(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2006-95707
(P2006-95707A)
(43)公開日　平成18年4月13日(2006.4.13)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
B41N	1/14	(2006.01)	B41N	1/14		2H025
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	503	2H096
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503	2H114
G03F	7/16	(2006.01)	G03F	7/16		

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 26 頁）

(21)出願番号　特願2004-281153 (P2004-281153)
(22)出願日　平成16年9月28日 (2004.9.28)

(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　前橋　達一
東京都八王子市石川町２９７０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 AA04 AA12 AB03 AC08 AD01 BH03 BJ10 DA36 EA04 FA10
2H096 AA06 BA20 CA03 CA05 CA13 EA04 EA23
2H114 AA04 AA15 AA22 BA02 BA10 EA03 EA05 GA02

(54)【発明の名称】平版印刷版材料の製造方法

(57)【要約】
【課題】　本発明の目的は、印刷機上現像性、耐刷性に優れ、印刷適性に優れる平版印刷版材料を与える平版印刷版材料の製造方法を提供することにある。
【解決手段】　基材上に親水性層及び印刷機上現像可能な感熱画像形成層をこの順に有する平版印刷版材料の製造方法であって、該親水性層は、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を含有し、連続搬送される帯状基材上に親水性層用塗布液を塗布し、乾燥して設層された層であり、該塗布の方法が非接触塗布方法であり、かつ連続搬送される帯状基材の表面と塗布された親水性用塗布液表面との相対速度が０～０．５ｍ／秒であることを特徴とする平版印刷版材料の製造方法。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材上に親水性層及び印刷機上現像可能な感熱画像形成層をこの順に有する平版印刷版材料の製造方法であって、該親水性層は、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を含有し、連続搬送される帯状基材上に親水性層用塗布液を塗布し、乾燥して設層された層であり、該塗布の方法が非接触塗布方法であり、かつ連続搬送される帯状基材の表面と塗布された親水性層用塗布液表面との相対速度が０～０．５ｍ／秒であることを特徴とする平版印刷版材料の製造方法。
【請求項２】
前記粒子径１μｍ～１５μｍの粒子が、新モース硬度６以上であり、前記親水性層用塗布液が前記粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を１質量％以上含むことを特徴とする請求項１に記載の平版印刷版材料の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は平版印刷版材料の製造方法に関し、特にコンピューター・トゥー・プレート（ＣＴＰ）システムにより画像形成が可能で、印刷機上現像可能な画像形成層を有する平版印刷版材料の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、オフセット印刷用の印刷版の作製技術において、画像のデジタルデータをレーザー光源で直接印刷版材料に記録するＣＴＰ（コンピューター・トゥー・プレート）システムが普及してきた。
【０００３】
又、ＣＴＰシステムに使用される印刷版材料として、特別な薬剤（例えばアルカリ、酸、溶媒など）を含む処理液による現像処理を必要とせず、従来の印刷機に適用可能である印刷版材料が求められており、例えば、全く現像処理を必要としない相変化タイプの印刷版材料、水もしくは水を主体とした実質的に中性の処理液で処理をする印刷版材料、印刷機上で印刷の初期段階で現像処理を行い特に現像工程を必要としない印刷版材料などの、ケミカルフリータイプ印刷版材料やプロセスレスタイプ印刷版材料と呼ばれる印刷版材料が知られている。
【０００４】
これらのプロセスレスＣＴＰとしては、印刷機上で湿し水やインクを用いて画像形成層の非画像部を除去する、機上現像タイプが多く知られており、この例として例えば、特許２９３８３９７号や特許２９３８３９８号に開示されているような、親水性層もしくはアルミ砂目上に熱可塑性微粒子、水溶性の結合剤、光熱変換素材を含有する画像形成層を設けた印刷版材料が挙げられる。又、感熱層の上に光－熱変換層を有する印刷版材料が知られており、バーコータで感熱層を形成し、非接触塗布手段で光－熱変換層を形成する方法が知られている（特許文献１参照）。
【０００５】
上記のような印刷版材料においては、プロセスレスＣＴＰ用の印刷版材料として用いることはできるものの、感度、耐刷力が不充分であり、印刷時に光熱変換素材による色濁りが発生する場合がある、汚れの回復性が不充分であるなどの問題点があった。
【０００６】
このような問題点を改善するため、印刷版材料の親水性層に光熱変換素材を含有させた印刷版材料が知られている。そして、印刷適性を改良するために親水性表面を特定な粗面化面とすべく親水性の粒子を含み、さらに光熱変換素材として金属酸化物などの顔料粒子を含む親水性層を有する印刷版材料が知られている（特許文献２参照）。又これらの親水性層は上記のような粒子を含む親水性層用の塗布液を分散処理した後ワイヤーバーにて基材上に塗布され設層されている。

【０００７】
しかしながら、これらの印刷版材料は、印刷機上現像時の損紙が多い、印刷機上現像時に汚れを生ずる場合がある、耐刷性が不充分である、平版印刷時の水の調整がしづらいなどの問題があった。
【特許文献１】特開２００３－５３２４２号公報
【特許文献２】特開２００３－２３１３７４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、印刷機上現像性、耐刷性に優れ、印刷適性に優れる平版印刷版材料を与える平版印刷版材料の製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明の目的は、下記手段により達成される。
【００１０】
（請求項１）
基材上に親水性層及び印刷機上現像可能な感熱画像形成層をこの順に有する平版印刷版材料の製造方法であって、該親水性層は、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を含有し、連続搬送される帯状基材上に親水性層用塗布液を塗布し、乾燥して設層された層であり、該塗布の方法が非接触塗布方法であり、かつ連続搬送される帯状基材の表面と塗布された親水性層用塗布液表面との相対速度が０～０．５ｍ／秒であることを特徴とする平版印刷版材料の製造方法。
【００１１】
（請求項２）
前記粒子径１μｍ～１５μｍの粒子が、新モース硬度６以上であり、前記親水性層用塗布液が前記粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を１質量％以上含むことを特徴とする請求項１に記載の平版印刷版材料の製造方法。
【発明の効果】
【００１２】
本発明の上記構成により、印刷機上現像時の損紙が少なく、現像時の汚れ発生が少なく、耐刷性に優れ、かつ印刷適性に優れる平版印刷版材料を与える平版印刷版材料の製造方法が提供できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
本発明は、基材上に親水性層及び印刷機上現像可能な感熱画像形成層をこの順に有する平版印刷版材料の製造方法であって、該親水性層は、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を含有し、連続搬送される帯状基材上に親水性層用塗布液を塗布し、乾燥して設層された層であり、該塗布の方法が非接触塗布方法であり、かつ連続搬送される帯状基材の表面と塗布された親水性用塗布液表面との相対速度が０～０．５ｍ／秒であることを特徴とする。
【００１４】
本発明では、粒子を含有する親水性層用の塗布液を基材上に非接触塗布方法で供給し、かつ塗布した後の塗布液表面と基材との相対速度を制御することにより、印刷機上現像時の損紙が少なく、現像時の汚れ発生が少なく、耐刷性に優れ、かつ印刷適性に優れる平版印刷版材料が得られる。
【００１５】
本発明に係る親水性層は、非接触塗布方法を用いて親水性層用塗布液を連続搬送される帯状基材上に供給して塗布し、乾燥して設層される。
【００１６】
親水性層用塗布液が帯状基材上に供給された際、帯状基材の表面と親水性層用塗布液表面との相対速度が０～０．５ｍ／秒であることが必要であり、特に０～０．０２ｍ／秒が

