

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4806221号  
(P4806221)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

503

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

505

G03F 7/32 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

507

G03F 7/32

請求項の数 5 (全 23 頁)

(21) 出願番号

特願2005-200723 (P2005-200723)

(22) 出願日

平成17年7月8日(2005.7.8)

(65) 公開番号

特開2006-23752 (P2006-23752A)

(43) 公開日

平成18年1月26日(2006.1.26)

審査請求日

平成20年6月3日(2008.6.3)

(31) 優先権主張番号

04103247.5

(32) 優先日

平成16年7月8日(2004.7.8)

(33) 優先権主張国

欧洲特許庁(EP)

(73) 特許権者

507253473

アグファ・グラフィクス・ナームローゼ・  
エンノートシャツ  
ベルギー・2640モルトセル・セブテス  
トラート27

(74) 代理人

110000741  
特許業務法人小田島特許事務所

(72) 発明者

ジョアン・ベルメールシユ  
ベルギー・ビ-2640モルトセル・セブ  
テストラート27・アグファーゲヴエルト  
内

(72) 発明者

パスカル・メーウス  
ベルギー・ビ-2640モルトセル・セブ  
テストラート27・アグファーゲヴエルト  
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】平版印刷版の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(i) 親水性表面を有するかまたは親水性層が設けられた支持体およびその上に設けられたコーティングを有する感熱性ネガ作用性印刷版前駆体であって、コーティングが疎水性熱可塑性重合体粒子および親水性結合剤を含んでなる像記録層を含んでなり、ここで疎水性熱可塑性重合体粒子が45nm～63nmの範囲内の平均粒径を有しそして像記録層中の疎水性熱可塑性重合体粒子の量が像記録層に関して少なくとも70重量%である印刷版前駆体を準備し、

(ii) コーティングを熱または赤外光に露出し、それによりコーティングの露出された領域における熱可塑性重合体粒子の合体を誘発し、

(iii) pH  $\geq 11$  を有しそして磷酸塩緩衝剤または珪酸塩緩衝剤を含んでなるアルカリ性水溶液を適用することにより前駆体を現像し、それによりコーティングの露出されなかつた領域を支持体から除去する

段階を含んでなる平版印刷版の作製方法。

## 【請求項2】

疎水性熱可塑性重合体粒子が45nm～55nmの範囲内の平均粒径を有する請求項1に記載の平版印刷版の作製方法。

## 【請求項3】

像記録層中の疎水性熱可塑性重合体粒子の量が像記録層に関して85重量%未満であるか又は85重量%に等しい請求項1～2のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

**【請求項 4】**

親水性結合剤が  $pH \geq 10$  を有する水性現像液に可溶性である請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

**【請求項 5】**

コーティングが像通りの露出後であるが現像前に可視像を与える 1 種もしくはそれ以上の化合物をさらに含んでなる請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の平版印刷版の作製方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ネガ作用性感熱性平版印刷版の製造方法に関する。

10

**【背景技術】****【0002】**

平版印刷機は、いわゆる印刷マスター、例えば印刷機のシリンダー上に設置される印刷版を使用する。マスターは平版像をその表面上に担持しそしてインキを該像に適用しそして次にインキをマスターから典型的には紙である受容材料上に移すことにより印刷物が得られる。従来のいわゆる「湿潤」平版印刷では、インキ並びに湿し水（湿し液とも称する）が、親油性（または疎水性、すなわちインキ - 受容性、水 - 反撥性）領域並びに親水性（または疎油性、すなわち水 - 受容性、インキ - 反撥性）領域よりなる平版像に供給される。いわゆるドリオグラフィー印刷では、平版像はインキ - 受容性およびインキ - 不粘着性（インキ - 反撥性）領域よりなりそしてドリオグラフィー印刷中にインキだけがマスターに供給される。

20

**【0003】**

印刷マスターは一般的には、版前駆体と称する像形成材料の像通りの露出および処理により得られる。フィルムマスクを通る紫外線接触露出に適する既知の感光性のいわゆる予備増感版の他に、感熱性印刷版前駆体も 1990 年後半に非常に普及した。そのような熱材料は昼光安定性の利点を与えそして版前駆体が直接的に、すなわちフィルムマスクを使用せずに、露出されるいわゆるコンピューター - ツー - プレート方法で特に使用される。材料は熱または赤外光に露出されそして発生した熱が（物理）化学的方法、例えば融除、重合、重合体の架橋結合による不溶化、熱で誘発される可溶化、または熱可塑性重合体ラテックスの粒子凝析の引き金となる。

30

**【0004】**

これらの熱方法のあるものは湿潤処理なしの製版を可能にするが、最も普及した熱版はコーティングの露出された領域と露出されなかった領域との間のアルカリ性現像剤中の熱で誘発される溶解度の差により像を形成する。コーティングは典型的には親油性結合剤、例えばフェノール系樹脂、を含んでなり、現像剤中のその溶解速度は像通りの露出により減じられるか（ネガ作用性）または増加される（ポジ作用性）。処理中に、溶解度の差がコーティングの非像（非印刷）領域の除去をもたらし、それにより親水性支持体を出現させる一方で、コーティングの像（印刷）領域は支持体上に残る。そのような版の代表例は例えば特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 および特許文献 6 に記載されている。例えば特許文献 1 に記載されているように、そのような熱材料のネガ作用性の態様はしばしば予備加熱段階を露出と現像との間に必要とする。

40

**【0005】**

例えば特許文献 7、特許文献 8、特許文献 9 および特許文献 10 に記載されているように、予備加熱段階を必要としないネガ作用性版前駆体は熱可塑性重合体ラテックスの熱で誘発される粒子合体により作用する像記録層を含有しうる。これらの特許は、（1）親水性結合剤中に分散された疎水性熱可塑性重合体粒子および光を熱に転換させうる化合物を含んでなる像形成要素を像通りに露出し、（2）そして湿し水および／またはインキを適用することにより像通りに露出された要素を現像する段階を含んでなる平版印刷版の製造方法を開示している。

**【0006】**

50

ラテックス合体により作用する別の版は、フェノール系ヒドロキシル基を含有するアルカリ可溶性または膨潤性樹脂の中に分散させた赤外吸収化合物および疎水性熱可塑性粒子を含んでなる像記録層を親水性支持体上に含んでなる感熱性像形成要素を開示している特許文献11に開示されている。

【0007】

同様な版は、親水性結合剤中に分散させた光を熱に転換させうる化合物並びに特定の粒径および多分散性を有する疎水性熱可塑性重合体粒子を含んでなる像記録層を平版ベースの親水性表面上に含んでなる平版印刷版を製造するための感熱性像形成要素を開示している特許文献12に記載されている。

【0008】

特許文献13および特許文献14は、水不溶性の熱軟化性芯化合物および水性アルカリ性媒体中に可溶性であるかまたは膨潤性である殼化合物を有する芯-殼粒子を含んでなるコーティングを含んでなる感放射線版の直接露出による像の形成方法を開示している。赤外光を用いる像通りの露出が粒子を少なくとも部分的に合体させて像を形成し、そして合体しなかった粒子を次に水性アルカリ性現像剤により選択的に除去する。その後、ベーキング段階が行われる。

【0009】

特許文献15は、孔を含んでなる表面を有する親水性の陽極酸化されたアルミニウムベースおよびベース上にコーティングされた重合体粒子を含んでなる像形成層を含んでなる放射線-像形成可能要素であって、該孔対重合体粒子の平均直径の比が約0.4:1~10:1の範囲である要素を開示している。

