(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3586990号
(P3586990)
(45)発行日　平成16年11月10日(2004.11.10)　(24)登録日　平成16年8月20日(2004.8.20)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03F 7/32	G03F	7/32	
G03F 7/00	G03F	7/00	502
G03F 7/40	G03F	7/40	501

請求項の数 2　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-246890
(22)出願日　平成8年8月30日(1996.8.30)
(65)公開番号　特開平9-288356
(43)公開日　平成9年11月4日(1997.11.4)
審査請求日　平成14年4月17日(2002.4.17)
(31)優先権主張番号　特願平8-55378
(32)優先日　平成8年2月20日(1996.2.20)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100075498
弁理士　野崎　錦也
(72)発明者　吉田　正宏
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　藤岡　健治
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内
審査官　伊藤　裕美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂印刷版用現像液及び感光性樹脂印刷版の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
活性光線を照射されることによって化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を含有することを特徴とする感光性樹脂印刷版用現像液。
【請求項２】
請求項１に記載の感光性樹脂印刷版用現像液を用いて、露光した感光性樹脂を現像した後、得られた硬化版表面に活性光線を照射することを特徴とする感光性樹脂印刷版の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、水素引き抜き剤を含有する感光性樹脂印刷版用現像液及び該現像液を用いた凸版印刷用の刷版として広く用いられている感光性樹脂印刷版の製造方法（以下場合により製版方法あるいは製版と略記する）に関する。
【０００２】
【従来の技術】
感光性樹脂印刷版は、一般に活性光線照射によるラジカル重合反応によりレリーフ部分の感光層のみを硬化させる露光工程の後、レリーフ部分以外の未硬化樹脂を所定の洗浄液（現像液）で溶解除去、あるいは膨潤分散させて機械的に除去することにより、硬化部分のみをレリーフとして版表面に出現させる現像工程によって得られる。

【０００３】
一般的にラジカル重合反応を利用した感光性樹脂では、ラジカル活性種の消失反応が生長反応と競争して起こるため、高感度すなわち反応速度を速くした場合には重合度を高くすることが困難とされ、その重合度は開始剤濃度で決定される。感光性樹脂として印刷に適したレリーフを得るため、また製版作業を効率よく簡便に行うために必要な感度すなわち反応速度を得るためには、所定の開始剤量が必要であり、該使用領域では重合度に限界があり硬化した後にも未反応物が残っていたりして、得られた印刷版表面は多かれ少なかれべとつきすなわち粘着性を有している。
【０００４】
感光性樹脂印刷版の製版は、一般的に露光、現像、後露光、乾燥の４工程で行われており、後露光は、現像後に得られた硬化版の内部及び表面の未反応物を硬化させることにより機械的強度を増加させたり、版の表面粘着性を減じるためにさらに活性光線を印刷版に照射する工程である。しかし後露光工程を行った印刷版でも表面粘着性の除去は必ずしも十分ではない。
【０００５】
この様な粘着性の大きな印刷版を印刷に使用した場合、版の版胴への装・脱着時の作業性不良、置版時に於ける版同志の接着やゴミ付着、さらに印刷中の紙粉の付着、紙ムケ等の問題がある。特に印刷中、版の粘着性が原因となり紙粉付着や紙ムケを起こした場合、印刷を中断し版拭きを行う必要があり作業効率の低下が著しい。
【０００６】
上記の如き問題を解消する方法として、後露光時、液体中に感光性樹脂版を浸して活性光線を照射したり（水中後露光方法）、不活性ガス中で後露光して感光性樹脂層表面の重合を促進する方法や、各種ゴムラテックス、サランラテックス等のコーティング材を感光性樹脂版にコーティングし表面を低粘着化したり、あるいは酸化剤、還元剤を単独使用もしくは混合使用し感光性樹脂版を化学処理する方法若しくはこれらを組み合わせた方法等が採用されている。またコーティング法の一種として高級アルキル基を有するある特定の化合物を感光性樹脂組成物中に含有させ、製版後該化合物が印刷版表面に結晶化析出することを利用した表面粘着性除去方法（特開昭６１－１２０１４２号公報）も提案されている。
【０００７】
しかし乍ら、これらの方法は効果そのものが不十分であったり、効果はあっても使用薬品の取り扱い性が問題となる場合がある。具体的には、（１）コーティング法は印刷中にコーティング層が剥がれていくという欠点があり、効果の持続性が不十分である。（２）感光性樹脂組成物の種類によっては、液体中、不活性ガス中のような酸素を遮断した雰囲気中における後露光でも粘着性除去そのものが不十分な場合がある。（３）酸化剤、還元剤を使用する処理方法は、一般に使用する薬剤の取り扱いに注意が必要であったり、該処理液が接触する装置に錆止加工が必要になる。
【０００８】
特に（２）は、酸素を遮断して組成物中の重合性二重結合のラジカル重合を効率よく行わせることによって三次元構造化させ、機械的強度の増加と同時に未反応（すなわち、架橋されていない）のプレポリマーの存在を極力なくして粘着性低減をはかろうとするものである。しかし、プレポリマー１分子中の重合性２重結合の数が２以下のものを多く含む場合には、機械的強度増加は認められるが粘着性除去効果は不十分であり、また重合性２重結合の数が２を越えるものの場合には、十分な粘着性除去効果を達成するためには活性光線の照射時間を非常に長く必要とする。
【０００９】
つまり現状の製版工程では末端二重結合をすべて反応させることは困難であるし、プレポリマー末端に有する二重結合がすべて反応しても粘着性が全くない版は得られない場合が多い。従ってこの様なプレポリマーを含む感光性樹脂組成物の粘着性除去をより十分に行うためには、重合性２重結合の重合以外の方法も行わせてプレポリマーを三次元架橋させ

