

(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2006-501505

(P2006-501505A)

(43) 公表日 平成18年1月12日(2006.1.12)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/38 (2006.01)</b>	G03F 7/38 501	2H025
<b>B05D 3/02 (2006.01)</b>	B05D 3/02 Z	2H096
<b>B05D 7/24 (2006.01)</b>	B05D 7/24 302S	2H114
<b>B41N 1/14 (2006.01)</b>	B41N 1/14	4D075
<b>G03F 7/00 (2006.01)</b>	G03F 7/00 503	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-540806 (P2004-540806)	(71) 出願人	504376795
(86) (22) 出願日	平成15年9月12日 (2003.9.12)		アグフアーゲヴェルト
(85) 翻訳文提出日	平成17年3月30日 (2005.3.30)		ベルギー・ビー２６４０モルトセル・セブ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/050621		テストラート２７
(87) 国際公開番号	W02004/030923	(74) 代理人	100060782
(87) 国際公開日	平成16年4月15日 (2004.4.15)		弁理士 小田島 平吉
(31) 優先権主張番号	02102413.8	(72) 発明者	ベルシユエレン, エリク
(32) 優先日	平成14年10月4日 (2002.10.4)		ベルギー・ビー２６４０モルトセル・セブ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		テストラート２７・コーポレートアイビー
(31) 優先権主張番号	60/419, 988		デパートメント３８００・アグフアーゲヴ
(32) 優先日	平成14年10月21日 (2002.10.21)		ェルト内
(33) 優先権主張国	米国 (US)	F ターム (参考)	2H025 AA02 AA12 AB03 AC08 AD01
			AD03 BJ08 CB28 CC11 CC20
			2H096 AA06 BA06 BA09 EA04 GA08
			2H114 AA04 AA15 AA23 BA01 BA10
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リトグラフ印刷版前駆物質の製法

## (57) 【要約】

( i ) 親水性表面を有するリトグラフ支持体のウェブを提供すること、( i i ) ウェブの親水性表面上にフェノール樹脂を含んで成る層を被覆すること、( i i i ) 層を乾燥すること、( i v ) ウェブ温度を 0 . 1 ~ 6 0 秒の期間中 1 5 0 より上に維持する加熱段階、( v ) 被覆されたウェブをコア上に巻くか、もしくは被覆されたウェブをシートに切断すること、の段階を含んで成る感熱性リトグラフ印刷版の前駆物質の製法が開示されている。短期間のオンライン加熱段階が前駆物質の熟成動態の有意な改善をもたらす。被覆後短時間で安定な感度が得られる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

( i ) 親水性表面を有するリトグラフ支持体のウェブ提供すること、  
 ( i i ) ウェブの親水性表面上にフェノール樹脂を含んで成る被膜を適用すること、  
 ( i i i ) 被膜を乾燥すること、  
 ( i v ) ウェブ温度が 0 . 1 ~ 6 0 秒の期間中、 1 5 0 以上より上に維持される加熱段階、  
 ( v ) コア上に前駆物質を巻き付けるかもしくは前駆物質をシートに切断すること、  
 の段階を含んで成る感熱性リトグラフ印刷版前駆物質の製法。

## 【請求項 2】

加熱段階中、ウェブ温度が 1 ~ 3 0 秒の期間中、 1 7 0 以上より上に維持される請求項 1 記載の方法。 10

## 【請求項 3】

加熱段階が前駆物質上に熱風もしくは蒸気を吹き付けることにより実施される請求項 1 もしくは 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

加熱段階が前駆物質を赤外線もしくはマイクロ波放射にさらすことにより実施される請求項 1 もしくは 2 記載の方法。

## 【請求項 5】

段階 ( i v ) と段階 ( v ) の間に冷却段階を更に含んで成る前記請求項のいずれかに記載の方法。 20

## 【請求項 6】

冷却段階中に、前駆物質が外界条件下に維持されるであろう速度より速い平均冷却速度で前駆物質のウェブ温度が低下する請求項 5 記載の方法。

## 【請求項 7】

前記平均冷却速度が少なくとも 0 . 5 / 秒である請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 8】

冷却段階中に、ウェブ温度が 1 0 / 秒より低い平均冷却速度で T 1 から T 2 に低下され、ここで T 1 は T g より高く、T 2 は T g より低く、T g はフェノール樹脂を含んで成る被膜のガラス遷移温度である請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 9】

冷却段階中に、ウェブ温度が  
 - 第 1 相において、少なくとも 1 0 / 秒の平均冷却速度で T 1 に、  
 - 第 2 相において、1 0 / 秒より低い平均冷却速度で T 1 から T 2 に、  
 - 第 3 相において、少なくとも 1 0 / 秒の平均冷却速度で T 2 からほぼ外界温度に、  
 低下される請求項 8 のいずれかに記載の方法。 30

## 【請求項 10】

T 1 が T g + 2 0 であり、T 2 が T g - 2 0 である請求項 8 もしくは 9 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明はフェノール樹脂を含んで成る感熱性リトグラフ印刷版前駆物質に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リトグラフ印刷は一般に輪転印刷機のシリンダー上に設置された印刷版のようないわゆる印刷マスターの使用を伴う。マスターはその表面上にリトグラフ画像を担持し、前記画像にインキを適用し、次にマスターから、一般には紙である受容材料上にインキを移すことにより印刷物を得る。通常のリトグラフ印刷においてはインキ並びに噴水水溶液 ( a q u e o u s f o u n t a i n s o l u t i o n ) ( ダンピング液とも称される ) が親油性 ( もしくは疎水性、すなわちインキ受容性、撥水性 ) 部分並びに親水性 ( もしくは疎 50

油性、すなわち水受容性、撥インキ性)部分から成るリトグラフ画像に供給される。いわゆる乾平版印刷においてはリトグラフ画像はインキ受容性およびインキ不着性(撥インキ性)部分から成り、乾平版印刷中にはインキのみがマスターに供給される。

#### 【0003】

印刷マスターは一般に結像的暴露(image-wise exposure)および印刷版前駆物質と呼ばれる結像材料の処理により得られる。フィルムマスクをとおすUV接触暴露に適する、周知の、感光性の、いわゆる前以て感光性にされた印刷版に加えて、感熱性印刷版前駆物質も1990年代後半に非常に一般的になってきた。これらの感熱性材料は日光安定性の利点を与え、特に、印刷版前駆物質が直接暴露される、すなわちフィルムマスクの使用を伴わない、いわゆるコンピューターから印刷版法(computer - to - plate)に使用される。材料は熱もしくは赤外光に暴露され、生成される熱が(物理-)化学的過程[例えば削摩(ablation)、重合、ポリマーの架橋による不溶化、熱により誘導される可溶化もしくは、熱可塑性ポリマーラテックスの粒子凝集]の引き金を引く。