【0010】

特許文献16は、(i)疎水性熱可塑性粒子および該疎水性熱可塑性粒子のガラス転移温度より低い軟化点を有する重合体Bの粒子を含んでなる水性分散液を親水性表面を有する平版ベース上に適用し、そして(ii)像記録層を重合体Bの軟化点より高く且つ疎水性熱可塑性粒子のガラス転移温度より低い温度に加熱する段階を含んでなるネガ作用性感熱性平版印刷版前駆体の製造方法を開示している。

【0011】

特許文献17は、親水性表面を有するベース上に赤外吸収剤、疎水性熱可塑性粒子並びにアセタール基及び少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物と少なくとも部分的に反応させたヒドロキシル基を含有する共重合体を含む像記録層を含んでなる平版印刷版を製造するための感熱性要素を開示している。

【特許文献1】欧州特許出願公開第625728号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第823327号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第825927号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第864420号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第894622号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第901902号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第770494号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第770495号明細書

【特許文献9】欧州特許出願公開第770496号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第770497号明細書

【特許文献11】欧州特許出願公開第800,928号明細書

【特許文献12】米国特許第6,427,595号明細書

【特許文献13】欧州特許出願公開第514,145号明細書

【特許文献14】欧州特許出願公開第599,510号明細書

【特許文献15】米国特許第6,692,890号明細書

【特許文献16】欧州特許出願公開第1,243,413号明細書

【特許文献17】米国特許第5,948,591号明細書

【発明の開示】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

熱で誘発されるラテックス合体の機構に従い作用するネガ作用性印刷版に関連する問題は、印刷中の長い操業期間および露出中の高い感度の両方を提供することである。長い操業期間は、印刷版を高い熱（赤外光）投与量で - すなわち高いエネルギー密度で - 露出して、露出された領域中のラテックス粒子が高密度に合体し、支持体にしっかりと付着しそしてそれにより現像に対して耐性にされ、一方露出されなかつた領域が支持体から除去されることにより長い操業期間を提供できる。しかしながら、高いエネルギー投与量の使用は長い露出時間および / または高出力のレーザーを必要とする低速の版を意味する。他方で低い熱投与量が適用される場合には、合体の程度は低くそして露出された領域は印刷機の運転中に急速に劣化しそしてその結果として操業期間が短くなる。

10

## 【0013】

熱で誘発されるラテックス合体の機構に従い作用するネガ作用性印刷版に関連する別の大きな問題は、現像段階中の露出されなかつた領域の完全で且つ十分な除去（すなわちクリーンアウト）である。熱で誘発されるラテックス合体に基づく印刷版の現像段階に関連する別の問題は、処理中のフロキュレーションおよび / または汚れ（scum）の発生並びに非像領域における着色および / またはトーニング（toning）の出現を包含する。現像段階中に、像記録層の露出されなかつたすなわち非像領域は現像剤溶液により除去されなければならないが、露出された領域すなわち像領域は本質的に影響を受けずに残らなければならない。それ故、非像領域が除去されてそれによりその下にある支持体の親水性表面を出現させるだけでなく、同時に露出された領域はそれらのインキ - 受容性が許容できなくなる程度まで影響を受けてはならない。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

## 発明の要旨

本発明の目的は、着色の発生がなく且つ優れた印刷性質を有するラテックス合体をベースとしたネガ作用性感熱性平版印刷版の製造方法を提供することである。この目的は、（i）親水性表面を有するかまたは親水性層が設けられた支持体およびその上に設けられたコーティングを含んでなる感熱性ネガ作用性印刷版前駆体であって、コーティングが疎水性熱可塑性重合体粒子および親水性結合剤を含んでなる像記録層を含んでなり、ここで疎水性熱可塑性重合体粒子が 45 nm ~ 63 nm の範囲内の平均粒径を有しそして像記録層中の疎水性熱可塑性重合体粒子の量が像記録層に関して少なくとも 70 重量 % である印刷版前駆体を準備し、

30

（ii）コーティングを熱または赤外光に露出し、それによりコーティングの露出された領域における熱可塑性重合体粒子の合体を誘発し、

（iii）pH > 11 を有しそして磷酸塩緩衝剤または珪酸塩緩衝剤を含んでなるアルカリ性水溶液を適用することにより前駆体を現像し、それによりコーティングの露出されなかつた領域を支持体から除去する

段階を含んでなる平版印刷版の作製方法により、実現される。

## 【0015】

40

本発明の好ましい態様は従属請求項に定義されている。

## 【0016】

少なくとも 70 重量 % の量で 45 nm ~ 63 nm の範囲内の平均粒径を有するラテックス粒子および親水性結合剤を含んでなる印刷版前駆体は、熱または赤外光に露出されそして磷酸塩または珪酸塩緩衝剤を含んでなる pH > 11 を有するアルカリ性水溶液で処理されると、着色のない印刷版を与えることが驚くべきことに見出された。さらに、実質的に増加した印刷機寿命および改良された感度も得られる。

## 【0017】

本発明で使用される印刷版は、優れた像品質を有しそしてトーニングのない印刷物を与える。

50

## 発明の詳細な記述

疎水性熱可塑性粒子が、本発明の方法の平版印刷版前駆体のコーティングの像記録層の中に存在する。平均粒径は45nm～63nmの間、より好ましくは45nm～60nmの間、より好ましくは45nm～59nmの間、さらにより好ましくは45nm～55nmの間、そして最も好ましくは48nm～52nmの間である。ここで、粒径は準弾性(Quasi-Elastic)または動的光拡散(Dynamic Light-Scattering)としても知られる光子相関分光法(Photon Correlation Spectrometry)により測定した粒子直径として定義される。この技術は粒径を測定するための簡便な方法であり、そして測定される粒径の値はStanley D. Duke他によりCalibration of Spherical Particles by Light Scattering, in Technical Note-002B, May 15, 2000 (Particulate Science and Technology 7, p. 223-228 (1989)に発表された論文から1/3/2000から改定された)に開示されている透過電子顕微鏡(TEM)を用いて測定された粒径と良く合致する。

## 【0018】

コーティングの像記録層中に存在する疎水性熱可塑性重合体粒子の量は少なくとも70重量%、好ましくは少なくとも75重量%そしてより好ましくは少なくとも80重量%である。コーティングの像記録層中の疎水性熱可塑性重合体粒子の量は好ましくは70重量%～85重量%の間そしてより好ましくは75重量%～85重量%の間である。疎水性熱可塑性重合体粒子の重量百分率は像記録層中の全成分の重量に関して測定される。

## 【0019】

疎水性熱可塑性重合体粒子は好ましくはポリエチレン、ポリ塩化(ビニル)、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリスチレンまたはそれらの共重合体から選択される。好ましい態様によると、熱可塑性重合体粒子はポリスチレンまたはその誘導体、ポリスチレンおよびポリ(メタ)アクリロニトリルもしくはその誘導体を含んでなる混合物、またはポリスチレンおよびポリ(メタ)アクリロニトリルもしくはその誘導体を含んでなる共重合体を含んでなる。後者の共重合体は少なくとも50重量%のポリスチレン、そしてより好ましくは少なくとも65重量%のポリスチレンを含んでなることができる。例えば版クリーナー中で使用される炭化水素の如き有機化学物質に対する充分な耐性を得るために、熱可塑性重合体粒子は好ましくは欧州特許第1,219,416号明細書に記載されたように少なくとも5重量%の窒素含有単位、より好ましくは少なくとも30重量%の窒素含有単位、例えば(メタ)アクリロニトリル、を含んでなる。最も好ましい態様によると、熱可塑性重合体粒子は1:1～5:1(スチレン:アクリロニトリル)の間の重量比、例えば2:1比、のスチレンおよびアクリロニトリル単位より本質的になる。

