

(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2008-249874

(P2008-249874A)

(43) 公開日 平成20年10月16日(2008.10.16)

(51) Int.Cl.		F 1		テーマコード (参考)
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/32</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 3 F 7/32	2 H O 2 5
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 3 F 7/00 5 O 3	2 H O 9 6
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	G O 3 F 7/038 5 O 1	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2007-89220 (P2007-89220)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成19年3月29日 (2007.3.29)		三菱製紙株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
		(72) 発明者	赤岩 昌治
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
			製紙株式会社内
		(72) 発明者	高上 裕二
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
			製紙株式会社内
		Fターム(参考)	2H025 AA12 AB03 AD01 BC85 FA17
			2H096 AA07 BA06 BA20 GA10 GA21

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の現像処理液および現像処理方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、上記従来の技術の欠点を克服し、自動現像機を用いて低補充量にて長期に亘ってランニング処理しても印刷汚れを防止し安定な現像処理が可能である感光性平版印刷版の現像処理液および処理方法を提供するものである。

【解決手段】支持体上に側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシ基を有するポリマーを含有した少なくとも1層の光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の現像処理液であって、少なくともアミノ酸およびその誘導体から選ばれる化合物を含有することを特徴とする平版印刷版の現像処理液。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシ基を有するポリマーを含有した少なくとも 1 層の光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の現像処理液であって、少なくともアミノ酸およびその誘導体から選ばれる化合物を含有することを特徴とする平版印刷版の現像処理液。

## 【請求項 2】

前記、アミノ酸およびその誘導体から選ばれる化合物がグリシンであることを特徴とする請求項 1 記載の平版印刷版の現像処理液。

## 【請求項 3】

該現像処理液の pH が 11 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の平版印刷版の現像処理液。

## 【請求項 4】

該現像処理液が、アルカノールアミンを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の平版印刷版の現像処理液。

## 【請求項 5】

支持体上に側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシ基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーを含有した少なくとも 1 層の光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の現像処理方法であって、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の現像処理液で処理する現像処理方法。

## 【請求項 6】

該感光性平版印刷版を自動現像機を用いて現像処理する処理方法であって、該感光性平版印刷版の現像処理に伴う現像処理液の補充量が  $50 \text{ ml} / \text{m}^2$  以下であることを特徴とする請求項 5 記載の現像処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、支持体上に光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の現像処理液および現像処理方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

光重合性の感光性平版印刷版については、紫外光露光により感光し、画像形成を行う従来からの感光性樹脂を利用した平版印刷版に加えて、可視光領域の光に対する感度を大幅に向上させた高感度の感光性樹脂系を利用した感光性平版印刷版が開発され、アルゴンイオンレーザー (488 nm) や FD-YAG (532 nm) 等の光源を利用し、これらレーザーによる直接描画、製版が可能な系が実用化されている。更に最近では、光源として 750 nm 以上の領域に発光する高出力半導体レーザーや YAG レーザー等が光源として利用されるようになり、これら光源の出力に合わせた感光性平版印刷版も上市されてきている。これらは、光重合開始剤と色素増感剤および重合性化合物を有し、色素増感剤が吸収した光エネルギーを光重合開始剤のラジカル開裂に利用し、発生するラジカルによる重合性化合物の重合を利用するものである。

## 【0003】

上記の光重合系を構成する光重合性感光層としては、画像と支持体との密着性、或いはアルカリ性現像液での現像性の観点から、側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシ基を含有するポリマーを用いることが知られており、その様なポリマーを含有する光重合性感光層を有する平版印刷版としては例えば特開平 11-065126 号、特開 2001-109139 号、特開 2002-244288 号、特開 2002-287340 号、特開 2005-275023 号公報等に記載される。

## 【0004】

また、従来より光重合性の感光性平版印刷版用の現像処理液として広く用いられている

10

20

30

40

50

ものとしては大きく分類すると、次の a) ~ c) の 3 種類のもが知られている。a) 有機溶剤を主にした非水系の現像処理液、b) 無機アルカリを主にした水系現像処理液、c) 有機溶剤等の溶出促進剤を含有した水系現像処理液である。これらの内、昨今では、作業環境の問題や廃液の環境負荷に対する配慮から、b)、c) の水系現像処理液が多く使用されている。これら 2 つの現像液の特徴を詳しく述べると、b) の無機アルカリ現像処理液には通常、現像後に支持体上の親水性を向上させる目的で珪酸塩が含有されていることが多い。

#### 【 0 0 0 5 】

例えば、b) の現像処理液としては、特開平 8 - 2 4 8 6 4 3 号公報に記載の pH 1 2 以上の現像液や、特開平 1 1 - 6 5 1 2 9 号公報記載の pH 1 2 以下の現像液が知られているが、前者の pH 1 2 以上の場合には、通常平版印刷版の支持体に用いているアルミニウム支持体が有する親水性の表面を溶解しやすく、特に直径 2 0 ミクロン以下の微少画像においてはサイドエッチング現象により、その画像部直下の親水性の表面を溶解することで、脆弱化した微少画像が印刷中に支持体から取れる現象、即ち耐刷性を著しく劣化させるという問題があった。また、後者の pH 1 2 以下の場合には、上述の耐刷性と印刷汚れ防止の点では好ましいが、長期間の現像処理を続けていくことで、含有される珪酸塩が現像処理液から析出し、現像処理装置内で固着し、搬送性を低下させるなど現像処理を安定にできなくなるといった問題があった。

10

#### 【 0 0 0 6 】

一方、c) の現像処理液としては、溶出促進剤としてベンジルアルコール等のアルコール系有機溶剤を含有するもの（特許文献 1）や、アルカノールアミン類や炭素数 2 ~ 1 0 のアルキル基とポリアルキレンオキシ基を有する化合物類の添加や芳香族アニオン界面活性剤の添加が提案されている（特許文献 2、3）。これらの現像処理液では、上記したような光重合性の感光性平版印刷版の現像安定性にかかる問題に対し有効に作用するものであった。特に前記色素増感剤を含有する高感度の感光性平版印刷版では、前記 b) の現像処理液の現像条件によっては未露光部の溶出不良が生じ、印刷時に印刷汚れを発生させやすい場合もあったが、これに対して c) の現像処理液では、含有する溶出促進剤の浸透性により、溶出性が改善され、現像ラチチュード（適正現像条件の範囲、即ち画像部の優れた耐刷性と非画像部の優れた溶出性（印刷時の耐汚れ性）が確保される適正な現像処理条件の範囲）が拡大される利点があった。

20

30

#### 【 0 0 0 7 】

ところで昨今の環境に対する配慮の高まりから、廃液処理時の環境負荷を軽減するために、より pH 値の低い現像処理液（アルカリ剤の使用量が低減された現像液）、具体的には pH 値が 1 1 以下の現像処理液が市場で求められている。前記 c) の現像処理液では、現像処理液が溶出促進剤を含有することにより現像ラチチュードが改善されるために pH 値をより低く設定することが可能である。しかしながら自動現像機を用いた長期にわたる現像処理を行った際、非画像部の溶出性が低下したり、或いはその際に現像補充液のアルカリ濃度を上げ、非画像部の溶出性を向上させても、その補充量の僅かな変化に伴い、非画像部の溶出性および画像部の耐刷性に変化が生じ、結果、現像ラチチュードの確保が困難となる問題があった。この現象は pH 値が 1 1 以下の現像処理液を用いた場合に顕著に現れ、とりわけ現像補充液量を低下した場合、具体的には該現像処理液の補充量が 5 0 m l / m<sup>2</sup> 以下とした場合に顕著に現れる。

40

#### 【 0 0 0 8 】

一方、アミノ酸およびその誘導体から選ばれる化合物を含有する現像処理液については、特開 2 0 0 2 - 5 0 7 7 6 9 号公報（特許文献 4）において、処理機の汚染防止を目的としたフレキシ印刷版用の現像液が記載されている。また、特開平 1 0 - 2 6 0 5 2 9 号公報（特許文献 5）、特開平 1 0 - 2 6 8 5 1 4 号公報（特許文献 6）においては、アミノ酸およびその誘導体を光重合性組成物に含有することで、現像カスが抑制された光重合性組成物が記載されている。

【特許文献 1】特公昭 5 6 - 3 9 4 6 4 号公報

50

【特許文献2】特開2002-278085号公報

【特許文献3】特開2005-202149号公報

【特許文献4】特開2002-507769号公報

【特許文献5】特開平10-260529号公報

【特許文献6】特開平10-268514号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明は、上記従来の技術の欠点を克服し、自動現像機を用いて低補充量にて長期に亘ってランニング処理しても優れた耐刷性と耐汚れ性を有し、安定な現像処理が可能である感光性平版印刷版の現像処理液および現像処理方法を提供するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の上記目的は、以下に示す手段によって達成された。

1. 支持体上に側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基を有するポリマーを含有した少なくとも1層の光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の現像処理液であって、少なくともアミノ酸およびその誘導体から選ばれる化合物を含有することを特徴とする平版印刷版の現像処理液。

2. 前記、アミノ酸およびその誘導体から選ばれる化合物がグリシンであることを特徴とする1記載の平版印刷版の現像処理液。

20

3. 該現像処理液のpHが11以下であることを特徴とする1または2に記載の平版印刷版の現像処理液。

4. 該現像処理液に、アルカノールアミンを含有することを特徴とする1～3のいずれかに記載の平版印刷版の現像処理液。

5. 支持体上に側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基含有モノマーを共重成分として有するポリマーを含有した少なくとも1層の光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の現像処理方法であって、1～4のいずれかに記載の現像処理液で処理する現像処理方法。

6. 該感光性平版印刷版を自動現像機を用いて現像処理する処理方法であって、該感光性平版印刷版の現像処理に伴う現像処理液の補充量が50ml/m<sup>2</sup>以下であることを特徴とする5記載の現像処理方法。

