

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 11 月 7 日 (07.11.2002)

PCT

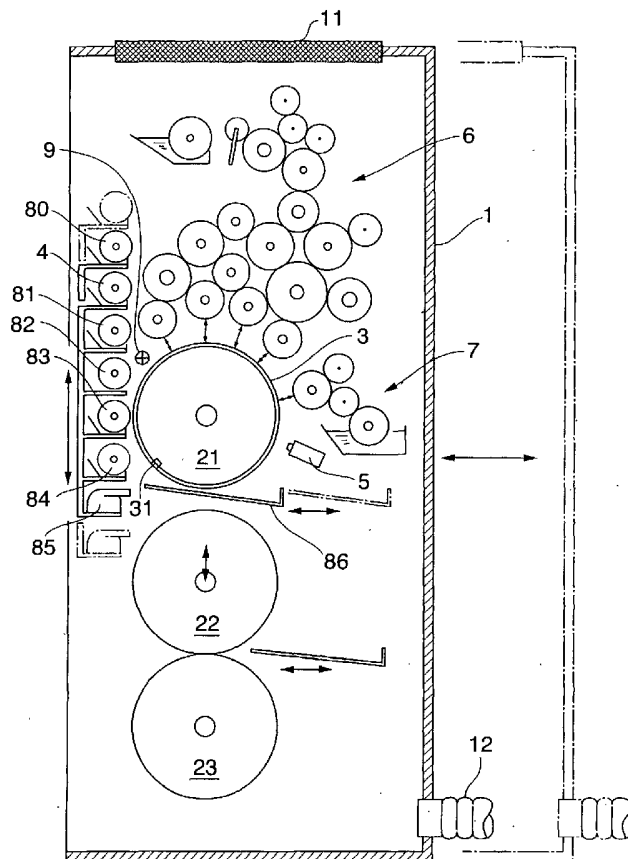
(10) 国際公開番号
WO 02/087882 A1

- (51) 国際特許分類: B41F 7/02, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP). 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04144
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2001-129968 | 2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001) | JP |
| 特願2001-141342 | 2001 年 5 月 11 日 (11.05.2001) | JP |
| 特願2001-170705 | 2001 年 6 月 6 日 (06.06.2001) | JP |
| 特願2001-187564 | 2001 年 6 月 21 日 (21.06.2001) | JP |
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田淵 充 (TABUCHI, Mitsuru) [JP/JP]; 〒729-0324 広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社 紙・印刷機械事業部内 Hiroshima (JP). 松原 正浩 (MATSUBARA, Masahiro) [JP/JP]; 〒729-0324 広島県三原市糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社 紙・印刷機械事業部内 Hiroshima (JP). 池田 弘昭 (IKEDA, Hiroaki)

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR REGENERATIVE PROCESSING AND PRINTING

(54) 発明の名称: 再生式製版・印刷方法および製版・印刷装置



(57) Abstract: A method and a device for regenerative processing and printing applied to a printing system requiring a developing process independent of a printing process, the method comprising (A) a light sensitive layer coating process for manufacturing a light sensitive lithographic printing plate by coating the printing plate with light sensitive plate agent, (B) an exposure process for image-exposing the light sensitive layer of the light sensitive lithographic printing plate, (C) a developing process for forming an image on the light sensitive layer by supplying processing agent onto the light sensitive layer, (D) a printing process for printing by supplying printing ink and wet water onto the surface of the image, and (E) a support body regenerative process for regenerating the print plate support body by removing an image portion, whereby, by repeating these processes on a same rotary drum or a conveyor, the efficiency of the operation can be increased remarkably, and a high quality image can be supplied stably.

[続葉有]



WO 02/087882 A1



[JP/JP]; 〒729-0324 広島県 三原市 糸崎町5007番地 三菱重工業株式会社 紙・印刷機械事業部内 Hiroshima (JP). 浦野 年由 (URANO,Toshiyuki) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県 横浜市 青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa (JP). 植松 卓也 (UEMATSU,Takuya) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県 横浜市 青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa (JP). 瑞穂 右二 (MIZUHO,Yuji) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県 横浜市 青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 Kanagawa (JP).

HU, ID, IL, IN, IS, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SG, SI, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

- (74) 代理人: 岡田 数彦 (OKADA,Kazuhiko); 〒102-0073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段勸業ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR,

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

印刷工程とは別個に独立の現像工程が必要な印刷システムに適用される再生式製版・印刷方法および製版・印刷装置である。(A)感光性版剤の塗布により感光性平版印刷版を作製する感光性層塗布工程、(B)感光性平版印刷版の感光性層を画像露光する露光工程、(C)感光性層上に製版処理剤を供給して画像を形成する現像工程、(D)画像表面に印刷インキ及び湿し水を供給して印刷する印刷工程、(E)画像部分を除去して印刷版支持体を再生する支持体再生工程の各工程を同一の回転ドラム又はコンベアー上で繰り返し行うことにより、作業が大幅に効率化され、かつ、安定して高品質の画像が提供できる。

明 細 書

再生式製版・印刷方法および製版・印刷装置

技術分野

本発明は、再生式製版・印刷方法および製版・印刷装置に関し、詳しくは、作業が大幅に効率化され、かつ、印刷時の汚れを抑制し安定して高品質の画像を提供できる再生式の製版・印刷方法および製版・印刷装置に関する。

背景技術

従来より、平版印刷機を利用した製版方法、すなわち、印刷機上製版方法は公知である。例えば、特開昭11-216835には、本出願人の提案による改良された印刷機上製版方法が記載されている。上記の印刷機上製版方法は、版胴、ブランケット胴および圧胴から成る印刷部を備えた平版印刷機上において、(A)版胴上に固定した画像露光済み感光性平版印刷版上にそれに接触配置された製版処理剤供給ローラーから製版処理剤を供給し、次いで、(B)版胴とブランケット胴を接触回転させて上記の感光性平版印刷版上に物理的刺激を与えることにより画像を形成させる、感光性平版印刷版の印刷機上製版方法である。

上記の方法は、ブランケット胴と圧胴を離間状態にし、更に、圧胴への紙の送給を停止した状態とした後、上記(B)の操作を行うことを特徴とする方法である。斯かる方法は、版胴上に画像露光済み感光性平版印刷版を固定して製版を行った後に引き続き印刷を行う方法であり、紙の無駄(損紙)の低減および製版処理剤(印刷インク、湿し水など)へのゴミの混入低減を図ったものである。

しかしながら、上記の特開昭11-216835においては、現像方法として、印刷機上において湿し水を使用して現像する方法が開示されているのみである。また、印刷後の印刷版を再生して使用することについては全く記載されていない。

また、日本特許第3122717号（EP802457A1）には、感光性組成物として光照射により疎水性に性質が変化する親水性エマルジョンを使用し、溶解法により印刷機上で露光・現像する方法が開示されているが、更に耐刷性を改良する必要がある。ここでは、現像方法として、印刷機上において湿し水を使用して現像する方法が開示されているのみである。更に、印刷後の印刷版を再生してもよいとの記載はあるが、具体的にどの様にして再生するのがについては、全く記載されていない。

特開平9-99535（USP5713287）には、感光性組成物として、レーザー照射により親水性と疎水性の性質が変わるスイッチングポリマーを使用し、印刷機上で画像を形成する方法が開示されているが、更に耐刷性を改良する必要がある。上記の方法では、印刷工程とは独立した現像工程は設けられていない。

更に、特開平8-52949（USP5816161、EP693371A1）には、印刷機内で、版胴あるいは印刷版を取り外すことなく、繰り返し印刷版における画像部の消去および再生を行う方法が開示されている。しかしながら、ここでは、具体的な現像および印刷法については全く記載されていない。

本発明の目的は、従来の印刷機上製版方法を更に改良し、作業が大幅に効率化され、かつ、印刷時の汚れを抑制し安定して高品質の画像を提供できる再生式の製版・印刷方法および製版・印刷装置を提供することにある。

発明の開示

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、印刷工程とは独立の別個の現像工程を必須とする印刷システムにおいて、回転ドラム又はコンベア上で露光、現像、印刷、再生を行い、これらを繰り返すという新しい思想のプロセスを使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の第1の要旨は、下記の（A）～（E）の工程を順次行う再生式製版・印刷方法において、現像工程（C）と印刷工程（D）とを独立の工程として行い、かつ、同一の回転ドラム又はコンベアー上で（A）～（E）の工程を繰り返し行うことを特徴とする再生式製版・印刷方法に存する。

（A）支持体上に版剤供給機構から感光性版剤を供給塗布して、感光性層が形成された感光性平版印刷版を作製する感光性層塗布工程。

（B）露光機構により感光性平版印刷版の前記感光性層を画像露光する露光工程。

（C）画像露光済みの前記感光性層上に、製版処理剤供給機構から製版処理剤を供給して画像を形成する現像工程。

（D）工程（C）で得られた画像表面にインク着肉装置および湿し装置からそれぞれ印刷インキ及び湿し水を供給して印刷する印刷工程。

（E）版剤除去機構により支持体上の画像部分を除去して支持体を再生する支持体再生工程。

また、本発明の第2の要旨は、版胴、ブランケット胴、圧胴、インク着肉装置および湿し装置を有する平版印刷機と、前記版胴上に支持体を固定するための支持体固定手段と、前記支持体上に版剤を供給するための版剤供給機構と、前記支持体上に感光性版剤を供給塗布して形成された感光性平版印刷版を画像露光するための露光機構と、版剤溶解液供給機構、必要に応じて設けられる版剤剥離ローラー、洗浄水供給機構、廃液吸引機構およびエアー式乾燥機構から成る版剤除去機構と、上記の各要素の全体を収容するためのスライド可能な前面開放型のケーシングと、当該ケーシングの天井部に設置された除塵フィルターとから主として構成され、前記版胴、前記ブランケット胴および前記圧胴の各胴間は離間可能になされ、前記圧胴への紙の送給停止は制御可能になされ、前記着肉装置および前記湿し装置は前記版胴に対して離間可能になされていることを特徴とする再生式の印刷機上製版・印刷装置に存する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る再生式の印刷機上製版・印刷方法を行うための装置の一例の概念図である。第2図は、本発明に係る再生式の製版方法を行うための装置の一例の概念図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。図中、符号(1)はケーシング、符号(11)は除塵フィルター、符号(12)は排気ダクト、符号(21)は版胴、符号(22)はブランケット胴、符号(23)は圧胴、符号(3)は支持体(平板印刷版)、符号(31)は支持体固定手段、符号(4)は版剤供給機構、符号(5)は露光機構、符号(6)はインク着肉装置、符号(7)は湿し装置、符号(9)は光加熱式乾燥機構、符号(80)は製版処理剤供給機構、符号(81)は版剤溶解液供給機構、符号(82)は版剤剥離ローラー、符号(83)は洗浄水供給機構、符号(84)は廃液吸引機構、符号(85)はエア式乾燥機構、符号(86)は汚染防止トレーをそれぞれ示す。

本発明の第1の発明は、回転ドラム又はコンベアー上において露光、現像、印刷、再生の各々の工程を順次独立に行う方法であり、印刷工程とは独立の現像工程を有することが特徴である。

具体的には、下記の(A)～(E)の工程を順次回転ドラム又はコンベアー上で繰り返し行う。

(A) 支持体上に版剤供給機構から感光性版剤を供給塗布して、感光性層が形成された感光性平版印刷版を作製する感光性層塗布工程。

(B) 露光機構により感光性平版印刷版の前記感光性層を画像露光する露光工程。

(C) 画像露光済みの前記感光性層上に、製版処理剤供給機構から製版処理剤を供給して画像を形成する現像工程。

(D) 工程(C)で得られた画像表面にインク着肉装置および湿し装置からそれ

ぞれ印刷インキ及び湿し水を供給して印刷する印刷工程。

(E) 版剤除去機構により支持体上の画像部分を除去して支持体を再生する支持体再生工程。

上記の様な製版・印刷方法を採用することにより、平版印刷版の支持体を繰り返し多数回使用可能なため、印刷経費の大幅な削減が可能になると共に、作業を大幅に効率化でき、かつ、印刷時の汚れを抑制し、安定して高品質の画像を提供することが可能となる。

本発明においては、上述した(A)～(E)の工程を順次繰り返して行う限り、特にその方法や装置は限定されないが、中でも、印刷時の版胴上(印刷機上)で工程(A)～(E)を実施するのが、装置がコンパクトになるという点で好ましい。

第1図は、本発明に係る再生式の印刷機上製版・印刷方法を行うための装置を示しており、第1図に示す装置は、版胴(21)、ブランケット胴(22)、圧胴(23)、インク着肉装置(6)及び湿し装置(7)を有する従来公知の平版印刷機を改良したものである。

すなわち、第1図に示す装置は、版胴(21)上に支持体(3)を固定するための支持体固定手段(31)と、支持体(3)上に版剤を供給するための版剤供給機構(4)と、光加熱式乾燥機構(9)、製版処理剤供給機構(80)、版剤溶解液供給機構(81)、必要に応じて設けられる版剤剥離ローラー(82)、洗浄水供給機構(83)、廃液吸引機構(84)及びエアー式乾燥機構(85)から成る版剤除去機構と、上記の各要素の全体を収容するためのスライド可能な前面開放型のケーシング(1)と、ケーシング(1)の天井部に設置された除塵フィルター(11)などの付帯装置とを配置して構成され、版胴(21)、ブランケット胴(22)及び圧胴(23)の各胴間が離間可能な様に、圧胴(23)への紙の送給停止が制御可能な様に、インク着肉装置(6)及び湿し装置(7)が版胴(21)に対して離間可能な様にされている点を除き、従来公知の平版印刷

機と同じである。また、第1図に示す装置は、その好ましい態様として、ケーシング（1）の天井部に除塵フィルター（11）が設置されている。

支持体固定手段（31）としては、例えば、版胴（21）上の溝内に支持体（3）の両端部を挿入してクサビ止めする構造を採用することが出来る。剤供給機構（4）、製版処理剤供給機構（80）、版剤溶解液供給機構（81）及び洗淨水供給機構（83）は、何れも、受液バケツと当該受液バケツ内に部分的に挿入配置されたローラーにて構成され、廃液吸引機構（84）は、受液バケツと当該受液バケツ内に部分的に挿入配置された吸引可能になされたローラー（支持体（3）と略同一長さのローラー）にて構成され、エアー式乾燥機構（85）はブロー用ファン又は赤外ランプにて構成される。版剤供給機構（4）、製版処理剤供給機構（80）、版剤溶解液供給機構（81）及び洗淨水供給機構（83）は、上記のローラー機構の他、スプレー装置によって構成することが出来る。また、版剤剥離ローラー（82）は、例えば、ローラー表面に適当な粘着性を付与して構成することが出来る。

版剤供給機構（4）、製版処理剤供給機構（80）、版剤溶解液供給機構（81）、版剤剥離ローラー（82）、洗淨水供給機構（83）、廃液吸引機構（84）及びエアー式乾燥機構（85）は、例えば、版胴（21）に対向して配置されたラック状架台に搭載され且つラック・ピニオンの歯車機構により上昇下降可能に構成することが出来る。斯かる構成により、製版、印刷、再生の各工程に必要な要素がその都度に版胴（21）に近接配置される。

露光機構（5）は、画像のデジタルデータに基づき、感光性版剤を構成する組成物の反応に適応した波長の光を照射する光学機器にて構成される。なお、版胴（21）とブランケット胴（22）の間には汚染防止トレイ（86）がスライド可能に配置されているが、汚染防止トレイ（86）は、ブランケット胴（22）と圧胴（23）との間に配置してもよい。汚染防止トレイ（86）のスライド機構は、例えば、ラック・ピニオンの歯車機構により構成することが出来る。

また、前面が開放されたケーシング（１）のスライドは、例えば、床に設置された案内レール（図示せず）によって容易に行うことが出来る。また、ケーシング（１）の天井部に設置された除塵フィルター（１１）としては、適宜の市販品を使用することが出来る。なお、第１図中の符号（１２）は、必要に応じてケーシング（１）の底部に設けられた排気ダクトである。

版胴（２１）、ブランケット胴（２２）及び圧胴（２３）の各胴間の離間は、例えば、ブランケット胴（２２）及び圧胴（２３）に偏芯ブッシュを使用する等の適宜の機械的手段により、また、版胴（２１）に対するインク着肉装置（６）のインク付けローラー及び湿し装置（７）の水付けローラーの離間は、版胴（２１）に設けられたカムと各ローラーに設けられたリンク等の適宜の機械的手段により行うことが出来る。

上記の様な、平版印刷機を改良するための各手段および機構などは当業者にとっては、周知・慣用手段に基づいて容易に構築することが出来る。

本発明の方法においては、版胴（２１）、ブランケット胴（２２）及び圧胴（２３）の各胴間を離間状態にし且つ圧胴（２３）への紙の送給を停止した状態とした後、（Ａ）版胴（２１）上に固定した支持体（３）上に版剤供給機構（４）から感光性組成物から成る感光性版剤を供給塗布して感光性平版印刷版となし、次いで、（Ｂ）露光機構（５）により感光性平版印刷版を画像露光した後、（Ｃ）画像露光済み感光性平版印刷版上に製版処理材供給機構から製版処理剤を供給し、更に、必要に応じて物理的刺激を与え、そして、画像を形成し、次いで、（Ｄ）感光性平版印刷版上の画像表面にインク着肉装置（６）及び湿し装置（７）からそれぞれ印刷インキ及び湿し水を供給した後、版胴（２１）、ブランケット胴（２２）及び圧胴（２３）を接触回転させると共にブランケット胴（２２）と圧胴（２３）の間に印刷紙を供給して印刷し、続いて、再度、各胴間を離間状態にし且つ圧胴（２３）への紙の送給を停止した状態とした後、（Ｅ）版剤除去機構により支持体（３）上の画像部分を除去して支持体（３）を再生する。

以下に、版胴（２１）、ブランケット胴（２２）及び圧胴（２３）から成る印刷部を備えた平版印刷機上において、製版、印刷、再生の各工程を繰り返し行う場合を例にとり各工程毎に説明する。

<製版工程（Ａ～Ｃ）>

支持体（３）としては、例えば、砂目処理されたアルミニウム板を使用することが出来る。感光性版剤を構成する組成物としては、特に制限されず、感光性版剤として従来公知の組成物を制限なく使用することが出来るが、本出願人によって提案された次の光重合性組成物は好適な例である。

（１）エチレン性単量体および光重合開始系を含有する光重合性組成物であって、エチレン性単量体として、一分子中に４つ以上のウレタン結合と４つ以上の付加重合可能な二重結合を有するウレタン系化合物を含有する光重合性組成物。

（２）（ａ）エチレン性化合物、（ｂ）ポリメチレン鎖を介して複素環が結合した構造のシアニン系増感色素カチオン及び／又はフタロシアニン系増感色素、（ｃ）有機硼素アニオン及び／又はハロメチル基含有化合物を含有する近赤外レーザー露光用光重合性組成物。

（３）エチレン性不飽和化合物および光重合開始系を含有する光重合性組成物であって、光重合開始系が、ヘキサアリールビイミダゾール系化合物またはチタノセン化合物と、ジアルキルアミノベンゼン系化合物である青紫色レーザー露光用光重合性組成物。

先ず、版胴（２１）、ブランケット胴（２２）及び圧胴（２３）の各胴間を離間状態にし且つ圧胴（２３）への紙の送給を停止した状態とした後、（Ａ）版胴（２１）上に固定した支持体（３）上に版剤供給機構（４）から感光性組成物から成る感光性版剤を供給塗布して感光性平版印刷版となす（感光性層塗布工程）。

本発明においては、支持体（３）上に感光性層を設けて感光性画像形成材料を構成する際、光加熱式乾燥機構（９）等を使用して、所定波長の近赤外光を照射して熱乾燥させることが好ましい。

光加熱式乾燥機構（９）の光源としては、 $700\sim1300\text{ nm}$ の発光波長を有するものが好ましく、光強度密度が 100 W cm^{-2} 以下、好ましくは 50 W cm^{-2} 以下、更に好ましくは 10 W cm^{-2} 以下である各種の光源を使用することが出来る。照射時間は 0.1 秒以上、好ましくは 1 秒以上である。好ましい光源としては、ハロゲンランプ、キセノンランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、タングステンランプ等のランプ光源、半導体レーザー、ＹＡＧレーザー等のレーザー光源を挙げることが出来る。上記の光源の中では、特に、近赤外光の発光効果に優れるハロゲンランプが好ましく、更には、 1200 nm に発光ピークを有するハロゲンランプが好ましい、また、これらの光源は必要に応じ、ＵＶ～可視光領域をフィルターにより遮光することが出来る。

光加熱式乾燥機構（９）の光源として上記の様な発光波長で且つ光強度密度の光源を使用する理由は次の通りである。すなわち、画像形成材料（例えば平版印刷版）の加熱処理において著しく光強度密度が高い場合は感光性層の変化を生じ易い傾向がある。また、光照射時間が著しく短い場合は十分な加熱効果が得にくい傾向がある。更に、短時間の照射で高い光強度密度の光照射を行った場合には、感光性層の画像形成作用が発現するため、ポジ型感光性層であれば、感光性画像の膜べりを生じ易く、また、ネガ型感光性層であれば、非画像部の感光性層の残留を生じる傾向がある。

上記の様な加熱方法を採用することにより、感光性層のみが発熱加熱されるため、画像形成材料のドラム支持体の大きな温度上昇を惹起することなく、かつ、通常の熱乾燥機を使用したのと同様の加熱効果を得ることが出来る。

本発明のレーザー製版方法は、版胴（２１）、ブランケット胴（２２）及び圧胴（２３）から成る印刷部を備え、製版、印刷、再生の各工程を繰り返し行うレーザー製版装置としての上記の平版印刷機上において好適に実施される。以下、上記の平版印刷機の各工程と共に、本発明のレーザー製版方法を説明する。

上記の様な感光性平版印刷版を作製した後は、（Ｂ）露光機構（５）により感

光性平版印刷版を画像露光し（露光工程）、次いで、（C）画像露光済み感光性平版印刷版上に製版処理材供給機構から製版処理剤を供給し、更に、必要に応じて物理的刺激を与え、そして、画像を形成する（現像工程）。

本発明において、製版処理剤としては、従来の様な印刷インクや湿し水を使用せず、未露光部に浸透して当該未露光部における支持体と感光層との接着強度を低下させる様な親水化剤（浸透剤）、例えば、界面活性剤、有機溶剤、アルカリ剤などを使用することが出来る。

本発明においては、現像工程（C）において、一定の現像画像再現性を得ることが出来る様にするため、感光性層に形成される画像の形成状態を検知し、得られる情報によって現像条件を調節する方法を採用するのが好ましい。

感光性層に形成される画像の形成状態を検知するための検知手段としては非接触検知手段が好適であり、具体的にはCCDカメラ等が使用される。そして、現像工程（C）において、検知される情報としては、検知波長400～1300nmの範囲内の波長の反射吸光度であって且つ画像部分と非画像部分の反射吸光度が利用される。

より具体的には、現像工程（C）において検知される情報としては、画像部分の反射吸光度から支持体の反射吸光度を差し引いた反射吸光度を反射吸光度Aとし、非画像部分の反射吸光度から支持体の反射吸光度を差し引いた反射吸光度を反射吸光度Bとした際に、反射吸光度Aを反射吸光度Bで割った値が少なくとも0.5以上、好ましくは3以上である情報を使用する。この様な情報を使用することにより、感光性層における画像状態を高精度に検知することが出来る。なお、反射吸光度Aを反射吸光度Bで割った値の上限値は理論上ないが、検知されてから実際に現像条件を調節するまでのタイムラグを考慮し、100以下が実用的である。

現像工程（C）においては、上記の様に、感光性層に形成される画像の形成状態を検知すると共に、得られる情報に基づいて現像条件を調節するが、その際、

調節すべき現像条件としては、現像液の温度、現像時間、現像液供給量、現像液供給回数、画像形成材料の擦り圧、擦り密度、擦り回数の中の少なくとも1つが選択される。

本発明の製版方法によれば、画像形成材料の感光性層に形成される画像の形成状態を検知し、得られる情報によって上記の様な現像条件を調節するため、空気中の炭酸ガス吸収などによる現像液の変化に拘わらず、現像工程（C）において、常に一定の現像画像再現性を得ることが出来る。

本発明は、印刷工程とは独立した現像工程（C）を設けることに特徴があり、製版処理剤供給機構を設けることに特徴がある。

<印刷工程（D）>

製版工程終了後、（D）感光性平版印刷版上の画像表面にインク着肉装置（6）及び湿し装置（7）からそれぞれ印刷インキ及び湿し水を供給し、そして、版胴（21）、ブランケット胴（22）及び圧胴（23）を接触回転させると共にブランケット胴（22）と圧胴（23）との間に印刷紙を供給して印刷する。斯かる操作は、従来公知の方法に従って行うことが出来る。

<再生工程（E）>

印刷工程終了後、再度、各胴間を離間状態にし且つ圧胴（23）への紙の送給を停止した状態とした後、（E）版剤除去機構により支持体（3）上の画像部分を除去して支持体を再生する。第1図に示す装置において、版剤除去機構は、版剤溶解液供給機構（81）、必要に応じて設けられる版剤剥離ローラー（82）、洗浄水供給機構（83）、廃液吸引機構（84）及びエア式乾燥機構（85）から成る。

先ず、ブランケット胴（22）と圧胴（23）との間に汚染防止トレー（86）配置をした後、版胴（21）を回転させながら、版胴（21）上の感光性平版印刷版上の画像表面に版剤溶解液供給機構（81）から版剤溶解液（例えばアルカリ水溶液）を供給する。この操作により、画像が溶解し、支持体（3）が再生す

る。画像が溶解せずに膨潤する様な場合は、版剤剥離ローラー（８２）によって膨潤した画像を付着させて除去する。

次いで、再生された支持体（３）の表面に洗浄水供給機構（８３）から洗浄水を供給する。この操作により、支持体（３）の表面の版剤溶解液が除去される。続いて、廃液吸引機構（８４）により支持体（３）の表面の残存する液体を除去した後、エアー式乾燥機構（８５）により支持体（３）の表面を乾燥する。

本発明においては、上記の再生工程の後、上記の製版工程（Ａ～Ｃ）に戻って同一の操作を繰り返し行なうことが出来る。従って、印刷機上で、製版、印刷、再生の各工程が行われるため、作業が大幅に効率化される。しかも、この場合、版胴（２１）の上に固定された支持体（３）の上に製版を行なうため、版胴（２１）に特別大きな改造を加える必要がなく、しかも、支持体（３）の交換は安価かつ容易に行なうことが出来るため、経済的にも有利である。

本発明においては、製版・再生工程と印刷工程とを別々の機上で行うことにより、各工程を効率的に稼働させ、また、製版・再生工程で使用する液剤による印刷機の汚染が完全に防止され、しかも、版固定用ドラムの上に工程された支持体が製版に供されるため、支持体の交換が安価に出来かつ容易となる。

この方法は、第２図に示す様なレーザー製版・再生装置（Ｉ）と共に、印刷機（ＩＩ）を使用する。印刷機（ＩＩ）としては、版胴、ブランケット胴および圧胴からなる印刷部を備えた周知の平板印刷機を使用することが出来る。そして、レーザー製版・再生装置（Ｉ）において、製版と再生の各工程を繰り返し行い、印刷機（ＩＩ）において、印刷工程を繰り返し行う。

具体的には、製版・再生装置（Ｉ）で作製した平板印刷版を版固定用ドラム（２１）から外して、印刷機（ＩＩ）（図示せず）にセットして上述した方法により印刷を行う。次いで、印刷機（ＩＩ）から使用済みの平板印刷版を外して版固定用ドラム（２１）上に固定して、版除去機構により平板印刷版上の画像部分を除去して支持体を再生する。再生工程の後、上記の製版工程（Ａ）～（Ｃ）に

戻って同一の操作を繰り返し行う。

本発明の好ましい態様においては、上記の各工程は、ケーシング（１）をスライドさせ、製版装置の全体をケーシング（１）に収容して行われる。斯かる態様において、ケーシング（１）は次の様に作用する。すなわち、第１図に示す装置（平版印刷機）は印刷室内に配置される。一方、本発明においては、感光性版剤としては、前述の通り各種の感光性組成物を使用することが出来る。ケーシング（１）は、使用する感光性組成物等の組成物に不適切な照明光を遮断する作用を奏する。

また、ケーシング（１）の天井部に設置された除塵フィルター（１１）は次の様に作用する。すなわち、上記の印刷室内は、通常、天井付近に給気口が配置され且つ床付近に排気口が設けられた換気可能になされている。この場合、除塵フィルター（１１）を通過してケーシング（１）の開放された前面に向かう換気空気流が形成される。その結果、製版、印刷、再生の各工程で発生するミストが効率的に除去される。上記のミストは、上記の排気口に排気ダクト（１２）を導通することにより一層効率的に除去される。

次に、本発明において使用できる感光性平版印刷版について、より詳細に説明する。

本発明のポジ型またはネガ型平版印刷版の作製方法における平版印刷版の支持体としては再生アルミニウム板支持体を使用される。再生アルミニウム板支持体は、アルミニウム板支持体表面にポジ型またはネガ型感光性組成物よりなる感光性層が形成された感光性平版印刷版を使用し、前記感光性層を露光、現像処理することにより画像を現出させ、印刷機の版胴に着脱自在に固定した状態で印刷インキにより被印刷物への印刷を行った後、版胴に固定した状態で、アルミニウム板支持体表面の画像を除去したものである。

ここで、アルミニウム板としては、アルミニウム、または、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル等とのアルミニウム

合金からなり、その厚さが、通常0.01～10mm程度、好ましくは0.05～1mm程度で、通常、脱脂処理、粗面化処理（砂目立て処理）、デスマット処理、陽極酸化処理、封孔処理、下引き処理等が施されたものが使用される。

上記の脱脂処理は、溶剤を使用して拭き取り、浸漬または蒸気洗浄する方法、アルカリ水溶液を使用して浸漬または噴霧した後、酸水溶液で中和する方法、界面活性剤を使用して浸漬または噴霧する方法などの常法に従ってなされる。

また、粗面化処理（砂目立て処理）は、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、ホーニング研磨法、バフ研磨法等の機械的処理方法、あるいは、電解エッチング法、化学エッチング法等の常法によりなされ、中でも、塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により電解を行う電解エッチング方が好ましく、その際、酸濃度0.5～5重量%、印加電圧1～50V、電流密度10～200A/dm²として、温度10～50℃で処理するのが好ましい。そして、本発明においては、この粗面化処理後の表面の、JIS B0601に規定される平均粗さRaが、0.3～1.0μmであることが必須であり、0.4～0.8μmであるのが好ましい。平均粗さRaが前記範囲未満および超過の何れの場合も、平版印刷版として、印刷機の版胴に固定した状態で、画像の除去および平版印刷版の再生を行うにおいて、支持体表面からの画像の除去が不十分となるとか、再生した感光層の現像性が劣る等の点から、結果として、再度の画像の形成が安定して行え難くなり、また、耐刷性にも劣る等の問題を生じることとなる。

また、デスマット処理は、必要に応じて、硫酸、硝酸、塩酸、弗酸、リン酸、クロム酸などの酸、または、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メタ珪酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、リン酸カリウム、アルミン酸ナトリウム等のアルカリの水溶液を使用して浸漬または噴霧する等の常法に従ってなされる。

陽極酸化処理は、硫酸、修酸、リン酸、クロム酸、マロン酸等の水溶液を電解液とし、アルミニウム板を陽極として電解を行う常法によりなされ、中でも、硫酸

および／またはリン酸の水溶液を電解液とする方法が好ましく、その際、酸濃度 10～50 重量%、印加電圧 1～150 V、電流密度 1～60 A/dm²として、温度 5～50℃、電解時間 5～60 秒で処理するのが好ましい。この陽極酸化処理により、形成される酸化皮膜量は、通常 1～100 mg/dm²、好ましくは 10～50 mg/dm²とされる。

封孔処理は、必要に応じて、沸騰水、水蒸気、珪酸ナトリウム水溶液、重クロム酸塩水溶液等を使用して浸漬または噴霧する等の常法に従ってなされ、また、下引き処理は、必要に応じて、カチオン性 4 級アンモニウム塩基を有する樹脂、ポリビニルホスホン酸、澱粉、セルロース等の水溶性高分子、ジルコン酸塩、チタン酸塩等の金属塩の水溶液等を使用して浸漬または噴霧する等の常法に従ってなされる。

ネガ型の感光性平板印刷版の場合には、アルミニウム板支持体として、その下引き処理により、表面に水溶性高分子の薄膜層が形成されたものであるのが好ましく、その水溶性高分子としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル酸(なお、ここで、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味するものとし、以降も同様とする。)若しくはそのアルカリ塩、アミン塩等の誘導体、イタコン酸若しくはそのアルカリ塩、アミン塩等の誘導体、3-ビニルプロピオン酸若しくはそのアルカリ塩、アミン塩等の誘導体、ビニルスルホン酸若しくはそのアルカリ塩、アミン塩等の誘導体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルアミン若しくはそのハロゲン化水酸塩、ビニルアルコール、等の水酸基、カルボキシル基あるいはその塩、スルホン酸基あるいはその塩、リン酸基あるいはその塩、アミド基、アミノ

