版材料の固定方法では、印刷中の版伸びや版ずれの問題があるため使用できない。

【0011】

より薄い平版印刷版材料を印刷時等の版胴上に固定する方法として、例えば特開平11-28802号公報にいくつかの提案がなされている。

40

【0012】

そのうちのひとつは、版胴表面に一様に分布した吸引孔を配置し、負圧により平版印刷版材料を固定するというものである。しかし、平版印刷版材料の薄膜化により、吸引孔部での平版印刷版材料の変形は無視できないものとなり、画像形成不良や印刷品質の不良となって現れる懸念がある。このような変形を防ぐために吸引孔径をごく小さく(1 μ m以下)することも提案されているが、そのような小さな吸引孔では圧力損失が大きいため、効果的な吸引固定を行うことは困難である。

【0013】

50

また、もうひとつは、平版印刷版材料の裏面に熱により接着力の低下する熱応答性の接着剤層を設けるというものである。

【0014】

版胴表面を加熱する手段を有した版胴上に平版印刷版材料を上記接着剤層を介して接着固定し、印刷終了後に版胴表面を加熱して接着剤層の接着力を弱め、平版印刷版材料を剥離するというものであるが、接着剤を用いた場合には版胴表面への剥離した際の接着剤残りが懸念され、特に頻繁に版交換を行うD I印刷機においては接着剤残りが堆積していった大きな問題になることが考えられる。

【0015】

接着剤残りを完全に除去するためにはクリーナーによる版胴表面の洗浄が必須となり、これは版交換の切替え時間の遅延をまねき、また消耗剤の使用によるコスト増もまねく。

10

【0016】

また、版胴表面を加熱する方法としてヒーターで版胴を加熱する方法が提示されているが、版胴全体の熱容量を考慮すると版胴表面温度が速やかに上昇するとは考えがたく、版胴表面温度が所定の温度になるまで平版印刷版材料の剥離を待機しなければならない、このことも版交換の切替え時間の遅延をまねく。

【0017】

このように、今まで提案されてきた平版印刷版材料の固定方法は、いずれも満足のいくものではなく、D I印刷機のフルオート化／省力化に適している厚さの薄い平版印刷版材料を版胴上に位置ずれすることなく安定して固定する方法は見出されていなかった。

20

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は上記課題を解決することを目的とする。すなわち、特別な現像液が不要であるCTPに好ましく適用可能で、薄膜の可撓性基材を有する平版印刷版材料であっても、印刷機の版胴上に位置ずれすることなく固定することが可能であり、特にD I印刷機に適した、平版印刷版材料およびその印刷装置への固定方法を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下により達成された。

30

【0020】

1. 可撓性基材上の片面に、少なくとも親水性層またはインク反撥層を有し、該親水性層またはインク反撥層と反対側の可撓性基材面にバックコート層を有する平版印刷版材料であって、該平版印刷版材料の該バックコート層を除く波長830nmにおける光透過率が0.1以上であり、更に、該バックコート層が光熱変換素材を含有することを特徴とする平版印刷版材料。

【0024】

2. 前記バックコート層が、熱可塑性素材を含有することを特徴とする上記1に記載の平版印刷版材料。

【0025】

40

3. 前記バックコート層が、25℃において、実質的に粘着性もしくは接着性を有することがないことを特徴とする上記1または2項に記載の平版印刷版材料。

【0026】

4. 前記バックコート層の平均表面粗さRaが、0.1μm以上2μm未満であることを特徴とする上記1乃至3の何れか1項に記載の平版印刷版材料。

【0027】

5. 前記平版印刷版材料の親水性層またはインク反撥層を有する面側のいずれか少なくとも1層に光熱変換素材を含有することを特徴とする上記1乃至4の何れか1項に記載の平版印刷版材料。

【0028】

50

6. 前記平版印刷版材料の可撓性基材の厚さが、 $10 \sim 25 \mu\text{m}$ であることを特徴とする上記1乃至5の何れか1項に記載の平版印刷版材料。

【0032】

7. 胴表面上に平版印刷版材料を取付けて画像形成を行う手段を有する印刷装置への平版印刷版材料の固定方法であって、該胴表面又は該胴表面と平版印刷版材料の可撓性基材との間に少なくとも1層の光熱変換機能を有する層が存在しており、平版印刷版材料の可撓性基材に対して親水性層またはインク反撥層を有する側から赤外～近赤外の光を照射して、該光熱変換機能を有する層を光熱変換により発熱させ、該光熱変換機能を有する層を塑性変形させ密着固定させることを特徴とする平版印刷版材料の固定方法。

【0033】

8. 前記胴表面が、平版印刷版材料を負圧により固定するための吸引孔又は吸引溝を有することを特徴とする上記7に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【0034】

9. 前記胴表面が光熱変換機能を有する層を有し、かつ平版印刷版材料の可撓性基材の平均表面粗さ R_a が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 未満である平版印刷版材料を該光熱変換機能を有する層に接触させ、その後に該光熱変換機能により該光熱変換機能を有する層を発熱させることを特徴とする上記7または8に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【0035】

10. 前記胴表面の平均表面粗さ R_a が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 未満であり、また、前記平版印刷版材料が光熱変換機能を有する層である熱可塑性のバックコート層を有しており、該胴表面と該熱可塑性バックコート層を接触させ、その後に該光熱変換機能により熱可塑性のバックコート層を発熱させることを特徴とする上記7または8に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【0036】

11. 前記赤外～近赤外の光の照射が、レーザー照射により行われることを特徴とする上記7乃至10の何れか1項に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【0037】

12. 前記レーザー照射が、印刷装置の胴表面と平版印刷版材料の接触面又はその近傍に焦点を合わせて行われることを特徴とする上記11に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【0038】

13. 前記胴表面が取り外し可能な支持部材からなることを特徴とする上記7乃至10の何れか1項に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【0039】

14. 前記胴表面が版胴を兼ね、かつ印刷装置が画像形成機構を備えたことを特徴とする上記7乃至10の何れか1項に記載の平版印刷版材料の固定方法。

【0040】

(平版印刷版材料)

本発明の平版印刷版材料(以下、単に印刷版材料とも言う)は、可撓性基材上の片面に、少なくとも親水性層またはインク反撥層を有し、該親水性層またはインク反撥層と反対側の可撓性基材面にバックコート層を有する印刷版材料であり、印刷版材料の該バックコート層を除く波長 830 nm における光透過率が 0.1 以上であることが好ましく、上限は特に規定されないが透過率が高ければ高い方が好ましい。

【0041】

これは後述する印刷版材料の印刷装置の版胴上への固定に適した構成の印刷版材料であり、印刷版材料の裏面と版胴表面との接触面又はその近傍にまで赤外～近赤外の光を透過させることが必要であることから、印刷版材料全体の波長 830 nm における光透過率が 0.1 以上 1 以下が好ましく、また、 0.3 以上であることがより好ましく、更には、 0.5 以上であることがより好ましい。

【0042】

10

20

30

40

50

ここで、当該光透過率の測定は、赤外領域の測定が可能な一般的な分光計、例えば、日立社製U-3300を使用して、印刷版材料の一部をサンプルとして使用し測定することができる。

【0043】

なお、ここで、上記した赤外～近赤外の光とは、好ましくは、波長域が700～1500nmの範囲を指すものであり、後述する様に、いずれも光熱変換機能に作用し発熱させることができる光を意味する。

【0044】

印刷版材料として親水性層を有した場合は、一般的な湿し水を用いた印刷に適用可能な印刷版材料となり、インク反撥層を有した場合は水なし印刷に適用可能な印刷版材料となる。

10

【0045】

また、本発明の印刷版材料としては、波長830nmにおける光透過率の範囲内で、親水性層もしくはインク反撥層を有する面側に形成されたいずれかの層に光熱変換素材を含有させることが可能である。

【0046】

印刷版材料としての画像形成を赤外～近赤外の光で行うようにすることで、画像形成と印刷版材料の固定とを共通の光源、たとえば波長830nmの半導体レーザー等で行うことができるようになり、好ましい。

【0047】

また、画像形成には親水性層上に親油性インクや親油性の放射線硬化性インクをインクジェット方式で画像様に付与することによっても好ましく行うことができる。この場合には印刷版材料の版胴上の固定には例えばキセノンランプによるフラッシュ露光等が好ましく適用できる。

20

【0048】

本発明の印刷版材料の総厚としては、より薄い方が好ましい。この場合の可撓性基材の厚さとしては、後述の様に、25μm以下が好ましく、より好ましくは10～25μmであり、更に好ましくは、10～20μmである。

【0049】

本発明の印刷版材料は、後述の方法で版胴上に固定する場合には、10～25μmの厚さの基材でも十分な性能が得られ、版伸びや版ずれを生じることもない。

30

【0050】

厚さ25μm以上の基材を用いてもなんら問題はないが、単位面積あたりの基材自体のコスト増につながる。

【0051】

一方、基材の厚みが10μm未満となると、製造時や使用時の取扱い性（しわの発生、フィルム切断等）が問題になったり、基材コストも逆に増加する方向になるため好ましくない。

【0052】

（基材）

本発明の可撓性基材（以下、単に基材とも言う）としては、従来から印刷版の基材として使用される公知の可撓性材料を使用することができる。例えば、薄膜の金属板、プラスチックフィルム、ポリオレフィン等で処理された紙、上記材料を適宜貼り合わせた複合基材等が挙げられる。

40

【0053】

プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、セルロースエステル類等を挙げることができる。特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが本発明において好ましい。

【0054】

50

これらプラスチックフィルムは、この上に設けられる塗布層との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。

【0055】

易接着処理としては、コロナ放電処理や火炎処理、プラズマ処理、紫外線照射処理等が挙げられる。また、下塗り層としては、ゼラチンやラテックスを含む層等が挙げられる。

【0056】

また、本発明の基材は、強度を向上させるためや寸法安定性を向上させるための公知の処理を施されていてもよい。

【0057】

本発明の基材は、その裏面の平均表面粗さ R_a は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。 10

【0058】

$0.1\ \mu\text{m}$ 未満では摩擦係数が高い等の理由で印刷版材料の搬送性に問題を生じる懸念があり、また、後述する印刷版材料の固定方法において、不具合を生じる場合もある。また、 $2\ \mu\text{m}$ 以上の粗い表面では、印刷版材料の製造時その他でロールに巻かれる際に反対面に形成された塗布層を傷つける懸念や、印刷版材料を版胴上に固定した際に、裏面側からの突き上げで印刷版材料表面が部分的に突出し、その部分に印圧が集中するために耐刷不良を生じる懸念もある。

【0059】

本発明の基材の裏面の粗さを上記範囲とするには、例えば公知のフィラーを含有したPETフィルムを基材として用いることで達成される。また、フィルム全体にフィラーを含有させずに、これとフィラーを含む材料とを二層共押出しでキャストした後延伸してフィルムとした片面のみ粗さを有するような公知のPETフィルムも好ましく用いることができる。 20

【0060】

(層構成)

本発明の印刷版材料の層構成としては、基材上に、親水性層またはインク反撥層を有する態様を基本として、これらの層構成に更に、付加的な層、例えば、親水性層またはインク反撥層と基材との間に下層等を、任意に有していても良い。また、基材の裏面側にオーバーコート層などを有していても構わない。 30

