

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-512192

(P2004-512192A)

(43) 公表日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

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

G 0 3 F 7/00

G 0 3 F 7/00 5 0 3

2 H 0 9 6

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004 5 0 1

2 H 1 1 4

G 0 3 F 7/029

G 0 3 F 7/004 5 0 5

G 0 3 F 7/11

G 0 3 F 7/029

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-524769 (P2002-524769)  
 (86) (22) 出願日 平成13年8月31日 (2001.8.31)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月3日 (2003.3.3)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/027057  
 (87) 国際公開番号 W02002/021215  
 (87) 国際公開日 平成14年3月14日 (2002.3.14)  
 (31) 優先権主張番号 09/656, 052  
 (32) 優先日 平成12年9月6日 (2000.9.6)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503084107  
 テン、ゲーリー、ガンファイ  
 アメリカ合衆国、01532 マサチュー  
 セッツ州、ノースボロウ、ケンデール ド  
 ライブ 10  
 (74) 代理人 100104411  
 弁理士 矢口 太郎  
 (74) 代理人 100104215  
 弁理士 大森 純一  
 (74) 代理人 100099656  
 弁理士 山口 康明  
 (72) 発明者 テン、ゲーリー、ガンファイ  
 アメリカ合衆国、01532 マサチュー  
 セッツ州、ノースボロウ、ケンデール ド  
 ライブ 10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱性平板印刷プレートの印刷機上 (オン・プレス) 現像

## (57) 【要約】

【解決手段】本発明は、赤外線照射による硬化又は可溶化が可能な感熱性層を基板上に有する平板印刷プレートのインキ及び/又は湿し水によるオン・プレス現像に関する。前記プレートは、赤外線により所望のイメージに露光され、プレートシリンドラを回転させることによってインキ及び/又は湿し水によるオン・プレス現像がされ、インキ及び/又は湿し水のローラーに係合される。現像されたプレートは、画像を受容媒体に直接印刷する。所望のイメージの露光は、印刷機とは別に行うか、平板印刷機のプレートシリンドラに載置されたプレートにより行うことができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

受容媒体上にイメージを平版印刷する方法であって、

(a) 平板印刷プレートを提供する工程であって、この平板プレートは、(i) 基板と；  
(ii) 陽イオン又はモノマー（オリゴマー）を重合させることができるフリーラジカル、前記モノマーの重合を開始させる陽イオン又はフリーラジカル開始剤、及び赤外線吸収染料又は顔料を有する感熱性層とを有し；前記感熱性層は、赤外線レーザによって露光されることにより硬化可能であり、（乾燥プレート用）インキ又は（湿式プレート用）インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性であり、インキ及びインキ用の不粘性の液体からなるグループから選択された少なくとも 1 つの印刷液に対する前記基板の親和性又は非親和性とは略逆の親和性又は非親和性を示すものである、工程と；

10

(b) 前記赤外線レーザによって前記プレートを所望のイメージに露光して、前記露光範囲の感熱性層を硬化させる工程と；

(c) 前記露光されたプレートを平版印刷機のインキ及び／又は湿し水と接触させて、非硬化範囲の感熱性層を取り除き、前記プレートから前記受容媒体に画像を平版印刷する工程とを有する方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の方法において、

前記感熱性層は、少なくとも 1 つのエポキシ又はビニルエーテル官能基を有するエポキシ又はビニルエーテルモノマー（又はオリゴマー）と、プレーステッド酸形成要素と、赤外線吸収染料とを有するものである。

20

## 【請求項 3】

請求項 1 記載の方法において、

前記感熱性層は、少なくとも 1 つの末端エチレン基を有する不飽和のモノマー（又はオリゴマー）をエチレン重合させることができるフリーラジカルと、フリーラジカル開始剤と、赤外線吸収染料とを有するものである。

## 【請求項 4】

請求項 1 記載の方法において、

前記基板は親水性であり；前記感熱性層は親油性であり、（アクリレート又はメタクリル酸エステル官能基を有する又は有さない）親油性の重合粘着剤と、少なくとも 1 つのアクリレート又はメタクリル酸エステル官能基を有するモノマー（又はオリゴマー）と、フリーラジカル開始剤と、赤外線吸収染料と、を有するものである。

30

## 【請求項 5】

請求項 1 記載の方法において、

前記赤外線吸収染料又は顔料は前記感熱性層の重量の 0.02 から 20% である。

## 【請求項 6】

請求項 1 記載の方法において、

前記感熱性層は親油性であり、前記基板は親水性であり、前記プレートは湿式平版プレートである。

40

## 【請求項 7】

請求項 1 記載の方法において、

前記感熱性層は疎油性であり、前記基板は親油性であり、前記プレートは乾燥平版プレートである。

## 【請求項 8】

請求項 1 記載の方法において、

前記プレートは、前記基板と前記感熱性層との間に配置された剥離可能な中間層を更に含んでおり、前記剥離可能な中間層は（乾燥プレート用）インキ又は（湿式プレート用）インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性であり；前記基板は、前記基板上に堆積された被覆物と機械的に組み合わせられる凸凹の及び／又は孔のある表面を有し、前記中間層は前

50

記基板の微細な表面上で略絶縁保護され、膜厚は十分に薄いものであり、それにより、機械的な組み合わせを経て前記感熱性層と前記基板の間に固着することができるようになっている。

【請求項 9】

請求項 1 記載の方法において、

前記プレートは前記感熱性層上の保護膜に可溶性又は分散性であるインキ及び／又は湿し水を更に含むものである。

【請求項 10】

請求項 9 記載の方法において、

前記プレートは湿式プレートであり、前記保護膜は湿し水に可溶性又は分散性であり、水溶性高分子を有するものである。 10

【請求項 11】

請求項 1 記載の方法において、

前記プレートは平版印刷機のプレートシリンダに載置され、赤外線レーザによって画像露光され、インキ及び／湿し水によってオン・プレス現像され、平版印刷がされるものである。

【請求項 12】

受容媒体上にイメージを平版印刷する方法であって、

(a) 平板印刷プレートを平板印刷機の前記プレートシリンダに載置する工程であって、この平板プレートは、(i) 基板と；(ii) 赤外線レーザによる露光によって硬化又は可溶化でき、感熱性層の前記非硬化範囲又は可溶化範囲は(乾燥プレート用)インキ又は(湿式プレート用)インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性であり、インキ及びインキ用の不粘性の液体からなるグループから選択された少なくとも 1 つの印刷液に対する前記基板の親和性又は非親和性とは略逆の親和性又は非親和性を示す前記感熱性層とを有するものである、工程と、； 20

(b) 前記赤外線レーザによって前記プレートを所望のイメージに露光し、前記露光範囲の感熱性層を硬化又は可溶化させる工程と；

(c) 前記印刷機を操作し、前記露光されたプレートを平板印刷機のインキ及び／又は湿し水と接触させ、非硬化範囲又は可溶化範囲の感熱性層を取り除き、前記プレートから前記受容媒体に画像を平版印刷する工程とを有する方法。 30

【請求項 13】

請求項 12 記載の方法において、

前記感熱性層はネガ作用であり、少なくとも 1 つのエポキシ又はビニルエーテル官能基を有するエポキシ又はビニルエーテルモノマー(又はオリゴマー)と、ブレンステッド酸形成要素と、赤外線吸収染料とを有するものである。

【請求項 14】

請求項 12 記載の方法において、

前記基板は親水性であり；前記感熱性層は親油性であり、(アクリレート又はメタクリル酸エステル官能基を有する又は有さない)親油性の重合粘着剤と、少なくとも 1 つのアクリレート又はメタクリル酸エステル官能基を有するモノマー(又はオリゴマー)と、フリーラジカル開始剤と、赤外線吸収染料とを有するものである。 40

【請求項 15】

基板上に感熱性層を有するネガティブ平板印刷プレートであって；前記感熱性層が、(i) 陽イオン重合可能なモノマー(オリゴマーを含む)と、(ii) ブレンステッド酸形成要素と、(iii) 赤外線吸収染料及び赤外線吸収顔料からなるグループから選択された赤外線光吸収要素とを有し；前記感熱性層は、赤外線レーザの照射によって硬化又は可溶化でき、インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性であり、インキ及びインキ用の不粘性の液体からなるグループから選択された少なくとも 1 つの印刷液に対する前記基板の親和性又は非親和性とは略逆の親和性又を示すものである。

【請求項 16】

請求項 15 記載の平板印刷プレートにおいて、

前記基板は親水性であり、前記感熱性層は親油性であり、前記モノマーは少なくとも 1 つのエポキシ又はビニルエーテル官能基を有するエポキシ又はビニルエーテルモノマー（又はオリゴマー）であり、前記赤外線吸収要素は赤外線光吸収染料である。

【請求項 17】

基板上に感熱性層を有するネガティブ平板印刷プレートであって；前記感熱性層が、（i）（エチレン官能基を有する又は有さない）含水アルカリ不溶性の重合結合剤と、（ii）少なくとも 1 つの末端エチレン基を有する不飽和のモノマー（又はオリゴマー）をエチレン重合させることができるフリーラジカルと、（iii）フリーラジカル開始剤と、（iv）赤外線吸収染料及び赤外線吸収顔料からなるグループから選択された赤外線光吸収要素とを有し；前記感熱性層は、赤外線レーザによって硬化でき、インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性であり、インキ及びインキ用の不粘性の液体からなるグループから選択された少なくとも 1 つの印刷液に対する前記基板の親和性又は非親和性とは略逆の親和性又を示すものである。

10

【請求項 18】

請求項 17 記載の平板印刷プレートにおいて、

前記基板は親水性であり、前記感熱性層は親油性であり、前記モノマーは少なくとも 1 つのアクリレート又はメタクリレート官能基モノマー（又はオリゴマー）であり、前記赤外線吸収要素は赤外線光吸収染料であり、前記モノマーに対する前記重合体の総重量の比は 0.1 から 0.8 である。

20

【請求項 19】

請求項 17 記載の平板印刷プレートにおいて、

前記フリーラジカル開始剤はハロアルキル置換された S - トリアジンである。

【請求項 20】

請求項 17 記載の平板印刷プレートにおいて、

前記赤外線光吸収要素はシアニン染料である。

【請求項 21】

親水性の基板上に親油性の感熱性層を有するネガティブ平板印刷プレートであって；前記感熱性層が、（i）少なくとも 1 つの末端エチレン基を有する不飽和のモノマー（又はオリゴマー）をエチレン重合させることができるフリーラジカルと、（ii）フリーラジカル開始剤と、（iii）赤外線光吸収要素と、（iv）前記感熱性層の重量に対して 0.5 から 30 % の非イオン性界面活性剤とを有し；前記感熱性層は、赤外線レーザによって硬化でき、インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性である。

30

【請求項 22】

請求項 21 記載の平板印刷プレートにおいて、

前記非イオン性界面活性剤は、ポリエチレン・グリコール、ポリプロピレン・グリコール、エチレン・グリコール、プロピレン・グリコールの共重合体、及びそれらの派生物からなるグループから選択されるものであり；前記感熱性層の重量に対して 1 から 20 % である。

【請求項 23】

請求項 21 記載の平板印刷プレートにおいて、

この平板印刷プレートは、前記感熱性層の保護膜に対して可溶性又は分散性である湿し水を更に含んでおり、前記保護膜は水溶性重合体を有するものである。

40

【請求項 24】

平板印刷プレートであって、

この平板印刷プレートは、（i）基板と；（ii）赤外線レーザによって硬化又は可溶化でき、感熱性層の前記非硬化範囲又は可溶化範囲は（乾燥プレート用）インキ又は（湿式プレート用）インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性であり、インキ及びインキ用の不粘性の液体からなるグループから選択された少なくとも 1 つの印刷液に対する前記基板の親和性又は非親和性とは略逆の親和性又は非親和性を示す前記感熱性層とを有し；前記

50

基板は、凸凹部を有する粗い表面を有し、前記感熱性層は前記凸凹の基板表面上で略被覆されることによって前記感熱性層が前記基板の微小な表面上の主な凸凹に対応する凸凹を有するものであり；前記基板は、平均的な表面の粗さ  $R_a$  が約 0.2 から約 2.0 ミクロンであり、前記感熱性層は平均的な膜厚が約 0.1 から約 2.0  $\mu\text{m}$  であり、前記感熱性層の前記凹部の平均的な高さは少なくとも 0.1 ミクロンであり、前記感熱性層の前記凸部の平均的な高さよりも低いものである。

【請求項 25】

請求項 24 記載の平板印刷プレートにおいて、前記感熱性層の前記凹部の平均的な高さは少なくとも 0.1 ミクロンであり、前記基板の前記凸部の平均的な高さよりも低いものである。

10

【請求項 26】

請求項 24 記載の平板印刷プレートにおいて、前記基板は親水性であり；前記感熱性層は親油性であり、少なくとも 1 つのエポキシ又はビニルエーテル官能基を有するエポキシ又はビニルエーテルモノマー（又はオリゴマー）と、ブレンステッド酸形成要素と、赤外線吸収染料とを有するものである。

