

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-225023

(P2005-225023A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

2 H 0 2 5

B 4 1 C 1/055

B 4 1 C 1/055 5 0 1

2 H 0 8 4

G 0 3 F 7/00

G 0 3 F 7/00 5 0 3

2 H 0 9 6

G 0 3 F 7/032

G 0 3 F 7/032 5 0 2

2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願2004-34721 (P2004-34721)

(22) 出願日

平成16年2月12日 (2004.2.12)

(71) 出願人 303000420

コニカミノルタエムジー株式会社
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号(72) 発明者 河村 朋紀
東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タエムジー株式会社内F ターム(参考) 2H025 AB03 AC08 AD01 AD03 BH03
CB20 CB54 CC20
2H084 AA14 AA40 AE05 BB02 BB13
2H096 AA07 AA08 BA16 BA20 EA04
LA16
2H114 AA04 AA24 BA01 DA08 DA15
DA43 DA52 DA56 DA64 DA75
FA08 GA38

(54) 【発明の名称】印刷版材料

(57) 【要約】

【課題】 網点の再現性に優れ、印刷機のプランケット汚れに起因するゴーストの発生が低減し印刷品質が向上すると共に、湿し水、インキ汚染が少なく、更には印刷開始直後の損紙の発生枚数を低減させることが可能な機上現像を伴う印刷版材料を提供すること。

【解決手段】 親水性を有する基板上に設けられた画像形成層が非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子を含有する印刷版材料において、該熱可塑性樹脂粒子が画像形成層を加熱することにより基板表面との接着性が増大することを特徴とする印刷版材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

親水性を有する基板上に設けられた画像形成層が非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子を含有する印刷版材料において、該熱可塑性樹脂粒子が画像形成層を加熱することにより基板表面との接着性が増大することを特徴とする印刷版材料。

【請求項 2】

前記熱可塑性樹脂粒子の T_g が 40 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の印刷版材料。

【請求項 3】

前記熱可塑性樹脂粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂粒子であることを特徴とする請求項 1 10 または 2 に記載の印刷版材料。

【請求項 4】

前記画像形成層が熱可塑性樹脂粒子を含有する液を親水性を有する基板上に塗布後、熱可塑性樹脂粒子の T_g 以下の温度で乾燥することにより形成されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の印刷版材料。

【請求項 5】

前記画像形成層中の非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子の含有量が 80 % 以上であり、画像形成層中の水溶性成分が 20 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の印刷版材料。

【請求項 6】

前記非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子の粒径 L と画像形成層の膜厚 d との関係において、 $L - d \leq 5L$ を満たすことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の印刷版材料。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は印刷版材料に関し、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印刷版材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

印刷データのデジタル化に伴い、安価で取り扱いが容易で PS 版と同等の印刷適性を有した CTP が求められている。特に近年、特別な薬剤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適用可能であり、また PS 版と同等の使い勝手を有する、汎用タイプのサーマルプロセスレスプレートへの期待が高まっている。 30

【0003】

DI 用のサーマルプロセスレスプレートとしては、例えば、アグファ社製の Therm o Lite が挙げられる。サーマルプロセスレスプレートの画像形成に主として用いられるのは近赤外～赤外線の波長を有するサーマルレーザー記録方式である。この方式で画像形成可能なサーマルプロセスレスプレートには、大きく分けて、後述するアブレーションタイプと熱融着画像形成層機上現像タイプ、および相変化タイプが存在する。 40

【0004】

アブレーションタイプとしては、例えば、特開平 8 - 507727 号、同 6 - 186750 号、同 6 - 199064 号、同 7 - 314934 号、同 10 - 58636 号、同 10 - 244773 号の各公報に記載されているものが挙げられる。

【0005】

熱融着画像形成層機上現像タイプとしては、特許第 2938397 号公報、同 2938398 号公報があるが、これらは疎水性熱可塑性重合体粒子が熱の影響下で合体可能であるものであり、基板表面との接着性の変化についてはなんら言及されていない。

【0006】

また、相変化タイプとしては、特開平 11 - 240270 号公報に記載されているよう 50

な、印刷時に除去されない親水性層中に疎水化前駆体粒子を含有させ、露光部を親水性から親油性へと相変化させるというものが挙げられる。

【0007】

また、特定の物性を有する融点40～150の熱溶融性物質を用いた印刷平版材料が開示されている（例えば、特許文献1参照。）が、融点を持つ素材は比較的低分子のものが多く、一般的に摩擦や耐水性、耐油性に乏しく、印刷工程において磨耗が激しく、印刷可能な枚数が制限されるという問題を有している。

【特許文献1】特開2001-200059号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は網点の再現性に優れ、印刷機のプランケット汚れに起因するゴーストの発生が低減し印刷品質が向上すると共に、湿し水、インキ汚染が少なく、更には印刷開始直後の損紙の発生枚数を低減させることができ機上現像を伴う印刷版材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の上記の目的は、以下の構成により達成された。

【0010】

（請求項1）

親水性を有する基板上に設けられた画像形成層が非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子を含有する印刷版材料において、該熱可塑性樹脂粒子が画像形成層を加熱することにより基板表面との接着性が増大することを特徴とする印刷版材料。

【0011】

（請求項2）

前記熱可塑性樹脂粒子のTgが40以上であることを特徴とする請求項1に記載の印刷版材料。

【0012】

（請求項3）

前記熱可塑性樹脂粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の印刷版材料。

【0013】

（請求項4）

前記画像形成層が熱可塑性樹脂粒子を含有する液を親水性を有する基板上に塗布後、熱可塑性樹脂粒子のTg以下の温度で乾燥することにより形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の印刷版材料。

【0014】

（請求項5）

前記画像形成層中の非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子の含有量が80%以上であり、画像形成層中の水溶性成分が20%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の印刷版材料。

【0015】

（請求項6）

前記非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子の粒径Lと画像形成層の膜厚dとの関係において、 $L/d \leq 5$ を満たすことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の印刷版材料。

【発明の効果】

【0016】

本発明によって、網点の再現性に優れ、印刷機のプランケット汚れに起因するゴーストの発生が低減し印刷品質が向上すると共に、湿し水、インキ汚染が少なく、更には印刷開始直後の損紙の発生枚数を低減させることができ機上現像を伴う印刷版材料を提供する