【0061】

(バックコート層)

本発明の印刷版材料はバックコート層を有し、バックコート層は、光熱変換機能を有する為に光熱変換素材を含有する。

【0062】

この光熱変換素材としては、下記するものを挙げることができ、バックコート層中のその含有量としては、バックコート層の塗布液の固形分に対して、 $0.1\sim 50$ 質量%程度が好ましい。

【0063】

バックコート層は、バインダーとしては、特に限定されるものではなく、公知のバインダーを使用することが可能であるが、塗膜を形成した後に実質的に粘着性を有さない素材であることが好ましい。 40

【0064】

また、該層は、光熱変換素材の他に、有機または無機のフィラー、潤滑剤、界面活性剤及び架橋剤等を添加して構成されても良い。

【0065】

また、この場合に、印刷版材料全体からバックコート層を除いた部分の波長 830nm における光透過率が 0.1 以上であることが上述同様に好ましく、したがって、印刷版材料全体からバックコート層を除いた場合の、波長 830nm における光透過率は 0.1 以上 1 以下が好ましく、 0.3 以上であることがより好ましく、更には、 0.5 以上であるこ 50

とがより好ましい。

【0066】

また、バックコート層を有する場合の、印刷版材料全体の光透過率は、実質的に0～0.9であることが好ましい。

【0067】

上記バックコート層を有する場合、印刷版材料表面側（親水性層またはインク反撥層を有する側）から赤外～近赤外の光を照射した場合に、光熱変換素材を含有するバックコート層側が発熱し、後述する印刷版材料を印刷機の版胴上に固定するための機能発現に寄与する態様が好ましい。

【0068】

従って、バックコート層は熱可塑性であることが好ましく、後述するように印刷版材料と版胴表面との接触面で、上記発熱により塑性変形を生じることが好ましい。

【0069】

塑性変形を開始する温度としては、60℃以上、好ましくは80℃以上とすることで、印刷版材料の保存性を損なうことなく加熱時にのみ塑性変形させることが可能となり好ましい。この場合、含有する熱可塑性高分子重合体のTg自体は60℃未満であってもよく、その他に含有する素材との組合せで熱可塑性を制御してもよい。その他の素材としては公知の結合剤、後述のコロイダルシリカに代表される金属酸化物微粒子（溶剤系であってもよい）、離型剤や潤滑剤、界面活性剤、上述の光熱変換素材などを挙げることができる。

【0070】

また、バックコート層自体は、25℃において、実質的に粘着性もしくは接着性を有さないことが好ましい。これは、印刷版材料を版胴表面から取り除く際に、版胴表面にバックコート層の残滓を出さないようにするためである。

【0071】

ここで、実質的に粘着性もしくは接着性を有さないとは、例えば、平滑なガラス表面とバックコート層とを合わせて25℃で10g/cm²の圧力で10分間接触させた後の剥離力が、10g/cm以下であり、好ましくは5g/cm以下であることを意味する。

【0072】

また、バックコート層の版胴と接する面の平均表面粗さRaは、基材裏面の表面粗さの範囲規定と同様の理由により、0.1μm以上2μm未満であることが好ましい。

【0073】

このような表面粗さとするためには、バックコート層中に上述する様に、適当なフィラーを含有させることで達成することができ、例えば、表面粗さの制御には上述の粒径1μm以上の無機粒子や有機粒子等を添加すればよい。

【0074】

（平版印刷版材料の固定方法）

また、本発明に係る平版印刷版材料の固定方法（以下、本発明の方法と称する）について見れば、本発明の方法は、印刷機の胴表面上に平版印刷版材料を取付けて画像形成を行う手段を有する印刷装置への平版印刷版材料の固定方法に関するが、該胴表面及び／又は該胴表面と平版印刷版材料の可撓性基材との間に少なくとも1層の光熱変換機能を有する層が存在していることが好ましく、そして、平版印刷版材料の可撓性基材に対して親水性層またはインク反撥層を有する側から赤外～近赤外の光を照射して、該光熱変換機能を有する層を発熱させて固定化することが好ましい。

【0075】

この場合に、前記胴表面が光熱変換機能を有する熱可塑性層を有し、かつ平均表面粗さRaが0.1μm以上2μm未満である平版印刷版材料を該熱可塑性層に接触させ、その後該光熱変換機能を有する層を発熱させる方法が好ましい。

【0076】

また、前記胴表面が平均表面粗さRaが0.1μm以上2μm未満であって、前記平版印刷版材料が光熱変換機能を有する熱可塑性バックコート層を有しており、該胴表面と該

10

20

30

40

50

熱可塑性バックコート層を接触させ、その後に該光熱変換機能を発熱させる方法も好ましい。

【0077】

そしてまた、前記胴表面が、平版印刷版材料を負圧により固定するための吸引孔及び／又は吸引溝を有しており、上記する固定方法と共に、平版印刷版材料を負圧により固定化することも本発明において好ましい。

【0078】

また、この場合に、該胴が平版印刷版材料を負圧により固定するための吸引孔及び／又は吸引溝は、画像形成領域の周囲部にのみ存在することが好ましい。

【0079】

そして、該画像形成領域の周囲部が、トンボ描画部よりも外側であることがより好ましい。

【0080】

以上の本発明の方法においては、本発明の平版印刷版材料を用いることにより一層効果を奏することができ、特に好ましい。

【0081】

なお、前記した赤外～近赤外の光の照射は、レーザー照射またはその他の照射を行ってもよいが、レーザー照射により行われることが好ましい。

【0082】

この場合、レーザー照射は、印刷装置の胴表面と平版印刷版材料の接触面又はその近傍に焦点を合わせて行われることが好ましく、これにより、上記した光熱変換機能を有する層を発熱させ、平版印刷版材料を効率的に固定化することができる。

【0083】

また、前記した印刷機の胴表面は、取り外し可能な支持部材からなることが好ましく、前記胴表面が版胴を兼ね、かつ印刷装置が画像形成機構を備えることが、本発明の方法において好ましい。

【0084】

本発明の平版印刷版材料のバックコート層、版胴表面に形成する光熱変換機能を有する層（以下、版胴表面に形成する層と略す場合あり）は上記した様に表面のRa値を有することが好ましいが、表面突起密度としては、 $10 \sim 10000$ 個/ m^2 が好ましく、 $100 \sim 3000$ 個/ m^2 であることがより好ましい。 10 個/ m^2 未満では印刷版材料の固定効果が不足し、また、 10000 個以上では突起ひとつあたりに印加される力が少なくなりすぎて突起の食込み深さが減少し、かえって印刷版材料の固定効果が減少する。

【0085】

上記のバックコート層又は版胴表面に形成する層の膜厚としては、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下であり、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では突起の層への食込み量が不足して固定効果が不足する。また、 $3 \mu\text{m}$ よりも厚い場合には、条件によっては突起が食込み過ぎる場合があり、印刷版材料の剥離が困難となる懸念がある。

【0086】

（親水性層）

本発明の印刷版材料の親水性層に用いられる素材としては、マトリクスを形成する素材、多孔質シリカまたは多孔質アルミノシリケート粒子、ゼオライト粒子、層状粘土鉱物粒子、ケイ酸塩水溶液、水溶性樹脂、カチオン性樹脂、光熱変換素材、無機もしくは無機素材で被覆された粒子等を挙げることができ、これらを含有することが好ましい。

【0087】

このマトリクスを形成する素材としては、金属酸化物が好ましく、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、 $3 \sim 100$

10

20

30

40

50

nm（球状の場合は、その直径、針状の場合は長径、羽毛状の場合は外径、その他の形態はその形状の最大径にて、その粒径とする）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。また、粒子表面に表面処理がなされていても良い。

【0088】

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。

【0089】

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、良好な強度を得ることができる。

10

【0090】

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20nm以下の微粒子コロイダルシリカが好ましく、更に、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。

【0091】

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10～50nmの球状コロイダルシリカが50～400nmの長さに結合した「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（すなわ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—SiOH基が脱水結合した—Si—O—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（株）製の「スノーテックス—PS」シリーズなどが挙げられる。

20

【0092】

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110nm程度）」、「スノーテックス—PS—M（連結した状態の平均粒子径は120nm程度）」および「スノーテックス—PS—L（連結した状態の平均粒子径は170nm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」および「スノーテックス—PS—L—O」である。

30

【0093】

ネックレス状コロイダルシリカを添加することにより、層の多孔性を確保しつつ、強度を維持することが可能となり、親水性層マトリクスの多孔質化材として好ましく使用できる。

【0094】

これらの中でも、アルカリ性である「スノーテックスPS—S」、「スノーテックスPS—M」、「スノーテックスPS—L」を用いると、親水性層の強度が向上し、また、印刷枚数が多い場合でも地汚れの発生が抑制され、特に好ましい。

40

【0095】

また、コロイダルシリカは粒子径が小さいほど結合力が強くなることが知られており、本発明には平均粒径が20nm以下であるコロイダルシリカを用いることが好ましく、3～15nmであることが更に好ましい。また、前述のようにコロイダルシリカの中ではアルカリ性のものが地汚れ発生を抑制する効果が高いため、アルカリ性のコロイダルシリカを使用することが特に好ましい。

【0096】

平均粒径がこの範囲にあるアルカリ性のコロイダルシリカとしては日産化学社製の「スノーテックス—20（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス—30（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス—40（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス

50

ーN（粒子径10～20nm）」、「スノーテックスーS（粒子径8～11nm）」、「スノーテックスーXS（粒子径4～6nm）」が挙げられる。

【0097】

平均粒径が20nm以下であるコロイダルシリカは前述のネックレス状コロイダルシリカと併用することで、層の多孔質性を維持しながら、強度を更に向上させることが可能となり、特に好ましい。

【0098】

平均粒径が20nm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率（質量比）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。

10

【0099】

本発明の親水性層マトリクス of 多孔質化材として粒径が1μm未満の多孔質金属酸化物粒子を含有することができる。多孔質金属酸化物粒子としては、後述する多孔質シリカまた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。

【0100】

・多孔質シリカまたは多孔質アルミノシリケート粒子
多孔質シリカ粒子は一般に湿式法また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

20

【0101】

多孔質シリカ粒子としては、湿式法のゲルから得られるものが特に好ましい。多孔質アルミノシリケート粒子は例えば特開平10-71764号に記載されている方法により製造される。すなわち、アルミニウムアルコキシドと珪素アルコキシドを主成分として加水分解法により合成された非晶質な複合体粒子である。粒子中のアルミナとシリカの比率は1：4～4：1の範囲で合成することが可能である。また、製造時にその他の金属のアルコキシドを添加して3成分以上の複合体粒子として製造したのも本発明に使用できる。これらの複合体粒子も製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

30

【0102】

粒子の多孔性としては、細孔容積で0.5ml/g以上であることが好ましく、0.8ml/g以上であることがより好ましく、1.0～2.5ml/g以下であることが更に好ましい。

