

(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2005-331802

(P2005-331802A)

(43) 公開日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int.Cl.⁷

G03F 7/32

G03F 7/00

G03F 7/029

F I

G03F 7/32

G03F 7/00 503

G03F 7/029

テーマコード (参考)

2H025

2H096

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2004-151393 (P2004-151393)

(22) 出願日 平成16年5月21日(2004.5.21)

(71) 出願人 303000420

コニカミノルタエムジー株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 小沼 太朗

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル

タエムジー株式会社内

(72) 発明者 鈴木 利継

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル

タエムジー株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA12 AB03 AC01 AD01

BC13 BC42 CA39 CB13 CB14

DA18 DA36 FA17

2H096 AA06 BA05 CA03 EA02 GA08

GA10 GA11 GA12

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、印刷時のストップ汚れ及び現像液のヘドロによる汚れ防止性に優れ、現像のメンテナンス性に優れる感光性平版印刷版の製版方法を提供することである。

【解決手段】 アルミニウム支持体上に、(A) 光重合開始剤、(B) 高分子結合材及び(C) 重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物を含有する光重合性感光性層を有する感光性平版印刷版を画像露光した後、アルカリ水溶液からなる現像液で現像処理する感光性平版印刷版の製版方法において、該アルカリ水溶液が下記一般式(1)で表される化合物を含み、該光重合性感光性層が該(A) 光重合開始剤として金属アレーン化合物を含むことを特徴とする感光性平版印刷版の製版方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

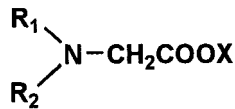
【請求項 1】

アルミニウム支持体上に、(A) 光重合開始剤、(B) 高分子結合材及び(C) 重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物を含有する光重合性感光性層を有する感光性平版印刷版を画像露光した後、アルカリ水溶液からなる現像液で現像処理する感光性平版印刷版の製版方法において、該アルカリ水溶液が下記一般式(1)で表される化合物を含み、該光重合性感光性層が該(A) 光重合開始剤として金属アレーン化合物を含むことを特徴とする感光性平版印刷版の製版方法。

【化 1】

10

一般式(1)

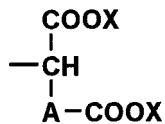


[式中 R₁ は下記一般式(2) または -CH₂CH₂OX を表し、R₂ は -CH₂COOX または -CH₂CH₂OX を表し、X は水素原子またはアルカリ金属を表す。]

【化 2】

20

一般式(2)



[式中、A は置換基を有してもよい炭素数 1～5 のアルキレン基を、X は水素原子またはアルカリ金属を表す。]

【請求項 2】

30

前記現像液が一般式(1)で表される化合物を 0.01 質量%～5 質量% 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感光性平版印刷版の製版方法。

【請求項 3】

前記アルカリ水溶液が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミニウムを支持体とする光重合型感光性平版印刷版の製版方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、オフセット印刷用の印刷版の作製技術において、画像のデジタルデータをレーザー光源で直接感光性印刷版に記録する CTP が開発され、実用化が進んでいる。

【0003】

これらのうち、比較的高い耐刷力を要求される印刷の分野においては、重合可能な化合物を含む重合型の感光層を有するネガ型の感光性平版印刷版材料を用いることが知られている(例えば特許文献 1 参照。)

【0004】

重合型の感光層としては、高感度を目的として重合開始剤として鉄アレーン化合物を含

50

む感光層を有するもの（例えば特許文献2参照。）が知られており、又高感度、高耐刷力を目的としてメタロセン化合物、トリハロメチル化合物、キサンテン色素を含む光還元性色素を含有する感光層が知られている（例えば特許文献3参照。）。