10

20

30

40

50

ことができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明について詳述する。

【0018】

(基板)

本発明の印刷版材料の基板としては、印刷版の基板として使用される公知の材料を使用することができる。例えば、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板等が挙げられる。基板の厚さとしては、印刷機に取り付け可能であれば特に制限されるものではないが、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが一般的に取り扱いやすい。10

【0019】

金属板としては、鉄、ステンレス、アルミニウム等が挙げられるが、比重と剛性との関係から特にアルミニウムが好ましい。アルミニウム板は、通常その表面に存在する圧延・巻取り時に使用されたオイルを除去するためにアルカリ、酸、溶剤等で脱脂した後に使用される。脱脂処理としては特にアルカリ水溶液による脱脂が好ましい。また、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なうことが好ましい。例えば、ケイ酸塩やシランカップリング剤等のカップリング剤を含有する液に浸漬するか、液を塗布した後、十分な乾燥を行なう方法が挙げられる。陽極酸化処理も易接着処理の一環と考えられ、使用することができる。また、陽極酸化処理と上記浸漬または塗布処理を組み合わせて使用することもできる。また、公知の方法で粗面化されたアルミニウム基板、いわゆるアルミ砂目を親水性表面を有する基板として使用することもできる。20

【0020】

本発明の印刷版材料に使用されるアルミニウム基板には、純アルミニウムおよびアルミニウム合金よりなる基板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0021】

アルミニウム基板は、粗面化処理に先立ってアルミニウム表面の圧延油を除去するため脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリの水溶液を用いることができる。脱脂処理にアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理にアルカリ水溶液を用いた場合には、磷酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電解粗面化を行う場合は、中和に使用する酸を電解粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましい。30

【0022】

基板の粗面化としては公知の方法での電解粗面化処理を行うが、その前処理として、適度な処理量の化学的粗面化や機械的粗面化を適宜組み合わせた粗面化処理を行なっても構わない。40

【0023】

化学的粗面化は脱脂処理と同様に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリの水溶液を用いる。処理後には磷酸、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電解粗面化を行う場合は、中和に使用する酸を電解粗面化に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0024】

機械的粗面化処理方法は特に限定されないが、ブラシ研磨、ホーニング研磨が好ましい50

。ブラシ研磨では、例えば、毛径0.2~1mmのブラシ毛を植毛した円筒状ブラシを回転し、接触面に研磨材を水に分散させたスラリーを供給しながら、基板表面に押しつけて粗面化を行う。ホーニング研磨では、研磨材を水に分散させたスラリーをノズルより圧力をかけ射出し、基板表面に斜めから衝突させて粗面化を行う。研磨材としては、火山灰、アルミナ、炭化珪素等の一般に研磨に使用されるものが挙げられ、その粒度は#200~#3000、好ましくは#400~#2000、更に好ましくは#600~#1000である。

【0025】

機械的に粗面化された基板は、基板の表面に食い込んだ研磨剤、アルミニウム屑等を取り除いたり、ピット形状をコントロールしたりする等のために、酸またはアルカリの水溶液に浸漬して表面をエッティングすることが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が含まれ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等が含まれる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。

【0026】

機械的粗面化処理に#400よりも細かい粒度の研磨剤を用い、且つ機械的粗面化処理の後にアルカリ水溶液によるエッティング処理を行うことで、機械的粗面化処理による入り組んだ粗面化構造を滑らかな凹凸の表面とすることができます。このため、本発明に係る画像形成層を設けた際にも機上現像性を損なうことなく数 μm ~数十 μm の比較的長波長のうねりを形成することができ、これに後述する電解粗面化処理を加えることで、印刷性能が良好で、且つ耐刷性向上にも寄与するアルミニウム基板とすることができます。また、電解粗面化処理時の電気量を低減することもでき、コストダウンにもつながる。

【0027】

上記をアルカリの水溶液で浸漬処理を行った場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に電解粗面化処理を行う場合は、中和に使用する酸を電解粗面化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0028】

電解粗面化処理は一般に酸性電解液中で交流電流を用いて粗面化を行うものである。酸性電解液は通常の電解粗面化法に用いられるものが使用できるが、塩酸系または硝酸系電解液を用いるのが好ましく、本発明においては塩酸系電解液を用いるのが特に好ましい。電解に使用する電源波形は矩形波、台形波、のこぎり波等さまざまな波形を用いることができるが、特に正弦波が好ましい。また、特開平10-869号公報に開示されているような分割電解粗面化処理も好ましく用いることができる。

【0029】

硝酸系電解液を用いての電解粗面化において印加される電圧は、1~50Vが好ましく、5~30Vが更に好ましい。電流密度(ピーク値)は10~200A/dm²が好ましく、20~150A/dm²が更に好ましい。電気量は全処理工程を合計して、100~2000C/dm²、好ましくは200~1500C/dm²、より好ましくは200~1000C/dm²である。温度は10~50℃が好ましく、15~45℃が更に好ましい。硝酸濃度は0.1~5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることができる。

【0030】

塩酸系電解液を用いての電解粗面化において印加される電圧は、1~50Vが好ましく、5~30Vが更に好ましい。電流密度(ピーク値)は10~200A/dm²が好ましく、20~150A/dm²が更に好ましい。電気量は全処理工程を合計して、100~2000C/dm²が好ましく、200~1000C/dm²が更に好ましい。温度は10~50℃が好ましく、15~45℃が更に好ましい。塩酸濃度は0.1~5質量%が好ましい。電解液には、必要に応じて硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、磷酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、蔥酸等を加えることができる。

10

20

20

30

40

50

ム酸、ホウ酸、酢酸、亜硝酸等を加えることができる。

【0031】

本発明においては、電解粗面化処理された基板は表面のスマット等を取り除いたり、ピット形状をコントロールしたりする等のために、アルカリの水溶液に浸漬して表面のエッチングを行う。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等が含まれる。アルカリ水溶液によるエッチング処理を行うことで、本発明に係る画像形成層を設けた際の刷り出し性や地汚れが非常に良好となる。

【0032】

公知の電解粗面化処理方法の一方法として、電解粗面化処理後のエッチング処理を硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等の酸で行う方法も公知であるが、エッチングを酸で行った場合には、本発明に係る画像形成層を設けた際の刷り出しが劣化し、また地汚れを生じるようになる。