【請求項 27】

請求項 24 記載の平板印刷プレートにおいて、前記基板は親水性であり；前記感熱性層は親油性であり、少なくとも 1 つの末端エチレン基を有する不飽和のモノマー（又はオリゴマー）をエチレン重合させることができるフリーラジカルと、赤外線吸収染料とを有するものである。

20

【請求項 28】

請求項 24 記載の平板印刷プレートにおいて、この平板印刷プレートは、前記基板と前記感熱性層の間に配置された剥離可能な中間層を更に含んでおり、前記剥離可能な中間層は（乾燥プレート用）インキ又は（湿式プレート用）インキ及び／又は湿し水に可溶性又は分散性であり；前記基板は、前記基板上に堆積された被覆物と機械的に組み合わせられる凸凹の及び／又は孔のある表面を有し、前記中間層は前記基板の微細な表面上で略絶縁保護され、膜厚は十分に薄いものであり、それにより、機械的な組み合わせを経て前記感熱性層と前記基板の間に固着することができるようになっている。

【請求項 29】

請求項 24 記載の平板印刷プレートにおいて、この平板印刷プレートは前記感熱性層上の保護膜に可溶性又は分散性であるインキ及び／又は湿し水を更に含むものである。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、平板印刷プレートに関する。より詳しくは、赤外線レーザの照射によって露光されることにより硬化又は可溶化させることができる感熱性層を基板上に有する平版プレートのインキ及び／又は湿し水によるオン・プレス現像に関する。

【0002】

【従来の技術】

平版プレート（処理後）は、一般にインキを受容する領域（画像部）とインキをはじく領域（非画像部）から成る。印刷工程の間、インキは非画像部ではなく、画像部へ優先的に受容され、それからイメージが写し出される材料の表面上に転写されることが好ましい。一般に、インキは印刷ブランケットと呼ばれる中間材にいったん移された後、イメージが写し出される材料の表面に転写される。

【0003】

現在のところ、平版プレート（処理済）は一般に、基板とこの基板上に堆積された感光性コーティングを有する平版プレート前駆材料（一般に平版プレートとも称される）から作られる。この基板と感光性コーティングは逆の表面特性を有する。感光性コーティングは

40

50

、通常、光化学線の照射で露光されることにより、選択的には露光後の全体処理により、可溶化又は硬化される感光性の材料である。ポジ作用システムにおいては、露光範囲がより可溶化され、基板の表面を露出させる現象が可能になる。ネガ作用システムにおいては、露光範囲がより硬化され、非露光範囲を現像して基板の表面を露出させることができる。露光されたプレートは、通常現象液により現像され、基板上の硬化されていない又は可溶化された範囲が露出される。

【0004】

オン・プレス現像が可能な平版プレートは文献に開示されている。この種のプレートは、露光後、印刷機に直接載置され、最初の印刷中にインキ及びノ又は湿し水により現像され、その後通常の印刷用紙に印刷を行っていくものである。印刷機に載置される前に別の現像処理は必要とされない。オン・プレス現像が可能な平版プレートを開示する特許には、米国特許第5,258,263号、第5,516,620号、第5,561,029号、第5,616,449号、第5,677,110号、第5,811,220号、第6,014,929号及び第6,071,675号がある。 10

【0005】

通常、プレートは、光源とプレートの間に配置された所定の画像パターンを有する別のフォトリソマスク薄膜を介して光化学線（通常、ランプからの紫外線）によって露光される。高品質のリソグラフィ用プレートを提供することができる一方、この種の方法は扱いにくく労力を要する。 20

【0006】

レーザ源が多く使用されるようになっており、対応するレーザ波長に対して感光性を有する印刷プレートを所定の画像で露光する。これによれば、フォトリソマスク薄膜を使わず、材料、装置及び労働費を減らすことができる。 30

【0007】

レーザによってイメージングが可能なプレートの中でも、赤外線レーザを感知するプレートは白光下での取り扱いや処理ができるため最も好まれる。赤外線レーザは熱に変換され、プレートの作成に必要な特定の化学又は物理変化（硬化、可溶化、削摩、相変化又は熱流）を生じさせるため（ただし、システムによっては赤外線染料から開始剤に特定の電荷移動が生じる）に赤外線レーザを感知するプレートは、感熱性プレート又は熱プレートとも呼ばれる。様々な感熱性プレートが特許文献に開示されている。感熱性プレートの例として以下の特許がある。 30

【0008】

米国特許第5,379,698号は、表面ポリマー層、薄い金属層及び基板を有する平版印刷プレートを開示する。表面ポリマー層及び基板は、インキに対して逆の親和性を有する。プレートは、赤外線レーザの照射によって薄い金属層と表面ポリマー層を熱的に除去し、露光範囲の基板を露出させることによってイメージングされる。このプレートは、フォトリソマスクの使用を除外できる一方、レーザの照射中に有害な残骸が生じ、照射後にはしばしばクリーニング工程が必要になるという欠点がある。

【0009】

米国特許第5,705,309号には基板上に感熱性層を有する平版印刷プレートが開示されており、この感熱性層は、ペンダントエチレン基を有する光架橋可能な重合体バインダー、ポリアジン光重合開始剤、及び赤外線吸収化合物から構成される。このプレートは、赤外線レーザによる露光後、現象液によって現像されてネガ・プレートを作成することができる。このプレートは、フォトリソマスクを使わずにデジタルイメージングを可能とするが、扱いにくい液体現象処理が必要である。 40

【0010】

米国特許第5,491,046号には、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、ハロアルキル置換されたS-トリアジン及び赤外線吸収体を有する基板上に感熱性層を有する平版印刷プレートが開示されている。このプレートは、紫外線や赤外線の照射に感光性を有し、ポジ作用若しくはネガ作用のどちらかで機能することができる。プレートは、赤外線レーザに 50

よって所定のイメージに露光された後、現像されてポジ・プレートを形成するか、赤外線レーザによってイメージ的に露光され、高温で焼き付けされた後に現像されて、ネガ・プレートを形成することができる。このプレートでは、デジタルイメージングが可能であり、ポジ・プレートとネガ・プレートの両機能を利用することができるが、扱いにくいアルカリ現像液での処理が必要である。

【0011】

米国特許第4,132,168号には、基板上に紫外線感知層と上部マスク層とを有する平板印刷プレートが開示されている。上部マスク層は紫外線を通さず取り外しでき、又は非化学照射線を照射することによって紫外線に対する透過性を与えることができるものである。このプレートであればデジタル画像処理ができるが、露光後、マスク層の除去処理と現像処理という2つの扱いにくい化学処理が必要である。 10

【0012】

米国特許第5,674,658号及び第5,677,106号には、多孔親水性基板上に親油性の結像層を有する平板印刷プレートが開示されている。結像層は、重合体バインダー及び赤外線吸収染料を有し、露光の際、熱流によって多孔性の基板表面に付着させることができる。非露光範囲は、インキに接触させることにより、又ははがすことにより基板から取り除くことができる。このプレートは有用ではあるが、露光部分の結像層は硬化(架橋)されず、また印刷操作の間、簡単に洗い流されてしまうため印刷時における耐久性に欠ける。 20

【0013】

従来のオン・プレス現像ができるプレートやデジタルレーザによってイメージングできるプレートの向上にも関わらず、熱レーザ(赤外線レーザ)によってイメージングすることができ、削摩屑が生じず、別個の液体現像工程を必要としない平板印刷プレートへの要望がある。特にインキ及び/又は湿し水によってオン・プレス現像が可能な感熱性平板印刷プレートへの要望がある。 20

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、インキ及び/又は湿し水によってオン・プレス現像が可能な感熱性平板印刷プレートを提供することである。 30

【0015】

本発明の更なる目的は、インキ及び/又は湿し水によってオン・プレス現像が可能な感熱性層を基板上に有する感熱性平板印刷プレートをオン・プレス現像する方法を提供することである。 30

【0016】

本発明の更なる他の目的は、インキ及び/又は湿し水によってオン・プレス現像が可能な感熱性層を基板上に有する感熱性平板印刷プレートをオン・プレスイメージングし、現像する方法を提供することにある。 40

【0017】

本発明の更なる目的、特徴及び利点は、実施例の詳細な説明を通じて明らかにされる。 40

【0018】

本発明によると、受容媒体上に画像を平板印刷する印刷方法の提供であって、

(a)(i)基板と、(ii)赤外線レーザの照射によって硬化又は可溶化できる感熱性層の提供する工程であり、前記感熱性層の前記非硬化範囲又は可溶化範囲は(乾燥プレート用)インキ又は(湿式プレート用)インキ及び/又は湿し水に可溶性又は分散性であり、インキ及びインキ用の粘着液からなるグループから選択された少なくとも1つの印刷液に対する前記基板の親和性又は非親和性とは実質的に逆の親和性又は非親和性を示し、前記基板は凸凹部を有する粗い表面を有するものであり、

(b)前記赤外線レーザの照射によって前記プレートを所定の画像に露光し、前記露光範囲の感熱性層を硬化させる工程と、

(c)前記露光されたプレートは平版印刷機のインキ及び/又は湿し水と接触させられ、 50

非硬化範囲の感熱性層が取り除かれ、前記プレートから前記受容媒体へ画像を平版印刷する工程と、を順番に有することを特徴とする方法である。

【0019】

前記プレートは、プレート露光装置において赤外線レーザによって所定の画像に露光され、次にプレートシリンダを回転させてインキ及び／又は湿し水をローラーに係合させることによって平版印刷機に移動され、インキ及び／又は湿し水によってオン・プレス現像される。現像されたプレートは、その後受容媒体（紙など）に画像の印刷を直接行うことができる。或いは、このプレートは、平版印刷機のプレートシリンダに載置されている間、赤外線によって所定の画像に露光され、同じプレートシリンダ上でインキ及び／又は湿し水によってオン・プレス現像され、受容シートに画像の印刷を直接行うことができる。

10

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の平板印刷プレートに使用される基板は、いかなる平版印刷支持体でもよい。このような基板は、金属シート、ポリマーフィルム、又はコーティングされた紙でもよい。金属の支持体としては、アルミニウム（アルミニウム合金を含む）シートが好ましい。粒状化され、電気メッキが施され、バリアー層で析出されたアルミニウム支持体が特に好ましい。ポリエステルフィルムは、好ましい高分子フィルム支持体である。表面のコーティングは、所望の表面特性を得られるように被覆されてもよい。湿式プレートの場合、感熱性層の表面特性に応じて、基板は親水性又は親油性の表面を有するものである。通常、平版印刷用の湿式プレートは、親水性の基板と親油性の感熱性層を有する。乾燥プレートの場

20

【0021】

特に好ましい平板印刷用湿式プレートの親水性の基板は、凹凸化、陽極酸化され、親水性バリアー層により析出されたアルミニウム支持体である。表面の凹凸（又は粗さ）は機械又はブラッシング、化学エッチング及び／又は交流の電気化学的な方法により形成することができる。凹凸化された表面は、酸電解質（例えば硫酸及び／又は燐酸）を使用して更に陽極酸化され、耐久性のあるアルミニウム表面を形成するものであってもよい。凹凸化及び陽極酸化されたアルミニウム表面は、耐久性のある親水層が形成されるように、ポリビニル・ホスホン酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、多塩基の有機酸、ビニル・ホスホン酸の共重合体及びアクリルアミドなどの珪酸塩又は親水性のポリマー層によって更に熱的に又は電気化学的に被覆されてもよい。ポリビニル・ホスホン酸とその共重合体は好ましいポリマーである。平板印刷プレートにおいてアルミニウム上に親水性バリアー層を被覆する処理は周知技術であり、その例は米国特許第2,714,066号、第4,153,461号、第4,399,021号及び第5,368,974号に開示されている。平板印刷用湿式プレートのための適切なポリマー膜支持体は、親水性層で被覆されたポリマー膜を含み、好ましくは米国特許第5,922,502号に開示されるように架橋された親水性層である。

30

【0022】

本発明の印刷用プレートの準備には、赤外線照射（約750nmの波長）で露光されることによって硬化又は可溶化され、硬化されていない又は可溶化された範囲が（乾燥プレート用の）インキ或いは（湿式プレート用の）インキ及び／又は湿し水によって可溶又は分散させられる感熱性層であればどれでも適する。ここで、硬化とは、インキ及び／又は湿し水に対して溶解や分散しないこと（ネガ作用）であり、可溶性とは、インキ及び／又は湿し水に対して溶解や分散すること（ポジ作用）を意味する。硬化は一般に樹脂（ポリマー又はモノマー）の架橋や重合によって、また、可溶化は樹脂又はその官能基の分解によって達成される。赤外線吸収染料又は顔料は、通常感熱性層で使われて、照射線を熱に変換する。この感熱性層は、100から5000mg/m<sup>2</sup>の範囲をカバーするのが好ましく、400から2000mg/m<sup>2</sup>の範囲をカバーするものならば更に好ましい。