30

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の現像処理において、自動現像機を用いて低補充量にて長期に亘ってランニング処理しても優れた耐刷性と耐汚れ性を有し、安定な現像処理が可能である感光性平版印刷版の現像処理液および現像処理方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に本発明について詳細に説明する。本発明の現像処理液に用いられるアミノ酸およびその誘導体としては、天然物或いは合成物のアミノ酸およびその誘導体等を用いることができる。例えば、L-アラニン、グリシン、L-バリン、L-ロイシン、L-アスパラギン、L-ヒドロキシプロリン、L-メチオニン、L-トレオニン、L-ヒスチジン、L-グルタミン、L-グルタミン酸等の天然アミノ酸、グリシンエチルエステル、2,4-ジアミノブタン酸、s-メチル-L-システイン、N-ヒドロキシ-L-アラニン等のアミノ酸誘導体や合成アミノ酸類等が挙げられる。この中でも耐刷性と耐汚れ性の観点および、溶解性の観点からグリシンが最も好ましい。

40

【0013】

本発明に用いられる上記アミノ酸およびその誘導体の使用量としては現像処理液1リットル当たり0.001モル以上1モル以下であるが、好ましくは0.01モル以上0.5

50

モル以下、更に好ましくは 0.05 モル以上 0.2 モル以下である。また、これらは単独又は 2 種類以上の組み合わせで用いることもできる。

【0014】

本発明において上記アミノ酸およびその誘導体を含むした現像処理液の pH としては、安定した印刷品質を得るために、また廃液処理時の環境負荷の軽減のためには pH 11 以下が好ましく、更に好ましくは pH 9.5 以上 11 以下が良い。このような pH に調整するためのアルカリ剤としては、第 3 リン酸塩、第 2 リン酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化塩等の無機アルカリが挙げられる。また、これらの塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、リチウム塩が挙げられる。水溶性の観点からナトリウム塩、カリウム塩が好ましく用いることができる。また、アルカリ剤として珪酸塩を利用しても良いが長期間の現像処理により珪酸塩が析出する場合があるので本発明の現像処理液は珪酸塩を実質的に含有しないことが好ましい。ここで実質的とは現像処理液 1 リットルあたり 1.0 g 以下のことを意味する。また、以下のアルカノールアミンを利用することで上記 pH とすることもできる。

10

【0015】

本発明の現像処理液において、11 以下の pH 領域にて広い現像ラチチュードを有し、長期の処理安定性を持たせるためには溶出促進剤としてアルカノールアミンを含むことが好ましく、本発明に用いられるアルカノールアミンとしては、例えば、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、2-メチルアミノエタノール、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-(ジ-n-プロピルアミノ)エタノール、2-(ジ-i-プロピルアミノ)エタノール、2-(ジ-n-ブチルアミノ)エタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-ジエチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、4-ジエチルアミノ-1-ブタノール、3-ジメチルアミノ-1-ブタノール、3-ジエチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、5-ジエチルアミノ-1-ペンタノール、4-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、4-ジエチルアミノ-1-ペンタノール等を挙げることができる。特に好ましくは、2-メチルアミノエタノール、N-エチルエタノールアミン、2-(ジ-i-プロピルアミノ)エタノール、2-(ジ-n-ブチルアミノ)エタノールが好ましく、含有量としては、洗浄液 1 リットル当たり 0.4 モル以上 6 モル以下であり、好ましくは 0.4 モル以上 1.5 モル以下である。

20

30

【0016】

本発明の現像処理液には更に界面活性剤を含むのが好ましく、本発明に用い得る界面活性剤には、特に制限はなく、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤のいずれも用いることができる。界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、しょ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミノオキシドなどの非イオン性界面活性剤、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖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、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホコハク酸モノアミドナ

40

50

トリウム塩類、石油スルホン酸塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステル硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルりん酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルりん酸エステル塩類、スチレン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、オレフィン-無水マレイン酸共重合物の部分けん化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。なお、以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

10

20

30

40

50

#### 【0017】

なかでも、現像処理液中での分散性が良好であるという観点からアニオン界面活性剤が好ましく、特に、アルキルベンゼンスルホン酸塩またはアルキルナフタレンスルホン酸塩が好ましく、含有量としては、現像処理液 1 リットル当たり 1 ~ 100 g の範囲が好ましく、特に 10 ~ 50 g の範囲が好ましい。

#### 【0018】

本発明の現像処理液は、取り扱いを考慮し予め濃縮することができる。濃縮した現像処理液は水で任意の希釈倍率にすることで使用液または補充液として用いることができる。濃縮現像処理液に対する希釈倍率としては 1 ~ 8 倍が好ましい。

#### 【0019】

以下に、本発明の現像処理液によって現像することができる、支持体上に側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基を有するポリマーを含有した少なくとも 1 層の光重合性感光層を有する感光性平版印刷版について説明する。本発明における光重合性感光層とは、光の照射によって重合組成物が架橋、重合反応を起こし、未反応部分を溶解除去することで、重合部分をインキ受容性部分とする平版印刷版である。

#### 【0020】

本発明において用いられる支持体上に側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基を有するポリマーを含有した少なくとも 1 層の光重合性感光層を有する感光性平版印刷版の、好ましい態様として使用される光重合組成物としては、少なくとも A) エチレン性不飽和化合物、B) 光重合開始剤、C) 光重合開始剤を 380 ~ 1300 nm の波長領域に増感させる増感色素を含有するものである。以下、これらについて詳しく説明する。

#### 【0021】

A) エチレン性不飽和化合物としては、分子内に 2 個以上の重合性二重結合を有する重合性化合物が挙げられる。好ましいエチレン性不飽和化合物の例としては、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル系モノマーが挙げられる。

#### 【0022】

或いは、上記の重合性化合物に代えてラジカル重合性を有するオリゴマーも好ましく使用され、アクリロイル基、メタクリロイル基を導入した各種オリゴマーとしてポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート等も同様に使用されるが、これらもエチレン性不飽和化合物として同様に好ましく用いることができる。

## 【 0 0 2 3 】

エチレン性不飽和化合物として、更に好ましい態様は、分子内にビニル基が置換したフェニル基を 2 個以上を有する重合性化合物が挙げられる。分子内にビニル基が置換したフェニル基を 2 個以上有する重合性化合物を用いることで、高感度の光重合性感光層が得られ、また耐刷性の観点からも該化合物は好ましいが、その反面、低補充量でのランニングを行った際の現像性が低下する傾向にある。このような系においても本発明の現像処理液は極めて有用である。

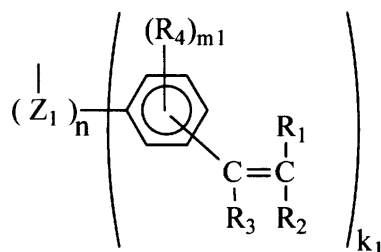
## 【 0 0 2 4 】

分子内にビニル基が置換したフェニル基を 2 個以上有する重合性化合物は、代表的には下記一般式で表される基を分子内に 2 個以上有する化合物である。

10

## 【 0 0 2 5 】

## 【化 1】



20

## 【 0 0 2 6 】

式中、 $Z_1$ は連結基を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていてもよい。 $R_4$ は水素原子と置換可能な基または原子を表す。 $m_1$ は 0 ~ 4 の整数を表し、 $k_1$ は 2 以上の整数を表す。 $n$ は 0 又は 1 の整数を表す。

## 【 0 0 2 7 】

更に詳細に説明する。 $Z_1$ の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-N(R_5)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(R_6)=N-$ 、 $-C(O)-$ 、スルホニル基、複素環基等の単独もしくは 2 以上が複合した基が挙げられる。ここで $R_5$ および $R_6$ は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

30

## 【 0 0 2 8 】

上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、これらには置換基が結合していてもよい。

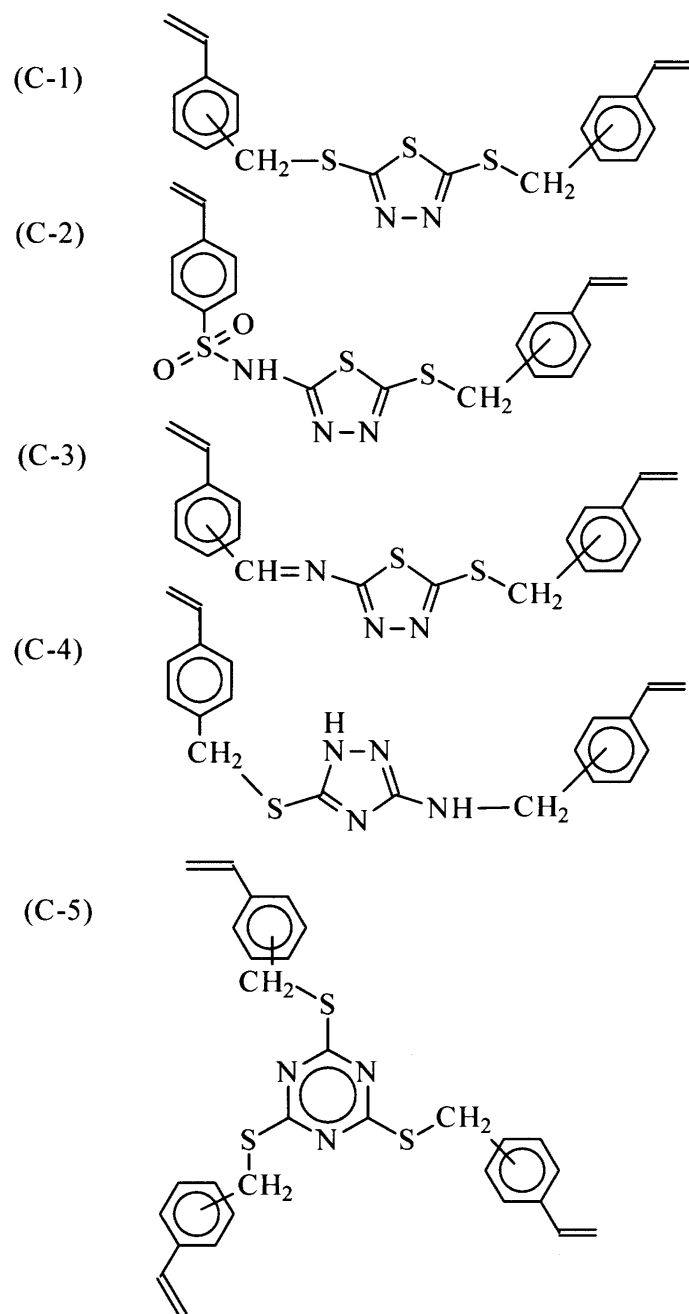
40

## 【 0 0 2 9 】

上記一般式で表される化合物の中でも好ましい化合物が存在する。即ち、 $R_1$ および $R_3$ は水素原子で $R_2$ は水素原子もしくは炭素数 4 以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）で、 $k_1$ は 2 ~ 10 の化合物が好ましい。以下に上記一般式で表される化合物の具体例を示すが、これらの例に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 0 】