【0033】

これは明確なメカニズムは明らかではないが、電解粗面化処理における基板表面の極微細な凹凸形状が、アルカリによるエッチングと酸によるエッチングでは異なっており、アルカリによるエッチングの場合には、極わずかなエッチング量の段階においても、上記の微細な凹凸を滑らかに溶解する効果があり、画像形成層中の汚れ起因となる成分、特に後述する光熱変換色素や可視画性付与のための素材が、機上現像によって除去されやすくなるためであると考えられる。

【0034】

アルカリによるエッチング量としては、 0.05 g/m^2 以上、 2.0 g/m^2 以下であることが好ましい。 0.05 g/m^2 未満では、表面のスマットを十分に除去しきれない懸念があり、また 2.0 g/m^2 を超えると電解粗面化処理により形成された微細なピット構造が滑らかに溶解され過ぎて、耐刷性が低下する懸念がある。

【0035】

アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。中和処理の次に陽極酸化処理を行う場合は、中和に使用する酸を陽極酸化処理に使用する酸に合わせることが特に好ましい。

【0036】

粗面化処理の次に、陽極酸化処理を行う。本発明で用いられる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理により基板上には酸化皮膜が形成される。本発明において、陽極酸化処理には、硫酸および/または磷酸等を10~50%の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度 $1\sim10\text{ A/dm}^2$ で電解する方法が好ましく用いられるが、他に米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号明細書に記載されている磷酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0037】

陽極酸化処理された基板は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。また、陽極酸化処理された基板は適宜、上記封孔処理以外の表面処理を行うこともできる。表面処理としては、ケイ酸塩処理、リン酸塩処理、各種有機酸処理、PVP-A処理、ベーマイト化処理といった公知の処理が挙げられる。また、特開平8-314157号公報に記載の炭酸水素塩を含有する水溶液による処理や、炭酸水素塩を含有する水溶液による処理に続けてクエン酸のような有機酸処理を行ってもよい。

【0038】

プラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンナフタート、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。

10

20

30

40

50

【0039】

また、裏面のすべり性を制御する（例えば、版胴表面との摩擦係数を低減させる）目的で、裏面コート層を設けた基板も好ましく使用することができる。

【0040】

(親水性層)

本発明の印刷版材料は、基板表面に後述の画像形成層と隣接するように親水性層を設けることが好ましい。親水性層に用いられる親水性素材としては、金属酸化物が好ましい。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よい。平均粒径としては、3～100nm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。又、粒子表面に表面処理がなされているてもよい。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。

10

【0041】

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。

【0042】

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を含むことが好ましく、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。

20

【0043】

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（即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-Si-O-H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。

30

【0044】

本発明の印刷版材料の親水性層は、金属酸化物として多孔質金属酸化物粒子を含むことが好ましい。多孔質金属酸化物粒子としては、後述する多孔質シリカ又は多孔質アルミニ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。

【0045】

(多孔質シリカ粒子又は多孔質アルミニシリケート粒子)

多孔質シリカ粒子は一般に湿式法又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、シリカを析出することで得られる。これらの粒子は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。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。

40

【0046】

多孔質アルミニシリケート粒子は、例えば、特開平10-71764号公報に記載されている方法により製造される。即ち、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。又、製造時にその他

50

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も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。

【0047】

粒子の多孔性としては、分散前の状態で細孔容積で 1.0 ml/g 以上であることが好ましく、 1.2 ml/g 以上であることがより好ましく、 $1.8\sim2.5\text{ ml/g}$ 以下であることが更に好ましい。

【0048】

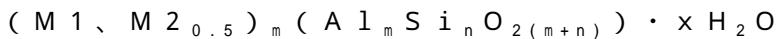
細孔容積は塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広くなるが、 2.5 ml/g よりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。細孔容積が 1.0 ml/g 未満の場合には、印刷時の汚れにくさ、水量ラチチュードの広さが不充分となる。粒径としては、親水性層に含有されている状態で（例えば、分散時に破碎された場合も含めて）、実質的に $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。不必要に粗大な粒子が存在すると親水性層表面に多孔質で急峻な突起が形成され、突起周囲にインクが残りやすくなつて非画線部汚れやプランケット汚れが劣化する場合がある。

【0049】

（ゼオライト粒子）

ゼオライトは結晶性のアルミニノケイ酸塩であり、細孔径が $0.3\sim1\text{ nm}$ 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。天然及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。

【0050】



ここで、 M_1 、 M_2 は交換性のカチオンであつて、 M_1 は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Tl^+ 、 Me_4N^+ （TMA）、 Et_4N^+ （TEA）、 Pr_4N^+ （TPA）、 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_2^+$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}^+$ 等であり、 M_2 は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_{22}^+$ 等である。又、 n
 m であり、 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、従つて親水性も高い。好ましい Al/Si 比率は $0.4\sim1.0$ であり、更に好ましくは $0.8\sim1.0$ である。 x は整数を表す。

【0051】

多孔質無機粒子の粒径としては、親水性層に含有されている状態で、実質的に $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

【0052】

本発明に係る親水性層にはその他の添加素材として、ケイ酸塩水溶液も使用することができる。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 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 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。

【0053】

また、金属アルコキシドを用いた、いわゆるゾル-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-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-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、又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。

【0054】

親水性有機樹脂としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、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

10

20

30

40

50

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。

【0055】

又、カチオン性樹脂を含有してもよく、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又はその誘導体、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よい。これは、例えば、特開平6-161101号公報に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

【0056】

多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、ブ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。

【0057】

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。この効果は多糖類である素材Aも有しているものである。

【0058】

親水性層の表面はPS版のアルミ砂目のように0.1~50μm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。

【0059】

このような凹凸構造は、親水性層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性能を有する構造を得ることができ、好ましい。

【0060】

凹凸構造の形態（ピッチ及び表面粗さなど）はアルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加材の種類及び添加量、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。

【0061】

凹凸構造のピッチとしては0.2~30μmであることがより好ましく、0.5~20μmであることが更に好ましい。又、ピッチの大きな凹凸構造の上に、それよりもピッチの小さい凹凸構造が形成されているような多重構造の凹凸構造が形成されていてもよい。表面粗さとしてはRaで100~1000nmが好ましく、150~600nmがより好ましい。