基、エーテル基等の親水性基を有する親水性モノマーの単独重合体あるいは共重合体およびセルロース若しくはその誘導体等の多糖類等が挙げられる。

上記の水溶性高分子の薄膜層は、表面処理後のアルミニウム板支持体の表面に前記水溶性高分子の水溶液として塗布または噴霧するか、アルミニウム板支持体をその水溶液中に浸漬する等し、乾燥させることにより形成することができ、その膜厚は、通常 $10\mu\text{m}$ 以下とされる。

そして、本発明において、ネガ型感光性平板印刷版用のアルミニウム板支持体は、その表面に圧着したガムテープの剥離強度が $500\text{g}/\text{cm}$ 以下のものであるのが好ましい。ここで、ガムテープの剥離強度とは、支持体の表面にガムテープ（SLIONTEC社製「SLION TAPE 3」）を 25°C 、 $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{cm}/\text{分}$ で圧着した後、当該支持体を固定台上に固定し、支持体表面よりガムテープを 180 度方向に $30\text{cm}/\text{分}$ の速度で引っ張って剥離する 180 度剥離試験における最大応力をガムテープの幅で除して得られる線張力（ g/cm ）を言い、本発明においては、その剥離強度が $500\text{g}/\text{cm}$ 以下であるものが好ましく、また、 $1\text{g}/\text{cm}$ 以上であるのが好ましく、 $10\text{g}/\text{cm}$ 以上であるのが特に好ましい。アルミニウム板支持体表面のガムテープの剥離強度が上記の範囲を超過する場合は、後述するアルミニウム板支持体の再生において、ネガ画像の除去が困難な傾向となり、一方、上記の範囲未満の場合は、ネガ型平版印刷版としての耐刷性が劣る傾向となる。

本発明において、上記アルミニウム板支持体表面に形成される感光性層は、ポジ型感光性組成物、ネガ型感光性組成物の何れから構成されてもよい。

先ず、感光性層を構成するポジ型感光性組成物について説明する。

本発明における感光性組成物の中で、ポジ型感光性組成物としては、下記の（P-1）成分および（P-2）成分を含有する組成物が好ましい。

（P-1）アルカリ可溶性樹脂

（P-2）画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質

ここで、ポジ型感光性組成物を構成する（P-1）成分のアルカリ可溶性樹脂としては、フェノール性水酸基を有する樹脂、具体的には、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂等のフェノール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル酸誘導体の共重合体等が好ましく、中でも、ノボラック樹脂、レゾール樹脂等のフェノール樹脂またはポリビニルフェノール樹脂が好ましく、フェノール樹脂が更に好ましく、ノボラック樹脂が特に好ましい。

ノボラック樹脂は、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、4, 4'-ビフェニルジオール、ビスフェノール-A、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、フロログルシノール等のフェノール類の少なくとも1種を、酸触媒下、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類（なお、ホルムアルデヒドに代えてパラホルムアルデヒドを、アセトアルデヒドに代えてパラアルデヒドを、使用してもよい。）、または、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、の少なくとも1種と重縮合させた樹脂であって、中でも、本発明においては、フェノール類としてのフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシノールと、アルデヒド類またはケトン類としてのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

特に、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～6

0の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましく、また、後述する如く本発明における感光性組成物は溶解抑止剤を含有していてもよく、その場合、m-クレゾール：p-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で70～100：0～30：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、または、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で10～100：0～60：0～40の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

上記ノボラック樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量（MW）が、1,000～15,000のものが好ましく、1,500～10,000のものが更に好ましい。

レゾール樹脂は、ノボラック樹脂の重縮合における酸触媒に代えてアルカリ触媒を使用する以外は同様にして重縮合させた樹脂であって、本発明においては、上記ノボラック樹脂におけると同様の、フェノール類およびその混合組成ならびにアルデヒド類またはケトン類が好ましく、また、同様の重量平均分子量（MW）のものが好ましい。

また、ポリビニルフェノール樹脂は、例えば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、ジヒドロキシスチレン、トリヒドロキシスチレン、テトラヒドロキシスチレン、ペンタヒドロキシスチレン、2-（o-ヒドロキシフェニル）プロピレン、2-（m-ヒドロキシフェニル）プロピレン、2-（p-ヒドロキシフェニル）プロピレン等のヒドロキシスチレン類（なお、これらは、ベンゼン環に塩素、臭素、沃素、弗素等のハロゲン原子、或いは炭素数1～4のアルキル基を置換基として有していてもよい。）の単独または2種以上を、ラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合させた樹脂であって、中でも、本発明においては、ベンゼン環に炭素数1～4のアルキル基を置換基として有していてもよいヒドロキシスチレン類の重合体が好ましく、特に、無置換のベンゼン環のヒドロキシスチレン類の重合体が好ましい。

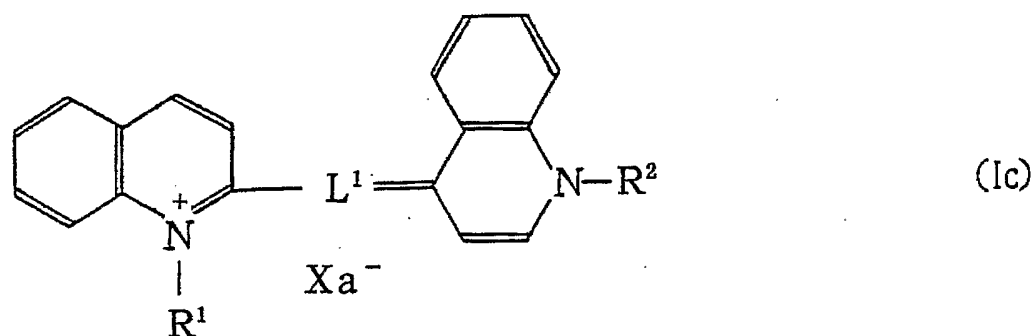
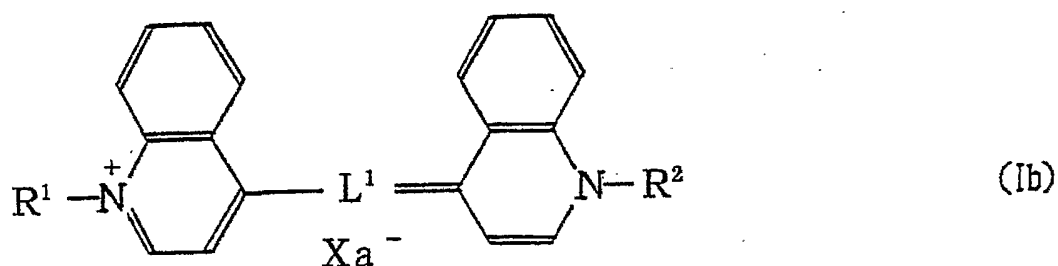
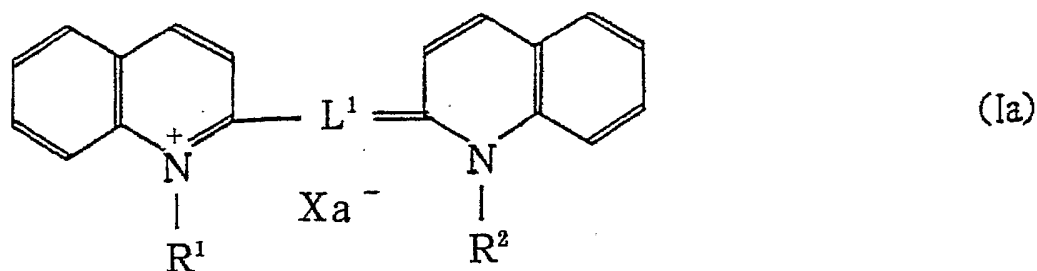
また、重量平均分子量 (MW) が、1, 000~100, 000のものが好ましく、1, 500~50, 000のものが更に好ましい。

上述したアルカリ可溶性樹脂の中で、フェノール性水酸基含有フェノール樹脂が好ましく、中でも、ノボラック樹脂が好ましい。

また、上記ポジ型感光性組成物を構成する (P-2) 成分の光熱変換物質としては、画像露光光源の光を吸収して熱に変換し得る化合物であれば特に限定されないが、波長600~1300nmの近赤外領域に吸収極大を有する有機または無機の染顔料、有機色素、金属、金属酸化物、金属炭化物、金属硼化物等が挙げられる中で、光吸収色素が特に有効である。

これらの光吸収色素としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子等の複素原子がポリメチン (—CH=)_n鎖で結合された構造のものであり、代表的には、その複素原子が複素環を形成し、ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造の所謂、広義のシアニン系色素、具体的には、例えば、キノリン系 (所謂、狭義のシアニン系)、インドール系 (所謂、インドシアニン系)、ベンゾチアゾール系 (所謂、チオシアニン系)、ピリリウム系、チオピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等、および、ポリメチン鎖を介して非環式複素原子が結合された構造の所謂、ポリメチン系色素等が挙げられ、中でも、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、ピリリウム系、チオピリリウム系等のシアニン系色素またはポリメチン系色素が好ましい。また、その他の光吸収色素として、ジイミニウム系色素、フタロシアニン系色素等が挙げられ、中でもジイミニウム系色素が好ましい。

本発明においては、上記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記の一般式 (I a)、(I b) 又は (I c) で表されるものが好ましい。

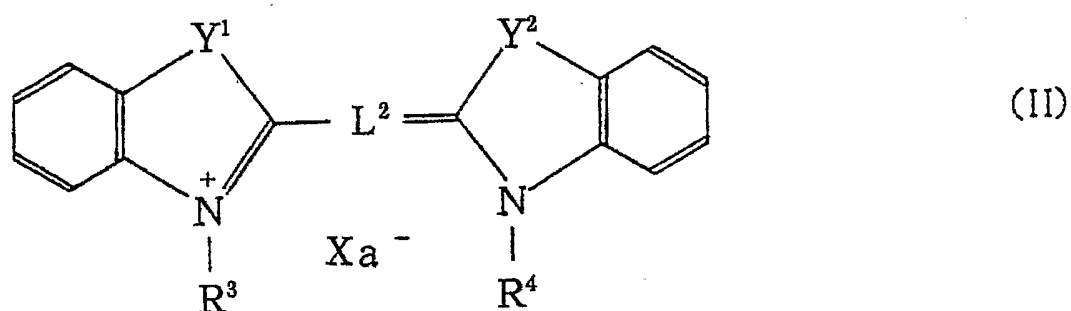


式 (I a)、(I b) 及び (I c) 中、 R^1 及び R^2 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、または、置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^1 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ又はウンデカメチン基を示し、当該ペンタ、ヘプタ、ノナ又はウンデカメチン基上の 2 つの置換基が互いに連結して炭素数 5～7 のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する 2 つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 Xa^- は対アニオンを示す。

ここで、式 (I a)、(I b) 及び (I c) 中の R^1 及び R^2 がアルキル基であるときの炭素数は通常 1～15、好ましくは 1～10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常 2～15、好ましくは 2～10 であり、フェニル

基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基またはフェニル基等が挙げられ、 L^1 における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基またはハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子等が挙げられる。

また、インドール系およびベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記の一般式 (I I) で表されるものが好ましい。

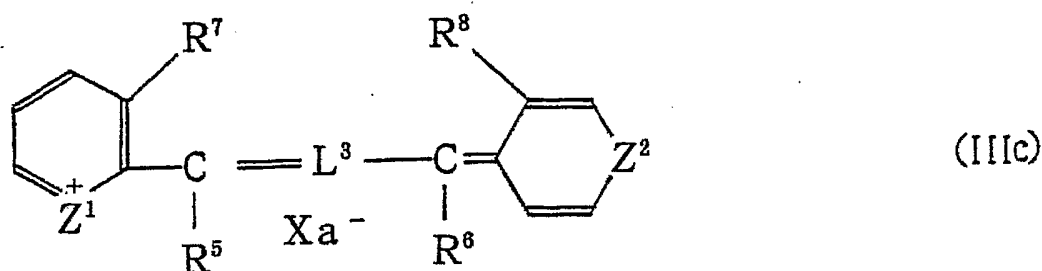
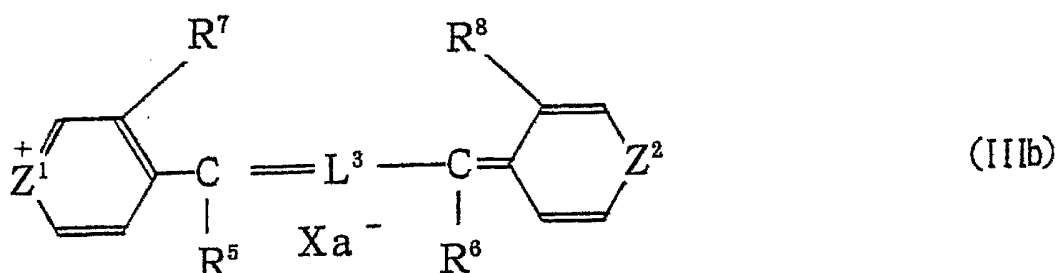
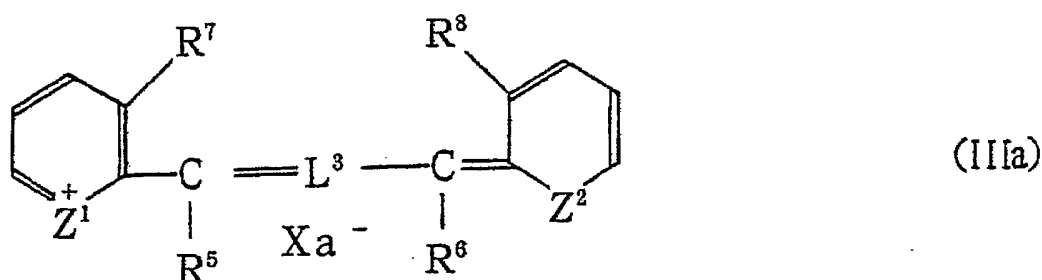


式 (I I) 中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基または硫黄原子を示し、 R^3 及び R^4 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基または置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^2 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘプタ、ノナ又はウンデカメチン基を示し、当該ペンタ、ヘプタ、ノナ又はウンデカメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 Xa^- は対アニオンを示す。

ここで、式 (I I) 中の R^3 及び R^4 がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～10であり、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェ

ノキシ基、ヒドロキシ基またはフェニル基等が挙げられ、 L^2 における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基またはハロゲン原子等が挙げられ、縮合ベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子等が挙げられる。

また、ピリリウム系およびチオピリリウム系色素としては、特に、下記の一般式 (III a)、(III b) 又は (III c) で表されるものが好ましい。

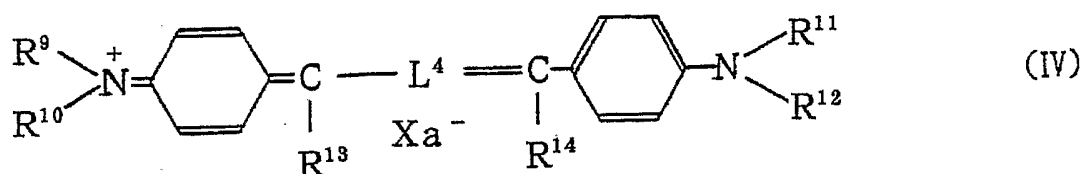


式 (III a)、(III b) 及び (III c) 中、 Z^1 及び Z^2 は各々独立して、酸素原子または硫黄原子を示し、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立して、水素原子またはアルキル基、または、 R^5 と R^7 及び R^6 と R^8 が互いに連結して炭素数 5 又は 6 のシクロアルケン環を形成していてもよく、 L^3 は置換基を有していて

もよいモノ、トリ、ペンタ又はヘプタメチン基を示し、当該トリ、ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、ピリリウム環およびチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。Xa⁻は対アニオンを示す。

ここで、式(I I I a)、(I I I b)及び(I I I c)中のR⁵、R⁶、R⁷及びR⁸がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～10であり、L³における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基またはハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環およびチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

また、ポリメチン系色素としては、特に、下記の一般式(IV)で表されるものが好ましい。

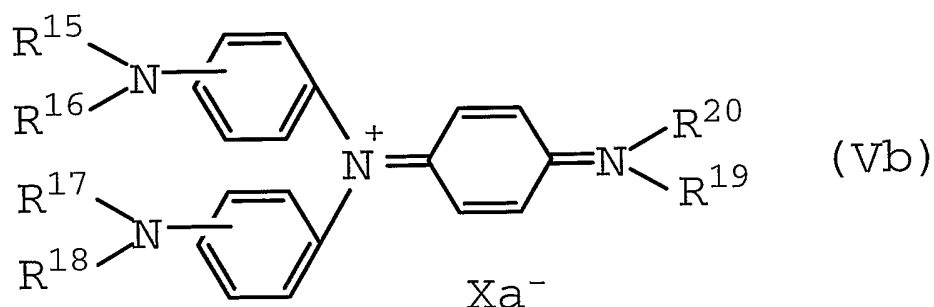
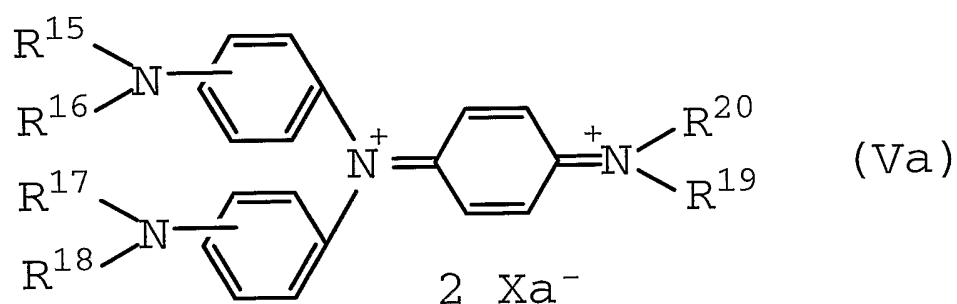


式(IV)中、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は各々独立して、アルキル基を示し、R¹³及びR¹⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基またはチエニル基を示し、L⁴は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ又はヘプタメチン基を示し、当該トリ、ペンタ又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環を形成していてもよく、キノン環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。Xa⁻は対アニオンを示す。

ここで、式(IV)中のR⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²のアルキル基の炭素数は通常1～15、好ましくは1～10、R¹³及びR¹⁴がアリール基であるときの炭素数は通常6～20、好ましくは6～15であり、R¹³及びR¹⁴として具体的には、

フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基またはハロゲン原子等が挙げられ、 L^4 における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基またはハロゲン原子等が挙げられ、キノン環およびベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基またはハロゲン原子等が挙げられる。

更に、ジイミニウム系色素としては、特に、N, N-ジアリールイミニウム塩骨格を少なくとも1個有する下記的一般式 (V a) 又は (V b) で表されるものが好ましい。



式 (V a) 及び (V b) 中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を示し、 R^{19} 及び R^{20} は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基または置換基を有していてもよいフェニル基を示し、ベンゼン環およびイミノキノン環は置換基を有していてもよい。 $X a^-$ は対アニオンを示す。なお、式 (V b) 中の電子結合 (点線) は他の電子結合との共鳴状態を示す。

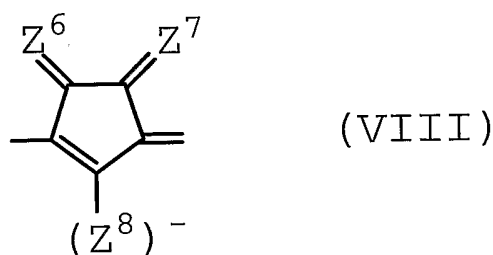
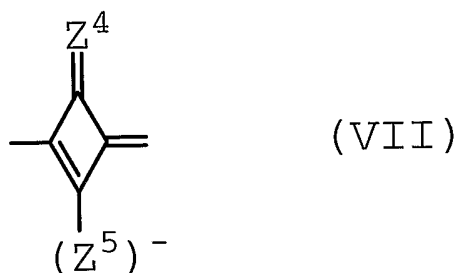
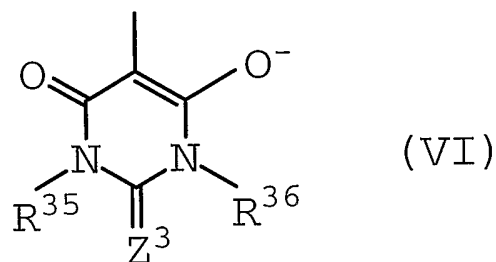
ここで、式 (V a) 及び (V b) 中の R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} がアルキル基、アルコキシ基であるときの炭素数は通常 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常 2 ~ 15、好ましくは 2 ~ 10 であり、それらにおける置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキル基またはハロゲン原子等が挙げられ、ベンゼン環およびイミノキノン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、アシル基、ニトロ基またはハロゲン原子等が挙げられる。

これらのジイミニウム系色素の中では、上記の一般式 (V a) 及び (V b) 中の R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} がアルキル基で、 R^{19} 及び R^{20} もアルキル基であるか、 R^{19} 及び R^{20} がジアルキルアミノ基を置換基として有するフェニル基であるものが、特に好ましい。

なお、上記の一般式 (I a ~ c)、(I I)、(I I I a ~ c)、(I V) 及び (V a ~ b) における対アニオン $X a^-$ としては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、および、 BF_4^- 、 BCl_4^- 等の無機

硼酸等の無機酸アニオン、ならびに、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、および、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼酸等の有機酸アニオンを挙げることが出来る。

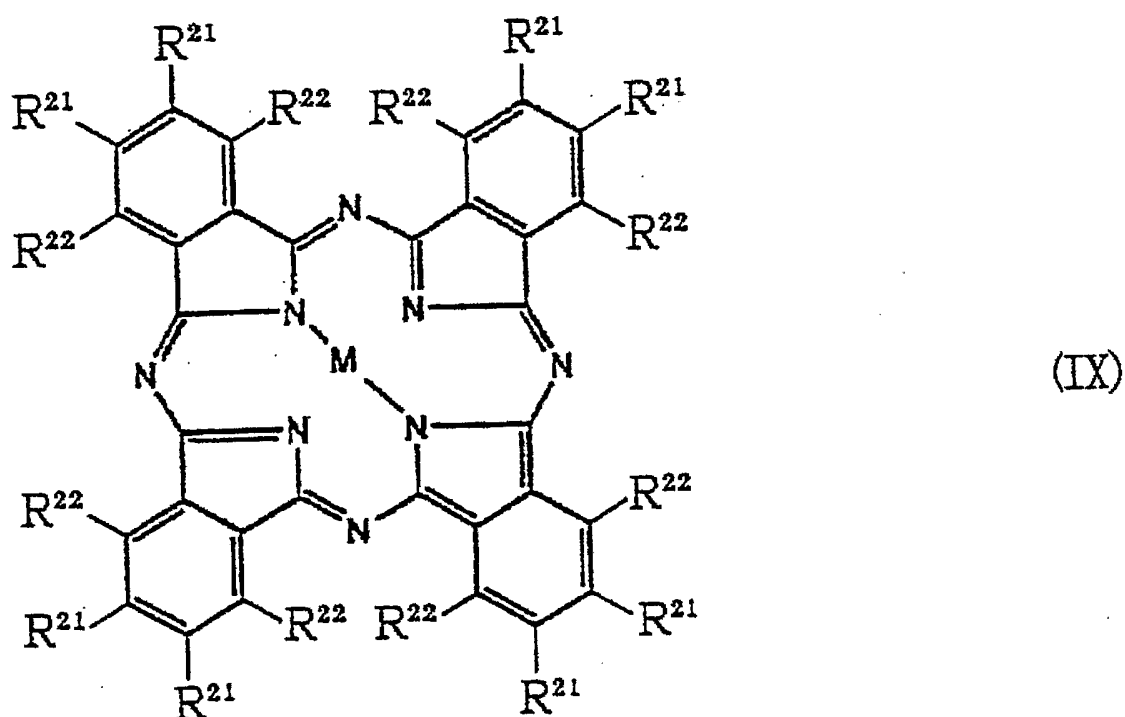
また、上記の一般式 (I a ~ c)、(I I)、(I I I a ~ c) 及び (I V) においては、 L^1 、 L^2 、 L^3 及び L^4 のポリメチン鎖上に、下記の一般式 (V I) で表されるバルビツル酸アニオン基またはチオバルビツル酸アニオン基を置換基として有することにより、または、 L^1 、 L^2 、 L^3 及び L^4 のポリメチン鎖中に、下記の一般式 (V I I) で表されるスクエア酸アニオン基またはチオスクエア酸アニオン基、あるいは、下記の一般式 (V I I I) で表されるクロコン酸アニオン基またはチオクロコン酸アニオン基を形成することにより、分子内塩を形成していてもよい。



式 (VI)、(VII) 及び (VIII) 中、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 及び Z^8 は各々独立して、酸素原子または硫黄原子を示し、 R^{35} 及び R^{36} は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基または置換基を有していてもよいフェニル基を示す。

ここで、式 (VI) 中の R^{35} 及び R^{36} がアルキル基、アルコキシ基であるときの炭素数は通常 1～15、好ましくは 1～5、アルケニル基であるときの炭素数は通常 2～15、好ましくは 2～5 であるが、アルキル基であるのが好ましく、そのアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等が挙げられる。

また、フタロシアニン系色素は、アザポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造を基本構造とするものであり、そのフタロシアニン系色素としては、下記の一般式 (IX) で表されるものが好ましい。



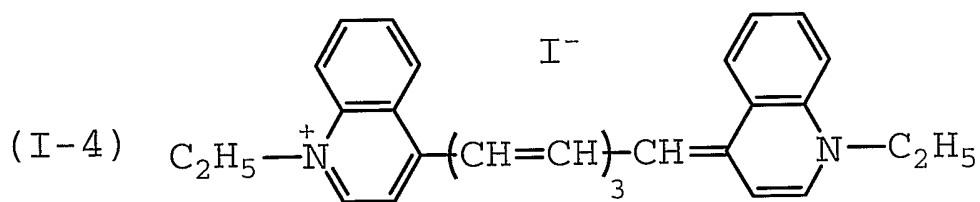
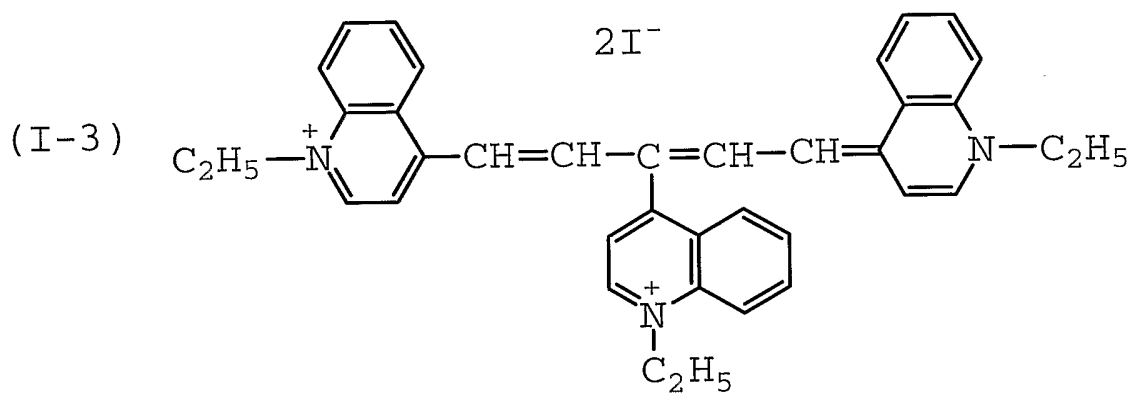
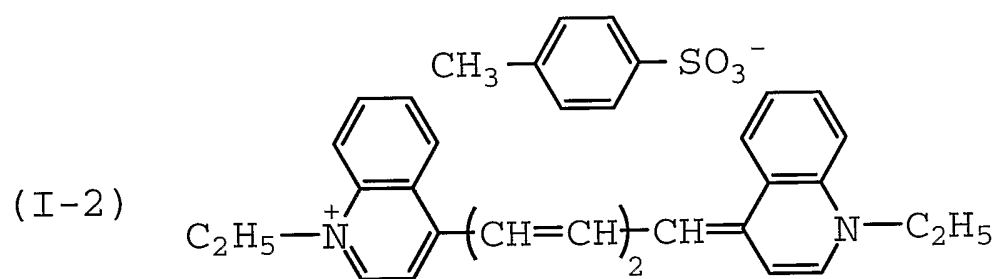
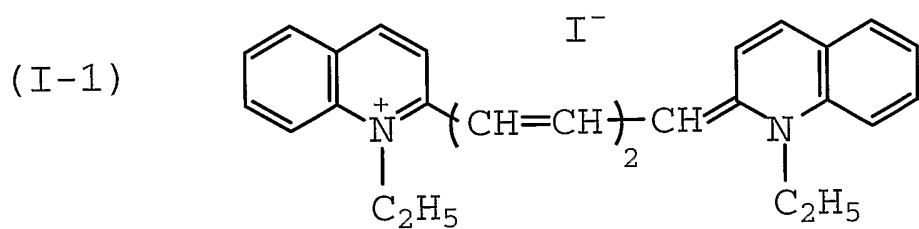
式 (IX) 中、 R^{21} 及び R^{22} は各々独立して、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリールオキシ基、チオアリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、M は、Zn、Cu、Ni、 $SnCl_2$ 、 $AlCl$ 又は水素原子を示し、また、ベンゼン環における隣接する 2 つの置換基が互いに連結して縮合環を形成していてもよい。

ここで、式 (IX) 中の R^{21} 及び R^{22} がアルコキシ基、チオアルコキシ基またはアルキルアミノ基であるときの炭素数は通常 1～10、好ましくは 1～4 であり、アリールオキシ基、チオアリールオキシ基またはアリールアミノ基としては、フェノキシ基、チオフェノキシ基またはフェニルアミノ基等が挙げられ、また、M としては、Zn 又は $SnCl_2$ であるのが好ましい。

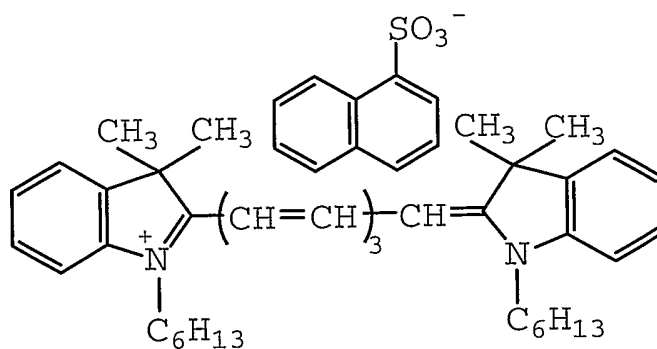
上記の一般式 (I a～c) で表されるキノリン系、上記の一般式 (II) で表

されるインドール系またはベンゾチアゾール系、上記の一般式 (I I I a ~ c) で表されるピリリウム系またはチオピリリウム系等のシアニン系色素、上記の一般式 (I V) で表されるポリメチン系色素、上記の一般式 (V a ~ b) で表されるジイミニウム系色素および上記の一般式 (I X) で表されるフタロシアニン系色素の中で、本発明においては、上記の一般式 (I a ~ c) で表されるキノリン系、上記の一般式 (I I) で表されるインドール系またはベンゾチアゾール系、上記の一般式 (I I I a ~ c) で表されるピリリウム系またはチオピリリウム系等のシアニン系色素、上記の一般式 (I V) で表されるポリメチン系色素または上記の一般式 (V a ~ b) で表されるジイミニウム系色素が好ましく、上記の一般式 (I I) で表されるインドール系またはベンゾチアゾール系のシアニン色素が特に好ましい。

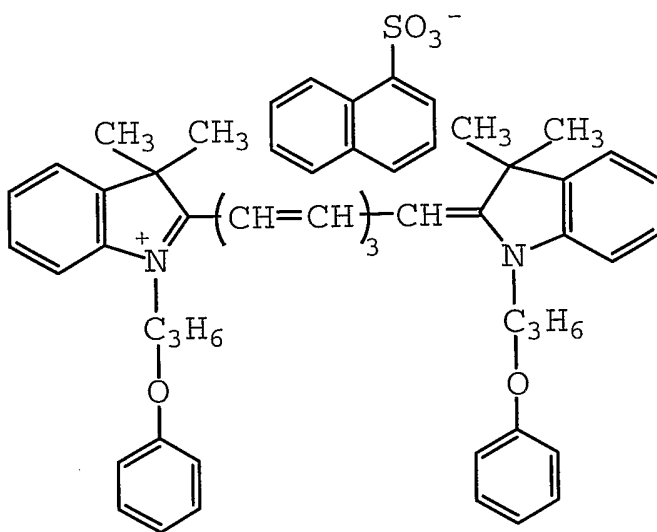
なお、上記の一般式 (I a ~ c) で表されるキノリン系、上記の一般式 (I I) で表されるインドール系またはベンゾチアゾール系、上記の一般式 (I I I a ~ c) で表されるピリリウム系またはチオピリリウム系等のシアニン系色素、上記の一般式 (I V) で表されるポリメチン系色素および上記の一般式 (V a ~ b) で表されるジイミニウム系色素の各具体例を以下に示す。



