

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3901565号
(P3901565)

(45) 発行日 **平成19年4月4日(2007.4.4)**

(24) 登録日 平成19年1月12日(2007.1.12)

(51) Int. Cl.

B 4 1 N 1/14 (2006.01)

F I

B 4 1 N 1/14

請求項の数 2 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-112095 (P2002-112095)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成14年4月15日(2002.4.15)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2003-305965 (P2003-305965A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成15年10月28日(2003.10.28)	(74) 代理人	100105647
審査請求日	平成17年2月1日(2005.2.1)		弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱性平版印刷版用原板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に、インキ受容層、少なくとも一つの面に突起構造を有する親水層をこの順に有し、該親水層がコロイド粒子を含み、該インキ受容層にコロイド粒子の凝集剤を含むことを特徴とする感熱性平版印刷版用原板。

【請求項2】

親水層の塗布溶媒に、インキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤を含むことを特徴とする請求項1に記載の感熱性平版印刷版用原板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コンピュータ・ツウ・プレート（CTP）システム用の現像不要の平版印刷版用原板に関する。より詳しくは、デジタル信号に基づいた赤外線走査露光による画像記録が可能であり、画像記録したものは従来のような液体による現像工程を経ることなしに、そのまま印刷機に装着して印刷することが可能な感熱性平版印刷版用原板に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、平版印刷版の作製は、中間材料であるリスフィルムを介して印刷版用原板に露光するシステムで行われてきた。しかし、近年の印刷分野におけるデジタル化の急速な進展とともに、印刷版作製工程は、コンピュータに入力し編集されたデジタルデータを印刷版用

原板に直接出力するCTPシステムに変わりつつある。さらに、一層の工程合理化を目指して、露光後、現像処理することなしに、そのまま印刷が行える現像不要の平版印刷版用原板が研究、開発されている。

【0003】

この現像不要の平版印刷版用原板用の技術として、半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーで露光し、光を熱に変換する光熱変換剤で発熱させ、露光部分を分解蒸発させるアブレーションを利用した技術が知られている。すなわち、親油性のインキ受容性表面又はインキ受容層を有する基板上に親水層を設け、親水層をアブレーション除去する技術である。

【0004】

WO94/18005号には、親油性レーザー光吸収層の上に架橋した親水層を設け、この親水層をアブレーションする印刷版が記載されている。この親水層は、ポリビニルアルコールをテトラエトキシ珪素の加水分解物で架橋し、二酸化チタン粒子を含有させたものからなり、親水層の膜強度向上を図ったものである。この技術により耐刷力は向上する。しかし、汚れにくさについては不十分で、さらなる改良が必要であった。

【0005】

WO98/40212号及びWO99/19143号には、基板上にインキ受容層、及びシリカなどのコロイドをアミノプロピルトリエトキシシランなどの架橋剤で架橋したものを主成分とする親水層を有し、現像なしで印刷機に装着できる平版印刷版用原板が記載されている。この親水層は、炭化水素基を極力少なくして印刷汚れに対する耐性を高め、架橋剤でコロイドを架橋することにより耐刷力の向上を図っている。しかしながら、この技術では耐刷力は数千枚と不十分であった。

【0006】

更に従来のアブレーションを利用した平版印刷版用原板では、アブレーションカスが飛散してレーザー露光装置や光源を汚染する問題があった。そのため、これらの装置にはアブレーションカスを捕捉する装置の付加が必要であったが、捕捉装置によっても汚染を十分に取り除くことは困難であった。

【0007】

これに対して特開2001-96936号には、インキ受容性表面を有するか又はインキ受容層が塗布された基板上に、加熱部が印刷時湿し水又はインキによって容易に除去される親水層、及び必要に応じて光熱変換剤を含有する水溶性オーバーコート層を有する感熱性平版印刷版用原板によって、良好な耐刷性及び汚れ難さが得られ、更にアブレーションカスの飛散抑制によりレーザー露光装置や光源の汚染が防止されることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記の技術によってもなお、印刷における汚れ難さや高耐刷への要求にはまだ不十分であった。本発明の課題は、この問題を解決することである。すなわち、本発明の目的は、露光後処理を行うことなく印刷することが可能であり、印刷における汚れ難さ及び耐刷性が改良された感熱性平版印刷版用原板を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題を解決する手段は、下記の通りである。

1. 支持体上に、インキ受容層、少なくとも一つの面に突起構造を有する親水層をこの順に有し、該親水層がコロイド粒子を含み、該インキ受容層にコロイド粒子の凝集剤を含むことを特徴とする感熱性平版印刷版用原板。

【0010】

2. 親水層の塗布溶媒に、インキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤を含むことを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷版用原板。

【0011】

10

20

30

40

50

3. 前記親水層の上に、(3)印刷機上で除去可能な親水性オーバーコート層を有することを特徴とする前記1記載の感熱性平版印刷版用原板。

【0012】

4. 親水層が、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選ばれる少なくとも一つの元素のコロイド粒子状酸化物又は水酸化物を含有する塗布液を、塗布、乾燥して形成される親水層であることを特徴とする前記1から前記3のいずれかに記載の感熱性平版印刷版用原板。

【0013】

5. インキ受容層が、親水層の塗布溶剤に可溶性凝集剤を含有すること特徴とする前記1から前記3のいずれかに記載の感熱性平版印刷版用原板。 10

【0014】

6. 前記凝集剤が、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、硫酸イオン及びリン酸イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンを生じる化合物であることを特徴とする前記1又は前記5に記載の感熱性平版印刷版用原板。

【0015】

7. 親水層が、平均直径0.3~5.0 μm の微粒子を含有する親水層であることを特徴とする前記1から前記6のいずれかに記載の感熱性平版印刷版用原板。 20

【0016】

8. 親水層が、インキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤を塗布液全溶剤の1~40%の割合で含有する塗布液を、塗布、乾燥して形成される親水層であることを特徴とする前記2から前記7のいずれかに記載の感熱性平版印刷版用原板。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、%は特に断りのない限り質量%を示す。