ることが有効である。
【００１０】
二重結合以外の反応による三次元架橋として特公昭５６－１６１８２号公報では、末端二重結合がモノマーあるいはプレポリマーと反応したプレポリマー主鎖の水素を引き抜くことによりラジカルを生成させ、プレポリマー主鎖間に結合を生じさせることにより架橋する方法を開示している。すなわち、活性光線を照射されることによって化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面層に含浸させた後、該硬化物の含浸部分に３００ｎｍ以下、好ましくは２００～３００ｎｍの波長を有する活性光線を照射することによって、ラジカル重合性樹脂硬化物の表面粘着性を除去する方法である。
【００１１】
特公昭５６－１６１８２号公報では、水素引き抜き剤をラジカル重合性樹脂硬化物表面層に含浸する方法の具体的記載として、エタノール、イソプロパノールまたは水／エタノール（１／４）混合液に水素引き抜き剤を溶解し、得られた溶液中に硬化物を浸漬したり、溶液をスプレーによって硬化物表面層に噴霧する例示がある。
【００１２】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、上記の如き方法により水素引き抜き剤を含浸させた場合、表面粘着性除去効果は十分に認められるものの、通常の工程で製版された版に対して水素引き抜き剤の含浸工程が別途必要であり、製版工程の増加、煩雑化にともなう生産量の減少あるいは新規設備の投入により製版コストが増大してしまう。
また、アルコールのような有機溶媒では、引火点が低いため上記のような使い方では取り扱い性が難しく、新たに防爆型の乾燥機、強制排気装置等の高価な設備が必要となる。
【００１３】
そこで本発明は、水素引き抜き剤による架橋反応を利用した特公昭５６－１６１８２公報の表面粘着性除去方法における作業性、生産性あるいは薬品取り扱い性を改善し、且つより効果的な表面粘着性除去を実現するための感光性樹脂印刷版用現像液及び感光性樹脂印刷版の製造方法を提供するものである。
【００１４】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、かかる課題を解決するため鋭意研究した結果、現像液に水素引き抜き剤を含有させることにより新たに浸漬工程等を付与することなく、通常の製版工程（露光、現像、後露光、乾燥）において版表面に粘着性のない感光性樹脂印刷版が得られるという知見を得て、本発明を完成するに到った。
【００１５】
すなわち本発明の一つは、活性光線を照射されることによって化合物中の水素原子を引き抜くことのできる水素引き抜き剤を含有することを特徴とする感光性樹脂印刷版用現像液であり、もう一つは、露光した感光性樹脂を該現像液により現像した後、得られた硬化版表面に活性光線を照射することを特徴とする感光性樹脂印刷版の製造方法である。
【００１６】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明を適用し得る感光性樹脂組成物は、特に制限されるものではないが、好ましく適応できる感光性樹脂組成物の代表的なものとしては次の（１）、（２）の２種類を挙げることができる。
【００１７】
（１）重合性２重結合を分子中少なくとも１個以上有するプレポリマーと光重合開始剤、重合性２重結合を有するエチレン性不飽和単量体を含む感光性樹脂組成物であり、プレポリマーとしては、例えば不飽和ポリエステル、不飽和ポリウレタン、不飽和ポリアミド、不飽和ポリアクリレート樹脂、不飽和ポリメタクリレート樹脂及びこれらの各種変性物等を少なくとも１種類以上用いたものを挙げることができる。このような感光性樹脂組成物

としては、特開平１－２４５２４５号公報、特開平３－１５７６５７、特開昭５５－０３４９３０号公報に記載されているものを挙げることができる。

【００１８】

（２）少なくとも未加硫ゴムとエチレン性２重結合を有する単量体、光重合開始剤からなる感光性ゴム組成物、いわゆる感光性エラストマーである。例えば、特開平５－１３４４１０号公報に記載されている感光性樹脂組成物を挙げることができる。

【００１９】

本発明の一つである水素引き抜き剤を含有することを特徴とする感光性樹脂印刷版用現像液について詳細に説明する。

本発明による感光性樹脂印刷版用現像液のうち水素引き抜き剤以外の成分は、現像液として硬化反応部分を浸食することなく未硬化部分を洗い流すことができるという本来の役割を果たすものであれば特に制限されるものではない。例えば、水、界面活性剤を含む水溶液、アルカリ水溶液、有機溶媒、塩素系溶媒など未硬化部分を溶解、乳化、あるいは未硬化部分の樹脂を膨潤させるものを挙げることができる。

【００２０】

本発明に用いる水素引き抜き剤としては、活性光線照射によって励起し他の化合物中の水素原子を引き抜くことが可能な有機カルボニル化合物が望ましいが、該水素引き抜き反応が励起状態のカルボニル基の他の反応、例えば、ノリッシュ（Ｎｏｒｒｉｓｈ）の１型反応、すなわちカルボニル化合物が光照射下でそのα位開裂をする反応、又は２型反応、すなわちカルボニル基のγ位に引き抜かれる水素を持ったケトンが光照射下でオレフィンと低分子ケトン化合物に開裂する反応、に比べ同程度かそれ以上の反応を示す有機カルボニル化合物が適している。

【００２１】

本発明に使用し得る代表的な有機カルボニル化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－フェニルベンゾフェノン、４－クロロベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチル－ジフェニルサルファイド、３，３’－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、４，４’－ジクロロベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノンといった置換又は無置換ベンゾフェノン類；