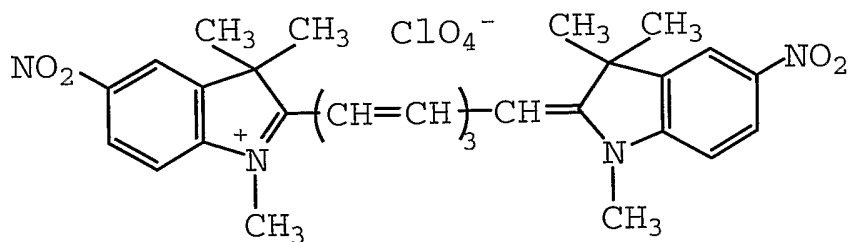
(II-1)



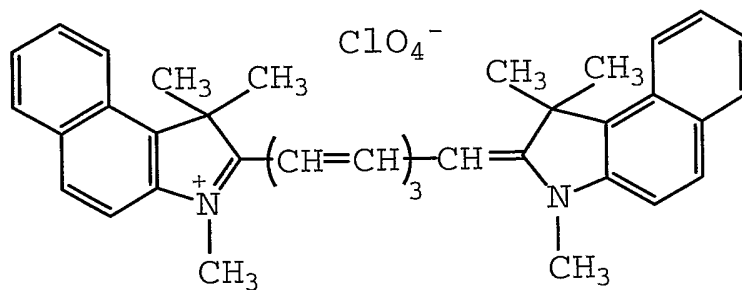
(II-2)



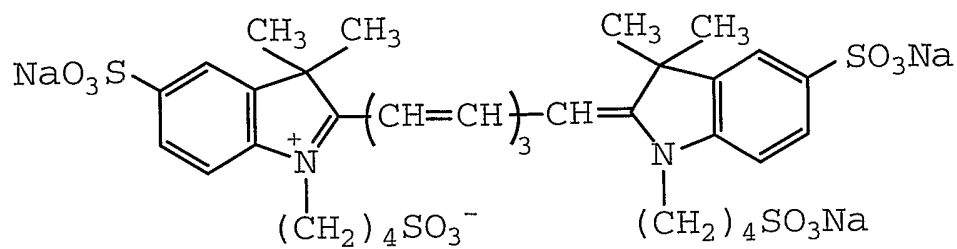
(II-3)



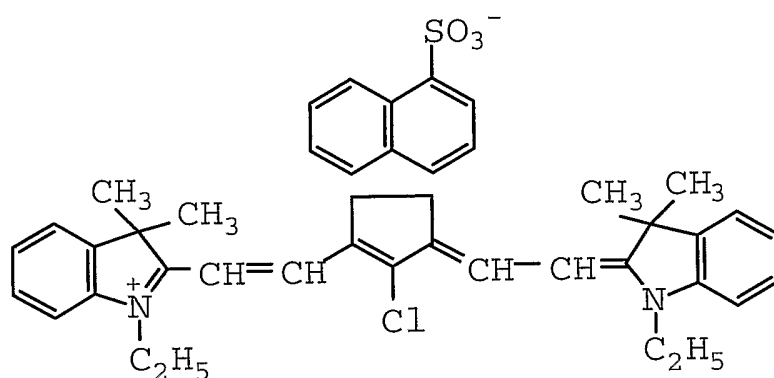
(II-4)



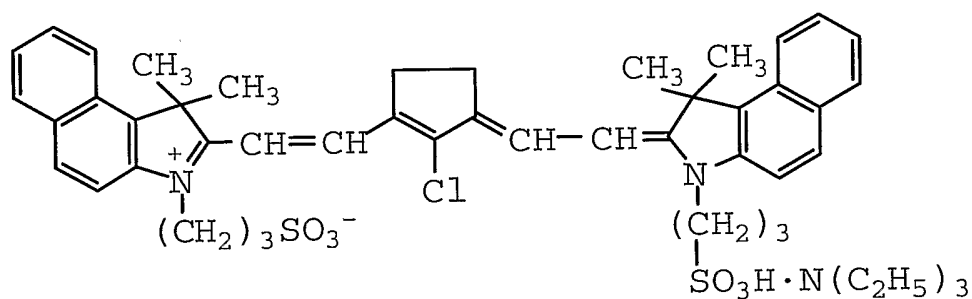
(II-5)



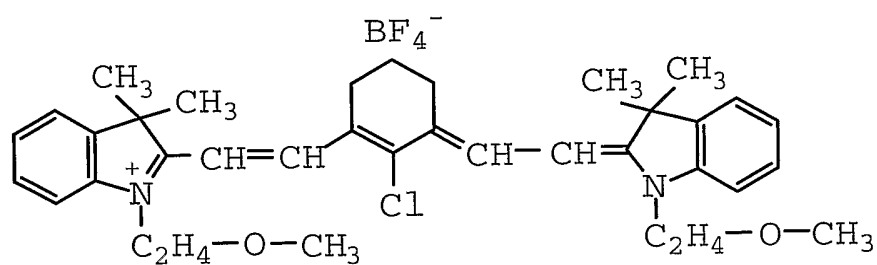
(II-6)



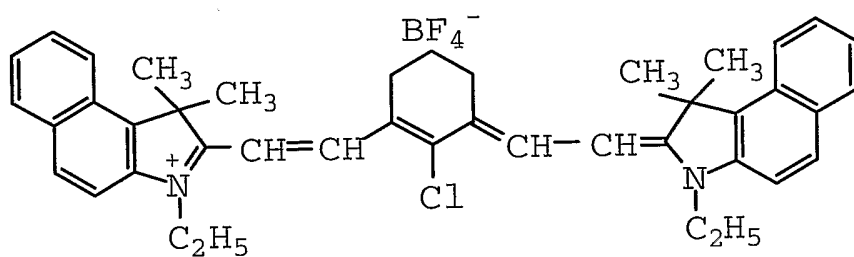
(II-7)



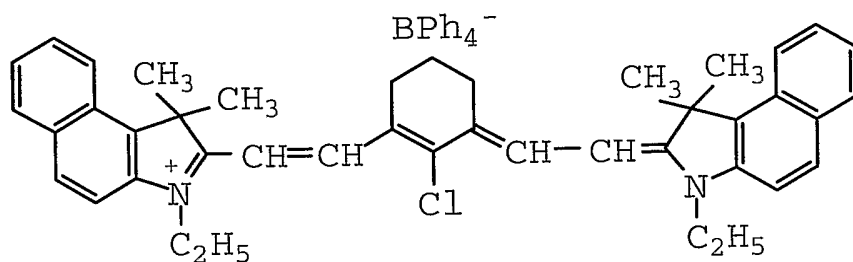
(II-8)

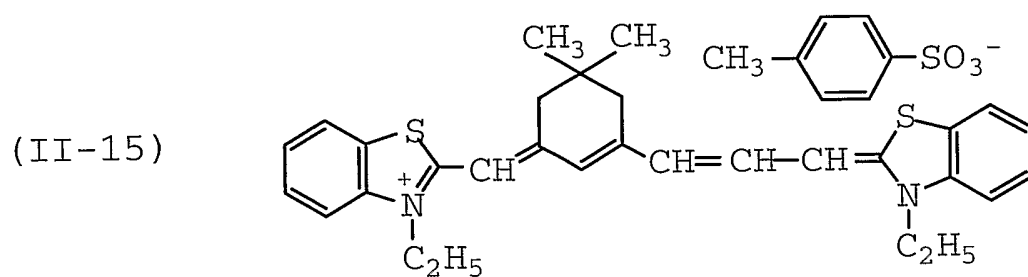
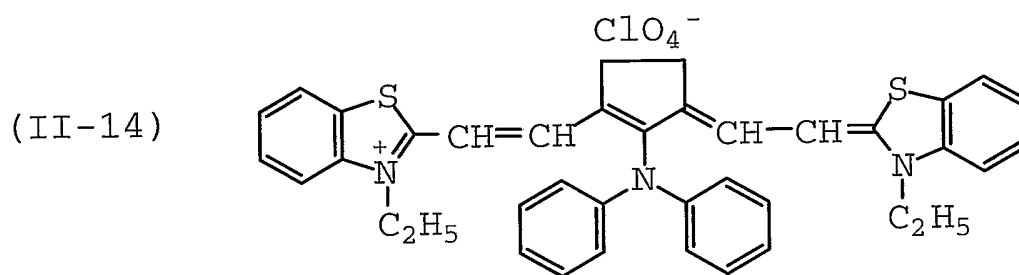
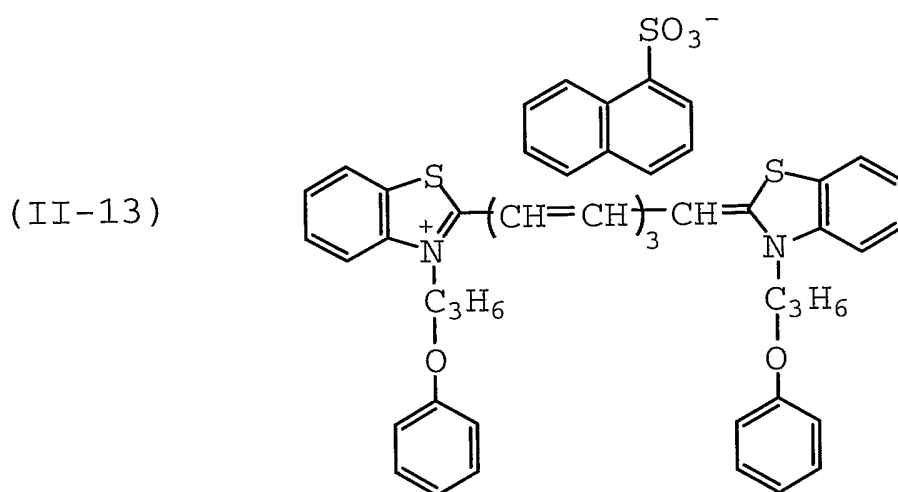
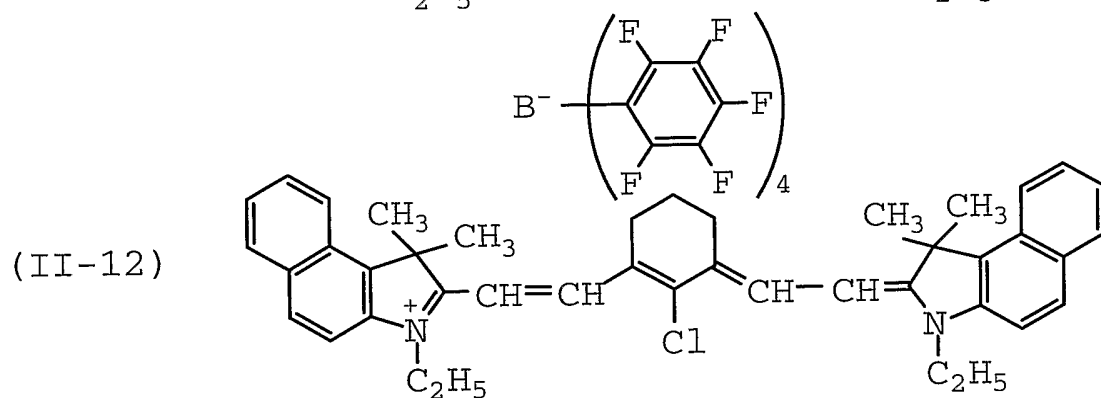
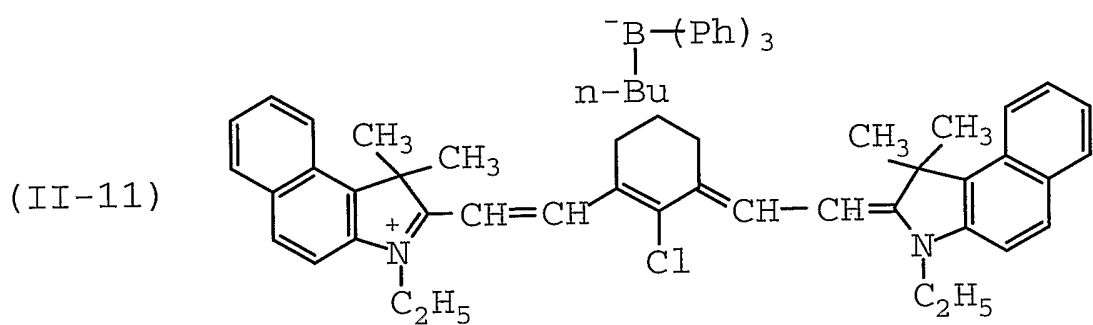


(II-9)

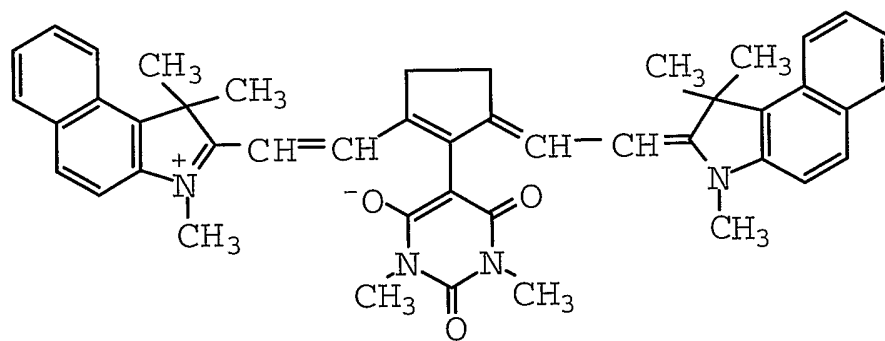


(II-10)

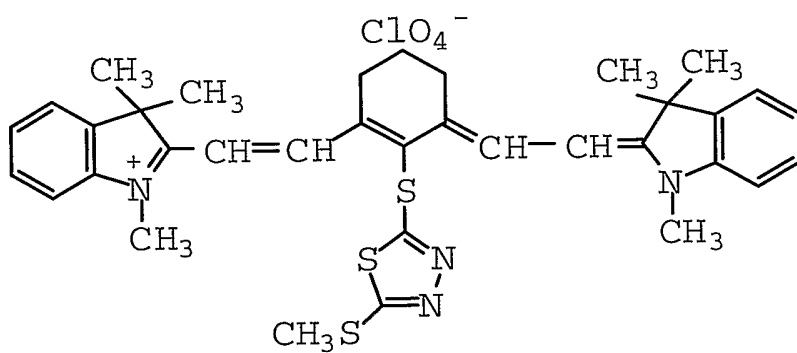




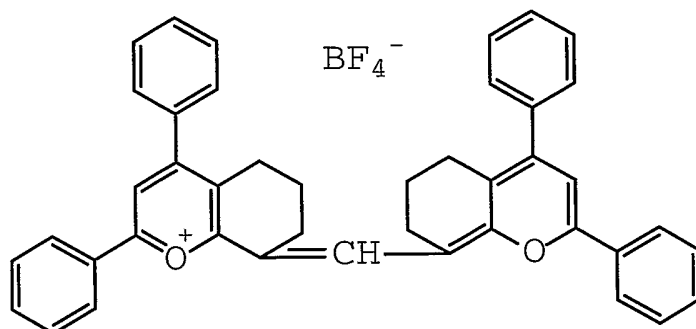
(II-16)



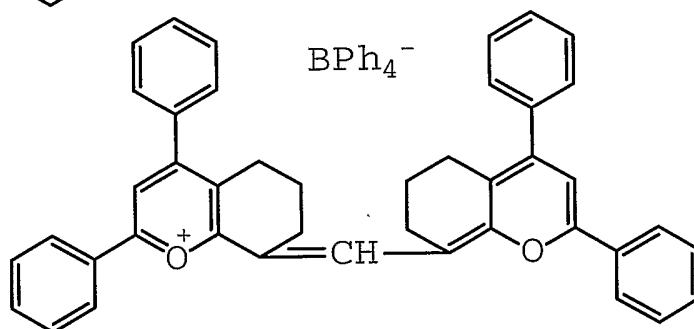
(II-17)



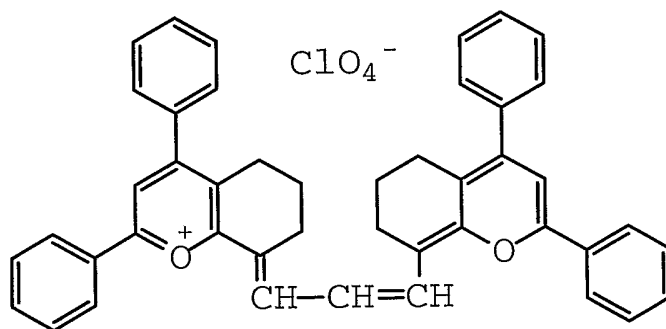
(III-1)



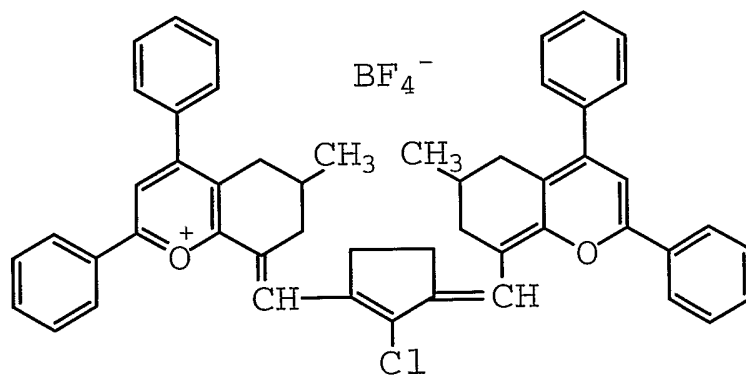
(III-2)



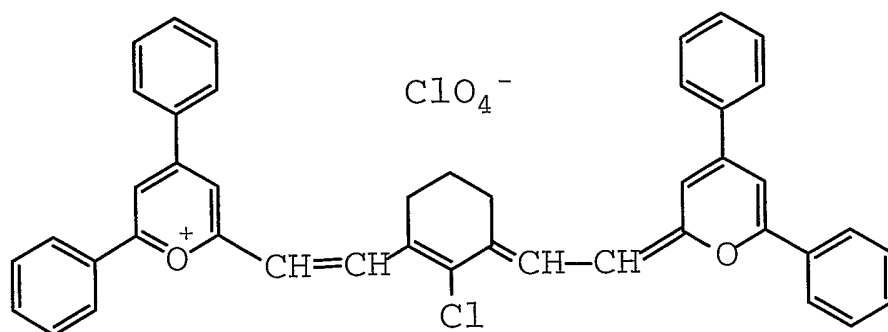
(III-3)

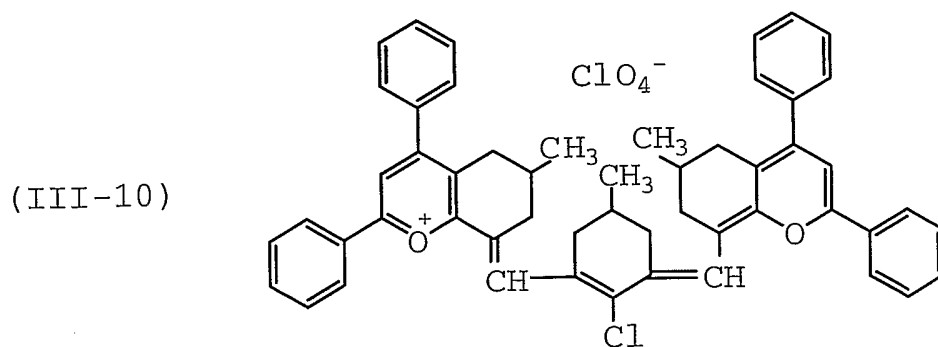
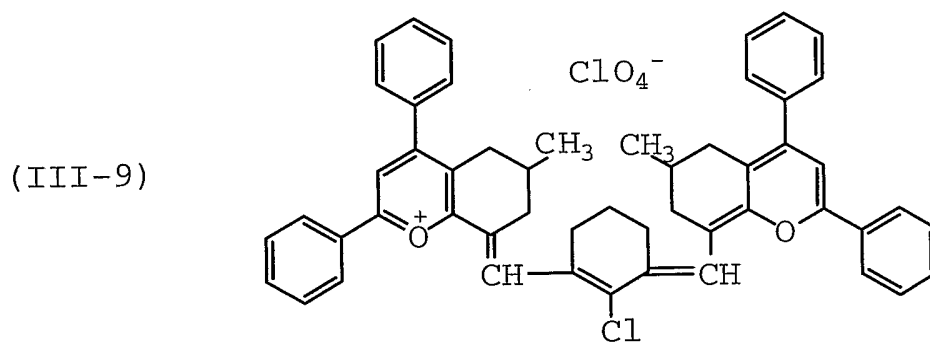
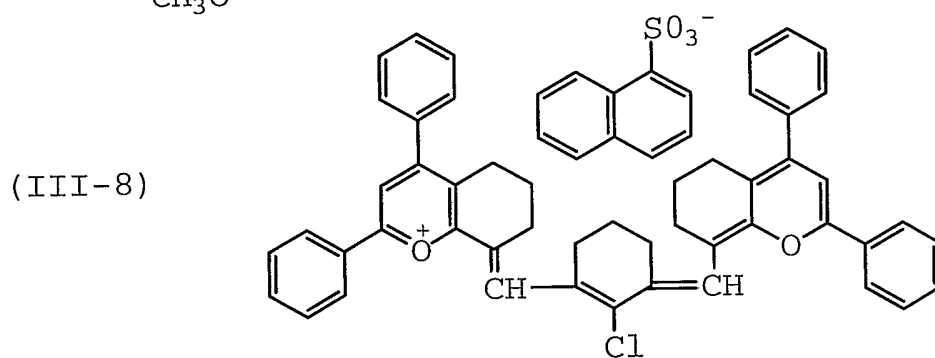
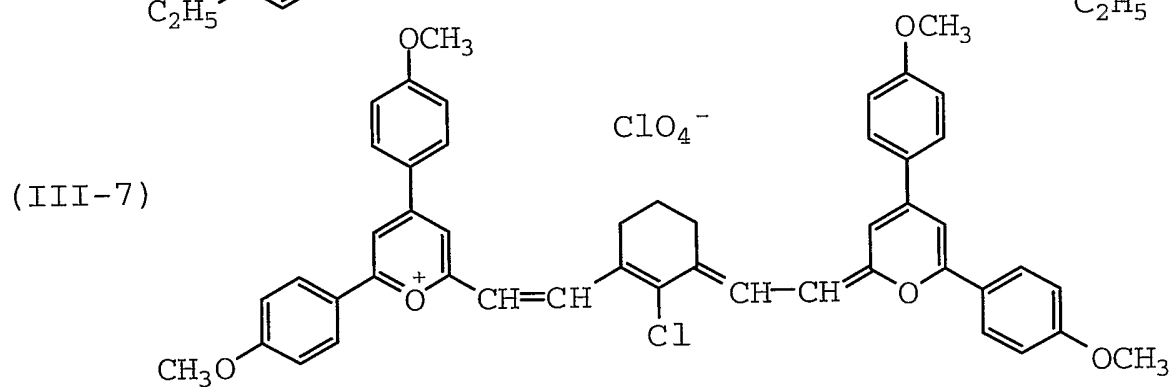
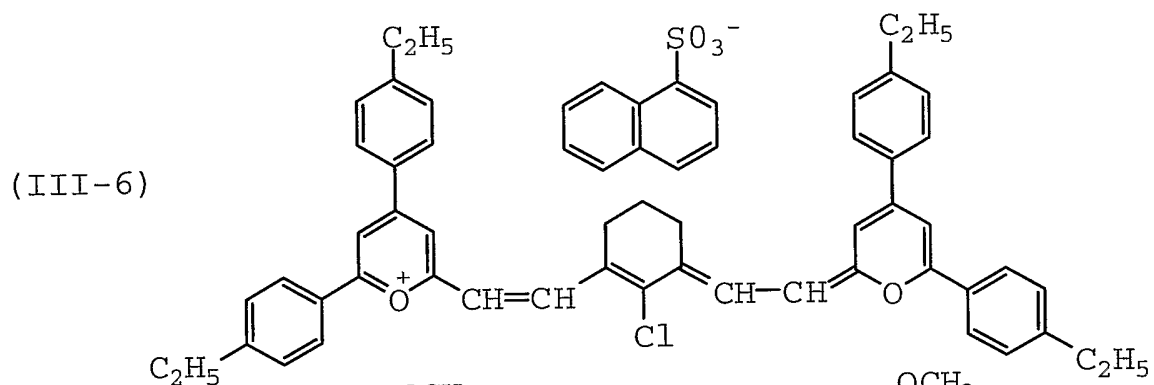


(III-4)

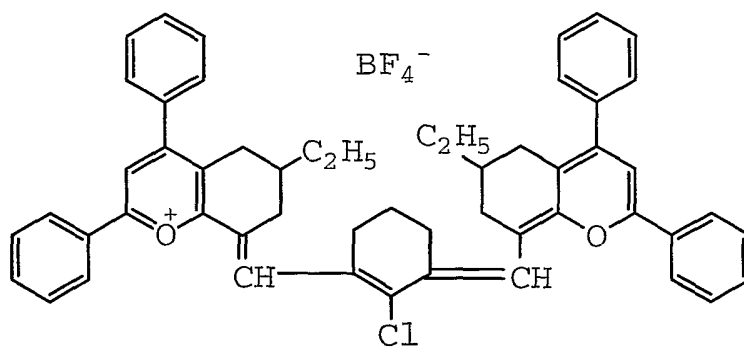


(III-5)

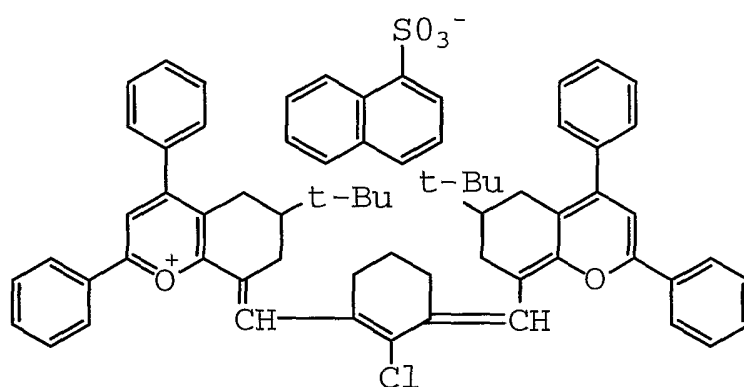




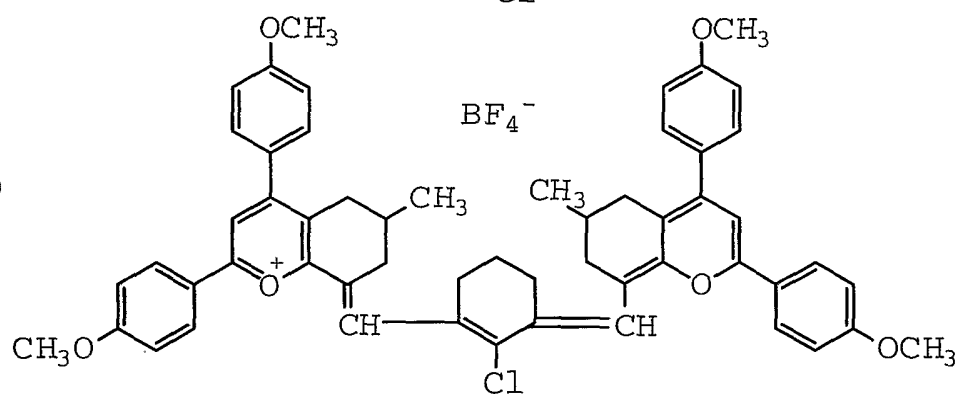
(III-11)



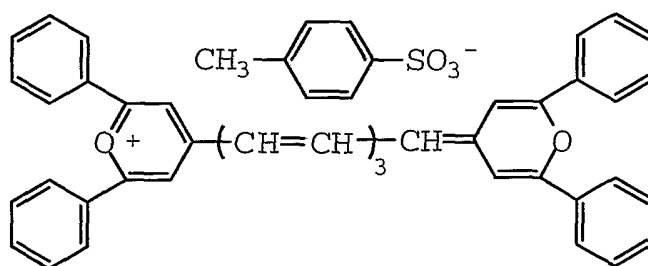
(III-12)



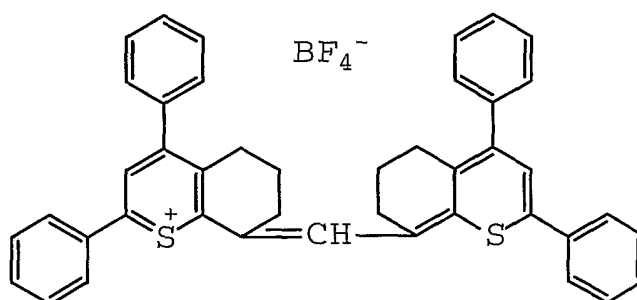
(III-13)



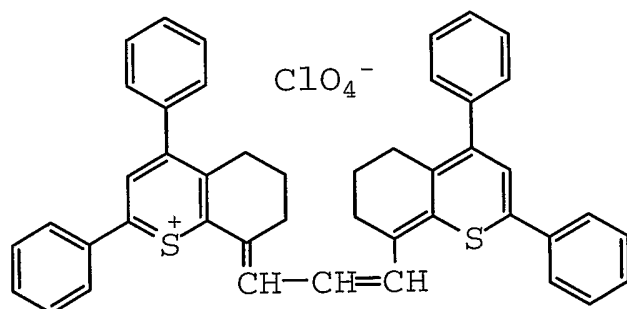
(III-14)



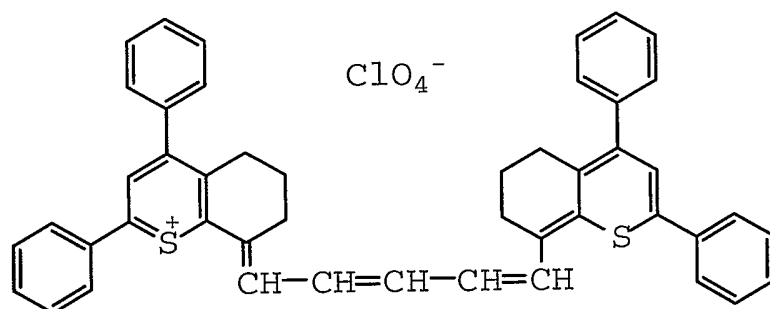
(III-15)



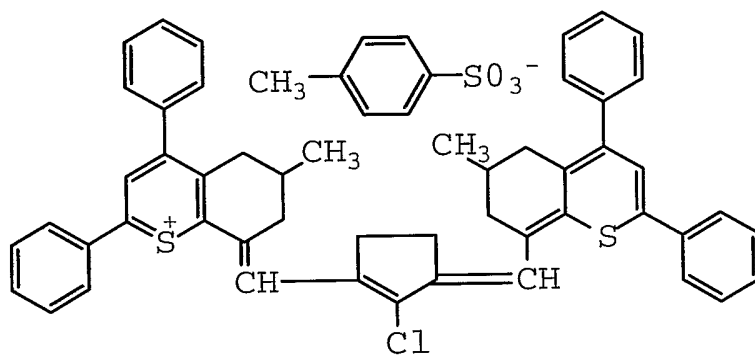
(III-16)



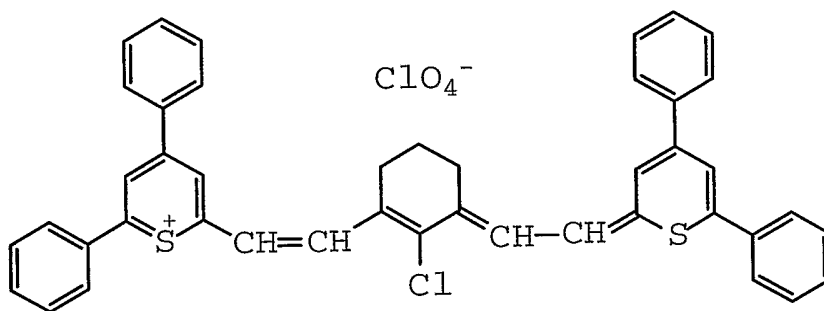
(III-17)



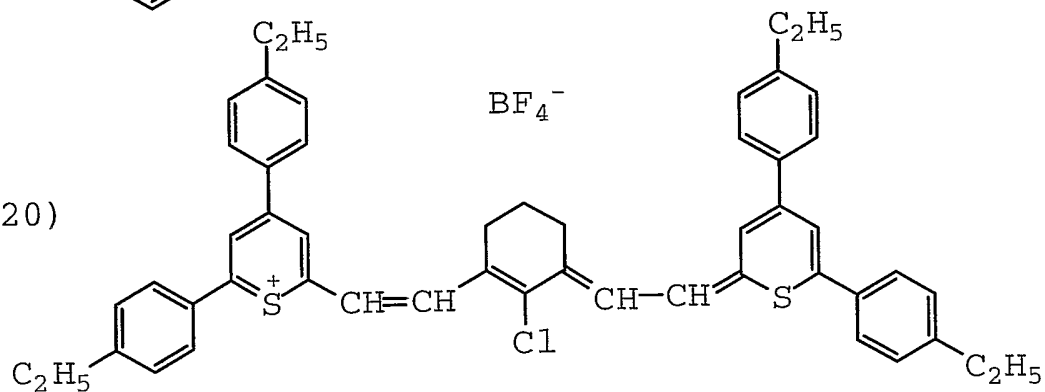
(III-18)