#### 【0004】

これらの熱による工程のいくつかは湿式処理を伴わずに印刷版製造を可能にするが、大部分の一般的な感熱性印刷版は被膜の暴露部分と非暴露部分の間のアルカリ性顕色剤中における熱により誘導される溶解度の差により画像を形成する。被膜は一般には、その顕色剤溶解度が結像的暴露により減少されるか(ネガ作用)もしくは増加される(ポジ作用)、親油性結合剤、例えばフェノール樹脂を含んで成る。処理中に、溶解度の差が被膜の非画像(非印刷)部分の除去をもたらし、それにより親水性支持体を現し、他方、被膜の結像(印刷)部分は支持体上に残留する。このような印刷版の典型的な例は特許文献1、2、3、4、5および6に記載されている(特許文献1、2、3、4、5および6参照)。

#### 【0005】

印刷版前駆物質の工業的製造は、典型的にはアルミニウムであるウェブ形態の支持材料のコイルを巻きだし、ウェブ上に1もしくは複数層を被覆し、ウェブ上に熱風を吹き付けることにより被膜を乾燥し、そして最後にコア上に被覆ウェブを再度巻き取るかもしくは被覆ウェブを即時シートに切断して、それを次に積み上げ、包装する段階を伴う。工業的規模においては、これらすべての段階が「オンライン」で実施され、すなわち、どんな中間の貯蔵を伴わずに、単一の連続操作で移動ウェブ上で実施される。

#### 【0006】

フェノール樹脂を含んで成る感熱性印刷版前駆物質に伴う特別の問題は、被膜が顕色剤に対して徐々に、より抵抗性になり、従って、結像的暴露期間中に、結像機序の引き金を引くために、より多くの熱を適用することを要するために、それらの感度が長期間にわたり安定ではないことである。一般には、被覆直後には例えば $100\text{ mJ/cm}^2$ 未満の高い感度が得られ、次に徐々に減少して、例えば $250\text{ mJ/cm}^2$ の平衡値に達する。安定な感度に到達するために要する熟成期間は被覆後数カ月かかる可能性がある。熟成期間を短縮するために、特許文献7は、40~90のオープン中で被覆後間もなく、少なくとも4時間、そしてもっとも好ましくは少なくとも48時間の長期間中、材料を残すことによる熱処理を提唱している(特許文献7参照)。特許文献8は、切断シートを個別にもしくは間隔を空けた配列で、より高温で、すなわち組成物のガラス転移温度より上で加熱することにより、より短期間の処理が可能であることを示唆している(特許文献8参照)。その高温は好ましくは150を超えない。しかし、このような高温においても、安定な感度に到達するためには数分を要し、従って先行技術に開示されている熱処理法はオンラインで実施することはできない:ウェブは例えば50m/分までの速度で近代の被覆アレイ(coating alley)を通過することができるので、例えば5分間の熱処理は250mだけ被覆アレイの長さを延長すると考えられる。従って、特許文献8および7に記載されたような知られた熱処理法は「オフライン」で実施することができるだけである、すなわちコイルもしくはシートの積み重ねをオープン中に入れ、必要な時間中、そこに滞留させることができるだけである。しかしオフラインの貯蔵はいくつかの理由で回

10

20

30

40

50

避しなければならない。更なる経費およびロジスチックの意味の外に、コイルもしくは積み重ねの内側は外側と異なる温度プロファイルを経過するであろうために、コイルもしくは積み重ねを均一に加熱することができないことは極めて明白である。従って、コイル上にウェブを巻くかもしくはウェブをシートに切断する前に、オンラインで実施することができる有効な熱処理を提供する方法が必要である。

【特許文献 1】欧州特許第 6 2 5 7 2 8 号明細書

【特許文献 2】欧州特許第 8 2 3 3 2 7 号明細書

【特許文献 3】欧州特許第 8 2 5 9 2 7 号明細書

【特許文献 4】欧州特許第 8 6 4 4 2 0 号明細書

【特許文献 5】欧州特許第 8 9 4 6 2 2 号明細書

【特許文献 6】欧州特許第 9 0 1 9 0 2 号明細書

【特許文献 7】国際公開第 9 9 / 2 1 7 1 5 号パンフレット

【特許文献 8】米国特許第 6 , 2 5 1 , 5 5 9 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

フェノール樹脂を含む感熱性印刷版材料を熟成させるためのオンライン法を提供することが本発明の 1 アスペクトである。この目的は、乾燥された被膜が短時間の加熱段階にさらされる特徴を有する、請求項 1 の方法により実現される。本発明に従うと、先行技術に開示され、オフラインでのみ実施することができる長時間の熱処理が、0 . 1 ~ 6 0 秒、より好ましくは 1 ~ 3 0 秒の期間中、少なくとも 1 5 0 まで、好ましくは少なくとも 1 7 0 までウェブ温度を上昇させるオンライン加熱段階で置き換えられる。

【0008】

本発明の方法は、製造の数カ月後の代わりに、数週間以内に安定な感度を有する感熱性印刷版前駆物質を製造させる。更なる熟成は必要ではないが、本発明に従う短時間のオンライン加熱段階を更なるオフライン熱処理と組み合わせる態様も本発明の範囲内にあることは自明である。

【0009】

本発明の特定の態様は付随請求項中に定義されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の感熱性のリトグラフ印刷版前駆物質は親水性支持体および、その上に提供されたフェノール樹脂を含んで成る被膜を含む。被膜はその例が下記に考察される 1 もしくは複数の層から成ることができる。フェノール樹脂は 1 もしくは複数層の前記被膜中に存在することができる。

【0011】

前駆物質の温度に関する本明細書におけるすべての言及は、被膜のみならずまた支持体の温度に対する言及と考えられる：一般的には被膜は 1 もしくは数ミクロメートルの数字の次元で非常に薄い、他方支持体は 0 . 1 ~ 0 . 5 ミリメートルの間の典型的な厚さを有し、従って好ましくは金属支持体である支持体が被膜に対する大きな熱の流し口 ( h e a t s i n k ) として働き、本明細書で考察される加熱および冷却段階が前駆物質の被覆側もしくは裏側またはその双方のいずれに熱もしくは冷却を供給することにより実施されるかにかかわらず、被膜の温度は支持体の温度に等しいかもしくはそれに非常に近い。実際に、本明細書で報告される温度値は、ウェブが被覆施設のすべての部門を通過して移動する時に、ウェブの裏側に対して遠隔操作で読み取ることができる熱電対装置を取り付けることにより記録された。そのようにして、本発明の方法のすべての段階期間中で正確な温度プロファイルを記録することができる。別に特記される場合を除き、本明細書で報告されるすべての温度は前記熱電対から得たウェブ温度である。以上の考察を考慮すると、ウェブ温度値はウェブ上に提供される乾燥被膜の温度に本質的に等しいことは当業者に明白である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

支持体の親水性表面に１もしくは複数の被覆溶液を適用するためには、あらゆる被覆法を使用することができる。多層被膜は各層を連続的に被覆／乾燥するかもしくは数種の被覆溶液の一度の同時被覆により適用することができる。乾燥は一般に、典型的には少なくとも70、適切には80～150、そして特に90～140の温度で被膜上に熱風を吹き付けることにより実施される。更にその他の熱源、例えば赤外ランプもしくはマイクロ波放射も乾燥段階で使用することができる。乾燥時間は一般に15～600秒であることができる。しかし乾燥段階中にすべての溶媒を除去することは必要ではない（そして可能ですらないかも知れない）。実際、残留溶媒含量は被膜組成を最適化させることができる更なる組成変数とみなされることができる。従って本明細書では、乾燥段階の終結は被膜が自己支持性になり、接触に対して乾燥した瞬間と定義される。 10