【化 2】



10

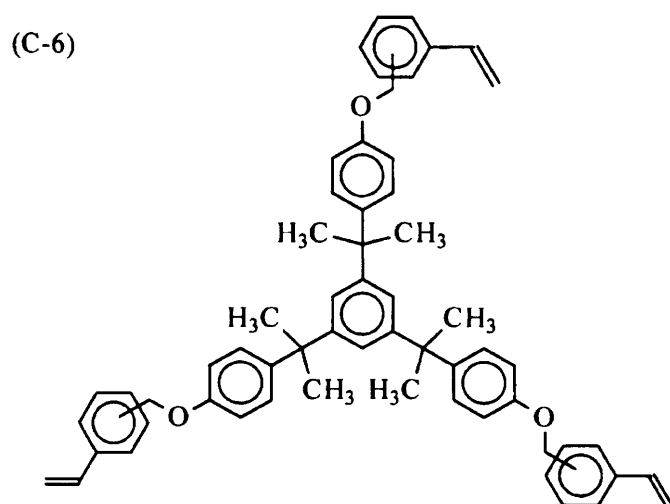
20

30

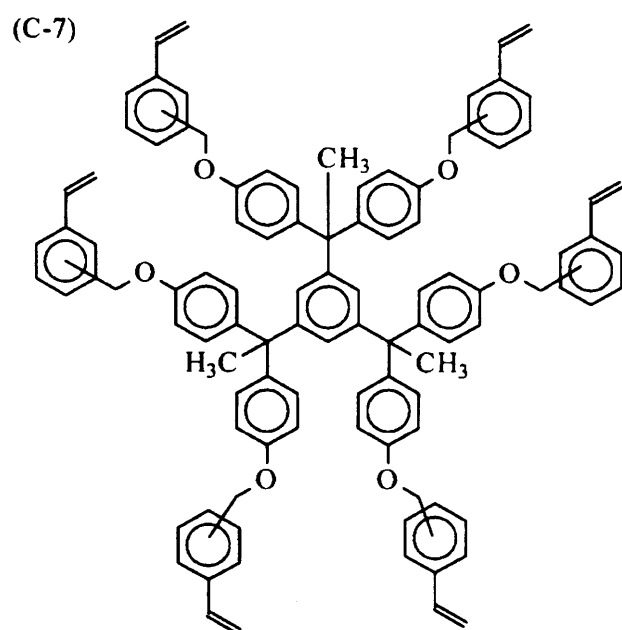
【 0 0 3 1 】



【化 3】

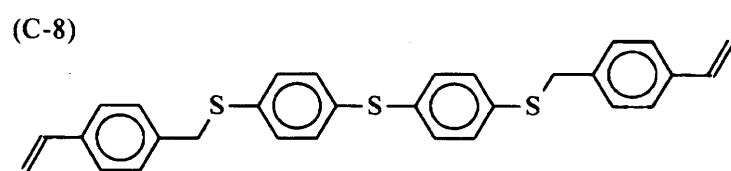


10



20

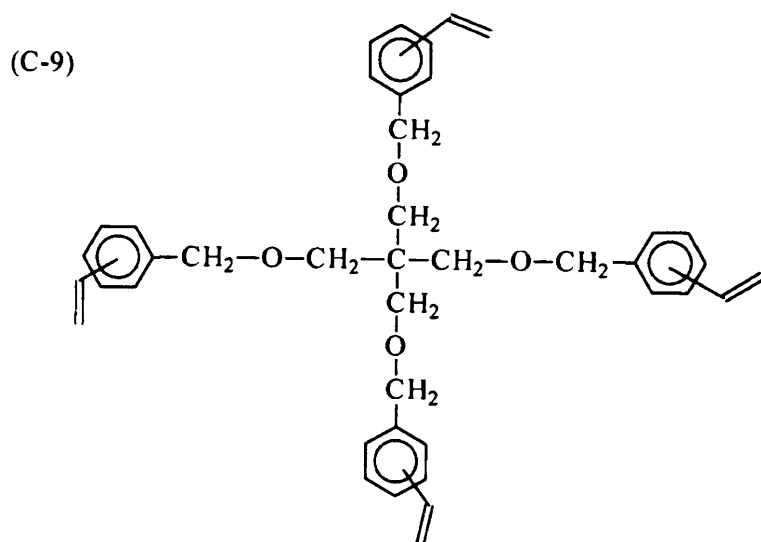
30



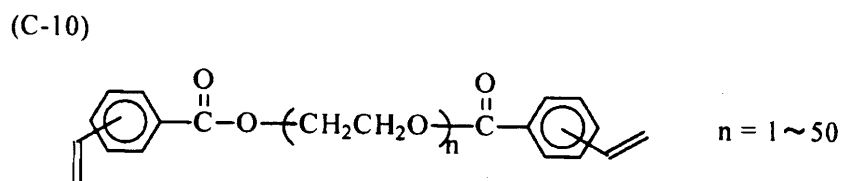
【 0 0 3 2 】

40

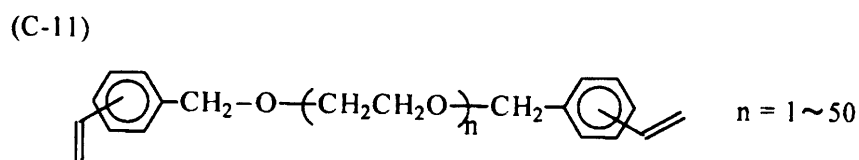
## 【化 4】



10



20



## 【 0 0 3 3 】

30

上記のようなエチレン性不飽和化合物が感光性組成物中に占める割合に関しては好ましい範囲が存在し、全感光性組成物 100 質量部中においてエチレン性不飽和化合物は 1 質量部から 90 質量部の範囲で含まれることが好ましく、更に 5 質量部から 80 質量部の範囲で好ましく含まれる。

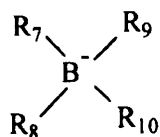
## 【 0 0 3 4 】

40

次に B) 光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は、光照射によりラジカルを発生しうる化合物であれば任意の化合物を用いることができる。例えばトリハロアルキル置換された化合物（例えばトリハロアルキル置換された含窒素複素環化合物として s - トリアジン化合物およびオキサジアゾール誘導体、トリハロアルキルスルホニル化合物）、ヘキサアリールビスイミダゾール、チタノセン化合物、ケトオキシム化合物、チオ化合物、有機過酸化物等が挙げられるが特に有機ホウ素塩が好ましく用いられる。本発明に係わる好ましい様態の一つとして、有機ホウ素塩を 380 ~ 1300 nm の波長域に増感する増感色素とともに含む感光性組成物であり、この場合の有機ホウ素塩は可視光から紫外光の波長領域に感光性を示さず、増感色素の添加によって初めてこうした波長領域の光に感光性を示すものである。有機ホウ素塩として、特に下記一般式で示される有機ホウ素アニオンを有する化合物が用いられる。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 5】



## 【 0 0 3 6 】

上記一般式において、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ および $\text{R}_{10}$ は各々同じであっても異なってもよく、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、複素環基を表す。これらの内で、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ および $\text{R}_{10}$ の内の一つがアルキル基であり、他の置換基がアリール基である場合が特に好ましい。

10

## 【 0 0 3 7 】

上記の有機ホウ素アニオンは、これと塩を形成するカチオンが同時に存在する。この場合のカチオンとしては、アルカリ金属イオンおよびオニウムイオンが挙げられる。オニウム塩としては、アンモニウム、スルホニウム、ードニウムおよびホスホニウム化合物が挙げられる。アルカリ金属イオンおよびオニウム化合物と有機ホウ素アニオンとの塩を用いる場合、増感色素を添加することで色素が吸収する光の波長範囲での感光性を付与することが行われる。

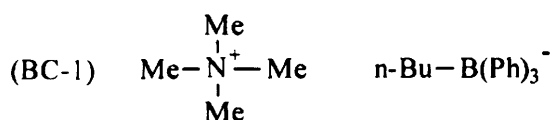
20

## 【 0 0 3 8 】

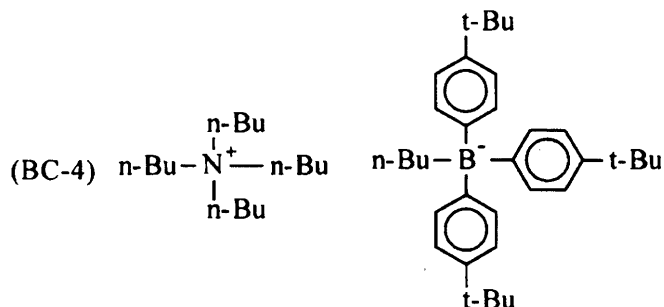
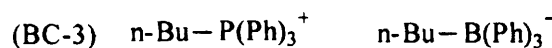
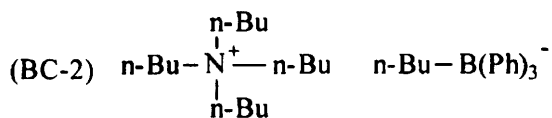
このような有機ホウ素塩としては、先に示した一般式で表される有機ホウ素アニオンを含む塩であり、塩を形成するカチオンとしてはアルカリ金属イオンおよびオニウム化合物が好ましく使用される。特に好ましい例は、有機ホウ素アニオンとのオニウム塩として、テトラアルキルアンモニウム塩等のアンモニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のスルホニウム塩、トリアリールアルキルホスホニウム塩等のホスホニウム塩が挙げられる。特に好ましい有機ホウ素塩の例を以下に示す。