40

【0023】

本発明に適する感熱性層は、赤外線吸収染料や顔料を含む感熱性材料から構成される任意

50



のものでよい。組成比（ポリマーとモノマーの比率等）は、通常の現像液を使用する現像用に設計された通常のプレートとは異なる。例えば、オン・プレス現像を可能にする或いは向上させるため、様々な添加剤が加えられてもよい。この種の添加剤には、界面活性剤、可塑剤、水溶性のポリマー又は小分子、及びインキに対して可溶性のあるポリマー又は小分子などがある。陰イオン性ではない界面活性剤の添加は、インキ及び湿し水、又はインキ及び湿し水の乳剤によって感熱性層を分散させる上で特に役立つ。また、従来の感熱性層に用いられていた様々な添加剤を使用することもできる。これらの添加剤には、顔料、染料、露光インジケータ及び安定剤が含まれる。

#### 【0024】

赤外線照射に感光性を有する様々な材料が、特許文献において開示されている。この種の感熱性材料の例として、米国特許番号第5,219,709号、第5,275,917号、第5,147,758号、第5,491,046号、第5,705,308号、第5,663,037号、第5,466,557号及び第5,705,309号が挙げられる。更に、技術論文では、「Photopolymerization System Thermally Accelerated by a Laser Diode（レーザダイオードにより熱的に促進された光重合システム）（by Urano, et al., J. Imaging Sci. & Technol., Vol. 41, No. 4, Page 407（1997））」がある。インキ及び/又は湿し水現像を可能にする適切な改良（特定の可塑剤又は界面活性剤の添加など）が行われたこれらの材料を本発明の感熱性層に使用することができる。

10

20

#### 【0025】

本発明におけるネガ作用の湿式プレートに有効な感熱性材料には、例えば、重合可能な或いは架橋可能なモノマー又はオリゴマー、感熱性開始剤、及び赤外線吸収染料又は顔料からなる感熱性組成物が含まれる。

#### 【0026】

本発明におけるポジ作用の湿式プレートに有効な感熱性材料には、例えば、赤外染料又は顔料によって形成されるベンゾキノン・ジアジド及びナフトキノン・ジアジドなどのジアゾオキシド化合物が含まれる。

#### 【0027】

本発明における乾燥プレートに有効な疎油性を有する感熱性材料には、例えば、ペルフルオロアルキル又はポリシロキサン基及び架橋可能な末端基、感熱性開始剤、赤外線吸収染料又は顔料を含むポリマーからなる組成物が含まれる。

30

#### 【0028】

本発明の感熱性層において有効な赤外線吸収材料は、750から1,200nmの波長の赤外線照射を効果的に吸収する赤外線吸収染料又は顔料を含むものである。750から1,200nmの波長間で最大限の吸収を発揮する染料又は顔料が好ましい。様々な赤外線吸収染料又は顔料が、米国特許番号第5,858,604号、第5,922,502号、第6,022,668号、第5,705,309号、第6,017,677号及び第5,677,106号に開示されており、本発明の感熱性層において使用することができる。有効な赤外線吸収染料には、スクアリウム、クロコネート、シアニン、フタロシアニン、メロシアニン、カルコゲンオピリロアリリデン（chalcogenopyrrole）（arylidene）、オキシインドリジン、キノイド、インドリジン、ピリリウム及び金属ジチオレン染料が含まれる。赤外吸収染料として好まれるのはシアニン染料である。有効な赤外線吸収顔料の例としては、黒色顔料、金属粉顔料、フタロシアニン顔料及びカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックは好ましい赤外線吸収顔料である。染料、顔料又は両方の混合物が使われる。これらの染料や顔料は、感熱性層の重さに対して0.5から40%、好ましくは1から20%の分量を感熱性層に加えることができる。

40

#### 【0029】

様々な界面活性剤を感熱性層に加えて、オン・プレス用インキ及び/又は湿し水現像を可能に又は向上させることができる。重合体や小分子界面活性剤の両方を用いることができ

50

る。しかしながら、界面活性剤は低レベルの揮発性又は非揮発性を有するものであり、ストレージや操作の間、プレートの感光性層から蒸発しないものであるのが好ましい。すなわち、好ましくは非イオン性界面活性剤である。本発明において使用する非イオン性界面活性剤は、親水性セグメント（又はグループ）の部分をもつ有し、親油性セグメント（又はグループ）の部分をもつものである。これにより、少なくとも一部分は水に溶け（水100gに1g未満の可溶性界面活性剤）、少なくとも一部分は有機相で溶ける（感光性層100gに1g未満の可溶性界面活性剤）。好ましい非イオン性界面活性剤は、1つ以上のポリエーテル（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びエチレン・グリコール及びプロピレン・グリコールの共重合体）セグメントを含むポリマー及びオリゴマーである。好ましい非イオン性界面活性剤の例として、プロピレン・グリ  
10  
i t o l M I M F O A M、B A S F 社の P l u r o n i c L 4 3、L 6 4、1 1 0 7、P 1 0 3、そして1 0 R 5 等）や、エトキシ化又はプロポキシ化されたアクリレート・オリゴマー（S a r t o m e r 社（E x t o n、P A）のポリエトキシ化（20）トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコール（600）ジアクリレート、ポリプロキシレート化（6）トリメチロールプロパントリアクリレート、S R 4 1 5、S R 6 1 0、S R 5 0 1 等）、そして、ポリエトキシ化アルキルフェノール及びポリエトキシ化脂肪アルコール（ユニオン・カーバイド社のトリトン X - 1 0 0、トリトン X - 1 0 2、トリトン X - 1 6 5、トリトン X - 3 0 5、トリトン X - 4 0 5、トリトン X - 7 0 5、トリトン X - 4 5、トリトン X - 1 1 4、トリトン C F - 1 0、トリトン C A  
20  
及びトリトン D F - 1 2 等）がある。非イオン性界面活性剤は、感熱性層の重量に対して0.5から30%、好ましくは1から15%の割合で加えることができる。

#### 【0030】

微粒子の分散は、本願明細書に引用する米国特許第6,071,675号に開示されているように、例えば、プレートの現像能力や非粘着性を向上させるために感熱性層に添加されてもよい。

#### 【0031】

本発明のネガ作用の平版印刷用湿式プレートに関しての好ましい実施例において、感熱性層は、少なくとも1つのエポキシ又は少なくとも1つのエポキシ若しくはビニルエーテル官能基を有するビニルエーテルモノマー（又はオリゴマー）、高温において若しくは活性  
30  
赤外線からの電荷移動を経て遊離基を形成することができる少なくとも1つのブレンステッド酸の形成作用素、そしてオプシオンとして1つ若しくは1つ以上のポリマー結合による少なくとも1つの赤外線吸収染料又は顔料を有する。界面活性剤、染料又は顔料、露光を示す染料（例えばロイコクリスタルバイオレット、アゾベンゼン、4-フェニルアゾジフェニルアミン、及びメチレンブルー染料等）、及び酸クエンチャ（通常、テトラブチルアンモニウム水酸化物又はトリエチルアミン等のアルカリ性化合物）等のその他の添加剤が加えられてもよい。有効な多官能エポキシ・モノマーの例としては、3,4-エポキシシクロヘキシメチル-3,4-エポキシシクロヘキサン・カルボン酸エステル、ビス-（3,4-エポキシシクロヘキシメチル）アジピン酸、二官能性のビスフェノールA/エ  
40  
ピクロロヒドリン・エポキシ樹脂及び多官能性のエピクロロヒドリン/テトラフェニル・エタン・エポキシ樹脂がある。有効な陽イオン光重合開始剤の例としては、トリアリールスルホニウム・ヘキサフルオロアンチモン酸塩、トリアリールスルホニウム・ヘキサフルオロホスフェイト、ダイアリールヨードニウム・ヘキサフルオロアンチモン酸塩、及びハロアルキルを置換したS-トリアジンがある。有効な重合体の固着剤の例としては、ポリブチルメタクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、及びアセチルセルローズ酪酸塩がある。有効な赤外線吸収染料又は顔料の例は、シアニン染料、スクアリリウム染料、分散金属粒子及びカーボンブラックがある。

#### 【0032】

本発明のネガ作用の平版印刷用湿式プレートに関しての好ましい第2の実施例において、感光性層は少なくとも1つの（エチレン基の機能を有する又は有しない）重合体の固着剤  
50

、フリーラジカル重合によるポリマー形成が可能な少なくとも1つの末端エチレン基を有する少なくとも1つの光重合可能なエチレン不飽和モノマー（又はオリゴマー）、高い温度において若しくは活性赤外線からの電荷移動を経てラジカルの形成をすることができる少なくとも1つのフリーラジカル開始剤、そして少なくとも1つの赤外線吸収染料又は顔料を有する。界面活性剤、染料又は顔料、露光を示す染料（例えばロイコクリスタルバイオレット、アゾベンゼン、4-フェニルアゾジフェニルアミン、及びメチレンブルー染料等）、及びフリーラジカル安定剤（例えばメトキシヒドロキノン等）等の他の添加剤が加えられてもよい。適切な重合体の固着剤は、ポリスチレン、アクリル重合体及び共重合体（例えば、ポリブチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ブチルメタクリレート/メタアクリル酸メチル共重合体等）、ポリビニルアセテート、ポリ塩化ビニル、スチレン/アクリロニトリル共重合体、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、部分的に加水分解されたポリビニルアセテート、アルコールがアセタールデヒドによって部分的に濃縮反応したポリビニル、及びブタジエン/アクリロニトリル共重合体を有するものである。適切なフリーラジカル重合体モノマー（オリゴマーを含む）は、多機能アクリレートモノマー又はオリゴマー（例えば、アクリレート又はエチレン・グリコールのメタクリル酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エトキシ・エチレングリコール及びエトキシ・トリメチロールプロパン、多官能ウレタンアクリレート及びメタクリル酸、及びエトキシ・アクリレート又はメタクリル酸等）、及びオリゴマー・アミン・ダイアクリレートを含む。適切なフリーラジカル開始剤は、熱分解が可能である様々なフリーラジカル開始剤（例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、過酸化アセチル及びラウリル過酸化物等）を含むものである。全ての感光性のフリーラジカル開始剤は高温又は特定の赤外線染料からの電荷移動を経てフリーラジカルを形成できるので、様々な感光性のフリーラジカル開始剤を同様に本発明のフリーラジカル開始剤として使用することができる。この種の感光性のフリーラジカル開始剤は、アセトフェノン（例えば2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等）、ベンゾフェノン、ベンジル、ケトクマリン（例えば3-ベンゾイル-7-メトキシ・クマリン及び7-メトキシ・クマリン等）、キサントン、チオキサントン、ベンゾイン又はアルキル置換してアントラキノン、ハロアルキル置換したS-トリアジン（例えば2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシ-スチリル)-S-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4-メトキシ-ナフス-1-yl)-S-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-[(4-エトキシチルエノキシ)-ナフス-1-yl]-S-トリアジン）、及びチタノセン（ビス(9-2,4-シクロペンタジエン-1-yl)-ビス[2,6-ダイフルオロ-3-(1H-ピロル-1-yl)フェニル]チタニウム）を含むものである。適切な赤外線吸収染料又は顔料は、シアニン染料、スクアリリウム染料、分散金属粒子、及びカーボンブラックを含むものである。

10

20

30

#### 【0033】

光重合開始剤が感熱性層において遊離酸又はフリーラジカル開始剤として使われる場合、光重合開始剤は紫外線（又は可視光線）を感光するか、短い波長の光（例えば350nm以下）のみ感光することができる。紫外線（又は可視光線）に対する感光性を有する光重合開始剤が含まれる感熱性層は、紫外線（又は可視光線）による光化学線作用の露光を許容できるものである。より短い波長（例えば350nm以下）に対してのみ感光性を有する光重合開始剤が含まれる感熱性層は、白色に対する安定性を十分に有するものである。各種開始剤はそれぞれが利点を有し、特定の製品を設計するために用いることができる。本発明においては、全種類の光重合開始剤を使用することができる。

40

#### 【0034】

赤外線染料又は顔料により形成された陽イオン又はフリーラジカル開始剤は、赤外線照射による露光によって熱分解されて遊離酸又はフリーラジカルを形成すると同時に、ある特

50

定の赤外線染料間では赤外線染料から開始剤に特定の電荷移動が起こり遊離酸又はフリーラジカルが形成される。しかし、赤外線染料が感光剤として作用し、電荷移動により開始剤が活性化されたとしても、赤外線染料からの熱エネルギーが硬化又は可溶化反応の割合を著しく上昇させることになる。本発明においては、遊離酸又はフリーラジカルの形成メカニズムに関係なく、赤外線照射による露光によって遊離酸又はフリーラジカル開始剤を形成できる赤外線吸収染料又は顔料を有するいかなる感熱性開始剤システムであっても本発明の印刷プレートの感熱性層に使用することができる。

#### 【0035】

感熱性層は、インキやインキ用の低粘性の液体を含むグループから選択された少なくとも1つの印刷用の液体に対して基板が示す親和性又は非親和性と略逆の親和性又は非親和性を示すものである。例えば、湿式プレートは、親水性の基板と親油性の感熱性層を有するか、親油性の基板と親水性の感熱性層を有することができる。乾燥プレートは、親油性の基板と疎油性の感熱性層を有するか、疎油性の基板と親油性の感熱性層を有することができる。インキ用の低粘性の液体はインキをはじく液体である。通常、湿し水がインキ用の低粘性の液体として使われる。湿式プレートはインキ及び湿し水を備えた湿式印刷機で刷られる一方、乾燥プレートはインキを備えた乾燥式印刷機で刷られる。