## 【 0 0 1 3 】

加熱段階は乾燥段階の終結後に、好ましくはその直後に開始する。あるいはまた、乾燥段階と加熱段階の間に前駆物質を最初に冷却させるが、これは必須ではない。加熱段階中に、熱は、被膜の温度が前駆物質が外界条件下で維持されると考えられる温度（外気温は本明細書では定義により20に設定されている）より高い値に維持されるように乾燥被膜に供給される。従って加熱段階中の前駆物質の温度は乾燥段階の終結時により低い可能性がある。より好ましくは加熱段階中の被膜の温度は乾燥段階の終結時の被膜の温度より高い値に維持される。オンライン加熱段階中には前駆物質のウェブ温度は0.1～60秒間、より好ましくは1～30秒間、少なくとも150、好ましくは少なくとも170 20  
まで上昇される。加熱段階期間のウェブ温度の上限は被膜の結像機序の引き金を引くために必要な温度域により規定される。従って前記上限は被膜の特定の組成に左右されるが、一般的には約200、もしくはより好ましくは約250である。更により高い温度における加熱は、前駆物質を画像記録に不適切にさせると考えられる、被膜に不可逆的な化学的もしくは物理的变化を誘発するかも知れない。

## 【 0 0 1 4 】

加熱は、例えばリトグラフ印刷版前駆物質上に熱風および／もしくは蒸気を吹き付けることにより、赤外光もしくはマイクロ波で前駆物質を照射することにより、または前駆物質を加熱されたローラーと接触させることにより実施することができる。これらの方法の組み合わせ物もまた適切である。熱風および／もしくは蒸気は150を超える温度、好ましくは少なくとも170を有する。赤外光は被膜、支持体の裏側もしくは双方を照射することができる。赤外光が被膜を照射する場合は、それは被膜の結像機序の引き金を引かない波長および／もしくは強度を有する。好ましくはサーモスタット制御される加熱ローラーも同様に被膜、支持体の裏側もしくは双方に接触させることができるが、裏側が好ましい。ローラーは好ましくは金属ローラーである。 30

## 【 0 0 1 5 】

加熱段階後、前駆物質は好ましくは、コア上に巻き取るかもしくは個別のシートに切断される前に冷却される。あるいはまた、加熱段階の直後に、ウェブをコア上に巻き取るかシートに切断し、次に冷却させることができる。好ましい冷却段階は急速な「積極的」冷却段階であり、すなわちそれは、前駆物質が外界条件下で維持される場合よりも高い冷却速度で被膜温度を低下させる。以下に更に考察される好ましい態様において、冷却段階は、積極的冷却が、典型的には下記に説明されるように被膜のガラス転移温度周辺の温度範囲の移行（transition）において、「受動的」冷却相により中断される可能性がある多相過程である。「受動的」冷却により、ウェブが、前駆物質が外界条件下で維持される場合に得られる冷却速度より低いもしくはそれに等しい平均冷却速度で冷却される冷却段階を意味する。 40

## 【 0 0 1 6 】

冷却段階中もしくは冷却相中の平均冷却速度は、冷却段階もしくは冷却相の開始時と終結時の間の温度差と、前記冷却段階もしくは冷却相の期間の比率と定義される。

## 【 0 0 1 7 】

積極的冷却は様々な方法により、例えば、前駆物質の熱が1基もしくは複数のローラーに容易に移動されるように1もしくは複数のローラー、好ましくは1もしくは複数の金属ローラーに対して前駆物質を接触させることにより得ることができる。例えば前駆物質上に空気を吹き付けることによる、他の冷却法ももちろん可能である。しかし、冷却ローラーと前駆物質間の密接な接触により、冷却ローラーの温度が外気の温度よりも高い値で維持される場合ですら、前駆物質が外界条件下で、すなわち冷却ローラーと接触せずに維持されるであろう速度よりも早い温度低下が誘導され得るために、金属の冷却ローラーの使用が好ましい。従って、積極的冷却は加熱段階直後に、例えば50～120の温度を有する金属冷却ローラーに対して前駆物質を接触させることにより得ることができる。例えば、より低い熱容量もしくは熱伝導率をもつその他の材料から成る冷却ローラーも使用することができる。冷却ローラーはウェブの裏側もしくは被覆側もしくは双方に接触させることができる。冷却ローラーと前駆物質間の温度差が高いほどより急速な冷却効果が得られることは極めて明白である。平均冷却速度の好ましい最低値は0.5 / 秒、より好ましくは1 / 秒、そして更に好ましくは3 / 秒である。

10

#### 【0018】

いくつかの態様において、冷却が非常に急速に起ると、加熱段階の有益な効果が減少もしくは排除されすらする可能性がある。例えば30 / 秒を超える非常に高い平均冷却速度は回避しなければならない。従って、その理由は恐らく、フェノール樹脂がそのガラス転移温度( $T_g$ )より下に急速に冷却される場合の非晶質状態の高い含量に関連する。本明細書で言及される「 $T_g$ 」はそれが被覆され、乾燥され、そして加熱された時の組成物中のフェノール樹脂のガラス転移温度、すなわちフェノール樹脂を含んで成る被膜のガラス転移温度である。前記 $T_g$ 値は既知の熱量測定法により容易に測定することができる。被膜が大量の非晶質状態のフェノール樹脂を含んで成る場合は、被覆の数日もしくは数週間後に不可避免的に起る、より結晶性状態への緩和(*relaxation*)が、材料の熟成期間中に認めることができる低い感度の方向への移動を説明することができると考えられる。この効果を最小にするために、平均冷却速度を例えば30 / 秒未満、より好ましくは20 / 秒未満、そしてもっとも好ましくは10 / 秒未満の最大値に限定することが有益かも知れない。

20

#### 【0019】

他方、ウェブが近代的被覆施設中を移動している高速度を考慮すると、より短期間の、より急速な冷却段階が好ましい。これらの明らかに矛盾する要求条件の間の最良の妥協点は下記のような3相の冷却段階により得ることができる：

30

- 冷却相1：前駆物質の温度をフェノール樹脂の $T_g$ より高い値 $T_1$ へ低下させるための急速冷却、
- 冷却相2：前駆物質の温度を $T_g$ より低い $T_2$ 値へ低下させるための緩徐な冷却、
- 冷却相3：ほぼ外気温度までの再度の急速冷却。