## 【 0 0 3 9 】

## 【化 6】



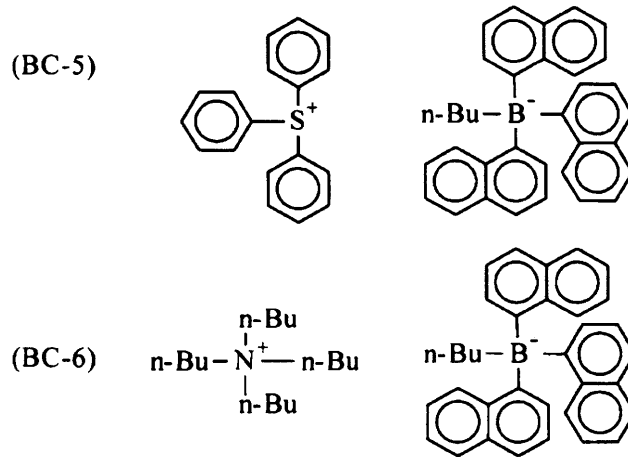
30



40

## 【 0 0 4 0 】

## 【化 7】



10

## 【 0 0 4 1 】

光重合組成物中に於ける有機ホウ素塩の割合については好ましい範囲が存在し、光重合組成物トータル 100 質量部において該有機ホウ素塩は 0 . 1 質量部から 50 質量部の範囲で含まれている。

## 【 0 0 4 2 】

また、本発明における光重合開始剤として上記有機ホウ素塩とともにトリハロアルキル置換化合物を併用することで、更に高感度化が可能となるため、好ましい。ここで言うトリハロアルキル置換化合物とは、具体的にはトリクロロメチル基、トリブロモメチル基等のトリハロアルキル基を分子内に少なくとも一個以上有する化合物であり、好ましい例としては、該トリハロアルキル基が含窒素複素環基に結合した化合物として s - トリアジン誘導体およびオキサジアゾール誘導体が挙げられ、或いは、該トリハロアルキル基がスルホニル基を介して芳香族環或いは含窒素複素環に結合したトリハロアルキルスルホニル化合物が挙げられる。

20

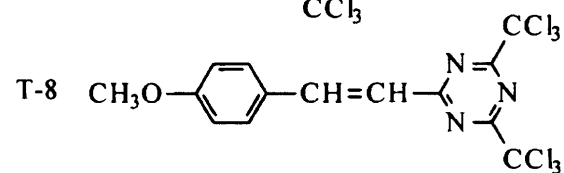
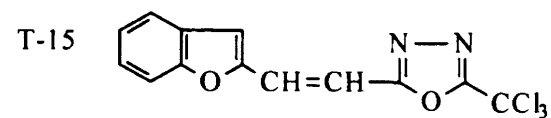
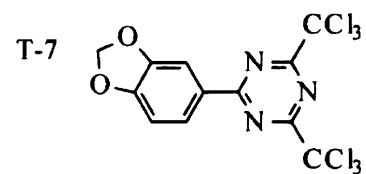
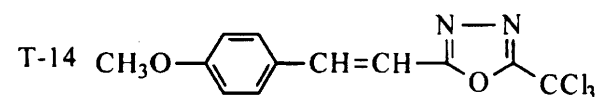
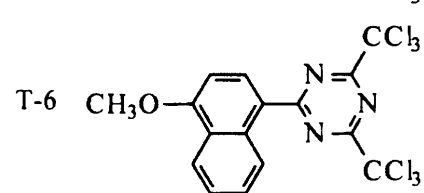
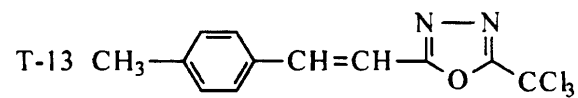
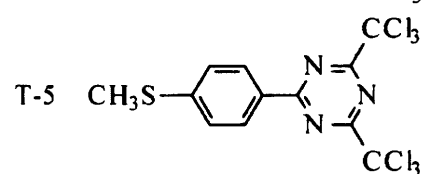
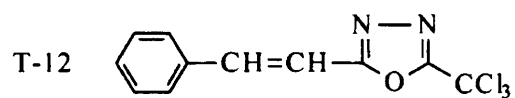
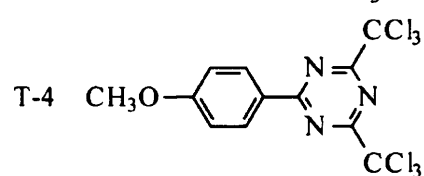
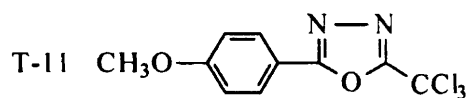
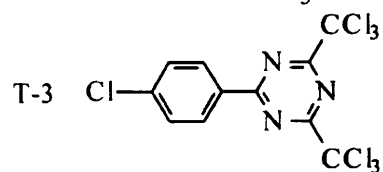
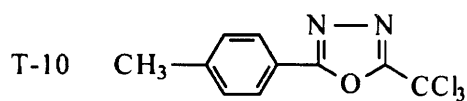
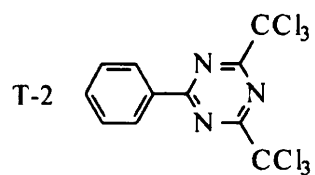
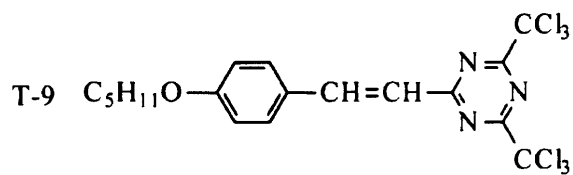
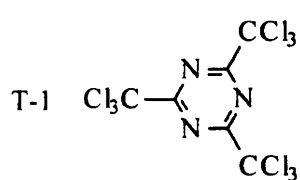
## 【 0 0 4 3 】

トリハロアルキル置換した含窒素複素環化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物の特に好ましい例を以下に示す。

30

## 【 0 0 4 4 】

【化 8】



10

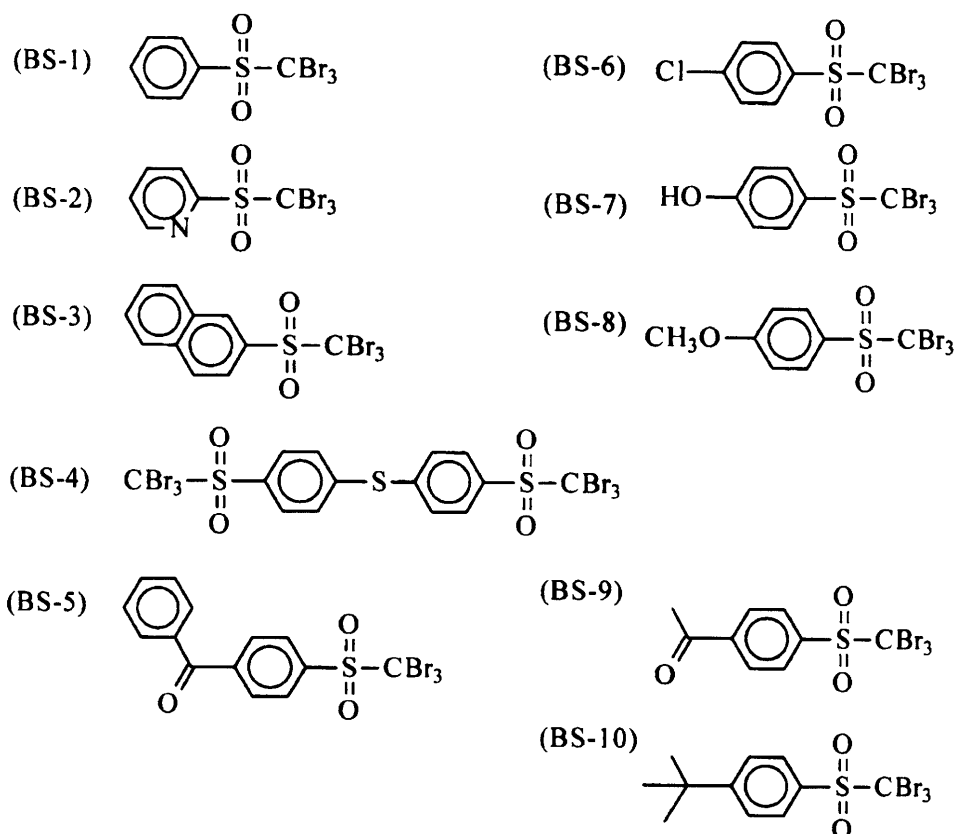
20

30

40

【 0 0 4 5 】

## 【化 9】



## 【 0 0 4 6 】

上記したトリハロアルキル置換化合物を併用する場合、有機ホウ素塩に対する割合としては、有機ホウ素塩 1 質量部に対してトリハロアルキル置換化合物は 0 . 1 質量部から 5 0 質量部の範囲で含まれている。