【0062】

また、親水性層の膜厚としては0.01~50μmであり、好ましくは0.2~10μmであり、更に好ましくは0.5~3μmである。

【0063】

また、本発明に係る親水性層（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。界面活性剤としては、Si系、F系、アセチレングリコール系等の界面活性剤を使用することが好ましい。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。

【0064】

また、本発明に係る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。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明の好ましい態様として、親水性層には後述の光熱変換素材を含有させることができる。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。

【0066】

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、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、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、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-97589号、同3-103476号の各公報等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組み合わせて用いることができる。また、特開平11-240270号、同11-265062号、特開2000-309174号、同2002-49147号、同2001-162965号、同2002-144750号、同2001-219667号の各公報に記載の化合物も好ましく用いることができる。10

【0067】

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。

【0068】

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。20

【0069】

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。

【0070】

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。形状としては球状、片状、針状等何れの形状でもよい。特にコロイド状金属微粒子(Ag、Au等)が好ましい。30

【0071】

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、黒色酸化鉄や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をドープしたSnO₂(ATO)、Snを添加したIn₂O₃(ITO)、TiO₂、TiO₂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。又、これらの金属酸化物で芯材(BaSO₄、TiO₂、9Al₂O₃·2B₂O、K₂O·nTiO₂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。

【0072】

これらの光熱変換素材のうち黒色酸化鉄や二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物がより好ましい素材として挙げられる。黒色酸化鉄(Fe₃O₄)としては、平均粒子径0.01~1μmであり、針状比(長軸径/短軸径)が1~1.5の範囲の粒子であることが好ましく、実質的に球状(針状比1)であるか、もしくは、八面体形状(針状比約1.4)を有していることが好ましい。このような黒色酸化鉄粒子としては、例えば、チタン工業社製のTAROXシリーズが挙げられる。球状粒子としては、BL-100(粒径0.2~0.6μm)、BL-500(粒径0.3~1.0μm)等を好ましく用いることができる。また、八面体形状粒子としては、ABL-203(粒径0.4~0.5μm)、ABL-204(粒径0.3~0.4μm)、ABL-205(粒径0.2~0.3μm)、ABL-207(粒径0.2μm)等を好ましく用いることができる。4050

【0073】

更に、これらの粒子表面を SiO_2 等の無機物でコーティングした粒子も好ましく用いることができ、そのような粒子としては、 SiO_2 でコーティングされた球状粒子： B L - 200 (粒径 0.2 ~ 0.3 μm)、八面体形状粒子： A B L - 207A (粒径 0.2 μm) が挙げられる。

【0074】

黒色複合金属酸化物としては、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、同 9 - 25126 号、同 9 - 237570 号、同 9 - 241529 号、同 10 - 231441 号の各公報等に開示されている方法により製造することができる。10

【0075】

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 倍クロムの溶出を低減させるために、特開平 8 - 27393 号公報に開示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が良好である。

【0076】

これらの複合金属酸化物は平均 1 次粒子径が 1 μm 以下であることが好ましく、平均 1 次粒子径が 0.01 ~ 0.5 μm の範囲にあることがより好ましい。平均 1 次粒子径が 1 μm 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 μm 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。但し、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。20

【0077】

本発明の印刷版材料の好ましい態様としては、前述の表面を親水化処理されたアルミニウム基板、もしくは基板上に設けられた親水性層上に、後述する画像形成層を設け、画像形成層またはそれ以外の基板上の構成層のいずれかに、後述する光熱変換素材を含有する印刷版材料である。画像形成層を後述するような印刷機上で湿し水もしくはインクを用いて除去可能な構成とすることで、機上現像可能な印刷版材料とすることができます。30

【0078】

(画像形成層)

本発明に係る画像形成層には熱可塑性樹脂粒子を含有する。

【0079】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂粒子は、画像形成層中で粒子同士が実質的に結着していない、いわゆる非造膜状態にあることが重要である。更には画像形成層を加熱することにより親水性を有する基板表面もしくは隣接する親水性層との接着性が増大する熱可塑性微粒子であることを特徴とする印刷版材料である。40

【0080】

具体的には、図 1 をもって説明する。図 1 は親水性を有する基板上に熱可塑性樹脂粒子を含有する画像形成層を有する印刷版材料の概略断面図である。図 1 の (a) は加熱前の本発明の印刷版材料を表し、図 1 の (b) は加熱後の本発明の印刷版材料を表している。

【0081】

本発明の印刷版材料の画像形成層中の熱可塑性樹脂粒子が粒子の形状をとどめており、画像形成層中の熱可塑性樹脂粒子と親水性を有する基板表面の結着力 (f_b) と画像形成層中の熱可塑性樹脂粒子同士の結着力 (f_p) の関係において、f_b > f_p を満たすこと50

が好ましい。更に、画像形成層を加熱後の画像形成層中の熱可塑性樹脂粒子と親水性を有する基板表面の結着力 (f_b') との関係において、 $f_b < f_b'$ を満たすことが重要である。

【0082】

使用可能な素材としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリウレタン系樹脂もしくはこれらの共重合体樹脂などが挙げられる。中でも本発明に係る熱可塑性樹脂粒子は、耐刷性、機上現像性、等においてポリエステル樹脂粒子であることが好ましい。

【0083】

ポリエステル樹脂粒子の場合、これを含有するエマルジョン塗布液を塗布、乾燥後の非造膜の状態でも、親水性を有する基板表面もしくは隣接する親水性層と一定の強度で結着させることができ、更にその後の機上現像時に用意に脱着させることができる。

【0084】

これらの樹脂の好ましい物性として、ガラス転移点 (T_g) は 40 以上である。これ以下である場合、経時保存後での機上現像性が低下したり、地汚れの発生が生じる。なお、ガラス転移点 (T_g) の上限は 150 である。