## 【0020】

熱可塑性重合体粒子の重量平均分子量は5,000～1,000,000g/molの範囲でありうる。

## 【0021】

像記録層中に存在する疎水性熱可塑性重合体粒子を平版ベース上に水性コーティング液中分散液の形態で適用することができ、そして米国特許第3,476,937号明細書または欧州特許第1,217,010号明細書に開示された方法により製造することができる。熱可塑性重合体粒子の水性分散液を製造するための特に適する別のある方法は、

- 疎水性熱可塑性重合体を水非混和性有機溶媒中に溶解し、
  - このようにして得られた溶液を水中または水性媒体中に分散させ、そして
  - 有機溶媒を蒸発により除去する
- ことを含んでなる。

## 【0022】

10

20

30

40

50

像記録層は  $\text{pH} > 10$  を有する水中に好ましくは可溶性である親水性結合剤をさらに含んでなる。適する親水性結合剤の例はビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルのホモ重合体および共重合体、並びに無水マレイン酸 / ビニルメチルエーテル共重合体である。

#### 【0023】

平版印刷版前駆体の支持体は親水性表面を有するかまたは親水性層が設けられる。支持体はシート状材料、例えば板、であることができ、或いはそれは印刷機の印刷シリンダーの周りを滑動しうる例えばスリーブの如き円筒状要素でもありうる。好ましくは、支持体は金属支持体、例えばアルミニウムまたはステンレス鋼である。支持体はアルミニウム箔およびプラスチック層、例えばポリエスチルフィルムを含んでなるラミネートでもありうる。

10

#### 【0024】

特に好ましい平版支持体は、電気化学的に研磨されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体である。アルミニウムは好ましくは電気化学研磨により研磨され、そして磷酸または硫酸 / 磷酸混合物を使用する陽極酸化技術により陽極酸化される。アルミニウムの研磨および陽極酸化の両方法は当該技術で非常に良く知られている。

#### 【0025】

アルミニウム支持体を研磨（または粗面化）することにより、印刷像の付着性および非像領域の湿潤特性の両方が改良される。電解質のタイプおよび / または濃度並びに研磨段階中に適用される電圧を変えることにより、種々のタイプの砂目が得られうる。

20

#### 【0026】

アルミニウム支持体を陽極酸化することにより、その磨耗耐性および親水性質が改良される。微細構造並びに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層の厚さは陽極酸化段階で決定され、陽極重量（アルミニウム表面上に形成された  $\text{g} / \text{m}^2$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は  $1 \sim 8 \text{ g} / \text{m}^2$  の間で変動する。

#### 【0027】

研磨されそして陽極酸化されたアルミニウム支持体を後処理してその表面の親水性質を改良することができる。例えば、酸化アルミニウム表面を高められた温度、例えば 95 において珪酸ナトリウム溶液で処理することにより、その表面を珪酸処理することができる。或いは、酸化アルミニウム表面を無機弗化物をさらに含有してもよい磷酸塩溶液で処理することを包含する磷酸塩処理を適用することもできる。さらに、酸化アルミニウム表面を有機酸および / またはその塩、例えばカルボン酸、ヒドロカルボン酸、スルホン酸もしくはホスホン酸、またはそれらの塩、例えば琥珀酸塩、磷酸塩、ホスホン酸塩、硫酸塩、およびスルホン酸塩ですすぐこともできる。クエン酸またはクエン酸塩溶液が好ましい。この処理は室温で行うことができ、または約 30 ~ 50 のわずかに高められた温度において行うこともできる。別の興味ある処理は、炭酸水素塩溶液を用いる酸化アルミニウム表面のすすぎを包含する。さらに、酸化アルミニウム表面をポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールの磷酸エステル、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステル、およびスルホン化された脂肪族アルデヒドとの反応により製造されるポリビニルアルコールのアセタールで処理することもできる。これらの後処理の 1 つもしくはそれ以上を単独でまたは組み合わせて行えることも明らかである。これらの処理のさらに詳細な記述は英国特許第 1084070 号明細書、獨国特許第 4423140 号明細書、獨国特許第 4417907 号明細書、歐州特許第 659909 号明細書、歐州特許第 537633 号明細書、獨国特許第 4001466 号明細書、歐州特許出願公開第 292801 号明細書、歐州特許出願公開第 291760 号明細書および米国特許第 4458005 号明細書に示されている。

30

#### 【0028】

別の態様によると、支持体は柔軟性支持体であることもでき、それには以下で「ベース層」と称する親水性層が付与される。柔軟性支持体は例えば紙、プラスチックフィルム、

40

50

薄いアルミニウムまたはそのラミネートである。プラスチックフィルムの好ましい例はポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどである。プラスチックフィルム支持体は不透明または透明でありうる。

【0029】

ベース層は好ましくは、硬化剤、例えばホルムアルデヒド、グリオキサル、ポリイソシアネートまたは加水分解されたオルト珪酸テトラ-アルキル、で架橋結合された親水性結合剤から得られる架橋結合された親水性層である。後者が特に好ましい。親水性ベース層の厚さは0.2~25μmの範囲内で変動でき、そして好ましくは1~10μmである。ベース層内での使用のための親水性結合剤は例えば親水性(共)重合体、例えばビニルアルコール、アクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチルのホモ重合体および共重合体、または無水マレイン酸/ビニルメチルエーテル共重合体である。使用される(共)重合体または(共)重合体混合物の親水度は好ましくは、少なくとも60重量%、好ましくは80重量%、の程度まで加水分解されるポリ酢酸ビニルの親水度と同じであるかまたはそれより高い。硬化剤、特にオルト珪酸テトラアルキルの量は親水性結合剤の重量部当たり好ましくは少なくとも0.2重量部、より好ましくは0.5~5重量部の間、最も好ましくは1~3重量部の間である。

【0030】

別の態様によると、ベース層はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および場合により結合剤も含んでなることができる。柔軟性支持体上へのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の沈着方法は(i)反応性スパッタリング、RF-スパッタリング、パルスレーザー-PVDおよびアルミニウムの蒸発を包含する物理的蒸着、(ii)真空および非真空条件下の両方の化学的蒸着、(iii)噴霧コーティング、浸漬コーティング、回転コーティング、化学浴沈着、選択的イオン層吸着および反応、液相沈着および無電解沈着を包含する化学的溶液沈着(chemical solution deposition)でありうる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末は火炎熱分解、ボール粉碎、沈殿、水熱合成、エーロゾル合成、乳化合成、ゾル-ゲル合成(溶媒ベース)、溶液-ゲル合成(水ベース)および気相合成を包含する種々の技術を用いて製造することができる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の粒径は2nm~30μmの間、より好ましくは100nm~2μmの間で変動しうる。

【0031】

親水性ベース層は、層の機械的強度および多孔性を高める物質を含有することもできる。この目的のためには、コロイド状シリカを使用することができる。使用されるコロイド状シリカは40nmまで、例えば20nmまでの平均粒径を有するコロイド状シリカの市販の水分散液の形態でありうる。さらに、コロイド状シリカより大きい粒径の不活性粒子、例えばJ. Colloid and Interface Sci., Vol. 26, 1968, pages 62 to 69に記載されているようなストーベル(Stoeber)法に従い製造されるシリカ、またはアルミナ粒子、または二酸化チタンもしくは他の重金属酸化物の粒子である少なくとも100nmの平均粒径を有する粒子を加えることができる。

