

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-233610

(P2004-233610A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

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

G03F 7/40

G03F 7/00

F I

G03F 7/40 521

G03F 7/00 504

テーマコード (参考)

2H096

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-21547 (P2003-21547)

(22) 出願日 平成15年1月30日 (2003.1.30)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 横山 恭子

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 末沢 満

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 2H096 AA13 EA02 GA02 GA17 HA09  
JA04

(54) 【発明の名称】 水なし平版印刷版用染色液およびそれを用いた染色方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】多量の版を処理しても、染色濃度の低下及びヘドロの発生が少なく、安定した検版性を示す水なし平版印刷版の染色方法及びそれに用いる染色液の提供。

【解決手段】水なし平版印刷版の、画線部を染色するのに用いられる染色液であって、下記式(1)で示されるジまたはトリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、を1種類以上と下記式(2)で示されるアニオン系界面活性剤1種類以上とを含有する。

$$R_1 - (OCH_2CH(CH_3))_n - OH \quad \cdots \text{式(1)} \quad (\text{式中、} R_1 \text{ は } CH_3$$

$$-, C_2H_5-, C_3H_7-, C_4H_9-, n \text{ は } 2 \sim 3。)$$

$$R_2 - O - M - X \quad \cdots \text{式(2)} \quad (\text{式中、} R_2 \text{ は炭素数 } 3 \sim 30 \text{ の分岐した構造のアルキル基またはアルケニル}$$

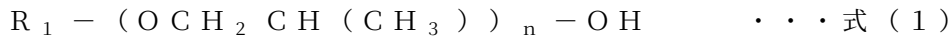
基。Mはエチレンオキシド単位および／またはプロピレンオキシド単位を示し、繰り返し数は0～30。Xは $-SO_3Na$ 、 $-SO_3NH_4$ 、 $-PO_3Na_2$ 、 $-COONa$ および $-COOK$ を示す。)

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に、感光層、シリコーンゴム層を順次積層した水なし平版印刷版の、現像中もしくは現像後に、画線部を染色するのに用いられる染色液であって、下記式（１）で示されるジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテルを１種類以上と式（２）で示される $R_2$ が分岐した構造を有するアニオン性界面活性剤１種類以上とを含有することを特徴とする水なし平版印刷版用染色液。



（式中、 $R_1$ は $CH_3-$ 、 $C_2H_5-$ 、 $C_3H_7-$ 、 $C_4H_9-$ のいずれかを示し、 $n$ は２または３を示す。）



（式中、 $R_2$ は炭素数３～３０の分岐した構造のアルキル基またはアルケニル基を示す。 $M$ はエチレンオキサイド単位および／またはプロピレンオキサイド単位の繰り返しを示し、繰り返し数は０～３０である。 $X$ は $-SO_3Na$ 、 $-SO_3NH_4$ 、 $-PO_3Na_2$ 、 $-COONa$ および $-COOK$ から選ばれる１種を示す。）

## 【請求項 2】

基板上に、感光層、シリコーンゴム層を順次積層した水なし平版印刷版の、現像中もしくは現像後に、請求項 1 に記載の水なし平版印刷版用染色液を用いて画線部を染色することを特徴とする水なし平版印刷版の染色方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【０００１】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、水なし平版印刷版用染色液およびそれを用いた染色方法に関し、特に水なし平版印刷版の画線部の染色において、経時による泡立ちの発生が少なく、染色濃度低下やヘドロの発生も少ない、安定して検版性に優れた水なし平版印刷版を得る染色液および染色方法に関するものである。

## 【０００２】

## 【従来の技術】

水なし平版印刷とは、一般に、画線部と非画線部とを略同一平面上に存在させ、画線部をインキ受容性、非画線部をインキ反撥性として、インキの付着性の差異を利用して、画線部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷をする平版印刷方法を言う。例えば、非画線部がシリコーンゴム、含フッ素化合物などのインキ反撥性を有する物質からなり、湿し水を用いずに印刷可能であるような印刷方法である。

## 【０００３】

この水なし平版印刷版として、実用上優れた性能を有しているものとしては、インキ反撥性層としてシリコーンゴム層を用いたポジティブワーキング用のものが提案されている（例えば特許文献 1－2 参照）。

## 【０００４】

また、ネガティブワーキング用のものも提案されている（例えば特許文献 3－4 参照）。

## 【０００５】

これらの水なし平版印刷版は、通常、ポジティブフィルムもしくはネガティブフィルムを通して、活性光線により露光される。そして、その後、現像処理されることにより、画線部に対応したシリコーンゴム層のみが剥ぎ取られ、感光層が露出し、インキ着肉性の画線部となる。

## 【０００６】

これらの水なし平版印刷版は、自動現像機等を用いて現像中もしくは現像後に、現像の終点を判別するために、すなわち検版性を向上させる目的から、通常、画線部を染色することが行われている。これらの染色には、通常、染料を含む染色液を散布又は浸漬させ、画線部のみを染色する方法が用いられている。

## 【０００７】

10

20

30

40

50

このような染色液としては、通常、塩基性染料、分散染料、酸性染料のうちから選ばれる少なくとも１種を、水、アルコール類、ケトン類、エーテル類などの単独または２種以上の混合溶媒に溶解または分散したものが用いられる。また、染色性を向上させるために、有機酸、無機酸、アミン類、界面活性剤、染色助剤などが加えられている。

【０００８】

しかしながら、このような染色液は、自動現像機等を用い、多量処理を行なった場合、染色液中の染料を主とするヘドロが発生し、水なし平版印刷版の表面や裏面や自動現像機の槽中に付着して汚れが発生し、さらに画線部の染色濃度が低下するという問題があった。

【０００９】

このようなヘドロの発生を防止するためには、ヘドロの溶媒への溶解性を高めるために、10  
有機溶剤、界面活性剤の選択および含有量を増すことが効果的である。このような界面活性剤の選択によって多量処理を行ってもヘドロの発生が抑制されるものが提案されている（例えば、特許文献５参照）。

【００１０】

この方法を使用すれば、界面活性剤の選択等でヘドロの発生が抑制されたり、経時による版の汚れの発生が少なくなるものの、染色液の槽内での泡立ちが発生し、槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題や、泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題が生じることがあった。