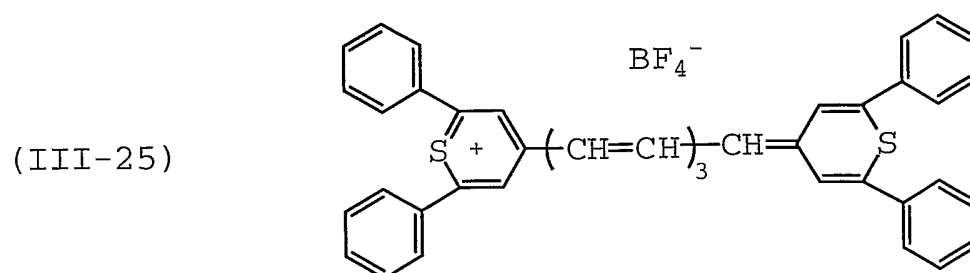
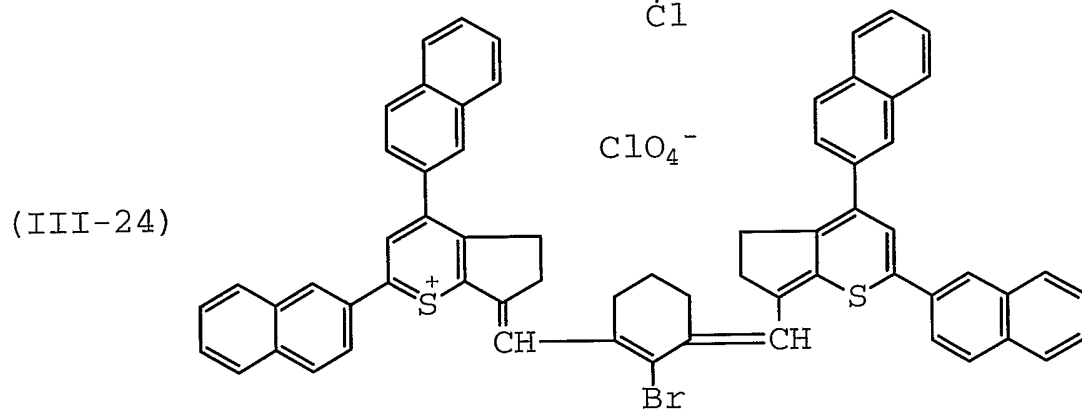
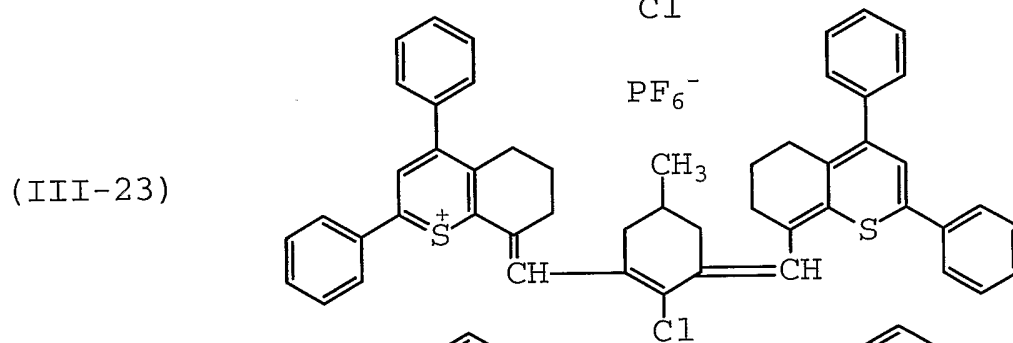
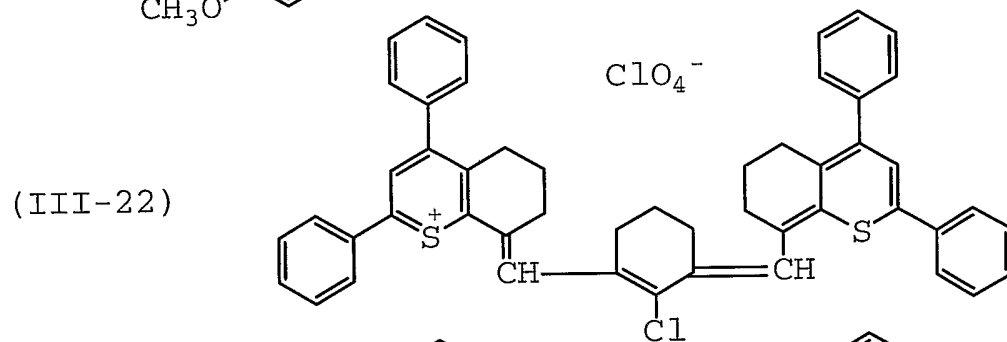
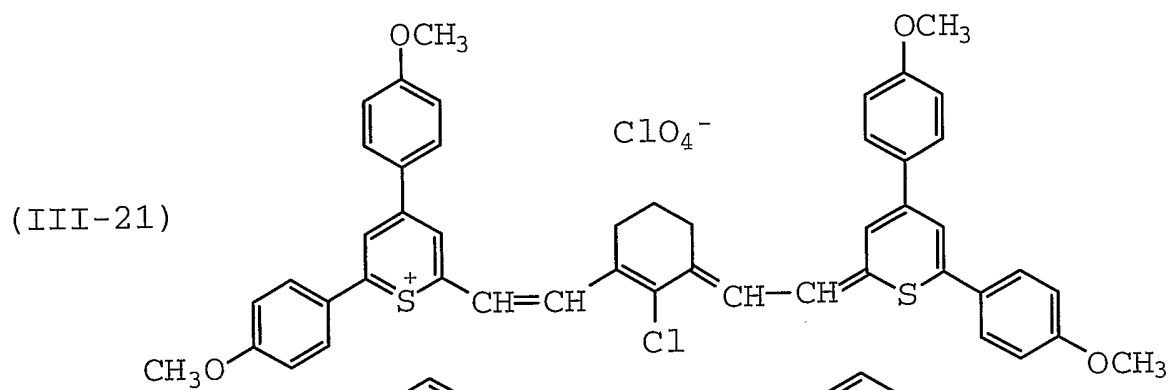


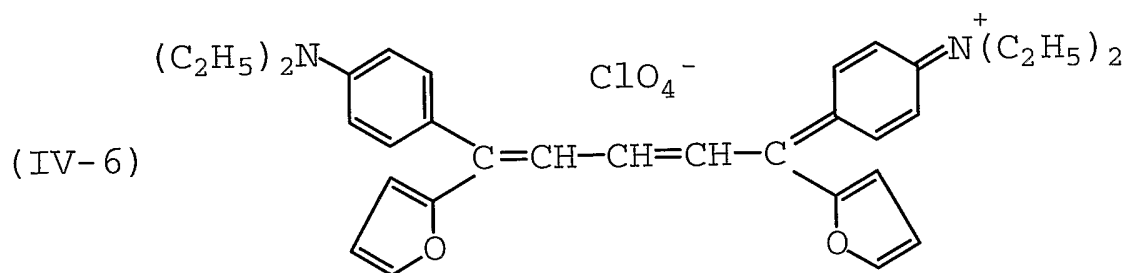
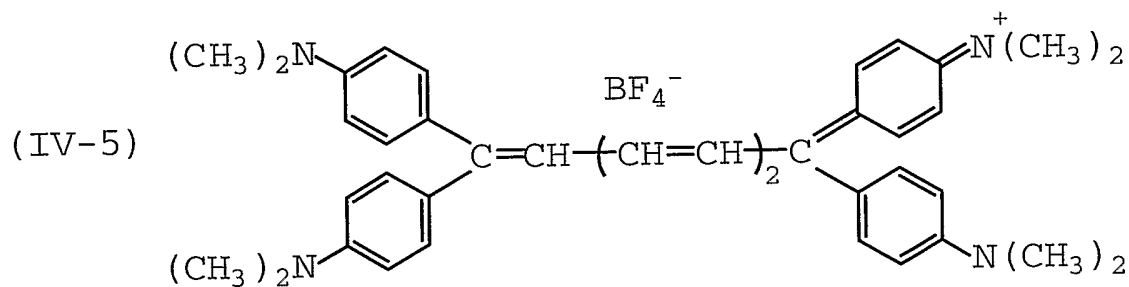
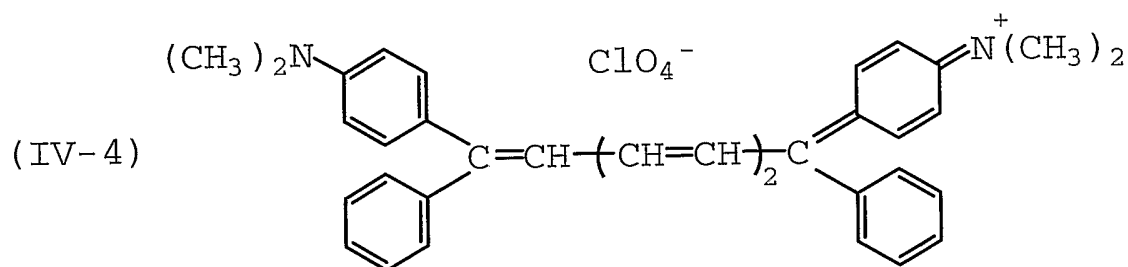
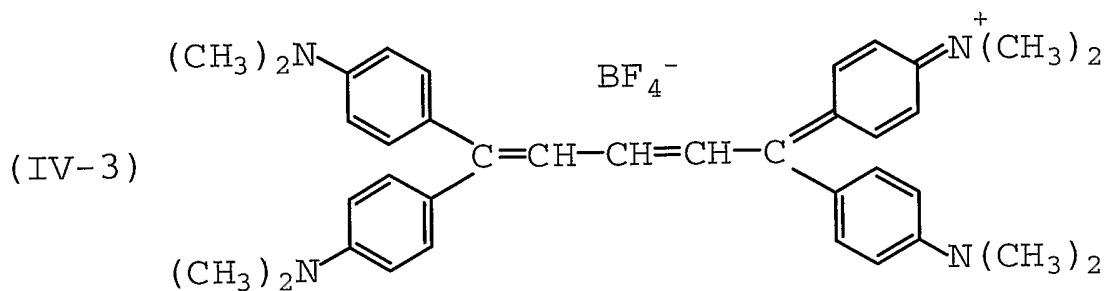
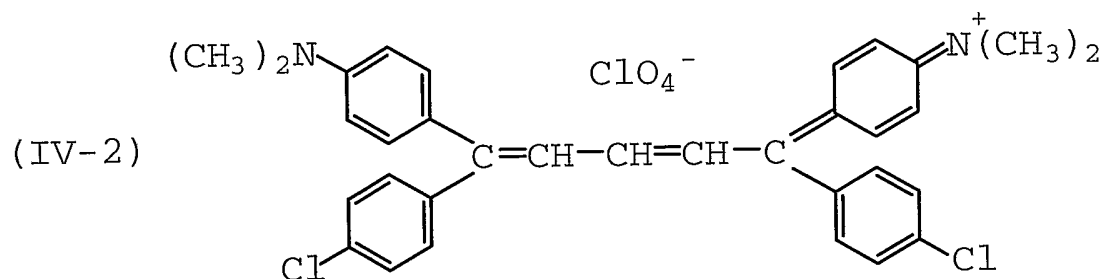
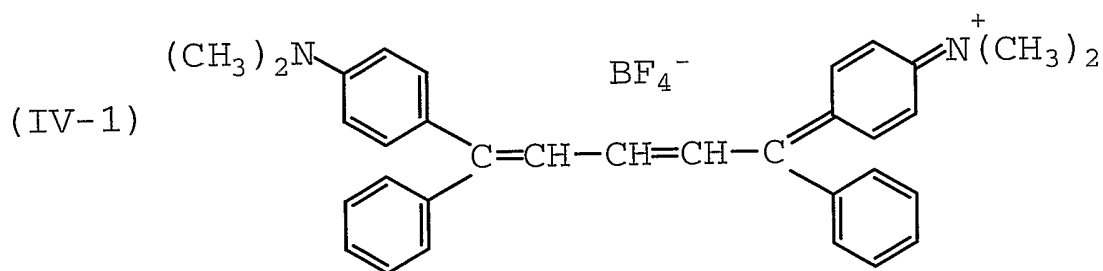
(III-19)

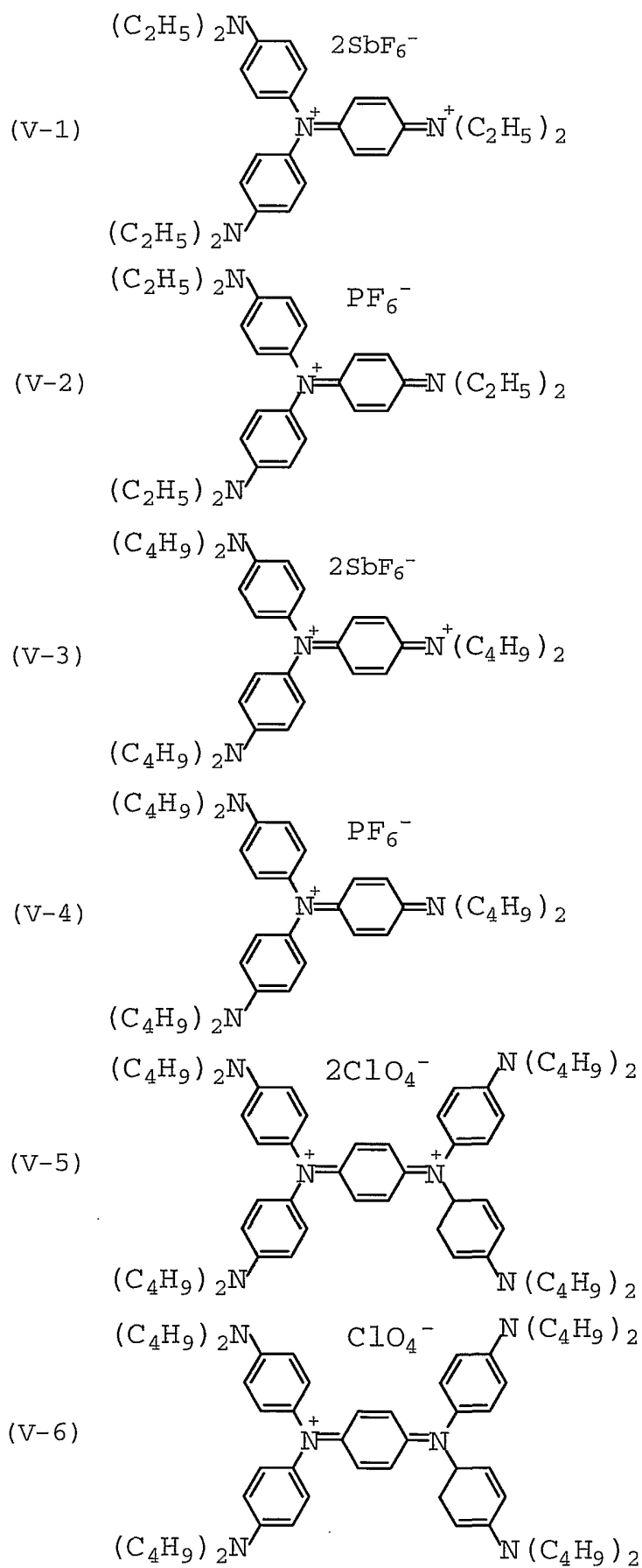


(III-20)









本発明において、上記ポジ型感光性組成物における上記（P-1）成分のアルカリ可溶性樹脂の含有割合は、50～99重量%であるのが好ましく、60～98重量%であるのが更に好ましく、70～97重量%であるのが特に好ましい。また、上記（P-2）成分の光熱変換物質の含有割合は、0.5～30重量%であるのが好ましく、1～20重量%であるのが更に好ましく、2～10重量%であるのが特に好ましい。

また、上記ポジ型感光性組成物には、露光部と非露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差を増大させる目的で、赤外領域の光で分解されない溶解抑止剤（P-3）成分が含有されていてもよく、その溶解抑止剤としては、例えば、特開平10-268512及び特開平11-288089の各公報に詳細に記載されているスルホン酸エステル類、燐酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類、芳香族ジスルホン類、カルボン酸無水物類、芳香族ケトン類、芳香族アルデヒド類、芳香族アミン類、芳香族エーテル類、トリアリールメタン骨格を有する化合物類等、特開平11-190903に詳細に記載されている、ラクトン骨格、N，N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有する酸発色性色素類、特開平11-143076に詳細に記載されている、ラクトン骨格、チオラクトン骨格、スルホラクトン骨格を有する塩基発色性色素類等を挙げることが出来る。

更に、溶解抑止剤として、例えば、ポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールアルキルアミン類、ポリエチレングリコールアルキルアミノエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビット脂肪酸エステル及びそのポ

リエチレンオキサイド付加物類、ペンタエリスリット脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

本発明において、上記ポジ型感光性組成物における上記（P-3）成分の溶解抑止剤の含有割合は、50重量%以下であるのが好ましく、0.01～30重量%であるのが更に好ましく、0.1～20重量%であるのが特に好ましい。

また、上記ポジ型感光性組成物には、アンダー現像性の付与等の現像性の改良を目的として、好ましくはpKaが2以上の有機酸またはその有機酸の無水物（P-4）成分が含有されていてもよく、その有機酸またはその無水物としては、例えば、特開昭60-88942、特開昭63-276048、特開平2-96754の各公報等に記載されたものが使用され、具体的には、グリセリン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、プロピルマロン酸、コハク酸、リンゴ酸、メソ酒石酸、グルタル酸、 β -メチルグルタル酸、 β , β -ジメチルグルタル酸、 β -エチルグルタル酸、 β , β -ジエチルグルタル酸、 β -プロピルグルタル酸、 β , β -メチルプロピルグルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和カルボン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の炭素環式飽和カルボン酸、1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジメチル安息香酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ安息香酸、p-トルイル酸、2-ヒドロキシ-p-トルイル酸、2-ヒドロキシ-m-トルイル酸、2-ヒドロキシ-o-トルイル酸、マンデル酸、没食子酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の炭素環式不飽和カルボン酸、および、メルドラム酸、アスコルビン酸、無水コハク酸、

無水グルタル酸、無水マレイン酸、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水フタル酸等の無水物が挙げられる。

本発明において、上記ポジ型感光性組成物における上記（P-4）成分の有機酸またはその無水物の含有割合は、30重量%以下であるのが好ましく、20重量%以下であるのが更に好ましく、10重量%以下であるのが特に好ましい。

また、上記ポジ型感光性組成物には、例えば、ビクトリアピュアブルー（42595）、クリスタルバイオレット（42555）、クリスタルバイオレットラクトン、オーラミンO（41000）、カチロンブリリアントフラビン（ベーシック13）、ローダミン6GCP（45160）、ローダミンB（45170）、サフラニンOK70：100（50240）、エリオグラウシンX（42080）、ファーストブラックHB（26150）、No. 120／リオノールイエロー（21090）、リオノールイエローGRO（21090）、シムラーファーストイエロー8GF（21105）、ベンジジンイエロー4T-564D（21095）、シムラーファーストレッド4015（12355）、リオノールレッドB4401（15850）、ファーストゲンブルーTGR-L（74160）、リオノールブルーSM（26150）等の顔料または染料等の着色剤（P-5）成分が含有されていてもよい。なお、ここで、上記の括弧内の数字はカラーインデックス（C. I.）を意味する。

本発明において、上記ポジ型感光性組成物における上記（P-5）成分の着色剤の含有割合は、50重量%以下であるのが好ましく、0.5～30重量%であるのが更に好ましく、2～20重量%であるのが特に好ましい。

また、上記ポジ型感光性組成物には、アルカリ可溶性樹脂が上記フェノール性水酸基含有フェノール樹脂であるとき、露光および現像後の後加熱により当該樹脂を架橋させてポジ画像に耐薬品性、耐刷性等を付与することを目的として、そのフェノール樹脂を架橋させる作用を有する架橋剤（P-6）成分が含有されていてもよく、その架橋剤としては、代表的には、官能基としてメチロール基、そ

れをアルコール縮合変性したアルコキシメチル基、その他、アセトキシメチル基等を少なくとも2個有するアミノ化合物が挙げられ、具体的には、メラミン誘導体、例えば、メトキシメチル化メラミン（三井サイテック社製、サイメル300シリーズ（1）等）、ベンゾグアナミン誘導体（メチル／エチル混合アルコキシ化ベンゾグアナミン樹脂（三井サイテック社製、サイメル1100シリーズ（2）等））、グリコールウリル誘導体（テトラメチロールグリコールウリル樹脂（三井サイテック社製、サイメル1100シリーズ（3）等））や、尿素樹脂誘導体、レゾール樹脂等が挙げられる。

本発明において、ポジ型感光性組成物における上記（P-6）成分の架橋剤の含有割合は、20重量%以下であるのが好ましく、10重量%以下であるのが更に好ましく、5重量%以下であるのが特に好ましい。

また、上記ポジ型感光性組成物には、感度の向上や現像性の改良等を目的として、ノニオン性、アニオン性、或いは両性等の界面活性剤（P-7）成分が含有されていてもよく、更に、例えば、塗布性改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤、現像性改良剤等の感光性組成物に通常使用される各種の添加剤が更に20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲で含有されていてもよい。

上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等のポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノス

テアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸ペンタエリスリット、トリステアリン酸ペンタエリスリット、モノオレイン酸ペンタエリスリット、トリオレイン酸ペンタエリスリット等のペンタエリスリット脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビット、テトラステアリン酸ソルビット、ヘキサステアリン酸ソルビット、テトラオレイン酸ソルビット等のソルビット脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリエチレングリコールアルキルアミン類、ポリエチレングリコールアルキルアミノエーテル類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類、ラノリンのポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることが出来る。

また、アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ラウリルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホン酸ナトリウム等のポリオキシエチ

レンアルキルエーテルスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩類、ラウリル燐酸ナトリウム、ステアリル燐酸ナトリウム等のアルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル燐酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテル燐酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル燐酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸塩類、スルホコハク酸類、不飽和脂肪酸硫酸化油類、タウリン塩類、ヒマシ油硫酸エステル塩類等を挙げることが出来る。

また、両性界面活性剤としては、例えば、N-ラウリル-N，N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウム、N-ステアリル-N，N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウム、N-ラウリル-N，N-ジヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルアンモニウム、N-ラウリル-N，N，N-トリス（カルボキシメチル）アンモニウム等のベタイン型化合物類、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウム等のイミダゾリウム塩類、イミダゾリン-N-ナトリウムエチルスルホネート、イミダゾリン-N-ナトリウムエチルスルフェート等のイミダゾリン類、アミノカルボン酸類、アミノ硫酸エステル類等を挙げることが出来る。

本発明において、ポジ型感光性組成物における上記界面活性剤の含有割合は、

0.001～5重量%であるのが好ましく、0.002～3重量%であるのが更に好ましく、0.005～1重量%であるのが特に好ましい。

また、ポジ型感光性組成物には、上記の成分以外に、例えば、塗布性改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤、現像性改良剤等の感光性組成物に通常使用される各種の添加剤が更に20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲で含有されていてもよい。

なお、上記ポジ型感光性組成物は、オニウム塩、ジアゾニウム塩、キノンジアジド基含有化合物等の、紫外線領域の光に感受性を有する化合物を含まず、紫外線領域の光に対して実質的に感受性を有さないものである。ここで、紫外線領域の光に対して実質的に感受性を有さないとは、360～450nmの波長の光による照射の前後で、アルカリ現像液に対する溶解性に実質的有意差を生じず、実用的な意味での画像形成能を有さないことを意味する。

次に、感光性層を構成するネガ型感光性組成物について説明する。本発明における感光性組成物の中で、ネガ型感光性組成物としては、下記の(N-1)成分、(N-2)成分、(N-3)成分及び(N-4)成分を含有する光重合性の組成物が好ましい。

(N-1) 高分子結合剤

(N-2) エチレン性不飽和化合物

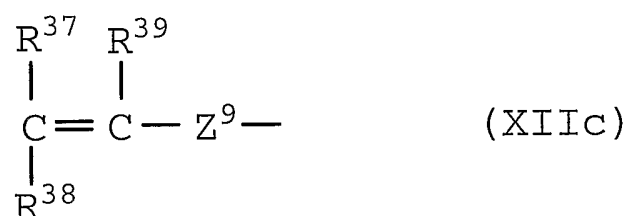
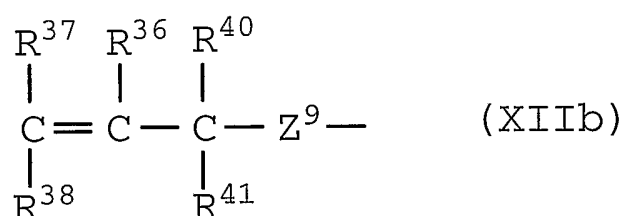
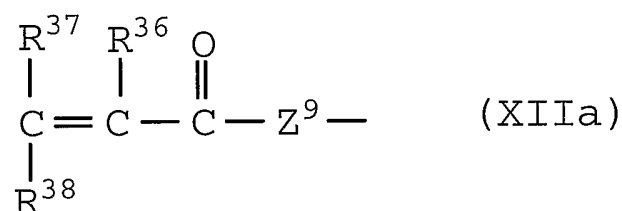
(N-3) 増感剤

(N-4) 光重合開始剤

本発明における光重合性組成物を構成する(N-1)成分の高分子結合材は、(N-2)成分のエチレン性不飽和化合物、(N-3)成分の増感剤および(N-4)成分の光重合開始剤等のバインダーとしての機能を有するものであり、その高分子結合材としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、マレイミド等の単独または共重合体、並

びに、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、アセチルセルロース等が挙げられるが、中でも、アルカリ現像性の面から、カルボキシル基含有重合体が好適であり、具体的には、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1～10)エステル、または、更にスチレンを共重合成分として含有する共重合体が好ましく、このカルボキシル基含有重合体の酸価は10～250、重量平均分子量は0.5～100万であるのが好ましい。

更に、高分子結合材として、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するものが好適であり、そのエチレン性不飽和結合として、特に、下記の一般式(XIIa)、(XIIb)又は(XIIc)で表されるものが好ましい。



式(XIIa)、(XIIb)及び(XIIc)中、 R^{36} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 及び R^{41} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有していてもよいアルキル

基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルキルアミノ基、置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、または、置換基を有していてもよいアリールスルホニル基を示し、 Z^9 は酸素原子、硫黄原子、イミノ基、または、アルキルイミノ基を示す。

ここで、 $R^{37} \sim R^{41}$ におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アリールスルホニル基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、フェニル基、および、ハロゲン原子等が挙げられる。

上記の式 (X I I a) で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、カルボキシル基含有重合体に、アリルグリシジルエーテル、グリシジル (メタ) アクリレート、 α -エチルグリシジル (メタ) アクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルイソクロトネート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルモノグリシジルエステル等の脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物、または、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、2, 3-エポキシシクロペンチルメチル (メタ) アクリレート、7, 8-エポキシ [トリシクロ [5. 2. 1. 0] デシ-2-イル] (メタ) アクリレート、7, 8-エポキシ [トリシクロ [5. 2. 1. 0] デシ-2-イル] オキシメチル (メタ) アクリレート等の脂環式エポキシ基含有不飽和化合物等を、80~120℃程度の温度、1~50時間程度の時間で、カルボキシル基含有重合体の有するカルボキシル基の5~90モル%、好ましくは30~70モル%程度を反応させることにより得られる。

また、上記の式 (X I I b) で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する

高分子結合材は、アリル（メタ）アクリレート、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シンナミル（メタ）アクリレート、クロトン（メタ）アクリレート、メタリル（メタ）アクリレート、N，N-ジアリル（メタ）アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、また、上記の式（XII c）で表されるエチレン性不飽和結合を側鎖に有する高分子結合材は、ビニル（メタ）アクリレート、1-クロロビニル（メタ）アクリレート、2-フェニルビニル（メタ）アクリレート、1-プロペニル（メタ）アクリレート、ビニルクロトネート、ビニル（メタ）アクリルアミド等の2種以上の不飽和基を有する化合物と、それぞれ、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸または更に不飽和カルボン酸エステルとを、前者の不飽和基を有する化合物の全体に占める割合を10～90モル%、好ましくは30～80モル%程度となる様に共重合させることにより得られる。

上述した高分子結合剤の中でも、アルカリ可溶性樹脂が好ましく、更には、カルボキシル基含有ビニル系樹脂が好ましく、特に、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するものが好ましい。

本発明において、上記ネガ型感光性組成物を構成する（N-2）成分のエチレン性不飽和化合物は、組成物が活性光線の照射を受けたときに、後述する（N-4）成分の光重合開始剤を含む光重合開始系の作用により付加重合し、場合により架橋、硬化する様なラジカル重合性のエチレン性不飽和結合を分子内に少なくとも1個有する化合物である。

ここで、エチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和結合を分子内に1個有する化合物、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸およびそのアルキルエステル、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、スチレン等、であってもよいが、重合性、架橋性およびそれに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる等の点から、エチレン性不飽和結合

を分子内に2個以上有する化合物であるのが好ましく、また、その不飽和結合が（メタ）アクリロイルオキシ基に由来するアクリレート化合物が特に好ましい。

エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物としては、代表的には、不飽和カルボン酸とポリヒドロキシ化合物とのエステル類、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物とポリイソシアネート化合物とのウレタン（メタ）アクリレート類、および、（メタ）アクリル酸またはヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物とポリエポキシ化合物とのエポキシ（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

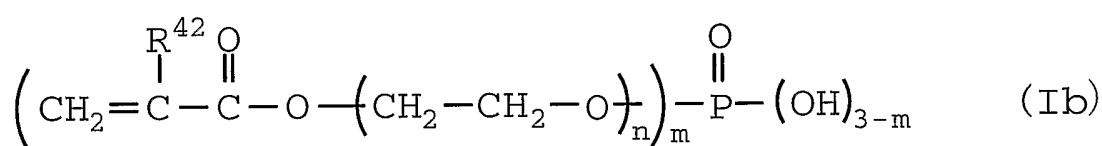
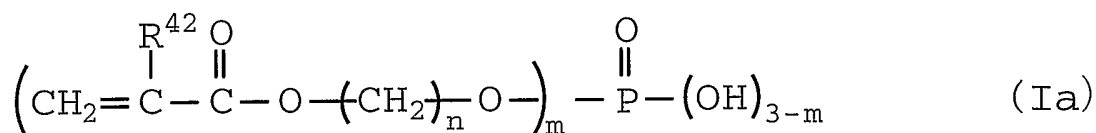
そのエステル類としては、具体的には、例えば、上記の如き不飽和カルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ノナメチレングリコール、トリメチロールエタン、テトラメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール及びそれらのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメ

チロールプロパンエチレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールプロピレンオキサイド付加トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ（メタ）アクリレート、ソルビトールテトラ（メタ）アクリレート、ソルビトールペンタ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート等および同様のクロトネート、イソクロトネート、マレエート、イタコネート、シトラコネート等が挙げられる。

更に、そのエステル類として、上記の如き不飽和カルボン酸と、ヒドロキノン、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノールF、ビスフェノールA等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、ヒドロキノンジ（メタ）アクリレート、レゾルシンジ（メタ）アクリレート、ピロガロールトリ（メタ）アクリレート等、また、上記の如き不飽和カルボン酸と、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の複素環式ポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート等、又、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸とポリヒドロキシ化合物との反応物、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸とフタル酸とエチレングリコールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とマレイン酸とジエチレングリコールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とテレフタル酸とペンタエリスリトールとの縮合物、（メタ）アクリル酸とアジピン酸とブタンジオールとグリセリンとの縮合物等が挙げられる。

またその（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類としては、（メタ）

アクリロイルオキシ基を含有するホスフェート化合物であれば特に限定されないが、中でも、下記の一般式 (I a) 又は (I b) で表されるものが好ましい。



式 (I a) 及び (I b) 中、 R^{42} は水素原子またはメチル基を示し、 n は 1 ～ 25 の整数、 m は 1、2 又は 3 である。

ここで、 n は 1 ～ 10、特に 1 ～ 4 であるのが好ましく、これらの具体例としては、例えば、(メタ) アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビス [(メタ) アクリロイルオキシエチル] ホスフェート、(メタ) アクリロイルオキシエチレングリコールホスフェート等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で使用されても混合物として使用されてもよい。

また、そのウレタン (メタ) アクリレート類としては、具体的には、例えば、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールエタントリ (メタ) アクリレート等のヒドロキシ (メタ) アクリレート化合物と、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、リジンメチルエステルトリイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチ

ルオクタン等の脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニルメタン）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等の芳香族ポリイソシアネート、イソシアヌレート等の複素環式ポリイソシアネート、等のポリイソシアネート化合物との反応物等が挙げられる。