【0005】

この光重合型感光層を有する平版印刷版材料用の現像液として、一般的にはアルカリ溶液を用いることが知られている。

【0006】

アルカリ溶液として、例えば特開平8-248643号公報、特開平11-65129号公報に記載の珪酸アルカリ塩を含む溶液が知られている。

【0007】

これら珪酸アルカリ塩を含む溶液の場合、高pHの場合画像部が損傷し易く、低PHの場合、現像液がゲル化して不溶化し易いという問題があった。

【0008】

珪酸アルカリ塩を含まない現像液としては、例えば特開昭61-109052号公報に、アルカリ試薬、錯化剤、アニオン界面活性剤、乳化剤、n-アルカン酸等からなる現像液が知られているが、画像部の損傷が多く、高耐刷性を得るには不充分であった。

【0009】

又、比較的低pHで珪酸塩を含まない現像液として、例えば特開2000-81711号公報にアニオン界面活性剤を含む水酸化カリウム水溶液が、特開平11-65126号公報にpH8.5~11.5のアルカリ金属の炭酸塩水溶液が開示されている。

【0010】

このような比較的低pHでの現像の問題としては、基本的に光重合型感光層の溶解力が乏しいため、現像性が不充分である場合があるなどの問題があった。

【0011】

さらに、これらの問題を改良する目的で、光重合性感光層を有する平版印刷版材料の現像に、無機アルカリ剤とポリオキシアルキレンエーテル基を有するノニオン系界面活性剤とを含有する現像液を用いることが知られている（例えば特許文献4、特許文献5参照。）。

【0012】

しかしながら、上記の感光性平版印刷版に対してこれらの現像液を用いた場合、印刷を一時的に止め印刷を再開際に、非画像部に微点上の汚れ（以下ストップ汚れと称す）が発生することがあり、特に近年環境保全のため用いられるようになった脱石油系揮発性有機化合物（VOC）を用いない印刷インキを使用する印刷では顕著であった。

【0013】

また上記の現像液を用いて、特に現像に自動現像機を用い比較的多量に印刷版材料を処理する際、あるいは比較的長期間に渡り現像液を使用する際に現像液中に発生するヘドロにより印刷時の汚れが発生する場合があるなどの問題があった。

【特許文献1】特開平10-104835号公報

【特許文献2】特開平1-152109号公報

【特許文献3】特開平2-127404号公報

【特許文献4】特開2002-196507号公報

【特許文献5】特開2002-91015号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、印刷時のストップ汚れ及び現像液のヘドロによる汚れ防止性に優れ、現像のメンテナンス性に優れる感光性平版印刷版の製版方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の目的は、下記の構成により達成される。

10

20

30

40

50

【0016】

(請求項1)

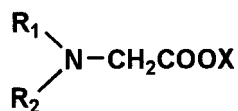
アルミニウム支持体上に、(A) 光重合開始剤、(B) 高分子結合材及び(C) 重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物を含有する光重合性感光性層を有する感光性平版印刷版を画像露光した後、アルカリ水溶液からなる現像液で現像処理する感光性平版印刷版の製版方法において、該アルカリ水溶液が下記一般式(1)で表される化合物を含み、該光重合性感光性層が該(A) 光重合開始剤として金属アレーン化合物を含むことを特徴とする感光性平版印刷版の製版方法。

【0017】

【化1】

10

一般式(1)



【0018】

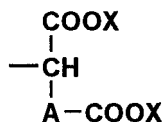
[式中R₁は下記一般式(2)または-CH₂CH₂OXを表し、R₂は-CH₂COOXまたは-CH₂CH₂OXを表し、Xは水素原子またはアルカリ金属を表す。]

20

【0019】

【化2】

一般式(2)



30

【0020】

[式中、Aは置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基を、Xは水素原子またはアルカリ金属を表す。]

(請求項2)

前記現像液が一般式(1)で表される化合物を0.01質量%～5質量%含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性平版印刷版の製版方法。

【0021】

(請求項3)