10

#### 【0036】

感熱性層は、希薄な被覆率（例えば、 $1.0 \text{ g/m}^2$  以下）で凸凹の基板上に（例えば、 $0.4 \text{ マイクロメートル}$  のラジウム（Ra）により）絶縁保護コーティングが施されてもよい。これにより、本願明細書で引用する米国特許出願第09/605018号に開示されているように、プレートは表面を覆われた感熱性層に微小な凸凹を有し、低粘性を示し、更に電気抵抗を十分に遮ることができる。

20

#### 【0037】

インキ及び/又は水溶性若しくは分散可能な保護膜は感光性層の上部に堆積される。これにより、例えば、酸素妨害、汚染、及び操作中の物理的な損傷から感光性層を保護することができる。この堆積されたコーティングと機械的に組み合わせることができる凸凹な/又は孔の多い表面を有するプレートとして、薄くて剥離可能な中間層が基板と感熱性層の間に堆積されてもよい。なお、この中間層は、（乾燥プレート用の）インキ又は（湿式プレート用の）インキ及び/又は湿し水に対して可溶性を有し、又は分散可能である。ここで、基板表面には十分な凸凹及び/又は孔があり、また中間層は十分に薄いため機械的な組み合わせを経て感熱性層と基板の間に結合されることができる。この種のプレートの形状は、本願明細書で引用する米国特許第6,014,929号に開示されている。

30

#### 【0038】

本出願において使用されるインキは、平板印刷プレートに適するいかなるインキでもよい。通常使用される印刷用のインキは、空気中の酸素に露出されることによって架橋される「油性インキ」と、空気に露出されることによって架橋されることがない「ゴム性インキ」とを含む。特殊インキは、例えば照射硬化性インキ（radiation curable ink）や熱硬化性インキ（thermally curable ink）を含む。インキは、親油性、流動性、又は粘性の材料であり、植物油、動物油、鉱油及び合成樹脂等の媒体に分散した色素を一般に有する。可塑剤、界面活性剤、乾燥剤、乾燥抑制剤、架橋剤及び溶剤等の様々な添加物が加えられ、ある所望の機能が成し遂げられる。典型的な印刷用インキの合成については、「リソグラフィーの手引き（The Manual of Lithography）」（Vicary, Charles Scribner's Sons, New York, and Chapter 8 of "The Radiation Curing: Science and Technology" by Pappas, Plenum Press, New York, 1992）に開示されている。

40

#### 【0039】

本出願において使用される湿し水は、平板印刷プレートに使用されるいかなる湿し水であってもよい。湿し水は、親水性の範囲（非画像部）を湿らせるために湿式印刷用印刷機に

50

使われる。そして、これらの範囲から（疎水性の）インキがはね返される。湿し水は、アラビアゴムや界面活性剤等の特定の添加剤が加えられた水を主に含む。また、イソプロパノール等の少量のアルコールを湿し水に加えることもできる。水は湿し水の最も簡単な様式である。湿し水は通常中性から弱酸性である。しかし、特定のプレートにおいては、弱酸性ベースの湿し水が使われる。使用される湿し水の種類は、プレートだけでなくプレート基板の種類にもよる。様々な合成湿し水が、米国特許第4,030,417号及び第4,764,213号に開示されている。

#### 【0040】

インキと湿し水の乳剤は、湿式平版印刷の処理中、インキと湿し水から形成される乳剤である。湿し水（主に水を含む）とインキは混合できないため、安定した乳剤が形成されない。しかし、インキと湿し水の乳剤は、湿式印刷機のローラーやシリンダ、特にインキローラやプレートシリンダにより剪断、加圧、及び減圧動作中に形成することができる。一体型のインキシステムを備えた湿式印刷機においては、プレートに転写される前にインキローラ上で乳剤にされる。

10

#### 【0041】

本発明の感熱性プレートに所望の画像を露光するのに有用な赤外線レーザは、赤外線領域内で照射するレーザ源を含むものである。すなわち、750nm以上の波長領域、好ましくは750 - 1500nm内での照射である。特に好ましくは、赤外線レーザ源は約830nmあたりで照射されるレーザダイオード又は1060nmあたりで照射されるNd:YAGレーザである。プレートには、露光範囲を硬化させるか可溶化させるのに十分な、しかし熱アブレーションを起こさせない程度のレーザ量が露光される。露光量は、感光性層次第だが、好ましくは約50から約5000mJ/cm<sup>2</sup>であり、更に好ましくは約100から約1000mJ/cm<sup>2</sup>である。

20

#### 【0042】

赤外線レーザ画像装置は、現在、商業上広く利用されている。デジタル画像情報に基づく画像赤外線レーザを提供するいかなる装置でも使用することができる。通常使用される画像装置は、平台型イメージャー（flatbed imager）、内蔵型ドラム・イメージャー（internal drum imager）、及び外付型ドラム・イメージャー（external drum imager）を含む。内蔵型ドラム・イメージャーと外付型ドラム・イメージャーが好ましい画像装置である。

30

#### 【0043】

本発明の一実施形態において、プレートはプレート画像装置において赤外線レーザによって所望のイメージで露光され、露光されたプレートは（乾燥プレート用）インキ又は（湿式プレート用）インキ及び/又は湿し水により、オン・プレス現像される。プレートは、印刷用の通常のプレートであればプレスシリンダに載置される。印刷機は、（乾燥プレート用の）インキ又は（湿式プレート用の）インキ及び/又は湿し水によりプレートとの接触を開始してプレートを現像し、このプレートから受容媒体（例えば紙）に画像が平板印刷される。上質な印刷は、初刷り20枚以内で得られるのが好ましく、10以内ならば更に好ましく、5以内ならば最も好ましい。

#### 【0044】

本発明の他の実施例において、プレートはプレスシリンダ上で露光され、この露光されたプレートはインキ及び/又は湿し水によって印刷機で直接現像され、通常の印刷用紙に印刷される。

40

#### 【0045】

選択的に、必要であれば、インキ及び/又は湿し水によるオン・プレス現像の前に、露光されたプレートがオープン又は赤外線ランプ等の加熱装置により全体的に焼付け又は加熱処理をされてもよい。プレートが平版印刷機のプレートシリンダに載置されると同時に、このような加熱処理が（例えば、赤外線ランプにより）実行されてもよい。ネガ作用のプレートにおいて、全体的な焼付け又は加熱は、露光エリアの硬化を促進させることができる。

50

## 【 0 0 4 6 】

通常の湿式印刷機において、通常、（プレートに接触するために）湿し水が最初に加えられ、その後インキローラによる接触が続く。一体型のインキシステムを備える印刷機において、インキと湿し水が乳剤としてプレートに転写される前、インキと湿し水は様々なプレスローラにより乳化される。しかし、本発明においては、プレートへの必要性に応じて、インキと湿し水はいかなる組み合わせ又は順序でも加えられることができる。特に制限はされない。F l i n k 社により提供される1つの液体インキは、湿し水を用いずに湿式平板印刷プレートに印刷することができるが、オン・プレス現像及び本発明のプレートの印刷にも用いることができる。

## 【 0 0 4 7 】

選択的に、湿式平板印刷プレートは、インキ及び/又は湿し水によるオン・プレス現像の前段階で、プレートに水や湿し水を含む水溶液を加えてプレートを現像せずに湿らせたものでもよい。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の実施例は更に下記に示される。特に示されない場合は全ての値は重量を示すものである。

## 【 0 0 4 9 】

## 例 1

電気化学的に凸凹にし、陽極処理され、ポリビニル・ホスホン酸処理されたアルミニウム薄板は、マイヤーロッド # 6 を用いて感熱性層剤 T S - 1 により被覆された。続いて、70 で5分間、乾燥機で乾燥させた。

## 【 0 0 5 0 】

## 【表 1】

## TS-1

構成要素	重量比
Epon 1031 (Shell Chemical 社のエポキシ樹脂)	2.114
Cyrcure UVR-6110 (Union Carbide 社のエポキシ樹脂)	3.442
Cyrcure UVI-6990 (Union Carbide 社の陽イオン開始剤)	1.387
Microolith Black C-K (Ciba-Geigy 社の重合体バインダーに分散したカーボン・ブラック)	3.750
エチル・アセテート	78.590
アセトン	10.717

## 【 0 0 5 1 】

上記プレートは、約15マイクロメートルのレーザサイズ (Thermal Setter (登録商標)、Optronics International 社) により830nmで照射するレーザダイオード (8チャンネル、各500mW) を備えた赤外線レーザプレートイメージャーにより露光された。プレートは、イメージングドラム (円周1メートルの外付ドラム) 上に配置され、吸引装置 (必要に応じてマスキングテープ) により固定された。露光線量は、ドラムスピードによって制御された。プレートは、露光範囲を硬化させるには十分であるが、熱アブレーションを生じさせない程度のレーザ線量 (約300 - 500 mJ / cm<sup>2</sup>) で露光された。明らかなイメージング・パターン (黒の異なる色調) が露光範囲に見られた。

## 【 0 0 5 2 】

露光されたプレートは、オン・プレス現像能力のための手検査がなされた。プレートは、湿し水 (ニュージャージー州、オークランドのVarn社製、Superlene Brand All Purpose Fountain Solutionから用意) とインキ (フロリダ州のSprinks Ink社製、Sprinks 700 Acrylic Black ink) により湿らした布で前後に10回こすられ、オン・プレス現像能力及びインキの付き具合が検査された。プレートは8往復こすられることにより完全

10

20

30

40

50

に現像された。感熱性層の非露光範囲は完全に取り除かれ、感熱性層の露光範囲が基板上に残された。現像されたプレートには、露光範囲に十分インキが付いたイメージング・パターンと、非露光範囲にきれいな地色が見られた。

【 0 0 5 3 】

#### 例 2

電気化学的に凸凹にし、陽極処理され、ポリビニル・ホスホン酸処理されたアルミニウム薄板は、マイヤーロッド # 6 を用いて感熱性層剤 TS - 2 により被覆された。続いて、70 で 5 分間、乾燥機で乾燥させた。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

TS-2

構成要素	重量比
Epon 1031 (Shell Chemical 社のエポキシ樹脂)	2.326
Cyrcure UVR-6110 (Union Carbide 社のエポキシ樹脂)	3.786
Cyrcure UVI-6974 (Union Carbide 社の陽イオン開始剤)	0.852
CD-1012 (Sartomer 社の陽イオン開始剤)	0.252
Neocryl B-728 (Zeneca 社の重合体バインダー)	2.520
IR-140 (Eastman Kodak 社の赤外線染料)	0.654
FC120 (3M 社の界面活性剤)	0.036
エチル・アセテート	78.825
アセトン	10.749

10

20

【 0 0 5 5 】

プレートは、例 1 のように露光され手で現像された。露出されたプレートは、画像域に濃青色を示した。プレートは 8 往復こすられることによって完全に現像され、感熱性層の非画像範囲は完全に取り除かれた。現像されたプレートには、露光範囲に十分インキが付いたイメージング・パターンと、きれいな地色が見られた。

【 0 0 5 6 】

#### 例 3

この例において、剥離可能な薄い中間層（水溶性高分子）が基板と感熱性層の間に挿入されることを除いては、プレートは例 2 で示されたものと同じである。

【 0 0 5 7 】

電気化学的に凸凹にし、陽極処理され、ポリビニル・ホスホン酸処理されたアルミニウム薄板は、最初、マイヤーロッド # 6 を用いて 0.1 % のポリビニルアルコール水溶液（air Products and Chemicals 社の Airvol 540）により被覆され、続いて 70 で 8 分間、乾燥機で乾燥させられた。ポリビニルアルコールにより被覆された基板は、更にマイヤーロッド # 6 を用いて感熱性層剤 TS - 2 により被覆され、続いて 70 で 5 分間、乾燥機で乾燥させられた。

【 0 0 5 8 】

プレートは、例 1 のように露光され手で現像された。プレートは 4 往復こすられることによって完全に現像され、感熱性層の非画像範囲は完全に取り除かれた。現像されたプレートには、露光範囲に十分インキが付いたイメージング・パターンと、きれいな地色が見られた。

【 0 0 5 9 】

#### 例 4

電気化学的に凸凹にし、陽極処理され、ポリビニル・ホスホン酸処理されたアルミニウム薄板は、マイヤーロッド # 6 を用いて感熱性層剤 TS - 3 により被覆された。続いて、70 で 5 分間、乾燥機で乾燥させた。