【００１１】

この泡立ちの問題に対し染色液に消泡剤を含有させる方法が提案されている（例えば、特20  
許文献５、６参照）。しかしながら、多量処理を行うとやはり、泡立ちが発生していた。

【００１２】

界面活性剤に分岐したアニオン系界面活性剤を使用することで、ヘドロの発生が抑制されたり、経時による泡立ちの発生が抑制されることが紹介されている（例えば、特許文献７参照）。しかしながら、この方法では、現像スピードの変更や現像機が変わることによって、泡立ちの防止効果が十分では無い場合があった。

【００１３】

【特許文献１】

特公昭５４－２６９２３号公報（第１頁）

【００１４】

【特許文献２】

特開昭６０－２１０５０号公報（第１－２頁）

【００１５】

【特許文献３】

特開昭５５－５９４６６号公報（第１頁）

【００１６】

【特許文献４】

特開昭５６－８００４６号公報（第１頁）

【００１７】

【特許文献５】

特開平３－１２９３５０号公報（第１－５頁）

【００１８】

【特許文献６】

特開平４－３３３８５１号公報（第１０頁）

【００１９】

【特許文献７】

特開平９－３４１３２号公報（第２頁）

【００２０】

【発明が解決しようとする課題】

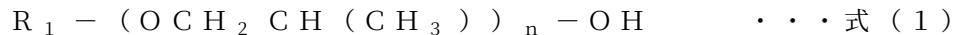
本発明の目的は、上記欠点を解消し、多量の版を処理しても、染色濃度の低下が少なく、50

版を汚染するようなヘドロの発生が少なく、安定した検版性を示す水なし平版印刷版の染色方法およびそれに用いる染色液を提供することにある。

#### 【0021】

##### 【問題を解決するための手段】

本発明者等は、この問題点を解決すべく鋭意検討の結果、以下の構成によりかかる課題が達成されることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は、基板上に、感光層、シリコーンゴム層を順次積層した水なし平版印刷版の、現像中もしくは現像後に、画線部を染色するのに用いられる染色液であって、下記式(1)で示されるジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテルを1種類以上と式(2)で示される $R_2$ が分岐した構造を有するアニオン性界面活性剤を1種類以上とを含有することを特徴とする水なし平版印刷版用染色液をその骨子とする。



(式中、 $R_1$ は $CH_3-$ 、 $C_2H_5-$ 、 $C_3H_7-$ 、 $C_4H_9-$ のいずれかを示し、 $n$ は2または3を示す。)

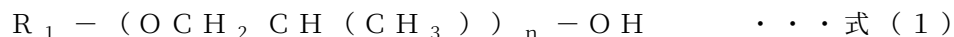


(式中、 $R_2$ は炭素数3～30の分岐した構造のアルキル基またはアルケニル基を示す。 $M$ はエチレンオキサイド単位および／またはプロピレンオキサイド単位の繰り返しを示し、繰り返し数は0～30である。 $X$ は $-SO_3Na$ 、 $-SO_3NH_4$ 、 $-PO_3Na_2$ 、 $-COONa$ および $-COOK$ から選ばれる1種を示す。)

#### 【0022】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の内容を詳しく説明する。まず、本発明において用いられるのは、下記式(1)で示されるジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテルである。



(式中、 $R_1$ は $CH_3-$ 、 $C_2H_5-$ 、 $C_3H_7-$ 、 $C_4H_9-$ のいずれかを示し、 $n$ は2または3を示す)。

#### 【0023】

このようなジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテルの具体例としては、プロピレングリコールモメチルエーテル、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルである。好ましくはジプロピレングリコールモメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルを挙げることができる。これらは単独で、或いは2種以上の組みあわせで用いられる。

#### 【0024】

これらの化合物の含有量は、染色液中5重量%以上が好ましく、より好ましくは10重量%以上50%以下である。5%未満では消泡効果が得にくくなることがあり、50%を越えると版材に剥がれが起きる等の問題が生じやすくなるからである。

#### 【0025】

発明において用いられる界面活性剤は、式(2)で示される $R_2$ が分岐した構造を有するアニオン性界面活性剤である。



(式中、 $R_2$ は炭素数3～30の分岐した構造のアルキル基またはアルケニル基を示す。 $M$ はエチレンオキサイド単位および／またはプロピレンオキサイド単位の繰り返しを示し、繰り返し数は0～30である。 $X$ は $-SO_3Na$ 、 $-SO_3NH_4$ 、 $-PO_3Na_2$ 、 $-COONa$ および $-COOK$ から選ばれる1種を示す)。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

R<sub>2</sub> は、炭素数 3～30 の分岐した構造のアルキル基またはアルケニル基である。分岐を有することにより、分岐を有しないものと比較し、浸透力が優れる界面活性剤となる。炭素数は 5～14 であることが好ましい。炭素数が 30 を越えると、疎水性が大きくなりすぎ水への溶解性が低下する。また、炭素数が 2 以下の場合、水への溶解性は良好であるが、疎水性が小さくなりすぎて界面活性剤としての機能が低下する。

#### 【0027】

M はエチレンオキサイド単位および／またはプロピレンオキサイド単位の繰り返しを示す。繰り返し数は 0～30 であるが、0～10 であることが好ましい。繰り返し数が 30 を越えると、分子量が大きくなり、浸透性が低下する。M は、エチレンオキサイド単位またはプロピレンオキサイド単位のみであってもよいし、両者の組合せであっても良く、その場合の順序は任意である。

#### 【0028】

X は、アニオン性界面活性剤の親水基を示し、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ 、 $-\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、 $-\text{COONa}$  および  $-\text{COOK}$  から選ばれる 1 種である。中でも、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NH}_4$  が好ましい。