好ましい。

【００１７】

本発明に係る塗布について図１により説明する。

【００１８】

図１は本発明に係る塗布の一実施態様の側断面図である。

【００１９】

上記基材の表面と親水性層用塗布液表面との相対速度とは、帯状基材上に親水性層用塗布液が供給された点１４から塗布方向に向かって１０ｍｍの位置１５における基材の表面１１と親水性層用塗布液の表面１２との相対速度をいう。

【００２０】

１０ｍｍの位置１５における塗布液の表面１２の速度は、基材に対して垂直方向からの塗布液の画像観察により測定することができる。

【００２１】

画像観察としては例えば、基材の搬送速度を毎分５０ｍとし、位置が固定されたカメラで、１０ｍｍの位置１５から１１ｍｍの位置１６までが観察できる画像で１／１０００秒毎の撮影を行い、１０ｍｍの位置１５から１１ｍｍまでの位置１６の塗布方向に対する速度を算出する。

【００２２】

上記速度から帯状基材の搬送速度を減じた値の絶対値を帯状基材の表面と親水性用塗布液表面の相対速度とする。

【００２３】

撮影の速度は基材の搬送速度に応じて、適宜設定することができる。

【００２４】

このような塗布を行うためには、計量された所望量の塗布液を基材上に非接触で供給する方式が用いられ、具体的にはダイコーター、スライドコーター、カーテンコーターと呼ばれる塗布方式が挙げられるが、本発明においてはスライドコーターを用いるのが好ましい。

【００２５】

本発明に好ましく用いられる、スライド型コーターとしては、特開２００２－１５３８０３、特開２００２－１５３８０８、特開２００２－１６６２１０、特開２００２－１６６２１９、特開２００２－１９２０４５、特開２００２－１８２３３３、特開２００２－２３３８０４、特開２００２－２４８３９７、特開２００２－２９２３２６、特開２００２－２５４００６、特開２００２－２７３２２９、特開２００２－３６１１４６、特開２００３－０２４８５３、特開２００３－０６２５１７、特開２００３－１１２１１１、特開２００３－１１４５００、特開２００３－１１７４６３の各公報に記載されているか、各公報が参照している公報、文献に記載されている公知のコーターを用いることができる。

【００２６】

上記相対速度を常に０～０．５ｍ／ｓｅｃに保つためには、帯状基材の搬送速度と塗布液の供給流量を一定にすることが必要であり、このため親水性用塗布液の送液は脈動のない定量ポンプを使用することが好ましい。

【００２７】

本発明に係る塗布においては、親水性層用塗布液を供給する部材と基材の表面との間隙は一定であることが望ましく、この間隙としては基材上に供給される親水性層用塗布液のウェット膜厚の５倍から３０倍が好ましい。

【００２８】

図２は本発明の製造方法の一実施態様であるスライド型コーターを用いて塗布する場合の主要構成図である。

【００２９】

基材１上に親水層用塗布液２が、スライドコータ３のスリット５より供給され塗布され

る。
【００３０】
親水層用塗布液２は、送液タンク１０から送液配管６と通してスライドコータに送られる。
【００３１】
本発明の好ましい態様の一つは、スライド型コーター３が有するコーターダイスチャンバー５に粒子を含有する親水性層用塗布液を、塗布必要量よりも過剰に供給し、過剰の塗布液をコーターダイスチャンバー５から引き抜き、引き抜いた塗布液を塗布液供給タンク１０もしくは、塗布液供給タンクからコーターまでの送液配管６に戻して循環させることである。
【００３２】
塗布液循環を行って送液配管６内やコーターダイスチャンバー５内の塗布液送液流量を多くすることで、配管内やコーターダイスチャンバー内で粒子が沈降して堆積することを抑制することができる。循環量は、配管径やコーターダイスチャンバーの体積等を考慮し、適宜決めることができる。
【００３３】
又、本発明の好ましい別の態様としては、送液配管６途中に設置された分散機７、もしくはコーターに設置された分散機などで再分散された後に塗布される態様である。
【００３４】
塗布液の再分散と前述の塗布液循環は組み合わせて行うこともでき、相乗効果が得られるものである。
【００３５】
塗布液循環を行う場合には、循環配管のどの位置に分散機を配置しても目的の効果が得られるが、分散機からコーターまでの配管長をより短く（再分散から塗布までの時間を短縮）した方が分散による粒子の分散効果が高くなるため好ましい。
【００３６】
この分散に用いる分散機としては、特に限定されるものではないが、塗布液中への異物混入の懸念がない超音波分散機やメディアレス分散機を用いることが好ましい。
【００３７】
送液配管途中に設置する超音波分散機としては、例えば、エスエムテー社製の連続処理タイプの超音波分散機、ＵＨ－６００ＳＲシリーズ等を好ましく用いることができる。超音波分散ユニットを複数連結して処理効果を高めることもできる。
【００３８】
メディアレス分散機としては、エムテクニック社製のクレアミックスや、浅田鉄工社製のトルネード、吉田機械興業社製のナノマイザーといったものを好ましく用いることができる。
【００３９】
コーターに分散機を設置する態様としては、特開２００３－１７００９６や特開２００３－１７００９７に記載されている超音波や低周波を印加する手段を設けたコーターを挙げることができ、また、特開平５－５０００１に記載されているコーターチャンバー内に攪拌ローターを内蔵する押し出しコーターの機構をスライドコーターに応用して用いることもできる。
【００４０】
（親水性層）
本発明に係る親水性層は、平版印刷時水湿し水を保持して、印刷インキ反撥性である非画像部となり得る層であり、親水性物質を含む。
【００４１】
本発明に係る親水性層は、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を含むが、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子としては、親水性層を粗面化して保水性、親水性を向上させるための親水性粒子、耐刷性などの印刷適性を向上させるための高硬度の粒子、画像露光光を熱に変換す