【 0 0 6 0 】

30

40

50

【表 3】

TS-3

構成要素	重量比
Neocryl B-728 polymer (Zeneca 社)	2.637
Ebecryl RX8301 oligomer (UCB Chemicals 社)	0.704
Sartomer SR-399 monomer (Sartomer 社)	4.396
Irgacure 907 initiator (Ciba-Geigy 社)	0.351
Isopropyl thioxanthone (感光剤)	0.175
2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-methoxy-naphth-1-yl)-s-triazine	0.219
Leuco crystal violet (露光インジケータ)	0.070
Pluronic L43 (BASF 社)	0.351
IR-140 (Eastman Kodak 社の赤外線吸収染料)	1.097
2-ブタノン	90.000

10

【0061】

感熱性層により被覆された基板は、更にマイヤーロッド # 6 を用いて水溶性の保護膜 OC - 1 により被覆され、続いて 70 で 8 分間、乾燥機で乾燥させられた。

【0062】

【表 4】

OC-1

構成要素	重量比
Airvol 205 (Air Products and Chemicals 社)	2.0
Fluorad FC-120 (3M 社のフッ素化界面活性剤)	0.02
水	100

20

【0063】

プレートは、例 1 のように露光され手で現像された。露光されたプレートは画像範囲に青紫色を湿した。プレートは 6 往復こすられることにより完全に現像され、感熱性層の非画像範囲は完全に取り除かれた。そして感熱性層の画像範囲は基板上に残された。

30

【0064】

## 例 5

電気化学的に凸凹にし、陽極処理され、ポリビニル・ホスホン酸処理されたアルミニウム薄板は、順次、0.1%のポリビニルアルコール水溶液 (air Products and Chemicals 社の Airvol 540)、2%の IR - 125 (Eastman Kodak 社の水又はアルコールに可溶性を有する赤外線染料)、エタノール溶液、フォトポリマー製剤 PS - 4、そして 2%の IR - 125 が加えられたエタノール溶液により被覆される。それぞれのコーティングはマイヤーロッド # 5 により被覆され、続いて熱風乾燥に晒される。IR - 125 と PS - 4 コーティング (乾燥後) の両方ともエタノールに対する可溶性を有するため、IR - 125 コーティングと PS - 4 コーティングの 2 つは、2%の IR - 125 が加えられたエタノール溶液による被覆の間、略 (又は少なくとも部分的に) 混合されているものと考えられる。

40

【0065】

【表 5】



## PS-4

構成要素	重量比
Neocryl B-728 polymer (Zeneca 社)	3.006
Ebecryl RX8301 oligomer (UCB Chemicals 社)	0.803
Sartomer SR-399 monomer (Sartomer 社)	5.011
Irgacure 907 initiator (Ciba-Geigy 社)	0.400
Isopropyl thioxanthone (感光剤)	0.200
Methoxyether hydroquinone (酸化防止剤)	0.010
Irganox 1035 antioxidant (Ciba Geigy 社)	0.010
Orasol Blue GN dye (Ciba Geigy 社)	0.080
Leuco crystal violet (露光インジケータ)	0.080
Pluronic L43 (BASF 社の非陰イオン界面活性剤)	0.400
シクロヘキサノン	10.000
2-ブタノン	80.000

10

## 【 0 0 6 6 】

プレートは、例 1 のように露光された。露光されたプレートは、非露光範囲に示された青色とは対照的に露光範囲に青紫色を示した。プレートは、2つの薄板に切断された。第1の薄板は例1と同様、インキと湿し水により手で直接現像され、第2の薄板はインキと湿し水により同様に手で現像がされる前に100 で5分間焼付けされた。両方のプレートは6往復こすられることにより完全に現像され、感光性層の非画像範囲は完全に取り除かれ、感光性層の画像範囲は基板上に残った。プレートは、インキと湿し水で湿らされた布により更にこすられて耐久性が検査された。焼付けされなかったプレートは低い耐久性を示し、焼付けされたプレートはより優れた耐久性を示した。

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/21215 A1

- (51) International Patent Classification: G03F 7/028 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/US01/27057
- (22) International Filing Date: 31 August 2001 (31.08.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/656,052 6 September 2000 (06.09.2000) US
- (63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application: 09/656,052 (CIP) US Filed on 6 September 2000 (06.09.2000)
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: — with international search report
- (71) Applicant and  
(72) Inventor: TENG, Gary, Ganghui [US/US]; 10 Kendall Dr., Northborough, MA 01532 (US).
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/21215 A1

(54) Title: ON-PRESS DEVELOPMENT OF THERMOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATES

(57) Abstract: This application describes on-press ink and/or fountain solution development of lithographic plates having on a substrate a thermosensitive layer capable of hardening or solubilization upon exposure to infrared laser radiation. The plate can be imagewise exposed with an infrared laser and then on-press developed with ink and/or fountain solution by rotating the plate cylinder and engaging ink and/or fountain solution roller. The developed plate can then directly print images to the receiving sheets. The imagewise exposure can be performed off the press or with the plate being mounted on the plate cylinder of a lithographic press.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

# ON-PRESS DEVELOPMENT OF THERMOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PLATES

## FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to lithographic printing plates. More particularly, it relates to on-press ink and/or fountain solution development of lithographic plates having on a substrate a thermosensitive layer capable of hardening or solubilization upon exposure to an infrared laser radiation.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

Lithographic printing plates (after process) generally consist of ink-receptive areas (image areas) and ink-repelling areas (non-image areas). During printing operation, an ink is preferentially received in the image areas, not in the non-image areas, and then transferred to the surface of a material upon which the image is to be produced. Commonly the ink is transferred to an intermediate material called printing blanket, which in turn transfers the ink to the surface of the material upon which the image is to be produced.

At the present time, lithographic printing plates (processed) are generally prepared from lithographic printing plate precursors (also commonly called lithographic printing plates) comprising a substrate and a radiation-sensitive coating deposited on the substrate, the substrate and the radiation-sensitive coating having opposite surface properties. The radiation-sensitive coating is usually a radiation-sensitive material, which solubilizes or hardens upon exposure to an actinic radiation, optionally with further post-exposure overall treatment. In positive-working systems, the exposed areas become more soluble and can be developed to reveal the underneath substrate. In negative-working systems, the exposed areas become hardened and the non-exposed areas can be developed to reveal the underneath substrate. The exposed plate is usually developed with a liquid developer to bare the substrate in the non-hardened or solubilized areas.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

On-press developable lithographic printing plates have been disclosed in the literature. Such plates can be directly mounted on press after exposure to develop with ink and/or fountain solution during the initial prints and then to print out regular printed sheets. No separate development process before mounting on press is needed. Among the patents describing on-press developable lithographic printing plates are U.S. Pat. Nos. 5,258,263, 5,516,620, 5,561,029, 5,616,449, 5,677,110, 5,811,220, 6,014,929, and 6,071,675.

Conventionally, the plate is exposed with an actinic light (usually an ultraviolet light from a lamp) through a separate photomask film having predetermined image pattern which is placed between the light source and the plate. While capable of providing plate with superior lithographic quality, such a method is cumbersome and labor intensive.

Laser sources have been increasingly used to imagewise expose a printing plate which is sensitized to a corresponding laser wavelength. This allows the elimination of the photomask film, reducing material, equipment and labor cost.

Among the laser imagable plates, infrared laser sensitive plates are the most attractive because they can be handled and processed under white light. Infrared laser sensitive plates are also called thermosensitive plates or thermal plates because the infrared laser is converted to heat to cause a certain chemical or physical change (such as hardening, solubilization, ablation, phase change, or thermal flow) needed for plate making (although in some systems certain charge transfers from the infrared dye to the initiator may also take place). Various thermosensitive plates have been disclosed in the patent literature. Examples of thermosensitive plates are described below.

U.S. Pat. No. 5,379,698 describes a lithographic plate comprising a top polymer layer, a thin metal layer, and a substrate. The top polymer layer and the substrate have opposite affinity to ink. The plate is imaged by exposing with an infrared laser to thermally ablate the thin metal layer and the top polymer layer, baring the substrate in the exposed areas. While this plate can eliminate the use of photomask, it has the disadvantage of producing hazardous ablation debris during laser exposure, and often requires a cleaning step after exposure.

U.S. Pat. No. 5,705,309 describes a lithographic plate having on a substrate a thermal sensitive layer comprising a photocrosslinkable polymeric binder having pendant ethylenic groups, a polyazide photoinitiator, and an infrared absorbing

WO 02/21215

PCT/US01/27057

compound. This plate can be exposed with an infrared laser and then developed with a liquid developer to form a negative plate. While this plate allows digital imaging without the use of photomask, it requires a cumbersome liquid development process.

U.S. Pat. No. 5,491,046 describes a lithographic plate having on a substrate a thermosensitive layer comprising a resole resin, a novolac resin, a haloalkyl substituted *s*-triazine, and an infrared absorber. This plate is sensitive to ultraviolet and infrared radiation and capable of functioning in either a positive-working or negative working manner. The plate can be imagewise exposed with an infrared laser followed by development to form a positive plate, or can be imagewise exposed with an infrared laser and then baked at elevated temperature followed by development to form a negative plate. While this plate is capable of digital imaging and can act as both positive and negative plate, it requires a cumbersome aqueous alkaline development process.

U.S. Pat. No. 4,132,168 describes a lithographic plate consisting of on a substrate an ultraviolet light (UV) sensitive layer and a top mask layer which is opaque to UV light and is capable of being removed or rendered transparent to UV light by a non-actinic laser radiation. While this plate is capable of digital imaging, it requires two cumbersome chemical processes after exposure, namely a mask layer removal process and a development process.

U.S. Pat. Nos. 5,674,658 and 5,677,106 describe a lithographic printing plate having on a porous hydrophilic substrate an oleophilic imaging layer. The imaging layer comprises a polymeric binder and an infrared absorbing dye, and is capable of bonding to the porous substrate surface through thermal flow upon exposure to a radiation. The non-exposed areas are capable of removal from the substrate by contacting with ink or by peeling. While this plate is useful, it suffers from poor press durability because the image layer in the exposed areas is not hardened (crosslinked) and can be quickly washed off during press operation. .

Despite the progress in conventional on-press developable plates and digital laser imagable plates, there is a desire for a lithographic plate which can be imaged by thermal laser (infrared laser), does not produce ablation debris, and does not require a separate liquid development process. More specifically, there is a desire for a thermosensitive lithographic plate which is on-press developable with ink and/or fountain solution.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

## SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of this invention to provide a thermosensitive lithographic plate which is on-press developable with ink and/or fountain solution.

It is another object of this invention to provide a method of on-press developing a thermosensitive lithographic plate comprising on a substrate a thermal sensitive layer which is on-press developable with ink and/or fountain solution.

It is yet another object of this invention to provide a method of on-press imaging and developing a thermosensitive lithographic plate comprising on a substrate a thermosensitive layer which is on-press developable with ink and/or fountain solution.

Further objects, features and advantages of the present invention will become apparent from the detailed description of the preferred embodiments.

According to the present invention, there has been provided a method of lithographically printing images on a receiving medium, comprising in order:

- (a) providing a lithographic plate comprising (i) a substrate; and (ii) a thermosensitive layer capable of hardening or solubilization upon exposure to an infrared laser radiation, the non-hardened or solubilized areas of said thermosensitive layer being soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or in ink and/or fountain solution (for wet plate), and said thermosensitive layer exhibiting an affinity or aversion substantially opposite to the affinity or aversion of said substrate to at least one printing liquid selected from the group consisting of ink and an adhesive fluid for ink;
- (b) imagewise exposing the plate with the infrared laser radiation to cause hardening or solubilization of the thermosensitive layer in the exposed areas; and
- (c) contacting said exposed plate with ink and/or fountain solution on a lithographic press to remove the thermosensitive layer in the non-hardened or solubilized areas, and to lithographically print images from said plate to the receiving medium.

The plate can be imagewise exposed with an infrared laser on a plate exposure device and then transferred to a lithographic press for on-press development with ink

WO 02/21215

PCT/US01/27057

and/or fountain solution by rotating the plate cylinder and engaging ink and/or fountain solution roller. The developed plate can then directly print images to the receiving sheets (such as papers). Alternatively, the plate can be imagewise exposed with infrared laser while mounted on a plate cylinder of a lithographic press, on-press developed on the same press cylinder with ink and/or fountain solution, and then directly print images to the receiving sheets.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The substrate employed in the lithographic plates of this invention can be any lithographic support. Such a substrate may be a metal sheet, a polymer film, or a coated paper. Aluminum (including aluminum alloys) sheet is a preferred metal support. Particularly preferred is an aluminum support which has been grained, anodized, and deposited with a barrier layer. Polyester film is a preferred polymeric film support. A surface coating may be coated to achieve desired surface properties. For wet plate, the substrate should have a hydrophilic or oleophilic surface, depending on the surface properties of the thermosensitive layer; commonly, a wet lithographic plate has a hydrophilic substrate and an oleophilic thermosensitive layer. For waterless plate, the substrate should have an oleophilic or oleophobic surface, depending on the surface properties of the thermosensitive layer.