前記アルカリ水溶液が、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の感光性平版印刷版の製版方法。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明の構成により、印刷時のストップ汚れ及び現像液のヘドロによる汚れ防止性に優れ、現像のメンテナンス性に優れる感光性平版印刷版の製版方法が提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明は、アルミニウム支持体上に、(A) 光重合開始剤、(B) 高分子結合材及び(C) 重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物を含有する光重合性感光性層を有する感光性平版印刷版を画像露光した後、アルカリ水溶液で現像処理する感光性平版印刷版の製版方法において、該アルカリ水溶液が下記一般式(1)で表される化合物を含み、該光

50

重合性感光性層が該(A)光重合開始剤として金属アレーン化合物を含むことを特徴とする。

【0024】

本発明では、感光性平版印刷版は画像露光後現像処理され、未露光部分においては、光重合性感光性層は除去されて支持体が露出され水受容性の非画像部となる。

【0025】

(現像液—アルカリ性水溶液)

本発明において、画像露光がなされた感光性平版印刷版は、一般式(1)で表される化合物を含むアルカリ性水溶液からなる現像液で現像される。

【0026】

水溶液とは、現像液中の溶媒の95質量%以上が水であることをいう。

【0027】

本発明に係る現像液としては、アルカリ剤を含みpH8.5~12.5のアルカリ性水溶液が好ましく用いられる。

【0028】

上記一般式(1)中、 R_1 は上記一般式(2)または $-CH_2CH_2OX$ を表し、 R_2 は $-CH_2COOX$ または $-CH_2CH_2OX$ を表し、Xは水素原子またはアルカリ金属を表す。

【0029】

上記一般式(2)中、Aは置換基を有してもよい炭素数1~5のアルキレン基を表す。

【0030】

Aで表されるアルキレン基の置換基以外の炭素数は2が好ましく、置換基としてはヒドロキシル基、炭素数1~3のアルキル基(例えばメチル基、エチル基等)が挙げられる。

【0031】

一般式(1)で表される化合物は、感光層組成物中に存在する、鉄アレーン化合物の分解によって生成される鉄イオン、水酸化鉄を効果的に水中に溶解するために機能すると推測される。

【0032】

一般式(1)で表される化合物のアルカリ水溶液に対する含有量は、0.01~5質量%が好ましく、特に0.1~1.5質量%が好ましい。

【0033】

(アルカリ剤)

アルカリ剤としては、例えば第二燐酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；重炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム；水酸化ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム及び同リチウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム等の無機アルカリ剤が挙げられる。

【0034】

また、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*i*-プロピルアミン、ジ*i*-プロピルアミン、トリ*i*-プロピルアミン、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*i*-プロパノールアミン、ジ*i*-プロパノールアミン、エチレンジアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いることができる。

【0035】

また上記の塩の他に、スルホサリチル酸、サリチル酸及び非還元糖の糖アルコールとサッカロース、D-ソルビット等の塩も用いることができる。

【0036】

これらの中でも炭酸塩、珪酸塩が好ましく用いられる。

【0037】

10

20

30

40

50

アルカリ剤の現像液中の含有量は、0.1質量%～10質量%が好ましく、この範囲でpHを8.5～12.5に調製するのが好ましい。

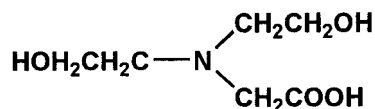
【0038】

一般式(1)で表される化合物の具体例として、下記1-1～1-7及びこれらのナトリウム塩、カリウム塩が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0039】

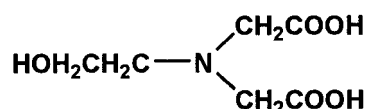
【化3】

1-1

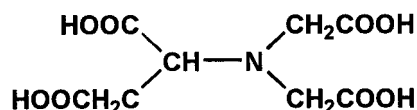


10

1-2

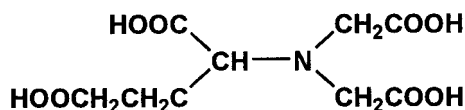


1-3

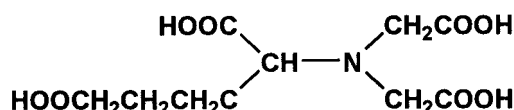


20

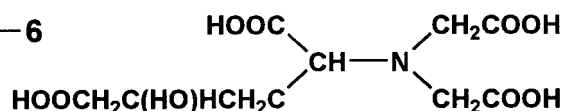
1-4



1-5

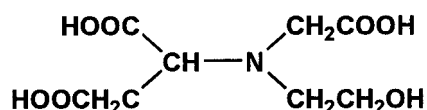


1-6



30

1-7



【0040】

(界面活性剤)