る光熱変換素材粒子、これらの機能を複数兼ね備えた粒子などが挙げられる。

【００４２】

本発明に係る粒子径とは、電子顕微鏡で観察により粒子の外接円を求めその直径をいう。

【００４３】

本発明においては、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子が高硬度の粒子である場合に特に有効である。

【００４４】

高硬度の粒子としては、新モース硬度が６以上のものが好ましく、例えば正長石（新モースコード：６）、シリカ（同：７～８）、ジルコニア（同：１１）、炭化珪素（同：１３）、炭化硼素（同：１４）、α－アルミナ（Al_2O_3）（同：１２）、立方晶窒化ホウ素（ｃＢＮ）（同：１４）ダイヤモンド（同：１５）などが挙げられる。

【００４５】

又粒子径が１μｍ～１５μｍの粒子としては、上記の保水性、親水性を向上させるための親水性粒子であることも好ましい態様である。

【００４６】

本発明に係る粒子径１μｍ～１５μｍの粒子の親水性層における含有量は５質量％～８質量％が好ましい。また粒子径１μｍ～１５μｍの粒子の粒子径としては１μｍ～１０μｍであることが好ましい。

【００４７】

本発明に係る親水性層の膜厚としては、０．５μｍ～１０μｍであることが好ましい。

【００４８】

本発明に係る親水性層は、多孔質構造を有することが好ましい。

【００４９】

多孔質構造を有する親水性層を形成するためには、下記に記載の親水性マトリクスを形成する素材が好ましく用いられる。

【００５０】

親水性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い。

【００５１】

（金属酸化物）

金属酸化物としては金属酸化物粒子が好ましく、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。

【００５２】

この金属酸化物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く、平均粒径としては３～１００ｎｍの範囲が好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物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よい。

【００５３】

上記金属酸化物粒子は、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。

【００５４】

（コロイダルシリカ）

中でも、コロイダルシリカが特に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。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た場合アルカリ性を呈するものが好ましい。

【００５５】

ネックレス状コロイダルシリカとは、一次粒子径がｎｍのオーダーである球状シリカの水分散系の総称であり、一次粒粒子径が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。

【００５６】

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社製の「スノーテックス－ＰＳ」シリーズなどが挙げられ、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）」及び「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、これらに各々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」及び「スノーテックス－ＰＳ－Ｌ－Ｏ」である。

【００５７】

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。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。

【００５８】

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、本発明では平均粒径が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、更に好ましくは３～１５ｎｍのものである。

【００５９】

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く特に好ましい。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、例えば、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－Ｎ（粒子径１０～２０ｎｍ）」、「スノーテックス－Ｓ（粒子径８～１１ｎｍ）」、「スノーテックス－ＸＳ（粒子径４～６ｎｍ）」が挙げられる。

【００６０】

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、形成する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。

【００６１】

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は９５／５～５／９５の範囲が好ましく、更に好ましくは７０／３０～２０／８０の範囲がより好ましく、６０／４０～３０／７０の範囲が更に好ましい。

【００６２】

本発明において、親水性層マトリクス構造の多孔質化材として、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。

【００６３】

（多孔質金属酸化物粒子）

多孔質金属酸化物粒子としては、以下に記載の多孔質シリカ粒子、多孔質アルミノシリケート粒子またはゼオライト粒子を好ましく用いることができる。

【００６４】

（多孔質シリカ粒子、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、粉砕するか、もしくは中和して析出した沈降物

を粉砕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。

【００６５】

多孔質アルミノシリケート粒子は、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。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。

【００６６】

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であることが更に好ましい。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、２．５ｍｌ／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。逆に、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。

【００６７】

（細孔容積の測定方法）

ここで、上記の細孔容積の測定はオートソーブ－１（カンタクローム社製）を使用し、定容法を用いた窒素吸着測定により、粉体の空隙が窒素により充填されていると仮定して相対圧力が０．９９８における窒素吸着量から算出されるものである。

【００６８】

（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。

【００６９】

また、親水層を構成する親水性層マトリクス構造は、層状鉱物粒子を含有することができる。

【００７０】

この層状鉱物粒子としては、例えば、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、サポナイト等）、バーミキュライト、マイカ（雲母）、クロライトといった粘土鉱物及び、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。特に、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。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）、バーミキュライト（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のものが好ましく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

【００７１】

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。

【００７２】

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１μｍ未満であり、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及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靭な塗膜とすることができる。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、増粘性が不充分となり、粒子物の沈降を抑制する効果が低減する。

【００７３】

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。層状鉱物粒子は塗布液に粉体で添加してもよいが、簡便な調液方法（メディア分散等の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調製した後、塗布液に添加することが好ましい。

【００７４】

親水性層を構成する親水性層マトリクスには、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ＳｉO_2／M_2Ｏ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。

【００７５】

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、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。

【００７６】

また、親水性層は、水溶性樹脂を含有してもよい。

【００７７】

水溶性樹脂としては、例えば、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（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が、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。

【００７８】

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。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。

【００７９】

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。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。

【００８０】

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、ウエット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。

【００８１】

親水性マトリクス構造部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。また、更に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、例えば、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く、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。

【００８２】

（光熱変換素材）

本発明に係る親水性層は光熱変換素材を含有することが好ましい。光熱変換素材としては赤外吸収色素または顔料が挙げられる。

【００８３】

（赤外吸収色素）

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、同７－４３８５１号、同７－１０２１７９号、特開２００１－１１７２０１の各公報等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て用いることができる。