Particularly preferred hydrophilic substrate for a wet lithographic plate is an aluminum support which has been grained, anodized, and deposited with a hydrophilic barrier layer. Surface graining (or roughening) can be achieved by mechanical graining or brushing, chemical etching, and/or AC electrochemical graining. The roughened surface can be further anodized to form a durable aluminum oxide surface using an acid electrolyte such as sulfuric acid and/or phosphoric acid. The roughened and anodized aluminum surface can be further thermally or electrochemically coated with a layer of silicate or hydrophilic polymer such as polyvinyl phosphonic acid, polyacrylamide, polyacrylic acid, polybasic organic acid, copolymers of vinyl phosphonic acid and acrylamide to form a durable hydrophilic layer. Polyvinyl phosphonic acid and its copolymers are preferred polymers. Processes for coating a hydrophilic barrier layer on aluminum in lithographic plate application are well known in the art, and examples can be found in U.S. Pat. Nos. 2,714,066, 4,153,461,

WO 02/21215

PCT/US01/27057

4,399,021, and 5,368,974. Suitable polymer film supports for a wet lithographic plate include a polymer film coated with a hydrophilic layer, preferably a hydrophilic layer which is crosslinked, as described in U.S. Pat. No. 5,922,502.

For preparing printing plates of the current invention, any thermosensitive layer is suitable which is capable of hardening or solubilization upon exposure to an infrared radiation (above 750 nm in wavelength), and is soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or in ink and/or fountain solution (for wet plate) in the non-hardened or solubilized areas. Here hardening means becoming insoluble and non-dispersible in ink and/or fountain solution (negative-working), and solubilization means becoming soluble or dispersible in ink and/or fountain solution (positive-working). Hardening is generally achieved through crosslinking or polymerization of the resins (polymers or monomers), and solubilization is generally achieved through decomposition of the resins or their functional groups. An infrared absorbing dye or pigment is usually used in the thermosensitive layer to convert radiation to heat. The thermosensitive layer preferably has a coverage of from 100 to 5000 mg/m<sup>2</sup>, and more preferably from 400 to 2000 mg/m<sup>2</sup>.

Thermosensitive layer suitable for the current invention may be formulated from various thermosensitive materials containing an infrared absorbing dye or pigment. The composition ratios (such as monomer to polymer ratio) are usually different from conventional plates designed for development with a regular liquid developer. Various additives may be added to, for example, allow or enhance on-press developability. Such additives include surfactant, plasticizer, water soluble polymer or small molecule, and ink soluble polymer or small molecule. The addition of non-anionic surfactant is especially helpful in making the thermosensitive layer dispersible with ink and fountain solution, or emulsion of ink and fountain solution. Various additives useful for conventional thermosensitive layer can also be used. These additives include pigment, dye, exposure indicator, and stabilizer.

Various infrared radiation sensitive materials have been disclosed in the patent literature. Examples of such thermosensitive materials include U.S. Pat. Nos. 5,219,709, 5,275,917, 5,147,758, 5,491,046, 5,705,308, 5,663,037, 5,466,557, and 5,705,309, and a technical paper entitled "Photopolymerization System Thermally Accelerated by a Laser Diode" by Urano, etc. published in J. Imaging Sci. & Technol., Vol. 41, No. 4, Page 407 (1997). These materials, with appropriate modification



WO 02/21215

PCT/US01/27057

(such as addition of certain plasticizer or surfactant) to make them ink and/or fountain solution developable, may be used for the thermosensitive layer of this invention.

Thermosensitive materials useful in negative-working wet plates of this invention include, for example, thermosensitive compositions comprising a polymerizable or crosslinkable monomer or oligomer, thermosensitive initiator, and infrared light absorbing dye or pigment.

Thermosensitive materials useful in positive-working wet plates of this invention include, for example, diazo-oxide compounds such as benzoquinone diazides and naphthoquinone diazides formulated with an infrared dye or pigment.

Thermosensitive oleophobic materials useful in waterless plates of this invention include, for example, compositions comprising polymers having perfluoroalkyl or polysiloxane groups and crosslinkable terminal groups, a thermosensitive initiator, and an infrared absorbing dye or pigment.

Infrared absorbing materials useful in the thermosensitive layer of this invention include any infrared absorbing dye or pigment effectively absorbing an infrared radiation having a wavelength of 750 to 1,200 nm. It is preferable that the dye or pigment having an absorption maximum between the wavelengths of 750 and 1,200 nm. Various infrared absorbing dyes or pigments are described in U.S. Pat. Nos. 5,858,604, 5,922,502, 6,022,668, 5,705,309, 6,017,677, and 5,677,106, and can be used in the thermosensitive layer of this invention. Examples of useful infrared absorbing dyes include squarylium, croconate, cyanine, phthalocyanine, merocyanine, chalcogenopyrroloarylidene, oxyindolizine, quinoid, indolizine, pyrylium and metal dithiolenes. Cyanine dyes are preferred infrared absorbing dyes. Examples of useful infrared absorbing pigments include black pigments, metal powder pigments, phthalocyanine pigments, and carbon black. Carbon black is a preferred infrared absorbing pigment. Mixtures of dyes, pigments, or both can also be used. These dyes or pigments can be added in the thermosensitive layer at 0.5 to 40% by weight of the thermosensitive layer, preferably 1 to 20%.

Various surfactants may be added into the thermosensitive layer to allow or enhance the on-press ink and/or fountain solution developability. Both polymeric and small molecule surfactants can be used. However, it is preferred that the surfactant has low or no volatility so that it will not evaporate from the photosensitive layer of the plate during storage and handling. Nonionic surfactants are preferred. The

WO 02/21215

PCT/US01/27057

nonionic surfactant used in this invention should have sufficient portion of hydrophilic segments (or groups) and sufficient portion of oleophilic segments (or groups), so that it is at least partially soluble in water (>1 g surfactant soluble in 100 g water) and at least partially soluble in organic phase (>1 g surfactant soluble in 100 g photosensitive layer). Preferred nonionic surfactants are polymers and oligomers containing one or more polyether (such as polyethylene glycol, polypropylene glycol, and copolymer of ethylene glycol and propylene glycol) segments. Examples of preferred nonionic surfactants are block copolymers of propylene glycol and ethylene glycol (such as Tergitol MIMFOAM from Union Carbide, and Pluronic L43, L64, 1107, P103 and 10R5 from BASF); ethoxylated or propoxylated acrylate oligomers (such as polyethoxylated (20) trimethylolpropane triacrylate, polyethylene glycol (600) diacrylate, and polypropoxylated (6) trimethylolpropane triacrylate, SR415, SR610, and SR501, respectively, from Sartomer Company, Exton, PA); and polyethoxylated alkylphenols and polyethoxylated fatty alcohols (such as Triton X-100, Triton X-102, Triton X-165, Triton X-305, Triton X-405, Triton X-705, Triton X-45, Triton X-114, Triton CF-10, Triton CA, and Triton DF-12 from Union Carbide). The nonanionic surfactant can be added at 0.5 to 30% by weight of the thermosensitive layer, preferably 1 to 15%.

A particulate dispersion may be added into the thermosensitive layer to enhance, for example, the developability and non-tackiness of the plate, as described in U.S. Pat. No. 6,071,675, the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference.

In a preferred embodiment as for negative-working wet lithographic printing plates of this invention, the thermosensitive layer comprises at least one epoxy or vinyl ether monomer (or oligomer) having at least one epoxy or vinyl ether functional group, at least one Bronsted acid generator capable of generating free acid at elevated temperature or through charge transfer from an radiation-activated infrared dye, and at least one infrared absorbing dye or pigment, optionally with one or more polymeric binders. Other additives such as surfactant, dye or pigment, exposure-indicating dye (such as leuco crystal violet, azobenzene, 4-phenylazodiphenylamine, and methylene blue dyes), and acid quencher (usually an alkaline compound, such as tetrabutylammonium hydroxide or triethylamine) may be added. Examples of useful polyfunctional epoxy monomers are 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-

WO 02/21215

PCT/US01/27057

epoxycyclohexane carboxylate, bis-(3,4-epoxycyclohexymethyl) adipate, difunctional bisphenol A/epichlorohydrin epoxy resin and multifunctional epichlorohydrin/tetraphenylol ethane epoxy resin. Examples of useful cationic photoinitiators are triarylsulfonium hexafluoroantimonate, triarylsulfonium hexafluorophosphate, diaryliodonium hexafluoroantimonate, and haloalkyl substituted s-triazine. Examples of useful polymeric binders are polybutylmethacrylate, polymethylmethacrylate and cellulose acetate butyrate. Examples of useful infrared absorbing dyes or pigments include cyanine dyes, squarylium dyes, dispersed metal particles, and carbon black.

In a second preferred embodiment as for negative-working wet lithographic printing plates of this invention, the thermosensitive layer comprises at least one polymeric binder (with or without ethylenic functionality), at least one photopolymerizable ethylenically unsaturated monomer (or oligomer) having at least one terminal ethylenic group capable of forming a polymer by free-radical polymerization, at least one free-radical initiator capable of generating free radical at elevated temperature or through charge transfer from an radiation-activated infrared dye, and at least one infrared absorbing dye or pigment. Other additives such as surfactant, dye or pigment, exposure-indicating dye (such as leuco crystal violet, azobenzene, 4-phenylazodiphenylamine, and methylene blue dyes), and free-radical stabilizer (such as methoxyhydroquinone) may be added. Suitable polymeric binders include polystyrene, acrylic polymers and copolymers (such as polybutylmethacrylate, polyethylmethacrylate, polymethylmethacrylate, polymethylacrylate, butylmethacrylate/methylmethacrylate copolymer), polyvinyl acetate, polyvinyl chloride, styrene/acrylonitrile copolymer, nitrocellulose, cellulose acetate butyrate, cellulose acetate propionate, vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, partially hydrolyzed polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol partially condensation-reacted with acetaldehyde, and butadiene/acrylonitrile copolymer. Suitable free-radical polymerizable monomers (including oligomers) include multifunctional acrylate monomers or oligomers (such as acrylate and methacrylate esters of ethylene glycol, trimethylolpropane, pentaerythritol, ethoxylated ethylene glycol and ethoxylated trimethylolpropane, multifunctional urethanated acrylate and methacrylate, and epoxylated acrylate or methacrylate), and oligomeric amine diacrylates. Suitable free-radical initiators include various thermally decomposable free radical initiators, such as azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, acetyl peroxide, and lauryl peroxide.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

Various photosensitive free radical initiators can also be used as the free radical initiator of this invention since all photosensitive free radical initiator can produce free radical at elevated temperature or through charge transfer from certain infrared dyes; such photosensitive free radical initiators include the derivatives of acetophenone (such as 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, and 2-methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino propan-1-one), benzophenone, benzil, ketocoumarin (such as 3-benzoyl-7-methoxy coumarin and 7-methoxy coumarin), xanthone, thioxanthone, benzoin or an alkyl-substituted anthraquinone, haloalkyl substituted s-triazine (such as 2,4-bis(trichloromethyl)-6-(p-methoxy-styryl)-s-triazine, 2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-methoxy-naphth-1-yl)-s-triazine and 2,4-bis(trichloromethyl)-6-[(4-ethoxyethylenoxy)-naphth-1-yl]-s-triazine), and titanocene (bis( $\eta^5$ -2,4-cyclopentadien-1-yl), bis[2,6-difluoro-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl] titanium). Suitable infrared absorbing dyes or pigments include cyanine dyes, squarylium dyes, dispersed metal particles, and carbon black.

When a photoinitiator is used as the free acid or free radical initiator in the thermosensitive layer, the photoinitiator can be sensitive to ultraviolet light (or even visible light), or can be only sensitive to light of shorter wavelength, such as lower than 350 nm. Thermosensitive layer containing ultraviolet light (or visible light) sensitive photoinitiator will also allow actinic exposure with ultraviolet light (or visible light). Thermosensitive layer containing photoinitiator only sensitive to shorter wavelength (such as shorter than 350 nm) will have good white light stability. Each type of initiators has its own advantage, and can be used to design a specific product. In this patent, all types of photoinitiators can be used.

It is noted that, while the cationic or free radical initiator formulated with an infrared dye or pigment thermally decomposes to produce free acid or free radical upon exposure to an infrared radiation, for certain infrared dye certain charge transfers from the infrared dye to the initiator may take place to generate free acid or free radical. However, even if the infrared dye acts as a sensitizer to activate the initiator by charge transfer, the thermal energy from the infrared dye will dramatically increase the rate of the hardening or solubilization reaction. In this patent, any thermosensitive initiating system comprising an initiator and an infrared absorbing dye or pigment capable of generating free acid or free radical upon exposure to an infrared radiation

WO 02/21215

PCT/US01/27057

can be used for the thermosensitive layer of the lithographic plate of this invention, irrespective of the free acid or free radical generating mechanism.

The thermosensitive layer should exhibit an affinity or aversion substantially opposite to the affinity or aversion of the substrate to at least one printing liquid selected from the group consisting of ink and an abhesive fluid for ink. For example, a wet plate can have a hydrophilic substrate and an oleophilic thermosensitive layer, or can have an oleophilic substrate and a hydrophilic thermosensitive layer; a waterless plate can have an oleophilic substrate and an oleophobic thermosensitive layer, or can have an oleophobic substrate and an oleophilic thermosensitive layer. An abhesive fluid for ink is a fluid which repels ink. Fountain solution is the most commonly used abhesive fluid for ink. A wet plate is printed on a wet press equipped with both ink and fountain solution, while a waterless plate is printed on a waterless press equipped with ink.