#### 【0029】

式 (2) で示されるアニオン性界面活性剤の具体例としては、イソプロピル硫酸エステル塩、分岐ブチル硫酸エステル塩、分岐ペンチル硫酸エステル塩、分岐ヘキシル硫酸エステル塩、分岐ヘプチル硫酸エステル塩、分岐オクチル硫酸エステル塩、分岐ノニル硫酸エステル塩、分岐デシル硫酸エステル塩、分岐ヘンデシル硫酸エステル塩、分岐ドデシル硫酸エステル塩、分岐ミリスチル硫酸エステル塩、分岐ステアシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンイソプロピル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ブチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ペンチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ヘキシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ヘプチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐オクチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ノニル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐デシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ヘンデシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ドデシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ミリスチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン分岐ステアシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンイソプロピル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ブチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ペンチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ヘキシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ヘプチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐オクチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ノニル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐デシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ヘンデシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ドデシル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ミリスチル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン分岐ステアシル硫酸エステル塩、 $\alpha$ -オレフィンの硫酸エステル塩、 $\beta$ -オレフィンの硫酸エステル塩、 $\omega$ -オレフィンの硫酸エステル塩等のアルキルまたはアルケニル硫酸エステル塩が挙げられ、同様にリン酸塩、カルボン酸塩が用いられる。

#### 【0030】

好ましくは、1-メチル-ヘプチル硫酸ナトリウム、1-メチル-ヘプチル硫酸アンモニウム、1-エチル-ヘキシル硫酸ナトリウム、1-エチル-ヘキシル硫酸アンモニウム、1-プロピル-ペンチル硫酸ナトリウム、1-プロピル-ペンチル硫酸アンモニウム、2-エチル-ヘキシル硫酸ナトリウム、2-エチル-ヘキシル硫酸アンモニウム、2-プロピル-ペンチル硫酸ナトリウム、2-プロピル-ペンチル硫酸アンモニウム、1-メチル-ヘンデシル硫酸ナトリウム、1-メチル-ヘンデシル硫酸アンモニウム、1-エチル-デシル硫酸ナトリウム、1-エチル-デシル硫酸アンモニウム、1-プロピル-ノニル硫酸ナトリウム、1-プロピル-ノニル硫酸アンモニウム、1-ブチル-オクチル硫酸ナト

リウム、1-ブチル-オクチル硫酸アンモニウム、1-ペンタン-ヘプチル硫酸ナトリウム、1-ペンタン-ヘプチル硫酸アンモニウム、1-ヘキサン-ヘキシル硫酸ナトリウム、1-ヘキサン-ヘキシル硫酸アンモニウムが用いられる。特に、2-エチルヘキシル硫酸ナトリウムが好ましく使用される。

#### 【0031】

これらの界面活性剤は単独で、或いは2種以上の組みあわせで用いられ、さらに、本発明の効果を妨げない程度に他のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを添加することができる。

#### 【0032】

本発明において、界面活性剤の含有量は、染色液中0.01~10重量%が好ましく、より好ましくは0.1~10重量%である。0.01重量%未満では添加効果が出にくく、また、10重量%を越えると泡が発生しやすくなる傾向が生じるからである。

#### 【0033】

本発明の染色液に用いられる染料としては特に限定されず、例えば、塩基性染料、酸性染料、直接染料、分散染料および反応性染料等の中から単独で、または2種以上のものを使用することができる。中でも、水溶性の塩基性染料および酸性染料が好ましく用いられる。

#### 【0034】

ここで、塩基性染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、エチルバイオレット、ピクトリアピュアブルー、ピクトリアブルー、メチルバイオレット、"DAIABASIC MAGENTA" (三菱化学製)、"AIZEN BASIC CYANINE 6GH" (保土ケ谷化学工業製)、"PRIMOCYANINE BX CONC." (住友化学製)、"ASTRAZON BLUE G" (FARBENFARRIKEN BAYER製)、"DIACRYL SUPRA BRILLIANT 2B" (三菱化学製)、"AIZEN CATHILON TURQUOISEBLUE LH" (保土ケ谷化学製)、"AIZENDIAMOND GREEN GH" (保土ケ谷化学製)、"AIZEN MALACHITE GREEN" (保土ケ谷化学製)等が挙げられる。

#### 【0035】

また、酸性染料としては、例えば、"ACID VIOLET 5B" (保土ケ谷化学製)、"KITON BLUE A" (CIBA製)、"PATENT BLUE AF" (BASF製)、"RAKUTO BRILLIANT BLUE FCF" (洛東化学工業製)、"BRILLIANT ACIDBLUE R" (GEIGY製)、"KAYANOL CYANINE 6B" (日本化薬製)、"SUPRANOL CYANINEG" (FARBENFARRIKEN BAYER製)、"ORIENT SOLUBLE BLUE OBB" (オリエント化学工業製)、"ACID BRILLIANT BLUE 5G" (中外化成製)、"ACID BRILLIANT BLUE FR" (中外化成製)、"ACID GREEN GBH" (高岡化学工業製)、"ACID BRILLIANT MILLINGGREEN B" (保土ケ谷化学工業製)等が挙げられる。

#### 【0036】

染料の含有量は、染色液中0.01~10重量%が好ましく、より好ましくは0.05~5重量%である。0.01重量%未満では染料の添加効果が小さくなり、10重量%を越えると染料の溶解性が問題となる傾向が生じる。

#### 【0037】

本発明の染色液に用いられる溶媒としては特に限定されず、例えば、水、アルコール類、エチレングリコール類、プロピレングリコール類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジアルキルグリコールエーテル類が用いられ、これらの溶媒は、単独で、あるいは2種類以上で用いられる。

#### 【0038】

本発明の染色液には、その他、添加剤として、染色助剤、有機酸、無機酸、消泡剤、可塑剤を添加することもできる。

【0039】

このようにして調製された染色液は、基板上に、感光層、インキ反撥層を順次積層した水なし平版印刷版の、現像中もしくは現像後に、画線部を染色するのに用いられる。

【0040】

次に、本発明に使用する水なし平版印刷版の構成について具体的に説明する。本発明に使用する水なし平版印刷版は、基板上に、感光層、シリコンゴム層を順次積層した水なし平版印刷版である。

【0041】

水なし平版印刷版の基板に使用する素材としては特に限定されず、例えば、アルミニウム、スチール、ポリエステルやポリアミドなどの樹脂、ゴム、コート紙あるいはこれらの複合材等が使用される。

【0042】

水なし平版印刷版の感光層としては、公知のいずれの感光層も用いることができ、露光の前後で現像液等に対する溶解性や膨潤性に変化を生じるものであれば、いかなるものであっても良い。好ましくは、現像性の点から、光重合性接着層、光二量化型感光層、光分解性感光層等が用いられる。