【0032】

本発明に従う使用に適する親水性ベ-ス層の個々の例は欧洲特許第601240号明細書、英国特許第1419512号明細書、仏国特許第2300354号明細書、米国特許第3971660号明細書、および米国特許第4284705号明細書に開示されている。

【0033】

(存在するなら)アルミニウム支持体の表面の孔直径と疎水性熱可塑性粒子の粒径との間の最適な比は印刷版の印刷機寿命を高めることができ、そして印刷物のトーニング性能を改良しうる。アルミニウム支持体の表面の平均孔直径対コーティングの像記録層中に存在する熱可塑性粒子の平均粒径のこの比は好ましくは0.05:1~0.8:1、より好

10

20

30

40

50

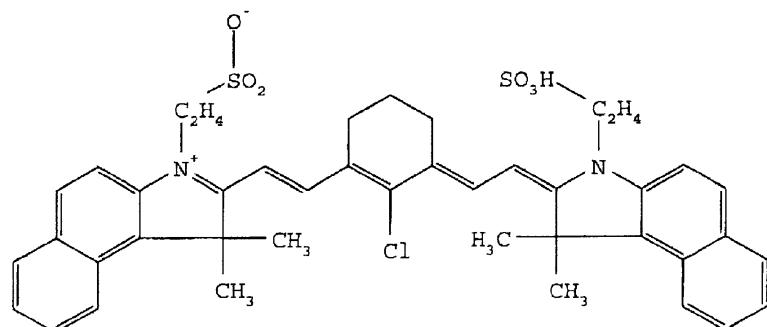
ましくは0.10:1~0.35:1、の範囲である。

【0034】

コーティングは好ましくは、赤外光を吸収しそして吸収されたエネルギーを熱に転換させる化合物も含有する。コーティング中の赤外吸収剤の量は好ましくは0.25~25.0重量%の間、より好ましくは0.5~20.0重量%の間、である。赤外吸収化合物は像記録層および/または場合により存在する別の層の中に存在しうる。赤外吸収剤がコーティングの像記録層中に存在する態様では、その濃度は像記録層中の全成分の重量に関して好ましくは少なくとも6重量%、より好ましくは少なくとも8重量%、である。好ましい赤外吸収化合物は、染料、例えばシアニン、メロシアニン、インドアニリン、オキソノール、ピリリウムおよびスクアリリウム染料、または顔料、例えばカーボンブラック、である。適する赤外吸収剤の例は例えば欧州特許出願公開第823327号明細書、第978376号明細書、第1029667号明細書、第1053868号明細書、第1093934号明細書、国際公開第97/39894号パンフレットおよび第00/29214号パンフレットに記載されている。好ましい化合物は下記のシアニン染料IR-1:

【0035】

【化1】



10

20

【0036】

である。

【0037】

30

コーティングの表面を、特に機械的損傷から、保護するために保護層を場合により適用することもできる。保護層は一般的には、少なくとも1種の水溶性重合体状結合剤、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ゼラチン、炭水化物またはヒドロキシエチルセルロースを含んでなり、そして必要なら少量の、すなわち保護層用のコーティング溶媒の合計重量を基準として5重量%より少ない、有機溶媒を含有できる水溶液または分散液からのような既知の方法で製造することができる。保護層の厚さは適切には、有利には5.0 μmまでの、好ましくは0.05~3.0 μmの、特に好ましくは0.10~1.0 μmのいずれかの量でありうる。

【0038】

コーティングは像記録層の他に1つもしくはそれ以上の追加層も含有しうる。すでに以上で論じた追加層-すなわち、赤外光を熱に転換させうる1種もしくはそれ以上の化合物を含んでなる場合により存在する光吸収層または処理中に除去される例えば被覆層の如き保護層-の他に、コーティングは例えば付着性改良層を像記録層と支持体との間にさらに含んでなることができる。

【0039】

場合により、コーティングは追加成分をさらに含有しうる。これらの成分は像記録層中にまたは場合により存在する他の層の中に存在しうる。例えば、追加の結合剤、重合体粒子、例えば艶消し剤およびスペーサー、界面活性剤、例えばペルフルオロ界面活性剤、二酸化珪素もしくは二酸化チタン粒子、現像抑制剤、現像促進剤または着色剤は平版コーティングの既知成分である。特に、着色剤、例えばコーティングに可視色を与えそして処理

40

50

段階後にコーティングの露出された領域に残る染料または顔料、の添加が有利である。それ故、処理段階中に除去されない像領域が印刷版上で可視像を形成しそしてこの段階すでに現像された印刷版の試験が実行可能になる。そのようなコントラスト染料の代表例はアミノ - 置換されたトリ - またはジアリールメタン染料、例えばクリスタル・バイオレット、メチル・バイオレット、ビクトリア・ピュア・ブルー、フレキソプラウ 630、バソニルプラウ 640、オーラミンおよびマラカイト・グリーンである。欧州特許出願公開第 400706 号明細書の詳細な記述で深く論じられている染料も適切なコントラスト染料である。具体的な添加剤と組み合わされてコーティングをわずかだけ着色するが露出後に強く着色し始める染料も興味がある。

## 【0040】

10

本発明で使用される印刷版前駆体は、熱を用いて例えば熱ヘッドにより直接的に、または赤外光により例えば LED もしくは赤外レーザーにより間接的に、像通りに露出される。赤外光は好ましくは以上で論じられたように赤外光吸収化合物により熱に転換される。本発明で使用される感熱性平版印刷版前駆体は好ましくは可視光線に敏感でない。最も好ましくは、コーティングは周囲の昼光、すなわち可視光線 (400 - 750 nm) および近紫外線 (300 - 400 nm) 、に対して通常の作業条件に相当する強度および露出時間で敏感でないため、材料は安全な光 (セーフライト) 環境を必要とせずに取り扱うことができる。好ましくは、露出用に使用される光は約 700 ~ 約 1500 nm の範囲内の波長を有する近赤外光を放射するレーザー、例えば半導体レーザーダイオード、Nd : YA G または Nd : YLF レーザー、である。必要なレーザー出力は、像記録層の感度、スポット直径により測定されるレーザービームの画素滞留時間 ( $1/e^2$  の最大感度における最新式プレートセッターの典型値 : 10 - 25  $\mu m$  ) 、走査速度および露出装置の解像度 (すなわちしばしばインチ当たりのドットまたは dpi で表示される線状距離単位当たりのアドレス可能な画素数 ; 典型値 : 1000 - 4000 dpi ) に依存する。

## 【0041】

20

2 つのタイプのレーザー露出装置である内部ドラム (ITD) および外部ドラム (XTD) プレートセッター、が一般に使用される。熱版用の ITD プレートセッターは典型的には 1500 m / 秒までの非常に高い走査速度により特徴づけられそして数ワットのレーザー出力を必要とする。アグファ・ガリレオ (Agfa Galileo) T (アグファ・ゲベルト (Agfa Gevaert) N.V. の商標) が ITD - 技術を使用するプレートセッターの代表例である。約 20 mW ~ 約 500 mW の典型的なレーザー出力を有する熱版用の XTD プレートセッターは例えば 0.1 ~ 20 m / 秒の比較的低い走査速度で操作される。クレオ・トレンドセッター (Creo Trendsetter) プレートセッター群 (クレオ (Creo) の商標) およびアグファ・カリブル (Agfa Xcalibur) プレートセッター群 (アグファ・ゲベルト N.V. の商標) は両方とも XTD - 技術を使用する。