【0103】

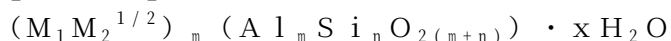
細孔容積は塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がるが、2.5ml/gよりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。細孔容積が0.5ml/g未満の場合には、印刷性能がやや不十分となる場合がある。

【0104】

・ゼオライト粒子
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0.3～1nm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。天然および合成ゼオライトを合わせた一般式は、次のように表される。

40

【0105】



ここで、 M_1 、 M_2 は交換性のカチオンであって、 M_1 は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Tl^+ 、 Me_4N^+ （TMA：Meはメチル基を表す）、 Et_4N^+ （TEA：Etはエチル基を表す）、 Pr_4N^+ （TPA：Prはプロピル基を表す）、 $C_7H_{15}N^{2+}$ 、 $C_8H_{16}N^+$ 等を表し、 M_2 は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 $C_8H_{18}N^{2+}$ 等を表す。また、 $n \geq m$ であり、

50

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。

【0106】

本発明で使用するゼオライト粒子としては、Al/Si比率が安定しており、また粒径分布も比較的シャープである合成ゼオライトが好ましく、例えばゼオライトA： $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ；Al/Si比率1.0、ゼオライトX： $\text{Na}_{86}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ ；Al/Si比率0.811、ゼオライトY： $\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}) \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ ；Al/Si比率0.412等が挙げられる。

【0107】

Al/Si比率が0.4~1.0である親水性の高い多孔質粒子を含有することで親水性層自体の親水性も大きく向上し、印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広くなる。また、指紋跡の汚れも大きく改善される。Al/Si比率が0.4未満では親水性が不十分であり、上記性能の改善効果が小さくなる。

【0108】

また、本発明の印刷版材料の親水性層のマトリクスは層状粘土鉱物粒子を含有することができる。該層状鉱物粒子としては、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、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト等）、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および、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。中でも、単位層（ユニットレイヤー）の電荷密度が高いほど極性が高く、親水性も高いと考えられる。

【0109】

好ましい電荷密度としては0.25以上、更に好ましくは0.6以上である。このような電荷密度を有する層状鉱物としては、スメクタイト（電荷密度0.25~0.6；陰電荷）、パーミキュライト（電荷密度0.6~0.9；陰電荷）等が挙げられる。特に、合成フッ素雲母は粒径等安定した品質のものを入手することができ好ましい。また、合成フッ素雲母の中でも、膨潤性であるものが好ましく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

【0110】

また、上記の層状鉱物のインターカレーション化合物（ピラードクリスタル等）や、イオン交換処理を施したもの、表面処理（シランカップリング処理、有機バインダーとの複合化処理等）を施したものも使用することができる。

【0111】

層状鉱物粒子のサイズとしては、層中に含有されている状態で（膨潤工程、分散剥離工程を経た場合も含めて）、平均粒径（粒子の最大長）が1 μm 未満であり、また、平均アスペクト比が50以上であることが好ましい。粒子サイズが上記範囲にある場合、薄層状粒子の特徴である平面方向の連続性および柔軟性が塗膜に付与され、クラックが入りにくく乾燥状態で強靱な塗膜とすることができる。

【0112】

また、粒子物を多く含有する塗布液においては、層状粘土鉱物の増粘効果によって、粒子物の沈降を抑制することができる。粒子径が上記範囲より大きくなると、塗膜に不均一性が生じて、局所的に強度が弱くなる場合がある。また、アスペクト比が上記範囲以下である場合、添加量に対する平板状の粒子数が少なくなり、増粘性が不十分となり、粒子物の沈降を抑制する効果が低減する。

【0113】

層状鉱物粒子の含有量としては、層全体の0.1~30質量%であることが好ましく、1~10質量%であることがより好ましい。特に膨潤性合成フッ素雲母やスメクタイトは少量の添加でも効果が見られるため好ましい。

【0114】

層状鉱物粒子は、塗布液に粉体で添加しても良いが、簡便な調液方法（メディア分散等の

10

20

30

40

50

分散工程を必要としない)でも良好な分散度を得るために、層状鉱物粒子を単独で水に膨潤させたゲルを作製した後、塗布液に添加することが好ましい。

【0115】

本発明の親水性層のマトリクスにはその他の添加素材として、ケイ酸塩水溶液も塗布形成時に使用することができる。ケイ酸塩としては、ケイ酸Na、ケイ酸K、ケイ酸Liといったアルカリ金属ケイ酸塩が好ましく、そのSiO₂/M₂O比率はケイ酸塩を添加した際の塗布液全体のpHが13を超えない範囲となるように選択することが無機粒子の溶解を防止する上で好ましい。

【0116】

また、金属アルコキシドを用いた、いわゆるゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーも使用することができる。ゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機-無機ハイブリッドポリマーの形成については、例えば「ゾルーゲル法の応用」(作花済夫著/アグネ承風社発行)に記載されているか、または本書に引用されている文献に記載されている公知の方法を使用することができる。

【0117】

また、本発明の親水性層は、水溶性樹脂を含有しても良い。水溶性樹脂としては、多糖類、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、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。本発明に用いられる水溶性樹脂としては、多糖類を用いることが好ましい。

【0118】

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。

【0119】

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。

【0120】

また、親水性層の表面は、PS版のアルミ砂目のように0.1~20μm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。

【0121】

このような凹凸構造は、親水性層マトリクス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適性を有する構造を得ることができ、好ましい。

【0122】

凹凸構造の形態(ピッチおよび表面粗さなど)はアルカリ性コロイダルシリカの種類および添加量、水溶性多糖類の種類および添加量、その他添加材の種類および添加量、塗布液の固形分濃度、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。

【0123】

本発明で親水性層マトリクスに添加される水溶性樹脂は、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好ましい。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適性を劣化させる懸念があるためである。

【0124】

また、更に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またはその誘導

10

20

30

40

50

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。

【0125】

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、または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。

【0126】

また、本発明の親水性層はリン酸塩を含むことができる。本発明では親水性層の塗布液がアルカリ性であることが好ましいため、リン酸塩としてはリン酸三ナトリウムやリン酸水素二ナトリウムとして添加することが好ましい。リン酸塩を添加することで、印刷時の網の目開きを改善する効果が得られる。リン酸塩の添加量としては、水和物を除いた有効量として、0.1～5質量%が好ましく、0.5～2質量%が更に好ましい。

【0127】

また、光熱変換機能を奏させるために後述する光熱変換素材を含有することもできる。光熱変換素材としては、粒子状素材の場合は粒径が1 μm未満であることが好ましい。

【0128】

・無機もしくは無機素材で被覆された粒子
無機粒子としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど、公知の金属酸化物粒子を用いることができるが、塗布液中での沈降を抑制するために、多孔質な金属酸化物粒子を用いることが好ましい。

【0129】

多孔質な金属酸化物粒子としては、前述の多孔質シリカ粒子や多孔質アルミノシリケート粒子を好ましく用いることができる。

【0130】

無機素材で被覆された粒子としては、例えばPMMA（ポリメチルメタクリレート）やポリスチレンといった有機粒子の芯材を芯材粒子よりも粒径の小さな無機粒子で被覆した粒子が挙げられる。無機粒子の粒径としては芯材粒子の1/10～1/100程度であることが好ましい。また、無機粒子としては、同様にシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなど、公知の金属酸化物粒子を用いることができる。

【0131】

被覆方法としては、種々の公知の方法を用いることができるが、ハイブリダイザのような空气中で芯材粒子と被覆材粒子とを高速に衝突させて芯材粒子表面に被覆材粒子を食い込ませて固定、被覆する乾式の被覆方法を好ましく用いることができる。

【0132】

また、有機粒子の芯材を金属メッキした粒子も用いることができる。このような粒子としては、例えば、樹脂粒子に金メッキを施した積水化学工業社製の「マイクロパールAU」等が挙げられる。

【0133】

上記した無機もしくは無機素材で被覆された粒子の粒径は1 μm以上であり、1～10 μmが好ましく、1.5～8 μmがより好ましく、2 μm～6 μmがさらに好ましい。

【0134】

粒径が10 μmを超えると、画像形成の解像度の低下や、ブランク汚れの劣化が生じる懸念がある。

【0135】

粒径が1 μm以上の粒子の添加量としては、本発明の表面形態パラメータを満足するように適宜調整されるが、親水性層全体の1～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0136】

親水性層全体としては、有機樹脂やカーボンブラック等の炭素を含有する素材の含有比率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が9質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることがより好ましい。

【0137】

・光熱変換素材

本発明の親水性層もしくはインク反撥性層、下層、バックコート層、版胴表面に形成される層、その他に設けられる層は光熱変換機能を有することができ、該層には光熱変換素材を含有させることが好ましい。

【0138】

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。

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。具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。これらは一種または二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0139】

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ー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。

【0140】

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。

【0141】

金属としては粒径が0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下の微粒子であれば何れの金属であっても使用することができる。

【0142】

形状としては球状、片状、針状等何れの形状でも良い。特にコロイド状金属微粒子(Ag、Au等)が好ましい。

【0143】

金属酸化物としては、可視光域で黒色を呈している素材、または素材自体が導電性を有するか、半導体であるような素材を使用することができる。前者としては、黒色酸化鉄(Fe_3O_4)や、前述の二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物が挙げられる。後者としては、例えばSbをドーブした SnO_2 (ATO)、Snを添加した In_2O_3 (ITO)、 TiO_2 、 TiO_2 を還元した TiO (酸化窒化チタン、一般的にはチタンブラック)などが挙げられる。また、これらの金属酸化物で芯材(BaSO_4 、 TiO_2 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 等)を被覆したものも使用することができる。これらの粒径は、0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下である。

【0144】

これらの光熱変換素材のうち、炭素原子を含む素材も、親水性層中の炭素原子を含む素材の総量が9質量%未満となるような範囲で、好ましくは5質量%未満となるような範囲で添加しても良い。

【0145】

特に好ましい光熱変換素材の態様としては、金属酸化物が二種以上の金属の酸化物からなる黒色複合金属酸化物であることである。

【0146】

具体的には、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sb、Baから選ばれる二種以上の金属からなる複合金属酸化物である。これらは、特開平8-27393号公報、特開平9-25126号公報、特開平9-237570号公報、特開平9-241529号公報、特開平10-231441号公報等に記載されている方法により製造することができる。

【0147】

本発明に用いる複合金属酸化物としては、特にCu-Cr-Mn系またはCu-Fe-Mn系の複合金属酸化物であることが好ましい。Cu-Cr-Mn系の場合には、6価クロムの溶出を低減させるために、特開平8-27393号公報に記載されている処理を施すことが好ましい。これらの複合金属酸化物は添加量に対する着色、つまり、光熱変換効率