【0043】

ここで、前記光重合性接着層を有する水なし平版印刷版の好適な例を説明する。光重合性接着層は基板に略均一に塗布されており、基板に密着しているならば、層の厚みは任意であるが好ましくは300ミクロン以下であり、100ミクロン以下0.5ミクロン以上のものがさらに有用である。もし必要があれば、光重合性接着層と基板との間の接着性向上あるいはハレーション防止等のために、基板と光重合性接着層との間にプライマー層を設けることも有用である。

【0044】

光重合性接着層は、例えば、以下に示すような組成を有することが好ましい。

(1) 光重合可能なエチレン性不飽和モノマーおよび該モノマーから得られるオリゴマーから選ばれた少なくとも1種 1～99重量部

(2) 形態保持としてのバインダーポリマー 1～95重量部

(3) 光増感剤 0.1～30重量部

(4) 重合禁止剤 0.01～5重量部

ここで、光重合可能なエチレン性不飽和モノマーもしくはオリゴマーの代表的な例としては、1価のアルコールまたは1価のアミンから誘導された(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、多価アルコールおよび多価アミンから選ばれる1種以上から誘導された(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミドなどを挙げることができる。

【0045】

ここで、代表的な光重合可能なエチレン性不飽和モノマーを列挙する。

【0046】

(A) 以下に示すアルコール類の(メタ)アクリル酸エステル  
メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、シクロヘキサノール、オクタノール、ウンデカノール、ボルニルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ノナンジオール、グリセロール、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなど。

【0047】

(B) (メタ)アクリル酸グリシジルエステルとアミン、カルボン酸などの付加物、グリシジル基の開環重合体など

例えば、下記一般式(I)、(II)、(III)の構造を有するものが挙げられる。

【0048】

10

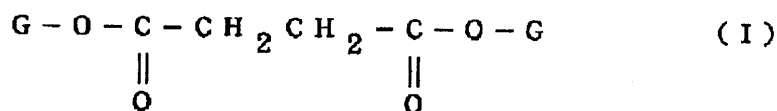
20

30

40

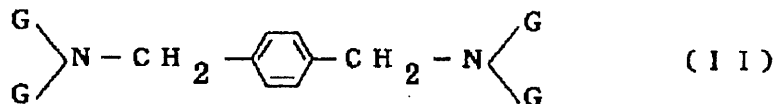
50

【化 1】



【0049】

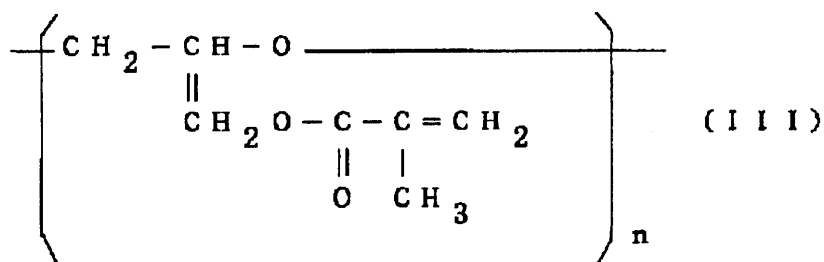
【化 2】



10

【0050】

【化 3】



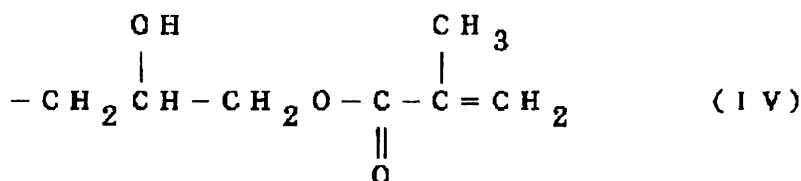
20

【0051】

(上記一般式 I、II において、G は式 (IV) で表される。)

【0052】

【化 4】



30

【0053】

(C) グリシジルエーテル化合物と (メタ) アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類。

【0054】

(D) 特公昭 48-41708 号、特公昭 50-6034 号、特公昭 51-37193 号の各公報に開示されているようなウレタンアクリレート類。 40

【0055】

(A) ~ (D) に記載したこれらの光重合可能なエチレン性不飽和モノマーもしくはオリゴマーは単独もしくは 2 種以上の混合物であってもよい。

【0056】

光重合性接着層に用いられる形態保持用としてのバインダーポリマーは、エチレン性不飽和モノマー、オリゴマー、光増感剤と相溶性のよいものを選ぶことが好ましい。例えば、次に示すようなポリマー、コポリマーをバインダーポリマーとして使用することができる。

【0057】

50

(ア) 水溶性ポリマー

水溶性ポリマーは分子量が好ましくは4,000～1,000,000のもの、より好ましくは、7,000～500,000のものであり、100gの水に対して、25℃において1g以上溶解するものである。具体的には、例えば、「水溶性高分子」（化学工業社、1987年）、「新・水溶性ポリマーの応用と市場」（シーエムシー、1988年）等に記載されているポリアクリル酸ソーダおよびその重合体、ポリアクリルアミドおよびその重合体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、水性ウレタン樹脂、水性アクリル樹脂、水溶性ポリエステル、水溶性エポキシ化合物、セルロース誘導体、天然水溶性高分子等が挙げられる。

【0058】

10

(イ) 非水溶性ポリマー

非水溶性ポリマーは分子量が好ましくは4,000～1,000,000のもの、より好ましくは、7,000～500,000のものであり、具体的には、例えば、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、(メタ)アクリレート系共重合体、(メタ)アクリルアミド系共重合体、ポリウレタン樹脂、および酢酸ビニル系共重合体、ポリスチレン、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ナイロン等を用いることができる。

【0059】

これらの(ア)、(イ)のポリマー、コポリマーは単独もしくは2種以上の混合物であってもよい。

20

【0060】

また、光重合性接着層に使用できる光増感剤の代表的な例としては次のようなものをあげることができる。

【0061】

(a) ベンゾフェノン誘導体

例えば、ベンゾフェノン、ミヒラ氏ケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、キサントン、アンスロン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、アクリドン、2-クロロアクリドン、2-クロロ-N-n-ブチルアクリドン等。