【００２２】

アセトフェノン、４’－メチルアセトフェノン、２’，４’－あるいは３’，５’－ジメチルアセトフェノン、４’－メトキシアセトフェノン、２－クロロ－２－フェニルアセトフェノン、３’，４’－ジクロロアセトフェノン、４’－ヒドロキシアセトフェノン等の置換又は無置換アセトフェノン類；

【００２３】

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、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等、ベンゾインアルキルエーテル化合物やデオキシベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル、２－ナフチルフェニルケトン、ジベンゾスベロンといった置換または無置換芳香族ケトン類；

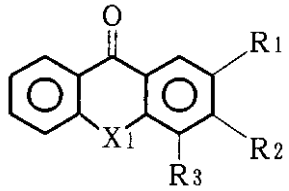
【００２４】

１，４－ベンゾキノン、２，６－ジメチル－１，４－ベンゾキノン、２，６－ジクロロ－１，４－ベンゾキノン、アントラキノン、２－クロロアントラキノン、２－エチルアントラキノン、１，４－ナフトキノン、２，３－ジクロロ－１，４－ナフトキノン、２，３－ジメチル－１，４－ナフトキノン、２－エチル－１，４－ナフトキノン、フェナントレンキノン、１，２－ナフトキノン、カンファーキノンといった各種ｏ，ｐ－キノン化合物類；

【００２５】

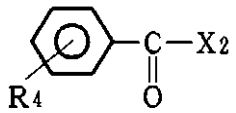
チオキサントン、２－クロロチオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２，４－ジクロロチオキサントン、２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントンといった置換または無置換チオキサントン類など各種の有機カルボニル化合物が本発明の水素引き抜き剤として用いることができる。

【００２６】
好ましくは、有機カルボニル化合物が、カルボニル炭素に少なくとも１つの置換、あるいは無置換の芳香族が結合したものであり、次に示す式（１）又は（２）で表される構造を有する有機カルボニル化合物は、本発明の水素引き抜き剤として効果的である。式（１）又は（２）で示される化合物は少なくとも１つを使用すればよいが、もちろん２種以上の水素引き抜き剤を組み合わせて使用しても良い。
【００２７】
【化１】



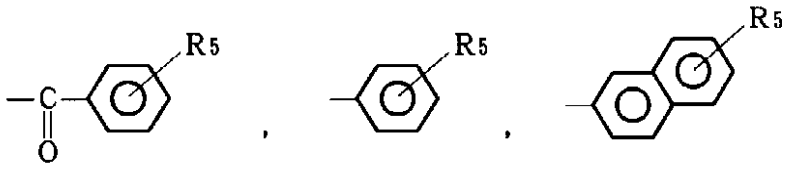
（１）

（式中X_1　は硫黄（－Ｓ－）、カルボニル基（－ＣＯ－）、エチレン基（－CH_2　－CH_2　－）を表す。またR_1　、R_2　及びR_3　は同一でも異なっていてもよく、水素原子、炭素数が１～５のアルキル基、炭素数が１～５のアルコキシル基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉのハロゲン原子、炭素数が１～５のヒドロキシアルキル基、炭素数が１～５のヒドロキシアルコキシル基又は４級アンモニウム塩誘導体を表わす。）
【００２８】
【化２】



（２）

（式中X_2　は下記一般式で示される置換もしくは非置換のベンゾイル基、フェニル基、ナフチル基を表わす。またR_4　は水素原子、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉのハロゲン原子、炭素数１～５のアルコキシル基、ヒドロキシル基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数が１～５のヒドロキシアルキル基又は炭素数が１～５のヒドロキシアルコキシル基を表わす。）
【００２９】
【化３】



（式中R_5　はＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉのハロゲン原子、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシル基、炭素数が１～５のヒドロキシアルキル基、炭素数が１～５のヒドロキシアルコキシル基又は４級アンモニウム塩誘導体を示す。）
【００３０】
また、式（１）又は（２）の誘導体としては、重合性二重結合を有するものでも本発明の水素引き抜き剤として用いることができる。
この様な化合物として具体的には、ベンゾフェノン、４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、アントラキノン、２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－クロロチオキサントンなどが挙げられ、式（１）又は（２）の４級アンモニウム塩誘導体としては、（２－アクリ