【００８４】

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。

【００８５】

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。

【００８６】

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。

【００８７】

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。

【００８８】

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。可視光域で黒色を呈している素材しては、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。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。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。本発明に用いることができ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。これらの複合金属酸化物は平均１次粒子径が１μｍ以下であることが好ましく、平均１次粒子径が０．０１～０．５μｍの範囲にあることがより好ましい。平均１次粒子径が１μｍ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０．０１～０．５μｍ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。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。

【００８９】

素材自体が導電性を有するか、半導体であるような素材としては、例えば、Ｓｂをドープした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、$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O$、$K_2O \cdot nTiO_2$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。

【００９０】

特に好ましい光熱変換素材の態様としては、前記の赤外吸収色素及び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。

【００９１】

これらの光熱変換素材の添加量としては、これを含む層に対して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。

【００９２】

（親水性層用塗布液）

親水性層用塗布液は、上記の親水性層に用いられ素材と塗布溶媒からなる。

【００９３】

塗布溶媒としては、水、アルコール類、多価アルコール類が挙げられる。

【００９４】

また、本発明に係る親水性層用塗布液には、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。

【００９５】

界面活性剤としてＳｉ系やＦ系や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。

【００９６】

界面活性剤の含有量は親水性層（塗布液中の固形分（溶媒以外の部分））の０．０１～３質量％が好ましく、０．０３～１質量％が更に好ましい。

【００９７】

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。

【００９８】

本発明に係る親水性層用塗布液は、粒子径１μｍ～１５μｍの粒子を含むが、この含有量が１質量％以上である場合に本願の効果は大きく特に１質量％～５０質量％で含有する場合に好ましく適用できる。

【００９９】

（乾燥）

親水性層用塗布液が上記のように塗布された後に、乾燥することにより親水性層が設層される。

【０１００】

乾燥温度としては、７０℃以上であることが好ましい。基材が樹脂である場合には、８０～１５０℃の範囲であることがより好ましい。また、基材が金属である場合には、８０℃～３００℃の範囲であることがより好ましい。

【０１０１】

乾燥時間としては１秒間～５分間の範囲が好ましく、５～２分間の範囲がより好ましい。また、乾燥温度と乾燥時間との組み合わせによっては、基材に熱ダメージを与える可能性があるため、基材が熱ダメージを受けない条件とすることが好ましい。

【０１０２】

（画像形成層）

本発明に係る画像形成層は、印刷機上現像可能な感熱画像形成層である。印刷機上現像可能とは、印刷版材料を画像露光した後、特に現像処理を経ることなく、印刷機上で平版印刷の湿し水、または湿し水と印刷インキにより現像可能でそのまま印刷工程へと移行可能であることをいう。

【０１０３】

本発明に係る感熱画像形成層のなかでも、親水性層の画像露光での発熱により画像形成可能な層であり、露光部の画像形成層が熱によって除去されにくくなる方向へと変化する、いわゆるネガ型感熱画像形成層が好ましい。

【０１０４】

このような、露光部が熱によって親水性層上から除去されにくくなる方向へと変化する画像形成層としては、例えば、露光前は親水性の層であり、熱により親水性の層から疎水性の層へと変化させ得る疎水化前駆体と水溶性もしくは水分散性素材とを含有する画像形成層を挙げることができる。

【０１０５】

疎水化前駆体としては、例えば熱によって親水性（水溶性または水膨潤性）から疎水性へと変化するポリマー、具体的には、例えば、特開２０００－５６４４９に開示されている、アリールジアゾスルホネート単位を含有するポリマーを挙げることができる。

【０１０６】

本発明に係る画像形成層には、疎水化前駆体として、熱溶融性粒子または熱融着性粒子等の熱可塑性疎水性粒子、もしくは、疎水性物質を内包するマイクロカプセル、特定のブロック化イソシアネート化合物などを好ましく用いることができる。

【０１０７】

熱可塑性粒子としては、後述する熱溶融性粒子および熱融着性粒子を挙げることができる。

【０１０８】

熱溶融性粒子とは、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。

【０１０９】
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。又、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。更には、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、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド又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。又、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。
【０１１０】
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なうことができる。
【０１１１】
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。
【０１１２】
又、熱溶融性粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒子径は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。平均粒子径が０．０１μｍよりも小さい場合、熱溶融性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。熱溶融性粒子の平均粒子径が１０μｍよりも大きい場合には、解像度が低下する。
【０１１３】
又、熱溶融性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よい。
【０１１４】
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。
【０１１５】
層中の熱溶融性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％がさらに好ましい。
【０１１６】
熱融着性粒子としては、熱可塑性疎水性高分子重合体粒子が挙げられ、高分子重合体粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体粒子の分解温度より低いことが好ましい。高分子重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は１０、０００～１、０００、０００の範囲であることが好ましい。
【０１１７】
高分子重合体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、ポリイソプレン、エチレン－ブタジエン共重合体等のジエン（共）重合体類、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、アクリロニトリル－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－（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－メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート－（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－プロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニル－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－（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、ポリスチレン等及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。

【０１１８】

又、熱融着性粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒子径は機上現像性、感度などの面から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。

【０１１９】

又、熱融着性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よい。

【０１２０】

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。

【０１２１】

層中の熱可塑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％がさらに好ましい。

【０１２２】

マイクロカプセルとしては、例えば特開２００２－２１３５号や特開２００２－１９３１７号に記載されている疎水性素材を内包するマイクロカプセルを挙げることができる。マイクロカプセルは平均径で０．１～１０μｍであることが好ましく、０．３～５μｍであることがより好ましく、０．５～３μｍであることがさらに好ましい。

【０１２３】

［ブロック化イソシアネート化合物］

ブロック化イソシアネート化合物は、イソシアネート化合物に下記に記載のブロック化剤を反応付加させたものである。

【０１２４】

画像形成層に用いることができるブロック化イソシアネート化合物は後述するような化合物の水分散物であることが好ましい。

【０１２５】

水分散物から塗布形成することで、良好な機上現像性を得ることができる。

【０１２６】

［イソシアネート化合物］

イソシアネート化合物としては、芳香族ポリイソシアネート［ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート（粗製ＭＤＩ）、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）など］；脂肪族ポリイソシアネート［１、６－ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、リジンジイソシアネート（ＬＤＩ）など］；脂環式ポリイソシアネート［イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジシクヘキシルメタンジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、シクロヘキシレンジイソシアネートなど］；芳香脂肪族ポリイソシアネート［キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）など］；これらの変性物（ビューレット基、イソシアヌレート基、カルボジイミド基、オキサゾリジン基含有変性物など）；およびこれらのポリイソシアネートと分子量５０～５、０００の活性水素含有化合物からなる末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーが挙げられる。