## 【0042】

30

露出段階中に発生した熱により、疎水性熱可塑性重合体粒子が融合または凝析して印刷版の印刷領域に相当する疎水性相を形成する。凝析は熱可塑性重合体粒子の熱で誘発される合体、軟化または溶融をもたらしうる。熱可塑性疎水性重合体粒子の凝析温度に関する具体的な上限はないが、この温度は重合体粒子の分解温度より充分に低くなければならない。好ましくは、凝析温度は重合体粒子の分解が起きる温度より少なくとも 10 低い。凝析温度は好ましくは 50 より高く、より好ましくは 100 より高い。

40

## 【0043】

露出後に、磷酸塩または珪酸塩緩衝溶液を含んでなりそして  $pH \geq 11$  を有するアルカリ性現像剤水溶液をコーティングに適用することにより材料が現像され、それによりコーティングの非像領域が除去される。好ましくは現像剤溶液は  $pH \geq 12$  を有し、より好ましくは現像剤溶液は  $pH \geq 13$  を有する。アルカリ性現像剤水溶液を用いるこの現像は、例えば回転ブラシによる、機械的なこすり (rubbing) と組み合わせができる。現像段階中に、存在する水溶性保護層も好ましくは除去される。少なくとも 1 の二酸

50

化珪素対アルカリ金属酸化物の比を有する珪酸塩をベースとした現像剤は、それらが基質のアルミナ層（存在するなら）が確実に損傷されないようにするため、有利である。好ましいアルカリ金属酸化物は  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  並びにそれらの混合物を包含する。特に好ましい珪酸塩をベースとした現像剤溶液は、メタ珪酸ナトリウムまたはカリウム、すなわち二酸化珪素対アルカリ金属酸化物の比が 1 である珪酸塩を含んでなる現像剤溶液である。当該技術で既知のように、現像剤は場合により別の成分、例えば緩衝物質、錯化剤、発泡防止剤、少量の有機溶媒、腐食抑制剤、染料、界面活性剤および / またはヒドロトロピ-剤、を含有してもよい。好ましい界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、例えばゲナポール (Genapol) C 200 (クラリアント (Clariant) GmbH からの商標) および両性界面活性剤、例えばリブラテリック (libratic) AA 30 (リブラ・ケミカルズ・リミテッド (Libra Chemicals Limited) の商標) を包含する。界面活性剤を現像剤溶液に加えることにより、表面張力は劇的に減少しそして界面活性剤なしの同じ現像剤溶液と比べて低い pH において現像剤溶液は有効となる - すなわち着色 / トーニングの発生がなく非像領域が除去される。

#### 【0044】

現像は好ましくは 20 ~ 40 の温度において当該技術で普遍的な自動処理装置の中で行われる。再生用には、0.6 ~ 2.0 モル / l のアルカリ金属含有量を有するアルカリ金属珪酸塩溶液が適切に使用されうる。これらの溶液は現像剤と同じシリカ / アルカリ金属酸化物比を有することができるが（しかし一般的には低く）、そして同様に場合により別の添加剤を含有できる。再生された材料の必要量は、使用される現像装置、1日の版生産量、像領域などにより適合されなければならず、そして一般には平方メートルの版前駆体当たり 1 ~ 50 m<sup>2</sup> である。例えば、欧州特許出願公開第 0,556,690 号明細書に記載されたように、現像剤の伝導度を測定することにより補充液 (replenisher) の添加を調節することができる。

#### 【0045】

現像段階後に、すすぎ段階および / またはゴム引き段階が行われる。ゴム引き段階はゴム溶液を用いる平版印刷版の後処理を包含する。ゴム溶液は典型的には、印刷版の平版像を汚染または損傷に対して保護しうる 1 種もしくはそれ以上の表面保護化合物を含んでなる水性液体である。そのような化合物の適切な例はフィルム - 形成性親水性重合体または界面活性剤である。

#### 【0046】

版前駆体は、必要に応じて当該技術で既知のように適当な補正剤または防腐剤で後処理することができる。完成した印刷版の耐性を高めるためそしてその結果として操業期間を延長させるためには、層を高められた温度で短時間にわたり加熱することができる（「ベーキング」）。版はベーキング前に乾燥することができ、またはベーキング工程自体の最中に乾燥される。ベーキング段階中に、版は熱可塑性粒子のガラス転移温度より高い温度、例えば 100 ~ 230 の間に 40 分間 ~ 5 分間の期間にわたり加熱することができる。好ましいベーキング温度は 60 より高い。例えば、露出されそして現像された版は 230 の温度において 5 分間にわたり 150 の温度において 10 分間にわたり、または 120 の温度において 30 分間にわたりベーキングすることができる。ベーキングは一般的な熱空気炉の中でまたは赤外もしくは紫外スペクトルを発生するランプを用いる照射により行うことができる。このベーキング段階の結果として、版クリーナー、補正剤および紫外線 - 硬化性印刷インキに対する印刷版の耐性が増加する。そのような熱後処理は、とりわけ、独国特許第 1,447,963 号明細書および英国特許第 1,154,749 号明細書に記載されている。

#### 【0047】

このようにして得られた印刷版は、インキおよび水性湿し液が版に供給される従来のいわゆる湿潤オフセット印刷用に使用することができる。別の適する印刷方法は湿し液なしのいわゆる單一流体インキを使用する。適する單一流体インキは米国特許第 4,045,232 号明細書、米国特許第 4,981,517 号明細書および米国特許第 6,140,

10

20

30

40

50

392号明細書に記載されている。最も好ましい態様では、国際公開第00/32705号パンフレットに記載されているように、單一流体インキは疎水性または親油性相とも称するインキ相、およびポリオール相を含んでなる。

【実施例】

【0048】

1. 現像剤溶液の組成およびpH

比較例1

平版基質の製造

0.30mm厚さのアルミニウム箔を40g/lの水酸化ナトリウムを含有する60の水溶液の中に8秒間にわたり浸漬することにより箔を脱脂しそして脱塩水で2秒間にわたりすすいだ。箔を次に15秒間にわたり交流電流を用いて12g/lの塩酸および38g/lの硫酸アルミニウム(18-水和物)を含有する水溶液の中で33の温度および130A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電気化学的に研磨した。脱塩水で2秒間にわたりすすいだ後に、アルミニウム箔を次に155g/lの硫酸を含有する70の水溶液で4秒間にわたりエッチングすることにより汚れ除去し(desmuted)そして25の脱塩水で2秒間にわたりすすいだ。箔を引き続き13秒間にわたり155g/lの硫酸を含有する水溶液の中で45の温度および22A/dm<sup>2</sup>の電流密度で陽極酸化にかけ、次に脱塩水で2秒間にわたり洗浄しそして10秒間にわたり4g/lのポリビニルホスホン酸を含有する40の溶液を用いて後処理し、20の脱塩水で2秒間にわたりすすぎそして乾燥した。

【0049】

このようにして得られた支持体は0.21μmの表面粗さRaおよび4g/m<sup>2</sup>のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の陽極重量を有する。

印刷版前駆体1の製造

コーティングを上記の平版基質上に適用することにより印刷版前駆体1を製造した。乾燥コーティングの組成は表1に定義されている。コーティングはコーティング水溶液から適用されそして0.84g/m<sup>2</sup>の乾燥コーティング重量が得られた。

【0050】

10

20

## 【表1】

表1：乾燥コーティングの組成（重量%）

成分	重量%
スチレン／アクリロニトリル共重合体（1）	83
I R - 1 のトリエチルアンモニウム塩（2）	8
ポリアクリル酸結合剤（3）	6
C a b O J e t 2 5 0 (4)	3