【0018】

本発明の感熱性平版印刷版用原板は、支持体上に、インキ受容層、少なくとも一つの面に突起構造を有する親水層をこの順に有し、該親水層がコロイド粒子を含み、該インキ受容層にコロイド粒子の凝集剤を含むことを特徴とする。すなわち、親水層の上面及び/又は下面に突起構造を有することを特徴とする。 30

【0019】

本発明の感熱性平版印刷版用原板の層構成としては、支持体上に、インキ受容層、親水層をこの順に有する層構成である。親水層上に、更に親水性オーバーコート層を有する層構成が好ましい。

【0020】

本発明の親水層表面の突起構造とは、支持体やインキ受容層の表面形状に依存せずに形成されるものであり、直径0.3~5.0 μm 、親水層上面から高さが0.2~2.0 μm の半球状、楕円球状、又は円柱状に突起したものである。より好ましくは直径0.5~4.0 μm 、高さが0.3~2.0 μm 、特に好ましくは直径1.0~4.0 μm 、高さが0.5~2.0 μm の突起である。親水層下面側への高さ(又はインキ受容層中への深さ)は、0.2~0.5 μm の突起である。 40

【0021】

上記のごとき突起が、耐刷性及び汚れ難さの改良をもたらすのは、親水層の下側への突起が、アンカー効果によるインキ受容層と親水層の接着性を向上させ、親水層上面への突起が、親水層の保水性を向上させることによると推測される。

【0022】

本発明の親水層は、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、硼素、 50

ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモン及び遷移金属から選択された少なくとも一つの元素のコロイド粒子状酸化物又は水酸化物を含有することが好ましい。

【0023】

これらの元素のコロイド粒子状酸化物又は水酸化物は、上記元素のハロゲン化物やアルコキシ化合物の加水分解、あるいは、水酸化物の縮合など種々の公知の方法によってコロイド分散液の分散相、すなわち、コロイド粒子として作られる。親水層を設けるための親水層塗布液に添加する場合は、コロイド分散液の状態に添加できる。

【0024】

これらの元素の酸化物又は水酸化物のうち、特に好ましいものは、アルミニウム、ケイ素、チタン及びジルコニウムから選択された少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物である。

10

【0025】

これらの元素の酸化物又は水酸化物のコロイド粒子は、コロイドの粒径として、シリカの場合5～100nmの球形のものが好適である。10～50nmの球状粒子が、50～400nmの長さになったパールネックレス状のコロイド粒子も用いることができる。アルミニウムの酸化物又は水酸化物のコロイド粒子のように100nm×10nmのような羽毛状のものも有効である。これらのコロイド分散液は、日産化学工業(株)などの市販品を購入することもできる。

【0026】

これらのコロイド粒子の分散媒としては、水のほかに、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトンなどの有機溶媒も有用である。

20

【0027】

本発明の特徴である親水層表面の突起構造は、予め親水層の塗布液に粗大粒子、すなわち直径が0.3～5μmの粒子状親水性物質を添加しておくことによって形成可能である。粒子状親水性物質としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、硼素、ゲルマニウム、スズ、ジルコニウム、鉄、バナジウム、アンチモンおよび遷移金属から選択される少なくとも一つの元素の酸化物又は水酸化物粒子が挙げられる。この方法は、形状、大きさなど突起構造の設計に対する自由度が高い。

【0028】

親水層表面に突起構造を形成する別の方法としては、親水層成分として前記コロイド粒子状酸化物又は水酸化物を用いる場合は、親水層塗布液への凝集剤添加が挙げられる。凝集剤を添加すると、コロイド粒子の凝集体が形成され、この凝集体が突起構造を形成する要素となる。

30

【0029】

凝集剤としては、イオン性の化合物が好適に用いられる。かかる化合物として、例えば、カルシウム、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、リチウム等の金属のイオン、アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオン等のカチオン、及びフッ化物イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン等のアニオンから選ばれる少なくとも1種のイオンを生じる化合物が挙げられる。

40

【0030】

上記凝集剤の具体例としては、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、水酸化カルシウム、硝酸カルシウム、クエン酸カルシウム、ギ酸カルシウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、フィチン酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酒石酸アルミニウム、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、クエン酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、酢酸カリウム、アジピン酸カリウム、炭酸カリウム、塩化カリウム、クエン酸カリウム、二リン酸カリウム、メタリン酸カリウム、二硫酸カリウム、酢酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、二硫酸ナトリ

50

ウム、硫酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸一ナトリウム、炭酸カリウムナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、リチウム、クエン酸リチウム、ギ酸リチウム、メタケイ酸リチウム、リン酸リチウム、硫酸リチウム、四ホウ酸リチウム、酢酸アンモニウム、ホウ酸アンモニウム、臭化アンモニウム、炭酸アンモニウム、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウムコバルト、炭酸水素アンモニウム、クエン酸アンモニウム鉄、硫酸アンモニウム鉄、リン酸第一アンモニウム、リン酸第二アンモニウム、コハク酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムヨージド、ジメチルエチルベンジルアンモニウムクロリド、テトラ - n - ヘキシルアンモニウムヨージド、テトラ - n - デシルアンモニウムプロミド等の無機塩や有機塩が挙げられる。

【0031】

上記の中でも、アンモニウム塩、特に第4級アンモニウム塩が好ましい。これは、カチオンであるアンモニウム塩が、表面がマイナス電荷で覆われている金属元素の酸化物又は水酸化物コロイドの凝集剤として、特に優れているためと考えられる。

【0032】

塗布液の保存安定性を考慮すると、凝集剤は塗布直前に添加することが望ましい。別の手法として、塗布後乾燥するまでの間に親水層の下層から凝集剤を溶出させることもできる。この方法は、塗布液の保存安定性の問題もなく突起構造を形成できるため、有用である。親水層塗布液中に予め添加したり、塗布時に溶出させる凝集剤量は、親水層固形分中の0.1~20%が好ましく、より好ましくは0.1~10%、特に好ましくは、0.1~5%である。この範囲内で、親水層の膜強度劣化を起こさずに、良好な突起構造の形成ができる。