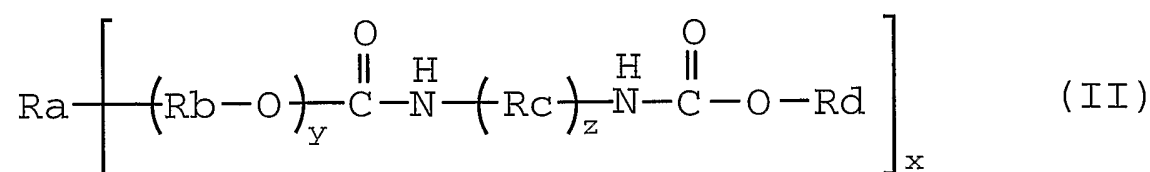
中でも、ウレタン（メタ）アクリレート類としては、1分子中に4個以上のウレタン結合〔-NH-CO-O-〕及び4個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物が好ましく、当該化合物は、例えば、ペンタエリスリトール、ポリグリセリン等の1分子中に4個以上の水酸基を有する化合物に、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物（i-1）、あるいは、エチレングリコール等の1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物に、旭化成工業社製「デュラネート24A-100」、同「デュラネート22A-75PX」、同「デュラネート21S-75E」、同「デュラネート18H-70B」等ビウレットタイプ、同「デュラネートP-301-75E」、同「デュラネートE-402-90T」、同「デュラネートE-405-80T」等のアダクトタイプ等の1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られた化合物（i-2）、あるいは、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等を重合若しくは共重合させて得られた化合物（i-3）等の、1分子中に4個以上、好ましくは6個以

上のイソシアネート基を有する化合物等、具体的には、例えば、旭化成工業社製「デュラネートME 20-100」(i)と、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の、1分子中に1個以上の水酸基および2個以上、好ましくは3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物(ii)とを、反応させることにより得ることが出来る。

ここで、上記の化合物(i)の分子量は、500~200,000であるのが好ましく、1,000~150,000であるのが特に好ましい。また、上記の様なウレタン(メタ)アクリレート類の分子量は、600~150,000であるのが好ましい。また、ウレタン結合を6個以上有するのが好ましく、8個以上有するのが特に好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基を6個以上有するのが好ましく、8個以上有するのが特に好ましい。

なお、この様なウレタン(メタ)アクリレート類は、例えば、上記化合物(i)と上記化合物(ii)とを、トルエンや酢酸エチル等の有機溶媒中で、前者のイソシアネート基と後者の水酸基とのモル比を1/10~10/1の割合として、必要に応じてジラウリン酸n-ブチル錫などの触媒を使用して、10~150℃で5分~3時間程度反応させる方法により製造することが出来る。

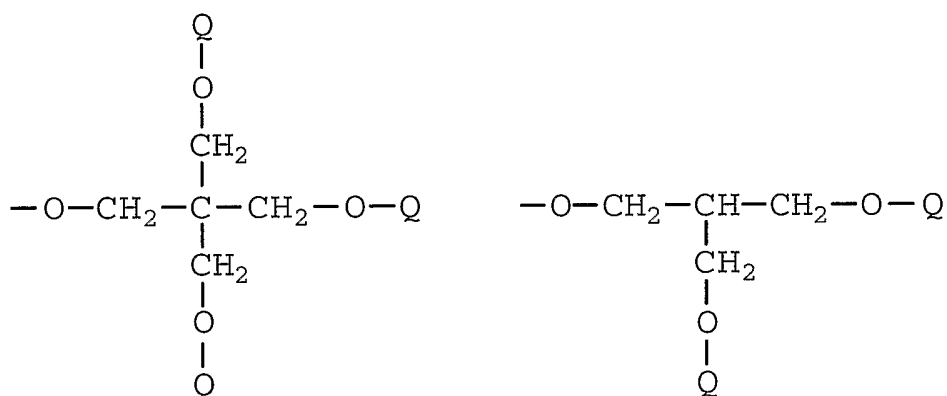
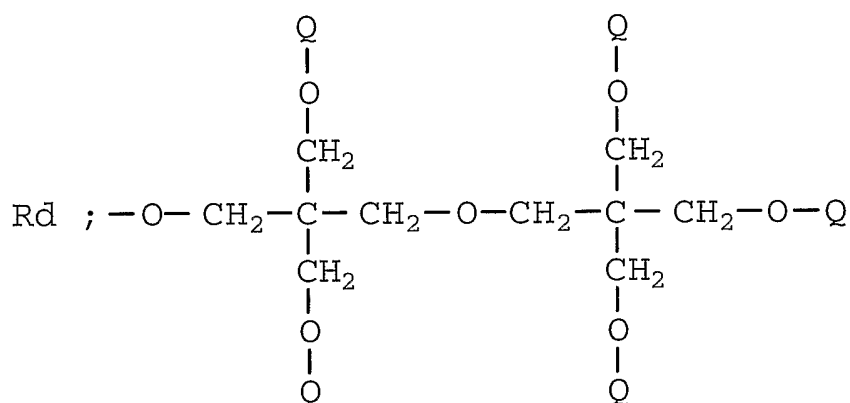
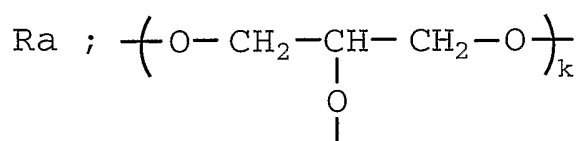
本発明において、上記ウレタン(メタ)アクリレート類の中でも、下記の一般式(II)で表されるものが特に好ましい。



式 (I I) 中、R a はアルキレンオキシ基またはアリーレンオキシ基の繰り返し構造を有し且つ R b と結合し得るオキシ基を 4 ～ 20 個有する基を示し、R b 及び R c は各々独立して炭素数が 1 ～ 10 のアルキレン基を示し、R d は (メタ) アクリロイルオキシ基を 1 ～ 10 個有する有機残基を示し、R a、R b、R c 及び R d は置換基を有していてもよく、x は 4 ～ 20 の整数、y は 0 ～ 15 の整数、z は 1 ～ 15 の整数である。

ここで、式 (I I) 中の R a のアルキレンオキシ基の繰り返し構造としては、例えば、プロピレントリオール、グリセリン、ペンタエリスリトール等に由来するものが挙げられ、また、アリーレンオキシ基の繰り返し構造としては、例えば、ピロガロール、1, 3, 5-ベンゼントリオール等に由来するものが挙げられる。また、R b 及び R c のアルキレン基の炭素数は、各々独立して 1 ～ 5 であるのが好ましく、また、R d における (メタ) アクリロイルオキシ基は 1 ～ 7 個であるのが好ましい。また、x は 4 ～ 15、y は 1 ～ 10、z は 1 ～ 10 であるのが、それぞれ好ましい。

更に、R a としては下記の式 (なお、式中、k は 2 ～ 10 の整数である。) であるのが、また、R b 及び R c としては各々独立して、ジメチレン基、モノメチルジメチレン基、または、トリメチレン基であるのが、また、R d としては下記の式であるのが、それぞれ特に好ましい。



(但し、Qは $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$)

また、そのエポキシ（メタ）アクリレート類としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸または上記の如きヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物と、（ポリ）エチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）テトラメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ペンタメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ヘキサメチレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）トリメチロールプロパンポリ

グリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル、（ポリ）ソルビトールポリグリシジルエーテル等の脂肪族ポリエポキシ化合物、フェノールノボラックポリエポキシ化合物、ブロム化フェノールノボラックポリエポキシ化合物、（*o*-, *m*-, *p*-）クレゾールノボラックポリエポキシ化合物、ビスフェノール A ポリエポキシ化合物、ビスフェノール F ポリエポキシ化合物等の芳香族ポリエポキシ化合物、ソルビタンポリグリシジルエーテル、トリグリシジレイソシアヌレート、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の複素環式ポリエポキシ化合物、等のポリエポキシ化合物との反応物等が挙げられる。

また、その他のエチレン性不飽和化合物として、上記以外に、例えば、エチレンビス（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類、フタル酸ジアリル等のアリルエステル類、ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物類等が挙げられる。以上のエチレン性不飽和化合物は、それぞれ単独で使用されても2種以上が併用されてもよい。

以上の（N-2）成分のエチレン性不飽和化合物として、本発明においては、エステル（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類またはウレタン（メタ）アクリレート類が好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類またはウレタン（メタ）アクリレート類が特に好ましい。（N-2）成分のエチレン性不飽和化合物全体に対して、（メタ）アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類としてはその占める割合が1～60重量%であるのが好ましく、2～40重量%であるのが特に好ましく、又、ウレタン（メタ）アクリレート類としてはその占める割合が0.5～50重量%であるのが好ましく、2～40重量%であるのが特に好ましい。

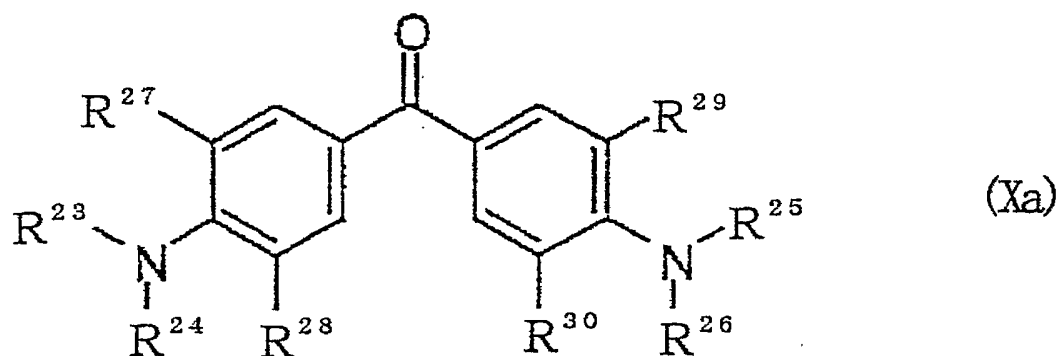
また、上記ネガ型感光性組成物を構成する（N-3）成分の増感剤は、350～1300 nmの波長域、特に波長350～420 nmの青紫外領域および波長600～1300 nmの近赤外領域の光を効率よく吸収すると共に、その光励起

エネルギーを後述する (N-4) 成分の光重合開始剤に伝え、当該光重合開始剤を分解し、(N-2) 成分の上記エチレン性不飽和化合物の重合を誘起する活性ラジカルを発生させる増感機能を有する光吸収色素が好ましい。

上記の光吸収色素の中で、波長 600 ~ 1300 nm の近赤外領域の光吸収色素としては、上記ポジ型感光性組成物を構成する (P-2) 成分の光熱変換物質において挙げたと同様の光吸収色素が挙げられ、それらの中でも、本発明においては、上記の一般式 (I a ~ c) で表されるキノリン系、上記の一般式 (I I) で表されるインドール系またはベンゾチアゾール系、上記の一般式 (I I I a ~ c) で表されるピリリウム系またはチオピリリウム系等のシアニン系色素、上記の一般式 (I V) で表されるポリメチン系色素または上記の一般式 (I X) で表されるフタロシアニン系色素が好ましく、上記の一般式 (I I) で表されるインドール系またはベンゾチアゾール系のシアニン色素が特に好ましい。

また、波長 350 ~ 420 nm の青紫外領域の光吸収色素としては、ジアルキルアミノベンゼン系化合物が好ましく、その中でも、ジアルキルアミノベンゾフェノン系化合物、および、ベンゼン環上のアミノ基に対して p-位の炭素原子に複素環基を置換基として有するジアルキルアミノベンゼン系化合物が好ましい。

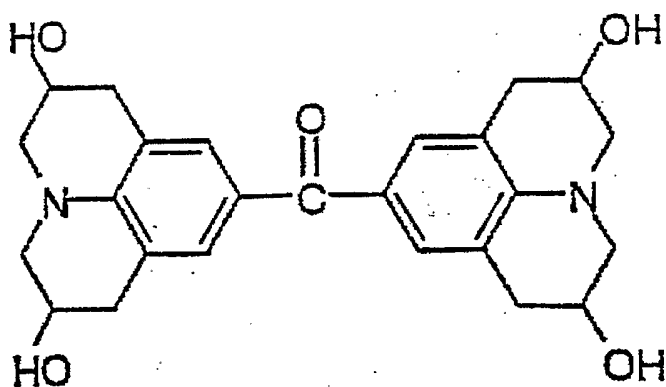
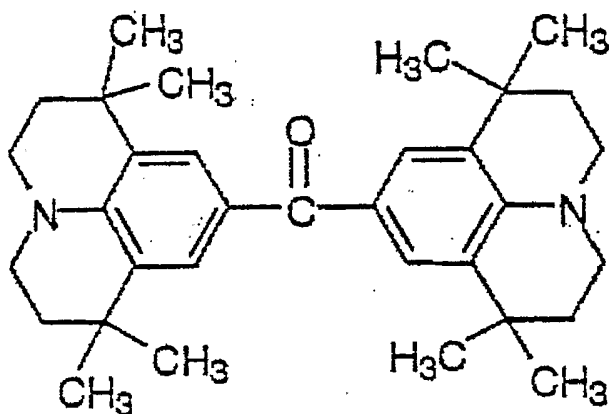
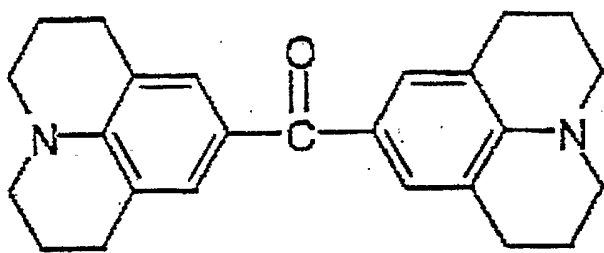
上記のジアルキルアミノベンゾフェノン系化合物としては、下記の一般式 (X a) で表されるものが好ましい。



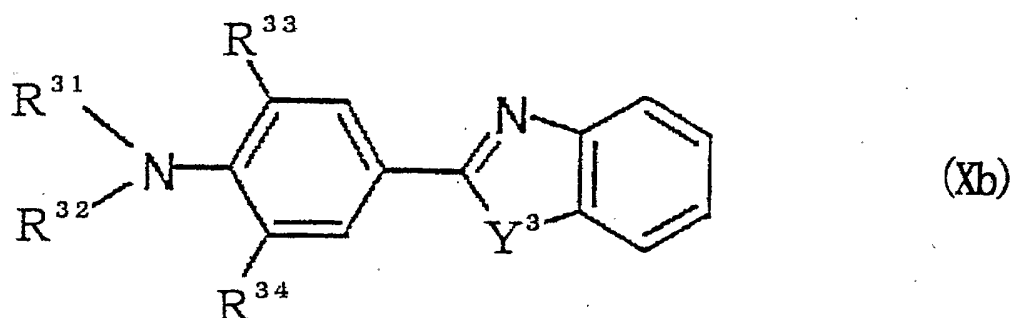
式 (IX a) 中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は各々独立して、アルキル基を示し、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 及び R^{30} は各々独立して、アルキル基または水素原子を示し、 R^{23} と R^{24} 、 R^{25} と R^{26} 、 R^{23} と R^{27} 、 R^{24} と R^{28} 、 R^{25} と R^{29} 及び R^{26} と R^{30} とは各々独立して、含窒素複素環を形成していてもよい。

ここで、式 (X a) 中の R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} のアルキル基の炭素数、並びに、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 及び R^{30} がアルキル基であるときの炭素数は 1 ～ 6 であるのが好ましく、又、含窒素複素環を形成する場合、5 又は 6 員環であるのが好ましく、6 員環が特に好ましい。

上記の一般式 (X a) で表される化合物の具体例としては、例えば、4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、および、下記構造の化合物が挙げられる。



また、ベンゼン環上のアミノ基に対してp-位の炭素原子に複素環基を置換基として有するジアルキルアミノベンゼン系化合物における複素環基としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含む5又は6員環のものが好ましく、縮合ベンゼン環を有する5員環が特に好ましく、そのジアルキルアミノベンゼン系化合物としては下記の一般式(Xb)で表されるものが特に好ましい。

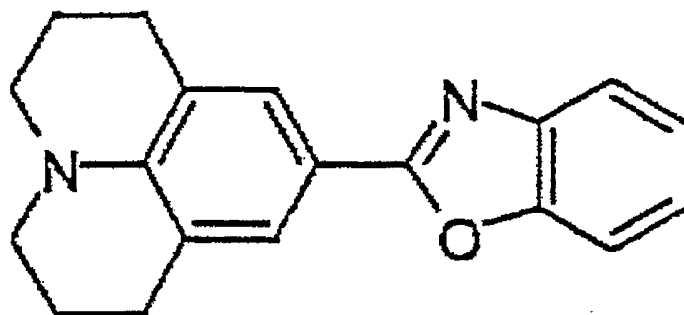


式 (X b) 中、 R^{31} 及び R^{32} は各々独立して、アルキル基を示し、 R^{33} 及び R^{34} は各々独立して、アルキル基または水素原子を示し、 R^{31} と R^{32} 、 R^{31} と R^{33} 及び R^{32} と R^{34} とは各々独立して、含窒素複素環を形成していてもよい。 Y^3 は、酸素原子、硫黄原子、ジアルキルメチレン基、イミノ基またはアルキルイミノ基を示し、当該 Y^3 を含む複素環に縮合するベンゼン環は置換基を有していてもよい。

ここで、式 (X b) 中の R^{31} 及び R^{32} のアルキル基の炭素数、ならびに、 R^{33} 及び R^{34} がアルキル基であるときの炭素数は 1 ～ 6 であるのが好ましく、又、含窒素複素環を形成する場合、5 又は 6 員環であるのが好ましく、6 員環が特に好ましい。また、 Y がジアルキルメチレン基であるときのアルキル基の炭素数は 1 ～ 6 であるのが好ましく、アルキルイミノ基であるときのアルキル基の炭素数は 1 ～ 6 であるのが好ましい。

上記の一般式 (X b) で表される化合物の具体例としては、例えば、2- (p-ジメチルアミノフェニル) ベンゾオキサゾール、2- (p-ジエチルアミノフェニル) ベンゾオキサゾール、2- (p-ジメチルアミノフェニル) ベンゾ [4, 5] ベンゾオキサゾール、2- (p-ジメチルアミノフェニル) ベンゾ [6, 7] ベンゾオキサゾール、2- (p-ジメチルアミノフェニル) ベンゾチアゾール、2- (p-ジエチルアミノフェニル) ベンゾチアゾール、2- (p-ジメチルアミノフェニル) ベンゾイミダゾール、2- (p-ジエチルアミノフェニル) ベンゾイミダゾール、2- (p-ジメチルアミノフェニル) -3, 3-ジメチル-3

H-インドール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)-3,3-ジメチル-3-H-インドール、および、下記構造の化合物が挙げられる。



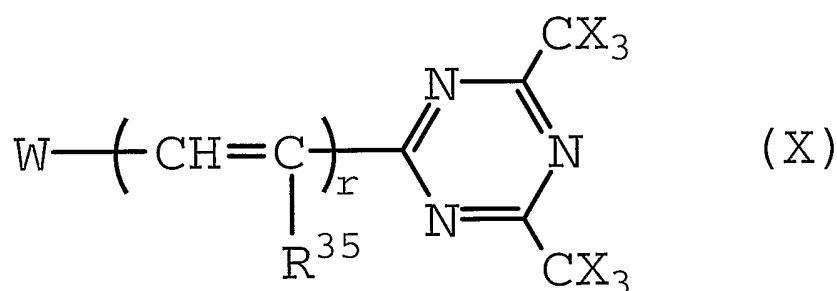
また、上記の一般式 (X b) で表される化合物以外の、ベンゼン環上のアミノ基に対して p-位の炭素原子に複素環基を置換基として有するジアルキルアミノベンゼン系化合物としては、例えば、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-チアジアゾール等が挙げられる。

更に、増感剤としては、例えば、米国特許第 3 4 7 9 1 8 5 号に開示されるロイコクリスタルバイオレットやロイコマラカイトグリーン等のトリフェニルメタン系ロイコ色素類、エリスロシンやエオシン Y 等の光還元性染料類、米国特許第 3 5 4 9 3 6 7 号、同第 3 6 5 2 2 7 5 号の各明細書に開示されるミヒラーズケトンやアミノスチリルケトン等のアミノフェニルケトン類、米国特許第 3 8 4 4 7 9 0 号に開示される β -ジケトン類、米国特許第 4 1 6 2 1 6 2 号に開示されるインダノン類、特開平 6-3 0 1 2 0 8、特開平 8-1 2 9 2 5 8、特開平 8-1 2 9 2 5 9、特開平 8-1 4 6 6 0 5、特開平 8-2 1 1 6 0 5 の各公報に

開示されるクマリン系色素類、特開昭52-112681に開示されるケトクマリン系色素類、特開昭59-56403に開示されるアミノスチレン誘導体類やアミノフェニルブタジエン誘導体類、米国特許第4594310号に開示されるアミノフェニル複素環類、米国特許第4966830号に開示されるジュロリジン複素環類、特開平5-241338、特開平7-5685、特開平10-144242の各公報に開示されるピロメテン系色素類等の化合物が挙げられる。

また、上記ネガ型感光性組成物を構成する（N-4）成分の光重合開始剤は、組成物が（N-3）成分の上記増感剤等との共存下で光照射されたときに、活性ラジカルを発生するラジカル発生剤であって、代表的には、ハロメチル化s-トリアジン誘導体類、ハロメチル化1,3,4-オキサジアゾール誘導体類、ヘキサアリールビイミダゾール誘導体類、チタノセン誘導体類、有機硼素酸塩類、ジアリールヨードニウム塩類、カルボニル化合物類および有機過酸化物類等が挙げられ、本発明においては、ハロメチル化s-トリアジン誘導体類、ヘキサアリールビイミダゾール誘導体類または有機硼素酸塩類が好ましい。

ここで、そのハロメチル化s-トリアジン誘導体類としては、少なくとも1つのモノ、ジ又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合した誘導体が好ましく、下記の一般式（X）で表されるものが特に好ましい。



式（X）中、 R^{35} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基を示し、Wは置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を示し、Xはハロゲン原子を示し、rは0～2の整数である。

これらのハロメチル化 s-トリアジン誘導体としては、具体的には、例えば、2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4-ブタジエニル]-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-メトキシナフチル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-エトキシナフチル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-エトキシカルボニルナフチル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-フェニルチオ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス (トリブロモメチル) -s-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス (トリブロモメチル) -s-トリアジン等が挙げられ、中でも、2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(3, 4-エポキシフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2, 4

ーブタジエニル〕ー4, 6ービス (トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ー (pーメトキシスチリル)ー4, 6ービス (トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ー (pーiープロピルオキシスチリル)ー4, 6ービス (トリクロロメチル)ーsートリアジン等が好ましい。

また、上記のハロメチル化1, 3, 4ーオキサジアゾール誘導体類としては、具体的には、例えば、2ー (pーメトキシフェニル)ー5ートリクロロメチルー1, 3, 4ーオキサジアゾール、2ー (pーメトキシスチリル)ー5ートリクロロメチルー1, 3, 4ーオキサジアゾール、2ー (oーベンゾフリル)ー5ートリクロロメチルー1, 3, 4ーオキサジアゾール、2ー〔 β ー (oーベンゾフリル) ビニル〕ー5ートリクロロメチルー1, 3, 4ーオキサジアゾール等が挙げられる。

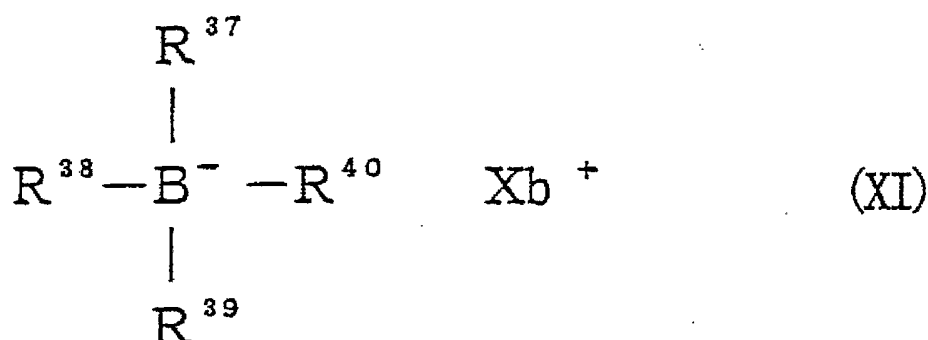
上記のヘキサアリアルビイミダゾール誘導体類としては、具体的には、例えば、2, 2'ービス (oーメトキシフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラフェニルビイミダゾール、2, 2'ービス (pーメトキシフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラフェニルビイミダゾール、2, 2'ービス (oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラフェニルビイミダゾール、2, 2'ービス (oーフルオロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラフェニルビイミダゾール、2, 2'ービス (oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ (pーメチルフェニル) ビイミダゾール、2, 2'ービス (oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ (pーメトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'ービス (oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ (m, mージメトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'ービス (oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ (pーエトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2'ービス (oーブromoフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ (pークロローpーメトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'ービス (oークロロフェニル)ー4, 4', 5, 5'ーテトラ (pークロロフェニル) ビイミダゾール、

2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (o, p-ジクロロフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (p-フルオロフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (o, p-ジブロモフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o, p-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (o, p-ジクロロフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (o, p-ジクロロフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (p-ヨードフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-ブロモフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (o-クロロ-p-メトキシフェニル) ビイミダゾール、2, 2'-ビス (o-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ (p-クロロナフチル) ビイミダゾール等が挙げられ、中でも、ヘキサフェニルビイミダゾール誘導体が好ましく、そのイミダゾール環上の2, 2'-位に結合したベンゼン環のo-位がハロゲン原子で置換されたものが好ましく、そのイミダゾール環上の4, 4', 5, 5'-位のベンゼン環が無置換、または、ハロゲン原子あるいはアルコキシカルボニル基で置換されたものが特に好ましい。

また、上記のチタノセン誘導体類としては、具体的には、例えば、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、ジシクロペンタジエニルチタニウムビスフェニル、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス (2, 4-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス (2, 6-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス (2, 4, 6-トリフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジ (メチルシクロペンタジエニル) チタニウムビス (2, 4-ジフルオロフェニル)、ジ (メチルシクロペンタジエニル) チタニウムビス

(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス〔2, 6-ジフルオロ-3-(1-ピロリル)フェニル〕等が挙げら、中でも、ジシクロペンタジエニル構造とビフェニル構造を有する誘導体類が好ましく、ビフェニル環のo-位がハロゲン原子で置換されたものが特に好ましい。

更に、上記の有機硼素酸塩類としては、特に、下記の一般式(XI)で表されるものが好ましい。



式(XI)中、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 及び R^{40} は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を示し、これらは互いに連結して環状構造を形成、これらのうち少なくとも一つは置換基を有していてもよいアルキル基である。 Xb^{+} は対カチオンである。

ここで、式(XI)中の R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 及び R^{40} がアルキル基であるときの炭素数は通常1~15、好ましくは1~5、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2~15、好ましくは2~5、アリール基であるときの炭素数は通常6~20、好ましくは6~15、複素環基であるときの炭素数は通常4

～20、好ましくは4～15であり、それらにおける置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、トリメチルシリル基等が挙げられる。

これらの式(XI)で表される有機硼素酸塩の有機硼素アニオンとしては、具体的には、例えば、*n*-ブチル-メチル-ジフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリフェニル硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-メトキシフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*m*-フルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(3-フルオロ-4-メチルフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,6-ジフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(*p*-クロロフェニル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(トリフルオロメチル)硼素アニオン、*n*-ブチル-トリス(2,6-ジフルオロ-3-ピロリルフェニル)-硼素アニオン等が挙げられる。

また、対カチオン X^+ としては、例えば、アルカリ金属カチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン等のオニウム化合物、および、ピリリウムカチオン、チアピリリウムカチオン、インドリウムカチオン等を挙げることが出来るが、テトラアルキルアンモニウム等の有機アンモニウムカチオンが好ましい。また、本発明において、(N-4)成分の光重合開始剤としての有機硼素酸塩類を感光性組成物中に存在させる方法として、上記有機硼素酸塩類の有機硼素アニオンと適宜選択した対カチオンとの塩を配合する通常の方法の他、上記有機硼素酸塩類の有機硼素アニオンと(N-3)成分の上記増感剤の色素カチオンとで形成された塩を配合する方法も採ることが出来る。

本発明において、上記ネガ型感光性組成物における上記（N－1）成分のアルカリ可溶性樹脂、上記（N－2）成分のエチレン性不飽和化合物、上記（N－3）成分の増感剤および上記（N－4）成分の光重合開始剤の各含有割合は、（N－2）成分のエチレン性不飽和化合物 100 重量部に対して、（N－1）成分のアルカリ可溶性樹脂は、10～400 重量部であるのが好ましく、20～200 重量部であるのが更に好ましい。また、（N－3）成分の増感剤は、0.01～20 重量部であるのが好ましく、0.05～10 重量部であるのが更に好ましい。また、（N－4）成分の光重合開始剤は、0.1～80 重量部であるのが好ましく、0.5～60 重量部であるのが更に好ましい。

また、上記ネガ型感光性組成物には、光重合開始能力の向上を目的として、水素供与性化合物（N－5）成分が含有されていてもよく、その水素供与性化合物としては、例えば、2－メルカプトベンゾチアゾール、2－メルカプトベンゾイミダゾール、2－メルカプトベンゾオキサゾール、3－メルカプト－1, 2, 4－トリアゾール、2－メルカプト－4（3H）－キナゾリン、 β －メルカプトナフタレン、エチレングリコールジチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等のメルカプト基含有化合物類、ヘキサンジチオール、トリメチロールプロパントリスチオグリコネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート等の多官能チオール化合物類、N，N－ジアルキルアミノ安息香酸エステル、N－フェニルグリシン又はそのアンモニウムやナトリウム塩等の塩、同上のエステル等の誘導体、フェニルアラニン又はそのアンモニウムやナトリウム塩等の塩、同上のエステル等の誘導体等の芳香族環を有するアミノ酸またはその誘導体類等が挙げられる。中でも、本発明においては、メルカプト基含有化合物類、および、N－フェニルグリシン又はそのアンモニウムやナトリウム塩などの塩、同上のエステル等の誘導体が好ましい。

本発明において、上記ネガ型感光性組成物における上記（N－5）成分の水素

供与性化合物の含有割合は、上記（N－2）成分のエチレン性不飽和化合物 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ～ 5 0 重量部であるのが好ましく、0. 5 ～ 3 0 重量部であるのが更に好ましい。

また、上記ネガ型感光性組成物には、感光性組成物に保存安定性を付与することを目的として、アミン化合物（N－6）成分が含有されていてもよく、そのアミン化合物としては、脂肪族、脂環式または芳香族アミンのいずれでもよく、又、モノアミンに限定されず、ジアミン、トリアミン等のポリアミンであってもよく、又、第1アミン、第2アミン、第3アミンのいずれであってもよいが、 pK_b が7以下であるものが好ましい。

上記アミン化合物としては、具体的には、例えば、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、アミルアミン、ジアミルアミン、トリアミルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、トリエタノールアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルアミン等の、水酸基またはフェニル基で置換されていてもよい脂肪族アミンが挙げられる。中でも、本発明においては、トリベンジルアミンが好ましい。

本発明において、上記ネガ型感光性組成物における上記（N－6）成分のアミン化合物の含有割合は、上記（N－2）成分のエチレン性不飽和化合物 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ～ 2 0 重量部であるのが好ましく、0. 5 ～ 1 0 重量部であるのが更に好ましい。

また、上記ネガ型感光性組成物には、更に、各種添加剤、例えば、ヒドロキノン、*p*－メトキシフェノール、2，6－ジ－*t*－ブチル－*p*－クレゾール等の熱重合防止剤が、上記（N－2）成分のエチレン性不飽和化合物 1 0 0 重量部に対して 2 重量部以下、有機または無機の染顔料からなる着色剤が同じく 2 0 重量部以下、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリクレジルホスフェート等の可塑剤が同じく 4 0 重量部以下、三級アミンやチオール等の感度特性改善

剤、フッ素系等の界面活性剤等の塗布性改良剤や現像促進剤が同じく10重量部以下、色素前駆体が同じく30重量部以下、の割合で含有されていてもよい。

本発明において、上記感光性組成物は、通常、上記各成分を適当な溶剤に溶解させた溶液あるいは分散させた分散液として、上記アルミニウム支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥させることにより、アルミニウム支持体表面に前記感光性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版とされる。

上記の溶剤としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶剤、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶剤、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶剤、或いはこれらの混合溶剤、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶剤の使用割合は、感光性組成物の総量に対して、通常、重量比で1~20倍程度の範囲である。

また、上記の塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布およびカーテン塗布等を使用することが出来る。塗布量は用途により異なるが、乾燥膜

厚として、通常、 $0.3 \sim 7 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲である。なお、その際の乾燥温度としては、例えば、 $60 \sim 170^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度、乾燥時間としては、例えば、5秒 ~ 10 分間程度、好ましくは10秒 ~ 5 分間程度が採られる。

なお、本発明において、ネガ型感光性平版印刷版においては、前述の如くして上記アルミニウム板支持体表面に形成された上記感光性組成物の感光性層上に、光重合性の組成物の酸素による重合禁止作用を防止するための酸素遮断層が形成されてもよい。