10

(1) 重量比 60/40、アニオン系湿润剤で安定化された、米国、ニューヨーク州、  
ホルツビルのブルークハーベン (Brookhaven Instrument Company) から市販されているブルークハーベン (Brookhaven) BI-90 分析器により測定した 50 nm の粒径、

(2) 以上で定義された赤外吸収染料 I R - 1 、

(3) ナショナル・スター・チ・アンド・ケミカル・カンパニー (National Star & Chemical Company) からのアクアトリート (Aquatreat) AR-7H、Mw=500000 g/mol

20

(4) カボット (C a b o t) からの銅フタロシアニン水中分散液

## 【0051】

印刷版前駆体の像形成および処理並びに印刷結果。

## 【0052】

版前駆体 1 を 200 mJ/cm<sup>2</sup> および 150 rpm で操作されるクレオ・トレンドセッター 2344T (40W) (カナダ、バーナビーのクレオから入手可能なプレート・セッター) を用いて露出した。

30

## 【0053】

像形成後に、版前駆体を 1 m / 分の速度および 23 において操作されるアグファ VA 88 プロセッサー 中で、炭酸塩緩衝溶液を用いて pH を変えて処理した (表 2)。現像後に、版を RC 795 (アグファの商標) を用いてゴム引きした。

## 【0054】

得られた印刷版上の着色の発生を測定した (Dmin)。

## 【0055】

## 【表2】

表2：炭酸塩緩衝液を含んでなる現像剤溶液を用いる現像

現像剤	pH	Dmin
42 g/l の NaHCO <sub>3</sub> + 右記の pH にするための NaOH	10.87	0.345
42 g/l の NaHCO <sub>3</sub> + 右記の pH にするための NaOH	12	0.284
42 g/l の NaHCO <sub>3</sub> + 右記の pH にするための NaOH	13	0.334

40

50

## 【0056】

表2の高いD<sub>min</sub>値は、炭酸塩をベースとした緩衝液を含んでなる現像剤溶液が許容できないほど高い着色を生ずることを示す。<0.1のD<sub>min</sub>値は着色なしとして定義される。さらに、これらの結果は現像剤溶液のpHがD<sub>min</sub>値に対して有意な影響を有していないことも示す。

## 本発明の実施例2および3

比較例1に記載された通りにして製造された印刷版前駆体1を1m/分の速度および23において操作されるアグファVAA88プロセッサー中で、磷酸塩緩衝液(本発明の実施例2、表3)または珪酸塩緩衝液(本発明の実施例3、表4)を用いて処理した。現像後に、版をRC795(アグファからの商標)を用いてゴム引きした。

10

## 【0057】

得られた印刷版上の着色の発生を測定した(D<sub>min</sub>)。

## 【0058】

## 【表3】

表3：磷酸塩緩衝液を含んでなる現像剤溶液

現像剤	pH	D <sub>min</sub>
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 右記のpHにするためのNaOH	9.99	0.143
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 右記のpHにするためのNaOH	11	0.098
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 右記のpHにするためのNaOH	11.99	0.059

20

## 【0059】

表3のデータは、磷酸塩緩衝液を含んでなる現像剤溶液のpHが着色(D<sub>min</sub>)に大きな影響を有することを示す。着色なしと定義されるD<sub>min</sub><0.1のD<sub>min</sub>値は11またはそれより高いpHにおいて得られる。

30

## 【0060】

## 【表4】

表4：珪酸塩緩衝液を含んでなる現像剤溶液

現像剤	pH	D <sub>min</sub>
1ml/1のメタ珪酸カリウム	10.66	0.156
5ml/1のメタ珪酸カリウム	11.81	0.083
20ml/1のメタ珪酸カリウム	12.53	0.055
50ml/1のメタ珪酸カリウム	12.93	0.059
75ml/1のメタ珪酸カリウム	13.09	0.07

40

## 【0061】

表4のデータは、珪酸塩を含んでなる現像剤溶液のpHが着色(D<sub>min</sub>)に大きな影響を有することを示す。着色なしと定義される<0.1のD<sub>min</sub>値は11.81またはそれより高いpHにおいて得られる。

## 2. ラテックスの粒径およびラテックス濃度

50

実施例 4

## 平版基質の製造

0.30 mm 厚さのアルミニウム箔を 40 g / l の水酸化ナトリウムを含有する 60 の水溶液の中に 8 秒間にわたり浸漬することにより箔を脱脂しそして脱塩水で 2 秒間にわたりすすいだ。箔を次に 15 秒間にわたり交流を用いて 12 g / l の塩酸および 38 g / l の硫酸アルミニウム (18 - 水和物) を含有する水溶液の中で 33 の温度および 13 0 A / dm<sup>2</sup> の電流密度で電気化学的に研磨した。脱塩水で 2 秒間にわたりすすいだ後に、アルミニウム箔を次に 155 g / l の硫酸を含有する 70 の水溶液で 4 秒間にわたりエッチングすることにより汚れ除去しそして 25 の脱塩水で 2 秒間にわたりすすいだ。箔を引き続き 13 秒間にわたり 155 g / l の硫酸を含有する水溶液の中で 45 の温度および 22 A / dm<sup>2</sup> の電流密度で陽極酸化にかけ、次に脱塩水で 2 秒間にわたり洗浄しそして 10 秒間にわたり 4 g / l のポリビニルホスホン酸を含有する 40 の溶液を用いて後処理し、20 の脱塩水で 2 秒間にわたりすすぎそして乾燥した。 10

## 【0062】

このようにして得られた支持体は 0.21 μm の表面粗さ Ra および 4 g / m<sup>2</sup> の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の陽極重量を有する。

## 印刷版前駆体 2 - 7 の製造

コーティング溶液を上記の平版基質上に適用することにより印刷版前駆体 2 - 7 を製造した。コーティングの組成は表 5 に定義されている。スチレン / アクリロニトリル共重合体の平均粒径を米国ニューヨーク州、ホルツビルのブルークハーベン・インスツルメント・カンパニーから市販されているブルークハーベン BI - 90 分析器を用いて測定され、そして表 6 に示される。コーティングはコーティング水溶液から適用されそして 0.84 g / m<sup>2</sup> の乾燥コーティング重量が得られた。 20

## 【0063】

## 【表 5】

表 5 : 乾燥コーティングの組成 (重量%)

成分	重量%
スチレン / アクリロニトリル共重合体 (1)	83
IR-1 のトリエチルアンモニウム塩 (2)	8
ポリアクリル酸結合剤 (3)	6
Cab-O-Jet 200 (4)	3

(1) 重量比 60 / 40、アニオン系潤滑剤で安定化された、表 6 に定義された粒

径、

(2) 以上で定義された赤外吸収染料 IR-1、

(3) ナショナル、スターチ・アンド・ケミカル・カンパニーからのアクアトリー

AR-7H、Mw = 500000 g / モル

(4) カボットからの炭素水中分散液

## 【0064】

## 印刷版前駆体 2 - 7 の像形成および処理

版前駆体 2 - 7 を 200 mJ / cm<sup>2</sup> および 150 rpm で操作されるクレオ・トレンドセッター 2344T (40W) (プレート - セッター、カナダ、バーナビーのクレオの商標) を用いて露出した。

## 【0065】

像形成後に、版前駆体 1 を 1 m / 分の速度および 22 において操作されるアグファ V A 88 プロセッサー (アグファからの商標) 中で、アグファ PD 91 (アグファからの商