【0033】

上記の突起構造は、特開2001-180141号に記載の、インキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤を親水層塗布溶液に添加する技術の併用によって、より好ましい突起構造にすることができる。すなわち、上記有機溶剤によってインキ受容層が軟化、膨潤又は溶解され、インキ受容層に深く潜り込んだ形の突起構造が形成されやすくなる。

【0034】

なお、溶剤添加のみによっても、インキ受容層と親水層が界面で相互に溶け合い、界面が相互に入り込んだ凹凸構造ができて耐刷性を向上できるが、その場合の突起の高さは0.2 μ m未満である。一方、粗大粒子やコロイド凝集体を用いる本発明の場合は、親水層の下側（インキ受容層側）への突起は0.2~0.5 μ mであり、有機溶剤使用のみによる場合を遙かに上回る大きなアンカー効果が得られる。

【0035】

上記のインキ受容層の有機高分子を溶解する溶剤の添加を併用して良好な突起構造を形成するには、乾燥時間をインキ受容層の溶解速度とのバランスを考えて設定するのが好ましい。余りに速い乾燥時間の設定は、インキ受容層の溶解が不十分となり、溶剤添加の効果が得にくくなる。

【0036】

インキ受容層の有機高分子を溶解し、親水層に添加するのに好適な有機溶剤は、インキ受容層に用いる個々の有機高分子によって異なるので特定しがたいが、一般的には、アルコール類（エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート、ガンマーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等）、アミド類（ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等）等の中から選ばれた溶剤である。

【0037】

上記有機溶剤の含有量は、好ましくは親水層塗布液全溶剤の1～40%、より好ましくは1～20%である。

【0038】

本発明の親水層には、上記の物質の他に、親水性樹脂を用いることができる。親水性樹脂を用いることにより親水層の皮膜性を強化し、耐刷性を向上できる。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アミノ基、アミノエチル基、アミノプロピル基、カルボキシメチル基などの親水基を有するものが好ましい。

【0039】

具体的な親水性樹脂として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース及びそれらのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマー、ポリアクリル酸及びそれらの塩、ポリメタクリル酸及びそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシエチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ヒドロキシブチルアクリレートのホモポリマー及びコポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ならびに加水分解度が少なくとも60%、好ましくは少なくとも80%の加水分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、メタクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー、N-メチロールアクリルアミドのホモポリマー及びコポリマー等を挙げることができる。

【0040】

これらの親水性樹脂の添加割合は、親水層固形分の40%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。

【0041】

また、本発明の親水層には、芳香族水酸基を有する樹脂を用いることもできる。芳香族水酸基を有する樹脂を用いた場合は、親水層の皮膜性の向上と同時に、刷り出しの着肉性を改良することができる。芳香族水酸基を有する樹脂としては、メタノールに25で5%以上溶解するものが好ましく、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ケトンピロガロール樹脂等のアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

【0042】

好ましいノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、及び3,5-キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも1種の水酸基含有芳香族化合物を、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒドの中から選ばれる少なくとも1種と酸性触媒下で付加縮合したノボラック樹脂が挙げられる。ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。

【0043】

その中でも、m-クレゾール：p-クレゾール：2,5-キシレノール：3,5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合物、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～60の混合物とアルデヒドとの付加縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。アルデヒドの中でも、特にホルムアルデヒドが好ましい。ノボラック樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1,000～15,000、さらに好ましくは1,500～10,000のものが用いられる。

【0044】

好ましいレゾール樹脂としては、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-ク

10

20

30

40

50

レゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビスフェノール-A、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の水酸基含有芳香族炭化水素類やその他の2個以上の水酸基を有する多核芳香族炭化水素類の少なくとも1種を、アルカリ性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド、及びアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトンから選ばれた少なくとも1種のアルデヒド又はケトンと付加縮合させたものが挙げられる。

【0045】

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。レゾール樹脂の重量平均分子量は、好ましくは500~10,000、特に好ましくは1,000~5,000である。

【0046】

好ましいポリビニルフェノール樹脂としては、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-(o-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(m-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独又は2種以上の共重合体が挙げられる。ヒドロキシスチレン類は、芳香環に塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲンあるいは炭素数1~4個のアルキル基等の置換基を有していてもよく、従って、ポリビニルフェノール類としては、芳香環にハロゲン又は炭素数1~4個のアルキル基を有していても良いポリビニルフェノールが挙げられる。

【0047】

このほかに、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-(o-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(m-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピレンなどのヒドロキシスチレン類に、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸アルキルエステルやアクリル酸アルキルエステルを共重合したのもも有用である。

【0048】

ポリビニルフェノール樹脂は、通常、置換基を有していてもよいヒドロキシスチレンを、単独で又は2種以上を、ラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤の存在下で重合することにより得られる。かかるポリビニルフェノール樹脂は、一部水素添加を行なったものでもよい。また、t-ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などで、ポリビニルフェノール樹脂の一部の水酸基を保護した樹脂でもよい。ポリビニルフェノール樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは1,500~50,000である。

【0049】

ケトンピロガロール樹脂としては、アセトンピロガロール樹脂が特に有用である。

【0050】

これらの芳香族水酸基を有する樹脂の添加割合は、好ましくは親水層固形分の20%以下、より好ましくは12%以下である。

【0051】

本発明の親水層には、コロイド状酸化物又は水酸化物の架橋を促進する架橋剤を添加しても良い。そのような架橋剤としては、テトラアルコキシシランの初期加水分解縮合物、トリアルコキシシリルプロピル-N,N,N-トリアルキルアンモニウムハライド、又は、アミノプロピルトリアルコキシシランが好ましい。その添加割合は、親水層固形分の5%以下が好ましい。

【0052】

本発明の親水層には、印刷時の耐刷力を増加させる目的で、上記の親水性樹脂あるいは芳香族水酸基を有する樹脂の架橋剤を添加してもよい。この様な架橋剤としては、ホルムア

10

20

30

40

50

ルデヒド、グリオキサール、ポリイソシアネート、テトラアルコキシシランの初期加水分解・縮合物、ジメチロール尿素及びヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。