上記の酸素遮断層を構成するものとしては、水、または、水と、メタノール、エタノール、プロパノール、イソノニルアルコール等のアルコールやテトラヒドロフラン等の水混和性有機溶剤との混合溶剤に可溶の水溶性高分子であって、具体的には、例えば、ポリビニルアルコール及びその部分アセタール化物、4級アンモニウム塩等によるそのカチオン変性物、スルホン酸ナトリウム等によるそのアニオン変性物等の誘導体、ポリピニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。

それらの中でも、酸素遮断性等の面からポリビニルアルコール及びその誘導体が好ましく、また、その鹼化度が、70モル%以上、更には80モル%以上で、その重量平均分子量が、 $0.2 \sim 50$ 万、更には $0.4 \sim 10$ 万であるものが好ましい。

また、上記の酸素遮断層としては、ポリビニルアルコール及びその誘導体の含有割合が30重量%以上であるのが好ましく、40 ~ 100 重量%であるのが更に好ましい。又、感光性層との密着性等の面から、ポリピニルピロリドンやビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体等のビニルピロリドン系重合体、アクリル系重合体エマルジョン、ジイソシアネート化合物、p-トルエンスルホン酸、ヒドロキシ酢酸等を含有するのが好ましく、それらの中でビニルピロリドン系重合体

が好ましく、本発明における酸素遮断層としては、ビニルピロリドン系重合体の含有割合が0.1～70重量%であるのが好ましく、5～60重量%であるのが更に好ましい。

更に、酸素遮断層としては、保存性付与等の面から、琥珀酸等の有機酸やエチレンジアミンテトラ酢酸等の有機酸塩等を含有するのが好ましく、また、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン性、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性等の界面活性剤、消泡剤、色素、可塑剤、pH調整剤等を含有してもよく、それらの合計含有割合は、10重量%以下であるのが好ましく、5重量%以下であるのが更に好ましい。

上記の酸素遮断層は、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤の溶液として、前述の感光性層と同様の塗布法によって形成され、その塗布量は、乾燥膜厚として、1～10 g/m²の範囲とするのが好ましく、1.5～7 g/m²の範囲とするのが更に好ましい。

本発明の装置は、上述の様に、ポジ型またはネガ型の感光性組成物から成る感光性版剤が使用される方法に特に好適に使用されるが、他の感光性版剤が使用される方法にも使用し得る。他の感光性版剤としては、例えば、露光機構(5)からのマルチビームレーザーにより、インク受理区域とインク反発区域(水受理区域)から成るパターン像を形成し得る従来公知の各種の感光性版剤(ポリマー)が挙げられる。斯かる感光性版剤(ポリマー)は適当な溶媒に溶解して使用される。

そして、上記感光性組成物からなる感光性層を支持体表面に有する上記感光性平版印刷版の前記感光性層を、レーザー光源により走査露光した後、アルカリ現像液で現像処理することにより画像を現出させた平版印刷版とされる。

ここで、レーザー露光光源としては、例えば、HeNeレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、HeCdレーザー、半導体レーザー、ルビーレー

ザー等が挙げられるが、特に、波長域400～420 nmの青紫外領域のレーザー光を発生する光源、または、波長域600～1300 nmの近赤外領域のレーザー光を発生する光源が好ましく、特に限定されるものではないが、具体的には、前者の波長域においては410 nmを発振する窒化インジウムガリウム半導体レーザー、後者の波長域においては830 nmを発振する半導体レーザー、1064 nmを発振するYAGレーザー等が挙げられる。

また、その走査露光方法も、特に限定されるものではないが、例えば、平面走査露光方式、外面ドラム走査露光方式、内面ドラム走査露光方式等が挙げられる。レーザーの出力光強度は、前者の波長域においては通常1～100 mW、好ましくは3～70 mW、後者の波長域においては通常0.1～100 W、好ましくは0.5～70 Wとされ、ビームスポット径は、前者の波長域および後者の波長域とも、通常2～30 μ m、好ましくは4～20 μ mとされ、走査速度は、前者の波長域においては通常50～500 m/秒、好ましくは100～400 m/秒、後者の波長域においては通常0.1～500 m/秒、好ましくは0.3～400 m/秒とされ、そして、感光性層上でのレーザー露光量が、前者波長域においては通常1～100 μ J/cm²以下、好ましくは5～50 μ J/cm²以下となる様に、後者の波長域においては通常1～200 mJ/cm²以下、好ましくは5～150 mJ/cm²以下となる様にして走査露光する。

また、上記レーザー走査露光後の現像処理は、アルカリ現像液を使用してなされるが、そのアルカリ現像液としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプ

ロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物の0.1～5重量%程度の水溶液からなる現像液が使用される。

中でも、特にポジ型平版印刷版におけるアルカリ現像液としては、無機アルカリ塩である珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等のアルカリ金属の珪酸塩が好ましく、そのアルカリ金属の珪酸塩が、二酸化珪素としての含有量で0.1～5重量%であり、かつ、アルカリ金属のモル濃度（ $[M]$ ）に対する二酸化珪素のモル濃度（ $[SiO_2]$ ）の比（ $[SiO_2] / [M]$ ）で0.1～1.5であるのが好ましく、二酸化珪素としての含有量で0.2～3重量%であり、かつ、アルカリ金属のモル濃度に対する二酸化珪素のモル濃度の比で0.2～1.0であるのが特に好ましい。

また、上記アルカリ現像液には、現像条件の幅を安定して広げ得る等の点から、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、或いは両性の界面活性剤を含有させるのが好ましい。

ここで、上記のノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー等のポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリ

エチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸ペンタエリスリット、トリステアリン酸ペンタエリスリット、モノオレイン酸ペンタエリスリット、トリオレイン酸ペンタエリスリット等のペンタエリスリット脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビット、テトラステアリン酸ソルビット、ヘキサステアリン酸ソルビット、テトラオレイン酸ソルビット等のソルビット脂肪酸エステル類およびそのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリエチレングリコールアルキルアミン類、ポリエチレングリコールアルキルアミノエーテル類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類、ラノリンのポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることが出来る。中でも、アルコール類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類が好ましい。

また、アニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ラウリルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフ

タレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンラウリルエーテルスルホン酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩類、ラウリル燐酸ナトリウム、ステアリル燐酸ナトリウム等のアルキル燐酸エステル塩類、ポリオキシエチレンラウリルエーテル燐酸ナトリウム、ポリオキシエチレンステアリルエーテル燐酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル燐酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル燐酸塩類、スルホコハク酸類、不飽和脂肪酸硫酸化油類、タウリン塩類、ヒマシ油硫酸エステル塩類等を挙げることが出来る。中でも、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル燐酸エステル塩類が好ましい。

カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、2-オクタデシル-ヒドロキシエチル

ー2ーイミダゾリン等のイミダゾリン誘導体類、N，Nージエチルーステアロアミドーメチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることが出来る。中でも、第4級アンモニウム塩類が好ましい。

また、両性界面活性剤としては、具体的には、例えば、NーラウリルーN，NージメチルーNーカルボキシメチルアンモニウム、NーステアリルーN，NージメチルーNーカルボキシメチルアンモニウム、NーラウリルーN，NージヒドロキシエチルーNーカルボキシメチルアンモニウム、NーラウリルーN，N，Nートリス（カルボキシメチル）アンモニウム等のベタイン型化合物類、2ーアルキルーNーカルボキシメチルーNーヒドロキシエチルイミダゾリウム等のイミダゾリウム塩類、イミダゾリンーNーナトリウムエチルスルホネート、イミダゾリンーNーナトリウムエチルスルフェート等のイミダゾリン類、アミノカルボン酸類、アミノ硫酸エステル類等を挙げることが出来る。中でも、ベタイン型化合物類が好ましい。

以上の界面活性剤の中で、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤または両性界面活性剤が好ましく、特に両性界面活性剤、就中、ベタイン型化合物類が好ましい。なお、上記界面活性剤は、アルカリ現像液中に、好ましくは0.0001～20重量%、更に好ましくは0.0005～10重量%、特に好ましくは0.001～5重量%の濃度で含有させる。

また、上記アルカリ現像液には、必要に応じて、更に、多価アルコール、芳香族アルコール、脂環式アルコール等の水溶性有機溶剤、ポリリン酸塩、アミノポリカルボン酸塩、有機スルホン酸塩等の硬水軟化剤、フェノール性化合物、アミン化合物、亜硫酸塩、亜リン酸塩、チオリン酸塩等の還元剤、有機ホスホン酸、ホスホノアルカントリカルボン酸、それらの塩等のキレート剤、アルカリ可溶性メルカプト化合物またはチオエーテル化合物、無機酸、有機酸、それらの塩等のpH調整剤、有機シラン化合物等の消泡剤等の添加剤を含有させることが出来る。なお、これらの添加剤は、アルカリ現像液中に、好ましくは0.001～5重量%、特

に好ましくは0.005～3重量%の濃度で含有させる。また、アルカリ現像液のpHは、10以上とするのが好ましい。

なお、現像は、通常、上記現像液に感光性平版印刷版を浸漬するか、感光性平版印刷版に上記現像液をスプレーする等の公知の現像法により、通常、好ましくは10～50℃程度、更に好ましくは15～45℃程度の温度で、5秒～10分程度の時間でなされる。その際、酸素遮断層は、予め水等で除去しておいてもよいし、現像時に除去することとしてもよい。

また、現像方法としては、例えば、特開平11-10827などに記載される様に、前述のアルカリ現像液、または、それに添加される前述の界面活性剤あるいは水溶性有機溶剤等、若しくはそれらの溶液などを浸透剤として露光後の感光層に浸透させ、必要に応じて物理的刺激を加えることにより、非画像部を膨潤、溶解させ、支持体表面から除去して現像する、所謂浸透現像法、または、特開平10-333321などに記載される様に、感光性平版印刷版を印刷機の版胴に装着し、感光層上に印刷インキを供給し、インキの粘着力を利用してブランケット胴に当該インキを非画像部と共に転写させることにより、非画像部を支持体表面から剥離させ現像する、所謂印刷現像法などを採用することも出来る。

上記の現像処理によって画像形成された平版印刷版により印刷を行った後は、画像部分を除去して印刷版を再生する。斯かる再生においては、剥離剤により画像を除去してアルミニウム支持体を再生する。本発明においては、画像を除去するための剥離剤として、pH10以上、好ましくはpH11～14のアルカリ性水溶液を使用することが重要である。剥離剤のpH値が10未満では、感光性層の剥離が不十分となって感光性層の残渣が生じ易く、また、剥離後の支持体表面の非画像部分と画像部分との間の親水性に差が生じ、印刷物上に画像濃度むらが発生し易くなる。

上記の剥離剤は、少なくともアルカリ剤を含有する水溶液であり、好ましくはアルカリ剤に加えて、ノニオン性、アニオン性または両極性の界面活性剤を含有

する水溶液、更に好ましくは、アルカリ剤、界面活性剤に加えて、水溶性の有機溶剤を含有する水溶液である。上記アルカリ剤は、感光性画像の剥離に大きく寄与し、界面活性剤と水溶性の有機溶剤は感光性層を膨潤させ、アルカリ剤を感光性層中に浸透させる機能を有している。

剥離剤中に使用されるアルカリ剤としては、例えば、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第二燐酸ナトリウム、第三燐酸ナトリウム、第二燐酸アンモニウム、第三燐酸アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等の無機アルカリ塩、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の有機アミン化合物の通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の水溶液からなるアルカリ現像液が使用される。この中でもトリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の有機アミン化合物が好ましい。

剥離液中の界面活性剤としては、各種の陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤および両性界面活性剤が挙げられる。例えば、陰イオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム（エマール0）、高級アルコール硫酸ナトリウム（エマール40ペースト）、ラウリル硫酸トリエタノールアミン（エマールTD）、ラウリル硫酸アンモニウム（エマールAD・25R）、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオベレックスNo. 25）等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩が挙げられる。

また、陰イオン性界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ナト

リウム（ベレックスNB・L）、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（ベレックスOT・P）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム（ベレックスSS・L）、アルキルリン酸カリウム塩（エレクトロストリッパーF）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（エマール20C）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン（エマール20T）、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル（レベノールWZ）等のアルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩が挙げられる。更に、陰イオン性界面活性剤としては、 β -ナルトレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（デモールN）、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩（デモールMS）、特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤（デモールEP）等のナルトレンスルホン酸ホルマリン縮合物、特殊ポリカルボン酸型高分子界面活性剤が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（エマルゲン104P）、ポリオキシエチレンセチルエーテル（エマルゲン210P）、ポリオキシエチレンステアリルエーテル（エマルゲン306P）、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンノエルフェニルエーテル（エマルゲン903）等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルが挙げられる。また、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン誘導体（エマルゲンA-60）、ソルビタンモノラウレート（レオドールSP・L10）、ソルビタンモノラウレート（レオドールスーパーSP・L10）、ソルビタンジスペアレート（エマゾールS・20）等のポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステルが挙げられる。

更に、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート（レオドールTW-L120）、テトラオレイン酸ポリオキシエチレン

ソルビット（レオドール 430）、グリセロールモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルが挙げられる。更に、その他の非イオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコールモノラウレート（エマノーン 1112）、ポリオキシエチレンアルキルアミン（アミート 105）、アルキルアルカノールアミド（アミノーン PK・02S）等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミンが挙げられる。

陽イオン界面剤、両性界面活性剤としては、ステアリルアミンアセテート（アセタミン 86）、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド（コータミン 24P）、セチルトリメチルアンモニウムクロライド（コータミン 60W）、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド（コータミン D86R）、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド（サミゾール C）、ラウリルレタイン（アンヒトール 24B）、ラウリルジメチルアミノオキサイド（アンヒトール 20N）、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン（アンヒトール 20Y）等のアルキルアミン、第4級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイドが挙げられる。なお、上記の各界面活性剤の括弧内の名称は花王株式会社製の場合の商品名を表す。

また、剥離液中の水溶性の有機溶剤としては、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコール等の水溶性有機溶剤などを添加することが出来る。上記の界面活性と水溶性有機溶剤の配合量は、通常は 0.01～50 重量%、好ましくは 0.1～20 重量%、更に好ましくは 0.1～10 重量%である。

なお、剥離工程は、通常、上記の剥離液に感光性平版印刷版を浸漬するか、感光性平版印刷版に上記の剥離液を塗布する等の公知の方法により、通常、好まし

くは10～50℃程度、更に好ましくは15～45℃程度の温度で、5秒～10分程度の時間でなされる。

また、他の剥離方法として、前述のアルカリ現像液、または、それに添加される前述の界面活性剤あるいは水溶性有機溶剤等、若しくはそれらの溶液等を浸透剤として印刷後の感光性層に浸透させ、必要に応じて物理的刺激を加えることにより行われる。

本発明においては、上記の様に剥離剤により画像を除去してアルミニウム支持体を再生した後、再度、アルミニウム支持体表面に感光性層を形成して感光性平版印刷版を再生する。本発明においては、印刷後の画像部分を除去する際の剥離剤として上記のものを使用することにより、容易に且つ確実に画像部分を除去でき、そして、平版印刷版の画像部上に残留した印刷インキが剥離処理の際に非画像部に再付着するのを防ぎ、非画像部分の親水性を保持できるため、感光性平版印刷版の再生の際に印刷インキによる汚れを一層低減できる。従って、再生した平版印刷版による印刷においても、非画像部のインキ付着による汚れがなく、高品質の印刷物を得ることが出来る。

実施例：

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1：

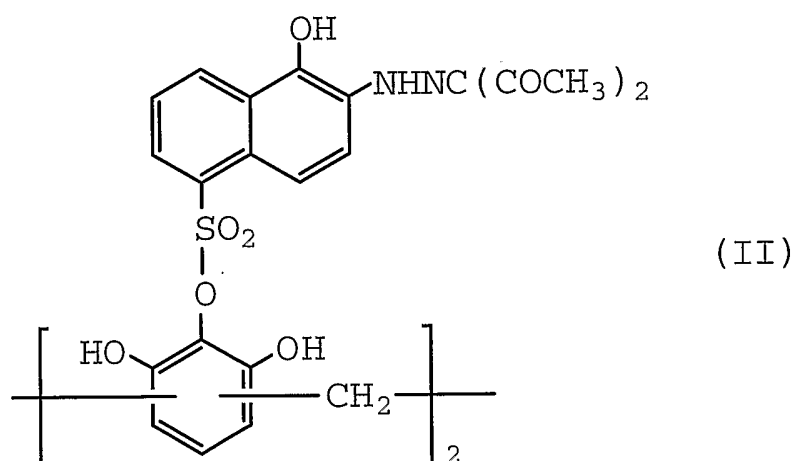
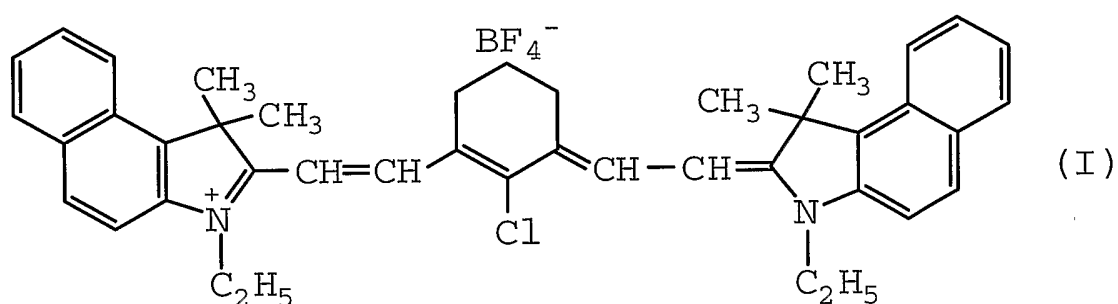
<支持体の製作>

アルミニウム板（厚さ0.24mm）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行った後、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中、60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行った。更に、80℃

の熱水で20秒間熱水封孔処理を行い、支持体を作製した。

＜ポジ感光性組成物から成る感光性版剤の調製＞

(a) 成分として以下の化学式(I)で示すインドール系色素3重量部、(b) 成分として、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で50：30：20の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体から成り、重量平均分子量9,400のノボラック樹脂（住友デュレズ社製「SK-188」）100重量部、クリスタルバイオレットラクトン3重量部、以下の化学式(II)で示すエステル化合物（重量平均分子量3000）10重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテル1000重量部に溶解してポジ感光性組成物から成る感光性版剤を調製した。



＜印刷機上製版・印刷・再生＞

印刷室内に配置された第1図に示すのと同様の装置を使用した。ケーシング

(1) をスライドさせて製版装置の全体をケーシング (1) に收容した。印刷室の換気は次の様に行った。床付近に設けられた排気口に排気ダクト (12) を導通させることにより、天井付近に配置された給気口から供給され且つ除塵フィルター (11) 及びケーシング (1) の開放された前面を通してケーシング (1) 内に導かれた空気が排気ダクト (12) を通して上記の排気口から排出される様に行った。そして、次の要領に従って、製版、印刷、再生の各工程を行った。

先ず、版胴 (21)、ブランケット胴 (22) 及び圧胴 (23) の各胴間を離間状態にし且つ圧胴 (23) への紙の送給を停止した状態とした後、版胴 (21) 上に固定した支持体 (3) 上に版剤供給機構 (4) からポジ感光性組成物から成る感光性版剤を供給塗布し、温風にて 100°C で2分間乾燥させ、塗膜量 2.4 g/m^2 のポジ型感光性組成物層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した (A工程)。

次いで、波長 830 nm の半導体レーザー (アプライドテクノ社製: 40 mW) を光源とする直 $20\text{ }\mu\text{m}$ のレーザービームスポットを毎分 40 m/分 で走査させる露光機構 (5) を使用し、各種の露光エネルギーで 200 線、 $1\sim 99\%$ の網点画像を画像露光した (B工程)。その後、画像露光済み感光性平版印刷版上に製版処理剤供給機構 (80) から製版処理剤として、アルカリ現像液 (富士写真フィルム社製「DP-4」の8倍希釈液) を供給し、 28°C で30秒間接触させた後、水洗し、画像を形成した (C工程)。アルカリ現像液および洗浄水の供給は、インク着肉装置 (6) のインク付けローラー及び湿し装置 (7) の水付けローラーを一時的に離間状態とし、後述する版剤除去機構の版剤溶解液供給機構 (81) と洗浄水供給機構 (83) を一時的に利用して行なった。すなわち、後述の版剤溶解液供給機構 (81) を一時的にアルカリ現像液供給機構として利用した。斯かる操作により $1\sim 99\%$ の網点画像を再現させた印刷版が得られた。そのときの感度は、 3% の網点が再現する露光エネルギー量として求めた結果、 150 mJ cm^{-2} であった。

製版工程（A～C工程）終了後、感光性平版印刷版上の画像表面にインク着肉装置（6）及び湿し装置（7）からそれぞれ印刷インキ及び湿し水を供給し、そして、版胴（21）、ブランケット胴（22）及び圧胴（23）を接触回転させると共にブランケット胴（22）と圧胴（23）との間に印刷紙を供給して1000枚の印刷を行なった（D工程）。印刷インキとしては東洋インキ社製のプロセスインキ「ハイエコーマゼンダー」を使用し、湿し水としては日研化学社製の「アストロンNO. 1マークII」を使用した。

印刷工程（D工程）終了後、再度、各胴間を離間状態にし且つ圧胴（23）への紙の送給を停止した状態とした後、次の要領に従い、版剤除去機構により支持体（3）上の画像部分を除去して支持体を再生した（E工程）。

先ず、ブランケット胴（22）と圧胴（23）との間に汚染防止トレイ（86）配置をした後、版胴（21）を回転させながら、版胴（21）上の感光性平版印刷版上の画像表面に版剤溶解液供給機構（81）から版剤溶解液としてプロピレングリーコールモノメチルエーテルを供給した。この操作により、画像が溶解して支持体（3）が再生された。

次いで、再生された支持体（3）の表面に洗淨水供給機構（83）から洗淨水を供給した。この操作により、支持体（3）の表面の版剤溶解液が除去された。そして、廃液吸引機構（84）により支持体（3）の表面の残存する液体を除去した後、エアー式乾燥機構（85）により支持体（3）の表面を乾燥した。

上記の再生工程（E工程）の後、上記の製版・印刷工程（A～D）に戻って同一の操作を繰り返し行なった。その結果、感度は、上記と同じ 150 mJ cm^{-2} であり、再生前の印刷版と同様の高品質の印刷物が得られた。

なお、上記に様にして得られたポジ型感光性平版印刷版は、白色蛍光灯（三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36」）の400ルクスの光強度照射下に10時間放置した後、上記と同様の現像処理を行った場合、実質的な膜減りはなく、白色蛍光灯下における取扱性は良好であっ

た。

実施例 2：

<支持体の作製>

アルミニウム板（厚さ 0.24 mm）を、5 重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で 60℃で 1 分間脱脂処理を行った後、0.5 モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中で、温度 25℃、電流密度 60 A/dm²、処理時間 30 秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで 5 重量%水酸化ナトリウム水溶液中で 60℃、10 秒間のデスマット処理を施した後、20 重量%硫酸溶液中で、温度 20℃、電流密度 3 A/dm²、処理時間 1 分の条件で陽極酸化処理を行った。更に、80℃の熱水で 20 秒間熱水封孔処理を行い、平版印刷版支持体用のアルミニウム板を作製した。表面粗度計（小坂研究所社製、「SE-3DH」）によるこの板の平均粗さ R_a の値は 0.60 μm であった。

<ポジ型感光性平版印刷版の作製>

得られたアルミニウム板支持体表面に、(A) 成分の光熱変換物質として、上記具体例 (II-9) で示したインドール系色素 3 重量部、(B) 成分のアルカリ可溶性樹脂として、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で 50：30：20 の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体からなるノボラック樹脂（MW 9,400）100 重量部およびクリスタルバイオレットラクトン 3 重量部を、メチルセロソルブ 1000 重量部に室温で攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーを使用して塗布し、100℃で 2 分間乾燥させることにより、乾燥膜厚 2.4 μm の感光性層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した（A 工程）。

<製版・印刷・再生>

得られたポジ型感光性平版印刷版につき、波長 830 nm の半導体レーザーを光源とする露光装置（クレオ社製「Trend Setter 3244T」）を使用して各種の露光エネルギーで 200 線、1～99% の網点画像を走査露光

(B工程) し、次いで、アルカリ現像液(富士写真フィルム社製「DP-4」の8倍希釈液)に28℃で30秒間浸漬した後、水洗することにより、1~99%の網点画像を再現させたポジ型平版印刷版を作製した(C工程)。そのときの感度は、3%の網点画像が再現する露光エネルギーとして $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。

続いて、 $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し現像処理した上記のポジ型平版印刷版を使用し、第1図とほぼ同様の構造の平版印刷機(三菱重工業社製「ダイヤF-2」)の版胴に着脱自在に固定し、その版面上に、湿し水供給機構より湿し水(日研化学社製「アストロNo. 1 マークII」)を供給し、印刷インキ供給機構より印刷インキ(東洋インキ社製「ハイエコマゼンタ」)を供給して、10,000枚の印刷を行った(D工程)。

印刷終了後、平版印刷版を版胴に固定した状態で、版面上の印刷インキを洗浄、除去した後、版面上に、付設した画像除去機構のローラにより画像除去剤としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルを塗布してポジ画像を溶解させ、ガーゼで拭き取って除去し、水洗することにより、アルミニウム板支持体を再生させた(E工程)後、当該再生アルミニウム板支持体表面に、再度、付設した感光性組成物塗布液塗布機構のローラにより上記と同様のポジ型感光性組成物塗布液を塗布し、加熱、乾燥させて感光性層を形成することによりポジ型感光性平版印刷版を作製し(A工程)、引き続き、付設した露光機構を使用して前記感光性層をレーザー光源により走査露光し(B工程)、付設した現像処理機構のローラより前記感光層上に上記と同様の現像液を製版処理剤供給機構(80)から供給して現像処理することによりポジ画像を現出させてポジ型平版印刷版を作製した(C工程)。

そのときの感度を、3%の網点画像が再現する露光エネルギーとして求めたところ、再生前と同じ $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、又、その $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し現像処理したポジ型平版印刷版を使用し、上記と同様にし

て10,000枚の印刷を行ったところ、高品質の印刷物が得られた(D工程)。

なお、再生アルミニウム板支持体を使用して作製した上記ポジ型感光性平版印刷版について、白色蛍光灯(三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36」)の400ルクスの光強度照射下に10時間放置した後、上記と同様の現像処理を行ったところ、実質的な膜減りはなく、白色灯下におけるセーフライト性は良好であることが確認できた。

実施例3：

<ポジ型感光性平版印刷版の作製>

実施例2と同様にして作製したアルミニウム支持体に対し、ワイヤーバーにより塗布液を塗布した後、版胴を周速毎分2mで回転させると共に、オリエンタルモーター社製送風機「MF930-BC」を使用し、回転するアルミニウム支持体上に25cm離間させた位置から25℃の空気を5分間送風して感光性層を形成した。その際、版胴の表面から3cm離間した位置に光加熱式乾燥機構として2本のハロゲンランプ(出力1000W、発光効率85%、発光光ピーク1200nm、照射面積250mm×60mmのウシオ電機社ハロゲンランプ)を配置し、アルミニウム板支持体表面の感光性版剤を2分間加熱乾燥した。ハロゲンランプの配置は、その長方形照射面の長軸(250mm)が版胴の軸と平行で且つ短軸(60mm)が版胴の円周方向となる様な配置とした。そして、斯かる加熱乾燥により、乾燥膜厚2.4μmの感光性層を有するポジ型感光性平版印刷版を得た。上記の加熱乾燥時の照射光強度密度は、上記のランプの仕様から算出して5.7W/cm²であった。

<製版・印刷>

続いて、上記ポジ型感光性平版印刷版を実施例2と同様の方法により画像露光した後に現像処理した。現像処理においては、室温25℃の条件下、直径10cmのアルミシリンダーの上に上記の露光済みネガ型感光性平版印刷版を感光性層が外側となる様に固定した。また、画像検知器(キーエン社製高速高機能カラー

画像センサー（CCDカメラ：CV-070とモニター内蔵コントローラ：CV-750から成るセンサー）を感光性層から20cm離して設置した。画像検知器は、200線、50%の網点画像部の画線部分の反射吸光度からアルミ印刷版支持体上の反射吸光度を引いた反射吸光度（反射吸光度A）を非画像部分の反射吸光度からアルミ印刷版支持体上の反射吸光度を引いた反射吸光度（反射吸光度B）で割った値が5以上になった時に信号を出す様に設定した。

次いで、画像検知器によって感光性層の露光部分を観測した状態とし、アルミシリンダーを毎分100回転にて回転させた。回転しているアルミシリンダー上には、アニオン性界面活性剤（花王社製ペレックスNBL）0.5重量%と炭酸ナトリウム0.7重量%の水溶液から成る現像液に一部分が浸漬された状態の直径4cmのゴムローラーを接触させ、アルミシリンダーの回転によりゴムローラーを同伴回転させることにより、25℃のアルカリ現像液を供給した。アルカリ現像液の供給を開始して60秒経過後、形成された網点現像画像の反射吸光度A／反射吸光度Bの値が5以上になり、画像検知器から信号が発せられた。そして、信号確認後、現像液供給用のゴムローラーをアルミシリンダー上から離し、水をスプレーしてシリンダー上のアルカリ現像液を洗い流したところ、印刷支持体上に極めて高品質な感光性層画像が得られた。続いて、露光した上記の印刷版を使用し、実施例2と同様にして1000枚の印刷を行ったところ、高品質の印刷物が得られた。

<再生・製版・印刷>

次に、印刷終了後の印刷版表面に対し、2-フェノキシエタノール10重量%、ジエタノール3重量%を含有する水溶液を塗布して画像を溶解した後、ガーゼで拭き取って除去し、水洗することにより、アルミニウム板支持体を再生させた。そして、実施例2と同様に、再生アルミニウム板支持体の表面に感光性組成物塗布液を再度塗布し、ランプ加熱してポジ型感光性平版印刷版を作製した。次いで、ポジ型感光性平版印刷版をレーザー露光し、上記と同様の現像処理を行って画像

形成し、ポジ型の印刷版を作製した。そして、得られたポジ型印刷版を使用して10,000枚の印刷を行ったところ、高品質の印刷物が得られた。

実施例4：

<支持体の作製>

アルミニウム板（厚さ0.24mm）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行った後、0.5モル／リットルの濃度の塩酸水溶液中で、温度25℃、電流密度60A/dm²、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行った。次いで、5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm²、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行った。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行い、平版印刷版支持体用のアルミニウム板を作製した。表面粗度計（小坂研究所社製、「SE-3DH」）によるこの板の平均粗さRaの値は0.60μmであった。

<ポジ型感光性平版印刷版の作製>

得られたアルミニウム板支持体を第1図とほぼ同様の構造の平版印刷機（三菱重工業社製「平版印刷機ダイヤF-2」）の版胴に着脱自在に固定した後、その表面に、（P-1）成分のアルカリ可溶性樹脂として、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で50：30：20の混合フェノール類とホルムアルデヒドとの重縮合体からなるノボラック樹脂（MW9,400）100重量、（P-2）成分の光熱変換物質として、上記具体例（II-9）で示したインドール系色素3重量部、および、（P-5）成分の着色剤として、クリスタルバイオレットラクトン3重量部を、メチルセロソルブ1000重量部に室温で攪拌して調液した塗布液をワイヤーバーにより塗布し、100℃で2分間乾燥させることにより、乾燥膜厚2.4μmの感光性層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した（A工程）。

<製版・印刷・再生>

得られたポジ型感光性平版印刷版につき、波長830nmの半導体レーザーを光源とする露光装置（アプライドテクノ社製、最高出力30mW）を使用して各種の露光エネルギーで20 μ m径に集光したビームスポットにより細線画像を走査露光し（B工程）、次いで、以下に示すアルカリ現像液⑦を製版処理剤供給機構（80）から供給し、28℃で30秒間浸漬した後、水洗することにより、細線画像を再現させたポジ型平版印刷版を作製した（C工程）。その際、細線画像が再現する最小露光エネルギーから求めた感度は150mJ/cm²であった。

得られたポジ型平版印刷版の版面上に、湿し水供給機構より湿し水（日研化学社製「アストロNo. 1 マークII」）を供給し、印刷インキ供給機構より印刷インキ（東洋インキ社製「ハイエコマゼンタ」）を供給して、10,000枚の印刷を行った（D工程）。

印刷終了後、平版印刷版を版胴に固定した状態で、版面上の印刷インキを洗浄、除去した後、版面上に、付設した画像除去機構のローラにより画像除去剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを塗布してポジ画像を溶解させ、ガーゼで拭き取って除去し、水洗することにより、アルミニウム板支持体を再生させた（E工程）後、当該再生アルミニウム板支持体表面に、再度、付設した感光性組成物塗布液塗布機構のローラにより上記と同様のポジ型感光性組成物塗布液を塗布し、加熱、乾燥させて感光性層を形成することによりポジ型感光性平版印刷版を作製し（A工程）、引き続いて、付設した露光機構を使用して前記感光性層にレーザー光源により上記と異なる細線画像を走査露光し（B工程）、付設した現像処理機構のローラ（製版処理剤供給機構）より前記感光層上に以下に示すアルカリ現像液①～⑦をそれぞれ供給して現像処理することによりポジ画像を現出させてポジ型平版印刷版を作製した（C工程）。