【0062】

30

(b) ベンゾイン誘導体

例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等。

【0063】

(c) キノン類

例えばp-ベンゾキノン、β-ナフトキノン、β-メチルアントラキノン等。

【0064】

これらの光増感剤の選択にあたっては、光重合性接着層の他の成分との相溶性、露光に用いる光源のスペクトルなどを考慮して、最も適当なものを選ぶことができ、単独、もしくは2種以上の混合物であってもよい。

【0065】

40

また、印刷版の保存性を向上させる目的で、微量の熱重合禁止剤を光重合性接着層に添加しておくことも有用である。このような熱重合禁止剤の代表例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等を挙げることができる。

【0066】

以上示したように、例えば、エチレン性不飽和モノマー、オリゴマー、光増感剤、熱重合禁止剤等により、感光層である光重合性接着層は構成されるが、場合によっては光重合性接着層の着色を目的として染料や顔料、さらに、焼きだし剤としてpH指示薬やロイコ染料を添加することもできる。

【0067】

さらに、光重合性接着層に形態保持性を与え、例えば上層のシリコーンゴム層を基板面と

50

水平な面に支持し、あるいはシリコーンゴム層との接着性を向上させる目的で、必要に応じて有機金属化合物、無機粉末、ポリマーを光重合性接着層に混合しておくこともできる。

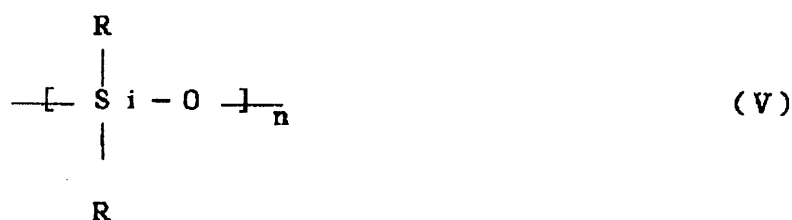
【0068】

水なし平版印刷版にシリコーンゴム層を設ける場合、その厚みは好ましくは0.5～50ミクロン、より好ましくは0.5～10ミクロンである。シリコーンゴム層は、紫外線が透過しうる透明性を有することが好ましい。有用なシリコーンゴム層は、線状ジオルガノポリシロキサン（好ましくはジメチルポリシロキサン）をまばらに架橋することによりえられるものであり、代表的なシリコーンゴム層は、次式（V）に示すような繰り返し単位を有するものである。

10

【0069】

【化5】



20

【0070】

（式中、nは2以上の整数である。Rは炭素数1～10のアルキル、アリール、またはシアノアルキル基である。）

ここで、全体のRの40%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化フェニルであり、Rの60%超がメチル基であるものが好ましい。

【0071】

本発明においては、次に示すような縮合型の架橋を行うシリコーンゴム（RTV、LTV型シリコーンゴム）を用いることが好ましい。このようなシリコーンゴムとしては、ジオルガノポリシロキサン鎖のRの一部がHに置換されたものも使用できるが、通常、次式（VI）、（VII）または（VIII）で表される末端基同志の縮合によって架橋する。

30

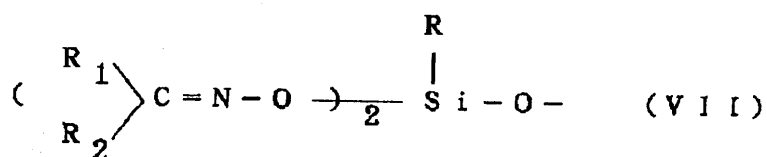
【0072】

【化6】



【0073】

【化7】



40

【0074】

【化8】



## 【0075】

(式VI～式VIIにおいて、Rは先に説明したRと同様であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は一価の低級アルキル基であり、Acはアセチル基である。)このような縮合型の架橋を行うシリコーンゴムには、通常、錫、亜鉛、鉛、カルシウム、マンガンなどの金属カルボン酸塩、例えばラウリン酸ジブチルスズ、スズ(II)オクトエート、ナフテン酸塩など、あるいは塩化白金酸のような触媒が添加される。 10

## 【0076】

このようにして構成された水なし平版印刷版の表面を形成するシリコーンゴム層は、露光工程においてポジフィルムが十分に密着しにくいなどの問題が起こりやすいので、シリコーンゴム層の表面に、薄い透明性の保護フィルムを張りつけることもできる。保護フィルムは露光工程において有用であるが、現像工程において通常、剥離または溶解によって除去される。保護フィルムは印刷工程においては不必要なものである。

## 【0077】

好ましい保護フィルムは紫外線透過性を有し、100ミクロン以下、好ましくは10ミクロン以下0.5ミクロン以上の厚みを有するものである。その代表的な例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、セロファン等をあげることができる。これら保護フィルムの表面は、ポジフィルムとの密着性を更に改良するために凹凸加工を施しておくことができる。また保護フィルムの代わりにコーティング等の手法で保護層を形成させておいても良い。 20

## 【0078】

本発明における水なし平版印刷版は、例えば次のようにして製造される。

## 【0079】

まず基板の上に光重合性接着溶液を塗布、乾燥し、次にシリコーンゴム溶液を塗布し、十分に硬化させてシリコーンゴム層を形成する。この上に必要に応じて保護フィルムを張り合わせる。このようにして得られた水なし平版印刷版は、透明原画を通して露光される。詳しく説明すると、露光工程では、基板上に感光層とシリコーンゴム層および必要により保護フィルムを積層した水なし平版印刷版に、通常、の真空焼杯を用いて、ポジフィルムおよびネガフィルムを真空密着し、該フィルムを通して活性な光線を照射する。この露光工程で用いられる光線は、紫外線を豊富に発生するものとしては、水銀灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯などを使うことができる。また、レーザー光を走査させて画像状に露光しても良い。 30

## 【0080】

画像露光が施された水なし平版印刷版は、現像液に浸漬される。その結果、未露光部のシリコーンゴム層は現像液によって膨潤し、シワを生ずる。また、光重合性接着層は現像液によって膨潤または一部溶解される。この状態で印刷版面を軽くこすると膨潤した未露光部のシリコーンゴム層のみが剥ぎとられ、下層の未重合の光重合性接着層が露出する。この部分がインキ着肉性の画線部となる。 40

## 【0081】

一方、露光部分のシリコーンゴム層は現像液により若干膨潤するものの、光重合した光重合性接着層に強く接着しているため、強くこすっても侵されずに版面に残る。また、光重合性接着層は光重合しているため、現像液によって侵されない。この版面に残る部分がインキ反撥性の非画線部を形成することにより水なし平版印刷版に製版される。