The thermosensitive layer may be conformally coated onto a roughened substrate (for example, with Ra of larger than 0.4 micrometer) at thin coverage (for example, of less than 1.0 g/m<sup>2</sup>) so that the plate can have microscopic peaks and valleys on the thermosensitive layer coated surface and exhibit low tackiness and good block resistance, as described in U.S. Pat. Appl. Ser. 09/605,018, the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference.

An ink and/or water soluble or dispersible protective overcoat may be deposited on top of the photosensitive layer to, for example, protect the photosensitive layer from oxygen inhibition, contamination and physical damage during handling. For plates with rough and/or porous surface capable of mechanical interlocking with a coating deposited thereon, a thin releasable interlayer soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or ink and/or fountain solution (for wet plate) may be deposited between the substrate and the thermosensitive layer. Here the substrate surface is rough and/or porous enough and the interlayer is thin enough to allow bonding between the thermosensitive layer and the substrate through mechanical interlocking. Such a plate configuration is described in U.S. Pat. No. 6,014,929, the entire disclosure of which is hereby incorporated by reference.

The ink used in this application can be any ink suitable for lithographic printing. Most commonly used lithographic inks include "oil based ink" which crosslinks upon exposure to the oxygen in the air and "rubber based ink" which does

WO 02/21215

PCT/US01/27057

not crosslink upon exposure to the air. Specialty inks include, for example, radiation-curable ink and thermally curable ink. An ink is an oleophilic, liquid or viscous material which generally comprises a pigment dispersed in a vehicle, such as vegetable oils, animal oils, mineral oils, and synthetic resins. Various additives, such as plasticizer, surfactant, drier, drying retarder, crosslinker, and solvent may be added to achieve certain desired performance. The compositions of typical lithographic inks are described in "The Manual of Lithography" by Vicary, Charles Scribner's Sons, New York, and Chapter 8 of "The Radiation Curing: Science and Technology" by Pappas, Plenum Press, New York, 1992.

The fountain solution used in this application can be any fountain solution used in lithographic printing. Fountain solution is used in the wet lithographic printing press to dampen the hydrophilic areas (non-image areas), repelling ink (which is hydrophobic) from these areas. Fountain solution contains mainly water, generally with addition of certain additives such as gum arabic and surfactant. Small amount of alcohol such as isopropanol can also be added in the fountain solution. Water is the simplest type of fountain solution. Fountain solution is usually neutral to mildly acidic. However, for certain plates, mildly basic fountain solution is used. The type of fountain solution used depends on the type of the plate substrate as well as the plate. Various fountain solution compositions are described in U.S. Pat. Nos. 4,030,417 and 4,764,213.

Emulsion of ink and fountain solution is an emulsion formed from ink and fountain solution during wet lithographic printing process. Because fountain solution (containing primarily water) and ink are not miscible, they do not form stable emulsion. However, emulsion of ink and fountain solution can form during shearing, compressing, and decompressing actions by the rollers and cylinders, especially the ink rollers and plate cylinder, on a wet lithographic press. For wet press with integrated inking system, ink and fountain solution are emulsified on the ink rollers before transferred to the plate.

Infrared lasers useful for the imagewise exposure of the thermosensitive plates of this invention include laser sources emitting in the infrared region, i.e. emitting in the wavelength range of above 750 nm, preferably 750-1500 nm. Particularly preferred infrared laser sources are laser diodes emitting around 830 nm or a NdYAG laser emitting around 1060 nm. The plate is exposed at a laser dosage which is

WO 02/21215

PCT/US01/27057

sufficient to cause hardening or solubilization in the exposed areas but not high enough to cause thermal ablation. The exposure dosage is preferably about 50 to about 5000 mJ/cm<sup>2</sup>, and more preferably about 100 to about 1000 mJ/cm<sup>2</sup>, depending on the requirement of the thermosensitive layer.

Infrared laser imaging devices are currently widely available commercially. Any device can be used which provides imagewise infrared laser exposure according to digital image information. Commonly used imaging devices include flatbed imager, internal drum imager, and external drum imager. Internal drum imager and external drum imager are preferred imaging devices.

In one embodiment of this invention, the plate is imagewise exposed with an infrared laser radiation in a plate imaging device, and the exposed plate is subjected to on-press development with ink (for waterless plate) or with ink and/or fountain solution (for wet plate). The plate is mounted on the press cylinder as for a conventional plate to be printed. The press is then started to contact the plate with ink (for waterless plate) or with ink and/or fountain solution (for wet plate) to develop the plate, and to lithographically print images from said plate to the receiving medium (such as papers). Good quality prints should be obtained preferably under 20 initial impressions, more preferably under 10 impressions, most preferably under 5 impressions.

In another embodiment of this invention, the plate is exposed on a printing press cylinder, and the exposed plate is directly developed on press with ink and/or fountain solution and then prints out regular printed sheets.

Optionally, if needed, the exposed plate can be subjected to an overall baking or heating process with a heating device such as an oven or an infrared lamp, before on-press development with ink and/or fountain solution. Such a heating process may be performed (for example, with an infrared lamp) while the plate is mounted on the plate cylinder of the lithographic press. For negative working plates, the overall baking or heating can help enhance the hardening of the exposed areas.

For conventional wet press, usually fountain solution is applied (to contact the plate) first, followed by contacting with ink roller. For press with integrated inking system, the ink and fountain solution are emulsified by the various press rollers before transferred to the plate as emulsion of ink and fountain solution. However, in this invention, the ink and fountain solution may be applied at any combination or

WO 02/21215

PCT/US01/27057

sequence, as needed for the plate. There is no particular limitation. The recently introduced single fluid ink by Flink Ink Company, which can be used for printing wet lithographic plate without the use of fountain solution, can also be used for the on-press development and printing of the plate of this invention.

Optionally, for wet lithographic plate, the plate may be applied with an aqueous solution, including water and fountain solution, to dampen without developing the plate, before on-press development with ink and/or fountain solution.

This invention is further illustrated by the following examples of its practice. Unless specified, all the values are by weight.

## EXAMPLE 1

An electrochemically roughened, anodized, and polyvinyl phosphonic acid treated aluminum sheet was coated using a #6 Meyer rod with a thermosensitive layer formulation TS-1, followed by drying in an oven at 70 °C for 5 min.

## TS-1

Component	Weight ratios
Epon 1031 (Epoxy resin from Shell Chemical Company)	2.114
Cyarcure UVR-6110 (Epoxy resin from Union Carbide)	3.442
Cyarcure UVI-6990 (Cationic initiator from Union Carbide)	1.387
Microlith Black C-K (Carbon black dispersed in polymer binder, from Ciba-Geigy)	3.750
Ethyl acetate	78.590
Acetone	10.717

The above plate was exposed with an infrared laser plate imager equipped with laser diodes (8-channels, about 500 mW each) emitting at 830 nm with a laser size of about 15 micrometer (ThermalSetter™, from Optronics International). The plate was placed on the imaging drum (external drum with a circumference of 1 meter) and secured with vacuum (and masking tape if necessary). The exposure dosage was controlled by the drum speed. The plate was exposed at a laser dosage (about 300-500 mJ/cm<sup>2</sup>) which is sufficient to cause hardening in the exposed areas but not high enough to cause thermal ablation. Visible image pattern (in different tone of black) was seen in the exposed areas.



WO 02/21215

PCT/US01/27057

The exposed plate was subjected to hand test for on-press developability. The plate was rubbed back and forth for 10 times with a cloth soaked with both fountain solution (prepared from Superlene Brand All Purpose Fountain Solution Concentrate made by Varn, Oakland, NJ) and ink (Sprinks 700 Acrylic Black ink from Sprinks Ink, FL) to check on-press developability and inking. The plate developed completely under 8 double rubs. The non-exposed areas of the thermosensitive layer were completely removed, and the exposed areas of the thermosensitive layer stayed on the substrate. The developed plate showed well inked imaging pattern in the exposed areas and clean background in the non-exposed areas.

## EXAMPLE 2

An electrochemically roughened, anodized, and polyvinyl phosphonic acid treated aluminum sheet was coated using a #6 Meyer rod with a thermosensitive layer formulation TS-2, followed by drying in an oven at 70 °C for 5 min.

## TS-2

Component	Weight ratios
Epon 1031 (Epoxy resin from Shell Chemical Company)	2.326
Cyrcure UVR-6110 (Epoxy resin from Union Carbide)	3.786
Cyrcure UVI-6974 (Cationic initiator from Union Carbide)	0.852
CD-1012 (Cationic initiator from Sartomer Company)	0.252
Neocryl B-728 (Polymeric binder from Zeneca)	2.520
IR-140 (Infrared dye from Eastman Kodak)	0.654
FC120 (Surfactant from 3M)	0.036
Ethyl acetate	78.825
Acetone	10.749

The plate was exposed and hand developed as in EXAMPLE 1. The exposed plate showed dark-blue color in the image areas. The plate developed completely under 8 double rubs, with the non-imaging areas of the thermal sensitive layer being completely removed. The developed plate showed well inked imaging pattern, and clean background.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

## EXAMPLE 3

In this example, the plate is the same as in EXAMPLE 2 except that a thin releasable interlayer (a water-soluble polymer) is interposed between the substrate and the thermal sensitive layer.

An electrochemically roughened, anodized, and polyvinyl phosphonic acid treated aluminum sheet was first coated with a 0.1% aqueous solution of polyvinyl alcohol (Airvol 540, from Air Products and Chemicals) with a #6 Meyer rod, followed by drying in an oven at 70 °C for 8 min. The polyvinyl alcohol coated substrate was further coated with the thermosensitive layer formulation TS-2 with a #6 Meyer rod, followed by drying in an oven at 70 °C for 5 min.

The plate was exposed and hand developed as in EXAMPLE 1. The plate developed completely under 4 double rubs, with the non-image areas of the thermosensitive layer being completely removed. The developed plate showed well inked imaging pattern, and clean background.

## EXAMPLE 4

An electrochemically roughened, anodized, and silicate treated aluminum sheet was coated using a #6 Meyer rod with a thermosensitive layer formulation TS-3, followed by drying in an oven at 70 °C for 5 min.

TS-3

Component	Weight ratios
Neocryl B-728 polymer (from Zeneca)	2.637
Ebecryl RX8301 oligomer (from UCB Chemicals)	0.704
Sartomer SR-399 monomer (from Sartomer)	4.396
Irgacure 907 initiator (from Ciba-Geigy)	0.351
Isopropyl thioxanthone (Sensitizer)	0.175
2,4-bis(trichloromethyl)-6-(4-methoxy-naphth-1-yl)-s-triazine	0.219
Leuco crystal violet (Exposure indicator)	0.070
Pluronic L43 (from BASF)	0.351
IR-140 (Infrared absorbing dye from Eastman Kodak)	1.097
2-Butanone	90.000

WO 02/21215

PCT/US01/27057

The thermosensitive layer coated plate was further coated with a water-soluble overcoat OC-1 with a #6 Meyer rod, followed by drying in an oven at 70 °C for 8 min.

## OC-1

Component	Weight ratios
Airvol 205 (from Air Products and Chemicals Company)	2.0
Fluorad FC-120 (Perfluorinated surfactant from 3M)	0.02
Water	100

The plate was exposed and hand developed as in EXAMPLE 1. The exposed plate showed purple-blue color in the image areas. This plate developed completely under 6 double rubs, with the non-image areas of the thermosensitive layer being completely removed and the image areas of the thermosensitive layer remaining on the substrate.