#### 【0020】

第1の急速冷却相は、例えば少なくとも10 / 秒、より好ましくは10～20 / 秒もしくは更に20 / 秒を超えすらする、非常に高い平均冷却速度を伴う可能性がある。第2の冷却相において、 $T_g$ 周辺の温度範囲の移動が低い平均冷却速度で実施され、すなわち前駆物質のウェブ温度は相1における速度より遅い、例えば10 / 秒未満の平均冷却速度で $T_1$ ～ $T_2$ の範囲に低下される。 $T_1$ と $T_2$ の好ましい値はそれぞれ、 $T_g + 20$ と $T_g - 20$ 、より好ましくはそれぞれ $T_g + 10$ と $T_g - 10$ である。更により好ましい態様に従うと、相1の急速冷却は前駆物質の温度がフェノール樹脂の $T_g$ のすぐ上になるまで進行し、次に緩徐な冷却が $T_g$ のすぐ上から $T_g$ のすぐ下に開始され、そして最後に、もう1回の急速冷却相を熟成動態に有意な影響を誘発せずに適用することができる。本明細書で使用される $T_g$ の「すぐ上」と「すぐ下」間の範囲は例えば $T_g + 5$ ～ $T_g - 5$ 、より好ましくは $T_g + 2$ ～ $T_g - 2$ の範囲である。

40

#### 【0021】

第2冷却相中の平均冷却速度は外界条件に対応する、すなわちローラーのような冷却手

50

段の使用を伴わない冷却速度より高くてももしくは低くてもよい。第2冷却相中の好ましい平均冷却速度は0.1 / 秒 ~ 5 / 秒、より好ましくは0.2 / 秒 ~ 3 / 秒の範囲にあり、1 / 秒 ~ 2 / 秒間の値が優れた結果をもたらす。そのようにしてウェブ温度がT<sub>g</sub>より下になるまで低下された後に、第3冷却相で、例えば少なくとも10 / 秒、より好ましくは10 ~ 20 / 秒もしくは更に20 / 秒を超えさえする平均冷却速度で急速冷却を再度適用することができる。

#### 【0022】

市販のノボラクス(novolacs)のようなフェノール樹脂は75 ~ 95 間の、より典型的には80 ~ 90 間の典型的なT<sub>g</sub>を有する。本発明に従う好ましいウェブ温度プロファイルの典型的な例は図1に示され、そこでフェノール樹脂のT<sub>g</sub>は84 である。図1において、乾燥は130 の温度を有する熱風を使用して実施され、160 の熱風が加熱段階に使用された。第1冷却相中には、> 150 から100 への急速冷却が数秒間で得られ、次に16秒間の100 から70 への緩徐な冷却が続く(すなわち1.9 / 秒の平均冷却速度で)、そして最後に数秒間でほぼ外界温度に到達する急速冷却相が再度続いた。

10

#### 【0023】

前記の加熱および冷却段階は、材料がこれらの段階にさらされない場合の期間より有意に短い熟成期間後に、例えば数力月に比較して数週間後に、安定な感度の特徴として示す材料を提供する。改善された熟成動態に加えて、本発明に従う材料の被膜はまた、機械的損傷に対する抵抗の有意な改善を示す。更にとりわけ摩擦抵抗がT<sub>g</sub>周囲の範囲がより緩

20

#### 【0024】

本発明の方法はその典型的な例が図2に示される被覆施設中で実施することができる。支持体1がコイル2から巻き出され、次に被覆装置3で1もしくは数層を適用され、次に被膜は多区分乾燥装置4 - 5 - 6 - 7中で乾燥され、例えば赤外光源もしくは熱風を吹き付けるノズルである熱源8により熱処理され、次にローラー9により冷却され、そして最後にコア13上に巻き取られる。空気ノズル10 - 11 - 12は更なる冷却のために使用することができる：T<sub>g</sub>周囲の温度範囲の移行が緩徐であるように、ローラー9は好ましくはフェノール樹脂のT<sub>g</sub>のすぐ上の温度に維持され、そしてノズル10はT<sub>g</sub>のすぐ下に維持される。

30

#### 【0025】

本発明の印刷版前駆物質によるリトグラフ画像の形成は顕色剤中での処理中の被膜の1もしくは複数層の熱に誘導される溶解度の差によるものである。具体的には、フェノール樹脂を含んで成る層の顕色剤の溶解度は暴露により変化する。1もしくは複数の更なる層は結像処理に貢献することができる。いくつかの態様において、被膜は更に、結像機序に寄与しない1もしくは複数の層、例えば顕色剤中のその溶解度が暴露時に実質的に変化しない層を含んで成ることができる。その1例は被膜の上部に提供され、暴露部分および非暴露部分双方において顕色剤中に溶解することができる保護層である。更に、支持体と画像形成層間に提供される層は一般に結像過程に寄与しない。

#### 【0026】

リトグラフ画像の結像(印刷、親油性)部分および非結像(非印刷、親水性)部分間の溶解度差は熱力学効果よりむしろ動力学的効果により特徴を示され、すなわち非結像部分は結像部分よりも顕色剤中に早く溶解することを特徴として示す。もっとも好ましい態様において、非結像部分は、結像部分が攻撃される前に、顕色剤中に完全に溶解するので、結像部分が鋭い縁および高いインキ受容性を特徴としてもつ。非結像部分の溶解の完了と結像部分の溶解の開始間の時間差は好ましくは10秒より長く、より好ましくは20秒より長く、そしてもっとも好ましくは60秒より長く、それにより広い顕色許容範囲を提供する。

40

#### 【0027】

1態様に従うと、印刷版前駆物質はネガ作用性である、すなわち結像部分が暴露部分に

50

対応する。適切なネガ作用性被膜はフェノール樹脂および、加熱もしくはIR照射時に酸を生成する潜伏性 (latent) Broented 酸を含んで成る。これらの酸は暴露後加熱段階中に被膜の架橋および従って暴露領域の硬化を触媒する。従って、非暴露領域は顕色剤により洗い落とされて、その下方の親水性基材を現す。このようなネガ作用性印刷版前駆物質のより詳細な説明に対しては米国特許第 6, 255, 042 号および第 6, 063, 544 号明細書およびこれらの文献に引用された文献を参照する。

#### 【0028】

もう1つの態様に従うと、印刷版前駆物質はポジ作用性である。これらの態様において、1もしくは複数層の被膜は熱に誘導される可溶化が可能である、すなわちそれらは顕色剤に抵抗性で、非暴露状態でインキ受容性であり、支持体の親水性表面がそれにより現される程度に、熱もしくは赤外光に暴露時に顕色剤に可溶性になる。従って、暴露および顕色後に、暴露部分は支持体から除去され、親水性の非結像 (非印刷) 部分を区画し、他方非暴露部分は支持体から除去されず、親油性結像 (印刷) 部分を区画する。

10

#### 【0029】

リトグラフ印刷版前駆物質の支持体は親水性表面を有するかもしくは親水性層を提供されている。支持体は印刷版のようなシート様材料であっても、もしくは印刷機の印刷シリンダーの周囲を滑動することができるスリーブのような円筒形素子であってもよい。支持体は好ましくはアルミニウムもしくはステンレス鋼のような金属の支持体である。支持体はまた、アルミニウム фольаおよびプラスチック層を含んで成るラミネート、例えばポリエステルフィルムであってもよい。