【０１２７】

また、特開平１０－７２５２０に記載のポリイソシアネート化合物も好ましく用いることができる。

【０１２８】

上記の中では特にトリレンジイソシアネートが、反応性が速く好ましい。

【０１２９】

［ブロック化剤］
イソシアネート基のブロック剤としては、公知のものを使用することができる。例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール系ブロック剤、フェノール、クレゾールなどのフェノール系ブロック剤、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、メチルエチルケトキシム、メチルイソブチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシムなどのオキシム系ブロック剤、アセトアニリド、ε－カプロラクタム、γ－ブチロラクタムなどの酸アミド系ブロック剤、マロン酸ジメチル、アセト酢酸メチルなどの活性メチレン系ブロック剤、ブチルメルカプタンなどのメルカプタン系ブロック剤、コハン酸イミド、マレイン酸イミドなどのイミド系ブロック剤、イミダゾール、２－メチルイミダゾールなどのイミダゾール系ブロック剤、尿素、チオ尿素などの尿素系ブロック剤、Ｎ－フェニルカルバミン酸フェニル等のカルバミン酸系ブロック剤、ジフェニルアミン、アニリン等のアミン系ブロック剤、エチレンイミン、ポリエチレンイミンなどのイミン系ブロック剤などが挙げられる。これらの中では特にオキシム系ブロック剤を用いることが好ましい。

【０１３０】
ブロック化剤の含有量としては、ブロック剤中の活性水素基がイソシアネート化合物のイソシアネート基に対して１．０～１．１当量となるように含有させることが好ましいが、後述するポリオール等の活性水素基を有する添加剤と併用する場合は、ブロック剤と活性水素基を有するその他の添加剤とを合計した活性水素基が、イソシアネート基に対して１．０～１．１当量となるように含有させることが好ましい。１．０未満では未反応のイソシアネート基が残存し、また、１．１を超えるとブロック剤等が過剰となるため好ましくない。

【０１３１】
ブロック剤の解離温度としては、８０～２００℃であることが好ましく、８０～１６０℃であることがより好ましく、８０～１３０℃であることがより好ましい。

【０１３２】
［ポリオール］
ブロック化イソシアネート化合物は、さらにポリオールが付加したポリオール付加物であることが好ましい。

【０１３３】
ポリオールを含有させることにより、ブロック化イソシアネート化合物の保存安定性を向上させることができる。また、加熱して画像を形成した際の画像強度が向上し、耐刷性が向上する。

【０１３４】
ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、１、６－ヘキシレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、キシリレングリコール、ソルビトール、しょ糖などの多価アルコール、これらの多価アルコールあるいはポリアミンにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを、あるいは両者を付加重合して得られるポリエーテルポリオール類、ポリテトラメチレンエーテルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリカプロラクトンポリオール類、さらに上記多価アルコールとたとえばアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、アゼライン酸などの多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類、アクリルポリオール類、ヒマシ油、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールにビニルモノマーをグラフトして得られるポリマーポリオール類、エポキシ変性ポリオール類などが挙げられる。これらの中では、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、１、６－ヘキシレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、キシリレングリコール、ソルビトールなど分子

量５０～５０００のポリオールを好ましく使用することができ、特に分子量５０～５００程度の低分子量ポリオールをより好ましく使用できる。

【０１３５】

ポリオールの好ましい含有量としては、ポリオール中の水酸基がイソシアネート化合物のイソシアネート基に対して０．１～０．９当量となるような範囲であり、この範囲において特にブロック化イソシアネート化合物の保存安定性が向上する。

【０１３６】

［ブロック化方法］

イソシアネート化合物のブロック化方法としては、例えば、イソシアネート化合物を無水の条件下、不活性ガス雰囲気下で４０～１２０℃程度に加温し、攪拌しながらブロック剤を所定量滴下して混合し、攪拌を続けながら数時間かけて反応させるという方法が挙げられる。この際、何らかの溶媒を用いることもできる。また、公知の触媒、例えば、有機金属化合物、第３級アミン、金属塩等を用いることもできる。

【０１３７】

有機金属触媒としては、たとえば、スタナスオクトエート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレートなどのスズ系触媒、２－エチルヘキサン酸鉛などの鉛系触媒などが、第３級アミンとしては、たとえばトリエチルアミン、Ｎ、Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチレンジアミン、Ｎ、Ｎ′－ジメチルピペラジン、ジアザビシクロ（２、２、２）－オクタンなどが、金属塩触媒としては、たとえば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸鉛酸化リチウムなどが挙げられる。これらの触媒の使用量は、ポリイソシアネート組成物１００質量部に対し、通常０．００１～２質量部、好ましくは０．０１～１質量部である。

【０１３８】

ブロック化イソシアネート化合物において、ポリオールとの化合物でもある態様の場合は、ブロック剤およびポリオールをイソシアネート化合物と反応させるが、先にイソシアネート化合物とポリオールとを反応させた後に、残ったイソシアネート基とブロック剤とを反応させてもよく、また、先にイソシアネート化合物とブロック剤とを反応させた後に、残ったイソシアネート基とポリオールとを反応させてもよい。

【０１３９】

ブロック化イソシアネート化合物の好ましい平均分子量としては、重量平均分子量で５００～２０００であることが好ましく、６００～１０００であることがより好ましい。この範囲で反応性と保存安定性とのバランスが良好となる。

【０１４０】

［水分散物の製造］

上述のようにして得られたブロック化イソシアネート化合物は、例えば、界面活性剤と水とを加えて、ホモジナイザ等を用いて強力に混合攪拌することで水分散物とすることができる。

【０１４１】

界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル等のノニオン系界面活性剤、あるいはラウリルベタイン、ステアリルベタインの塩などのアルキルベタイン型の塩、ラウリル－β－アラニン、ラウリルジ（アミノエチル）グリシン、オクチルジ（アミノエチル）グリシンなどのアミノ酸型の両界面活性剤などを挙げることができる。これらは単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。これらの中ではノニオン界面活性剤が好ましい。