10

20

30

40

50

標)を現像剤溶液として用いて処理した。

【0066】

P D 9 1 はメタ珪酸カリウム、ゲナポール C 2 0 0 (独国、フランクフルト・アム・メインのクラリアント G m b H から市販されている界面活性剤) およびリブライテリック A A 3 0 (英国、マンチェスターのリブライ・ケミカルズ・リミテッドから市販されている界面活性剤) を含んでなる緩衝溶液であり、そして  $pH = 13$  を有する。

【0067】

現像後に、版を R C 7 9 5 (アグファからの商標) を用いてゴム引きした。

印刷結果。

【0068】

版を G T O 4 6 印刷機 (ハイデルベルゲル・ドルックマシン (Heidelberger Druckmaschinen) AG から入手可能である) 上に設置し、そして K + E ノバピット (Novavitt) 8 0 0 スキンネックス (SkinneX) インキ (BASF・ドルックシステム・GmbH (BASF Drucksysteme GmbH) の商標) および湿し液としての 10% イソプロパノール中 3% FS 1 0 1 を用いて印刷作業を開始した。

10

【0069】

版の平版性質を版の非像領域中のトーニングの出現の肉眼検査により測定しそしてコーティングの性質を操業期間により測定した(表6)。優れた操業期間耐性(++)は 1 0 0, 0 0 0 回の印刷後に 2 0 0 1 pi スクリーンの 1% ハイライトが依然として印刷物上に残ることを意味し、そして良好な操業期間耐性(+)は 1 0 0, 0 0 0 回の印刷後に 2 0 0 1 pi スクリーンの 2% ハイライトが依然として印刷物上に残ることを意味する。不充分な操業期間耐性(-)は 1, 0 0 0 回の印刷後に 2 0 0 1 pi スクリーンのハイライトの破壊が生じたことを意味する。

20

【0070】

## 【表6】

表6：操業期間および版の非像領域におけるトーニングの出現の結果

	平均粒径 (nm)	トーニング性能	操業期間*
版2 (前駆体2) 比較例	3.6	トーニング	トーニングによる関連なし
版3 (前駆体3) 本発明の実施例	4.5	わずかなトーニング 傾向	++
版4 (前駆体4) 本発明の実施例	5.0	トーニングなし	++
版5 (前駆体5) 本発明の実施例	6.1	トーニングなし	+
版6 (前駆体6) 比較例	7.7	トーニングなし	-
版7 (前駆体7) 比較例	8.3	トーニングなし	-

\* ++は100,000回の印刷後に2001piスクリーンの1%ハイライトが依然として印刷物上に残ることを示し、

+は100,000回の印刷後に2001piスクリーンの2%ハイライトが依然として印刷物上に残ることを示し、

-は1,000回の印刷後に2001piスクリーンのハイライトの破壊が生じたことを示す。

## 【0071】

表6の結果は、4.5nm～6.1nmの間の平均粒径を有するラテックスを含んでなる版は珪酸塩緩衝液を含有する現像剤で処理された場合にトーニングなしかまたはわずかなトーニングだけを有することを示す。4.5nmより下の平均粒径を有するラテックスを含んでなる版はトーニングを示し、そして7.7nmまたは8.3nmの平均粒径を有する版は減じられた操業期間を有する。

## 実施例5

平版基質の製造。

## 【0072】

平版基質の製造は実施例4に従い行われた。

印刷版前駆体8-11の製造

コーティングを上記の平版基質上に適用することにより印刷版前駆体8-11を製造した。コーティングの組成は表7に定義されている。スチレン/アクリロニトリル共重合体の平均粒径を米国ニューヨーク州、ホルツビルのブルークハーベン・インスツルメント・カンパニーから市販されているブルークハーベンB I - 90分析器を用いて測定され、そして表8に示される。コーティングはコーティング水溶液から適用されそして0.84g/m<sup>2</sup>の乾燥コーティング重量が得られた。

## 【0073】

## 【表7】

表7：乾燥コーティングの組成（重量%）

成分	重量%
スチレン／アクリロニトリル共重合体 (1)	83
I R - 1 のトリエチルアンモニウム塩 (2)	8
ポリアクリル酸結合剤 (3)	6
C a b O J e t 2 5 0 (4)	3

10

(1) 重量比 60/40、アニオン系潤滑剤で安定化された、表8に定義された粒径、

(2) 以上で定義された赤外吸収染料 I R - 1 、

(3) ナショナル・スター・アンド・ケミカル・カンパニーからのアクアトリート A R - 7 H、Mw = 500000 g/mol

(4) カボットからの銅フタロシアニン水中分散液

## 【0074】

20

## 印刷版前駆体 8 - 11 の像形成および処理

版前駆体 8 - 11 を 150 rpm および 250 mJ/cm<sup>2</sup> までの変動するエネルギー密度で操作されるクレオ・トレンドセッター 2344 T (40 W) (カナダ、バーナビーのクレオから入手可能なプレート・セッター) を用いて露出した。

## 【0075】

像形成後に、版を 1 m / 分の速度および 25 において操作されるアグファ V A 88 プロセッサー中で、アグファ P D 91 (アグファからの商標) を現像剤溶液として用いて処理した。

## 【0076】

30

P D 91 はメタ珪酸カリウム、ゲナポール C 200 (独国、フランクフルト・アム・メインのクラリアント GmbH から市販されている界面活性剤) およびリブライテリック A A 30 (英国、マンチェスターのリブライ・ケミカルズ・リミテッドから市販されている界面活性剤) を含んでなる緩衝溶液であり、そして pH = 13 を有する。

## 【0077】

現像後に、版を R C 795 (アグファからの商標) を用いてゴム引きした。

## 印刷結果。

## 【0078】

35

版を G T O 46 印刷機 (ハイデルベルゲル・ドルックマシン AG から入手可能である) 上に設置し、そして K + E ノバビット 800 スキニックスインキ (B A S F ・ ドルックシステム・GmbH の商標) および湿し液としての 10% イソプロパノール中 4% コンビフィックス (C o m b i f i x) X L を用いて印刷作業を開始した。

40

## 【0079】

版前駆体の感度を測定しそして表8にまとめる。

## 【0080】

## 【表8】

表8：版8-11の感度

	粒径 n m	感度(*) m J / c m <sup>2</sup>
版8 (前駆体8) 比較例	4 1	プロキュレーション(**)
版9 (前駆体9) 本発明の実施例	5 1	1 7 5
版10 (前駆体10) 本発明の実施例	6 3	2 0 0
版11 (前駆体11) 比較例	7 9	>> 2 5 0

10

(\*) : 2 % ドットが印刷物上に明らかに再現されるエネルギー

(\*\*) : 結合剤および小粒子の強い相互作用によるゲル化

## 【0081】

結果は、珪酸塩緩衝液を含有する現像剤で処理された51n mまたは63n mの平均粒径を有するラテックスを含んでなる版が高い感度を有することを示す。41n mの平均粒径を有するラテックスを含んでなる版はプロキュレーションを生じ、そして79n m平均粒径を有する版は低すぎる感度(>> 250m J / c m<sup>2</sup>の感度)を生ずる。

20

実施例6

平版基質の製造。

## 【0082】

平版基質の製造は実施例4に従い行われた。

## 印刷版前駆体12-17の製造

コーティングを上記の平版基質上に適用することにより印刷版前駆体12-17を製造した。コーティングの組成は表9に定義されている。コーティングはコーティング水溶液から適用されそして0.84g / m<sup>2</sup>の乾燥コーティング重量が得られた。