ロイルオキシ）（４－ベンゾイルベンジル）ジメチル臭化アンモニウム塩、（４－ベンゾイルベンジル）塩化トリメチルアンモニウム、２－（３－ジメチルアミノ－２－ヒドロキシプロポキシ）－３，４－ジメチル－９Ｈ－チオキサントン－９－オンメソクロライドなどが挙げられる。
この中では、分散性、単位重量当たりの水素引き抜き効果等の点からベンゾフェノンが最も効果的である。
【００３１】
本発明の一つの効果、すなわち非粘着性の感光性樹脂印刷版が得られるという効果が十分に発揮されるためには、水素引き抜き剤を含有した現像液による現像工程において、感光性樹脂印刷版中の樹脂硬化物表面に水素引き抜き剤を付着含浸させることが必要であり、そのためには現像液組成のうち水素引き抜き剤が現像液中に分散していることが必要である。
【００３２】
現像中での水素引き抜き剤の状態は溶解していることが最適であるが、懸濁状態として均一分散していれば効果は発現される。均一分散状態とは、現像中に必要量の水素引き抜き剤が沈降しないで溶解、浮遊している状態を表わし、より詳しくは、後述する適正現像温度において必要量の水素引き抜き剤が２４時間以上沈殿物とならないことを示す。分散状態の水素引き抜き剤の粒径については、粒径が小さい方が硬化部表面への含浸に効果的であり、特に制限するところではないが10^{-5}ｃｍ以下のものであることが望ましい。
【００３３】
現像液中で水素引き抜き剤が均一分散していない状態、すなわち現像機槽内で水素引き抜き剤が沈降し、必要量の分散が維持されない状態では、現像機底部に滞留した水素引き抜き剤成分が樹脂硬化部表面層への付着含浸に関与しないため粘着性除去効果が十分でなくなる。またスプレー型現像機では、ノズル部分で結晶化した水素引き抜き剤が詰まることによりスプレー圧の低下が生じ、さらには装置故障の原因と成り得る。
【００３４】
水素引き抜き剤を現像液中で均一分散させるための混合方法としては、次のような方法が挙げられる。
水素引き抜き剤が現像液に溶解あるいは均一分散する場合には、そのまま水素引き抜き剤を現像液に投入し混合する。また現像液の一部を分け取り、水素引き抜き剤を混合したものを現像液に投入しても良い。
【００３５】
しかし、多くの水素引き抜き剤は１０～２０℃で固体であり、また液体であっても特に水系現像液に対しては溶解あるいは均一分散しないものが多い。このように水素引き抜き剤を溶解あるいは分散する能力に乏しい現像液では、現像液組成の変更あるいは分散助剤の添加によって水素引き抜き剤の溶解性あるいは均一分散性を付与することも可能である。特に２０～６０℃の現像液使用温度において引火点を持たないことを特徴とする水系現像液では、水素引き抜き剤を乳化し得る界面活性剤の使用が効果的である。
【００３６】
また水素引き抜き剤を単体で現像液に混合しても溶解あるいは均一分散が困難な場合には、あらかじめ現像液中で分散状態になるような方法で混合しなければならない。
例えば（１）あらかじめ水素引き抜き剤を融点まで加熱して液体にしたものを投入し混合する、（２）あらかじめ水素引き抜き剤の固体をミキサー等の機械的粉砕により極微少な粉末にしたものを現像液に投入し混合する方法、（３）あらかじめ水素引き抜き剤と現像液とに溶解性を有する溶媒により水素引き抜き剤溶液を作成し、この溶液を現像液に投入し混合する方法、（４）あらかじめ水素引き抜き剤を溶解あるいは均一分散させる界面活性剤により水素引き抜き剤溶液あるいは均一分散液を作成し、その溶液あるいは均一分散液を現像液に投入し混合する方法等が挙げられる。
【００３７】
液状感光性樹脂の現像液として一般的な水系現像液では、１～５％の界面活性剤水溶液が

用いられており、あらかじめ調合されたウオッシュアウト剤と称する界面活性剤を主剤とする原液を水で希釈し、必要に応じて適量の消泡剤を添加することにより作成される。
水系現像液に使用する界面活性剤に対して水素引き抜き剤の溶解性、分散性が優れる場合には、前述した混合方法（４）を用いてあらかじめ水素引き抜き剤を溶解あるいは均一分散させたウオッシュアウト剤を調合して、現像液を作成することができる。

【００３８】

この方法によれば、現像液作成工程での水素引き抜き剤の単体、溶液あるいは分散液の添加工程がなく、ウオッシュアウト剤の希釈という従来の現像液作成方法により水素引く抜き剤を含有する現像液の作成が可能となり、作業性に優れるばかりか引火点の低い有機溶剤を使用することもないので薬品取り扱い性、作業環境の点でも有利である。

【００３９】

本発明では、樹脂硬化部表面層への水素引き抜き剤の付着含浸を現像工程で行うものであるため、その含浸条件は現像液温度、現像液中の水素引き抜き剤含有量、現像時間により決定される。
現像液の温度は特に制約はなく、通常製版工程において現像性能の点から求められる現像温度で差し支えない。現像液温度を高くすると一般的に現像液に対する水素引き抜き剤の溶解性、均一分散性が向上し、また樹脂硬化部表面の膨潤が大きくなり、水素引き抜き剤の含浸量が増大するために表面粘着性除去効果が増大する。安定した版表面の粘着性除去効果を得るためには、現像液温度が２０～６０℃に保たれていることが好ましい。

【００４０】

特公昭５６－１６１８２号公報に記載の版浸漬による表面粘着性除去方法では、浸漬時間と水素引き抜き剤濃度の最適化により粘着性除去効果の調整が可能であったが、本発明では現像時間が樹脂硬化部への水素引き抜き剤の含浸時間となるため、現像時間を変えずに効果を出そうとしたとき水素引き抜き剤の含有量で表面粘着性除去効果の調整を行うことになる。したがってこの場合、現像時間については、未露光樹脂を十分に洗い流すことができる時間であればよい。例えば、厚みが５～７ｍｍの感光性樹脂版の一般的な現像時間は５～１０分である。

【００４１】

現像液中の水素引き抜き剤の含有量については、感光性樹脂組成物の種類、水素引き抜き剤の種類、現像温度、現像時間、現像方法（スプレー、ブラシ等、これに付随する条件の変化）等により最適含有量は異なるが、十分な表面粘着性除去効果を得るためには、現像液１００重量部に対して水素引き抜き剤０．０１～１０重量部であり、好ましくは０．０５～１０重量部である。０．０１重量部以下の含有量では表面粘着性除去効果が十分ではなく、１０重量部を超えた含有量では表面粘着性除去効果の増大がないばかりか、現像液への負荷が大きくなるため現像性への悪影響が生じる。