20

#### 【0030】

特に好ましいリトグラフ支持体は電気化学的に粒状化され、陽極処理したアルミニウム支持体である。アルミニウムの粒状化および陽極処理は当該技術分野で周知である。陽極処理アルミニウム支持体はその表面の親水性を改善するように処理することができる。例えば、アルミニウム支持体は高温、例えば 95 でナトリウムシリケート溶液でその表面を処理することによりケイ酸塩にすることができる。あるいはまた、無機フッ化物を更に含むことができるリン酸塩溶液で酸化アルミニウム表面を処理することを伴うリン酸塩処理を適用することができる。更に、酸化アルミニウム表面をクエン酸もしくはクエン酸塩溶液ですすぐことができる。この処理は室温で実施してももしくは約 30 ~ 50 の僅かに高い温度で実施してもよい。更なる興味深い処理は酸化アルミニウム表面を重炭酸塩溶液ですすぐことを伴う。更にまた、酸化アルミニウム表面をポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールのリン酸エステル、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステルおよび、スルホン化脂肪族アルデヒドとの反応により形成されるポリビニルアルコールのアセタールで処理することができる。更に、1もしくは複数のこれらの後処理を単独でもしくは組み合わせて実施することができることは明白である。これらの処理の更に詳細な説明は英国特許第 1 084 070 号、ドイツ特許第 4 423 140 号、ドイツ特許第 4 417 907 号、欧州特許第 659 909 号、欧州特許第 537 633 号、ドイツ特許第 4 001 466 号、欧州特許第 292 801 号、欧州特許第 291 760 号および米国特許第 4 458 005 号明細書に与えられている。

30

40

#### 【0031】

もう1つの態様に従うと、支持体はまた、以後「基底層」と呼ばれる親水性層を提供された柔軟な支持体であることもできる。柔軟な支持体は例えば紙、プラスチックフィルム、薄いアルミニウムもしくはそれらのラミネートである。プラスチックフィルムの好ましい例はポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、セルロースアセテートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、等である。プラスチックフィルム支持体は不透明でも透明でもよい。基底層は好ましくはホルムアルデヒド、グリオキサール、ポリイソシアネートもしくは加水分解テトラ - アルキルオルトシリケートのような硬化剤で架橋された親水性結合剤から得られる架橋親水性層である。本発明に従う使用に適した親水性基底層の特定の例は欧州特許第 601 240 号、英

50



国特許第 1 4 1 9 5 1 2 号、フランス特許第 2 3 0 0 3 5 4 号、米国特許第 3 9 7 1 6 6 0 号および米国特許第 4 2 8 4 7 0 5 号明細書に開示されている。

【0032】

フェノール樹脂は好ましくは、それが確実に水性アルカリ性顕色剤中に可溶性もしくは少なくとも膨潤性であるために 13 未満の  $pK_a$  をもつ酸性基をもつ結合剤である。結合剤は有利には、例えばフェノール、レソルシノール、クレゾール、キシレノールもしくはトリメチルフェノールをアルデヒド、特にホルムアルデヒドもしくはケトンと反応させることにより得られるような遊離フェノールのヒドロキシル基を有するポリマーもしくは重縮合物である。ポリマーは更に、酸性単位をもたないその他のモノマーの単位を含むことができる。これらの単位にはビニル芳香族、メチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、メタクリルアミドもしくはアクリロニトリルが含まれる。好ましい態様において、フェノール樹脂はノボラック、レソールもしくはポリビニルフェノールである。ノボラックは好ましくはクレゾール/ホルムアルデヒドもしくはクレゾール/キシレノール/ホルムアルデヒドノボラックであり、ここでノボラックの量は有利には、それぞれすべての結合剤の総重量に基づいて少なくとも 50 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量%である。フェノール樹脂の量は有利には、それぞれ被膜の非揮発性成分の総重量に基づいて 40 ~ 99.8 重量%、好ましくは 70 ~ 99.4 重量%、特に好ましくは 80 ~ 99 重量%である。

10

【0033】

顕色剤中のフェノール樹脂の溶解動態は任意の溶解度調整成分により微調整することができる。更にとりわけ、顕色促進剤および顕色阻害剤を使用することができる。これらの成分はフェノール樹脂および/またはその他の 1 もしくは複数の被膜を含んで成る層に添加することができる。

20

【0034】

顕色促進剤はそれらがフェノール樹脂の溶解速度を増加することができるので溶解プロモーターとして働く化合物である。水性顕色性を改善するためには、例えば環式酸無水物、フェノールもしくは有機酸を使用することができる。環式酸無水物の例には、米国特許第 4, 115, 128 号明細書に記載されたような、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、3, 6-エンドキシ-4-テトラヒドロ-フタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、クロロマレイン酸無水物、アルファ-フェニルマレイン酸無水物、コハク酸無水物およびピロメリット酸無水物が含まれる。フェノールの例には、ビスフェノール A、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタンおよび 4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニル-メタン等が含まれる。有機酸の例には、例えば特開昭 60-88, 942 号および特開平 02-96, 755 号公報に記載のような、スルホン酸、スルフィン酸、アルキル硫酸、ホスホン酸、リン酸塩およびカルボン酸が含まれる。これらの有機酸の具体的な例には p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、フェニルリン酸塩、ジフェニルリン酸塩、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸、3, 4, 5-トリメトキシケイ皮酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸およびアスコルビン酸が含まれる。被膜中に含まれる環式酸無水物、フェノールもしくは有機酸の量は好ましくは 0.05 ~ 20 重量%の範囲内にある。

30

40

【0035】

好ましい態様において、被膜はまた、顕色阻害剤とも呼ばれる顕色抵抗手段、すなわち処理中に非暴露部分の溶解を遅らせることができる 1 もしくは複数の成分、を含む。溶解阻害効果は好ましくは、加熱により減衰されるので、暴露部分の溶解が遅らされず、それ

50

により暴露部分と非暴露部分間の大きい溶解性の差が得られる。このような顕色剤の抵抗手段はフェノール樹脂を含んで成る層もしくは材料のもう 1 枚の層に添加することができる。

#### 【0036】

例えば欧州特許第 8 2 3 3 2 7 号明細書および国際公開第 9 7 / 3 9 8 9 4 号パンフレットに記載の化合物は、被膜中での 1 もしくは複数のアルカリ可溶性結合剤との例えば水素橋形成による相互作用により溶解阻害剤として働く。この種の阻害剤は典型的には窒素原子、オニウム基、カルボニル ( - C O - )、スルフィニル ( - S O - ) もしくはスルホニル ( - S O<sub>2</sub> - ) 基のような水素橋形成基および、1 もしくは複数の芳香族核のような大きい疎水性部分を含んで成る。

10

#### 【0037】

その他の適切な阻害剤はそれらがフェノール樹脂を含んで成る層中への水性アルカリ性顕色剤の浸透を遅らせるために、顕色剤の抵抗を改善する。これらの化合物は例えば欧州特許第 9 5 0 5 1 8 号明細書に記載のように層自体中にもしくは、例えば欧州特許第 8 6 4 4 2 0 号、第 9 5 0 5 1 7 号明細書、国際公開第 9 9 / 2 1 7 2 5 号および第 0 1 / 4 5 9 5 8 号パンフレットに記載のように前記の層の上部の顕色剤バリアー層中に存在することができる。ポジ作用の態様において、バリアー層は好ましくは、顕色剤中に不溶性かもしくは顕色剤により非透過性のポリマー材料、例えば、アクリル ( コ ) ポリマー、ポリスチレン、スチレン - アクリルコポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリ尿素、ポリウレタン、ニトロセルロース物質、エポキシ樹脂およびシリコンを含んで成る。この態様において、顕色剤中のバリアー層の溶解度もしくは顕色剤によるバリアー層の透過性は熱もしくは赤外光に対する暴露により増加させることができる。