10

【0148】

これらの複合金属酸化物は平均1次粒子径が1 μ m以下であることが好ましく、平均1次粒子径が0.01~0.5 μ mの範囲にあることがより好ましい。平均1次粒子径が1 μ m以下とすることで、添加量に対する光熱変換能がより良好となり、平均1次粒子径が0.01~0.5 μ mの範囲とすることで添加量に対する光熱変換能がより良好となる。ただし、添加量に対する光熱変換能は、粒子の分散度にも大きく影響を受け、分散が良好であるほど良好となる。従って、これらの複合金属酸化物粒子は、層の塗布液に添加する前に、別途公知の方法により分散して、分散液（ペースト）としておくことが好ましい。平均1次粒子径が0.01未満となると分散が困難となるため好ましくない。分散には適宜分散剤を使用することができる。分散剤の添加量は複合金属酸化物粒子に対して0.01~5質量%が好ましく、0.1~2質量%がより好ましい。分散剤の種類は特に限定しないが、Si元素を含むSi系界面活性剤を用いることが好ましい。

20

【0149】

これらの複合金属酸化物の添加量としては、親水性層に対して0.1~50質量%であり、1~30質量%が好ましく、3~25質量%がより好ましい。

【0150】

(下層)

本発明の平版印刷版材料に下層を設ける場合には、下層に用いる素材としては、上記の親水性層と同様の素材を用いることができる。ただし、下層は多孔質であることの利点が少なく、また、より多孔質性が低い方が塗膜強度が向上するといった理由から、親水性層のマトリクスの多孔質化材の含有量は親水性層よりも少ないことが好ましく、含有しないことがより好ましい。

30

【0151】

下層にも表面形状を適宜コントロールするために、粒径が1 μ m以上の無機もしくは無機素材で被覆された粒子を含有させることができる。粒径が1 μ m以上の粒子の添加量としては、下層全体の1~50質量%であることが好ましく、5~40質量%であることがより好ましい。

40

【0152】

下層全体としても親水性層と同様に、有機樹脂やカーボンブラック等の炭素を含有する素材の含有率が低いことが親水性を向上させるために好ましく、これらの素材の合計が9質量%未満であることが好ましい。更には、5質量%未満であることがより好ましい。

【0153】

(画像形成層)

本発明の平版印刷版材料には、熱溶融性微粒子および／または熱融着性微粒子等の素材および以下の様な素材を含有する画像形成層を前記親水性層の上側に有することができる。

【0154】

50

・熱溶融性微粒子

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ク着肉感度が低下する。

【0155】

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。また、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、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、ステアリルアミド、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミドまた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。また、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。

【0156】

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低く、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が向上する。

【0157】

また、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0.01～10μmであることが好ましく、より好ましくは0.1～3μmである。平均粒径が0.01μm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、印刷機上での現像が不十分になって地汚れの懸念が生じ、また、熱溶融性微粒子の平均粒径が10μmよりも大きい場合には解像度が低下する場合もあり、従って、上記範囲が好ましい。

【0158】

また、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良い。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。

【0159】

画像形成層中の熱溶融性微粒子の含有量としては、層全体の1～90質量%が好ましく、5～80質量%が更に好ましい。

【0160】

・熱融着性微粒子

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る。該熱可塑性疎水性高分子重合体粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は該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。該高分子重合体の重量平均分子量(Mw)は10000～1000000の範囲であることが好ましい。

【0161】

該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、ポリイソブレン、エチレン-ブタジエン共重合体等のジエン(共)

10

20

30

40

50

重合体類、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体、アクリロニトリルー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ー（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ーメタクリル酸共重合体、メチルアクリレートー（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、酢酸ビニループロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニルーエチレン共重合体等のビニルエステル（共）重合体、酢酸ビニルー（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、ポリスチレン等およ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。

10

【０１６２】

上記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良い。溶液重合法また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、この溶液を水または水性媒体に分散、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。また、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良い。

20

【０１６３】

また、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、印刷機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じ、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場合もあり、従って、上記範囲が好ましい。

【０１６４】

また、熱融着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良い。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。

30

【０１６５】

画像形成層中の熱融着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％が更に好ましい。また、該画像形成層中に、前記光熱変換素材が含有されていることも好ましい。

【０１６６】

・水溶性素材

前記画像形成層は、更に水溶性素材を含有することができる。水溶性素材を含有することにより、印刷機上で湿し水やインクを用いて未露光部の画像形成機能層を除去する際に、その除去性を向上させることができる。

40

【０１６７】

水溶性素材としては、親水性層に含有可能な素材として挙げた水溶性樹脂を用いることもできるが、画像形成層としては、糖類を用いることが好ましく、特にオリゴ糖を用いることが好ましい。

【０１６８】

オリゴ糖は水に速やかに溶解するため、印刷装置上での未露光部の画像形成層の除去も非常に速やかとなり、特別な除去操作を意識することなく、通常のＰＳ版の刷出し操作と同様の操作で刷出すことで除去可能であり、刷出しの損紙が増加することもない。また、オ

50

リゴ糖は親水性層の親水性を低下させる懸念もなく、親水性層の良好な印刷適性を維持することができる。

【0169】

オリゴ糖は水に可溶の一般に甘みを有する結晶性物質で、数個の単糖がグリコシド結合によって脱水縮合したものである。オリゴ糖は糖をアグリコンとする一種の α -グリコシドであるから、酸で容易に加水分解されて単糖を生じ、生成する単糖の分子数によって二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。本発明におけるオリゴ糖とは、二糖～十糖までのものを言う。

【0170】

これらのオリゴ糖は還元基の有無によって、還元性オリゴ糖と非還元性オリゴ糖とに大別され、また単一の単糖から構成されているホモオリゴ糖と、2種類以上の単糖から構成されているヘテロオリゴ糖にも分類される。

【0171】

オリゴ糖は遊離状または配糖類として天然に存在し、また多糖の酸または酵素による部分加水分解によっても得られる。この他酵素によるグリコシル転移によっても種々のオリゴ糖が生成する。

【0172】

オリゴ糖は通常雰囲気中では水和物として存在することが多い。また、水和物と無水物とでは融点が異なり、例を挙げると表1に示す通りである。

【0173】

【表1】

オリゴ糖種		融点 [°C]	
		水和物	無水物
ラフィノース	三糖	80(5水和物)	118
トレハロース	二糖	97(2水和物)	215
マルトース	二糖	103(1水和物)	108
ガラクトース	二糖	119(1水和物)	167
スクロース	二糖	水和物なし	182
ラクトース	二糖	201(1水和物)	252

【0174】

本発明では糖類を含有する層を水性塗布液で塗布形成することが好ましいため、層中に存在するオリゴ糖が水和物を形成するオリゴ糖である場合は、その融点は水和物の融点であると考えられる。このように、比較的低融点を有しているため、熱溶融微粒子が溶融する温度範囲や熱融着微粒子が融着する温度範囲でオリゴ糖も溶融し、熱溶融微粒子の多孔質親水性層への溶融浸透や熱融着微粒子の融着といった画像形成を妨げることがない。

【0175】

オリゴ糖の中でもトレハロースは、比較的高純度の高い状態のものが工業的に安価に入手可能であり、水への溶解度が高いにもかかわらず、吸湿性は非常に低く、印刷機上での現像性および保存性共に非常に良好である。

【0176】

また、オリゴ糖水和物を熱溶融させて水和水を除去した後に凝固させると（凝固後短時間のうちは）無水物の結晶となるが、トレハロースは水和物よりも無水物の融点が100°C以上も高いことが特徴的である。これは赤外線露光で熱溶融し、再凝固した直後は露光済部は高融点で溶融しにくい状態となることを意味し、バンディング等の露光時の画像欠陥

を起こしにくくする効果がある。

【0177】

本発明の目的を達成するには、オリゴ糖の中でも特にトレハロースが好ましい。

【0178】

中間層中のオリゴ糖の含有量としては、層全体の1～90質量%が好ましく、10～80質量%が更に好ましい。

【0179】

(インク反撥層)

本発明のインク反撥層としては、公知の水なし印刷版でインク反撥層として適用されているシリコーン層が挙げられる。

10

【0180】

シリコーンゴム層は、特開平7-164773号公報等に記載されているような公知のものから適宜選択できるが、特開平10-244773号公報に記載される、縮合反応によりシリコーンゴム層組成物を硬化させる縮合架橋タイプと、付加反応によりシリコーンゴム層組成物を硬化させる付加架橋タイプの2つのタイプのものが好ましく用いられる。

【0181】

縮合架橋タイプのシリコーンゴム層は、両末端に水酸基を有する線状オルガノポリシロキサンと該オルガノポリシロキサンと架橋しシリコーンゴム層を形成させる反応性シラン化合物を必須成分として含むものを挙げることができる。

【0182】

20

縮合架橋タイプのシリコーンゴム層は、上記の両末端に水酸基を有するオルガノポリシロキサンと反応性シラン化合物の縮合架橋反応の反応効率を高めるため、有機カルボン酸、チタン酸エステル、錫酸エステル、アルミ有機エーテル、白金系触媒等の縮合触媒を適宜混合させ縮合反応を行い硬化させることができる。

【0183】

上記両末端に水酸基を有するオルガノポリシロキサン、反応性シラン化合物及び縮合触媒のシリコーンゴム層中での配合率は、全シリコーンゴム層の固形分に対し、両末端水酸基を有するオルガノポリシロキサンが80～98質量%、好ましくは85～98質量%、反応性シラン化合物が、通常2～20質量%、好ましくは2～15質量%、さらに好ましくは2～7質量%、縮合触媒が0.05～5質量%、好ましくは0.1～3質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%である。

30

【0184】

また、縮合架橋タイプのシリコーンゴム層には、シリコーンゴム層のインク反撥性を高めるために、上記の両端に水酸基を有するポリオルガノシロキサン以外のポリシロキサンをシリコーンゴム層全固形分に対し、2～15質量%、好ましくは3～12質量%含有させることが出来る。該ポリシロキサンとしては例えば、両末端がトリメチルシリル化されたMw10,000～1,000,000のポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

【0185】

一方、付加架橋タイプのシリコーンゴム層は、1分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンと、該オルガノポリシロキサンと架橋しシリコーンゴム層を形成させる、1分子中にSi-H結合を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンを必須成分として含むものを挙げることができる。

40

【0186】

1分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンは、その構造が、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよいが、鎖状が好ましい。脂肪族不飽和基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロヘブテニル基、シクロオクテニル基等のシクロアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基等のアルキニル基等が挙げられる。これらのうち、反応性の点から末端に不飽和結合を有するアルケニル基が好ましく、ビニル基が特に好ましい。また、脂肪族不飽和基

50

以外の残余の置換基は、良好な印刷インク反撥性を得るためにメチル基が好ましい。

【0187】

1分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンは、通常500～500,000であり、好ましくは1,000～3,000,000である。Mwが著しく低いと、シリコーンゴム層の強度が低下し、印刷時にシリコーンゴム層に傷がつきやすく、その部分の印刷インク反撥性が低下し、インクが付着しやすくなり、印刷汚れの原因となる。また、Mwが著しく高いと、アブレーションによるシリコーンゴム層の除去が不良となり、感度の低下、画像再現性の低下を起こしやすい。

【0188】

1分子中にSi-H結合を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンは、その構造が鎖状、環状、分岐状のいずれでもよいが、鎖状が好ましい。Si-H結合は、シロキサン骨格の末端あるいは中間のいずれにあっても良く、置換基の総数に対する水素原子の占める割合は通常1～60%であり、好ましくは2～50%である。また、水素原子以外の残余の置換基は良好な印刷インク反撥性を得るためにメチル基が好ましい。1分子中にSi-H結合を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンのMwは通常300～300,000であり、好ましくは500～200,000である。Mwが著しく高いと感度の低下、画像再現性の低下を起こしやすい。