30

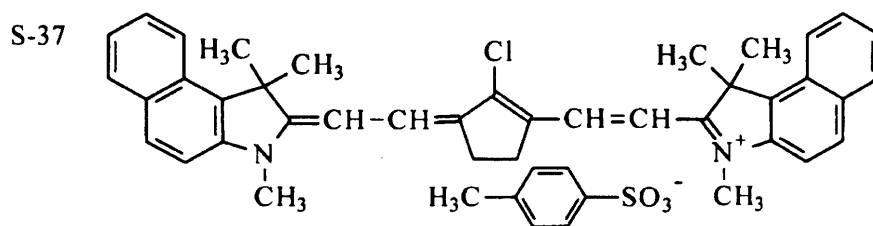
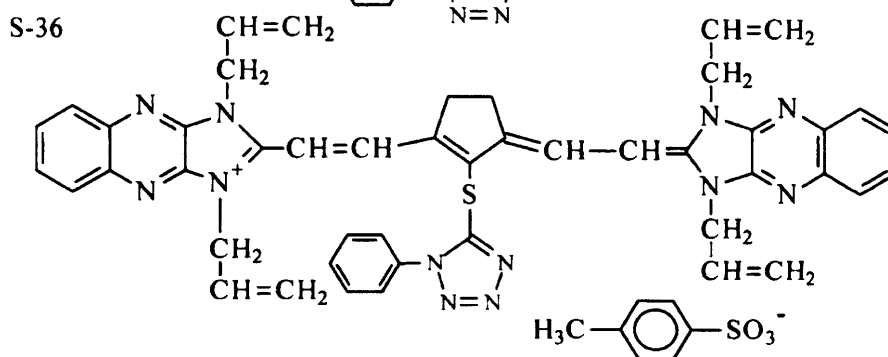
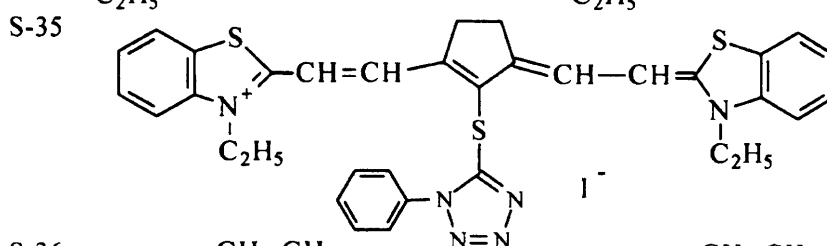
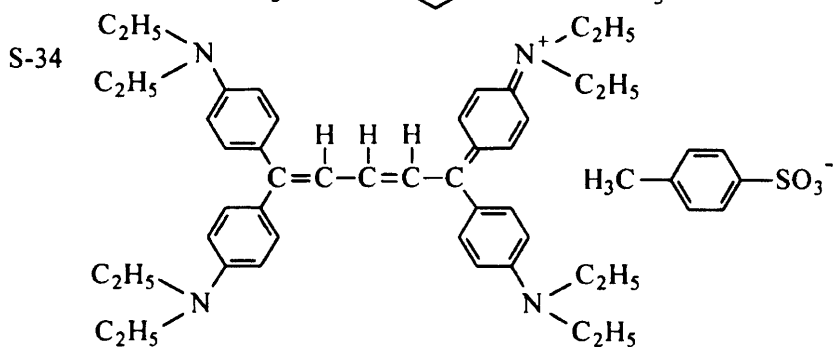
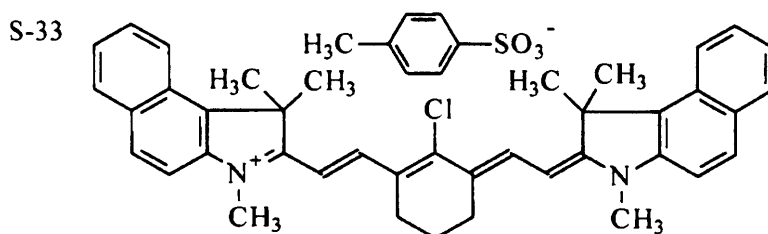
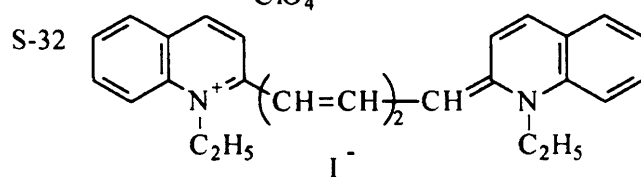
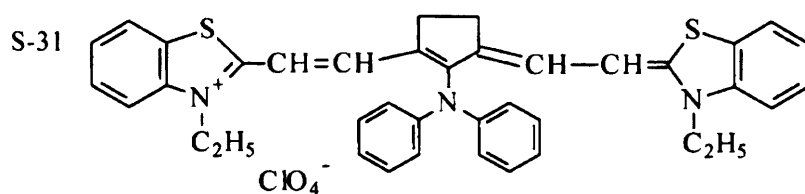
## 【 0 0 4 7 】

また C ) 光重合開始剤を 3 8 0 ~ 1 3 0 0 n m の波長領域に増感させる増感色素は、3 8 0 ~ 1 3 0 0 n m の波長域において光重合開始剤の分解を増感するものであり、増感色素は種々のカチオン性色素、アニオン性色素および電荷を有しない中性の色素としてメロシアニン、クマリン、キサントン、チオキサントン、アゾ色素等が使用できる。これらの内で特に好ましい例は、カチオン色素としてのシアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、メチン、ポリメチン、トリアリールメタン、インドリン、アジン、チアジン、キサントン、オキサジン、アクリジン、ローダミン、およびアザメチン色素から選ばれる色素である。これらのカチオン性色素との組み合わせに於いては特に高感度でかつ保存性に優れるために好ましく使用される。特に本発明に用いられる増感色素の好ましい波長域としては近赤外光の波長領域の光に感光性を持たせる系であり、以下に好ましい増感色素の例を示す。

40

## 【 0 0 4 8 】

【化 10】



10

20

30

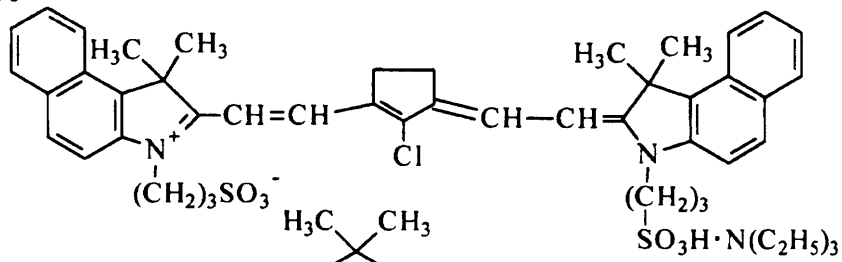
40

【0049】

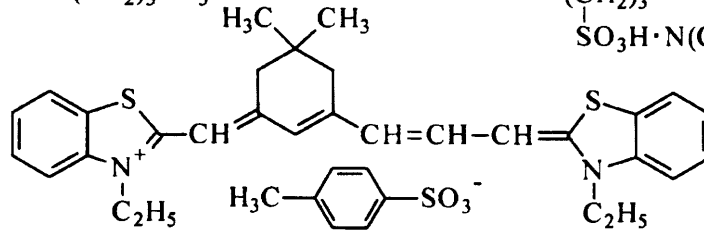
50

## 【化 1 1】

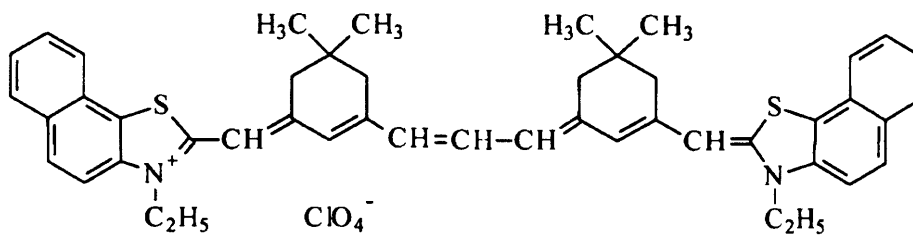
S-38



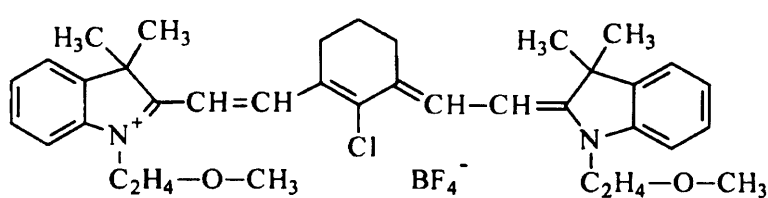
S-39



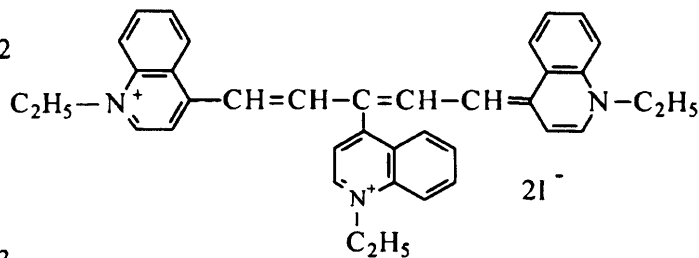
S-40



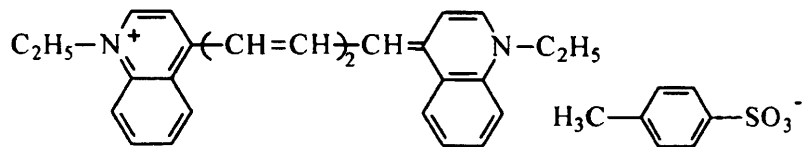
S-41



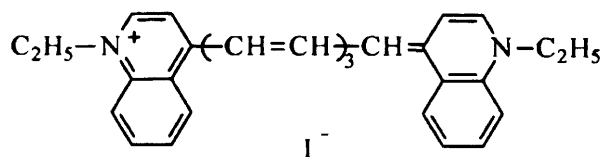
S-42



S-43



S-44



## 【 0 0 5 0 】

上記のような増感色素と光重合開始剤との量的な比率に於いて好ましい範囲が存在する。増感色素 1 質量部に対して光重合開始剤は 0.01 質量部から 100 質量部の範囲で用いることが好ましく、更に好ましくは光重合開始剤は 0.1 質量部から 50 質量部の範囲で使用するが好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50



本発明における、側鎖に重合性二重結合を有しかつカルボキシル基を有するポリマーについて説明する。該ポリマーはアルカリ可溶性ポリマーであることが好ましく、更にカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーであることが好ましい。この場合において共重合体組成中に含まれるカルボキシル基含有モノマーの割合として、トータル組成 100 質量%中に於いて 5 質量%以上 99 質量%以下であることが好ましく、これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。より好ましくは、共重合体組成中に含まれるカルボキシル基含有モノマーの割合は、トータル組成 100 質量%中に於いて 10 質量%以上 80 質量%以下であり、特に 20 質量%以上 70 質量%以下が好ましい。また共重合体組成中に含まれる重合性二重結合を有するモノマーの割合は、トータル組成 100 質量%中に於いて 1 質量%以上 95 質量%以下であることが好ましく、より好ましくは 10 質量%以上 80 質量%以下であり、特に 20 質量%以上 75 質量%以下が好ましい。

10

#### 【0052】

上記のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸 2 - カルボキシエチルエステル、メタクリル酸 2 - カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4 - カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

#### 【0053】

ポリマー側鎖に重合性二重結合を導入する場合のモノマーとしては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、1 - プロペニル - アクリレート、1 - プロペニル - メタクリレート、 $\alpha$  - フェニル - ビニル - メタクリレート、 $\alpha$  - フェニル - ビニル - アクリレート、ビニルメタクリルアミド、ビニルアクリルアミド、 $\alpha$  - クロロ - ビニル - メタクリレート、 $\alpha$  - クロロ - ビニル - アクリレート、 $\alpha$  - メトキシ - ビニル - メタクリレート、 $\alpha$  - メトキシ - ビニル - アクリレート、ビニル - チオ - アクリレート、ビニル - チオ - メタクリレート等が挙げられる。