次いで、得られた各ポジ型平版印刷版を使用し、上記と同様にして印刷を行った。その際、1,000枚目の印刷物について、非画像部におけるインキの付着を目視観察したところ、アルカリ現像液①～⑦を使用した平版印刷版においては

インキの付着は全く認められなかった。

引き続き、アルカリ現像液①～⑦を使用した各平版印刷版の再生を、細線画像を1回毎に異ならしめると共に、1回毎の印刷枚数を1,000枚に減らして8回実施したところ、アルカリ現像液①及び②を使用した平版印刷版においては8回目の再生においても非画像部におけるインキの付着は全く認められなかったが、アルカリ現像液③～⑦を使用した平版印刷版においては、8回目の再生において非画像部にインキの付着が僅かながら発生した。

以上の処理において使用したアルカリ現像液①～⑦は以下の通りであり、何れの現像液もpHは11以上である。

①珪酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3/1$ 、以下同じ。) 1.0重量%、水酸化ナトリウム 1.0重量%、ベタイン型両性界面活性剤(花王社製、「アンヒトール24B」) 0.01重量%を含有する水溶液。 ($[\text{SiO}_2]/[\text{M}]=0.37$)

②珪酸ナトリウム 1.0重量%、水酸化ナトリウム 1.0重量%、ベタイン型両性界面活性剤(花王社製、「アンヒトール86B」) 0.01重量%を含有する水溶液。 ($[\text{SiO}_2]/[\text{M}]=0.37$)

③珪酸ナトリウム 1.0重量%、水酸化ナトリウム 1.0重量%、ポリオキシアルキレン型ノニオン性界面活性剤(花王社製、「エマルゲンA-60」) 0.01重量%を含有する水溶液。 ($[\text{SiO}_2]/[\text{M}]=0.37$)

④珪酸ナトリウム 1.0重量%、水酸化ナトリウム 1.0重量%、ポリオキシアルキレン型ノニオン性界面活性剤(花王社製、「エマルゲンPP-150」) 0.01重量%を含有する水溶液。 ($[\text{SiO}_2]/[\text{M}]=0.37$)

⑤珪酸ナトリウム 1.0重量%、水酸化ナトリウム 1.0重量%、スルホン酸ナトリウム型アニオン性界面活性剤(花王社製、「ペレックスNBL」) 0.01重量%を含有する水溶液。 ($[\text{SiO}_2]/[\text{M}]=0.37$)

⑥珪酸ナトリウム 1.0重量%、水酸化ナトリウム 1.0重量%、スルホン酸

ナトリウム型アニオン性界面活性剤（花王社製、「ペレックスSS-H」）0.01重量%を含有する水溶液。（ $[\text{SiO}_2] / [\text{M}] = 0.37$ ）

⑦珪酸ナトリウム1.0重量%、水酸化ナトリウム1.0重量%、第4級アンモニウム塩型カチオン性界面活性剤（花王社製、「コータミン24P」）0.01重量%を含有する水溶液。（ $[\text{SiO}_2] / [\text{M}] = 0.37$ ）

実施例5：

<支持体の製作>

アルミニウム板（厚さ0.2mm）を、3重量%の水酸化ナトリウム水溶液で脱脂処理し、濃度18g/Lの硝酸浴中、電流密度80A/dm²、処理時間15秒の条件で電解エッチングし、50℃の1重量%の水酸化ナトリウム水溶液で5秒間デスマット処理し、25℃の10重量%硝酸溶液で5秒間中和し、水洗後、30重量%硫酸溶液中、電流密度10A/dm²、処理時間16秒の条件で陽極酸化し、更に、水洗および乾燥して親水性の支持体を作製した。陽極酸化被膜の形成量は2.1g/m²であった。

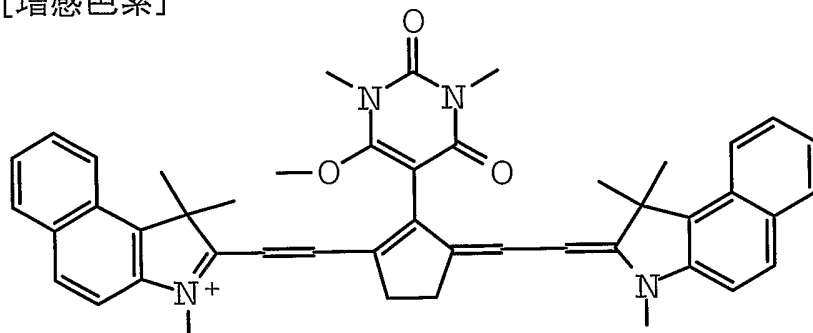
<光重合性組成物から成る感光性版剤の調製>

以下の化学式で表される増感色素、ラジカル発生剤、高分子結合剤、エチレン性単量体と、塗布溶剤としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルとを以下の表1に示す割合で混合し、光重合性組成物から成る感光性版剤を調製した。

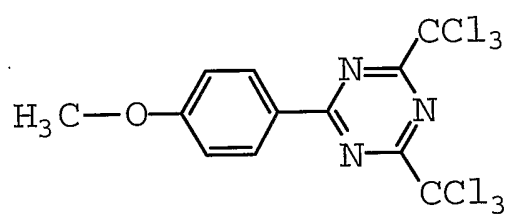
(表 1)

成 分		重量部
増感色素		5
ラジカル発生剤		5
高分子結合剤		5 0
エチレン性単量体	化合物 1	1 5
	化合物 2	5
	化合物 3	1 5
	化合物 4	1 0
塗布溶剤		1 0 0 0

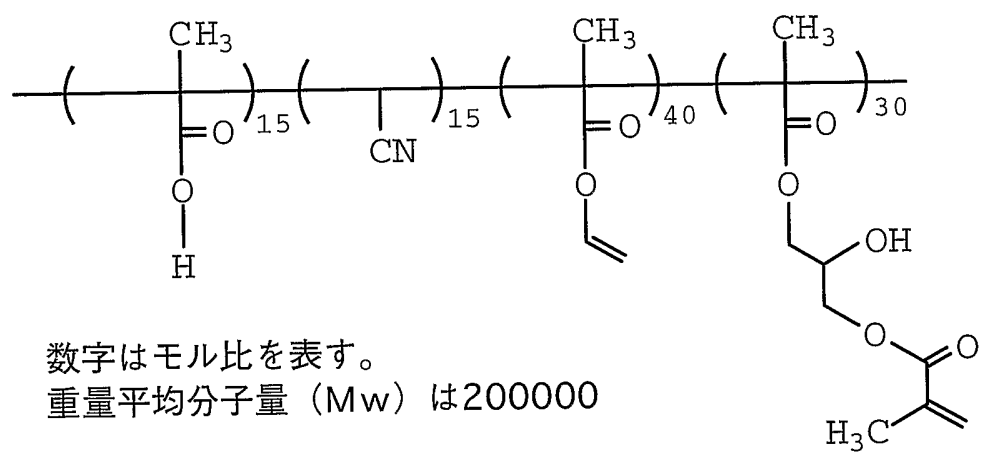
[増感色素]



[ラジカル発生剤]

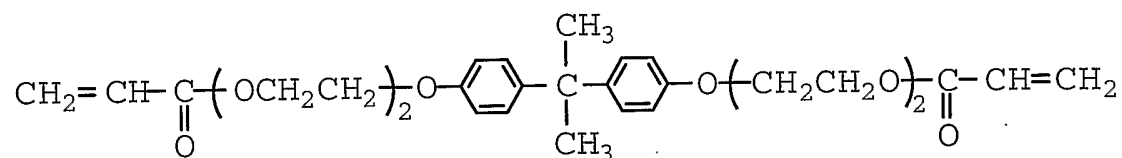


[高分子結合剤]

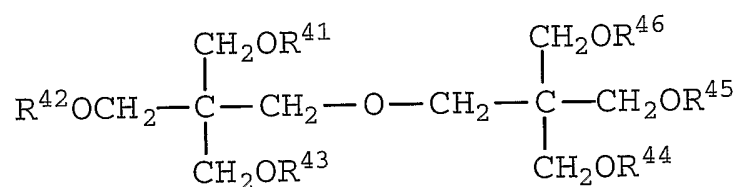


[エチレン性単量体]

化合物－１



化合物－２

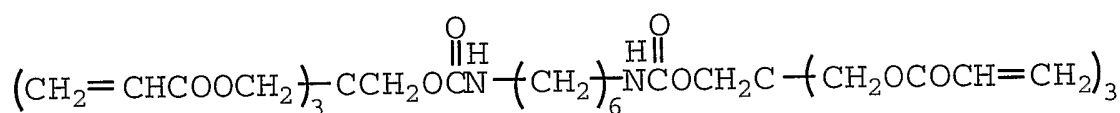


$\text{R}^{41} \sim \text{R}^{46}$: アクリロイル基

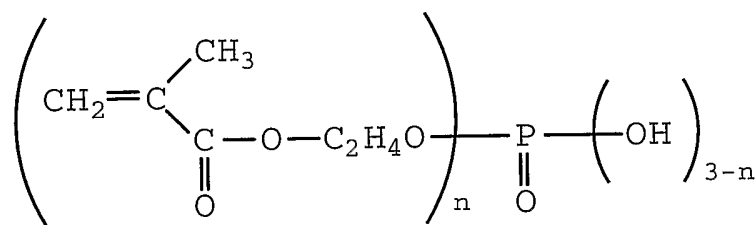
$\text{R}^{41} \sim \text{R}^{46}$: アクリロイル基、 R^{46} : ヒドロキシル基

の混合物

化合物－３



化合物－４



$n = 1$ の化合物 : $n = 2$ の化合物 = 1 : 1 の混合物

<印刷機上製版・印刷・再生>

印刷室内に配置された第１図に示すのと同様の装置を使用した。ケーシング

(1) をスライドさせて製版装置の全体をケーシング (1) に収容した。印刷室の換気は次の様に行った。床付近に設けられた排気口に排気ダクト (12) を導通させることにより、天井付近に配置された給気口から供給され且つ除塵フィルター (11) 及びケーシング (1) の開放された前面を通してケーシング (1) 内に導かれた空気が排気ダクト (12) を通して上記の排気口から排出される様に行った。そして、次の要領に従って、製版 (A～C工程)、印刷 (D工程)、再生 (E工程) の各工程を行った。

先ず、版胴 (21)、ブランケット胴 (22) 及び圧胴 (23) の各胴間を離間状態にし且つ圧胴 (23) への紙の送給を停止した状態とした後、版胴 (21) 上に固定した支持体 (3) 上に版剤供給機構 (4) から光重合性組成物から成る感光性版剤を供給塗布し、100℃の温風を2分間吹きつけて乾燥させ、感光層厚さ1 μ mの感光性平版印刷版を作製した (A工程)。

次いで、版胴 (21) の上の感光性平版印刷版に露光機構としての波長830nmの半導体レーザー (5) (アプライドテクノ社製: 30mW) によって螺旋状線画像を露光した。すなわち、版胴 (21) を回転させ且つ版胴 (21) と半導体レーザー (5) との距離を一定に保持して半導体レーザー (5) を版胴 (21) の軸方向に平行に移動させながら感光性平版印刷版に20 μ m径のスポット状に集光したレーザー光源を毎分40mの走査速度で照射した (B工程)。その後、画像露光済み感光性平版印刷版上に製版処理剤供給機構 (80) から製版処理剤として、0.5重量%の炭酸ソーダ水溶液を供給して感光層の未露光部分を膨潤溶解させた後、水洗し、画像を形成した (C工程)。炭酸ソーダ水溶液および洗浄水の供給は、インク着肉装置 (6) のインク付けローラー及び湿し装置 (7) の水付けローラーを一時的に離間状態とし、後述する版剤除去機構の版剤溶解液供給機構 (81) と洗浄水供給機構 (83) を一時的に利用して行なった。すなわち、後述の版剤溶解液供給機構 (81) を一時的に炭酸ソーダ水溶液供給機構として利用した。

製版工程（A～C工程）終了後、感光性平版印刷版上の画像表面にインク着肉装置（6）及び湿し装置（7）からそれぞれ印刷インキ及び湿し水（10℃）を供給し、そして、版胴（21）、ブランケット胴（22）及び圧胴（23）を毎時470回転で接触回転させると共にブランケット胴（22）と圧胴（23）との間に印刷紙を供給して3000枚印刷を行なった（D工程）。印刷インキとしては東洋インキ社製の「ハイエコー紅」を使用し、湿し水としては日研化学社製の「アストロンNO. 1マークII」（濃度1重量%、pH5）を使用した。

印刷工程（D工程）終了後、再度、各胴間を離間状態にし且つ圧胴（23）への紙の送給を停止した状態とした後、次の要領に従い、版剤除去機構により支持体（3）上の画像部分を除去して支持体を再生した（E工程）。

先ず、ブランケット胴（22）と圧胴（23）との間に汚染防止トレー（86）配置をした後、版胴（21）を回転させながら、版胴（21）上の感光性平版印刷版上の画像表面に版剤溶解液供給機構（81）から版剤溶解液としてネガ平板印刷版用現像液（10重量%の2-フェノキシエタノール、3重量%のジエタノールアミンを含有する水溶液）を供給した。次いで、版剤剥離ローラー（82）によって画像に物理刺激を与えることにより、支持体（3）から画像を除去した。

次いで、再生された支持体（3）の表面に洗淨水供給機構（83）から洗淨水を供給した。この操作により、支持体（3）の表面の版剤溶解液が除去された。そして、廃液吸引機構（84）により支持体（3）の表面の残存する液体を除去した後、エア-式乾燥機構（85）により支持体（3）の表面を乾燥した。

上記の再生工程（E工程）の後、上記の製版・印刷工程（A～D）に戻って同一の操作を繰り返し行なった。その結果、再生前の印刷版と同様の明瞭な螺旋状線画像の印刷物が得られた。

実施例 6：

＜支持体の作製＞

アルミニウム板（厚さ0.2mm）を3重量%水酸化ナトリウム水溶液で脱脂

した後、 18 g/リットル 塩酸浴中で、 25°C 、 80 A/dm^2 の電流密度で15秒間、電解エッチングし、次いで、 50°C の1重量%水酸化ナトリウム水溶液で5秒間デスマット処理した後、 25°C の10重量%塩酸水溶液で5秒間中和し、水洗後、30重量%硫酸浴中で、 30°C 、 10 A/dm^2 の電流密度で16秒間、陽極酸化処理し、水洗、乾燥して酸化皮膜量 21 mg/dm^2 となしたアルミニウム板支持体を得た。

得られたアルミニウム板支持体表面のガムテープ剥離強度を以下に示す方法で測定したところ、 300 g/cm であった。

ガムテープ剥離強度；

アルミニウム板支持体の表面にガムテープ（SLIONTEC社製「SLION TAPE 3」）を 25°C 、 5 kg/cm^2 、 50 cm/分 で圧着した後、当該支持体を固定台上に固定し、支持体表面よりガムテープを 180 度方向に 30 cm/分 の速度で引っ張って剥離する 180 度剥離試験を行い、そのときの最大応力をガムテープの幅で除して得られる線張力（ g/cm ）を測定した。

＜ネガ型感光性平版印刷版の作製＞

引き続き、得られたアルミニウム板支持体表面に、下記（A）成分のエチレン性不飽和化合物、（B）成分の増感色素、（C）成分の光重合開始剤、（D）成分の高分子結合材、および、その他成分をシクロヘキサノン1090重量部に室温で攪拌して調液した塗布液を、バーコーターを使用して乾燥膜厚が 2 g/m^2 となる様に塗布し、乾燥して光重合性組成物からなる感光性層を形成し、更にその上に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合水溶液（ポリビニルアルコール：ポリビニルピロリドン＝95重量%：5重量%）をバーコーターを使用して乾燥膜厚が 3 g/m^2 となる様に塗布し、乾燥して酸素遮断層を形成することにより、ネガ型感光性平版印刷版を作製した。

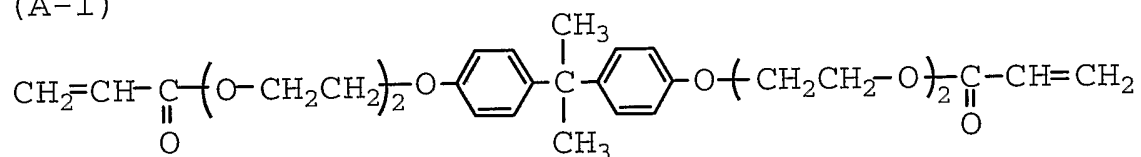
（A）エチレン性不飽和化合物

下記の化合物（A-1）；25重量部

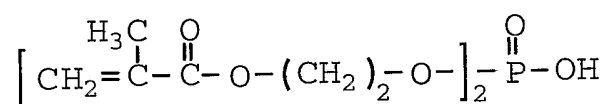
下記の化合物（A-2）；5重量部

下記の化合物（A-3）；25重量部

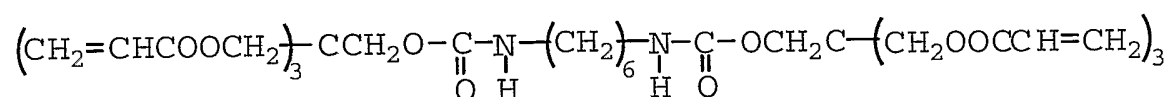
(A-1)



(A-2)



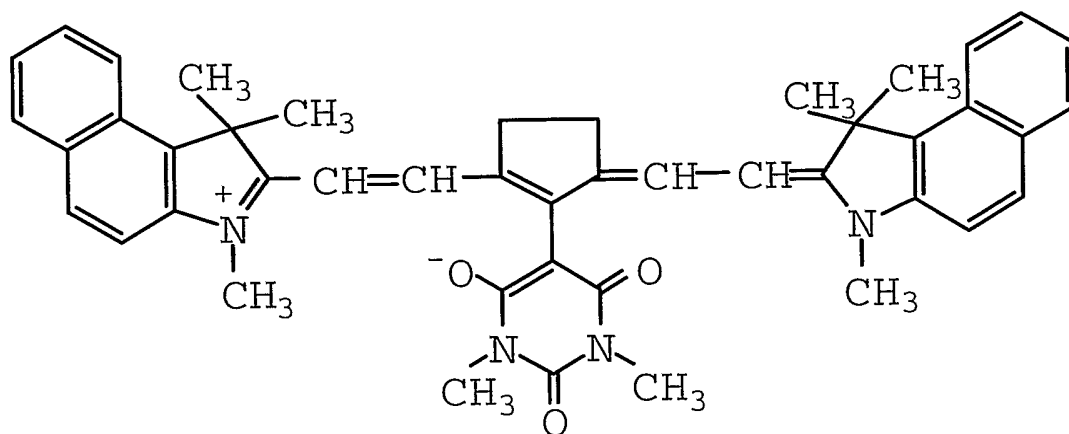
(A-3)



(B) 増感剤

下記の化合物（B-1）；2重量部

(B-1)



(C) 光重合開始剤

2 - (p - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s
- トリアジン (C - 1) ; 5 重量部

(D) 高分子結合材

メチルメタクリレート (80 モル%) / メタクリル酸 (20 モル%) 共重合
体に、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを反応させて得られ
た反応生成物 (メタクリル酸成分のカルボキシル基の60 モル%が反応、酸価6
0、重量平均分子量7.5万) (D - 1) ; 45 重量部

その他成分

顔料 (エチルバイオレット) ; 5 重量部

< 製版・印刷・再生 >

得られたネガ型感光性平版印刷版につき、波長830 nmの半導体レーザーを
光源とする露光装置 (クレオ社製、「Trend Setter 3244T」)
を使用して各種の露光エネルギーで走査露光し、次いで、炭酸ナトリウム0.8
重量%及びアニオン性界面活性剤 (花王社製「ペレックスNBL」) 3重量%の
水溶液からなる現像液に、25℃で30秒間浸漬した後、水洗することにより、
走査線画像を形成させたネガ型平版印刷版を作製した。走査線画像が形成される
最小露光エネルギーから求めた感度は100 mJ / cm²であった。

その最小露光エネルギー (100 mJ / cm²) で露光し現像処理したネガ型平
版印刷版を使用し、第1図と同様の平版印刷機 (三菱重工業社製「ダイヤF-2」)
の版胴に着脱自在に固定し、その版面上に、湿し水供給機構より湿し水 (日研化
学社製「アストロNo. 1 マークII」) を供給し、印刷インキ供給機構より
印刷インキ (東洋インキ社製「ハイエコマゼンタ」) を供給して、10,000
枚の印刷を行った。

印刷終了後、平版印刷版を版胴に固定した状態で、版面上の印刷インキを洗浄、
除去した後、版面上に、付設した画像除去機構のローラにより画像除去剤として、

10重量%の水酸化アルミニウム粒子を添加、分散したネガ型平版印刷版用現像液（10重量%2-フェノキシエタノール、3重量%のジエタノールアミン水溶液）を塗布し、画像表面をブラシで擦った後、ガーゼで拭き取って画像を除去し、水洗することにより、アルミニウム板支持体を再生させた（E工程）後、当該再生アルミニウム板支持体表面に、再度、付設した光重合性組成物塗布液塗布機構のローラにより上記と同様の光重合性組成物塗布液を塗布し、加熱、乾燥させて感光性層を形成（A工程）することによりネガ型感光性平版印刷版を作製し、引き続き、付設した露光機構を使用して前記感光性層を実施例2と同様にレーザー光源により走査露光し（B工程）、付設した現像処理機構のローラ（製版処理剤供給機構）より前記感光層上に上記と同様にして現像処理することによりネガ画像を現出させてネガ型平版印刷版を作製した（C工程）。

そのときの感度を、走査線画像が形成される最小露光エネルギーとして求めたところ、再生前と同じ $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であり、又、その $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し現像処理したネガ型平版印刷版を使用し、上記と同様にして印刷を行ったところ、10,000枚の印刷において、高品質の印刷物が得られた（D工程）。

なお、そのときのアルミニウム板支持体再生後の線画像の残留の程度を、目視観察し、以下のランクに従って評価したところ、Aランクであった。

- A：線画像の残留率1%未満。
- B：線画像の残留率1%以上10%未満。
- C：線画像の残留率10%以上70%未満。
- D：線画像の残留率70%以上。

また、再生アルミニウム板支持体を使用して作製した上記ネガ型感光性平版印刷版について、白色蛍光灯（三菱電機社製36W白色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-W/M/36」）の400ルクスの光強度照射下に10分間放置した後、上記と同様の現像処理を行ったところ、感光性層は完全に溶解除去され、

白色灯下におけるセーフライト性は良好であることが確認できた。

実施例 7：

塩酸の代わりに硝酸を使用して電解エッチングし、陽極酸化処理後に 50 ppm のカルボキシメチルセルロース水溶液に 5 秒間浸漬し乾燥して、表面に膜厚 0.01 μm の親水性高分子薄膜層を形成させた外は実施例 6 と同様に処理したアルミニウム板支持体を使用し、かつ、下記の (A) ~ (D) 成分およびその他成分をシクロヘキサノン 1090 重量部とメチルセロソルブ 100 重量部とに室温で攪拌して調液した塗布液を使用し、酸素遮断層を形成しなかった外は実施例 1 と同様にしてネガ型感光性平版印刷版を作製し、更に、レーザー走査露光後、平版印刷機の版胴に固定し、100 枚の印刷を行うことにより印刷現像させた外は実施例 6 と同様とした。

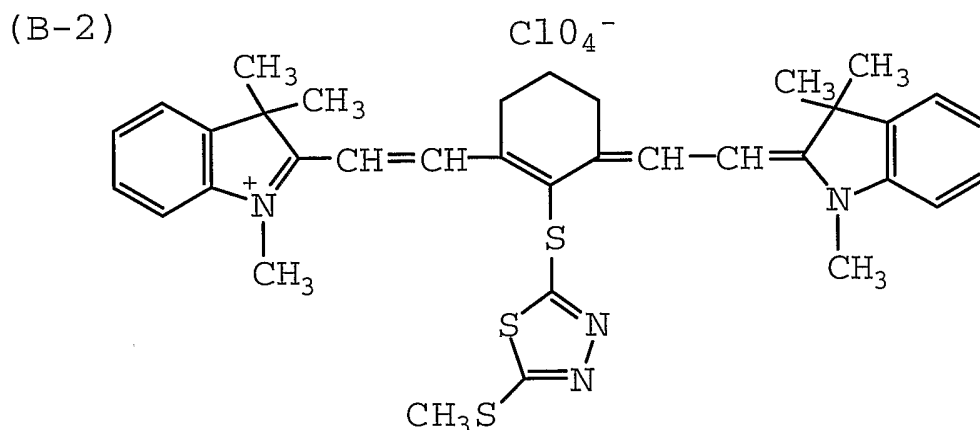
(A) エチレン性不飽和化合物

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (A-4) ; 50 重量部

アクリレートウレタンオリゴマー (Radcure 社製「Ebecryl 8301」) (A-5) ; 10 重量部

(B) 増感剤

下記の化合物 (B-2) ; 2 重量部



(C) 光重合開始剤

n-ブチルトリリス (m-フルオロフェニル) 硼素アニオンとテトラメチルアンモニウムカチオンとの有機硼素酸塩 (C-2) ; 5 重量部

(D) 高分子結合材

ポリメチルメタクリレート (重量平均分子量 3 万) (D-2) ; 40 重量部
その他成分

顔料 (エチルバイオレット) ; 5 重量部

アルミニウム板支持体表面のガムテープ剥離強度は 300 g/cm であり、ネガ型感光性平版印刷版の感度は 150 mJ/cm^2 であった。又、印刷後におけるアルミニウム板支持体再生後の線画像の残留の程度は A ランクであり、再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型平版印刷版について、感度は再生前と同じ 150 mJ/cm^2 であり、また、その 150 mJ/cm^2 の露光エネルギーで露光し、印刷現像したネガ型平版印刷版を使用し印刷を行ったところ、10,000 枚の印刷において、高品質の印刷物が得られた。なお、その際の再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型感光性平版印刷版の白色灯下におけるセーフライト性も良好であった。

実施例 8 :

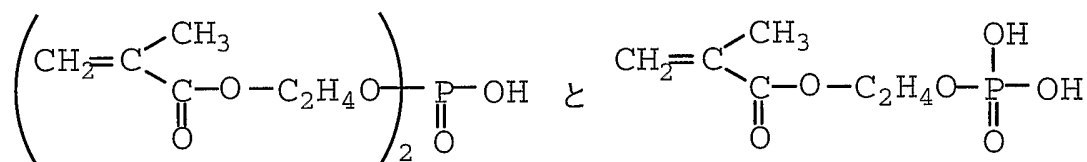
陽極酸化処理後に 50 ppm のカルボキシメチルセルローズ水溶液に 5 秒間浸漬し乾燥して、表面に膜厚 $0.01 \mu\text{m}$ の親水性高分子薄膜層を形成させた外は実施例 6 と同様に処理したアルミニウム板支持体を使用した。そして、下記の (A) ~ (D) 成分およびその他成分をシクロヘキサノン 1090 重量部に室温で攪拌して調液した塗布液を使用し、かつ、酸素遮断層を形成しなかった外は、実施例 6 と同様とした。

(A) エチレン性不飽和化合物

下記の化合物 (A-6) ; 11 重量部

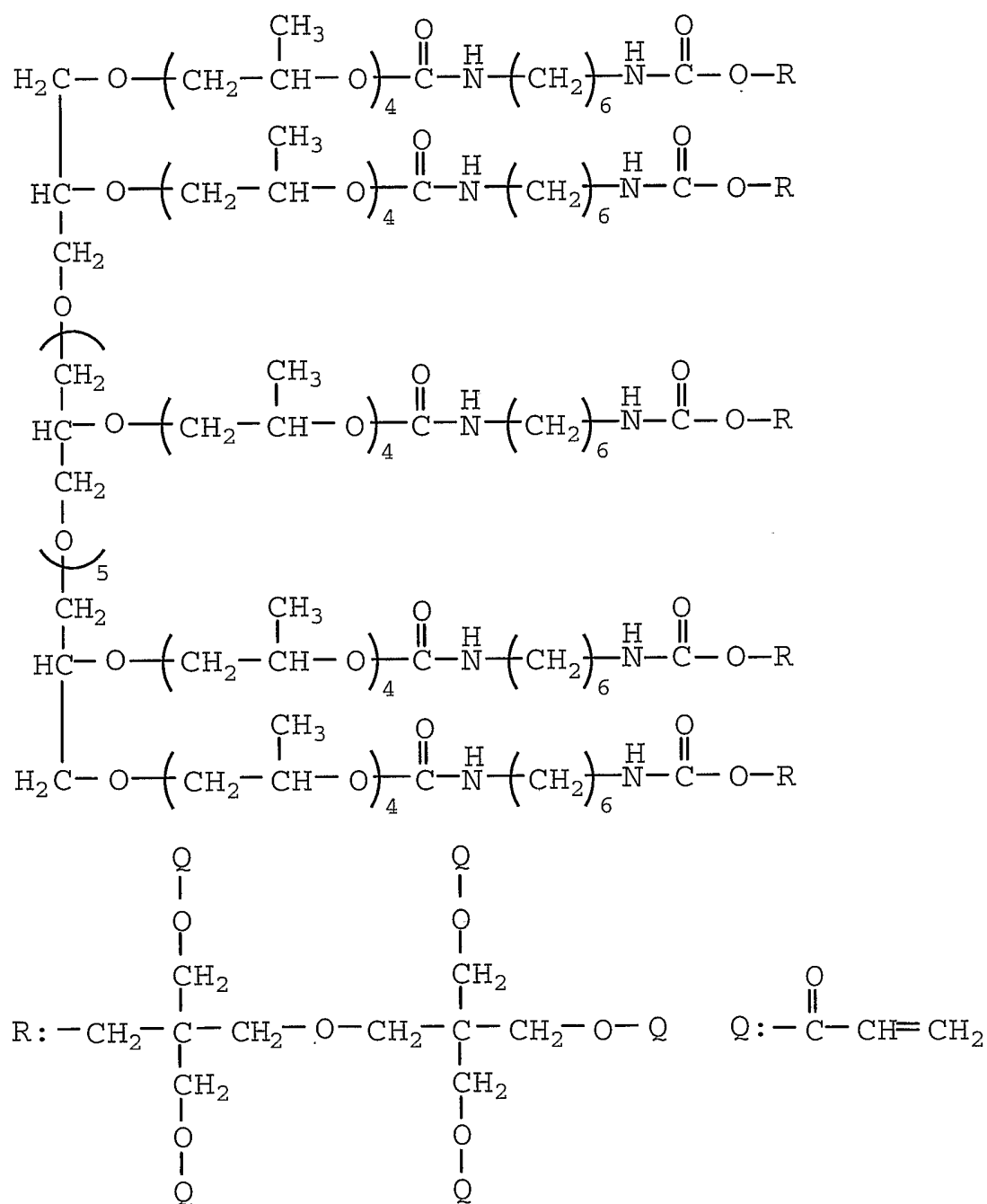
下記の化合物 (A-7) ; 24 重量部

(A-6)



との1 : 1 混合物

(A-7)



(B) 増感剤

上記の化合物 (B-1) ; 2 重量部

(C) 光重合開始剤

上記の化合物 (C-1) ; 5 重量部

(D) 高分子結合材

ビニルメタクリレート (40 モル%) / メタクリル酸 (15 モル%) / アクリロニトリル (15 モル%) / 3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート (30 モル%) 共重合体 (重量平均分子量 20 万) (D-3) ; 45 重量部

(F) アミン化合物

トリベンジルアミン (F-1) ; 5 重量部

その他成分

顔料 (エチルバイオレット) ; 5 重量部

アルミニウム板支持体表面のガムテープ剥離強度は 300 g/cm であり、ネガ型感光性平版印刷版の感度は 150 mJ/cm² であった。印刷後におけるアルミニウム板支持体再生後の線画像の残留の程度は A ランクであり、再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型平版印刷版について、感度は再生前と同じ 150 mJ/cm² であり、また、その 150 mJ/cm² の露光エネルギーで露光し現像処理したネガ型平版印刷版を使用して 10,000 枚の印刷を行ったところ、高品質の印刷物が得られた。なお、その際の再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型感光性平版印刷版の白色灯下におけるセーフライト性も良好であった。

実施例 9 :

(D) 成分の高分子結合材を以下のものに変えた外は、実施例 7 と同様とした。

(D) 高分子結合材

メチルメタクリレート (50 モル%) / イソブチルメタクリレート (30 モル%)

ル%) / メタクリル酸 (20 モル%) 共重合体に、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートとを反応させて得られた反応生成物 (メタクリル酸成分のカルボキシル基の50モル%が反応) (D-4) ; 25重量部

スチレン (63 モル%) / アクリル酸 (37 モル%) 共重合体に、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートとを反応させて得られた反応生成物 (アクリル酸成分のカルボキシル基の50モル%が反応) (D-5) ; 25重量部