10

【0189】

1分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンと1分子中にSi-H結合を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンを付加反応させるために、通常、付加反応触媒を用いる。この付加反応触媒としては、公知のものの中から任意に選ぶことができるが、白金系触媒が好ましく、白金族金属及び白金族系化合物から選ばれる1種又は2種以上の混合物が使用される。

20

【0190】

白金族金属としては、白金の単体（例えば白金黒）、パラジウムの単体（例えばパラジウム黒）、ロジウムの単体等が例示される。また白金族系化合物としては、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金-ケトン錯体、白金とビニルシロキサンの錯体、テトラキス（トリフェニルホスフィン）白金、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム等が例示される。これらの内でも、塩化白金酸又は白金-オレフィン錯体をアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などに溶解したものが特に好ましい。

30

【0191】

前記したシリコーンゴム層を形成する各組成物の配合率は、シリコーンゴム層の全固形分に対して、1分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンが、80～98質量%、好ましくは85～98質量%であり、1分子中にSi-H結合と少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンが、2～20質量%、好ましくは2～15質量%であり、付加反応触媒が、0.00001～10質量%、好ましくは0.0001～5質量%である。

【0192】

1分子中にSi-H結合を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンの配合率が著しく低いとシリコーンゴム層の膜強度が低下し、印刷インク反撥性及び耐印刷性が低下し、配合率が著しく高いと感度及び画像再現性が低下する。また、本発明に用いられる付加架橋タイプのシリコーンゴム層には、上記の組成の他に、さらにシリコーンゴム層の膜強度を高める目的で、特開平10-244773号公報に記載の一般式(VII)で表される加水分解性基を有するアミノ系有機ケイ素化合物を添加することができる。

40

【0193】

該アミノ系の有機ケイ素化合物はシリコーンゴム層の全固形分に対して0～10質量%、好ましくは0～5質量%である。

【0194】

また、付加架橋タイプのシリコーンゴム層には、シリコーンゴム層を塗設する際に、シリ

50

コーン層組成の急激な硬化を防ぐ目的で、硬化遅延剤を添加することができる。硬化遅延剤としては一般的に知られているアセチレン系アルコール、マレイン酸エステル、アセチレン系アルコールのシリル化物、マレイン酸のシリル化物、トリアリルイソシアヌレート、ビニルシロキサン等から、任意に選ぶことができる。

【0195】

該硬化遅延剤の添加量は所望の硬化速度によって異なるが、通常シリコーンゴム層の全固形分に対し、0.0001～1.0質量部である。上記した本発明に用いられる縮合架橋タイプ及び付加架橋タイプのシリコーンゴム層には、その強度を向上させる目的で、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの無機質充填剤を添加しても良く、特にシリカが好ましく用いられる。このような充填剤としては分散性あるいは分散安定性の点から平均粒子径500μm以下のものが好ましい。

10

【0196】

シリコーンゴム層の引掻傷強度は10～100gであることが好ましい。ただし、引掻傷強度とは、0.2mmのサファイア針を印刷版上に加重を加えながら10cm/分のスピードで移動させた際、引掻傷が発生するために必要な加重(g)を表す。引掻傷強度が上記範囲であれば、印刷インク反撥性、耐印刷性、感度、画像再現性等の印刷適性が良好となる。本発明において用いられるシリコーンゴム層の膜厚は0.1～10μm、好ましくは0.2～5μm、さらに好ましくは0.3～2μmである。

【0197】

シリコーンゴム層組成物は、適当な溶剤に溶解して溶液となし、これを支持体にワイヤーバー、スピナー、ロールコーター等の各種の塗布装置により前記基板上に塗布した後、乾燥して、シリコーンゴム層を形成することができる。

20

【0198】

塗布溶剤としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、脂肪族炭化水素系溶剤エクソン化学(株)製：アイソパーE、H、G及びこれらの溶剤とメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル等のエステル類、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン等の炭化水素やハロゲン化炭化水素類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン等のエーテル類、さらにはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ベントキソン、ジメチルホルムアミドなどとの混合溶媒等を用いることができる。

30

【0199】

また、シリコーンゴム層を塗設する際には、感光性層とシリコーンゴム層との接着性を高める目的で、感光性層とシリコーンゴム層との間に接着層を設けることができる。この接着層は、有機高分子物質及びシリコーンゴム層でのシリコーンゴムの中から適宜選択して用いることができるが、好ましくはウレタン性の有機高分子物質或いは、多官能アルコキシシラン、多官能アセトキシシラン等の縮合型反応性シラン化合物と、両末端或いは主鎖中に水酸基等の反応性基を有するポリジメチルシロキサンとの組み合わせ組成が用いられる。更に具体的には、東洋紡績社製バイロン300、バイロンUR8200、東レシリコーン社製プライマーA、プライマーB、プライマーC、プライマーD、プライマーD2、プライマーE、また、武田薬品社製タケネートA367HとタケネートA-7との組み合わせ、タケネートA-9690とタケネートA-5との組み合わせ、タケネートA-968とタケネートA-8との組み合わせ等を挙げることができる。これらの接着層は、通常、乾燥膜厚0.05～10μm、好ましくは0.1～2μmとなるように塗布、乾燥して用いられる。

40

【0200】

インク反撥層を有する印刷版材料としては、インク反撥層／光熱変換機能層／基材の構成が基本構成であり、この場合を例に説明するがこれに限るものではない。

【0201】

露光による発熱により、光熱変換機能層の全部もしくは一部がアブレートするか、または

50

シリコンゴム層／光熱変換機能層の界面の結合が切断され、露光部のシリコンゴム層はアプレートの衝撃で剥離する（部分的には亀裂が生じ、一部が飛散している場合もある）ため、比較的弱い物理的な力で除去可能となる。

【0202】

光熱変換機能層およびまたは基材表面をインク受容性としておくことで、露光部に画像が形成できる。

【0203】

露光部のシリコンゴム層の除去方法としては、適当な処理液を含ませた布で拭き取る、適当な処理液中で回転ブラシでこする等して除去する、印刷機上での印刷初期の段階で各種ローラーとの接触／離脱の力によって除去するといったことが挙げられる。

10

【0204】

（画像形成および印刷）

本発明の態様のひとつである印刷版材料の版胴上への固定や、印刷版材料の画像形成は熱により行うことができるが、特に赤外～近赤外レーザーによる露光によって行うことが好ましい。

【0205】

上記露光は、より具体的には、赤外～近赤外領域で発光する、すなわち700～1500nmの波長範囲で発光するレーザーを使用した走査露光が好ましく、レーザーとしてはガスレーザーを用いてもよいが、近赤外領域で発光する半導体レーザーを使用することが特に好ましい。

20

【0206】

走査露光に好適な装置としては、該半導体レーザーを用いてコンピュータからの画像信号に応じて印刷版材料表面に画像を形成可能な装置であればどのような方式の装置であってもよい。

【0207】

一般的には、

（1）平板状保持機構に保持された印刷版材料に一本もしくは複数本のレーザービームを用いて2次元的な走査を行って印刷版材料全面を露光する方式、

（2）固定された円筒状の保持機構の内側に、円筒面に沿って保持された印刷版材料に、円筒内部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いて円筒の周方向（主走査方向）に走査しつつ、周方向に直角な方向（副走査方向）に移動させて印刷版材料全面を露光する方式、

30

（3）回転体としての軸を中心に回転する円筒状ドラム表面に保持された印刷版材料に、円筒外部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いてドラムの回転によって周方向（主走査方向）に走査しつつ、周方向に直角な方向（副走査方向）に移動させて印刷版材料全面を露光する方式があげられる。

【0208】

本発明においては、特に（3）の走査露光方式が好ましく、特に印刷装置上で露光を行う装置においては、（3）の露光方式が用いられる。

【0209】

また、本発明においては、親油性素材を画像様に付与することによる印刷版材料の画像形成する方法も好ましい。

40

【0210】

親油性素材を画像様に付与する方法のひとつとして、公知の熱転写方式を用いる方法が挙げられる。具体的には熱転写方式のプリンタを用いて、サーマルヘッドにより熱溶融性インク層を有するインクリボンから熱溶融性インクを親水性層表面に画像様に転写させる方法が挙げられる。

【0211】

また、赤外線レーザー熱溶融転写方式のデジタルプルーフ装置を用いて、露光ドラム上に印刷版材料を親水性層を外側にして巻付け、その上にさらに熱溶融性インク層を有したイ

50

ンクシートをインク面を親水性層に接して巻付け、画像様に赤外線レーザーで露光し、熱溶解性インクを親水性層表面に画像様に転写させる方法も挙げることができる。この場合、光熱変換素材は親水性層が含有していてもよいし、インクシート側がいずれかの層に含有していてもよいし、両者ともに含有していてもよい。

【0212】

親水性層上に熱溶解性のインクで画像を形成した後に、印刷版材料を加熱して、親水性層と画像との接着をより強固なものとすることもできる。

【0213】

親水性層が光熱変換素材を含有している場合には、この加熱処理を赤外線レーザー照射や公知のキセノンランプ等によるフラッシュ露光を用いて行うこともできる。

10

【0214】

もうひとつの方法としては、公知のインクジェット方式を用いる方法が挙げられる。用いるインクとしては、特許第2995075号公報に開示されている油性インクや、特開平10-24550号公報に開示されているようなホットメルトインクや、特開平10-157053号公報に開示されているような常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散された油性インク、あるいは常温で固体かつ疎水性の熱可塑性樹脂粒子が分散された水性インク等を用いることができるが、本発明の態様としては、放射線硬化性インクを好ましく用いることができる。

【0215】

該放射線硬化性インクは、少なくとも重合性化合物から構成される。また、可視画性を得る目的で色材を添加することもできる。

20

【0216】

色材としては、重合性化合物の主成分に溶解または分散できる色材、つまり種々の染料、顔料が使用出来る。

【0217】

顔料を添加する場合には、その分散性が着色度に大きな影響を与えるため、適宜分散を行う。顔料の分散には、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサ、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、湿式ジェットミル、ペイントシェーカー等を用いることができる。

【0218】

また、顔料の分散を行う際に分散剤を添加することも可能である。分散剤は高分子分散剤を用いることが好ましく、高分子分散剤としてはZeneca社のSolspenseシリーズが挙げられる。また、分散助剤として、各種顔料に応じたシナージストを用いることも可能である。これらの分散剤および分散助剤は、顔料100質量部に対し、1～50質量部添加することが好ましい。

30

【0219】

分散媒体は溶剤または重合性化合物で行うが、本発明に用いる照射線硬化型インクは、インク着弾直後に反応・硬化させるため、無溶剤であることが好ましい。溶剤が硬化画像に残ってしまうと、耐溶剤性の劣化、残留する溶剤のVOC（人体に有害な揮発性有機化合物）の問題が生じる。よって、分散媒体は溶剤では無く重合性化合物、その中でも最も粘度の低いモノマーを選択することが分散適性上好ましい。