20

#### 【0054】

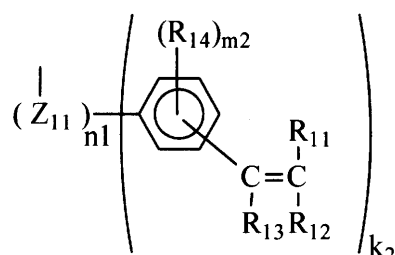
本発明に用いられるポリマーとして特に好ましくは、ビニル基が置換したフェニル基を側鎖に有し、かつカルボキシ基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーである。こうしたポリマーを利用することで支持体と光重合性感光層との密着性にくわえ、更に高感度化で耐刷性が向上する反面、低補充量でランニングした際での現像性が低下する傾向にある。しかしこの様な系においても、本発明の現像処理液は極めて有用である。ビニル基が置換したフェニル基は直接もしくは連結基を介して主鎖と結合したものであり、連結基としては特に限定されず、任意の基、原子またはそれらの複合した基が挙げられる。また、前記フェニル基は置換可能な基もしくは原子で置換されていてもよく、また、前記ビニル基はハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等で置換されていてもよい。上記した側鎖にビニル基が置換したフェニル基を有し、かつカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーとは、更に詳細には、下記一般式に表される基を側鎖に有するものである。

30

#### 【0055】

40

#### 【化12】



#### 【0056】

50

式中、 $Z_{11}$ は連結基を表し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、および $R_{13}$ は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基等であり、更にこれらの基は、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルケニル基、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等で置換されていても良い。 $R_{14}$ は水素原子と置換可能な基または原子を表す。 $n_1$ は0または1を表し、 $m_2$ は0～4の整数を表し、 $k_2$ は1～4の整数を表す。

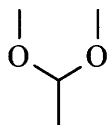
【0057】

上記一般式について更に詳細に説明する。 $Z_{11}$ の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-N(R_{15})-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-C(R_{16})=N-$ 、 $-C(O)-$ 、スルホニル基、複素環基、および下記基で表される基等の単独もしくは2以上が複合した基が挙げられる。ここで $R_{15}$ および $R_{16}$ は、水素原子、アルキル基、アリール基等を表す。更に、上記した連結基には、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

10

【0058】

【化13】



20

【0059】

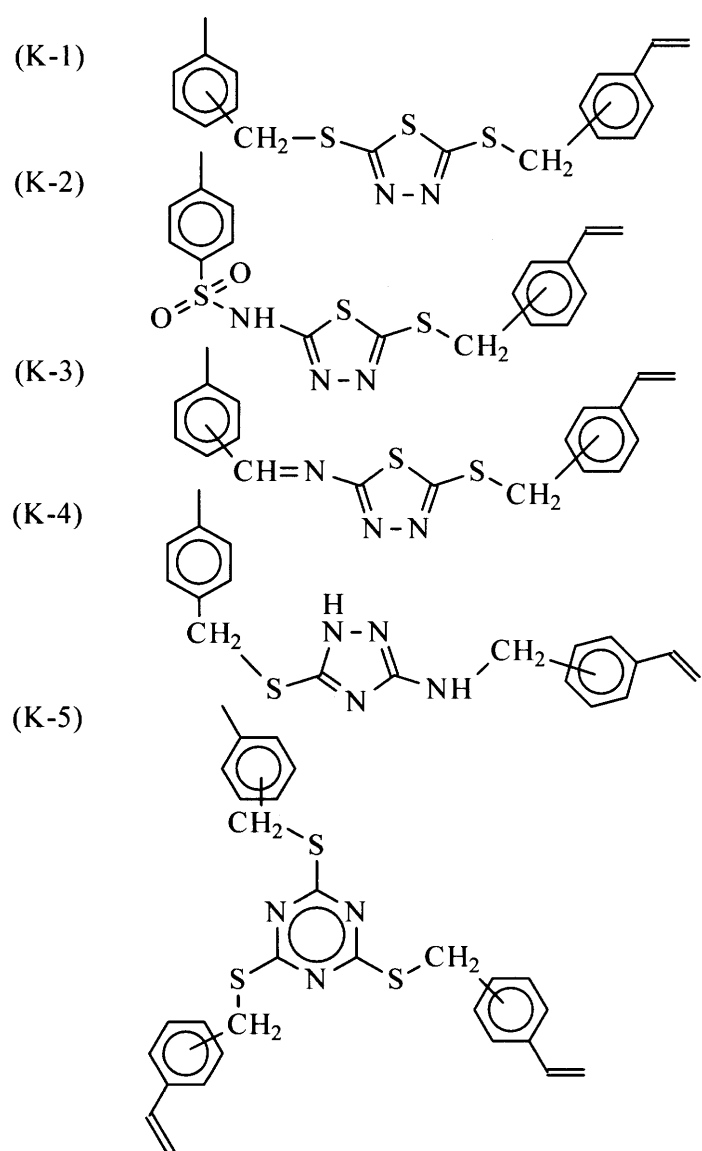
上記複素環基としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イソオキサゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、チアトリアゾール環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ベンズセレナゾール環、ベンゾチアジアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キノキサリン環等の含窒素複素環、フラン環、チオフェン環等が挙げられ、更にこれらの複素環には置換基が結合していても良い。

30

上記一般式で表される基の例を以下に示すが、これらの例に限定されるものではない。

【0060】

## 【化 1 4】



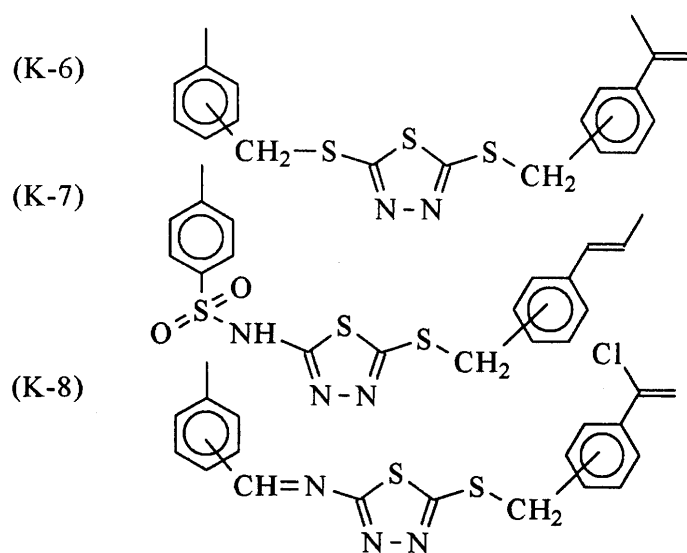
10

20

30

【 0 0 6 1 】

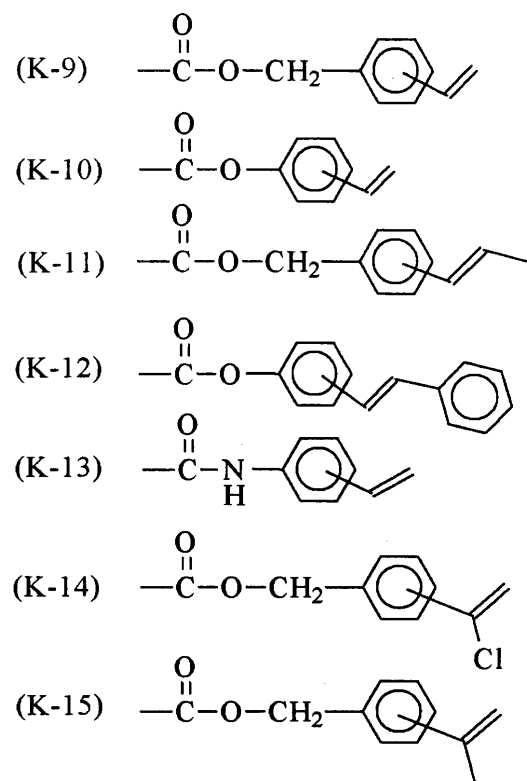
## 【化 1 5】



10

## 【 0 0 6 2】

## 【化 1 6】

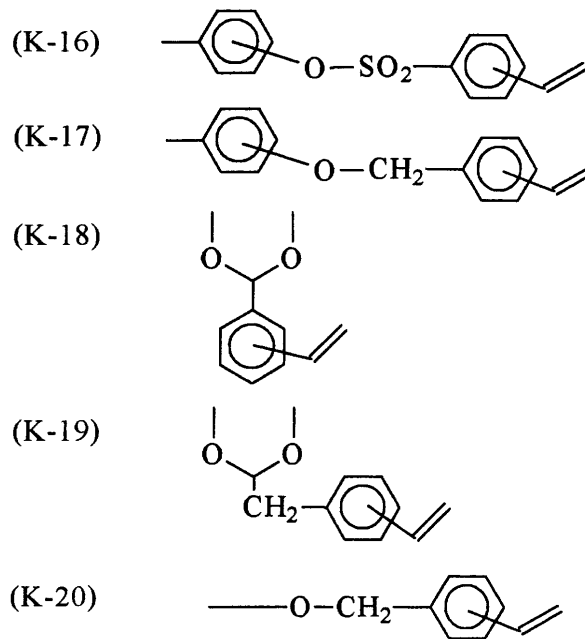


30

40

## 【 0 0 6 3】

## 【化 17】



10

20

## 【0064】

上記一般式で表される基の中には好ましいものが存在する。即ち、 $R_{11}$ および $R_{12}$ が水素原子で $R_{13}$ が水素原子もしくは炭素数4以下の低級アルキル基（メチル基、エチル基等）であるものが好ましい。更に、 $Z_{11}$ の連結基としては複素環を含むものが好ましく、 $k_2$ は1または2であるものが好ましい。