30

## 【0083】

## 【表9】

表9：乾燥コーティングの組成（重量%）

	スチレン／アク リロニトリル共 重合体 (1)	I R - 2 (2)	結合剤 (3)	C a b   O   J e t   2 0 0 (4)
前駆体 1 2 比較例	6 5 %	6 %	2 6 %	3 %
前駆体 1 3 比較例	6 5 %	1 6 %	1 6 %	3 %
前駆体 1 4 本発明の実施例	7 5 %	1 6 %	6 %	3 %
前駆体 1 5 本発明の実施例	7 9 %	8 %	6 %	7 %
前駆体 1 6 本発明の実施例	8 3 %	8 %	6 %	3 %
前駆体 1 7 本発明の実施例	8 5 %	6 %	6 %	3 %

(1) 重量比 6 0 / 4 0 、アニオン系潤滑剤で安定化された、米国、ニューヨーク州、  
ホルツビルのブルークハーベンから市販されているブルークハーベン B I - 9 0 分析器に  
より測定した平均粒径 5 2 n m、

(2) I R - 1 のトリエチルアンモニウム塩、I R - 1 は以上で定義された通りである、

(3) ポリアクリル酸、ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・カンパニーからのア  
クアトリート AR - 7 H 、Mw = 5 0 0 0 0 0 g / モル

(4) カボットからの炭素水中分散液

## 【0084】

## 印刷版前駆体 1 2 - 1 7 の像形成および処理

版前駆体 1 2 - 1 7 を 2 6 0 m J / m<sup>2</sup> 、 1 5 0 r p m で操作されるクレオ・トレンド  
セッター 2 3 4 4 T ( 4 0 W ) ( カナダ、バーナビーのクレオから入手可能なプレート -  
セッター ) を用いて露出した。

## 【0085】

像形成後に、版を 1 m / 分の速度および 2 5 において操作されるアグファ V A A 8 8  
プロセッサー中で、アグファ P D 9 1 ( アグファからの商標 ) を現像剤溶液として用いて  
処理した。 P D 9 1 はメタ珪酸カリウム、ゲナポール C 2 0 0 ( 独国、フランクフルト・  
アム・メインのクラリアント G m b H から市販されている界面活性剤 ) およびリブライテリ  
ック A A 3 0 ( 英国、マンチェスターのリブライ・ケミカルズ・リミテッドから市販されて  
いる界面活性剤 ) を含んでなる緩衝溶液であり、そして p H = 1 3 を有する。

## 【0086】

現像後に、版を R C 7 9 5 ( アグファからの商標 ) を用いてゴム引きした。  
印刷結果。

## 【0087】

10

20

30

40

50

版をG T O 4 6印刷機(ハイデルベルゲル・ドルックマシンAGから入手可能である)上に設置し、そしてK+Eノバビット800スキネックスインキ(BASF・ドルックシステム・GmbHの商標)および湿し液としての10%イソプロパノール中3%FS101(アグファからの商標)を用いて印刷作業を開始した。

【0088】

着色の発生(Dmin)および版の非像領域上のトーニングを測定しそして表10にまとめる。

【0089】

【表10】

10

表10：着色(Dmin)およびトーニング結果

	Dmin	トーニング
版12(前駆体12) 比較例		基質に対する像付着は充分でない(処理後に劣化した像)
版13(前駆体13) 比較例		基質に対する像付着は充分でない(処理後に劣化した像)
版14(前駆体14) 本発明の実施例	0.02	なし
版15(前駆体15) 本発明の実施例	0.01	なし
版16(前駆体16) 本発明の実施例	0.02	なし
版17(前駆体17) 本発明の実施例	0.02	なし

20

【0090】

結果は、珪酸塩緩衝液を含有する現像剤で処理された52nmの平均粒径を有するラテックスを75%、79%、83%または85%の濃度で含んでなる版は着色なしおよびトーニングなしを有することを示す。65重量%のラテックス濃度を含んでなる版は良好な像品質を与えない。

実施例7

平版基質の製造。

【0091】

平版基質の製造は実施例4に従い行われた。

印刷版前駆体18-21の製造

40

コーティングを上記の平版基質上に適用することにより印刷版前駆体18-21を製造した。コーティングの組成は表11に定義されている。コーティングはコーティング水溶液から適用されそして0.84g/m<sup>2</sup>の乾燥コーティング重量が得られた。

【0092】

## 【表11】

表11：乾燥コーティングの組成（重量%）

	スチレン／アクリロニトリル共重合体（1）	IR-2（2）	結合剤（3）	Cab-O-Jet 250（4）
版18 (前駆体18) 比較例	65%	6%	26%	3%
版19 (前駆体19) 比較例	65%	16%	16%	3%
版20 (前駆体20) 本発明の実施例	75%	16%	6%	3%
版21 (前駆体21) 本発明の実施例	83%	8%	6%	3%

10

20

30

(1) 重量比 60/40、アニオン系潤滑剤で安定化された、米国、ニューヨーク州、  
ホルツビルのブルークハーベンから市販されているブルークハーベンBI-90分析器に  
より測定した52nmの粒径、

(2) IR-1のトリエチルアンモニウム塩、IR-1は以上で定義された通りである、

(3) ポリアクリル酸、ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・カンパニーからのア  
クアトリートAR-7H、Mw=500000g/mol

(4) カボットからのCab-O-Jet 250

## 【0093】

## 印刷版前駆体18-21の像形成および処理

版前駆体18-21を150rpmで操作されるクレオ・トレンドセッター2344T  
(40W)（カナダ、バーナビーのクレオから入手可能なプレート・セッター）を用いて  
露出した。

## 【0094】

像形成後に、版を1m/分の速度および25°において操作されるアグファVAA88  
プロセッサー内で、アグファPD91（アグファからの商標）を現像剤溶液として用いて  
処理した。PD91はメタ珪酸カリウム、ゲナポールC200（独国、フランクフルト・  
アム・メインのクラリアントGmbHから市販されている界面活性剤）およびリブロテリ  
ックA A 3 0（英国、マンチェスターのリブロ・ケミカルズ・リミテッドから市販されて  
いる界面活性剤）を含んでなる緩衝溶液であり、そしてpH=13を有する。

## 【0095】

現像後に、版をRC795（アグファからの商標）を用いてゴム引きした。

## 印刷結果。

## 【0096】

版をGTO46印刷機（ハイデルベルゲル・ドルックマシンAGから入手可能である

40

50

)上に設置し、そしてK+Eノバビット800スキネックスインキ(BASF・ドルックシステム・GmbHの商標)および湿し液としての10%イソプロパノール中3%FS101(アグファからの商標)を用いて印刷作業を開始した。

【0097】

着色の発生および版の非像領域上のトーニングを測定しそして表12にまとめる。

【0098】

【表12】

表12：着色(Dmin)およびトーニング結果

	感度 mJ/cm <sup>2</sup> (*)	Dmin	トーニング
版18(前駆体18) 比較例	基質に対する像付着は充分でない(処理後に劣化した像)		
版19(前駆体19) 比較例	基質に対する像付着は充分でない(処理後に劣化した像)		
版20(前駆体20) 本発明の実施例	225	0.02	なし
版21(前駆体21) 本発明の実施例	190	0.00	なし

10

20

【0099】

結果は、珪酸塩緩衝液を含有する現像剤で処理された52nmの平均粒径を有するラテックスを75%または83%の濃度で含んでなる版は着色なしおよびトーニングなしを有することを示す。65重量%のラテックス濃度を含んでなる版は良好な像品質を与えない。

---

フロントページの続き

(72)発明者 デイルク・コツケレンベルク  
ベルギー・ビー2640モルトセル・セプテストラート27・アグファ・ゲヴエルト内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開平10-186646(JP, A)  
特開2002-251005(JP, A)  
特開2004-155179(JP, A)  
特開2001-330946(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/42