40

【0220】

分散は、その平均粒径を0.08～0.5 μm とすることが好ましく、また、その場合に、最大粒径が0.3～10 μm 、好ましくは0.3～3 μm となるように、顔料、分散剤、分散媒体の選定、分散条件、ろ過条件を設定することが好ましい。

【0221】

この粒径管理によって、ヘッドノズルの詰まりを抑制し、インクの保存安定性、インク透明性および硬化感度を維持することが出来る。

【0222】

色材はインク全体の0.1～10質量%の添加量が好ましい。

50

放射線重合性化合物は、ラジカル重合性化合物、例えば特開平7-159983号、特公平7-31399号、特開平8-224982号、特開平10-863号等の各号公報に記載されている光重合性組成物を用いた光硬化型材料と、カチオン重合系の光硬化性樹脂が知られており、最近では可視光以上の長波長域に増感された光カチオン重合系の光硬化性樹脂も例えば、特開平6-43633号、特開平8-324137号公報等に公開されている。

【0223】

ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態をもつものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。また、単官能化合物よりも官能基を2つ以上持つ多官能化合物の方がより好ましい。更に好ましくは多官能化合物を2種以上併用して用いることが、反応性、物性などの性能を制御する上で好ましい。

10

【0224】

ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、さらに種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジリエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、さらに具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知のラジカル重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。

20

30

40

【0225】

上記ラジカル重合性化合物の添加量は好ましくは1~97質量%であり、より好ましくは30~95質量%である。

【0226】

50

カチオン重合系光硬化樹脂としては、カチオン重合により高分子化の起こるタイプのモノマー（主にエポキシタイプ）、エポキシタイプの紫外線硬化性プレポリマー、1分子内にエポキシ基を2個以上含有するプレポリマー等を挙げることができる。このようなプレポリマーとしては、例えば、脂環式ポリエポキシド類、多塩基酸のポリグリシジルエステル類、多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、ポリオキシアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類、芳香族ポリオール、芳香族ポリオールのポリグリシジルエーテル類の水素添加化合物類、ウレタンポリエポキシ化合物類およびエポキシ化ポリブタジエン類等を挙げることができる。これらのプレポリマーは、その一種を単独で使用することもできるし、また、その二種以上を混合して使用することもできる。

10

【0227】

本発明において重合性化合物は、（メタ）アクリル系モノマーあるいはプレポリマー、エポキシ系モノマーあるいはプレポリマー、ウレタン系モノマーあるいはプレポリマー等が好ましく用いられるが、更に好ましくは下記化合物である。

【0228】

2-エチルヘキシルジグリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、2-アクリロイロキシエチルフタル酸、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、2-アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、エトキシ化フェニルアクリレート、2-アクリロイロキシエチルコハク酸、ノニルフェノールEO付加物アクリレート、変性グリセリントリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、変性ビスフェノールAジアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ラクトン変性可とう性アクリレート、ブトキシエチルアクリレート、プロピレングリコールジグリシジルエーテルアクリル酸付加物、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー、ステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソミリスチルアクリレート、イソステアリルアクリレートを挙げることが出来る。

20

30

【0229】

これらのアクリレート化合物は、従来UV硬化型インクに用いられてきた重合性化合物より、皮膚刺激性や感作性（かぶれ）が小さく、比較的粘度を下げる事が出来、安定したインク射出性が得られ、重合感度、記録媒体との密着性も良好である。上記化合物群を20～95質量%、好ましくは50～95質量%、更に好ましくは70～95質量%用いる。

40

【0230】

上述した重合性化合物に列挙しているモノマーは低分子量であっても、感作性が小さいものであり、なおかつ反応性が高く、粘度が低く、親水性層への浸透性、密着性に優れる。

【0231】

更に感度、滲み、親水性層との密着性をより改善するためには、上述したアクリレート化合物のうち、モノアクリレートと、分子量400以上、好ましくは500以上の多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーを併用することが感度、密着性向上の点で好ましい。

【0232】

安全性を維持しつつ、更に、感度、滲み、記録媒体との密着性をより改善することが出来

50

るオリゴマーとしては、エポキシアクリレートオリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマーが特に好ましい。

【0233】

上記化合物群の中から選ばれるモノアクリレートと、多官能アクリレートモノマー又は多官能アクリレートオリゴマーとを併用すると、膜に可とう性を持たせられ密着性を高めつつ膜強度を高められるため好ましい。

【0234】

モノアクリレートとしては、ステアリルアクリレート、イソアミルアクリレート、イソミスチルアクリレート、イソステアリルアクリレートが感度も高く、低収縮性で画像部の内部応力による強度低下を抑制でき、さらに、滲み防止、印刷物の臭気、照射装置のコスト

10

【0235】

なお、メタクリレートは皮膚刺激性がアクリレートより良好であるが、感作性は概してアクリレートと差が無く、アクリレートに比べて感度が下がるので適さないが、反応性が高く、感作性の良好なものであれば、好適に使用することが出来る。なお、上記化合物の中でもアルコキシアクリレートは、感度が低く、滲み、臭気、照射光源の問題が生じるため、その量を70質量部未満に留め、その他のアクリレートを併用することが好ましい。

【0236】

上記インクには、必要に応じて、その他の成分を添加することが出来る。照射光として電子線、X線等を用いる場合、開始剤は不要であるが、線源としてUV光、可視光、赤外光

20

【0237】

これらの量はインク全体の1～10質量部が必要となる。開始剤は公知の様々な化合物を使用することが出来るが、上記重合性化合物に溶解するものから選択する。具体的な開始剤としては、キサントンまたはチオオキサントン系、ベンゾフェノン系、キノン系、フォスフィンオキシド系が挙げられる。

【0238】

また、保存性を高めるために、重合禁止剤を200～20000ppm添加することが出来る。本発明のインクは40～80℃の範囲で加熱、低粘度化して射出することが好ましいので、熱重合によるヘッド詰まりを防ぐためにも重合禁止剤を入れることが好ましい。

30

【0239】

この他に、必要に応じて界面活性剤、レベリング添加剤、マット剤、膜物性を調整するためのポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類を添加することが出来る。オレフィンやPET等の記録媒体への密着性を改善するためには、重合を阻害しないタッキファイヤーを含有させることが好ましい。具体的には、特開2001-49200号5～6pに記載されている、高分子量の粘着性ポリマー（（メタ）アクリル酸と炭素数1～20のアルキル基を有するアルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数3～14の脂環族アルコールとのエステル、（メタ）アクリル酸と炭素数6～14の芳香族アルコールとのエステル、からなる共重合物）や

40

【0240】

親水性層との密着性を改善するため、極微量の有機溶剤を添加することも有効である。この場合、耐溶剤性やVOCの問題が起こらない範囲での添加が有効であり、その量は0.1～5%、好ましくは0.1～3%である。

【0241】

また、インク色材による遮光効果による感度低下を防ぐ手段として、開始剤寿命の長いカチオン重合性モノマーと開始剤を組み合わせ、ラジカル・カチオンのハイブリッド型硬化インクとすることも可能である。

【0242】

50

インクは、射出性を考慮し射出時の温度で、好ましくは $7 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは $7 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ となるよう、組成比を決める。なお、 25°C でのインク粘度は、 $35 \sim 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、更に、 $35 \sim 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とすることが好ましい。室温での粘度を上げることにより、多孔質な記録媒体にもインクの浸透を防ぎ、未硬化モノマーの低減、臭気低減が可能となるし、着弾時のドット滲みを抑えることが出来、画質が改善される。 $35 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満では、滲み防止効果が小さい。 $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より大きいと、インク液のデリバリーに問題が生じる。

【0243】

表面張力は好ましくは $200 \sim 300 \mu\text{N}/\text{cm}$ 、更に好ましくは $230 \sim 280 \mu\text{N}/\text{cm}$ である。 $200 \mu\text{N}/\text{cm}$ 未満では滲み、浸透の点で懸念があり、また、 $300 \mu\text{N}/\text{cm}$ を超えた場合には濡れ性の点で懸念がある。

10

【0244】

本発明におけるインク画像形成方法の一つは、上記インクを $40 \sim 80^\circ\text{C}$ に加熱し、インク粘度を下げてこれをインクジェット記録方式により射出することが射出安定性の点で好ましい。

【0245】

照射線硬化型インクは、概して水性インクより粘度が高いため、温度変動による粘度変動幅が大きい。粘度変動はそのまま液滴サイズ、液滴射出速度に大きく影響を与え、画質劣化を起こすため、インク温度を出来るだけ一定に保つことが必要である。従って、インク温度の制御幅は設定温度 $\pm 5^\circ\text{C}$ 、好ましくは設定温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは設定温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ である。

20

【0246】

記録装置にはインク温度の安定化手段を備えるが、一定温度にする部位はインクタンク（中間タンクがある場合は中間タンク）、からノズル射出面までの配管系、部材の全てが対象となる。

【0247】

温度コントロールのため、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク流量、環境温度に応じた加熱制御をすることが好ましい。また、加熱するヘッドユニットは、装置本体、外気からの温度の影響を受けないよう、熱的に遮断もしくは断熱されていることが好ましい。加熱に要する記録装置立上げ時間を短縮するため、また熱エネルギーのロスを低減するために、他部位との断熱を行うとともに、加熱ユニット全体の熱容量を小さくすることが好ましい。

30

【0248】

インクジェット記録後の光照射には、紫外線、電子線、X線、可視光、赤外光など、様々な線源を用いることが可能であるが、硬化性、線源のコスト等を考慮すると、紫外線が好ましい。紫外線線源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプ、紫外線レーザー・LEDなどを用いることが出来る。

【0249】

基本的な照射方法は、特開昭60-132767号に開示されている。これによると、ヘッドユニットの両側に光源を設け、シャトル方式でヘッドと光源を走査する。照射は、インク着弾後、一定時間を置いて行われることになる。更に、駆動を伴わない別光源によって硬化を完了させる。WO9, 954, 415号では、照射方法として、光ファイバーを用いた方法や、コリメートされた光源をヘッドユニット側面に設けた鏡面に当て、記録部へUV光を照射する方法が開示されている。本発明の記録方法においては、これらの照射方法を用いることが可能である。またヘッドの背面から照射することが好ましい。

40

【0250】

ヘッド背面から露光する方式は、光ファイバーや、高価な光学系を用いることなく、着弾直後のインクに、速やかに照射することが出来る。また、ヘッド背面からの照射であるため、記録媒体からの反射線による、ノズル界面のインク硬化を防ぐ効果もある。線源は記録媒体へ投影形状を、走査一回分の記録幅を持つ帯状とさせることが好ましい。

50

【0251】

具体的には、帯状のメタルハライドランプ管、紫外線ランプ管が好ましい。線源は、実質的に記録装置に固定化し、可動部を無くすことで、安価な構成とすることが可能である。

【0252】

また、何れの露光方式でも線源は2種用意し、第2の線源によって、硬化を完了させることが好ましい形態のひとつである。これは、2色目の着弾インクの濡れ性、インク間の接着性を得ることと、線源を安価に組むことに寄与する。