## 【0082】

次に、現像の終点を確認するために、露出した画線部を本発明の染色液により染色が行なわれる。なお、染色液による画線部の染色は現像と同時に行なってもよいし、現像した後 50

に染色を行なってもよい。また、染色工程では、均染性の向上、現像工程で不完全であった現像部分を更に現像することを目的とし、ブラシ等で擦りながら染色してもよい。

#### 【0083】

さらに、現像および染色後、必要に応じて、版を水洗する工程、温風などにより乾燥する工程および加熱処理する工程等を設けてもよい。

#### 【0084】

これらの製版過程は自動現像機を用いるのが一般的である。このような自動現像機としては、例えば、水なし平版用自動現像機TWL（東レ（株）製）が知られている。

#### 【0085】

自動現像機において使用される現像液としては、水（例えば水道水、純水、蒸留水等）、  
 アルコール類（例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、  
 3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、エチルカルビトール、  
 ブチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ベンジルアルコール、*n*-  
 アミノアルコール等）、グリコール類（例えば1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタン  
 ジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、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、プロピレングリコール、ジ  
 プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプ  
 ロピレングリコールエチレンオキサイド付加反応物等）、エステル類（例えばコハク酸ジ  
 エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸ベンジル、エチレングリコールジアセテート、酢酸  
 エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート、酢酸カルビトール、安息香酸メチル  
 、リン酸トリエチル、乳酸メチル、乳酸エチル、シュウ酸ジエチル、酢酸イソブチル等）  
 、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケ  
 トン、アセトフェノン、イソホロン等）、エーテル類（例えばエチルエーテル、ジオキサ  
 ン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコ  
 ールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレング  
 リコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロ  
 ピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テ  
 トラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエー  
 テル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェ  
 ニルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブ  
 チルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノ-メチ  
 ルエーテル、ジエチレングリコール-モノ-*n*-ベンジルエーテル、ジエチレングリコー  
 ル-モノ-*n*-ヘブチルエーテル、ジエチレングリコール-モノ-オクチルエーテル、エ  
 チレングリコール-モノ-*n*-ベンジルエーテル、エチレングリコール-モノ-*n*-ヘブ  
 チルエーテル、エチレングリコール-モノ-オクチルエーテル、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-ペンチルエーテル、プロピレング  
 リコール-モノ-*n*-ヘキシルエーテル、プロピレングリコール-モノ-ヘブチルエーテ  
 ル、プロピレングリコール-モノ-オクチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチ  
 ルエーテル、ジプロピレングリコール-モノ-ブチルエーテル、ジプロピレングリコー  
 ル-モノ-ペンチルエーテル、ジプロピレングリコール-モノ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ  
 プロピレングリコール-モノ-オクチルエーテル、ジエチレングリコール-モノ-オクチ  
 ニルエーテル等）、アミン類（例えばメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ト  
 リメチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ジ  
 プロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルア  
 ミン、メチルジエチルアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレ  
 ンジアミン、ベンジルアミン、*N*, *N*-ジメチルベンジルアミン、*N*, *N*-ジエチルベン  
 ジルアミン、*o*-または*m*-または*p*-メトキシまたはメチルベンジルアミン、*N*, *N*-  
 ジ（メトキシベンジル）アミン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、 $\gamma$ -フェニルプロピルアミ  
 ン、シクロヘキシルアミン、 $\alpha$ または $\beta$ -ナフチルアミン、*o*-または*m*-または*p*-フ  
 エニレンジアミン、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

10

20

30

40

50

、２－メチルアミノエタノール、２－（２－アミノエチル）エタノール、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－アミノ－１，３－プロパンジオール、２－アミノ－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール、３－メトキシプロピルアミン、３－エトキシプロピルアミン、３－プロポキシプロピルアミン、３－イソプロポキシプロピルアミン、３－ブトキシプロピルアミン、３－イソブトキシプロピルアミン、２－エチルヘキシロキシプロピルアミン、２－エトキシエチルアミン、２－プロポキシエチルアミン、２－ブトキシエチルアミン等）、有機酸類（例えば乳酸、酢酸、プロピオン酸、ｎ－酪酸、イソ酪酸、ｎ－吉草酸、イソ吉草酸、メチルエチル酢酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、イソカプロン酸、α－メチル吉草酸、２－エチル－ｎ－酪酸、エナント酸、カプリル酸、２－エチルヘキサン酸等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、ヘプタン、“アイソパーＥ，Ｈ，Ｇ”（エッソ化学製脂肪族炭化水素類の商品名）、ガソリン、灯油等）、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレン等）、ハロゲン化炭化水素類（トリクレン等）などを単独または混合溶媒として使用される。また、さらに上記した溶剤を適当な可溶化剤で可溶化したものや、さらにまた、上記した溶剤を適当な乳化剤でエマルジョン化したものも使用できる。また、無機塩類、キレート剤、界面活性剤、染料その他の添加剤を加えることもできる。

#### 【００８６】

現像する際の現像液温度は任意の温度でよいが、好ましくは１０℃～６０℃である。より好ましくは３０℃～５０℃である。１０℃未満では現像速度が遅いことがあり、６０℃を越えると現像速度が速くなり、現像ムラが出やすくなる傾向にある。

#### 【００８７】

現像により画線部が形成され、現像の確認を容易にさせるために、前述した染色液で染色することができる。この染色液温度は任意の温度でよいが、好ましくは１０℃～６０℃である。より好ましくは２０℃～５０℃である。

#### 【００８８】

版を水洗する工程では、水を使用することが好ましく、液温度は任意でよいが、好ましくは１０℃～５０℃である。より好ましくは１０℃～４０℃である。更に水洗後、水なし平版印刷版を乾燥することが望ましく、方法としては特に限定されず、例えば、ヒートロール、温風ファン等により行われ、好ましくは４０℃以上の温度で乾燥される。

#### 【００８９】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、起泡力のテスト方法としては、染色液を５０ｇビーカーに入れ、ホモジナイザーで１００００rpmで１分間攪拌し、その時の起泡量の高さを測定して行った。