【0053】

また、本発明の親水層には、親水層の全固形分の約0.1～5%の割合で着色剤を含有させることができる。着色剤としては、例えば、プリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニルイエロー、チモールスルホフタレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、パラメチルレッド、コンゴフレッド、ベンゾプルプリン4B、 β -ナフチルレッド、ナイルブルー2B、ナイルブルーA、メチルバイオレット、マラカイドグリーン、パラフクシン、ピクトリアピュアブルーBOH [保土ケ谷化学(株)製]、ベーシックバイオレット [Basic Violet保土ケ谷化学(株)製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、スルホローダミンB、オーラミン、等が挙げられる。

10

【0054】

さらに、本発明の親水層には、塗布の面状を良化させるため、良く知られたフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリオキシエチレン系界面活性剤などを添加しても良い。

【0055】

本発明の親水層は、上記各成分を溶剤に溶解又は分散した溶液を調製し、塗布により設けられる。親水層塗布液の主溶剤としては、水、及び、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低沸点アルコールが単独又は混合物として用いられる。

20

【0056】

本発明の親水層の乾燥塗布量は、好ましくは0.2～0.8g/m²、より好ましくは0.3～0.5g/m²である。この範囲内で、機上現像性の低下や感度低下を起こすことなく、親水層の良好な耐刷性が得られる。

【0057】

本発明に用いられるインキ受容層は、有機高分子を含有する。有機高分子としては、溶媒に可溶で、親油性の被膜を形成できるものである。さらには、上層である親水層の塗布溶媒に不溶であることが望ましいが、場合によっては一部上層の塗布溶媒に膨潤するものが、親水層との接着性に優れ、望ましい場合がある。その他、親水層の塗布溶媒に可溶性有機高分子を用いる場合には、架橋剤を添加する等の工夫をして、インキ受容層を硬化させておくことが望ましい。

30

【0058】

有用な有機高分子としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミド、ポリシロキサン、ポリカーボネート、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール化合物とアセトンとの縮合樹脂、ポリビニルアセテート、アクリル樹脂及びその共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルハロゲン化フェノール、メタクリル樹脂及びその共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、ポリビニルフォルマール、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、セルロースエステル樹脂、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデン等を挙げることができる。

40

【0059】

これらの中で、より好ましい化合物として、側鎖にヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホンアミド基やトリアルコキシシリル基を有する樹脂が、基板や上層の親水層との接着性に優れ、場合によって架橋剤で容易に硬化するので望ましい。

【0060】

その他、アクリロニトリル共重合体、ポリウレタン、側鎖にスルホンアミド基を有する共重合体や側鎖にヒドロキシル基を有する共重合体をジアゾ樹脂によって光硬化させたものが好ましい。

【0061】

本発明のインキ受容層に好適なエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA/エポ

50

クロロヒドリン重付加物、ビスフェノールF / エピクロロヒドリン重付加物、ハロゲン化ビスフェノールA / エピクロロヒドリン重付加物、ビフェニル型ビスフェノール / エピクロロヒドリン重付加物、ノボラック樹脂 / エピクロロヒドリン重付加物などを挙げることができる。具体的には、ジャパンエポキシレジン製のエピコート1001 (軟化点68、Mn約900)、エピコート1007 (軟化点128、Mn約2900)、エピコート1009 (軟化点144、Mn約3750)、エピコート1010 (軟化点169、Mn約5500)、エピコート1100L (軟化点149)、エピコートYX31575 (軟化点130)などを挙げることができる。

【0062】

ノボラック樹脂及びレゾール樹脂としては、フェノール、クレゾール (m - クレゾール、p - クレゾール、m / p 混合クレゾール)、フェノール / クレゾール (m - クレゾール、p - クレゾール、m / p 混合クレゾール)、フェノール変性キシレン、t - ブチルフェノール、オクチルフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、カテコール、クロロフェノール (m - Cl、p - Cl)、プロモフェノール (m - Br、p - Br)、サリチル酸、フロログルシノールなどと、アルデヒド、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどとの付加縮合物を挙げることができる。

【0063】

その他の好適な高分子化合物として以下(1) ~ (12)に示すモノマーをその構成単位とする通常1 ~ 20万の平均分子量を持つ共重合体を挙げることができる。

【0064】

(1) 芳香族ヒドロキシ基を有するアクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類及びヒドロキシスチレン類、例えばN - (4 - ヒドロキシフェニル)アクリルアミド又はN - (4 - ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o -、m - 及びp - ヒドロキシスチレン、o -、m - 及びp - ヒドロキシフェニルアクリレート又はメタクリレート、

【0065】

(2) 脂肪族ヒドロキシ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、例えば、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、

【0066】

(3) 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、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸 - 2 - クロロエチル、アクリル酸4 - ヒドロキシブチル、グリシジルアクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル、

【0067】

(4) 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、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 - 2 - クロロエチル、メタクリル酸4 - ヒドロキシブチル、グリシジルメタクリレート、N, N - ジメチルアミノエチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル、

【0068】

(5) 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 - メチロールメタクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、N - ヘキシルアクリルアミド、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 - シクロヘキシルメタクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - フェニルメタクリルアミド、N - ベンジルアクリルアミド、N - ベンジルメタクリルアミド、N - ニトロフェニルアクリルアミド、N - ニトロフェニルメタクリルアミド、N - エチル - N - フェニルアクリルアミド及びN - エチル - N - フェニルメタクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド、

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

(6) 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などのビニルエーテル、

【 0 0 7 0 】

(7) 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、安息香酸ビニルなどのビニルエステル、

【 0 0 7 1 】

(8) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン類、

【 0 0 7 2 】

(9) 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などのビニルケトン、

【 0 0 7 3 】

(1 0) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどのオレフィン、

【 0 0 7 4 】

(1 1) N - ビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾール、4 - ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど、