【０１４２】

ブロック化イソシアネート化合物水分散物の固形分としては、１０～８０質量％であることが好ましい。界面活性剤の添加量としては、水分散物の固形分中の０．０１～２０質

量％であることが好ましい。

【０１４３】

イソシアネート化合物のブロック化反応等に有機溶媒を用いた場合には、水分散物としてから有機溶媒を除去することもできる。

【０１４４】

画像形成層は水溶性素材を含んでもよく水溶性素材としては下記のような素材を挙げることができる。

【０１４５】

［水溶性高分子化合物］

画像形成層に含有される水溶性素材としては、ｐＨ４からｐＨ１０の水溶液に溶解する公知の水溶性高分子化合物が挙げられる。

【０１４６】

具体的には、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（ＰＥＧ）、ポリビニルエーテル、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。

【０１４７】

これらのなかでは、多糖類、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が好ましい。

【０１４８】

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、キトサン、またはこれらの誘導体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。

【０１４９】

ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミドとしては、分子量３０００～１００万であることが好ましく、５０００～５０万であることがより好ましい。

【０１５０】

これらの中では、ポリアクリル酸Ｎａといったポリアクリル酸塩が最も好ましい。ポリアクリル酸塩は親水性層の親水化処理剤としての効果が高く、画像形成層が機上現像されて現れる親水性層の表面の親水性を向上させることができる。

【０１５１】

［オリゴ糖］

水溶性素材としては、上述の水溶性高分子化合物以外にオリゴ糖を含有させることができる。

【０１５２】

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。

【０１５３】

［画像形成層に含有可能なその他の素材］

また、画像形成層には上記のような光熱変換素材を含有させてもよい。

【０１５４】

また、画像形成層には、界面活性剤を含有させることができる。Ｓｉ系、又は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。

【０１５５】

さらに、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）を含有していても良い。

【０１５６】
本発明に係る画像形成層の膜厚としては０．１μｍ～５．０μｍが好ましく、特に０．２μｍ～１．０μｍが好ましい。
【０１５７】
本発明に係る画像形成層は、上記のような熱により画像を形成する感熱画像形成層であり、近赤外線レーザーによる画像露光で画像形成可能な印刷機上現像可能な感熱画像形成層であることが好ましい。
【０１５８】
即ち、前記請求項１～３の製造方法により製造された平版印刷版材料であって、近赤外線レーザーによる画像露光で画像形成可能な画像形成層を有する印刷機上現像可能な平版印刷版材料も本発明の好ましい態様である。
【０１５９】
（基材）
本発明に係る基材は、親水性層、画像形成層を担持しうるものであり、印刷版の支持体として使用される公知の材料を使用することができる。
【０１６０】
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材等が挙げられる。
【０１６１】
基材の厚さとしては、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、５０～３００μｍのものが好ましく用いられる。
【０１６２】
本発明においては、基材がプラスチックフィルムで有る場合に特に有効である。
【０１６３】
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、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、アセテート、ナイロン、ポリエーテルイミド、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、ポリフェニレンサルファイド、セルロースエステル類、シンジオタクチック－ポリスチレン、アタクチック－ポリスチレン、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ポリメチルメタクリレート等を挙げることができるが、特に好ましくは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等のポリエステルフィルムである。即ち前記請求項１に記載の基材が５０～３００μｍの厚さを有するポリエステルフィルムであることが好ましい態様である。
【０１６４】
これらプラスチックフィルムは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。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。下塗り層に、有機または無機の公知の導電性素材を含有させることもできる。
【０１６５】
また、裏面のすべり性を制御するために粗面を有する裏面コート層を設けた基材や公知の導電性素材を含有する裏面コート層を設けた基材も好ましく使用することができる。
【０１６６】
本発明の製造方法により製造された平版印刷版材料は画像露光され特に現像処理を経ることなく、印刷工程に供される。即ち本発明においては、前記請求項１または２に記載の平版印刷版材料の製造方法により製造された平版印刷版材料も好ましい態様である。
【０１６７】
（露光）
本発明の製造方法により製造された平版印刷版材料は、画像データに応じてレーザー光で画像露光され、その後印刷機上で現像され印刷版が得られる。

【０１６８】
画像露光は、より具体的には赤外及び／または近赤外領域で発光する、即ち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い。
【０１６９】
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して、走査露光を行うことが特に好ましい。
【０１７０】
走査露光に好適な装置としては、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。
【０１７１】
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１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１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、（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１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挙げられる。
【０１７２】
このようにして画像形成がなされた印刷版材料は、特に湿式の現像処理を行うことなく印刷工程に適用できる。
【０１７３】
画像露光後の印刷版材料をそのまま印刷機の版胴に取り付けるか、あるいは印刷版材料を印刷機の版胴に取り付けた後に、版胴を回転させながら水供給ローラー及び／またはインク供給ローラーを印刷版材料に接触させることで画像形成機能層の非画像部を除去することが可能である。
【０１７４】
印刷機上での画像形成機能層の非画像部（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クエンスによって行うことができる。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。
【０１７５】
（１）印刷開始のシークエンスとして、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～数十回転回転させ、次いで、印刷を開始する。
【０１７６】
（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。
【０１７７】
（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。
【０１７８】
（印刷）
印刷に用いられる印刷機としては、一般に公知の、湿し水及び平版印刷インキを用いる平版オフセット印刷機が使用できる。

【０１７９】
本発明に係る平版印刷版材料は、上記のように画像様露光した後に、平版印刷機上で湿し水または湿し水と印刷インキにより現像を行い、印刷版とした後印刷に供せられる。
【実施例】
【０１８０】
以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、実施例中「部」は特に断りのないかぎり「質量部」を表す。
【０１８１】
実施例１
（支持体の作製）
厚み１７５μｍのポリエチレンフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製テトロンＨＳ－１７５）の両面に、８Ｗ／ｍ^2・分のコロナ放電処理を施し、次いで、一方の面に下記下引き塗布液ａを乾燥膜厚０．８μｍになるように塗設後、コロナ放電処理（８Ｗ／ｍ^2・分）を行いながら下引き塗布液ｂを乾燥膜厚０．１μｍになるように塗布し、各々１８０℃、４分間乾燥させた（下引き面Ａ）。
【０１８２】
また、反対側の面に、下記下引き塗布液ｃ乾燥膜厚０．８μｍになるように塗設後、コロナ放電処理（８Ｗ／ｍ^2・分）を行いながら下引き塗布液ｄを乾燥膜厚１．０μｍになるように塗布し、各々１８０℃、４分間乾燥させた（下引き面Ｂ）