【００４２】

本発明の効果の一つである非粘着性の感光性樹脂印刷版を得るためには、
（１）水素引き抜き剤を含有する現像液で露光した感光性樹脂を現像すること、
（２）現像後、該硬化版に活性光線を照射して水素引き抜き剤を活性化（励起）して水素引き抜き反応を起こすことが必要である。これら二つの工程を感光性樹脂印刷版の製造工程として一般的な、露光、現像、後露光、乾燥の４つの工程の中で行い、また装置的改良を必要としないことは、本発明の一つであり、効果である。

【００４３】

本発明において、樹脂硬化物表面層への水素引き抜き剤の含浸を現像工程で行うのは、単に現像工程と含浸工程を一体化するといった工程的簡略化のみならず、現像液と樹脂の親和性により水素引き抜き剤の含浸がより効果的に行われることを期待したものである。結果的にメカニズムの詳細は明らかでないが、特開昭５６－１６１８２号公報に記載の方法に対して現像液の化学的性質により表面粘着性の除去効果が増大しているばかりか、表面粘着性除去効果の増大に対しては現像性改善のための現像機の様式が物理的に寄与するところも大きい。

【００４４】
次に本発明の一つである、露光した感光性樹脂を水素引き抜き剤を含有する現像液により現像した後、該硬化版表面に活性光線を照射することを特徴とする感光性樹脂印刷版の製造方法について詳細に説明する。
液状感光性樹脂の露光工程は、液状樹脂を一定厚みに整える成型工程を併せて行われる。この様な液状感光性樹脂の成型・露光工程を行う装置を製版機と呼ぶ。
【００４５】
液状感光性樹脂を用いた凸版印刷用の刷版の成型・露光工程は、（１）紫外線透過性のガラス板上にネガフィルムを置き、薄い保護フィルムでカバーした後、その上に液状感光性樹脂を流し、これが一定の版厚になるようスペーサーを介して支持体となるベースフィルムを貼りあわせ、さらにその上から紫外線透過性のガラス版で押さえつけることによる成型工程、（２）紫外線蛍光灯を光源とする活性光線（３００ｎｍ以上に波長分布を有する）を下部ガラス側からネガフィルムを介して照射し画像形成を行うレリーフ形成露光工程、（３）上部ガラス側から支持体を介して下部と同様の活性光線を短時間照射することにより、版の支持体側全面に均一な薄い硬化樹脂層すなわち床部形成層（バック析出層）を析出させるバック露光工程、を順次行うことで成される。
【００４６】
フレキソ印刷に用いるような刷版の厚みが４ｍｍ以上の場合には、印刷時の印圧に対するレリーフの強度を補うために土台となるシェルフ層を形成する必要がある。この場合、レリーフ露光前に上部ガラス側から専用のネガフィルムを用いたマスキング露光を行う必要がある。
【００４７】
固体（シート）状感光性樹脂は、感光性樹脂層を一定厚みに成型し、保護フィルム層、保護膜層、感光性樹脂層、ベースフィルム（支持体）層からなる複合構成体であるためその露光工程は、（１）紫外線透過性のガラス板上に固体（シート）状感光性樹脂の支持体側が接するように配置し、紫外線蛍光灯を光源とする活性光線を下部ガラス側から照射するバック露光工程、（２）保護フィルムを剥離して露出した保護膜上にネガフィルムを密着させ、上部からネガフィルムを介して下部と同様の活性光線を照射するレリーフ露光工程、を順次行うことで成される。
以上の露光工程は、一般的に行われている方法の一例に過ぎず、本発明の露光工程は、露光後に現像液での現像を必要とする方式であれば、その様式に依らず全てに適応できる。
【００４８】
本発明の現像工程では、前記した水素引き抜き剤を含有する現像液を使用することを特徴としている。しかし現像方法としては、一般的に用いられている現像方法と同様の方法が適用できる。
例えば、現像液中に露光した感光性樹脂版を浸漬する方法、現像液をスプレーノズルから露光した感光性樹脂版面上に吹き付け未硬化樹脂を溶解除去する方法、あるいは浸漬・スプレーにより膨潤した未硬化樹脂をブラシで掻き取る方法などが挙げられ、感光性樹脂の湿式現像に関する公知技術の全てに適応できる。
【００４９】
本発明における現像後硬化版への活性光線照射は、通常製版の後露光工程と供して行うことが望ましいが、通常製版の後露光工程として以下に示す活性光線の適正を満たさない場合、別途適正な活性光線照射工程を付加しなければならない。
【００５０】
水素引き抜き剤を含有した現像液により現像した硬化樹脂版に照射する活性光線は、水素引き抜き剤を効率よく励起させる波長領域に波長を有していることが必要であり、活性光線の波長について特に制限するものではない。上述した有機カルボニル化合物を水素引き抜き剤として用いる場合、特に３００ｎｍ以下の短波長領域に波長分布を有する紫外線を用いることが好ましい。しかし２００ｎｍ以下に波長を有する活性光線を空気中で照射する場合、オゾンの発生、硬化物に対する酸化反応が無視できないため２００～３００ｎｍ

の波長領域に分布を有する活性光源が好ましい。たとえば低圧水銀灯、殺菌灯、重水素ランプ等を挙げることができる。

【００５１】

液状感光樹脂製版工程の後露光工程は、機械的強度の促進、表面粘着性除去を主目的とした現像後硬化樹脂版への活性光照射であり、レリーフ露光に用いる３００ｎｍ以上の波長領域に分布を有する活性光源（例えば高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ等）と２００～３００ｎｍの波長領域に分布を有する活性光源を併用して用いられている場合が多いので、本発明の活性光線照射を後露光工程に供して行うことが可能であり、また生産性においても好ましい。