【0085】

また、非画像部の現像性、画像部の耐刷性をより良好に両立させるためには、熱可塑性樹脂粒子の破断伸度が 100 % 未満であることをが好ましい。更に好ましくは 20 % 以下である。本発明における破断伸度の測定は、日本工業規格 J I S K 7 1 6 2 に基づく。更に、熱可塑性樹脂粒子の分散塗布液を塗布、乾燥後の塗膜の最低造膜温度は 80 以上であることが好ましい。最低造膜温度の制御は分散溶媒中の熱可塑性樹脂粒子を膨潤、溶解させやすい有機溶媒の含有量を増減することで制御可能である。本発明において非造膜の熱可塑性樹脂を画像形成層に存在させるためには、水以外の有機溶媒の含有量を 15 % 以下、より好ましくは 5 % 以下に制御することが重要である。画像形成層に用いる熱可塑性樹脂粒子の最低造膜温度の求め方は、日本工業規格 K 6 8 2 8 - 2 の方法に基づく。

【0086】

又、熱可塑性樹脂粒子は、その平均粒径は 0.01 ~ 2 μm であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 1 μm である。平均粒径が 0.01 μm よりも小さい場合、熱可塑性樹脂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、熱可塑性樹脂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、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱可塑性樹脂粒子の平均粒径が 10 μm よりも大きい場合には、解像度が低下する。層中の熱可塑性樹脂粒子の含有量としては、層全体の 80 ~ 100 質量 % が好ましく、90 ~ 100 質量 % が更に好ましい。

【0087】

非造膜の熱可塑性樹脂粒子を有する画像形成層の形成方法としては、画像形成層塗布液を基板上に塗布後、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) よりも低い温度で乾燥する、もしくは熱可塑性樹脂粒子分散液中における熱可塑性樹脂を可塑化、溶解する溶媒の含有量を低減もしくは削除することで最低造膜温度を高める等で達成可能である。なお、ガラス転移温度 (T_g) よりも低い温度で乾燥する場合、時間をかけて乾燥する時は低温でも構わないが、10 以上が好ましい。

【0088】

画像形成層中の熱可塑性樹脂粒子が、部分的にでも造膜状態であると、機上現像時にインキ着肉が十分なレベルに達するまでの損紙が多量になる。また、現像終了後の画像部と非画像部の境界が不鮮明となり、網点画質の低下が生じやすい。

【0089】

また、印刷機の印刷工程で現像された、印刷版材料の非画像部の画像形成層の組成物がプランケットに付着した場合、造膜状態の熱可塑性樹脂粒子の場合、プランケット上に残

10

20

30

40

50

留しやすいため、印刷用紙の非画像部にゴーストと呼ばれる汚れが発生しやすくなる。

【0090】

本発明の画像形成層の好ましい態様として、非造膜状態の熱可塑性樹脂粒子の粒径 L と画像形成層の膜厚 d との関係において、 $L \geq d - 5L$ を満たすことである。膜厚 d の下限は粒径 L の熱可塑性樹脂粒子を用いることにより画像形成層の膜厚は実質的に L 以上である。またこの際、親水性を有する基板上表面を十分に被覆するように存在させることが好ましい。被覆される面積の割合が低い場合には、画像部のインキ着肉性が十分に得られない。また、 $5L$ を超える場合には、画像形成層中の熱可塑性樹脂粒子のうち、親水性を有する基板上に接している粒子の割合が低下する。画像形成層の耐刷性を上げるためにには、画像形成層中の熱可塑性樹脂粒子が熱により親水性を有する基板上に接着性を増大させることが重要であるが、 $5L$ を超える場合は以下の点で、不利である。

【0091】

1. 画像形成層の膜厚が必要以上に厚い場合、熱容量が増えるため粒子1個あたりの加熱で得られる熱量が少なくなる。そのため、親水性を有する基板と接する熱可塑性樹脂粒子の接着性が十分に得にくい。

【0092】

2. 画像形成層の膜厚が必要以上に厚い場合、加熱により親水性を有する基板と接着した、画像部の画像形成層自体のタッキネス(粘着性)が増大するため、印刷工程において、プランケットなどに画像形成層が比較的に脱離転写しやすくなる。

【0093】

図2および、図3は本発明の印刷版材料の態様の一例を表している。親水性を有する基板は、その表面に光熱変換材を有する親水性層を有している。その上に、石垣状に積層するように非造膜の粒子からなる画像形成層が設けられている。赤外レーザー露光等により、親水性層付近から発熱が起こり、露光部の熱可塑性樹脂粒子が加熱され粒子と親水性層間、粒子同士の接着性の増大が起こる。この場合、図2の形態よりも図3の形態の方が発熱部位の近傍に熱可塑性樹脂粒子が存在する率が高いため、画像形成層の強度がより確保できる。

【0094】

(画像形成層に含有可能なその他の素材)

本発明に用いられる画像形成層には更に以下のような素材を含有させることができる。画像形成層には前述のような光熱変換素材の他に、水溶性樹脂、水分散性樹脂を含有させることができる。水溶性樹脂、水分散性樹脂としては、オリゴ糖、多糖類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール(P E G)、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、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、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。

【0095】

これらの中では、オリゴ糖、多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩(Na塩等)、ポリアクリルアミドが好ましい。ただし、素材Aとポリカルボン酸とを併用した場合はゲル化するため、素材Aと併用する場合はオリゴ糖を用いることが好ましい。

【0096】

オリゴ糖としては、ラフィノース、トレハロース、マルトース、ガラクトース、スクロース、ラクトースといったものが挙げられるが、特にトレハロースが好ましい。

【0097】

多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸、ブ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。

【0098】

10

20

30

40

50

ポリアクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩（Na塩等）、ポリアクリルアミドとしては、分子量3000～500万であることが好ましく、5000～100万であることがより好ましい。

【0099】

水溶性樹脂、分散性樹脂は印刷版材料の経時保存後の地汚れや耐熱性、および機上現像性を向上させるために添加させる場合があるが、添加量を増やした場合、印刷版画像部の耐久性を低下させる場合があるため添加量は必要最低限であることが好ましく、通常30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。その添加量が0%であっても構わない。

【0100】

本発明に用いられる画像形成層中で非造膜状態である熱可塑性微粒子を用いることで経時保存後の地汚れや耐熱性を改善できるため、上記水溶性樹脂、分散性樹脂の含有量を低減することができる。