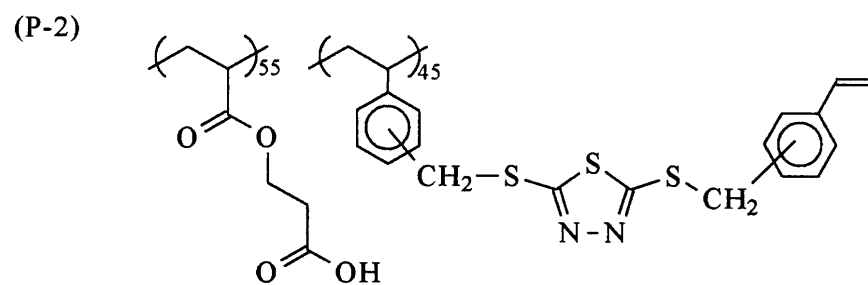
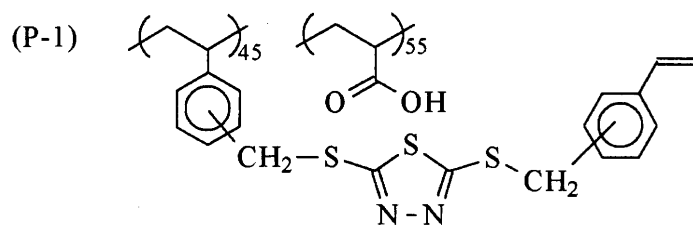
## 【0065】

上記した側鎖にビニル基が置換したフェニル基を有し、かつカルボキシ基含有モノマーを共重合成分として有するポリマーの例を下記に示す。式中、数字は共重合体トータル組成100質量%中に於ける各繰返し単位の質量%を表す。

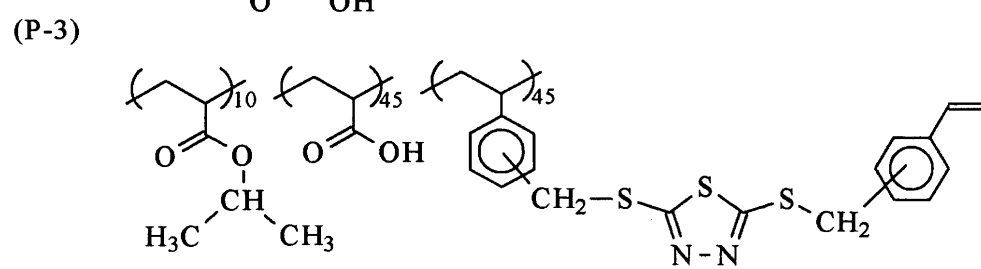
## 【0066】

30

【化 1 8】



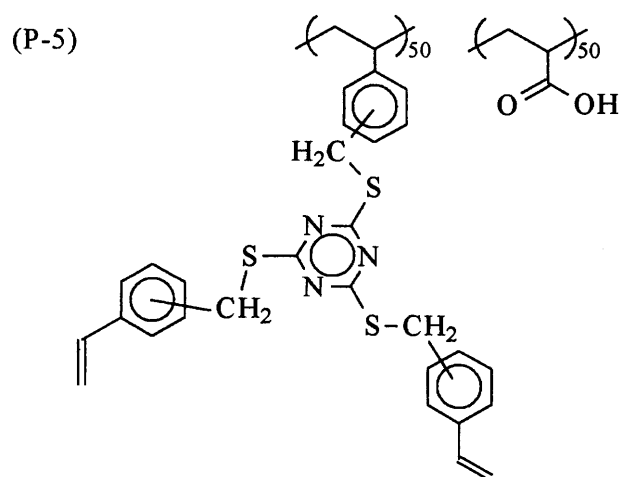
10



20

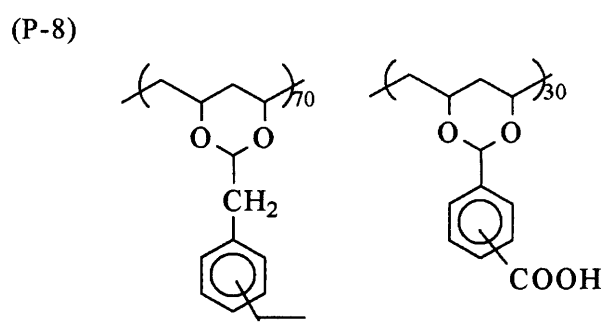
【 0 0 6 7 】

10



30

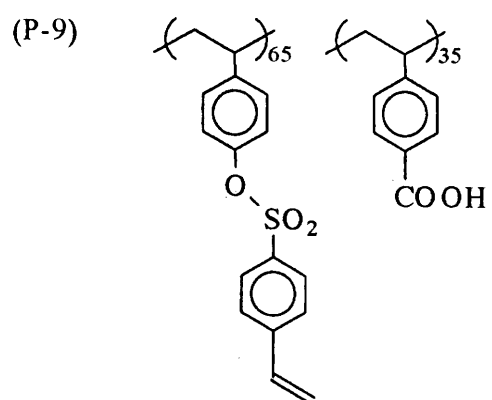
10



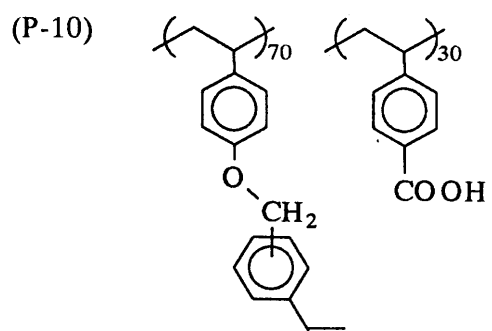
【 0 0 6 9 】



【化 2 1】



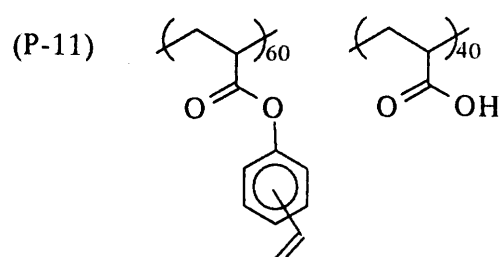
10



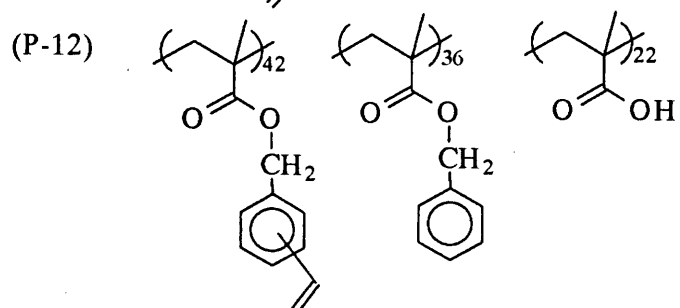
20

【 0 0 7 0 】

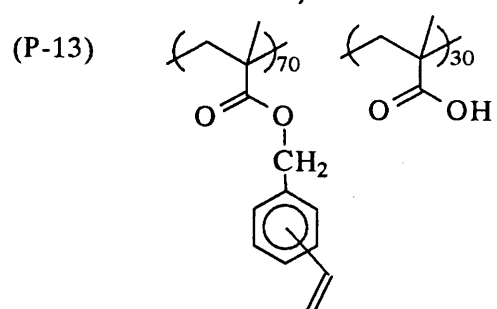
【化 2 2】



30



40



50

## 【 0 0 7 1 】

本発明のポリマーは、更に他のモノマーを共重合体成分として含んでもよい。他のモノマーとしては、スチレン、4 - メチルスチレン、4 - ヒドロキシスチレン、4 - アセトキシスチレン、4 - カルボキシスチレン、4 - アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4 - メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸2 - ジメチルアミノエチル、メタクリル酸2 - ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、4 - ビニルピリジン、2 - ビニルピリジン、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは4級アンモニウム塩基を有するモノマーとして4 - ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N - ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4 - ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - メトキシエチルアクリルアミド、4 - ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、更にアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N - ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーが挙げられる。

## 【 0 0 7 2 】

本発明に係わるポリマーの分子量については好ましい範囲が存在し、質量平均分子量として1000から100万の範囲にあることが好ましく、更に5000から50万の範囲にあることが更に好ましい。

## 【 0 0 7 3 】

また、光重合性の感光性平版印刷版を構成する他の要素として重合禁止剤の添加も好ましく行うことができる。例えば、キノン類、フェノール系などの化合物が好ましく使用され、ハイドロキノン、ベンゾキノン、p - メトキシフェノール、カテコール、t - ブチルカテコール、2 - ナフトール等のキノン系およびフェノール系化合物、特開平6 - 161097号、同平10 - 260529号公報等に記載のN - ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩（例えば、セリウム、アルミニウム、アンモニウム等の塩）等が挙げられる。これらの重合禁止剤と先に述べたエチレン性不飽和化合物との好ましい割合は、エチレン性不飽和化合物1質量部に対して0.001から0.1質量部の範囲で使用することが好ましい。

## 【0074】

光重合性の感光性平版印刷版を構成する他の要素として着色剤の添加も好ましく行うことができる。着色剤としては露光および現像処理後に於いて画像部の視認性を高める目的で使用されるものであり、カーボンブラック、フタロシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、アントラキノン系色素、アゾ系色素等の各種の色素および顔料を使用することができ、バインダー1質量部に対して0.005質量部から0.5質量部の範囲で好ましく添加することができる。

## 【0075】

光重合性の感光性平版印刷版を構成する要素については上述の要素以外にも種々の目的で他の要素を追加して含有することもできる。例えば光重合系印刷版のブロッキングを防止する目的もしくは現像後の画像のシャープネス性を向上させる等の目的で無機物微粒子或いは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。

10

## 【0076】

感光層自体の厚みに関しては、支持体上に0.5 $\mu$ mから10 $\mu$ mの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、更に1 $\mu$ mから5 $\mu$ mの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は上述の4つの要素を混合した溶液を作製し、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィルムやポリエチレン被覆紙を使用してもよいが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム支持体である。

## 【0077】

20

好適なアルミニウム支持体としては、純アルミニウム、およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガ、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は総量で10質量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム支持体は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム支持体を適宜に利用することができる。本発明で支持体として用いられるアルミニウム支持体の厚みはおよそ0.1~0.6mm程度、好ましくは0.15~0.4mm、特に好ましくは0.2~0.3mmである。

30

## 【0078】

アルミニウム支持体を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム支持体の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸もしくは硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

40

## 【0079】

このように粗面化されたアルミニウム支持体は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化被膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、シュウ酸、クロム酸又はそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