【００５２】

固体（シート）状感光性樹脂製版工程の後露光工程においては、表面粘着性の除去を目的に２００～３００ｎｍの波長領域に分布を有する活性光線の照射を行うのが一般的であるため、本発明の活性光線照射を後露光工程に供して行うことが可能であり、また生産性においても好ましい。

また該活性光線の照射は、空気中の酸素による重合反応阻害を防止するための水中露光方式で行っても良いし、また空気中、すなわち酸素阻害への対策を行わない方法（空中露光方式）で露光しても良い。

【００５３】

ただし、空中露光方式による該活性光線照射で得られた印刷版は、印刷に供する画像部分表面つまりレリーフ露光により得られた凸部表面では十分に粘着性除去が行われるが、印刷性、版取り扱い性の為に形成されるシェルフ層、バック析出層表面（支持体側から露光し形成する）では十分に粘着性が除去されない場合があり、特に液状感光性樹脂では顕著である。

シェルフ層、バック析出層の表面粘着性が紙粉付着、紙ムケ等へ及ぼす影響は軽微であり、印刷版としては実用可能なものも得られるが、版表面全体に粘着性を除去する方法としては水中後露光方式が望ましい。

【００５４】

十分な表面粘着性除去効果を得るための適正露光量は、硬化樹脂版の樹脂組成、水素引き抜き剤の種類、樹脂組成に対する水素引き抜き剤の含浸量により異なるが、少なくとも５００ｍＪ／ｃｍ^2　（オーク製作所紫外線測定器ＵＶ－Ｍ０２により２５０ｎｍの波長における照射量を測定し、照射時間から算出した値）以上を必要とし、通常１０００～３０００ｍＪ／ｃｍ^2　の範囲で露光することが好ましい。５０００ｍＪ／ｃｍ^2　以上の露光量では版表面に微少なクラックが生じるので好ましくない。

乾燥工程は、版表面の水分がなくなるまで行えば良く、特に温度、時間、方式について制限するところではない。

【００５５】

【発明の実施の形態】

印刷版表面の粘着性評価は、直径５０ｍｍ、巾１３ｍｍのアルミニウム輪の円周部表面にポリエチレンフィルムを貼り付けたものをレリーフ表面層に接触させ、アルミニウム輪に５００ｇの荷重をかけて４秒間放置した後、毎分３０ｍｍの速度でアルミニウム輪を引き上げ、アルミニウム輪がレリーフ表面から離れる時の粘着力をプッシュブルゲージで読みとるタイプのタックテスター（東洋精機社製）により行った。タックテスターの値（以後タック値と記載）は小さい方が表面粘着性がない印刷版であるといえる。ただし恒久的粘着性評価では、印刷時に剥がれ落ちてしまうコーティング層がない状態、すなわち感光性樹脂組成中に表面粘着性除去を目的とした化合物が含まれる場合はそれを除去して、感光性樹脂基質の粘着性を測定しなければならない。

【００５６】

タックテスターによる指示値がおよそ５０ｇを超えるものは、印刷版表面に異物が付着して印刷物に不良をきたし、また１００ｇを超えるものは、印刷版を重ね置きしたときに版同志が密着したり、被印刷物が紙である場合には印刷面と紙との粘着により紙ムケの現象

が起こる。良好な印刷版としては０ｇであることが望ましいが、３０ｇ以下であれば実用上粘着性に起因する問題は起こり得ないと考えられている。印刷版の中でも特に粘着性が悪いとされている液状感光性樹脂印刷版では、表面粘着性除去の為の何らかの処置を施していない場合、タックテスターによる指示値が１００ｇを超えるものが一般的である。

【００５７】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００５８】

実施例１

特開平１－２４５２４５号公報記載の実施例１により得られる感光性樹脂組成物（以後液状感光性樹脂Ａと記載、ポリエーテル系不飽和ポリウレタンポリマー使用）をＡＬＦ－２１３Ｅ型製版機（旭化成工業（株）製）を用いて露光工程まで終了した７ｍｍ版を作成した。露光量はレリーフ深度２ｍｍ、シェルフ層５ｍｍ、バック析出層１ｍｍ、また６５ｌｉｎｅ／ｉｎｃｈ３％のハイライト形成が可能となる適正露光条件とした。

【００５９】

液状感光性樹脂Ａを乳化し得るＡＰＲ（登録商標）ウオッシュアウト剤：タイプＷ－８（主剤：アニオン系界面活性剤使用、旭化成工業（株）製）にベンゾフェノンを３．５％の濃度に溶解しウオッシュアウト剤：ＷＺ－８を調合した。　ＡＬ－４００Ｗ型現像機（ドラム回転スプレー式、旭化成工業（株）製）の現像液槽（７０リットル）でＷＺ－８が２％になるよう水で希釈し、消泡剤ＳＨ－４（シリコーン混和物、旭化成工業（株）製）を０．３％添加して現像液とした。結果的にこの現像液中には、０．０７％のベンゾフェノンが含有されていることになる。

【００６０】

準備した現像液を４０℃に温調を行った後、露光工程まで終了した液状感光性樹脂Ａからなる７ｍｍ版を１０分間の現像時間で現像した。

次いで、現像した版を水道水で現像液による泡が落ちる程度に洗浄した後、ＡＬ－２００ＵＰ型後露光機（旭化成工業（株）製）で紫外線蛍光灯、殺菌灯共に２５００ｍＪ／ｃｍ^2　の露光量で水中後露光を行った。