#### 【００９０】

#### 実施例１

菊全判サイズ（８００mm×１０３０mm）の“東レ水なし平版”ＴＡＮ（ネガ型版材、東レ（株）製）上に、２００線／インチの網点チャートを重ね、真空度７５０mmHg以上で真空密着させ、３Ｋwの超高圧水銀灯（オーク製作所製）で１mの距離から４５秒露光した。

#### 【００９１】

露光版から“トレファン”（ポリプロピレンフィルム、東レ（株）製）保護フィルムを取り除き、水なし平版用自動現像機ＴＷＬ－１１６０Ｋ＋水洗乾燥機ＴＷＵ－１１６０（東レ（株）製）の前処理槽にネガポジ型水なし平版用前処理液ＮＰ－１（東レ（株）製）、現像槽に水、後処理槽（染色槽）に下記染色液、水洗槽に水を仕込んで、液温度を順に４５℃、２５℃、２５℃、２５℃に加温し、処理速度４０cm／分で製版した。

#### 【００９２】

#### <実施例１染色液組成>

（１）クリスタルバイオレット（塩基性染料、大和化工株製）０．１重量部

（２）シントレックスＥＨ－Ｒ（２エチルヘキシル硫酸ナトリウム、４０％水溶液、アニ 50

オン性界面活性剤、日本油脂株製) 1.5重量部

(3) 2-エチルヘキシル酸 1重量部

(4) ブチルカルビトール 1.8重量部

(5) トリプロピレングリコールモノメチルエーテル 1.5重量部

(6) 純水 64.4重量部

各処理液の減量分を随時補充しながら1200枚処理した。1枚目処理と1200枚目処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計 RD514で測定した。1枚目の染色濃度は、1.53であった。1200枚処理後の染色濃度は1.50であった。1200版処理による染色濃度保持率は、98%と安定した染色性を示し、検版性の良好な印刷版が得られた。

10

#### 【0093】

また、1200枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに1200枚処理後の染色液の起泡力を測定したところ泡の高さは2cmと泡立ちが少なく、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題のない染色液が得られた。

#### 【0094】

##### 実施例2

実施例1の染色液を下記染色液に変更した以外は実施例1と同様にして製版した。

#### 【0095】

<実施例2染色液組成>

(1) "Brilliant Basic Cyanine 6GH" (塩基性染料、保土谷化学工業(株)製) 0.17重量部

(2) SWTレッド6 (塩基性染料、保土谷化学工業株製) 0.03重量部

(3) シノリンSO-35 (2エチルヘキシル硫酸ナトリウム、40%水溶液、アニオン性界面活性剤、新日本理化(株)製) 1.5重量部

(4) 2-エチルヘキシル酸 1重量部

(5) ブチルカルビトール 1.8重量部

(6) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 1.0重量部

(7) 純水 69.3重量部

各処理液の減量分を随時補充しながら1200枚処理した。1枚目処理と1200枚処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計 RD514で測定した。1枚目の染色濃度は、1.57であった。1200枚処理後の染色濃度は1.52であった。1200枚処理による染色濃度保持率は、97%と安定した染色性を示し、検版性の良好な印刷版が得られた。

20

30

#### 【0096】

また、1200枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに1200枚処理後の染色液の起泡力を測定したところ泡の高さは3.5cmと泡立ちが少なく、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題のない染色液が得られた。

#### 【0097】

##### 比較例1

実施例1で使用した染色液からトリプロピレングリコールモノメチルエーテルを除いた以外は実施例1と同様に、自動現像機に染色液を仕込んで製版した。各処理液の減量分を随時補充しながら1200枚処理した。1200枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに1200枚処理後の染色液の起泡力を測定したところ泡の高さ5cmと泡立ちが多く、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題があることがわかった。

40

#### 【0098】

##### 比較例2

50

実施例 2 で使用した染色液からジプロピレングリコールモノメチルエーテルを除いた以外は実施例 2 と同様に、自動現像機に染色液を仕込んで製版した。各処理液の減量分を随時補充しながら 1 2 0 0 枚処理した。1 枚目処理と 1 2 0 0 枚処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 で測定した。1 枚目の染色濃度は、1 . 3 5 であった。1 2 0 0 枚処理後の染色濃度は 1 . 1 1 であった。1 2 0 0 枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。1 2 0 0 枚処理後の染色液の起泡力を測定したところ泡の高さは 5 . 5 c m と泡立ちが多く、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題があることがわかった。

【0 0 9 9】

10

実施例 3

菊全判サイズ ( 8 0 0 m m × 1 0 3 0 m m ) の “ 東レ水なし平版 ” T A P ( ポジ型版材、東レ ( 株 ) 製 ) 上に、2 0 0 線 / インチの網点チャートを重ね、真空度 7 5 0 m m H g 以上で真空密着させ、3 K w の超高压水銀灯 ( オーク製作所製 ) で 1 m の距離から 9 0 秒露光した。

【0 1 0 0】

露光版から “ ルミラー ” 保護フィルムを取り除き、水なし平版用自動現像機 T W L - 1 1 6 0 K + 水洗乾燥機 T W U - 1 1 6 0 ( 東レ ( 株 ) 製 ) の前処理槽にポジ型水なし平版用前処理液 P P - F ( 東レ ( 株 ) 製 ) 、現像槽に水、後処理槽 ( 染色槽 ) に下記染色液、水洗槽に水を仕込んで、液温度を順に 3 5 ° C 、 2 5 ° C 、 2 5 ° C 、 2 5 ° C に加温し、処理速度 1 0 0 c m / 分で製版した。

20

【0 1 0 1】

< 実施例 3 染色液組成 >

- ( 1 ) クリスタルバイオレット ( 塩基性染料、保土谷化学工業 ( 株 ) 製 ) 0 . 1 重量部
- ( 2 ) 2 - エチルヘキシル硫酸ソーダ ( 4 0 % 水溶液、日本油脂 ( 株 ) 製 ) 0 . 7 5 重量部
- ( 3 ) ブチルカルビトール 1 0 重量部
- ( 4 ) ジプロピレングリコールブチルエーテル 1 5 重量部
- ( 5 ) 純水 7 4 . 1 5 重量部