【 0 0 7 5 】

(1 2) N - (o - アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N - (m - アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N - (p - アミノスルホニルフェニル) アクリルアミド、N - [1 - (3 - アミノスルホニル) ナフチル] アクリルアミド、N - (2 - アミノスルホニルエチル) アクリルアミドなどのアクリルアミド類、N - (o - アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N - (m - アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N - (p - アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミド、N - [1 - (3 - アミノスルホニル) ナフチル] メタクリルアミド、N - (2 - アミノスルホニルエチル) メタクリルアミドなどのスルホンアミド基含有アクリルアミド又はメタクリルアミド類、また、o - アミノスルホニルフェニルアクリレート、m - アミノスルホニルフェニルアクリレート、p - アミノスルホニルフェニルアクリレート、1 - (3 - アミノスルホニルフェニルナフチル) アクリレート、o - アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m - アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p - アミノスルホニルフェニルメタクリレート、1 - (3 - アミノスルホニルフェニルナフチル) メタクリレートなどのスルホンアミド基含有アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル類。

【 0 0 7 6 】

これらの有機高分子を適当な溶媒に溶解させて、基板上に塗布乾燥させインキ受容層を基板上に設けることができる。有機高分子のみを溶媒に溶解させて用いることもできるが、架橋剤、接着助剤、着色剤、塗布面状改良剤、可塑剤を必要に応じて添加することができる。その他、露光後のプリントアウト画像を形成させるための加熱発色系あるいは消色系添加剤が添加されてもよい。

【 0 0 7 7 】

有機高分子を架橋させる架橋剤としては、例えば、ジアゾ樹脂、芳香族アジド化合物、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、テトラアルコキシ珪素の初期加水分解縮合物、グリオキザール、アルデヒド化合物やメチロール化合物を挙げることができる。

【 0 0 7 8 】

接着助剤としては、上記ジアゾ樹脂が基板及び親水層との接着に優れるが、この他にシランカップリング剤、イソシアネート化合物、チタン系カップリング剤も有用である。

【 0 0 7 9 】

着色剤としては、通常の染料や顔料が用いられる。具体例としては、前記の親水層に添加できる着色剤と同じものを挙げることができる。添加量は、インキ受容層の全固形分に対

10

20

30

40

50

し、通常約0.02~10%、より好ましくは約0.1~5%である。

【0080】

塗布面状改良剤としては、よく知られた化合物であるフッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤も用いることができる。具体的にはパーフルオロアルキル基やジメチルシロキサン基を有する界面活性剤が塗布面上を整えることで有用である。

【0081】

塗膜の柔軟性等を付与するための可塑剤としては、例えば、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、フクアル酸ジヘキシル、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

10

【0082】

さらに、本発明のインキ受容層に添加できる発色又は消色系焼き出し用の添加剤としては、例えば、ジアゾ化合物やジフェニルヨードニウム塩のような熱酸発生剤とロイコ染料（ロイコマラカイトグリーン、ロイコクリスタルバイオレット、クリスタルバイオレットのラクトン体等）やPH変色染料（例えば、エチルバイオレット、ピクトリアピュアブルーBOH等の染料）が組み合わせて用いられる。その他、EP897134号明細書に記載されているような、酸発色染料と酸性バインダーの組み合わせも有効である。この場合、加熱によって染料を形成している会合状態の結合が切れ、ラクトン体が形成して有色から無色に変化する。これらの添加剤の添加割合は、好ましくはインキ受容層固形分に対し1

20

【0083】

上記インキ受容層を塗布する溶媒としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート、ガンマーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル等）、ア

30

【0084】

本発明のインキ受容層の乾燥塗布量は、好ましくは0.2~2.0g/m²で、好ましくは0.2~1.0g/m²、特に好ましくは0.5g/m²未満である。支持体表面が粗面化されている場合、親水層下面の突起は、粗面の谷部分、すなわちインキ受容層塗布膜が厚い部分に形成されるため、上記範囲内の低塗布量域でも、良好な突起が得られる。

40

【0085】

本発明の感熱性平版印刷版用原板は、アブレーションによるカス発生の防止、及び保存や取り扱い時の親油性物質による親水層汚染や傷付きや、素手で取り扱ったときの指紋跡付着防止のため、親水層上に親水性オーバーコート層を設けることが好ましい。

【0086】

上記の親水性オーバーコート層は印刷機上で除去可能なものであり、水溶性樹脂、又は水溶性樹脂を部分的に架橋した水膨潤性樹脂から選ばれた樹脂を含有する。

【0087】

かかる水溶性樹脂は、水溶性の天然高分子及び合成高分子から選ばれ、架橋剤とともに用い、塗布乾燥された皮膜がフィルム形成能を有するものである。

50

【 0 0 8 8 】

好適な水溶性樹脂の具体例としては、天然高分子では、アラビアガム、水溶性大豆多糖類、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）、その変性体、ホワイトデキストリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等、合成高分子では、ポリビニルアルコール（ポリ酢酸ビニルの加水分解率65%以上のもの）、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ビニルアルコール/アクリル酸共重合体及びそのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。しかし、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

10

【 0 0 8 9 】

水溶性樹脂の少なくとも1種以上を部分架橋し、親水層上にオーバーコート層を形成する場合、架橋は、水溶性樹脂の有する反応性官能基を用いて架橋反応することにより行われる。架橋反応は、共有結合性の架橋であっても、イオン結合性の架橋であってもよい。

【 0 0 9 0 】

架橋により、オーバーコート層表面の粘着性が低下して取り扱い性がよくなるが、架橋が進み過ぎるとオーバーコート層が親油性に変化して、印刷機上におけるオーバーコート層の除去が困難になるので、適度な部分架橋が好ましい。

20

【 0 0 9 1 】

好ましい部分架橋の程度は、25 の水中に印刷版用原板を浸したときに、30秒～10分間では親水性オーバーコート層が溶出せず残存しているが、10分以上では溶出が認められる程度である。

【 0 0 9 2 】

架橋反応に用いられる化合物としては、架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリアルコキシシリル化合物、多価金属塩化合物、ポリアミン化合物、アルデヒド化合物、ヒドラジンなどが挙げられ、該架橋反応は公知の触媒を添加し、反応を促進することもできる。

30

【 0 0 9 3 】

ポリエポキシ化合物の具体例としては、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール類もしくはそれらの水素添加物とエピハロヒドリンとのポリ縮合物、などが挙げられる。