《下引き塗布液ａ》

スチレン／グリシジルメタクリレート／ブチルアクリレート＝６０／３９／１の３元系共重合ラテックス（Ｔｇ＝７５℃）	（固形分基準）６．３部
スチレン／グリシジルメタクリレート／ブチルアクリレート＝２０／４０／４０の３元系共重合ラテックス	１．６部
アニオン系界面活性剤Ｓ－１	０．１部
水	９２．０部

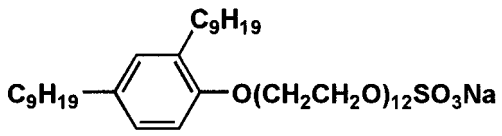
《下引き塗布液ｂ》

ゼラチン	１部
アニオン系界面活性剤Ｓ－１	０．０５部
硬膜剤Ｈ－１	０．０２部
マット剤（シリカ，平均粒径３．５μｍ）	０．０２部
防黴剤Ｆ－１	０．０１部
水	９８．９部

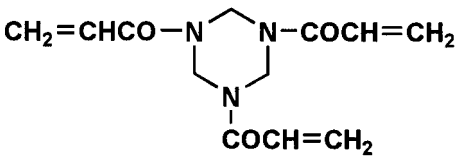
【０１８３】

【化１】

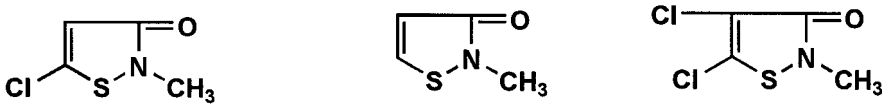
S－1



H－1



F－1



(成分A)　(成分B)　(成分C)

成分A:成分B:成分C＝50:46:4(モル比)

【０１８４】

《下引き塗布液ｃ》

スチレン／グリシジルメタクリレート／ブチルアクリレート＝２０／４０／４０の３元系共重合ラテックス　（固形分基準）０．４部

スチレン／グリシジルメタクリレート／ブチルアクリレート／アセトアセトキシエチルメタクリレート＝３９／４０／２０／１の４元系共重合ラテックス　７．６部

ポリ塩化ビニリデン樹脂　０．５部

アニオン系界面活性剤Ｓ－１　０．１部

水　９１．４部

《下引き塗布液ｄ》

成分ｄ－１１／成分ｄ－１２／成分ｄ－１３＝６６／３１／１の導電性組成物　６．４部

硬膜剤Ｈ－２　０．７部

アニオン系界面活性剤Ｓ－１　０．０７部

マット剤（シリカ，平均粒径３．５μｍ）　０．０３部

水　９３．４部

成分ｄ－１１；

スチレンスルホン酸ナトリウム／マレイン酸＝５０／５０の共重合体からなるアニオン性高分子化合物

成分ｄ－１２；

スチレン／グリシジルメタクリレート／ブチルアクリレート＝４０／４０／２０からなる３成分系共重合ラテックス

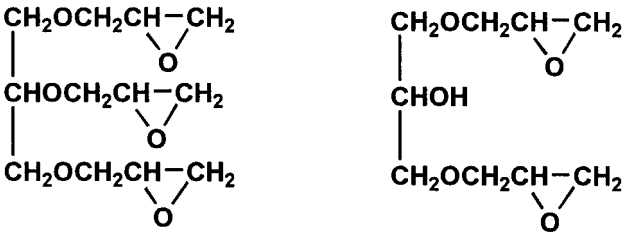
成分ｄ－１３；

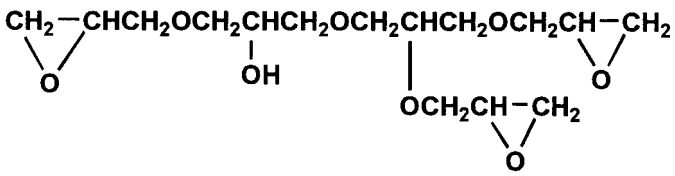
スチレン／イソプレンスルホン酸ナトリウム＝８０／２０からなる高分子活性剤

【０１８５】

【化２】

Ｈ－２；





の３種の混合物

【０１８６】

《印刷版材料の作製》

下記表１に示す親水性層塗布液１～５を、表２に示す塗布方法、条件で上記下引き済み支持体のＡ面上に各々乾燥付き量が、３．１ｇ／ｍ^{2}になるように塗布し、１２０℃で１分加熱乾燥した。

【０１８７】

基材の搬送速度は全て毎分５０ｍで行った。

【０１８８】

その後、さらに下記に示す感熱画像形成層塗布液を、ワイヤーバーを用いて、乾燥付き量が、０．５ｇ／ｍ^{2}になるように塗布し、７０℃で２分間乾燥した。

【０１８９】

また、下引き済み支持体のＢ面上に、下記に示すバックコート層塗布液を、ワイヤーバーを用いて、乾燥付き量が１．５ｇ／ｍ^{2}になるように塗布し、５０℃で１０分乾燥して、平版印刷版材料Ａ～Ｔを得た。（表１中の特に断りのない数値は質量部を表す）