その後ＡＬ－１００Ｐ型乾燥機（旭化成工業（株）製）で版表面の水分が無くなるまで約３０分乾燥を行った後、２０℃恒温室にて一晩放置して印刷版を得た。

【００６１】

得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印刷に供する画像表面（以下、印画部と略記）をエチルアルコールを染み込ませた布で激しく拭いて、エチルアルコールが揮発した後、版表面粘着性を前記した方法により測定したところ、タック値は０ｇであった。バック析出層についても触感評価により粘着性がないことを確認した。

【００６２】

実施例２

特開平３－１５７６５７号公報記載の実施例３により得られる感光性樹脂組成物（以後液状感光性樹脂Ｂと記載、ポリエーテル／ポリエステル系不飽和ポリウレタンポリマー使用）を用いて実施例１と同様に露光工程まで終了した７ｍｍ版を作成した。

次いでＷ－８が液状感光性樹脂Ｂをも乳化し得るウオッシュアウト剤であるため、現像液としてＷＺ－８の２％水溶液を用いて、実施例１と同様に現像、水中後露光、乾燥工程を行って印刷版を得た。

得られた液状感光性樹脂Ｂ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は２０ｇであった。

【００６３】

実施例３

特公昭５５－０３４９３０号公報に記載の実施例１により得られる感光性樹脂組成物（以後液状感光性樹脂Ｃと記載、１，２－水添ポリブタジエン系不飽和ポリウレタンポリマー

使用）をＡＬＦ－２１３Ｅ型製版機を用いて露光工程まで終了した３mm版を作成した。露光量はレリーフ深度２mm、バック析出層１mm、また１００　ｌｉｎｅ／ｉｎｃｈ３％のハイライト形成が可能な最適露光条件とした。
液状感光性樹脂Ｃを乳化し得るＡＰＲウオッシュアウト剤：タイプＷ－６（主剤：ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤併用、旭化成工業（株）製）にベンゾフェノンを５％の濃度に溶解しウオッシュアウト剤：ＷＺ－６を調合した。

【００６４】

ＡＬ－４００Ｗ型現像機の現像液槽（７０リットル）でＷＺ－６が２％になるよう水で希釈し、消泡剤ＳＨ－４を０．３％添加して現像液とした。結果的にこの現像液中には、０．１％のベンゾフェノンが含有されていることになる。
上記組成の現像液：ＷＺ－６の２％水溶液を使い実施例１と同様の方法で成型・露光された液状感光性樹脂Ｃからなる３mm版を現像、後露光、乾燥して印刷版を得た。
得られた液状感光性樹脂Ｃ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は５０ｇであった。

【００６５】

実施例４
特開平５－１３４４１０号公報記載の実施例１により得られる感光性エラストマー組成物をシート状に加圧成型したもの（以後固体（シート）状感光性樹脂Ｄと記載、スチレン／ブタジエン共重合ポリマー使用、２．８４mm版）をレリーフ深度２mm、１００　ｌｉｎｅ／ｉｎｃｈ３％のハイライト形成が可能となる露光条件で露光した。
次いでテトラクロルエチレン／ｎ－ブチルアルコール（３／１）の混合液にベンゾフェノンを０．３％溶解した溶液を用いてブラシによる未露光部分の洗い出し（現像）を行い、６０℃で１時間乾燥後、室温一晩放置し、殺菌灯を光源とする後露光装置により露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^2　で後露光して印刷版を得た。製版工程はＡＦＰ１５００システム（旭化成工業（株）製）により行った。
得られた固体（シート）状感光性樹脂Ｄ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後、タック値は３０ｇであった。

【００６６】

実施例５
現像液として、ウオッシュアウト剤Ｗ－８：２％、消泡剤ＳＨ－４：０．３％を含有する水溶液７０リットルに（４－ベンゾイルベンジル）塩化トリメチルアンモニウムを１５０ｇ添加した液を用いること以外は実施例１と同様の方法で印刷版を得た。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は１０ｇであった。

【００６７】

実施例６
あらかじめベンゾフェノン：５０ｇをエタノール：０．５リットルで溶解し、ベンゾフェノン－エタノール溶液を作成した。
ウオッシュアウト剤Ｗ－８：２％、消泡剤ＳＨ－４：０．３％で調合した水溶液７０リットルに上記ベンゾフェノン／エタノール溶液を添加して現像液とした。結果的にこの現像液中には、０．０７％のベンゾフェノンが含有されていることになる。
該現像液の引火点を測定した結果、９９℃において液が沸騰して引火点は測定不能であった。
上記現像液を用いること以外は実施例１と同様の方法で製版した。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は０ｇであった。

【００６８】

実施例７
実施例１と同様の方法により現像まで行った版を水道水で界面活性剤による泡が落ちる程度に洗浄した後、ＡＬ－２００ＵＰの水槽に水を入れないで使用して、紫外線蛍光灯、殺