【 0 0 9 4 】

ポリアミンの具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミンなどが挙げられる。

40

【 0 0 9 5 】

ポリイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネート、液状ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタリン-1,5-ジイソシアネート、シクロヘキサフェニレンジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-2,4-ジイソシアネート、などの芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、またポリプロピレングリ

50

コールノトリレンジイソシアネート付加反応物などが挙げられる。

【0096】

シラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 α -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 α -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、など。

10

【0097】

チタネート化合物としては、テトラエチルオルトシリケート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリアクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピル(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、イソプロピルトリンステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリジシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、など。

20

【0098】

アルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、など。

【0099】

多価金属塩化合物としては、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、コバルト、マンガン、ニッケル等の金属の水溶性塩が挙げられる。

30

【0100】

これらの架橋剤は単独又は2種以上を混合して使用することが可能である。これらの架橋剤のうち特に好ましい架橋剤は、水溶性の架橋剤であるが、非水溶性のものは分散剤によって水に分散して使用することができる。

【0101】

特に好ましい水溶性樹脂と架橋剤の組み合わせとしては、カルボン酸含有水溶性樹脂/多価金属化合物、カルボン酸含有水溶性樹脂/水溶性エポキシ樹脂、水酸基含有樹脂/ジアアルデヒド類を挙げられる。

40

【0102】

架橋剤の好適な添加量は、水溶性樹脂の0.5~10%である。この範囲内で印刷機上でのオーバーコート層の除去性を損なうことなく、良好な耐水性が得られる。

【0103】

その他、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には主に非イオン系界面活性剤を添加することができる。この様な非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルピタントリステアレート、ソルピタンモノパルミテート、ソルピタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル等を挙げることができる。

【0104】

50

上記非イオン界面活性剤のオーバーコート層の全固形物中に占める割合は、0.05～5%が好ましい。

【0105】

本発明のオーバーコート層は、平版印刷版用原板の積み重ね保存時の原板間のくっつき防止のため、特開2001-341448号記載のフッ素原子及び/又はケイ素原子を含有化合物、例えば、水溶性又は水分散性のフッ素系界面活性剤や水溶性又は水分散性のシリコンオイルを含有することができる。

【0106】

本発明のオーバーコート層の乾燥塗布量は、0.1～4.0 g/m²が好ましく、0.1～1.0 g/m²が更に好ましく、0.10～0.25 g/m²が特に好ましい。この範囲内

10

【0107】

本発明のインキ受容層、親水層及びオーバーコート層の少なくとも一つの層には、感度を高めるため、光を熱に変換させる機能の光熱変換剤が含有されることが好ましい。光熱変換剤としては、赤外線、中でも近赤外線(波長700～2000 nm)を吸収する物質であればよく、種々の公知の顔料、染料又は色素、及び金属微粒子を用いることができる。

【0108】

例えば、特開2001-301350号、日本印刷学会誌、38巻35～40頁(2001)「新イメージング材料、2. 近赤外線吸収色素」等に記載の顔料、染料又は色素、及び金属微粒子が好適に用いられる。顔料及び金属微粒子は、必要に応じて、公知の表面処理を施したものを

20

【0109】

染料又は色素として、より具体的には、米国特許4756993号、同4973572号、特開平10-268512号、同11-235883号、特公平5-13514号、同5-19702号、特開2001-347765号等に記載のシアニン色素、ポリメチン色素、アゾメチン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム及びチオピリリウム塩系染料、ジチオール金属錯体、フタロシアニン色素等が挙げられる。特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、フタロシアニン色素が挙げられる。

【0110】

顔料としては、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。中でもカーボンブラックが特に好ましい。

30

【0111】

金属微粒子としてはAg、Au、Cu、Sb、Ge及びPbの微粒子が好ましく、Ag、Au及びCuの微粒子がより好ましい。

【0112】

光熱変換剤の添加割合は、親水層では、親水層固形分の1～50%が好ましく、オーバーコート層では、オーバーコート層固形分2～50%が好ましく、インキ受容層では、インキ受容層固形分の20%以下が好ましい。これらの範囲で、各層の膜強度を損なうことなく、良好な感度が得られる。

40

【0113】

本発明に用いられる支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板が挙げられる。その厚さは0.05～0.6 mm好ましく、より好ましくは0.1～0.4 mm、特に好ましくは0.15～0.3 mmである。また、厚みが80 μm～200 μmの耐水性処理を施した紙、

50

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、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）あるいは金属箔をラミネートした紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。中でも、アルミニウム板及びポリエステルフィルムが好ましい。

【0114】

これらの支持体は、塗布される上層との接着力を高めるため、公知の表面加工を行うことができる。プラスチックフィルムの場合は、表面加工の例としては、コロナ放電処理、プラズマ処理やブラスト処理などの表面処理、アクリル系、ウレタン系、セルロース系、エポキシ系などの接着剤の支持体上への塗布等を挙げることができる。

10

【0115】

アルミニウム支持体の場合、その原料のアルミニウム板は、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。すなわち、原料アルミニウム板は、純アルミニウム板あるいは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る。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10%以下である。また、DC 鋳造法を用いたアルミニウム鋳塊からのアルミニウム板でも、連続鋳造法による鋳塊からのアルミニウム板であっても良い。

【0116】

アルミニウム支持体では、公知公用の表面処理技術、例えば、粗面化処理、陽極酸化処理、陽極酸化ポアの拡大処理、ポアの封孔処理、表面親水化処理等の処理が挙げられる。

20

【0117】

アルミニウム板表面の粗面化処理は、種々の方法で行うことができる。例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法、化学的に表面を選択溶解させる方法、あるいはこれらの方法のうち2種以上の組み合わせによって行うことができる。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、パフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているようなゑん酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適している。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸などの酸を含む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号に開示されているように混合酸を用いた電解粗面化方法も利用することができる。

30

【0118】

粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じて水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどの水溶液によるアルカリエッチング処理をされ、さらに中和処理された後、陽極酸化処理を施される。

【0119】

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、碲酸、クロム酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、あるいは、それらの混酸が用いられる。こ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。