20

#### 【0038】

後者のタイプの阻害剤の好ましい例には、シロキサンおよび / もしくはペルフルオロアルキル単位を含んで成るポリマーのような撥水性ポリマーが含まれる。典型的な態様において、前駆物質は 0 . 5 ~ 2 5 m g / m<sup>2</sup> 間、好ましくは、0 . 5 ~ 1 5 m g / m<sup>2</sup> 間、そしてもっとも好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 m g / m<sup>2</sup> 間の適切な量の撥水性ポリマーを含有するバリアー層を含んで成る。化合物の疎水性 / 疎油性に応じて、より大量もしくはより少量も適当である。撥水性ポリマーがまたインキ反撥性である時は、例えばポリシロキサンの場合に、2 5 m g / m<sup>2</sup> より大量が非暴露部分の弱いインキ受容性をもたらす可能性がある。他方、0 . 5 m g / m<sup>2</sup> より少量が不満足な顕色抵抗をもたらすかも知れない。ポリシロキサンは直線状、環式もしくは複合架橋ポリマーもしくはコポリマーであることができる。ポリシロキサン化合物の用語はその R および R ' が場合によりアルキルもしくはアリール基で置換された 2 個以上のシロキサン基 - S i ( R , R ' ) - O - を含むあらゆる化合物を含むこととする。好ましいシロキサンはフェニルアルキルシロキサンおよびジアルキルシロキサンである。(コ)ポリマー中のシロキサン基の数は少なくとも 2、好ましくは少なくとも 1 0、より好ましくは少なくとも 2 0 である。それは 1 0 0 未満、好ましくは 6 0 未満であってもよい。もう 1 つの態様において、撥水性ポリマーはポリ ( アルキレンオキシド ) と、シロキサンおよび / もしくはペルフルオロアルキル単位を含んで成るポリマーとのブロック - コポリマーもしくはグラフト - コポリマーである。適切なコポリマーは約 1 5 ~ 2 5 のシロキサン単位および 5 0 ~ 7 0 のアルキレンオキシド基を含んで成る。好ましい例には、すべてドイツ、エッセンの T e g o C h e m i e から市販の、T e g o G l i d e 4 1 0、T e g o W e t 2 6 5、T e g o P r o t e c t 5 0 0 1 もしくは S i l i k o p h e n P 5 0 / X のようなフェニルメチルシロキサンおよび / もしくはジメチルシロキサン並びにエチレンオキシドおよび / もしくはプロピレンオキシドを含んで成るコポリマーが含まれる。このようなコポリマーは、被覆時に、その二官能性構造により、被膜と空気間の界面にそれ自体を配置する傾向があり、それによりフェノール樹脂と同一溶液の成分として適用される時ですら別の上部層を形成する界面活性剤として働く。これらの界面活性剤は同時に、被覆性を改善する展着剤として働く。あるいはまた、撥水性ポリマーはフェノール樹脂を含んで成る層の上に被覆された

30

40

50

第2溶液中に適用することができる。その態様において、著しく濃厚な撥水性相が材料の上部に得られるように、第1層中に存在する成分を溶解することができない第2の被覆溶液中に溶媒を使用することが有利かも知れない。

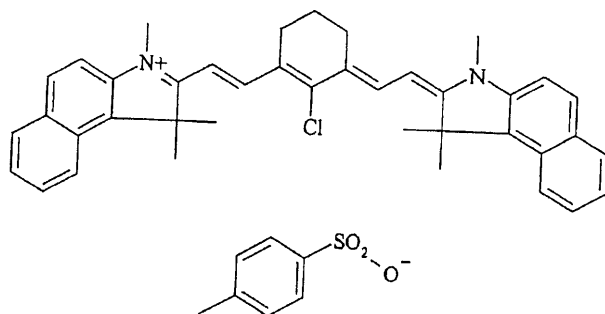
#### 【0039】

被膜は好ましくは、また、赤外光を吸収し、吸収されたエネルギーを熱に変換する化合物を含む。IR吸収化合物はフェノール樹脂と同一層中、前記に考察された任意のバリエーション層中もしくは任意のその他の層中に存在することができる。著しく好ましい態様に従うと、染料もしくは顔料はバリエーション層中もしくはその近位、例えば親油性層とバリエーション層の間の中間層に濃厚化される。その態様に従うと、前記の中間層は親油性層もしくはバリエーション層中のIR吸収化合物の量より高い量のIR吸収化合物を含んで成る。被膜中のIR吸収化合物の濃度は一般的には0.25～10.0重量%、より好ましくは0.5～7.5重量%の間である。好ましいIR吸収化合物はサイアニンおよびメロサイアニン染料のような染料もしくは炭素黒のような顔料である。適切なIR吸収剤の例は例えば、欧州特許第823327号、第978376号、第1029667号、第1053868号、第1093934号明細書、国際公開第97/39894号および第00/29214号パンフレット中に記載されている。好ましい化合物は下記のサイアニン染料：

10

#### 【0040】

##### 【化1】



IR-1

20

#### 【0041】

である。

30

#### 【0042】

被膜の表面をとりわけ機械的損傷から保護するために、更に、場合により保護層を適用してもよい。保護層は概括的に、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、部分的に加水分解されたポリビニルアセテート、ゼラチン、炭化水素もしくはヒドロキシエチルセルロースのような少なくとも1種の水溶性ポリマー結合剤を含んで成り、必要な場合には少量の、すなわち保護層のための被膜溶媒の総重量に基づき5重量%未満の有機溶媒を含むことができる、水性溶液もしくは分散液からのようなあらゆる既知の方法で生成することができる。保護層の厚さは適切には、有利には5.0μmまでの、好ましくは0.1～3.0μm、特に好ましくは0.15～1.0μmのあらゆる量であることができる。

#### 【0043】

被膜そして、より具体的にはフェノール樹脂を含んで成る1もしくは複数の層は更に、場合により更なる成分を含んでもよい。好ましい成分は、印刷版の走行距離(run length)および化学的抵抗性を改善するために、例えば更なる結合剤、特にスルホンアミドおよびフタルイミド基を含むポリマーである。このようなポリマーの例は欧州特許第933682号、第894622号明細書および国際公開第99/63407号パンフレットに記載のものである。更に、被膜に可視的色彩を与え、暴露および処理後に可視的画像が形成されるように非暴露部分の被膜中に残る染料もしくは顔料のような着色剤を添加することもできる。このような対比染料(contrast dye)の典型的な例はアミノ-置換トリ-もしくはジアリールメタン染料、例えばクリスタルバイオレット、メチルバイオレット、ピクトリアピュアブルー、フレックスブラウ 630、バソニルブラ