【0253】

なお、第1の線源と、第2の線源とは、露光波長または露光照度を変えることが好ましい。第一照射エネルギーを第二の照射エネルギーより小さく、即ち第一の照射エネルギーを照射エネルギー総量の1～20%、好ましくは1～10%、更に好ましくは1～5%とする。照度を変えた照射を行うことで、硬化後の分子量分布が好ましいものとなる。即ち、一度に高照度の照射を行ってしまうと、重合率は高められるものの、重合したポリマーの分子量は小さく、強度が得られない。インクジェットインクのように極端に粘度の低い組成では、顕著な効果が得られる。

10

【0254】

また、第一の照射は、第二のより長波長とすることで、第一の照射では、インクの表層を硬化させて、インクの滲みを抑えられ、第二の照射では照射線が届き難い記録媒体近傍のインクを硬化させ、密着性を改善することが出来る。インク内部の硬化促進のためにも、第二の照射線波長は長波長であることが好ましい。

20

【0255】

上記の記録方法の特徴は、上記インクを用い、一定温度にインクを加温するとともに、着弾から照射までの時間を0.01～0.5秒、好ましくは0.01～0.3秒、更に好ましくは0.01～0.15秒後に放射線を照射することにある。このように着弾から照射までの時間を極短時間に制御することにより、着弾インクが硬化前に滲むことを防止することが可能となる。また、多孔質な記録媒体に対しても光源の届かない深部までインクが浸透する前に露光することが出来る為、未反応モノマーの残留を抑えられ、臭気を低減出来る。これは、本発明のインクを用いることで大きな相乗効果をもたらすことになる。特に、25℃におけるインク粘度が35～500mPa・sのインクを用いると大きな効果を得ることが出来る。このような記録方法を取ることで、表面の濡れ性が異なる様々な記録媒体に対しても、着弾したインクのドット径を一定に保つことが出来、画質が向上する。

30

【0256】

ヘッドユニットは、インクジェットノズルヘッド、インク液供給系、インクおよびヘッドの温度制御機構、制御基板等から構成される。背面から光照射する場合、ヘッドユニットは、出来るだけ記録媒体への投影面積が小さい方が好ましい。小さい方が、第一の照射がより有効に活用される。

【0257】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【0258】

(基材1～3の準備)

a. 基材1

厚さ50μmのPETフィルムの両面に以下の手順により順次第1及び第2下塗層を形成し、基材1を作製した。

【0259】

〈第1下塗層塗布液〉

アクリルラテックス粒子：n-ブチルアクリレート／t-ブチルアクリレート
／スチレン／ヒドロキシエチルメタクリレート＝28／22／25／25

36.9 g

界面活性剤（A）

0.36 g

硬膜剤（a）

0.98 g

以上に蒸留水を加えて1000mlとし、塗布液とした。

10

【0260】

上記フィルム上に、第1下塗層塗布液を塗布し、第1下塗層を形成した。この面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の第2下塗層塗布液を、35℃、相対湿度22%の雰囲気下で、エアナイフ方式により乾燥後の膜厚が0.1μmとなるように塗布した。その後、140℃で2分間乾燥を行い、第2下塗層を形成した。

【0261】

〈第2下塗層塗布液〉

ゼラチン

9.6 g

界面活性剤（A）

0.4 g

硬膜剤（b）

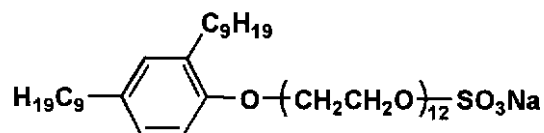
0.1 g

20

【0262】

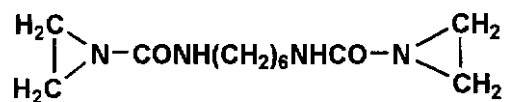
【化1】

界面活性剤(A)



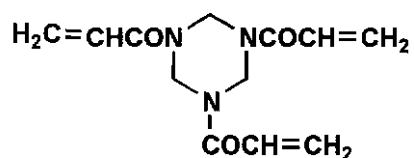
10

硬膜剤(a)



20

硬膜剤(b)



30

【0263】

b. 基材2

片面に水系塗布用の下引層が設けられた、厚さ50 μmのPETフィルム（HS74：帝人社製）を用いた。

【0264】

c. 基材3

厚さ20 μmのPETフィルムを用いた以外は、基材1と同様にして基材3を作製した。

【0265】

（各層塗布液の準備）

40

〈親水性層塗布液1及び2の作製〉

表2に記載の親水性層塗布液1及び2を、それぞれ表中の素材をホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した後、濾過して作製した。

【0266】

【表2】

素材	親水性層 塗布液 1	親水性層 塗布液 2
コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス-S(日産化学社製、固形分30質量%)	17.20	15.87
ネックレス状コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス-P S M(日産化学社製、固形分20質量%)	38.70	35.70
Cu-Fe-Mn系金属酸化物黒色顔料: TM-3550ブラック粉体(大日精化工業社製、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度)の 固形分40質量%(うち0.2質量%は分散剤)水分散物	5.00	5.00
層状鉱物粒子モンモリロナイト: ミネラルコロイドM0(Southern Clay Products社製、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度)を ホモジナイザで強撹拌して5質量%の水膨潤ゲルとしたもの	8.00	8.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム(関東化学社製試薬)の4質量%の水溶液	5.00	5.00
リン酸三ナトリウム・12水(関東化学社製試薬)の10質量%の水溶液	1.00	1.00
多孔質金属酸化物粒子シルトンAMT08 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$)	2.40	2.40
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-20 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $2\mu\text{m}$)	2.00	
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-30 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $3\mu\text{m}$)		3.00
純水	20.70	24.03
固形分濃度 [質量%]	20.00	20.00

(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

【0267】

〈下層塗布液の作製〉

表3に記載の下層塗布液を、表中の素材をホモジナイザを用いて十分に撹拌混合した後、濾過して作製した。

【0268】

【表3】

10

20

30

40

素材	下層塗布液
コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス-XS(日産化学社製、固形分20質量%)	74.50
Cu-Fe-Mn系金属酸化物黒色顔料: TM-3550ブラック粉体(大日精化工業社製、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度)の 固形分40質量%(うち0.2質量%は分散剤)水分散物	3.50
層状鉱物粒子モンモリロナイト: ミネラルコロイドM0(Southern Clay Products社製、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 程度)を ホモジナイザで強撹拌して5質量%の水膨潤ゲルとしたもの	8.00
カルボキシメチルセルロースナトリウム(関東化学社製試薬)の4質量%の水溶液	5.00
リン酸三ナトリウム・12水(関東化学社製試薬)の10質量%の水溶液	1.00
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-40 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $4\mu\text{m}$)	3.00
純水	5.00
固形分濃度 [質量%] (表中単位記載のない数値は質量部を示す)	20.00

【0269】

〈インク反撥層塗布液の作製〉

表4に記載のインク反撥層塗布液を、表中の素材を十分に撹拌混合した後、濾過して作製した。

【0270】

【表4】

10

20

30

40

素材	インク反撥層塗布液
両末端に水酸基を有するポリジメチルシロキサン： Mw80000	93.00
3-[N-アリル-N-(2-アミノエチル)]アミノプロピルトリメトキシシラン	6.30
ジブチル錫ジラウレート	0.70
アイソバールE：エクソン化学社製	900.00

(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

10

20

30

40

【0271】

〈アブレーション層塗布液の作製〉

表5に記載のアブレーション層塗布液を、表中の素材を十分に攪拌混合した後、濾過して作製した。

【0272】

【表5】

素材	アブレーション層塗布液
コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス-S(日産化学社製、固形分30質量%)	10.67
ネックレス状コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックス-PSM(日産化学社製、固形分20質量%)	8.00
カーボンブラック水分散液SD9020(大日本インク社製、固形分30質量%)	8.00
カルナバックスエマルジョンA118 (岐阜セラックス社製、平均粒子径0.3μm、軟化点65℃、融点80℃、140℃での 溶融粘度8cps、固形分40質量%)	2.00
純水	71.33
固形分濃度〔質量%〕	8.00

(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

【0273】

〈画像形成層塗布液の作製〉

表6に記載の画像形成層塗布液を、表中の素材を十分に攪拌混合した後、濾過して作製した。

【0274】

【表6】

10

20

30

40

素材	画像形成層塗布液
二糖類トレハロース粉体(林原商事社製商品名トレハオース、融点97℃)の水溶液固形分5質量%	35.00
カルナバワックスエマルジョンA118 (岐阜セラック社製、平均粒子径0.3 μ m、軟化点65℃、融点80℃、140℃での溶融粘度8cps、固形分40質量%)を固形分5質量%に純水で希釈した分散液	65.00

(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

【0275】

〈バックコート層用または版胴表面用塗布液の作製〉

表7に記載のバックコート層用または版胴表面用の塗布液A～Dを、それぞれ表中の素材をホモジナイザを用いて攪拌混合した後、濾過して作製した。

【0276】

【表7】

10

20

30

40

素材	塗布液 A 組成	塗布液 B 組成	塗布液 C 組成	塗布液 D 組成
コロイドシリカ(アルカリ系)： スノーテックス-XS(日産化学社製、固形分20質量%)	30.00	26.25	24.75	26.25
アクリルエマルジョンAE986A (JSR社製、Tg 2℃、固形分35.5質量%)	23.66	21.55	14.79	16.06
Cu-Fe-Mn系金属酸化物黒色顔料： TM-3550ブラック粉体(大日精化工業社製、粒径0.1μm程度)の 固形分40質量%(うち0.2質量%は分散剤)水分散物		3.75	3.75	3.75
層状鉱物粒子モンモリロナイト： ミネラルコロイドM0(Southern Clay Products社製、平均粒径0.1μm程度)を ホモジナイザで強撹拌して5質量%の水膨潤ゲルとしたもの	5.40	5.40	5.40	5.40
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-30 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径3μm)	0.30	0.30		
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-40 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径4μm)			3.00	
多孔質金属酸化物粒子シルトンJC-50 (水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径5μm)				2.25
Si系界面活性剤FZ2161(日本ユニカー社製)の1質量%の水溶液	3.00	3.00	3.00	3.00
純水	37.64	39.75	45.31	43.29
固形分濃度 [質量%]	15.00	15.00	15.00	15.00

(表中単位記載のない数値は質量部を示す)

【0277】

(印刷版材料1～6の作製)