【0101】

また、画像形成層には、水溶性の界面活性剤を含有させることができる。Si系、F系、アセチレンジコール系等の界面活性剤を使用することができる。更に、pH調整のための酸（リン酸、酢酸等）またはアルカリ（水酸化ナトリウム、ケイ酸塩、リン酸塩等）を含有していてもよい。

【0102】

画像形成層の付き量としては、0.01～10g/m²であり、好ましくは0.1～3g/m²であり、更に好ましくは0.2～2g/m²である。

【0103】

（保護層）

画像形成層の上層として保護層を設けることもできる。保護層に用いる素材としては、素材Aや、上述の水溶性樹脂、分散性樹脂を好ましく用いることができる。

また、特開2002-019318号公報、同2002-086948号公報に記載されている親水性オーバーコート層も好ましく用いることができる。保護層の付き量としては、0.01～10g/m²であり、好ましくは0.1～3g/m²であり、更に好ましくは0.2～2g/m²である。

【0104】

機上現像は後述するような方法で湿し水またはインクを用いて行われる。印刷に用いられる湿し水は一般的には酸性であるが、湿し水組成への適応幅が広くなるという点で、素材AがpH7以上の水溶液に可溶であることが好ましい。また、赤外線レーザー露光は印刷機上で行なうこともできる。

【0105】

（機上現像方法）

本発明の印刷版材料の好ましい態様である、赤外線レーザー熱溶融・熱融着方式の印刷版材料の画像形成層は、赤外線レーザー露光部が親油性の画像部となり、未露光部の層が除去されて非画像部となる。未露光部の除去は、水洗によっても可能であるが、印刷機上で湿し水およびまたはインクを用いて除去する、いわゆる機上現像することも十分に可能である。

【0106】

印刷機上で画像形成層の未露光部の除去は、版胴を回転させながら水付けローラーやインクローラーを接触させて行なうことができるが、下記に挙げる例のような、もしくは、それ以外の種々のシーケンスによって行なうことができる。また、その際には、印刷時に必要な湿し水水量に対して、水量を増加させたり、減少させたりといった水量調整を行ってもよく、水量調整を多段階に分けて、もしくは無段階に変化させて行ってもよい。

【0107】

（1）印刷開始のシーケンスとして、水付けローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転させ、次いでインクローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転させ、

10

20

30

40

50

次いで、印刷を開始する。

【0108】

(2) 印刷開始のシークエンスとして、インクローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで水付けローラーを接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで、印刷を開始する。

【0109】

(3) 印刷開始のシークエンスとして、水付けローラーとインクローラーとを実質的に同時に接触させて版胴を1回転～数十回転回転させ、次いで印刷を開始する。

【実施例】

【0110】

以下、本発明を実施例をもって説明するが、本発明はこれら実施態様に限定されるものではない。

【0111】

実施例1

〔粗面化された基板1〕

厚さ0.24mmのアルミニウム板(材質1050、調質H16)を、50の1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、溶解量が 2 g/m^2 になるように溶解処理を行い水洗した後、25の0.1質量%塩酸水溶液中に30秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。

【0112】

次いで、このアルミニウム板を塩酸10g/L、アルミを0.5g/L含有する電解液により、正弦波の交流を用いて、ピーク電流密度が50A/dm²の条件で電解粗面化処理を行なった。この際の電極と試料表面との距離は10mmとした。電解粗面化処理は12回に分割して行い、一回の処理電気量(陽極時)を40C/dm²とし、合計で480C/dm²の処理電気量(陽極時)とした。また、各回の粗面化処理の間に5秒間の休止時間を設けた。

【0113】

電解粗面化後は、50に保たれた1質量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して、粗面化された面のスマット含めた溶解量が1.2g/m²になるようにエッチングし、水洗し、次いで25に保たれた10%硫酸水溶液中に10秒間浸漬し、中和処理した後水洗した。次いで、20%硫酸水溶液中で、20Vの定電圧条件で電気量が150C/dm²なるように陽極酸化処理を行い、更に水洗した。

【0114】

次いで、水洗後の表面水をスクイーズした後、70に保たれた1質量%のリン酸二水素ナトリウム水溶液に30秒間浸漬し、水洗を行った後に80で5分間乾燥し、粗面化された基板1を得た。基板1のRaは460nmであった(WYKO社製RST Plusを使用し、40倍で測定した)。

【0115】

〔印刷版材料1～9の作製〕

下記組成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、固形分15質量%の親水性層(1)の塗布液を作製した。

【0116】

粗面化された基板1の上に、親水性層(1)の塗布液をワイヤーバーを用いて乾燥後の付量が1.5g/m²なるように塗布し、100で3分間乾燥した。次いで、6072時間のエイジング処理を行って、親水性層を有する基板1を作製した。

【0117】

10

20

30

40

【表1】

親水性層塗布液組成(表中の数字は質量部を表す)

素材	親水性層 組成
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%)	13.30
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%)	29.93
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以下)の固体分40質量%水分散物 (0.2質量%の分散剤を含む)	3.75
層状鉱物粒子 モンモリロナイト：ミネラルクロイドM0 (Southern Clay Products社製、 平均粒径0.1μm程度)を ホモジナイザで強攪拌して5質量%の水膨潤ゲルとしたもの	3.00
リン酸三ナトリウム・12水(関東化学社製試薬)の10質量%水溶液	0.75
カルボキシメチルセルロースNa：CMC1220 (ダイセル化学社製)の4質量%水溶液	7.50
多孔質金属酸化物粒子 シルトンAMT08 (水澤化学社製、 多孔質アルミニノシリケート粒子、 平均粒径0.6μm)	1.50
多孔質金属酸化物粒子 シルトンJC-30 (水澤化学社製、 多孔質アルミニノシリケート粒子、 平均粒径3μm)	1.50
純水	38.77

10

20

30

40

【0118】

次に、下記組成の素材を十分に攪拌混合した後、濾過して、固体分10質量%の画像形成層(1)の塗布液を得た。次いで、親水性層上に、画像形成層(1)の塗布液を、ワイヤーバーを用いて乾燥後の付量が0.5g/m²となるように塗布し、実施例表中の温度で3分間乾燥した。次いで、30~24時間のエイジング処理を行って、印刷版材料1を得た。表中の質量部比は乾燥後の固体分中の質量比率を表す。