40

50

ウ 640、オーラミンおよびマラカイトグリーンである。

【0044】

リトグラフ印刷版の前駆物質の調製のためには、あらゆる知られた方法を使用することができる。例えば、前記の成分を、それらの成分と不可逆的には反応せず、そして好ましくは意図される被覆法、層の厚さ、層の組成および乾燥条件に適合された溶媒混合物中に溶解させることができる。適切な溶媒には、ケトン（例えばメチルエチルケトン（ブタノン））並びに塩素化炭化水素（例えばトリクロロエチレンもしくは1,1,1-トリクロロエタン）、アルコール（例えばメタノール、エタノールもしくはプロパノール）、エーテル（例えばテトラヒドロフラン）、グリコール-モノアルキルエーテル（例えばエチレングリコールモノアルキルエーテル）、例えば2-メトキシ-1-プロパノール、またはプロピレングリコールモノアルキルエーテルおよびエステル（例えばブチルアセートもしくはプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセート）が含まれる。更に、特別な目的のためにアセトニトリル、ジオキサン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドもしくは水のような溶媒を更に含むことができる混合物を使用することも可能である。

10

【0045】

末端消費者は例えば、熱ヘッドにより熱で直接、もしくは赤外光、好ましくは、近赤外光により間接的に、リトグラフ印刷版の前駆物質を結像的に暴露させることができる。赤外光は好ましくは前記のようなIR光吸収化合物により熱に変換される。本発明の感熱性リトグラフ印刷版の前駆物質は好ましくは、可視光線には感光性でない、すなわち可視光線に対する暴露により、顕色剤中の被膜の溶解速度に対して実質的な影響が誘導されない。もっとも好ましくは、被膜は、安全光線環境の必要を伴わずに材料を処理することができるように、通常の作業条件に対応する強度および暴露時間において外界日光、すなわち可視光線（400～750nm）および近UV光線（300～400nm）に感光性でない。日光に「非感光性である」ことは、外界日光に対する暴露により、顕色剤中の被膜の溶解速度の実質的な変化が誘導されないことを意味することとする。好ましい日光に安定な態様において、被膜は、日光もしくはオフィスの照明中に存在する近UV光線および/もしくは可視光線を吸収し、それにより暴露部分の被膜の溶解度を変化させる、（キノン）ジアジドもしくはジアノ（ニウム）化合物、光反応性酸（photoacids）、光反応開始剤、感光剤等のような感光性成分を含まない。

20

30

【0046】

本発明の印刷版前駆物質は例えばLEDもしくはレーザーにより赤外光に暴露することができる。もっとも好ましくは、暴露に使用される光線は半導体レーザーダイオード、Nd:YAGもしくはNd:YLFレーザーのような約750～約1500nmの範囲の波長を有する近赤外光を放射するレーザーである。必要なレーザー出力（power）は画像記録層の感度、スポット直径（最大強度の $1/e^2$ における近年のプレート-セッターの典型的な値：10～25μm）により決定されるレーザー光線のピクセル滞留時間、暴露装置のスキャン速度および解像度（すなわち、しばしば1インチ当りのドットもしくはdpiで表わされる直線距離単位当りのアドレス可能なピクセルの数；典型的な値：1000～4000dpi）に左右される。

40

【0047】

2種のレーザー暴露装置：内部ドラム（ITD）および外部ドラム（XTD）プレート-セッター、が一般に使用される。熱印刷版のためのITDプレート-セッターは典型的には500m/秒もの非常に高いスキャン速度を特徴としてもち、数ワットのレーザー出力（power）を必要とする可能性がある。約200mW～約1Wの典型的レーザー出力を有する熱印刷版のためのXTDプレート-セッターはより低いスキャン速度、例えば0.1～10m/秒で作動する。

【0048】

既知のプレート-セッターは、押し下げ時間（press down-time）短縮の利点を提供する、オフセット印刷暴露装置として使用することができる。XTDプレー

50

ト - セッター構成はまた、オンセット印刷暴露にも使用することができ、それは多色印刷における即時登録の利点を与える。オンセット印刷暴露装置 (on - press exposure apparatuses) のより技術的な詳細は例えば米国特許第 5, 174, 205 号および第 5, 163, 368 号明細書に記載されている。

#### 【0049】

顕色段階において、被膜の非結像部分は、例えば回転ブラシによる、機械的摩擦と組み合わせることができる通常の水性アルカリ性顕色剤中への浸漬により除去される。顕色中、存在するあらゆる水溶性保護層も除去される。基材のアルミナ層 (もし存在するならば) が損傷されないことを確保するために、少なくとも 1 のシリコンジオキシド対アルカリ金属酸化物の比率を有するシリケート基材の顕色剤が好ましい。好ましいアルカリ金属酸化物には  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  およびそれらの混合物が含まれる。アルカリ金属シリケートに加えて、顕色剤は場合により、当該技術分野で周知のバッファ物質、錯体形成剤、気泡抑制剤、少量の有機溶媒、腐蝕阻害剤、染料、界面活性剤および / もしくは屈水剤のような更なる成分を含むことができる。顕色は好ましくは、当該技術分野で通常の自動化処理ユニット中で 20 ~ 40 の温度で実施される。再生のためには 0.6 ~ 2.0 モル / l のアルカリ金属を含むアルカリ金属シリケート溶液を適切に使用することができる。これらの溶液は顕色剤と同一のシリカ / アルカリ金属酸化物比率をもつことができ (しかし、一般により低い)、同様に場合により、更なる添加剤を含むことができる。再生された材料の必要量は、使用される顕色装置、毎日の印刷版処理量、結像面積、等に適合させなければならず、一般に記録材料 1 平方メートル当たり 1 ~ 50 ml である。添加は例えば欧州特許第 0 556 690 号明細書に記載のように伝導率を測定することにより調節することができる。

#### 【0050】

本発明に従う印刷版前駆物質は必要な場合は、当該技術分野で知られた適切な修正剤もしくは保存剤で後処理することができる。仕上がり印刷版の抵抗を増加し、それにより印刷物の走行を延長するためには、層を短時間高温に加熱することができる [焼き付け (baking)]。その結果、洗浄剤、修正剤および UV - 硬化性印刷インキに対する印刷版の抵抗も増加する。このような熱による後処理はとりわけ、ドイツ特許第 1 4 47 963 号および英国特許第 1 154 749 号明細書に記載されている。

#### 【0051】

前記の後処理の外に、印刷版前駆物質の処理はまた、すすぎ段階、乾燥段階および / もしくは糊付け段階 (gumming step) を含んで成ることができる。

#### 【0052】

このように得られた印刷版は、インキおよび水性湿潤化液が印刷版に供給される通常のいわゆる湿式オフセット印刷に使用することができる。もう 1 つの適した印刷法は湿潤液を使用しない、いわゆる単流体インキ (single-fluid ink) を使用する。本発明の方法における使用に適する単流体インキは米国特許第 4, 045, 232 号、第 4, 981, 517 号および第 6, 140, 392 号明細書に記載されている。もっとも好ましい態様において、単流体インキは、疎水性もしくは親油性相とも呼ばれるインキ相および国際公開第 00 / 32705 号パンフレットに記載のようなポリオール相を含んで成る。