40

【0120】

陽極酸化処理の処理条件は、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%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10秒~50分の範囲であれば適当である。これらの陽極酸化処理の中でも、特に、英国特許1,412,768号公報に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許3,511,661号公報に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

【0121】

本発明のアルミニウム基板の酸化皮膜量は、3.0 g/m²以上、5.0 g/m²未満である。より好ましくは3.2~4.5 g/m²、最も好ましくは3.5~4.0 g/m²であ

50

る。この範囲内で良好な断熱効果が得られる。酸化皮膜量が 3.0 g/m^2 未満では断熱効果が不十分であり、一方、 5.0 g/m^2 以上でも断熱効果が不十分となる。 5.0 g/m^2 以上で断熱効果が不十分となるのは、酸化皮膜量が大となるのに伴い酸化皮膜ポアの開口部での口径が拡大して、インキ受容層がポア中に入り込み、ポア中の空気による断熱を妨げ、支持体への熱の拡散を促進するためではないかと推定される。

【0122】

本発明で用いられる基板としては、上記のような表面処理をされた陽極酸化皮膜を有する基板そのままでも良いが、上層との接着性、断熱性などの一層の改良のため、必要に応じて、特開2001-253181号に記載されている陽極酸化皮膜のマイクロポアの封孔処理、特開2001-322365号に記載されている親水性化合物を含有する水溶液に浸漬する表面親水化処理などを選択して行うことができる。

10

【0123】

上記親水化処理のための好適な親水性化合物として、ポリビニルホスホン酸、スルホン酸基をもつ化合物、糖類化合物、クエン酸、アルカリ金属珪酸塩、フッ化ジルコニウムカリウム、リン酸塩/無機フッ素化合物などが挙げられる。

【0124】

上記のようにして得られたアルミニウム基板の表面粗さは、中心線平均粗さ R_a が $0.45 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.48 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.52 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。 R_a 値の上限は、その上に塗布するインキ受容層の塗布厚とも関係するので一概に決めたいが、一般的には約 $0.7 \mu\text{m}$ までが好ましい。

20

【0125】

本発明の感熱性平版印刷版用原板は、印刷に先立って、熱により画像（潜像）形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像様記録、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長 $700 \sim 1200 \text{ nm}$ の赤外線を放射する半導体レーザ、YAGレーザ等の固体高出力赤外線レーザによる露光が好適である。

【0126】

潜像形成された本発明の印刷版用原板は、それ以上の処理なしに印刷機に装着することができる。インキと湿し水を用いて印刷を開始すると、オーバーコート層は湿し水によって除去されると同時に露光部の親水層も除去され、その下のインキ受容層にインキが着肉し印刷が開始される。

30

【0127】

また、本発明の平版印刷版用原板は、印刷機の版胴上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、続いて機上現像し、印刷するシステムにも用いられる。

【0128】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0129】

実施例1～5及び比較例1～2

40

[アルミニウム基板の作製]

アルミニウム 99.5% に、銅 0.01% 、チタン 0.03% 、鉄 0.3% 、ケイ素 0.1% を含有するJISA1050アルミニウム材の厚み 0.30 mm 圧延板を、 400 mesh のパミストン（共立窯業製）の 20% 水性懸濁液と回転ナイロンブラシ（6,10-ナイロン）とを用いてその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。これを 15% 水酸化ナトリウム水溶液（アルミニウム 4.5% 含有）に浸漬してアルミニウムの溶解量が 8 g/m^2 になるようにエッチングした後、流水で水洗した。更に、 1% 硝酸水溶液で中和し、次に 0.7% 硝酸水溶液（アルミニウム 0.5% 含有）中で、陽極時電圧 10.5 V 、陰極時電圧 9.3 V の矩形波交番波形電圧（電流比 $r = 0.90$ 、特公昭58-5796号公報実施例に記載されている電流波形）を用いて 240 C/dm^2 の陽極時電気量

50

で電解粗面化処理を行った。水洗後、35 の10%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬してアルミニウム溶解量が 0.9 g/m^2 になるようにエッチングした後、水洗した。次に、50、30%の硫酸水溶液中に浸漬し、デスマットした後、水洗した。

【0130】

更に、53の硫酸9%水溶液（アルミニウム0.6%含有）中で直流電流を用いて多孔性陽極酸化皮膜形成処理を行った。すなわち、電解時間を33秒とし、電流密度の調節により、陽極酸化皮膜量 3.7 g/m^2 とした。次いで水洗、乾燥し、アルミニウム基板を得た。得られた基板の中心線平均粗さRaは $0.53 \mu\text{m}$ であった。

【0131】

〔感熱性平版印刷版用原板の作製〕

表1に記載のインキ受容層塗布液を、上記のアルミニウム基板に塗布液量が $12 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ になるようパーコーターで塗布した。その後、100、1分間加熱乾燥し、乾燥塗布量 0.42 g/m^2 のインキ受容層を得た。なお、実施例3~5は参考例3~5と読み替えるものとする。

【0132】

【表1】

表1：インキ受容層塗布液処方（単位：g）

	実施例 1、2	実施例 3~5	比較例 1、2
エピコート1009（エポキシ樹脂、 ジャパンエポキシレジン（株）製）	1.39	1.60	1.60
エピコート1001（エポキシ樹脂、 ジャパンエポキシレジン（株）製）	0.34	0.20	0.20
凝集剤 テトラ- <i>n</i> -ヘキシルアンモ ニウムヨージド	0.05	0	0
メチルエチルケトン	13.5	13.5	13.5
プロピレングリコールモノメチル エーテル	27.0	27.0	27.0

【0133】

次に、上記の各インキ受容層上に、表2に示した組成の親水層塗布液を塗布液量が $12 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ になるようパーコーターで塗布した。その後、100、1分間加熱乾燥し、乾燥塗布量 0.40 g/m^2 の親水層を得た。