【０１９０】

【表１】

素材	塗布液１ 実施例	塗布液２ 実施例	塗布液３ 実施例	塗布液４ 比較例	塗布液５ 実施例
コロイダルシリカ(アルカリ系):スノーテックスーS (日産化学社製、平均粒径:5nm、固形分30質量%)	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
ネックレス状コロイダルシリカ(アルカリ系): スノーテックスーPSM (日産化学社製、平均粒径(長径):120nm、固形分20質量%)	36.00	36.00	36.00	41.00	36.00
金属酸化物顔料: TMー3550(大日精化工業社製、 Feー Cuー Mn系黒色顔料、固形分40質量%分散物)	6.00	6.00	6.00	8.50	6.00
層状鉱物粒子 モンモリロナイト:ミネラルコロイドMO (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	8.00	8.00	8.00	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	5.00	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	1.00	1.00	1.00
多孔質金属酸化物粒子 シルトン JCー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2μm、新モース硬度７)	2.00				
多孔質金属酸化物粒子 シルトン JCー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、新モース硬度６)		2.00			
金属酸化物被覆樹脂粒子 オプトビーズSTMー6500S (日産化学社製、シリカ被覆メラミン粒子、 平均粒径6.5μm、新モース硬度５)			2.00		
PMMA樹脂粒子 MXー500 (綜研化学社製、平均粒径5μm、新モース硬度４)					2.00
純水	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00
固形分濃度[質量%]	17.00	17.00	17.00	17.10	17.00

【０１９１】

【表２】

塗布方式	接触状態	相対速度 m／sec	塗布液１	塗布液２	塗布液３	塗布液４	塗布液５
スライド	非接触	0.02	A	E	I	M	Q
エアナイフ	非接触	0.92	B	F	J	N	R
バー	接触	0.65	C	G	K	O	S
リバースロール	接触	0.06	D	H	L	P	T

【０１９２】

《感熱画像形成層塗布液》下記に記載の各素材を、ホモジナイザを用いて十分に攪拌混合した。なお、数値は質量部を表す。

【０１９３】

カルバナワックスエマルジョン　Ｈｉ－ｄｉｓｐｅｒＡ１１８（岐阜セラック社製、１０質量%に純水で希釈した分散液）　６５部

マイクロクリスタリンワックスエマルジョン　Ｈｉ－ｄｉｓｐｅｒＡ２０６（岐阜セラック社製、１０質量%に純水で希釈した分散液）　２５部

アクアリックＤＬ５２２（日本触媒製ポリアクリル酸ナトリウム水溶液、１０質量％）
１０部
《バックコート層塗布液》
シルトンＪＣ－５０（水澤化学社製多孔質金属酸化物粒子）　２０部
ラックスター３３０７Ｂ（大日本インキ化学工業（株）製ＳＢＲラテックス）
２０部
純水　６０部
《露光》
上記によって得られた平版印刷板材料を、露光サイズに合わせて断裁した後に、露光ドラムに巻き付け固定した。露光には、波長８０８ｎｍ、スポット経約１８μｍのレーザービームを用い、３００ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギーで全面に１７５線相当の７０％網点画像を露光した。

【０１９４】

《印刷評価》
印刷機を三菱重工業社製ＤＡＩＹＡＦ－１、湿し水をアストロマーク３（日研化学研究所）の２質量％溶液、インクを東洋インク社製のトーヨーハイエコーＭ、用紙を上質紙、印刷開始のシークエンスを、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５回回転として、１０，０００枚印刷して以下の評価を行った。

【０１９５】

１）損紙枚数：印刷開始から紙面全体が所定濃度に達するまでの印刷枚数を測定し、機上現像性の指標の一つとした。（数字の小さい方が良）
２）微点汚れ：５０００枚印刷後の印刷物を２０倍のルーペで微点状の汚れの有無を目視観察し、非画線部のマゼンタ濃度を測定し機上現像性の指標の一つとした。（数字の小さい方が良）
３）耐刷性：印刷物濃度が定常状態から５％減少する印刷枚数を測定し、耐刷性の指標とした。（数字の大きい方が良）
４）印刷適性：正常印刷状態から湿し水供給量を絞り、画像部にカラミが発生する水量下限を標準からの変化量（％）として測定し、印刷適性の指標とした。（数字の大きい方が良）
結果を表３に示す。表３から本発明の製造方法により得られた印刷版材料は、印刷機上現像時の損紙が少なく、現像時の汚れ発生が少なく、耐刷性に優れ、かつ印刷適性に優れることが分かる。

【０１９６】

【表３】

平版印刷版番号	損紙（枚）	微点汚れ（有無／濃度）	耐刷性（枚）	水量下限（％）
A	10	なし／0.01	＞10.000	50
B	15	なし／0.01	＞10.000	40
C	30	あり／0.03	＞10.000	20
D	30	あり／0.05	＞10.000	20
E	10	なし／0.01	＞10.000	50
F	15	あり／0.03	＞10.000	20
G	40	あり／0.08	＞10.000	10
H	50	あり／0.08	＞10.000	10
I	10	なし／0.01	＞10.000	40
J	15	あり／0.03	＞10.000	30
K	40	あり／0.05	＞10.000	30
L	50	あり／0.05	＞10.000	30
M	15	なし／0.01	7000	20
N	15	なし／0.01	7000	10
O	15	なし／0.01	5000	0（適正値なし）
P	15	なし／0.01	4000	0（適正値なし）
Q	10	なし／0.01	9000	40
R	12	あり／0.03	8000	30
S	18	あり／0.08	7000	20
T	18	あり／0.12	6000	20

【０１９７】

実施例２

送液ポンプの条件を変えて相対速度を０．４ｍ／秒とした以外は実施例１の平版印刷版Ａと同様にして平版印刷版Ｕを作製し実施例１と同様にして評価を行った。損紙の枚数は１１枚、微点汚れはなし、濃度は０．０１、耐刷性は９０００枚、水量下限は４０％であった。

【図面の簡単な説明】

【０１９８】

【図１】本発明の製造方法に係る塗布の一実施態様の側断面図である。

【図２】本発明の製造方法の一実施態様であるスライド型コーターを用いて塗布する場合の主要構成図である。

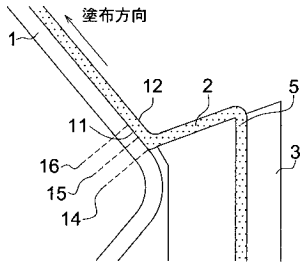
【符号の説明】

【０１９９】

１　基材
２　親水性層用塗布液
３　スライド型コーター
４　コーターダイスチャンバー
５　スリット
６　送液配管
７　分散機
８　フィルター

９　送液ポンプ
１０　親水性用塗布液送液タンク
１１　基材の表面
１２　親水性層用塗布液の表面
１４　親水性層用塗布液が供給された点
１５　１０ｍｍの位置
１６　１１ｍｍの位置
２１　ローラー

【図１】



【図２】