#### 【実施例】

#### 【0053】

下記の組成物を 26  $\mu\text{m}$  の湿式被膜厚さおよび 16 m / 分の速度で通常の粒状の陽極処理アルミニウム支持体のウェブ上に被覆した：

- メトキシプロパノール ( $\text{Dowanol PM}^{\text{T M}}$ )	410.80 g
- メチルエチルケトン	266.03 g
- テトラヒドロフラン	209.20 g
- $\text{Dowanol PM}^{\text{T M}}$ 中ノボラック 40.4 重量 % 溶液 ( $\text{Alnovol SPN 452}^{\text{T M}}$ )	103.25 g

- 3, 4, 5 - トリメトキシケイ皮酸 5.34 g
- 染料 I R - 1 (上記の式) 2.10 g
- B a s o n y l b l a u 6 4 0<sup>T M</sup> (対比染料) 0.53 g
- T E G O G l i d e 2 6 5<sup>T M</sup> (ポリアルキレエンオキシド /  
ポリシロキサン界面活性剤の10重量%溶液) 0.85 g
- T E G O G l i d e 4 1 0<sup>T M</sup> (ポリアルキレエンオキシド /  
ポリシロキサン界面活性剤の10重量%溶液) 2.12 g。

## 【0054】

被膜を135の温度を有する空気乾燥し、次に加熱および冷却段階にかけた。加熱段階中に、表1に示した温度を有する空気を1.2秒間被膜上に吹き付けた。対照の実施例1においては、熱風ノズルのスイッチを切った。その直後に、ウェブの裏側を表1に示した温度を有する金属冷却ローラーと接触させた。57の冷却ローラーにより加熱被膜の温度は非常に急速に(>30/秒)Tg未満の値に低下する。75の冷却ローラーによりTg周囲の温度範囲はずっと遅い速度で通過される。

## 【0055】

次に材料をC r e o T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 (830nm)上で様々なエネルギー密度の設定で結像させた。暴露版を25でA g f a O z a s o l E P 2 6 顕色装置を使用して0.84m/分の速度で作動するA g f a A u t o l i t h P N 8 5 処理装置中で処理し、最後にA g f a O z a s o l R C 7 9 5により糊付けした(gummed)。I R - 感度は50%スクリーンのドット面積を伴って(@2001p i)暴露された部分中の、染料の最大波長において顕色版上で測定される、50%光線吸収を得るために要する最小エネルギー密度と定義された。感度を新鮮な材料および表1に示したような日数の間、外界条件下で熟成させた材料につき測定した。

## 【0056】

## 【表1】

表1

実施例	加熱空気温度(°C)	冷却ローラー温度(°C)	感度(mJ/cm <sup>2</sup> ) 熟成後				
			0日	5日	10日	15日	25日
1 (対照)	—	57	—	26	60	80	107
2 (発明)	170	57	62	100	117	165	163
3 (発明)	170	75	93	160	187	208	205

## 【0057】

表1のデータは、本発明に従って加熱された材料が被覆後15日から安定な感度に達し、他方、実施例1の対照材料の感度は25日後でもまだ変動し、被覆の約2カ月後に165mJ/cm<sup>2</sup>で安定化することを見いだしたことを示している。

## 【0058】

実施例4および5の試料をそれぞれ実施例1および2につき前記に考察されたように被覆し、乾燥し、冷却した、但し実施例5においては、被膜をI R放射にさらすことにより(2基の12kWランプ)実施例2における熱風加熱処理を置き換え、それによりウェブ温度は2.8秒間150に上昇した。比較例4(I Rランプは消された)の同時刻のウェブ温度は60であった。表2は実施例5が実施例4に比較して著しく改善された熟成動態を示すことを示している。

## 【0059】

【表 2】

表 2

実施例	I R加熱段階中のウェブ温度(℃)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> ) 熟成後					
		0日	5日	10日	15日	25日	40日
4 (対照)	60 (IR不使用)	—	52	89	104	116	134
5 (発明)	150	99	109	149	173	160	170

10

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図 1】本発明に従う感熱性リトグラフ印刷版前駆物質の好ましい製法期間中のウェブ温度のプロファイルを示す。

【図 2】本発明の方法の適当な例を実施するための装置のスキーム表示を示す。

【図 1】

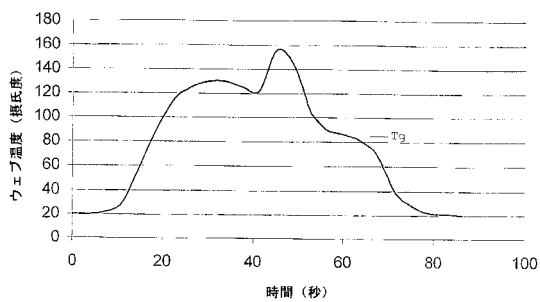


Fig. 1

【図 2】

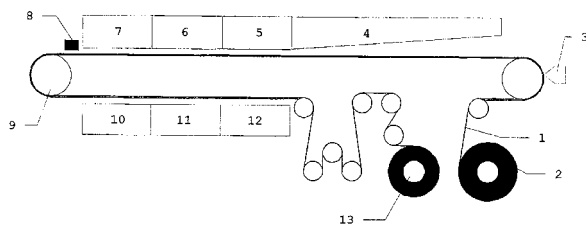


Fig. 2

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/50621

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 B41N3/00		
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) IPC 7 B41N		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 21715 A (HEARSON JOHN ANDREW ;HOARE RICHARD DAVID (GB); HORSELL GRAPHIC IND) 6 May 1999 (1999-05-06) cited in the application page 4, line 9 - line 17 page 6, line 25 -page 12, line 13 examples	1
A	EP 1 074 386 A (KODAK POLYCHROME GRAPHICS CO) 7 February 2001 (2001-02-07) paragraph '0014! - paragraph '0022! paragraph '0030! - paragraph '0034! paragraph '0041! examples & US 6 251 559 B1 26 June 2001 (2001-06-26) cited in the application	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document but 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 understand 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 combination 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  5 January 2004		Date of mailing of the international search report  14/01/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Markham, R



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/50621

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9921715	A	06-05-1999	AU 8739598 A	08-03-1999
			AU 9553098 A	17-05-1999
			BR 9814054 A	26-09-2000
			DE 69810804 D1	20-02-2003
			DE 69810804 T2	20-11-2003
			DE 69818485 D1	30-10-2003
			EP 1003645 A1	31-05-2000
			EP 1024958 A1	09-08-2000
			WO 9908879 A1	25-02-1999
			WO 9921715 A1	06-05-1999
			JP 2003533707 T	11-11-2003
			JP 2001520953 T	06-11-2001
			TW 515929 B	01-01-2003
			US 2002136961 A1	26-09-2002
			US 6461795 B1	08-10-2002
			ZA 9809812 A	04-05-1999
EP 1074386	A	07-02-2001	US 6251559 B1	26-06-2001
			EP 1074386 A2	07-02-2001

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)  
**G 0 3 F 7/16 (2006.01)** G 0 3 F 7/16 5 0 1

(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

F ターム (参考) 4D075 BB08Z BB18Z BB24Y BB33Y BB37Y BB93Y BB93Z BB95Y BB95Z CA47  
DA04 DB04 DB07 DB18 DB33 DB37 DB40 DB48 DB64 DC16  
EA07 EB22 EB32 EB53