ネガ型感光性平版印刷版の感度は $100\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、また、印刷後におけるアルミニウム板支持体再生後の線画像の残留の程度はAランクであった。再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型平版印刷版は、感度が再生前と同じ $100\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、また、その $100\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し現像処理したネガ型平版印刷版を使用して10,000枚の印刷を行ったところ、高品質の印刷物が得られた。なお、その際の再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型感光性平版印刷版の白色灯下におけるセーフライト性も良好であった。

実施例 10 :

(D) 成分の高分子結合材を実施例9で使用したと同様のものに変えた外は、実施例8と同様とした。ネガ型感光性平版印刷版の感度は $120\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、また、印刷後におけるアルミニウム板支持体再生後の線画像の残留の程度はAランクであった。再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型平版印刷版の感度は再生前と同じ $120\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、また、その $120\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し現像処理したネガ型平版印刷版を使用して10,000枚の印刷を行ったところ、高品質の印刷物が得られた。なお、その際の再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型感光性平版印刷版の白色灯下におけるセーフライト性も良好であった。

実施例 11 :

塩酸の代わりに燐酸を使用して陽極酸化処理し、その酸化皮膜量が 18 mg/dm^2 のアルミニウム板支持体を使用した外は、実施例6と同様とした。アルミニウム板支持体表面のガムテープ剥離強度は $1,000\text{ g/cm}$ であり、ネガ型感光性平版印刷版の感度は 100 mJ/cm^2 であった。又、印刷後におけるアルミニウム板支持体再生後の線画像の残留の程度はCランクであった。

実施例12：

下記の(A)～(D)成分およびその他成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート400重量部とシクロヘキサノン740重量部とに室温で攪拌して調液した塗布液を使用した外は、実施例6と同様にしてネガ型感光生平版印刷版を作製した。

(A) エチレン性不飽和化合物

上記の化合物(A-1)；22重量部

上記の化合物(A-6)；11重量部

上記の化合物(A-7)；22重量部

(B) 増感剤

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(B-3)；9重量部

(C) 光重合開始剤

2,2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール(C-3)；15重量部

(D) 高分子結合材

メチルメタクリレート(80モル%)／メタクリル酸(20モル%)共重合体に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを反応させて得られた反応生成物(メタクリル酸成分のカルボキシル基の50モル%が反応、酸価53、重量平均分子量7万)(D-6)；45重量部

(E) 水素供与生化合物

2-メルカプトベンゾチアゾール(E-1)；5重量部

N-フェニルグリシンベンジルエステル (E-2) ; 5重量部

(F) アミン化合物

トリベンジルアミン (F-1) ; 3重量部

その他成分

顔料 (銅フタロシアニン) ; 4重量部

分散剤 (ビックケミー社製「DisperBYK 161」) ; 2重量部

界面活性剤 (花王社製「エマルゲン104P」) ; 2重量部

界面活性剤 (旭硝子社製「S-381」) ; 0.3重量部

得られたネガ型感光性平版印刷版につき、波長410nmのバイオレットレーザー露光機 (Escher-Grad社製「Cobalt 8」) を使用して各種の露光エネルギーで走査露光し、次いで、炭酸ナトリウム0.7重量%及びアニオン性界面活性剤 (花王社製「ペレックスNBL」) 0.5重量%の水溶液からなる現像液に、28℃で30秒間浸漬した後、水洗することにより、走査線画像を形成させたネガ型平版印刷版を作製した。走査線画像が形成される最小露光エネルギーから求めた感度は $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。

$20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し現像処理した上記のネガ型平版印刷版を使用した外は、実施例6と同様にして以降の操作を実施した。印刷後におけるアルミニウム板支持体再生後の線画像の残留の程度はAランクであり、再生アルミニウム板支持体を使用して作製したネガ型平版印刷版について、感度は再生前と同じ $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であり、また、その $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の露光エネルギーで露光し現像処理したネガ型平版印刷版を使用して10,000枚の印刷を行ったところ、高品質の印刷物が得られた。

なお、再生アルミニウム板支持体を使用して作製した上記ネガ型感光性平版印刷版について、40Wの黄色蛍光灯 (三菱電機社製40W黄色蛍光灯「ネオルミスーパーFLR40S-Y/M」) の470ルクスの光強度照射下に30分間放置した後、上記と同様の現像処理を行ったところ、感光性層は完全に溶解除去さ

れ、黄色灯下におけるセーフライト性は良好であることが確認できた。

実施例 13：

実施例 4 と同様にして作製したアルミニウム板支持体を第 1 図と同様の平版印刷機の版胴に着脱自在に固定した後、その表面に、以下の (N-1) 成分のアルカリ可溶性樹脂、(N-2) 成分のエチレン性不飽和化合物、(N-3) 成分の増感剤、(N-4) 成分の光重合開始剤、および、その他成分をシクロヘキサノン 1090 重量部に室温で攪拌して調液した塗布液を、ワイヤーバーにより乾燥膜厚が 2 g/m^2 となる様に塗布し、 80°C で 2 分間温風乾燥して光重合性の感光性組成物からなる感光性層を形成し、更にその上に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの混合水溶液（ポリビニルアルコール：ポリビニルピロリドン = 95 重量%：5 重量%）をワイヤーバーにより乾燥膜厚が 3 g/m^2 となる様に塗布し、 80°C で 2 分間温風乾燥して酸素遮断層を形成することにより、ネガ型感光性平版印刷版を作製した（A 工程）。

(N-1) アルカリ可溶性樹脂

メチルメタクリレート（80 モル%）／メタクリル酸（20 モル%）共重合体に、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートを反応させて得られた反応生成物（メタクリル酸成分のカルボキシル基の 60 モル%が反応、酸価 60、重量平均分子量 7.5 万）；45 重量部

(N-2) エチレン性不飽和化合物

下記の化合物（1）；25 重量部

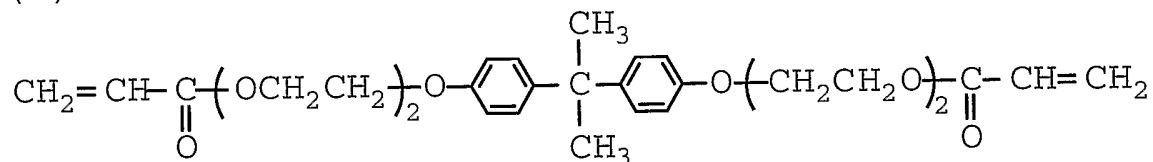
下記の化合物（2）；5 重量部

下記の化合物（3）；25 重量部

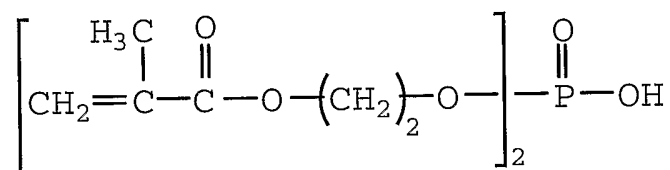
(N-3) 増感剤

下記の化合物（4）；2 重量部

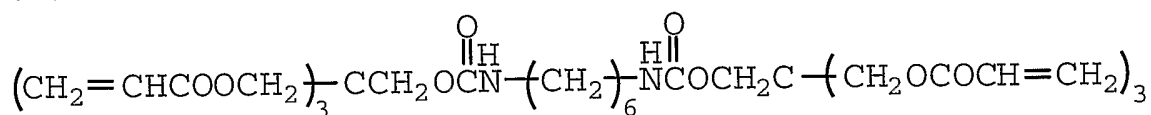
(1)



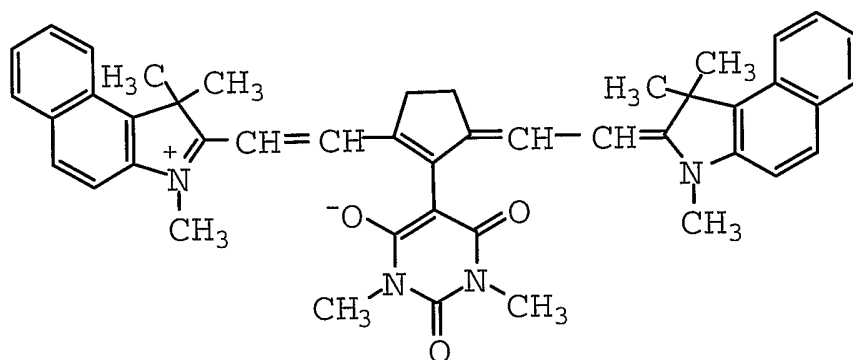
(2)



(3)



(4)



(N-4) 光重合開始剤

2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-
-トリアジン(C-1); 5重量部

その他成分

顔料(エチルバイオレット); 5重量部

得られたネガ型感光性平版印刷版につき、実施例4におけると同様にして各種の露光エネルギーで細線画像を走査露光し（B工程）、次いで、炭酸ナトリウム0.8重量%及びアニオン性界面活性剤（花王社製「ペレックスNB L」）3重量%の水溶液からなる現像液を製版処理剤供給機構から供給し、25℃で30秒間浸漬した後、水洗することにより、細線画像を再現させたネガ型平版印刷版を作製した（C工程）。その際、細線画像が再現する最小露光エネルギーから求めた感度は100 mJ/cm²であった。

次いで、実施例4におけると同様にして10,000枚の印刷を行い（D工程）、印刷終了後、平版印刷版を版胴に固定した状態で、版面上の印刷インキを洗浄、除去した後、版面上に、付設した画像除去機構のローラにより画像除去剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを塗布し、画像表面をブラシで擦った後、ガーゼで拭き取って画像を除去し、水洗することにより、アルミニウム板支持体を再生させた（E工程）後、当該再生アルミニウム板支持体表面に、再度、付設した感光性組成物塗布液塗布機構のローラにより上記と同様の光重合性の感光性組成物塗布液を塗布し、加熱、乾燥させて感光性層を形成することによりネガ型感光性平版印刷版を作製し（A工程）、引き続いて、付設した露光機構を使用して前記感光性層をレーザー光源により上記と異なる細線画像を走査露光し（B工程）、付設した現像処理機構のローラより前記感光層上に上記と同様のアルカリ現像液を供給して現像処理することによりネガ画像を現出させてネガ型平版印刷版を作製した。

そして、得られたネガ型平版印刷版を使用して、上記と同様にして10,000枚の印刷を行い、非画像部における前回の感光層の細線画像の残像によるインキの付着を目視観察したところ、インキの付着は全く認められなかった。

以上説明した本発明によれば次の様な効果が得られる。すなわち、本発明によれば、従来の印刷機上製版方法を更に改良し、作業を大幅に効率化でき、かつ、印刷時の汚れを抑制し、安定して高品質の画像を提供することが可能な再生式製

版・印刷方法および製版・印刷装置が提供される。

しかも、製版、印刷、再生の各工程で発生するミストが効率的に除去され、不適切な照明光を遮断して各種の感光性版剤に対応し得る様に改良された再生式の印刷機上製版・印刷装置が提供される。斯かる再生式の印刷機上製版・印刷装置は、作業の効率化に寄与するところが大きい。

産業上の利用可能性

以上の様に、本発明の再生式製版・印刷方法および製版・印刷装置は、印刷工程とは別個に独立の現像工程が必要な印刷システムを大幅に効率化し、一層高品質の画像を印刷するのに有用であり、再生式の印刷機上における製版、印刷に適している。

請 求 の 範 囲

1. 下記の (A) ~ (E) の工程を順次行う再生式製版・印刷方法において、現像工程 (C) と印刷工程 (D) とを独立の工程として行い、かつ、同一の回転ドラム又はコンベアー上で (A) ~ (E) の工程を繰り返し行うことを特徴とする再生式製版・印刷方法。

(A) 支持体上に版剤供給機構から感光性版剤を供給塗布して、感光性層が形成された感光性平版印刷版を作製する感光性層塗布工程。

(B) 露光機構により感光性平版印刷版の前記感光性層を画像露光する露光工程。

(C) 画像露光済みの前記感光性層上に、製版処理剤供給機構から製版処理剤を供給して画像を形成する現像工程。

(D) 工程 (C) で得られた画像表面にインク着肉装置及び湿し装置からそれぞれ印刷インキ及び湿し水を供給して印刷する印刷工程。

(E) 版剤除去機構により支持体上の画像部分を除去して支持体を再生する支持体再生工程。

2. 工程 (A) ~ (E) の工程を、印刷機の版胴上で行う請求の範囲第1項に記載の再生式製版・印刷方法。

3. 感光性層塗布工程 (A) において、支持体上に感光性版剤を供給塗布し、次いで熱乾燥する際に、光強度密度 100 W cm^{-2} 以下の近赤外光を 0.1 秒以上照射する請求の範囲第1項または第2項に記載の再生式製版・印刷方法。

4. 露光工程 (B) において、レーザー光線により毎秒 0.1 m 以上の走査速度で露光を行う請求の範囲第1項~第3項に記載の再生式製版・印刷方法。

5. 現像工程 (C) の製版処理剤供給機構が、印刷工程 (D) の湿し装置とは独立した別個の機構である請求の範囲第1項~第4項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

6. 現像工程 (C) の製版処理剤として、アルカリ現像液を使用する請求の範囲

第1項～第5項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

7. アルカリ現像液が界面活性剤を含有する請求の範囲第6項に記載の再生式製版・印刷方法。

8. 現像工程(C)において、感光性平板印刷版の感光性層に形成される画像の形成状態を検知し、得られる情報によって、現像条件を調節する請求の範囲第1項～第7項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

9. 現像工程(C)において検知される情報が、検知波長400～1300nmの範囲内の波長の、画像部分と非画像部分の反射吸光度である請求の範囲第8項に記載の再生式製版・印刷方法。

10. 現像工程(C)において検知される情報として、画像部分の反射吸光度から支持体の反射吸光度を差し引いた反射吸光度を反射吸光度Aとし、非画像部分の反射吸光度から支持体の反射吸光度を差し引いた反射吸光度を反射吸光度Bとした際に、反射吸光度Aを反射吸光度Bで割った値が少なくとも0.5以上である情報を使用する請求の範囲第8項または第9項に記載の製版方法。

11. 調節する現像条件が、現像工程(C)における、現像液の温度、現像時間、現像液供給量、現像液供給回数、画像形成材料の擦り圧、擦り密度、擦り回数の群から選ばれる少なくとも1つである請求の範囲第8項～第10項に記載の製版方法。

12. 支持体再生工程(E)において、剥離剤を使用する請求の範囲第1項～第11項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

13. 剥離剤としてアルカリ水溶液を使用する請求の範囲第12項に記載の再生式製版・印刷方法。

14. 剥離剤が水溶性の有機溶剤を含有する請求の範囲第12項または第13項に記載の再生式製版・印刷方法。

15. 剥離剤が界面活性剤を含有する請求の範囲第12項～第14項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

16. 感光性版剤が、下記の (P-1) 成分および (P-2) 成分を含有するポジ型感光性組成物である請求の範囲第1項～第15項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

(P-1) 画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質

(P-2) アルカリ可溶性樹脂

17. (P-1) 成分の光熱変換物質が、波長域600～1300nmの一部または全部に吸収帯を有する光吸収色素である請求の範囲第16項に記載の再生式製版・印刷方法。

18. (P-1) 成分の光熱変換物質としての光吸収色素が、ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造のシアニン系色素である請求の範囲第16項または第17項に記載の再生式製版・印刷方法。

19. (P-2) 成分のアルカリ可溶性樹脂がフェノール性水酸基を有する樹脂である請求の範囲第16項～第18項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

20. レーザー光源が、600～1300nmの波長域の光を発生する光源である請求の範囲第16項～第19項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

21. 感光性版剤が下記の (N-1) ～ (N-4) 成分を含有する光重合性組成物であり、感光性層を波長域400～1300nmのレーザー光源により走査露光して現像処理することによりネガ画像を現出させる請求の範囲第1項～第15項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

(N-1) 高分子結合材

(N-2) エチレン性不飽和化合物

(N-3) 増感剤

(N-4) 光重合開始剤

22. アルミニウム板支持体は、その表面に圧着したガムテープの剥離強度が500g/cm以下の支持体である請求の範囲第21項に記載の再生式製版・印刷方法。

23. アルミニウム板支持体は、その表面に親水性高分子の薄膜層が形成された支持体である請求の範囲第21項または第22項に記載の再生式製版・印刷方法。

24. (N-3)成分の増感剤が、400～420nmの青紫外領域に吸収極大を有する光吸収色素であり、かつ、レーザー光源が、400～420nmの波長域の光を発生する光源である請求の範囲第21項～第23項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

25. (N-3)成分の増感剤が、600～1300nmの近赤外領域に吸収極大を有する光吸収色素であり、かつ、レーザー光源が、600～1300nmの波長域の光を発生する光源である請求の範囲第21項～第23項の何れかに記載の再生式製版・印刷方法。

26. 版固定用ドラム、版剤供給機構、露光機構、製版処理剤供給機構および版剤除去機構を有するレーザー製版・再生装置(I)と、印刷機(II)とを使用した再生式の機上製版・印刷方法であって、(A)版固定用ドラム上に支持体を固定し、当該支持体上に版剤供給機構から感光性版剤を供給して感光性平版印刷版となし、次いで、(B)露光機構により感光性平版印刷版を画像露光した後、(C)画像露光済み感光性平版印刷版上に製版処理剤供給機構から製版処理剤を供給し、更に、必要に応じて物理的刺激を与え、そして、画像を形成して平板印刷版を得、次いで、(D)版固定用ドラムから平板印刷版を外して印刷機にセットして印刷を行なった後、(E)印刷機から使用済みの平板印刷版を外して版固定用ドラム上に固定し、版剤除去機構により平板印刷版上の画像部分を除去して支持体を再生することを特徴とする再生式の機上製版・印刷方法。

27. 版胴、ブランケット胴および圧胴から成る印刷部を備えた平版印刷機上において、各胴間を離間状態にし且つ圧胴への紙の送給を停止した状態とした後、

(A)版胴上に固定した支持体上に版剤供給機構から光重合性組成物から成る感光性版剤を供給塗布して感光性平版印刷版となし、次いで、(B)露光機構により感光性平版印刷版を画像露光した後、(C)画像露光済み感光性平版印刷版上

に製版処理材供給機構から製版処理剤を供給し、更に、必要に応じて物理的刺激を与え、そして、画像を形成し、次いで、(D)感光性平版印刷版上の画像表面にインク着肉装置および湿し装置からそれぞれ印刷インキ及び湿し水を供給し、そして、版胴、ブランケット胴および圧胴を接触回転させると共にブランケット胴と圧胴との間に印刷紙を供給して印刷した後、再度、各胴間を離間状態にし且つ圧胴への紙の送給を停止した状態とした後、(E)版剤除去機構により支持体上の画像部分を除去して支持体を再生することを特徴とする再生式製版・印刷方法。

28. 版胴(21)、ブランケット胴(22)、圧胴(23)、インク着肉装置(6)及び湿し装置(7)を有する平版印刷機と、版胴(21)上に支持体(3)を固定するための支持体固定手段(31)と、支持体(3)上に版剤を供給するための版剤供給機構(4)と、支持体(3)上に感光性版剤を供給塗布して形成された感光性平版印刷版を画像露光するための露光機構(5)と、製版処理剤供給装置(80)、版剤溶解液供給機構(81)、必要に応じて設けられる版剤剥離ローラー(82)、洗浄水供給機構(83)、廃液吸引機構(84)及びエア式乾燥機構(85)から成る版剤除去機構と、上記の各要素の全体を収容するためのスライド可能な前面開放型のケーシング(1)と、ケーシング(1)の天井部に設置された除塵フィルター(11)とから主として構成され、版胴(21)、ブランケット胴(22)及び圧胴(23)の各胴間は離間可能になされ、圧胴(23)への紙の送給停止は制御可能になされ、インク着肉装置(6)及び湿し装置(7)は版胴(21)に対して離間可能になされていることを特徴とする再生式の印刷機上製版・印刷装置。

29. アルミニウム板支持体表面に下記の(P-1)成分および(P-2)成分を含有するポジ型感光性組成物よりなる感光性層が形成されたポジ型感光性平版印刷版の前記感光性層をレーザー光源により走査露光し現像処理することによりポジ画像を現出させたポジ型平版印刷版を、印刷機の版胴に着脱自在に固定した

状態で印刷インキにより被印刷物への印刷を行った後、版胴に固定した状態で、アルミニウム板支持体表面のポジ画像を除去してアルミニウム板支持体を再生し、当該再生アルミニウム板支持体表面に、再度、下記の（P－1）成分および（P－2）成分を含有するポジ型感光性組成物よりなる感光性層を形成し、当該感光性層をレーザー光源により走査露光し現像処理することによりポジ画像を現出させることを特徴とするポジ型平版印刷版の作製方法。

（P－1）画像露光光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質

（P－2）アルカリ可溶性樹脂

30．アルミニウム板支持体表面に下記の（N－1）成分～（N－4）成分を含有する光重合性組成物よりなる感光性層が形成されたネガ型感光性平版印刷版の前記感光性層を波長域400～1300nmのレーザー光源により走査露光し現像処理することによりネガ画像を現出させたネガ型平版印刷版を、印刷機の版胴に着脱自在に固定した状態で印刷インキにより被印刷物への印刷を行った後、版胴に固定した状態で、アルミニウム板支持体表面のネガ画像を除去してアルミニウム板支持体を再生し、当該再生アルミニウム板支持体表面に、再度、下記の（N－1）成分～（N－4）成分を含有する光重合性組成物よりなる感光性層を形成し、当該感光性層を波長域400～1300nmのレーザー光源により走査露光し現像処理することによりネガ画像を現出させることを特徴とするネガ型平版印刷版の作製方法。

（N－1）高分子結合材

（N－2）エチレン性不飽和化合物

（N－3）増感剤

（N－4）光重合開始剤

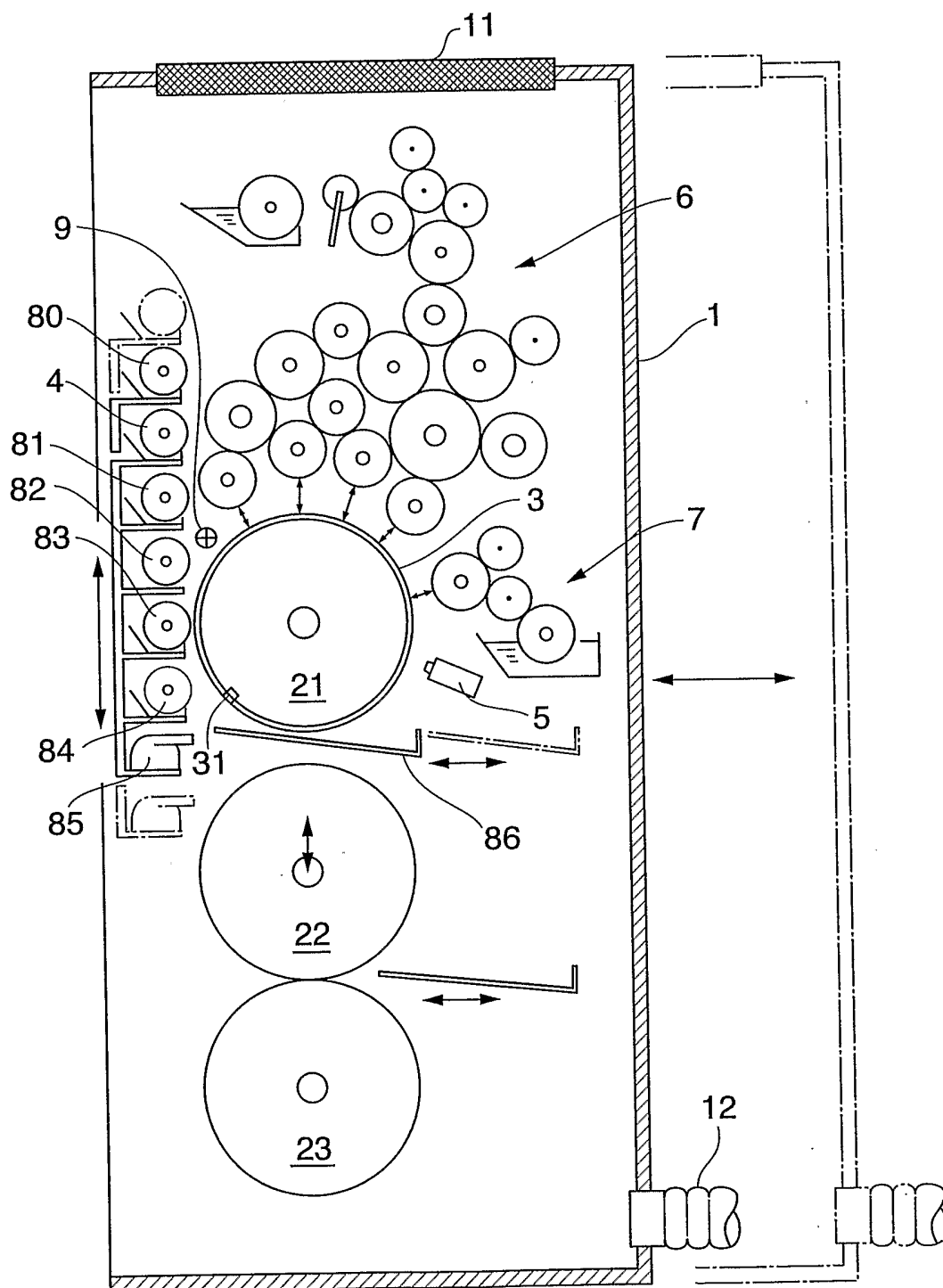
31．支持体上に感光性層を設けた画像形成材料を画像データに基づいて露光する画像露光工程（B）と、露光した画像形成材料にアルカリ現像液を接触させて画像を形成する現像工程（C）からなる画像形成材料の製版方法において、上記

現像工程（C）にて、画像形成材料の感光性層に形成される画像の形成状態を検知し、得られる情報によって、現像条件を調節することを特徴とする画像形成材料の製版方法。

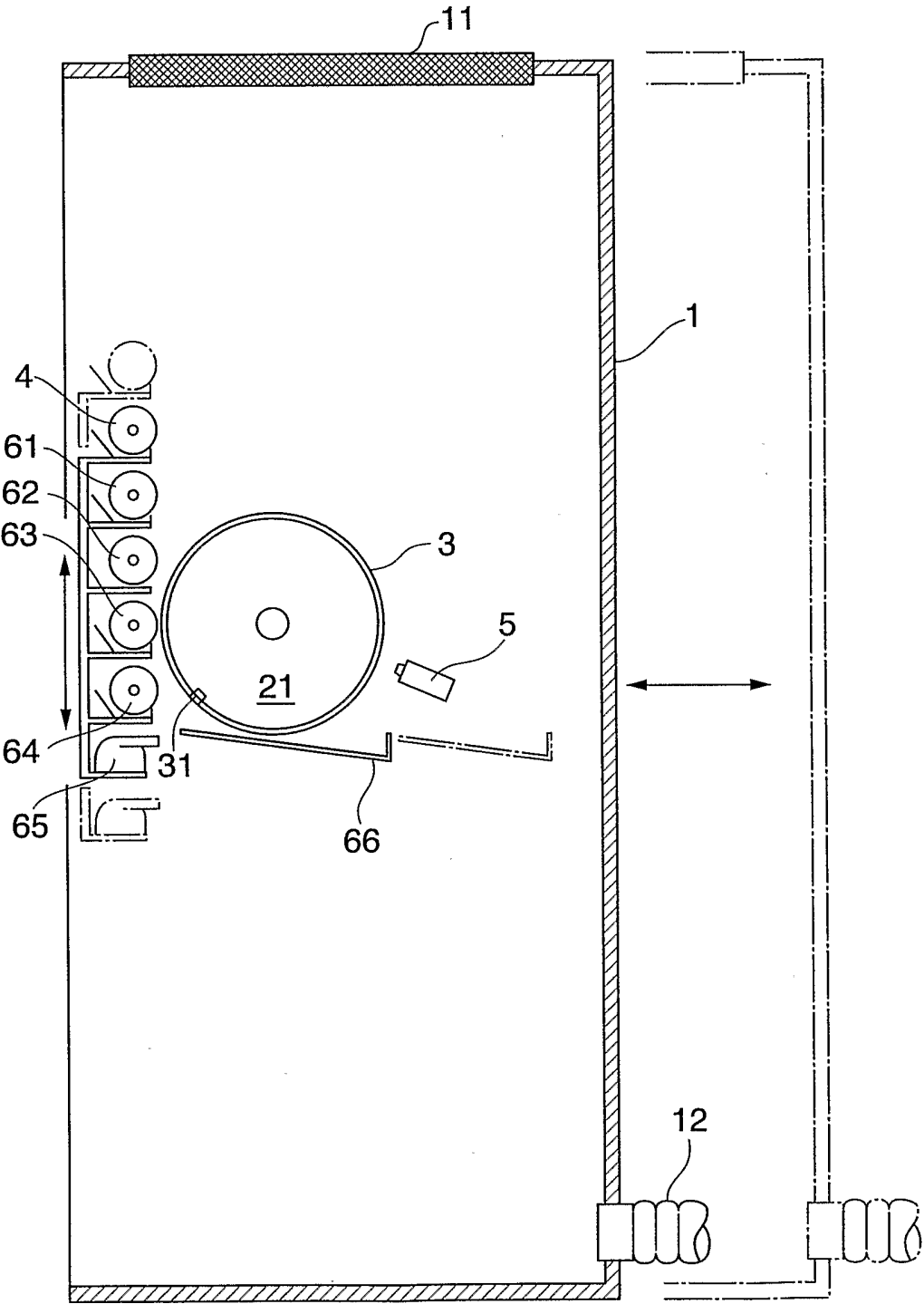
32. 近赤外吸収色素含有の感光性層を支持体上に設け且つ光強度密度 100 W cm^{-2} 以下の近赤外光を 0.1 秒以上照射して感光性層を熱乾燥させることにより感光性画像形成材料を構成した後、レーザー光線により毎秒 0.1 m 以上の走査速度で走査画像露光を行い、次いで、製版処理を施して感光性層により画像形成することを特徴とするレーザー製版方法。

1/2

第 1 図



第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41F7/02, B41C1/10, G03F7/00, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41F7/02, B41C1/10, G03F7/00, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-216835 A (Mitsubishi Chemical Corp., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Full text; Fig. 1 (Family: none)	1-30
Y	EP 802457 A1 (AGFA-GEVAERT naamloze vennootschap), 22 October, 1997 (22.10.97), Full text; Figs. 1 to 2 & JP 10-58851 A	1-30
Y	US 5713287 A (Creo Products Inc.), 03 February, 1998 (03.02.98), Full text; Figs. 1 to 2e & JP 9-99535 A & DE 19612927 A	1-30



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
18 July, 2002 (18.07.02)

Date of mailing of the international search report
30 July, 2002 (30.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-283931 A (Mitsubishi Electric Corp.), 15 November, 1989 (15.11.89), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	3, 4, 32
Y	JP 60-122948 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 July, 1985 (01.07.85), Full text; Fig. 1 (Family: none)	3, 4, 32
Y X	JP 61-61165 A (Konishiroku Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 March, 1986 (28.03.86), Full text; Fig. 1 (Family: none)	8-11 31
Y X	JP 62-17749 A (Konishiroku Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 January, 1987 (26.01.87), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	8-11 31
Y	JP 2000-39711 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Full text & US 6258510 B1	21, 24, 25, 30, 32
Y	JP 2000-292939 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 20 October, 2000 (20.10.00), Full text (Family: none)	21, 24, 25, 30, 32
P, X	JP 2001-253038 A (AGFA-GEVAERT naamloze vennootschap), 18 September, 2001 (18.09.01), Full text & EP 1118470 A1	1, 2, 12-20, 22, 23, 29
E, X	JP 2002-192849 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41F7/02, B41C1/10, G03F7/00, G03F7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41F7/02, B41C1/10, G03F7/00, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-216835 A (三菱化学株式会社, 三菱重工業株式会社) 1999. 08. 10, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1-30
Y	EP 802457 A1 (AGFA-GEVAERT naa- ml o z e v e n n o o t s c h a p) 1997. 10. 22, 全文, 第1-2図 & JP 10-58851 A	1-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 07. 02

国際調査報告の発送日

30.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

印

2P

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5713287 A (Creo Products Inc.) 1998. 02. 03, 全文, 第1-2e図 &JP 9-99535 A & DE 19612927 A	1-30
Y	JP 1-283931 A (三菱電機株式会社) 1989. 11. 15, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	3, 4, 32
Y	JP 60-122948 A (富士写真フイルム株式会社) 1985. 07. 01, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	3, 4, 32
Y	JP 61-61165 A (小西六写真工業株式会社) 1986. 03. 28, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	8-11
X		31
Y	JP 62-17749 A (小西六写真工業株式会社) 1987. 01. 26, 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	8-11
X		31
Y	JP 2000-39711 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 02. 08, 全文 &US 6258510 B1	21, 24, 25, 30, 32
Y	JP 2000-292939 A (三菱化学株式会社) 2000. 10. 20, 全文 (ファミリーなし)	21, 24, 25, 30, 32
PX	JP 2001-253038 A (アグフアーゲヴェルト・ナー ムローゼ・フエンノートシャツプ) 2001. 09. 18, 全文 &EP 1118470 A1	1, 2, 12-20, 22, 23, 29
EX	JP 2002-192849 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 07. 10, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	29