【0119】

【表2】

画像形成層塗布液(1)組成

水分散型共重合ポリエステル樹脂エマルジョン (東洋紡績(株)社製、バイロナールMD-1200 Tg67°C、 破断伸度5%、 固形分34質量%)	22.4質量部
水溶性樹脂 ポリアクリル酸ナトリウム：アクアリックDL522 (日本触媒社製)の水溶液、 固形分10質量%	4.0質量部
純水	73.6質量部

【0120】

画像形成層(1)塗布液組成のポリエステル樹脂エマルジョンを、表の東洋紡績株式会

50

社製バイロナールまたは、日本ゼオン株式会社製NIPOLのエマルジョンに変更し、画像形成層中の水溶性樹脂との固形分質量比および、乾燥後の付量が同じになるように塗布液組成を変更し、表中の温度で乾燥を行った以外は印刷版材料1と同様にして、印刷版材料2~8を得た。

【0121】

【表3】

印刷版材料		熱可塑性樹脂粒子	固形分(%)	Tg(°C)	乾燥温度(°C)
1	比較	バイロナー ^ル PMD-1200 ポリエスチル樹脂エマルジョン	41	67	90
2	比較	バイロナー ^ル PMD-1200 ポリエスチル樹脂エマルジョン	41	67	70
3	本発明	バイロナー ^ル PMD-1200 ポリエスチル樹脂エマルジョン	41	67	50
4	比較	バイロナー ^ル PMD-1100 ポリエスチル樹脂エマルジョン	31	40	45
5	本発明	バイロナー ^ル PMD-1100 ポリエスチル樹脂エマルジョン	31	40	30
6	本発明	NIPOL LX303A スチレン・ブタジエン系樹脂エマルジョン	50	100	80
7	本発明	NIPOL 2507H スチレン・ブタジエン系樹脂エマルジョン	52	58	40
8	本発明	NIPOL LX855EX1 アクリル酸アルキルエステルエマルジョン	45	36	30

10

20

30

40

【0122】

〔赤外線レーザー露光による画像形成〕

50

印刷版材料を露光ドラムに巻付け固定した。露光には波長 830 nm、スポット径約 18 μm のレーザービームを用い、露光エネルギーを 300 mJ / cm² として、2400 dpi (dpi とは、1インチ即ち 2.54 cmあたりのドット数を表す。)、175 線で画像を形成した。露光した画像はベタ画像と 1~99% の網点画像とを含むものである。

【0123】

印刷方法

印刷機：三菱重工業（株）製 DATYAF-1 を用いて、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（東洋インク社製 TK ハイユニティ紅）を使用して印刷を行った。印刷版材料は露光後そのままの状態で版胴に取り付け、PS 版と同じ刷り出しシーケンスを用いて印刷した。

【0124】

[印刷評価]

(機上現像性)

各印刷版材料について、刷り出しから何枚目の印刷で機上現像が終了するか求めた。機上現像終了の指標は印刷物上で非画像部の汚れがなく、且つベタ画像部の濃度が 1.6 以上 (Macbeth RD918 を用いて M のモードで測定し) であり、且つ 95% の網点画像が開いていることとした。良好な印刷が得られるまでの損紙の枚数を表に示した。

【0125】

(プランケット汚れ)

20000 枚印刷後の印刷機のプランケット表面を目視で確認し、汚れの度合いを、コダックポリクロームグラフィック株式会社製 コダックポリクロームエクスサーモプリントイングプレート LT-3 に、前述の同一画像を形成してコダックポリクロームグラフィック株式会社製 コダックポリクローム プレートプロセッサー PK910II を用いて現像処理を行った印刷版を用いて、20000 枚印刷した後のプランケット汚れと比較した。

【0126】

：比較同等

：比較よりやや汚れが大きい

×：汚れがひどく、クリーナーでの清掃で落ちにくい

(地汚れ)

刷り出しから 100 枚目、500 枚目、1000 枚目、1500 枚目、2000 枚目で印刷物をサンプリングし、非画像部の地汚れの程度を評価し、結果を表 4 に示した。

【0127】

：地汚れなし

：わずかに地汚れあり

×：地汚れあり

(網点品質)

刷り出しから 200 枚目の印刷物をサンプリングし、100 倍ルーペを用いて、網点形状の程度を評価し、結果を表に示した。評価に当たっての基準は、小点の均一度、50% 中点付近の網点エッジ部の滑らかさ、大点部の抜けの良否を目視確認した。

【0128】

：小点から大点まで良好な網点品質

：網点形状において部分的に不規則なむらが観察された

×：小点から大点まで全体的に不均一な網点品質

(耐刷性)

2 万枚までの印刷を行い、3% 网点画像が欠け始めた時点の印刷枚数を耐刷性の指標とした。なお、機上現像が不可能な場合や、地汚れが大きく耐刷性の判定が困難なものは表中で「-」と記載している。結果から、印刷版材料 3、5 ~ 8 は良好な耐刷性を有している。

10

20

30

40

50

ると共に、他の性能も良好であるが、印刷版材料 1、2、4 はすべての評価において劣る結果である。これは基板表面との接着性が増大していない為と考えられる。

【0129】

【表4】

印刷版材料	機上現像 損紙 (枚)	非画像部 地汚れ(枚)				網点品質	耐刷性 (枚)	
		100	5000	10000	15000			
1 比較	100以上	×	×	×	×	×	×	—
2 比較	40	△	×	×	×	△	—	—
3 本発明	10	○	○	○	○	○	○	20000以上
4 比較	100以上	×	×	×	×	○	○	—
5 本発明	15	○	○	○	○	○	○	20000
6 本発明	15	○	○	○	○	○	○	14000
7 本発明	15	○	○	○	○	○	○	16000
8 本発明	20	○	○	○	○	△	○	16000

【0130】

実施例2

〔基板2〕

実施例1における基板1を、酢酸アンモニウム（関東化学株式会社製）を固形分濃度0.1質量%の水溶液とし、80℃に液温を保った浴中に、攪拌しながら30秒浸漬処理後、水洗、乾燥した後、カルボキシメチルセルロース1150（ダイセル化学株式会社製）