各処理液の減量分を随時補充しながら 1 2 0 0 枚処理した。1 枚目処理と 1 2 0 0 枚処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 で測定した。1 枚目の染色濃度は、1 . 5 0 であった。1 2 0 0 枚処理後の染色濃度は 1 . 4 7 であった。1 2 0 0 枚処理による染色濃度保持率は、9 8 % と安定した染色性を示し、検版性の良好な印刷版が得られた。

30

【0 1 0 2】

また、1 2 0 0 枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに 1 2 0 0 枚処理後の染色液をの起泡力を測定したところ泡の高さは 1 . 5 c m と泡立ちが少なく、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題のない染色液が得られた。

【0 1 0 3】

40

実施例 4

実施例 1 の染色液を下記染色液に変更した以外は実施例 1 と同様にして製版した。

【0 1 0 4】

< 実施例 4 染色液組成 >

- ( 1 ) ” B r i l l i a n t B a s i c C y a n i n e 6 G H ” ( 塩基性染料、保土谷化学工業 ( 株 ) 製 ) 0 . 2 重量部
- ( 2 ) シントレックス E H - R ( 2 エチルヘキシル硫酸ナトリウム、4 0 % 水溶液、アニオン性界面活性剤、日本油脂 ( 株 ) 製 ) 0 . 6 3 重量部
- ( 3 ) ブチルカルビトール 5 重量部
- ( 4 ) トリプロピレングリコールモノブチルエーテル 2 0 重量部

50

(5) 純水 74.17重量部

各処理液の減量分を随時補充しながら1200枚処理した。1枚目処理と1200枚処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計 RD514で測定した。1枚目の染色濃度は、1.55であった。1200枚処理後の染色濃度は1.53であった。1200枚処理による染色濃度保持率は、99%と安定した染色性を示し、検版性の良好な印刷版が得られた。

【0105】

また、1200枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに1200枚処理後の染色液の起泡力を測定したところ泡の高さは1.6cmと泡立ちが少なく、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題のない染色液が得られた。 10

【0106】

実施例5

実施例1の染色液を下記染色液に変更した以外は実施例1と同様にして製版した。

【0107】

＜実施例5染色液組成＞

(1) "クリスタルバイオレット" (塩基性染料、保土谷化学工業(株)製) 0.09重量部

(2) "Brilliant Basic Cyanine 6GH" (塩基性染料、保土谷化学工業(株)製) 0.42重量部 20

(3) "シントレックスEH-R" (2エチルヘキシル硫酸ナトリウム、40%水溶液、アニオン性界面活性剤、日本油脂(株)製) 2.15重量部

(4) ブチルカルビトール 10重量部

(5) トリプロピレングリコールモノメチルエーテル 15重量部

(6) "X-50-788" (信越化学工業(株)製、消泡剤) 0.004重量部

(6) 純水 72.336重量部

各処理液の減量分を随時補充しながら1200枚処理した。1枚目処理と1200枚処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計 RD514で測定した。1枚目の染色濃度は、1.55であった。1200枚処理後の染色濃度は1.53であった。1200枚処理による染色濃度保持率は、98.7%と安定した染色性を示し、検版性の良好な印刷版 30  
が得られた。

【0108】

また、1200枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに1200枚処理後の染色液をロス・マイルス法(25℃、5分)により起泡力を測定したところ泡の高さは0.9cmと泡立ちが少なく、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題のない染色液が得られた。

【0109】

比較例3

実施例5で使用した染色液からトリプロピレングリコールモノメチルエーテルを除いた以外は実施例5と同様に、自動現像機に染色液を仕込んで製版した。各処理液の減量分を随時補充しながら1200枚処理した。1枚目処理と1200枚処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計 RD514で測定した。1枚目の染色濃度は、1.45であった。1200枚処理後の染色濃度は1.20であった。 40

【0110】

また、1200枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに1200枚処理後の染色液の起泡力を測定したところ泡の高さは5.0cmと泡立ちが多く、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題があることがわかった。

【0111】

## 実施例 6

菊半版サイズ（670mm×560mm）の東レ水なしCTPプレートTAC（東レ（株）製）をサーマルCTPセッターTWS-B1（東レ（株）製）で所定絵柄を露光した。

## 【0112】

露光版から“トレファン”（ポリプロピレンフィルム、東レ（株）製）保護フィルムを取り除き、水なし平版用自動現像機TWL-1160K+水洗乾燥機TWU-1160（東レ（株）製）の前処理槽に水なし平版用前処理液NP-1（東レ（株）製）、現像槽に水、後処理槽（染色槽）に下記染色液、水洗槽に水を仕込んで、液温度を順に35℃、25℃、25℃に加温し、処理速度80cm/minで製版した。

## 【0113】

10

## &lt;実施例6 染色液組成&gt;

- （1）”クリスタルバイオレット”（塩基性染料、大和化工（株）製）0.05重量部
- （2）”Brilliant Basic Cyanine 6GH”（塩基性染料、保土谷化学工業（株）製）0.42重量部
- （3）”シントレックスEH-R”（2エチルヘキシル硫酸ナトリウム、40%水溶液、アニオン性界面活性剤、日本油脂（株）製）2.15重量部
- （4）ブチルカルビトール 10重量部
- （5）トリプロピレングリコールモノメチルエーテル 10重量部
- （6）”X-50-788”（信越化学工業（株）製、消泡剤）0.004重量部
- （6）純水 77.336重量部

20

各処理液の減量分を随時補充しながら1200枚処理した。1枚目処理と1200枚処理後の画線部の染色濃度をマクベス反射濃度計RD514で測定した。1枚目の染色濃度は、1.20であった。1200枚処理後の染色濃度は1.18であった。1200枚処理による染色濃度保持率は、98%と安定した染色性を示し、検版性の良好な印刷版が得られた。

## 【0114】

また、1200枚処理後の染色液には、ヘドロは発生していなかった。さらに1200枚処理後の染色液の起泡力を測定したところ泡の高さは1cmと泡立ちが少なく、泡の槽外の流出による他槽の汚染や自動現像機外の流出による汚れの問題、さらに泡立ちによる染色液のポンプ移送不良等による染色不良の問題のない染色液が得られた。

30

## 【0115】

## 【発明の効果】

本発明により、水なし平版印刷版の画線部の染色において、経時による染色濃度低下やヘドロの発生や泡立ちの発生が少なく、安定した検版性に優れた水なし平版印刷版を得ることができる。