## 【0080】

陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般

50

的には、電解質の濃度が 1 ~ 80 質量% 溶液、液温は 5 ~ 70 、電流密度 5 ~ 60 A /  $\text{dm}^2$ 、電圧 1 ~ 100 V、電解時間 10 秒 ~ 5 分の範囲であれば適当である。陽極酸化被膜の量は 1.0 g /  $\text{m}^2$  より少ないと耐膜性が不十分であったり、非画像部に傷が付き易くなって、特に平版印刷用原版の場合、印刷時に傷の部分にインキが付着する、いわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

#### 【0081】

陽極酸化処理を施された後、アルミニウム支持体の表面は必要により親水化処理が施される。本発明で使用可能な親水化処理としては、米国特許第 2,714,066 号、同第 3,181,461 号、同第 3,280,734 号および同第 3,902,734 号明細書に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に、特公昭 36-22063 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム、米国特許第 3,276,868 号、同第 4,153,461 号、同第 4,689,272 号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

10

#### 【0082】

次に本発明の現像処理液を用いた感光性平版印刷版の処理方法においては、露光後、自動現像機で現像処理を行うことができる。自動現像機は、一般に現像部と後処理部とからなり、印刷版を搬送する装置と、各処理液槽から成り、露光済みの印刷版を搬送しながら、現像および後処理するものである。このような自動現像機においては、現像処理量や稼働時間等に応じて現像液や後処理液の補充液を補充しながら処理することができる。本発明の現像処理液は補充量が 50 ml /  $\text{m}^2$  以下とした場合に特に好適である。

20

#### 【0083】

上記自動現像機で現像処理された印刷版は水洗い、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムやデンプン誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理が施される。本発明においての後処理はこれらの処理を種々組み合わせて用いることができ、例えば、現像 水洗 界面活性剤を含有するリンス液処理や現像 水洗 フィニッシャー液による処理がリンス液やフィニッシャー液の疲労が少なく好ましい。更にリンス液やフィニッシャー液を用いた向流多段処理も好ましい態様である。これらの後処理は、一般に現像部と後処理部とからなる自動現像機を用いて行われる。後処理液は、スプレーノズルから吹き付ける方法、処理液が満たされた処理槽中を搬送する方法が用いられる。また、現像後一定量の少量の水性水を版面に供給して水洗し、その廃液を現像液原液の希釈水として再利用する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の後処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によって得られた平版印刷版は、オフセット印刷機に掛けられ、印刷に用いられる。

30

#### 【0084】

以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、効果はもとより本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

40

#### 【実施例 1】

#### 【0085】

下記の光重合性の感光性平版印刷版の感光層用組成液を作製し、その組成液を厚みが 0.30 mm である砂目立て処理および陽極酸化処理を施したアルミニウム支持体上に乾燥膜量が 1.9 g /  $\text{m}^2$  になるよう塗布を行い、85 2 分間乾燥させ、感光層を形成させた。

#### 【0086】

< 光重合性の平版印刷版の感光層用組成液 >

下記記載の高分子結合材 (P - 1)

30 質量部

光重合開始剤 有機ホウ素塩 (BC - 5)

2 質量部

トリハロアルキル置換化合物 (T - 5)

1 質量部

50

エチレン性不飽和化合物 (C - 1)	5 質量部
増感色素 (S - 33)	0.3 質量部
重合禁止剤 2, 6 - ジ - t - ブチルクレゾール	0.1 質量部
溶媒 1, 3 - ジオキソラン	70 質量部
シクロヘキサノン	20 質量部
着色剤 10 % フタロシアニン分散物	0.5 質量部

## 【0087】

上記のようにして作製した光重合性の感光性平版印刷版と下記現像処理液をそれぞれ用いて、自動現像機 PD - 912 - M (大日本スクリーン製造 (株) 製) を用いて 1 日あたりの感光性平版印刷版の処理量を  $50 \text{ m}^2$ 、1 日あたりの自動現像機の稼働時間を 9 時間として 30 日間に亘るランニング処理を実施した。なお露光はイメージセッター PT - R 4000 (大日本スクリーン製造 (株) 製サーマル用出力機、発振波長  $830 \text{ nm}$ 、出力  $100 \text{ mW}$ ) を使用して  $120 \text{ mJ}$  の露光量で  $10 \mu\text{m}$  の細線画像 (版全体の画像面積率は 50 %) を露光した。また感光性平版印刷版の処理に伴う現像処理液の補充量は、100、70、50、 $30 \text{ ml} / \text{m}^2$  の 4 条件についてそれぞれランニング処理を実施した。

10

## 【0088】

< 本発明 1 の現像処理液 >

グリシン	10 g
N - エチルエタノールアミン	15 g
水酸化テトラメチルアンモニウム (25 % 溶液)	50 g
アルキルナフタレンスルホン酸 Na (35 % 溶液)	40 g
ジエチレントリアミン 5 酢酸	1 g

20

以上のものに水を加えて 1 L とした。

( 現像処理液の pH は 10.5 になるように調整 )

## 【0089】

< 本発明 2 の現像処理液 >

L - グルタミン酸	20 g
N - エチルエタノールアミン	15 g
水酸化テトラメチルアンモニウム (25 % 溶液)	30 g
アルキルナフタレンスルホン酸 Na (35 % 溶液)	40 g
ジエチレントリアミン 5 酢酸	1 g

30

以上のものに水を加えて 1 L とした。

( 現像処理液の pH は 10.5 になるように調整 )

## 【0090】

< 比較例 1 の現像処理液 >

N - エチルエタノールアミン	15 g
水酸化テトラメチルアンモニウム (25 % 溶液)	30 g
アルキルナフタレンスルホン酸 Na (35 % 溶液)	40 g
ジエチレントリアミン 5 酢酸	1 g

以上のものに水を加えて 1 L とした。

40

( 現像処理液の pH は 10.5 になるように調整 )

## 【0091】

< 比較例 2 の現像処理液 >

サリチル酸	20 g
N - エチルエタノールアミン	15 g
水酸化テトラメチルアンモニウム (25 % 溶液)	30 g
アルキルナフタレンスルホン酸 Na (35 % 溶液)	40 g
ジエチレントリアミン 5 酢酸	1 g

以上のものに水を加えて 1 L とした。

( 現像処理液の pH は 10.5 になるように調整 )

50

## 【 0 0 9 2 】

ランニング処理期間中、それぞれ 1 日、1 0 日、2 0 日、3 0 日目で、現像処理した最終の 2 版（ただし、1 日目のみ初版と 2 版目）を用いて、下記の印刷性評価を実施した。なお現像処理条件は 3 0 1 5 秒間であり、後処理として下記ガム液を使用した。

## 【 0 0 9 3 】

## &lt; ガム液 &gt;

リン酸 1 カリ	2 0 g
アラビアガム	3 0 g
デヒドロ酢酸ナトリウム	0 . 5 g
E D T A 2 N a	1 g

以上のものに水を加えて 1 L とした。

10

## 【 0 0 9 4 】

上記のようにして作製した平版印刷版について以下の条件にて印刷評価を実施し、結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 5 】

## &lt; 汚れ性 &gt;

枚葉印刷機（コモリ社製 s p r i n t 2 2 6 ）、インキ（東京インキ（株）製の N e w s M a j o r （ S ） 紅）および市販の P S 版用給湿液（アストロマークIII 日研化学（株）製）を用いて 2 万枚まで印刷を行い、非画像部の地汚れを以下の基準で評価した。

： 2 万枚で全く汚れは発生していない。

： 1 万枚で汚れが発生する。

×： 2 千枚で汚れが発生する。

20

## 【 0 0 9 6 】

## &lt; 耐刷性 &gt;

枚葉印刷機（コモリ社製 s p r i n t 2 2 6 ）、インキ（大日本インキ化学工業（株）製のニューチャンピオン墨 H ）および市販の P S 版用給湿液（アストロマークIII 日研化学（株）製）を用いて印刷を行い、インキ乗りの不良、或いは線飛びが生じるときのいずれかにより印刷が不可能になったときの印刷枚数を基準として 1 5 万枚まで実施し評価した。

## 【 0 0 9 7 】

30

【表 1】

現像処理液	補充量	ランニング1日目		ランニング10日目		ランニング20日目		ランニング30日目	
		耐刷性	汚れ性	耐刷性	汚れ性	耐刷性	汚れ性	耐刷性	汚れ性
本発明1	30ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○
	50ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○
	70ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○
	100ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万	○
本発明2	30ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	△	15万↑	△
	50ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	△
	70ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万	○
	100ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	14万	○
比較例1	30ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	×	—	×	—	×
	50ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	×	—	×	—	×
	70ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万	△	—	×
	100ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	15万	○	15万	○
比較例2	30ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	×	—	×	—	×
	50ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	×	15万	×	—	×
	70ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	14万	△	14万	×
	100ml/m <sup>2</sup>	15万↑	○	15万↑	○	14万	○	12万	○

\* 比較例において耐刷性の — は汚れによって耐刷性の評価ができなかった事を示す。  
 \* 15万↑は15万枚の印刷後、問題がなかったことを示す。

【実施例 2】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 8 】

実施例 1 で作製した本発明の現像処理液 1 のグリシンの量を 2 g、4 g、15 g、20 g / L にそれぞれ変更した以外は同様にして、本発明 3 ~ 6 の現像処理液を作製した。これらを用いて実施例 1 同様のランニング処理を実施し、実施例 1 と同様に評価した。なお、感光性平版印刷版の処理に伴う補充量は全て 50 ml / m<sup>2</sup> で実施した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 9 9 】



【表 2】

現像処理液	グリシン量	ランニング1日目		ランニング10日目		ランニング20日目		ランニング30日目	
		耐刷性	汚れ性	耐刷性	汚れ性	耐刷性	汚れ性	耐刷性	汚れ性
本発明3	2g/L	15万↑	○	15万↑	△	15万↑	△	15万↑	△
本発明4	4g/L	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	△	15万↑	△
本発明5	15g/L	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○
本発明6	20g/L	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○	15万↑	○

上記結果から判る通り、本発明のアミノ酸およびその誘導体から選ばれる化合物を含有した現像処理液を用いることで、低補充量にて長期に亘ってランニング処理しても、優れた耐刷性と耐汚れ性を有し、安定な現像処理が可能であることがわかる。