## EXAMPLE 5

An electrochemically roughened, anodized, and polyvinyl phosphonic acid treated aluminum sheet was coated sequentially with a 0.1% aqueous solution of polyvinyl alcohol (Airvol 540, from Air Products and Chemicals), a 2% IR-125 (water or alcohol soluble infrared dye, from Eastman Kodak) in ethanol solution, photopolymer formulation PS-4, and a 2% IR-125 in ethanol solution. Each coating was coated with a #5 Meyer rod, followed by forced hot air drying. Because both IR-125 and PS-4 coating (after drying) are soluble in ethanol, the two IR-125 coatings and the PS-4 coating are believed to substantially (or at least partially) mix together during the coating of the second 2% IR-125 in ethanol solution.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

PS-4

Component	Weight ratios
Neocryl B-728 polymer (from Zeneca)	3.006
Ebecryl RX8301 oligomer (from UCB Chemicals)	0.803
Sartomer SR-399 monomer (from Sartomer)	5.011
Irgacure 907 initiator (from Ciba-Geigy)	0.400
Isopropyl thioxanthone (Sensitizer)	0.200
Methoxyether hydroquinone (Antioxidant)	0.010
Irganox 1035 antioxidant (from Ciba Geigy)	0.010
Orasol Blue GN dye (from Ciba Geigy)	0.080
Leuco crystal violet (Exposure indicator)	0.080
Pluronic L43 (Nonanionic surfactant from BASF)	0.400
Cyclohexanone	10.000
2-Butanone	80.000

The plate was exposed as in EXAMPLE 1. The exposed plate showed purple-blue color in the exposed areas, in contrast to the blue color in the non-exposed areas. The plate was cut into two sheets. The first sheet was directly developed by hand with ink and fountain solution as in EXAMPLE 1, and the second sheet was baked at 100 °C for 5 min. before hand development with ink and fountain solution with the same procedure. Both plates developed completely under 6 double rubs, with the non-image areas of the thermosensitive layer being completely removed and the image areas of the thermosensitive layer remaining on the substrate. The plates were further rubbed with a cloth soaked with ink and fountain solution to check durability. The non-baked plate showed poor durability, and the baked plate showed better durability.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

I claim:

1. A method of lithographically printing images on a receiving medium, comprising in order:
  - (a) providing a lithographic plate comprising (i) a substrate; and (ii) a thermosensitive layer comprising a cationic or free radical polymerizable monomer (including oligomer), a cationic or free radical initiator capable of initiating the polymerization of said monomer, and an infrared absorbing dye or pigment; wherein said thermosensitive layer is capable of hardening upon exposure to an infrared laser radiation, is soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or in ink and/or fountain solution (for wet plate), and exhibits an affinity or aversion substantially opposite to the affinity or aversion of said substrate to at least one printing liquid selected from the group consisting of ink and an adhesive fluid for ink;
  - (b) imagewise exposing the plate with the infrared laser radiation to cause hardening of the thermosensitive layer in the exposed areas; and
  - (c) contacting said exposed plate with ink and/or fountain solution on a lithographic press to remove the thermosensitive layer in the non-hardened areas, and to lithographically print images from said plate to the receiving medium.
2. The method of claim 1 wherein said thermosensitive layer comprises an epoxy or vinyl ether monomer (or oligomer) having at least one epoxy or vinyl ether functional group, a Bronsted acid generator, and an infrared absorbing dye.
3. The method of claim 1 wherein said thermosensitive layer comprises a free radical polymerizable ethylenically unsaturated monomer (or oligomer) having at least one terminal ethylenic group, a free-radical initiator, and an infrared absorbing dye.
4. The method of claim 1 wherein said substrate is hydrophilic; and said thermosensitive layer is oleophilic and comprises an oleophilic polymeric binder (with or without acrylate or methacrylate functional group), a monomer (or oligomer) with at least one acrylate or methacrylate functional group, a free-radical initiator, and an infrared absorbing dye.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

5. The method of claim 1 wherein said infrared absorbing dye or pigment is at from 0.02 to 20% by weight of the thermosensitive layer.
6. The method of claim 1 wherein said thermosensitive layer is oleophilic, said substrate is hydrophilic, and said plate is a wet lithographic plate.
7. The method of claim 1 wherein said thermosensitive layer is oleophobic, said substrate is oleophilic, and said plate is a waterless lithographic plate.
8. The method of claim 1 wherein said plate further includes a releasable interlayer interposed between the substrate and the thermosensitive layer, said releasable interlayer being soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or in ink and/or fountain solution (for wet plate); wherein the substrate comprises rough and/or porous surface capable of mechanical interlocking with a coating deposited thereon, and the interlayer is substantially conformally coated on the microscopic surfaces of the substrate and is thin enough in thickness, to allow bonding between the thermosensitive layer and the substrate through mechanical interlocking.
9. The method of claim 1 wherein said plate further includes an ink and/or fountain solution soluble or dispersible overcoat on the thermosensitive layer.
10. The method of claim 9 wherein said plate is a wet plate and said overcoat is fountain solution soluble or dispersible and comprises a water-soluble polymer.
11. The method of claim 1 wherein said plate is mounted on a plate cylinder of a lithographic press for the imagewise infrared laser exposure, on-press development with ink and/or fountain solution, and lithographic printing.
12. A method of lithographically printing images on a receiving medium, comprising in order:
  - (a) mounting onto the plate cylinder of a lithographic press a lithographic plate comprising (i) a substrate; and (ii) a thermosensitive layer capable of hardening or solubilization upon exposure to an infrared laser radiation, the non-hardened or solubilized areas of said thermosensitive layer being soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or in ink and/or fountain solution (for wet plate), and said thermosensitive layer exhibiting an affinity or aversion substantially opposite to the affinity or aversion of said substrate to at least one

WO 02/21215

PCT/US01/27057

- printing liquid selected from the group consisting of ink and an adhesive fluid for ink;
- (b) imagewise exposing the plate with the infrared laser radiation to cause hardening or solubilization of the thermosensitive layer in the exposed areas; and
- (c) operating said press to contact said exposed plate with ink and/or fountain solution to remove the thermosensitive layer in the non-hardened or solubilized areas, and to lithographically print images from said plate to the receiving medium.
13. The method of claim 12 wherein said thermosensitive layer is negative-working and comprises an epoxy or vinyl ether monomer (or oligomer) having at least one epoxy or vinyl ether functional group, a Bronsted acid generator, and an infrared absorbing dye.
14. The method of claim 12 wherein said substrate is hydrophilic; and said thermosensitive layer is oleophilic and comprises an oleophilic polymeric binder (with or without acrylate or methacrylate functional group), a monomer (or oligomer) with at least one acrylate or methacrylate functional group, a free-radical initiator, and an infrared absorbing dye.
15. A negative lithographic printing plate comprising on a substrate a thermosensitive layer; said thermosensitive layer comprising (i) a cationic polymerizable monomer (including oligomer), (ii) a Bronsted acid generator, and (iii) an infrared light absorber selected from the group consisting of infrared absorbing dye and infrared absorbing pigment; wherein said thermosensitive layer is capable of hardening upon exposure to an infrared laser radiation, is soluble or dispersible in ink and/or fountain solution, and exhibits an affinity or aversion substantially opposite to the affinity or aversion of said substrate to at least one printing liquid selected from the group consisting of ink and an adhesive fluid for ink.
16. The lithographic plate of claim 15 wherein said substrate is hydrophilic, said thermosensitive layer is oleophilic, said monomer is an epoxy or vinyl ether monomer (or oligomer) having at least one epoxy or vinyl ether functional group, and said infrared absorber is an infrared light absorbing dye.

WO 02/21215

PCT/US01/27057

17. A negative lithographic printing plate comprising on a substrate a thermosensitive layer; said thermosensitive layer comprising (i) an aqueous alkali insoluble polymeric binder (with or without ethylenic functional groups), (ii) a free radical polymerizable ethylenically unsaturated monomer (including oligomer) having at least one terminal ethylenic group, (iii) a free radical initiator, and (iv) an infrared light absorber selected from the group consisting of infrared absorbing dye and infrared absorbing pigment; wherein said thermosensitive layer is capable of hardening upon exposure to an infrared laser radiation, is soluble or dispersible in ink and/or fountain solution, and exhibits an affinity or aversion substantially opposite to the affinity or aversion of said substrate to at least one printing liquid selected from the group consisting of ink and an adhesive fluid for ink.
18. The lithographic plate of claim 17 wherein said substrate is hydrophilic, said thermosensitive layer is oleophilic, said monomer is an acrylate or methacrylate functional monomer (or oligomer), and said infrared light absorber is an infrared absorbing dye, and the weight ratio of the total polymers to the total monomers is from 0.1 to 0.8.
19. The lithographic plate of claim 17 wherein said free radical initiator is a haloalkyl substituted s-triazine.
20. The lithographic plate of claim 17 wherein said infrared light absorber is a cyanine dye.
21. A negative lithographic printing plate comprising on a hydrophilic substrate an oleophilic thermosensitive layer; said thermosensitive layer comprising (i) a free radical polymerizable ethylenically unsaturated monomer (including oligomer) having at least one terminal ethylenic group, (ii) a free radical initiator, (iii) an infrared light absorbing dye, and (iv) a nonionic surfactant at 0.5 to 30% by weight of the thermosensitive layer; wherein said thermosensitive layer is capable of hardening upon exposure to an infrared laser radiation, and soluble or dispersible in ink and/or fountain solution.
22. The lithographic plate of claim 21 wherein said nonionic surfactant is selected from the group consisting of polyethylene glycol, polypropylene glycol, copolymer



WO 02/21215

PCT/US01/27057

- of ethylene glycol and propylene glycol, and their derivatives; and is at 1 to 20% by weight of the thermosensitive layer.
23. The lithographic plate of claim 21 further including a fountain solution soluble or dispersible overcoat on the thermosensitive layer, said overcoat comprising a water-soluble polymer.
24. A lithographic printing plate comprising (i) a substrate; and (ii) a thermosensitive layer capable of hardening or solubilization upon exposure to an infrared laser radiation, the non-hardened or solubilized areas of said thermosensitive layer being soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or in ink and/or fountain solution (for wet plate), and said thermosensitive layer exhibiting an affinity or aversion substantially opposite to the affinity or aversion of said substrate to at least one printing liquid selected from the group consisting of ink and an adhesive fluid for ink; wherein said substrate has a roughened surface comprising peaks and valleys, and said thermosensitive layer is substantially conformally coated on the roughened substrate surface so that the surface of said thermosensitive layer has peaks and valleys substantially corresponding to the major peaks and valleys of the substrate microscopic surface; and said substrate has an average surface roughness Ra of about 0.2 to about 2.0 microns, said thermosensitive layer has an average coverage of about 0.1 to about 2.0 g/m<sup>2</sup>, and the average height of the valleys on the thermosensitive layer surface is at least 0.1 microns below the average height of the peaks on the thermosensitive layer surface.
25. The lithographic plate of claim 24 wherein the average height of the valleys on the thermosensitive layer surface is at least 0.1 microns below the average height of the peaks on the substrate surface.
26. The lithographic plate of claim 24 wherein said substrate is hydrophilic; and said thermosensitive layer is oleophilic and comprises an epoxy or vinyl ether monomer (or oligomer) having at least one epoxy or vinyl ether functional group, a Bronsted acid generator, and an infrared absorbing dye.
27. The lithographic plate of claim 24 wherein said substrate is hydrophilic; and said thermosensitive layer is oleophilic and comprises a free radical polymerizable

WO 02/21215

PCT/US01/27057

ethylenically unsaturated monomer (or oligomer) having at least one terminal ethylenic group, a free-radical initiator, and an infrared absorbing dye.

28. The lithographic plate of claim 24 further including a releasable interlayer interposed between the substrate and the thermosensitive layer, said releasable interlayer being soluble or dispersible in ink (for waterless plate) or in ink and/or fountain solution (for wet plate); wherein the substrate comprises rough and/or porous surface capable of mechanical interlocking with a coating deposited thereon, and the interlayer is substantially conformally coated on the microscopic surfaces of the substrate and is thin enough in thickness, to allow bonding between the thermosensitive layer and the substrate through mechanical interlocking.
29. The lithographic plate of claim 24 further including an ink and/or fountain solution soluble or dispersible overcoat on the thermosensitive layer.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/27057
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : G03F 7/028 US CL : 430/286.1, 302, 303; 101/463.1, 467 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 430/270.1, 273.1, 278.1, 281.1, 286.1, 287.1, 288.1, 302, 303; 101/455, 454, 456, 457, 463.1, 465, 466, 467 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	US 6,232,038 B1 (TAKASAKI et al) 15 May 2001 (15.05.2001), abstract, claims, column 29, lines 1-9, column 22, lines 5-14, column 32, lines 1-6, column 33, lines 21-33, column 34, lines 21-23, column 34, lines 34-44.	1-6, 9-11, 15, 27, 29
Y	US 5,491,046 A (DEBOER et al) 13 February 1996 (13.02.1996), column 7, line 33 - column 8, line 60.	2, 13, 15, 17, 19, 26, 27
Y,P	US 6,136,303 A (ZHENG et al) 24 October 2000 (24.10.2000), abstract.	1-29
Y	US 5,807,659 A (NISHIMIYA et al) 15 September 1998 (15.09.1998), abstract, column 13, lines 21-34, column 15, line 24-column 16, line 65, column 32, lines 1-20, column 1, lines 52-61.	1-5, 7, 12-18, 20-23
Y,P	US 6,165,676 A (HATTORI et al) 26 December 2000 (26.12.2000), abstract, column 28, lines 37-51.	21
E,T	US 6,298,780 B1 (BEN HORIN et al) 09 October 2001 (09.10.2001), abstract.	1-29
Y,P	US 6,245,477 B1 (RAY et al) 12 June 2001 (12.06.2001), abstract.	1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to accelerated the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such contribution being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 November 2001 (16.11.2001)		Date of mailing of the international search report 14 DEC 2001
Name and mailing address of the ISA/US Contributor of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer JAMES BAXTER Jean Proctor Patent Agent Telephone No. 703-308-0661

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

G 0 3 F 7/11 5 0 3

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,R O,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

F ターム(参考) 2H025 AB03 AC08 AD01 AD03 BC23 BC42 BD03 BD23 BE01 CA00  
CA48 DA33 DA40 FA10  
2H096 AA06 BA05 BA10 EA04 EA23  
2H114 AA04 AA22 AA23 AA27 BA02 BA10 DA41 EA01 EA02 EA08  
GA01 GA23