10

20

30

40

50

を固形分濃度0.1質量%の水溶液とし、80に液温を保った浴中に攪拌しながら30秒浸漬処理後、水洗、乾燥して親水性表面を有する基板2を作製した。

【0131】

〔印刷版材料9～15の作製〕

親水性表面を有する基板2上に、画像形成層塗布液(1)を下記組成の画像形成層塗布液(2)に変え、表の様に乾燥後の熱可塑性樹脂粒子と水溶性樹脂バインダーの組成比を表の様に調整して塗布した以外は印刷版材料1と同様にして、印刷版材料9～15を得た。なお、画像形成層の乾燥温度は50に固定した。

【0132】

実施例1と同様に赤外線レーザー露光による画像形成を行って、印刷を行い、更にその評価を行った。なお、耐刷性評価は印刷枚数を5万枚まで印刷して評価した。 10

【0133】

【表5】

画像形成層塗布液(2)組成

水分散型共重合ポリエステル樹脂エマルジョン (東洋紡績(株)社製、バイロナールMD-1200 Tg67°C、 破断伸度5%、固形分34質量%)
水溶性樹脂 ポリアクリル酸ナトリウム：アクアリックDL522 (日本触媒社製)の水溶液、固形分10質量%
光熱変換色素：ADS830WS(American Dye Source 社製)の1質量%水溶液
純水

20

20

30

【0134】

【表6】

素材	濃度	印刷版材料	9	10	11	12	13	14	15
バイロナール PMD-1200	41質量%	添加質量部	15.1	17.4	20.5	20.9	21.4	21.9	22.1
アクアリック DL522	10質量%	添加質量部	24.0	16.0	5.6	4.0	2.4	0.8	0.0
ADS830WS	1質量%	添加質量部	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0	48.0
純水		添加質量部	12.9	18.6	25.9	27.1	28.2	29.3	29.9
		合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0135】

【表7】

印刷版 材料	熱可塑性微粒子	水溶性樹脂 質量比 (%)	乾燥温度 (°C)	機上現像 損紙 (枚)	非画像部 地汚れ(枚)				網点品質 画像部	ブランケット 汚れ	耐刷性 (枚)
					100	5000	10000	15000			
9 本発明	バイロナール PMD-1200	64	30	50	15	○	○	○	○	○	20000
10 本発明	バイロナール PMD-1200	74	20	50	15	○	○	○	○	○	30000
11 本発明	バイロナール PMD-1200	87	7	50	10	○	○	○	○	○	38000
12 本発明	バイロナール PMD-1200	89	5	50	10	○	○	○	○	○	40000
13 本発明	バイロナール PMD-1200	91	3	50	10	○	○	○	○	○	44000
14 本発明	バイロナール PMD-1200	93	1	50	10	○	○	○	○	○	48000
15 本発明	バイロナール PMD-1200	94	0	50	10	○	○	○	○	○	50000以上

【0136】

表の結果より水溶性樹脂の含有量が少なくても、本発明に係る画像形成層を用いてることで、機上現像性および画像汚れが良好で、且つ耐刷性が向上していることが分かる。

【0137】

実施例3

実施例1の印刷版材料3についての印刷版材料について、塗布、乾燥後の画像形成層の膜厚を表8のように変更した以外は同様にして印刷版材料16～23を作製し、評価を行った。なお、乾燥後の画像形成層の膜厚は印刷版材料の断面を電子顕微鏡で観察することにより測定した。また、画像形成層に用いた、バイロナールPMD1200の平均粒径Lは、0.15μmであった。

【0138】

【表8】

印刷版材料	画像形成層 膜厚 (μ m)	機上現像 損紙 (枚)	非画像部 地汚れ(枚)				画像部 網点品質	ブランケット 汚れ	耐刷性 (枚)
			100	5000	10000	15000			
16	0.2	10	○	○	○	○	○	○	20000以上
17	0.3	10	○	○	○	○	○	○	20000以上
18	0.4	10	○	○	○	○	○	○	20000以上
19	0.5	10	○	○	○	○	○	○	20000以上
20	0.6	10	○	○	○	○	○	○	20000以上
21	0.7	10	○	○	○	○	○	○	20000以上
22	0.8	20	○	○	○	△	○	△	18000
23	1.0	20	○	○	○	△	△	△	16000

10

20

30

40

【0139】

表8の結果のように、画像形成層の膜厚と熱可塑性樹脂粒子径の関係が $L_d \leq 5L$ を満たす印刷版材料16~21は、更に良好な印刷性能が得られることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】親水性を有する基板上に熱可塑性樹脂粒子を含有する画像形成層を有する印刷版材料の概略断面図。

50

【図2】 $L - d - 5L$ を満たさない親水性を有する基板上に熱可塑性樹脂粒子を含有する画像形成層を有する印刷版材料の概略断面図。

【図3】 $L - d - 5L$ を満たす親水性を有する基板上に熱可塑性樹脂粒子を含有する画像形成層を有する印刷版材料の概略断面図。

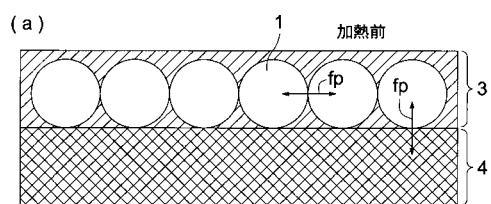
【符号の説明】

【0141】

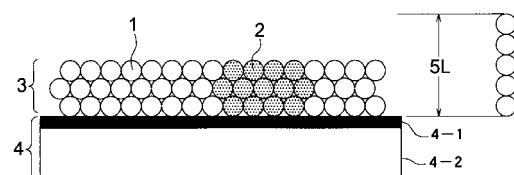
- 1 加熱前熱可塑性樹脂粒子
- 2 加熱後熱可塑性樹脂粒子
- 3 画像形成層
- 4 親水性を有する基板
- 4-1 基板
- 4-2 光熱変換素材を含有する親水性層

10

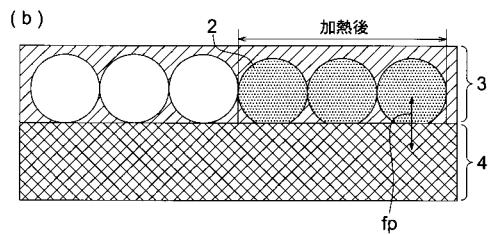
【図1】



【図3】



(b)



【図2】