菌灯共に２５００ｍＪ／ｃｍ^2　の露光量で後露光を行い、次いで乾燥工程を行うことにより印刷版を得た。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は１０ｇであった。
バック析出層については、触感による評価の結果、一部でべとつきが残っている部分があることが確認された。
【００６９】
比較例１
ウオッシュアウト剤としてベンゾフェノンの含有されていないＷ－８を使用すること以外はすべて実施例１と同様の方法で製版した。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は１００ｇであった。
バック析出層については触感評価の結果、全体にべとつきがあることが確認された。
【００７０】
比較例２
ウオッシュアウト剤としてベンゾフェノンの含有されていないＷ－８を使用すること以外はすべて実施例２と同様の方法で製版した。
得られた液状感光性樹脂Ｂ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は４００ｇであった。
【００７１】
比較例３
ウオッシュアウト剤としてベンゾフェノンの含有されていないＷ－６を使用すること以外はすべて実施例３と同様の方法で製版した。
得られた印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は４１０ｇであった。
【００７２】
比較例４
現像液としてベンゾフェノンを添加しないテトラクロルエチレン／ｎ－ブチルアルコール（３／１）の混合液使用すること以外はすべて実施例４と同様の方法で製版した。
得られた固体（シート）状感光性樹脂Ｄ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は７０ｇであった。
【００７３】
比較例５
実施例１のＡＬ－２００ＵＰによる水中後露光工程において、殺菌灯を光源とする活性光線の照射を行わず、紫外線蛍光灯だけで後露光を行うこと以外はすべて同様の方法で製版した。
液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は４２０ｇであった。
【００７４】
比較例６
比較例１と同様の方法により現像まで行った版を水道水で界面活性剤による泡が落ちる程度に洗浄し、ＡＬ－１００Ｐで版表面の水分が無くなるまで乾燥を行った。その後、ＡＬ－２００ＵＰの水槽に水を入れないで使用して、紫外線蛍光灯、殺菌灯共に２５００ｍＪ／ｃｍ^2　の露光量で後露光し、次いで乾燥工程を行うことにより印刷版を得た。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は２３０ｇであった。
バック析出層については、触感評価の結果、全体に粘着性を有していることを確認した。
【００７５】
比較例７
比較例１と同様の方法により現像まで行った版を４０℃に加温した０．７ｇ／リットルのベンゾフェノンのエチルアルコール溶液に１０分間浸漬し、版表面のエチルアルコールが

揮発するまで室温で放置した後、ＡＬ－２００ＵＰの水槽に水を入れないで使用して紫外線蛍光灯、殺菌灯共に２５００ｍＪ／ｃｍ^2　の露光量で後露光を行うことにより印刷版を得た。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は４１０ｇであった。
バック析出層について触感評価を行ったところ、未硬化粘着物が手に付着するほどべとつきがあった。
【００７６】
比較例８
ベンゾフェノン／エチルアルコール溶液の濃度を１０ｇ／リットルとする以外は比較例７と同様の方法で製版した。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は３００ｇであった。
バック析出層については触感評価の結果、全体にべたつきがあることを確認した。
【００７７】
比較例９
比較例１で得られた版を４０℃に加温した１０ｇ／リットルのベンゾフェノンのエチルアルコール溶液に１０分間浸漬し、版表面のエチルアルコールが揮発するまで室温で放置した後、ＡＬ－２００ＵＰの水槽に水を入れないで使用して殺菌灯１０００ｍＪ／ｃｍ^2　で露光を行うことによって印刷版を得た。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は０ｇであった。
バック析出層についても触感評価を行った結果、べとつきがないことを確認した。
【００７８】
この方法では、表面粘着性除去効果としては十分発揮されているものの、一連の製版工程に加えて版浸漬・乾燥・殺菌光照射といった表面処理工程を付属することから製版時間にかかる影響が大きい。また浸漬液溶媒として有機溶剤（エタノールの引火点は１３℃）を用いるため、取り扱い性、作業環境の点から実用製版設備としては、装置の防爆化、各種排気装置の設置等、大幅な設備的改善が必要となる。
【００７９】
比較例１０
比較例１で得られた版を４０℃に加温した１０ｇ／リットルのベンゾフェノン／水－エチルアルコール溶液（水／エチルアルコール＝１／１）に１０分間浸漬し、版表面の水分が揮発する迄ＡＬ－１００Ｐで乾燥した後、ＡＬ－２００ＵＰの水槽に水を入れないで使用して殺菌灯１０００ｍＪ／ｃｍ^2　で露光を行うことによって印刷版を得た。
得られた液状感光性樹脂Ａ印刷版の印画部表面エチルアルコール拭き後タック値は１０ｇであった。
ベンゾフェノンの水－エチルアルコール溶液の引火点を測定したところ２５℃であった。
【００８０】
ＡＬ－１００Ｐは防爆仕様ではなく引火点２５℃の溶媒の乾燥には適していないため、本格的な製版工程として使用するには装置的改良が必要である。
室温放置による乾燥を試みたが、浸漬後の液きりをよく行っても１時間以上かかってしまい、乾燥が十分でない状態で殺菌灯による露光を行うと液が付着した部分では粘着性除去が十分に行われず１００ｇ前後の測定値を示し、また印刷版表面で外観上問題となるレベルのシミの様な模様が発生した。
【００８１】
【発明の効果】
本発明による感光性樹脂印刷版用現像液は、従来の現像液に比べ取り扱いの点でなんら変わることがない。該現像液を用いた製版方法により得られた感光性樹脂版は、印刷前後ならびに印刷中において版表面の粘着性が現れることはなく、製版を行った後、印刷中、置

き版時において版表面に異物が付着することがないため版表面を拭く等の作業を行う必要がなく、その作業性はゴム版を用いる場合とほとんど変わることなく取り扱い得る。

【００８２】

本発明による感光性樹脂印刷版の製造方法では、液状感光性樹脂を用いた印刷版製版工程として挙げられる製版・露光工程、現像（ウオッシュアウト）工程、後露光工程、乾燥工程、また固体（シート）状感光性樹脂を用いた印刷版製版工程として挙げられる露光工程、現像（ウオッシュアウト）工程、乾燥工程、後露光工程の一連の作業工程を増やすことがないため製版コストにかかる影響は全くない。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭５３－１４３６６９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０８８５５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１７９６４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03F 7/00-7/18,7/26-7/42