表8に示した様に、上記した基材と各塗布液との組合わせにより、各層をワイヤーバーで表に示した乾燥付量となるように塗布して印刷版材料(以下、試料と言う)を作製した。

【0278】

なお、画像形成層、およびバックコート層の塗布後の乾燥条件は55℃3分間、その他の層の塗布乾燥条件は80℃3分間とした。

【0279】

バックコート層を有する試料は、バックコート層がない状態で波長830nmの光透過率を測定し、最後にバックコート層の塗布を行った。

【0280】

各試料のバックコート層なしでの光透過率を表8に示した。

【0281】

【表8】

印刷版材料No.	印刷版材料1	印刷版材料2	印刷版材料3	印刷版材料4	印刷版材料5	印刷版材料6
基材	基材1	基材1	基材1	基材2	基材1	基材1
第1層塗布液	親水性層 塗布液1	親水性層 塗布液1	下層 塗布液	下層 塗布液	アブレーション層 塗布液	アブレーション層 塗布液
第1層付量 (g/m ²)	3.0	3.0	2.0	2.0	1.0	3.0
第2層塗布液	画像形成層 塗布液	画像形成層 塗布液	親水性層 塗布液2	親水性層 塗布液2	インク反撥層 塗布液	インク反撥層 塗布液
第2層付量 (g/m ²)	0.7	0.7	1.0	1.0	0.5	0.05
第3層塗布液	なし	なし	画像形成層 塗布液	画像形成層 塗布液	なし	なし
第3層付量 (g/m ²)	—	—	0.7	0.7	—	—
波長830nmでの 光透過率	0.6	0.6	0.7	0.7	0.5	0.5
バックコート層 塗布液	なし	塗布液B	塗布液A	塗布液C	塗布液B	塗布液B
バックコート層付量 (g/m ²)	—	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0
裏面表面粗さ Ra(μm)	0.01	0.15	0.15	0.30	0.15	0.15

10

20

30

40

50

【0282】

画像形成層を有する試料は、画像形成層塗布前の段階で60℃24時間のエイジングを行い、画像形成層塗布後にも40℃48時間のエイジングを行った。

【0283】

その他の試料は、全層の塗布終了後に60℃24時間のエイジングを行った。

各試料の裏面の平均表面粗さRaを測定し、表8にそれを示した。この表面粗さは、WYKO社製の非接触表面粗さ計RST Plusを用いて40倍の倍率で測定した。測定に先立ってサンプル表面には白金ロジウムの蒸着層を1.0nmの厚みで設けた。

【0284】

(銅版表面支持部材の作製)

以下のような銅表面支持部材を作製した。

【0285】

〈銅表面支持部材1〉

厚さ0.24mmの1050材アルミニウム板を、2質量%水酸化ナトリウム水溶液にて、50℃で30秒間浸漬して、脱脂した。これを水洗した後、2.0質量%硝酸水溶液に10秒間浸漬し、中和した。次いで、30℃、2.0質量%硝酸水溶液を用いて、ピークの電流密度が60A/dm²の正弦波で正の電流量が500C/dm²となるように電解粗面化処理を行った。次いで、1質量%水酸化ナトリウム水溶液に、30℃で20秒間浸漬し、水洗した。さらに、20質量%硫酸水溶液を用い、25℃で20Vの電圧で陽極酸化処理して、0.5g/m²の陽極酸化皮膜を形成した。得られた粗面化されたアルミニウム板の表面粗さを上述の方法で測定したところ、Ra値で、0.7μmであった。

【0286】

次いで、得られた部材を印刷機の版胴に取付けられるサイズに断裁し、かつ、部材の4辺の端から5mm内側の位置に、ほぼ1cm間隔となるように直径1mmの孔を開け、銅表面支持部材1とした。

【0287】

〈銅表面支持部材2〉

厚さ0.24mmの1050材アルミニウム基材を、2質量%水酸化ナトリウム水溶液にて、50℃で30秒間浸漬して、脱脂し、次いで、水洗を行い乾燥した。

【0288】

次いで、表7記載の塗布液Bを乾燥付量が3g/m²となるようにワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で3分間乾燥した。

【0289】

次いで、銅表面支持部材1と同様の加工を行って銅表面支持部材2を作製した。

【0290】

銅表面支持部材2の平均表面粗さRaは0.15μmであった。

〈銅表面支持部材3〉

表7記載の塗布液Dを使用し、またその付量を2g/m²とした以外は、銅表面支持部材2と同様にして、銅表面支持部材3を作製した。

【0291】

銅表面支持部材3の平均表面粗さRaは0.35μmであった。

実施例1

表8に記載の印刷版材料2を、銅表面支持部材1と同じサイズに断裁し、銅表面支持部材1の粗面を形成した面と、印刷版材料2の裏面とを重合わせた。この際、印刷版材料2の上端部と下端部（いずれも印刷版として版胴に取付ける際にくわえ部となる辺）の全長にわたって幅2mmの両面接着テープを用いて仮止めした。

【0292】

次いで、印刷版材料2と銅表面支持部材1とを重ね合せ、銅表面支持部材1を下にして露光装置のドラム胴に巻付け固定した。この際、重ね合せた部材の上端部と下端部のみ接着テープで固定し、銅表面支持部材1はドラム胴表面に開けられた吸引孔で吸い付けてドラ

10

20

30

40

50

ム胴に密着固定した。

【0293】

この際、胴表面支持部材1の周辺部に開けられ孔の真下にドラム胴の吸引溝が形成されており、胴表面支持部材1の孔を介して印刷版材料2は胴表面支持部材1の表面に吸引密着固定されていた。

【0294】

露光には波長830nm、スポット径約18μmのレーザービームを用い、レーザービームの焦点を印刷版材料表面に合わせて、露光エネルギーが300mJ/cm²の条件で、2400dpi（dpiは、2.45cm当たりのドット数）、175線で画像を形成した。画像形成は印刷版材料の端部4辺から20mm内側の領域内全面を50%網画像で行った。

10

【0295】

露光後に露光ドラム胴から印刷版材料2と胴表面支持部材1を重ね合せた部材を取外したところ、両者は密着固定されていた。

【0296】

次に、印刷装置（三菱重工業（株）製DAIYA1F-1）の版胴に印刷版材料2と胴表面支持部材1を重ね合せたものを通常の印刷版と同様にして取り付け、コート紙、湿し水（アストロマーク3（日研化学研究所製）2質量%）、インク（東洋インク（株）製トローキングハイエコーM紅）を使用して印刷を行った。

【0297】

20

10000枚の印刷後でも版ずれは生じなかった。

印刷後に印刷版材料2と胴表面支持部材1を重ね合せたものを取外し、胴表面支持部材1から印刷版材料2を引きはがしたところ、胴表面支持部材1の表面に実質的に残存物を生じることなく引きはがすことができた。

【0298】

比較例1

印刷版材料2を印刷版材料1に変えた以外は、実施例1と同様にして画像形成および印刷を行った。

【0299】

露光時にはドラム胴からの吸引により印刷版材料1は胴表面支持部材1の表面に密着固定されたが、ドラム胴から取外すと、印刷版材料1は胴表面支持部材1の表面に全く固定されていなかった。

30

【0300】

また、印刷時には100枚印刷した時点で版ずれが生じた。

実施例2

印刷版材料3と胴表面支持部材3の組み合わせを使用した以外は、実施例1と同様にして画像形成および印刷を行った。

【0301】

実施例1と同様に、10000枚の印刷後でも版ずれは生じなかった。

また、印刷後に胴表面支持部材3から印刷版材料3を引きはがしたところ、胴表面支持部材3の表面に実質的に残存物を生じることなく引きはがすことができた。

40

【0302】

実施例3

印刷版材料4と胴表面支持部材2の組み合わせを使用した以外は、実施例1と同様にして画像形成および印刷を行った。

【0303】

実施例1と同様に10000枚の印刷後でも版ずれは生じなかった。

また、印刷後に胴表面支持部材2から印刷版材料4を引きはがしたところ、胴表面支持部材3の表面に実質的に残存物を生じることなく引きはがすことができた。

【0304】

50

実施例 4

実施例 1 と同様にして、印刷版材料 5 と胴表面支持部材 1 とを重ね合せたものを、胴表面支持部材 1 を下にして露光装置のドラム胴に巻付け固定した。

【0305】

第一露光として、波長 830 nm、スポット径約 18 μm のレーザービームを用い、レーザービームの焦点を印刷版材料と版胴表面支持部材との接触面に合わせて、露光エネルギーが 200 mJ / cm^2 の条件で、2400 dpi でベタ露光を行った。露光は印刷版材料の端部 4 辺から 10 mm 内側の領域内全面とした。

【0306】

第一露光後に印刷版材料の表面を観察したが、アブレーションによる画像形成は全く生じていなかった。

10

【0307】

次いで、第二露光として、レーザービームの焦点を印刷版材料表面に合わせて、露光エネルギーが 500 mJ / cm^2 の条件で、2400 dpi、175 線で画像を形成した。画像形成は印刷版材料の端部 4 辺から 20 mm 内側の領域内で 2 ~ 98 % の網画像と細線画像を含む印刷評価用画像で行った。

【0308】

第二露光後、印刷版材料のインク反撥層表面を水を含ませた柔らかい布で拭き、露光部に残存していたり、その周囲に飛散したりしているアブレーションしたインク反撥層を除去した。

20

【0309】

第二露光後に露光ドラム胴から印刷版材料 5 と胴表面支持部材 1 を重ね合せたものを取外したところ、両者は密着固定されていた。

【0310】

次に、印刷装置（三菱重工業（株）製 D A I Y A 1 F - 1）の版胴に印刷版材料 5 と胴表面支持部材 1 を重ね合せたものを、通常の印刷版と同様にして取り付け、コート紙、湿し水不要平版印刷版用インク（東洋インキ社製アクワレスエコー M 紅）を使用して印刷を行った。

【0311】

10000 枚の印刷後でも版ずれは生じなかった。

30

印刷後に印刷版材料 5 と胴表面支持部材 1 を重ね合せたものを取外し、胴表面支持部材 1 から印刷版材料 5 を引きはがしたところ、胴表面支持部材 1 の表面に実質的に残存物を生じることなく引きはがすことができた。

【0315】

【発明の効果】

以上から明らかな様に、本発明の印刷版材料を用い、本発明の印刷版材料の固定方法を用いて印刷版材料を胴表面支持部材上に固定する、もしくは版胴上に固定することにより、可撓性基材を有する印刷版材料、特に基材が 25 μm 以下の印刷版材料であっても、版ずれを生じることなく固定することが可能となり、安定した印刷が行える。

【図面の簡単な説明】

40

【図 1】プロセスレスプレートを使用する印刷装置の概略図である。

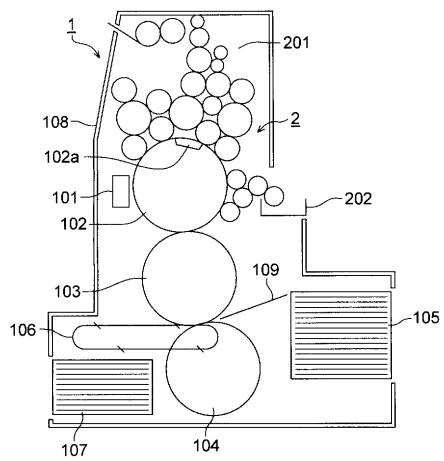
【符号の説明】

- 101 画像記録装置
- 1 印刷装置
- 201 インキングユニット
- 202 湿し水装置
- 102 版胴
- 102 a 固定クランプ
- 103 ブランケット胴
- 104 圧胴

50

- 105 給紙部
- 106 チェーンブリッパ
- 107 排紙部
- 108 印刷装置の外郭
- 109 紙送り装置

【図1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/14

B41F 27/12

B41N 6/00

B41F 13/10