【0134】

【表2】

10

20

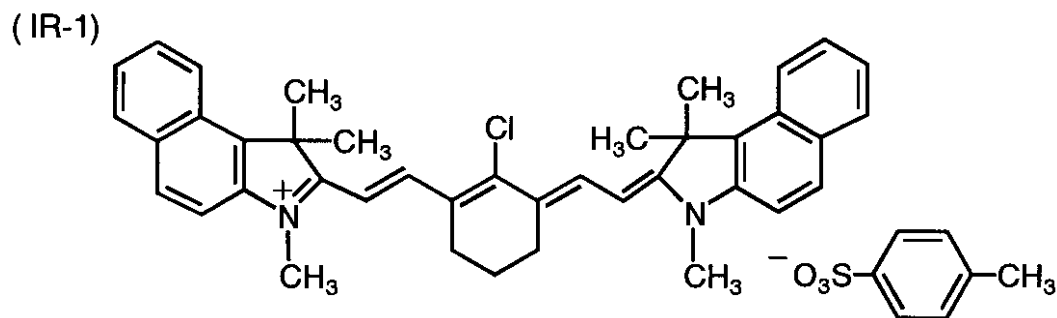
30

表2：親水層塗布液処方（単位：g）

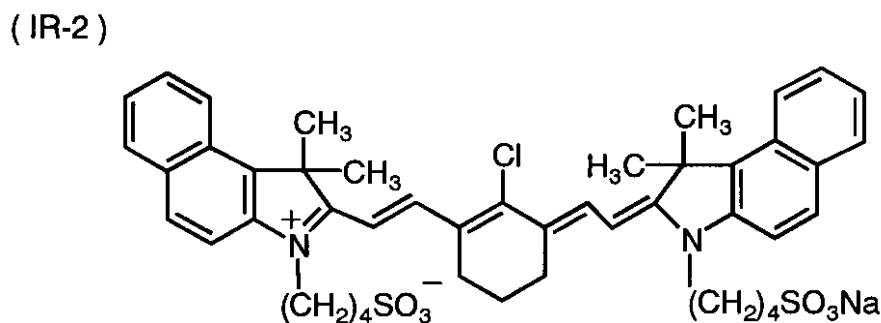
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
メタノールシリカゾル	3.0	3.0	3.0	2.67	2.67	3.0	3.0
ポリアクリル酸(重量平均分子量25万)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
光熱変換剤（下記IR-1）	0	0.08	0	0	0	0	0
凝集剤（テトラメチルアンモニウムヨード）	0	0	0.01	0	0	0	0
シリカ微粒子（粒径0.5~1.0 μ m）	0	0	0	0.1	0	0	0
シリカ微粒子（粒径1.0~2.0 μ m）	0	0	0	0	0.1	0	0
乳酸メチル	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
メタノール	19.4	19.4	19.4	19.6	19.6	19.4	20.4

【0135】

【化1】



10



20

【0136】

このようにして得られた各親水層上に、下記組成のオーバーコート層塗布液を塗布液量が $12 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ になるようパーコーターで塗布後、100、1.5分間加熱乾燥し、乾燥塗布量 $0.15 \text{ g} / \text{m}^2$ のオーバーコート層を設け、感熱性平版印刷版用原板を作製した。

【0137】

(オーバーコート層塗布液組成)

アラビアガム28%水溶液	1.50 g	30
光熱変換剤(上記IR-2)	0.177 g	
エマレックス#710(10%水溶液、界面活性剤、日本エマルジョン(株)製)	0.316 g	
酢酸マグネシウム10%水溶液	0.038 g	
水	39.57 g	

【0138】

上記のように作製した感熱性平版印刷版用原板の親水層表面及び断面を走査型電子顕微鏡で観察した。比較例1及び2の原板では、親水層表面の上面、下面とも、突起構造は観察されなかった。実施例1及び2の原板では、親水層上面に直径 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、高さ $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の半球状～円柱状突起構造が観察された。親水層下面側では、突起がインキ受容層中に深さ $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の半球状に入り込んでいることが観察された。実施例1及び2の原板の親水層におけるこの突起構造は、インキ受容層中の凝集剤の一部が親水層中に溶出し、コロイダルシリカの凝集を引き起こしたために形成されたと考えられる。

40

【0139】

実施例3の原板の親水層上面には、直径 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、高さ $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の半球～半楕円状の突起構造が観察された。親水層下面には、実施例1の原板と同様な突起

50

構造が観察された。

【0140】

実施例4と5の原板では、添加したシリカ粒子の大きさに対応した突起構造が親水層上面及び下面に観察された。

【0141】

上記の平版印刷版用原板をCreoScitex社製のトレンドセッター3244VXに取り付け、赤外線レーザー(830nm)照射して潜像を形成した。照射エネルギーは、実施例2の原板では260mJ/cm²、その他の原板では300mJ/cm²であった。次に、潜像を形成した原板をハイデルベルグ社製SOR-M印刷機に取り付け、4容量%IF102(富士写真フイルム製)水溶液からなる湿し水とGEOS-G(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)を用い印刷した。耐刷性は、印刷できた枚数で、印刷時の汚れ難さは、湿し水の出し量を絞った場合の汚れの発生、及び、印刷を途中停止して版を印刷機上に60分間放置後、印刷を再開した場合の非画像部の汚れを観察して評価した。表3に評価結果をまとめて示した。

【0142】

【表3】

表 3 : 印刷評価結果

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
親水層表面 突起構造の有無	上面	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
	下面	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし
湿し水を絞ったときの汚れ		汚れ難い	汚れ難い	汚れ難い	汚れ難い	汚れ難い	汚れ易い	汚れ易い
機上放置後の汚れ		なし	なし	なし	なし	なし	地汚れ	地汚れ
耐刷枚数		1.5万枚	1.5万枚	1.5万枚	1.3万枚	1.3万枚	1.0万枚	0.2万枚

10

20

30

40

【 0 1 4 3 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、デジタル信号に基づいた走査露光による製版が可能であり、露光後、処理を行うことなく印刷することが可能であり、印刷における汚れ難さ及び耐刷性が改良された感熱性平版印刷版用原板を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 青島 徳生

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

審査官 亀田 宏之

(56)参考文献 特開平10-031311(JP,A)

特開平10-230582(JP,A)

特開2001-047758(JP,A)

特開2003-231374(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 1/14