本発明に係る現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて他の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0041】

界面活性剤としては、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が挙げられる。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リールエーテル、エステル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ナフチルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、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、ポリオキシエチレンーポリオキ

40

50

シプロピレンブロック共重合体、エチレンジアミンのポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体付加物、脂肪酸ジエタノールアミド類、N，Nービスー2ーヒドロキシアルキルアミン類、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、トリアルキルアミン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、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、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、ポリオキシエチレンアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシエチレンナフチルエーテル硫酸エステル塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、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、ポリオキシエチレンアリールルエーテル硫酸エステル塩、NーメチルーNーオレイルタウリンナトリウム塩、Nーアルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、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ルルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、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界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の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。

10

20

30

40

50

【0042】

これらの中でも、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤を含む場合が、一般式（1）の化合物を含む現像液での現像処理の効果が大きく、特に好ましい態様である。

【0043】

（現像安定化剤）

本発明に係る現像液には、種々の現像安定化剤をふくんでもよい。それらの好ましい例として、特開平6ー282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。

【0044】

更には、特開昭55ー95946号公報記載の水溶性カチオニックポリマー、特開昭56ー142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質がある。更に、特開昭59ー84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60ー129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61ー215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開平2ー39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0045】

（有機溶剤）

現像液には更に必要により有機溶剤を加えてもよい。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10質量%以下のものが適しており、好ましくは5質量%以下のものから選ばれる。例えば、1ーフェニルエタノール、2ーフェニルエタノール、3ーフェニルー1ープロパノール、4ーフェニルー1ーブタノール、4ーフェニルー2ーブタノール、2ーフェニルー1ーブタノール、2ーフェノキシエタノール、2ーベンジルオキシエタノール

ル、*o*-メトキシベンジルアルコール、*m*-メトキシベンジルアルコール、*p*-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、*N*-フェニルエタノールアミンおよび*N*-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0046】

有機溶剤の含有量は現像液の使用液の総質量に対して1質量%以下が好ましく、実質的に含まれないことが特に好ましい。実質的に含まれないとは1質量%以下であることをいう。

【0047】

(還元剤)

本発明に係る現像液には必要に応じて還元剤が加えられる。これは印刷版の汚れを防止するものであり。好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05～5質量%の範囲で含有される。

10

20

【0048】

(有機カルボン酸)

本発明に係る現像液には必要に応じて更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8～12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。

【0049】

芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、*o*-クロロ安息香酸、*p*-クロロ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*o*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。

30

【0050】

上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10質量%であり、よりこのましくは0.5～4質量%である。

40

【0051】

(その他の添加剤)

本発明に係る現像液には現像性能を高めるために前記の他に以下のような添加剤を加えることができる。例えば特開昭58-75152号公報記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭59-121336号公報記載の $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 等の錯体、特開昭56-142258号公報記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭59-75255号公報記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号公報記

50

載の有機硼素化合物等が挙げられる。本発明に用いられる現像液および補充液には更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。

【0052】

消泡剤としては例えば、特開平2-244143号公報記載の鉱物油、植物油、アルコール、界面活性剤、シリコーン等が挙げられる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、エチレンジアミンジコハク酸、メチルイミノジ酢酸、βアラニンジ酢酸、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサントトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、トリエチレントトラミンヘキサ（メチレンホスホン酸）、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ（メチレンホスホン酸）および1-ヒドロキシエタン-1,1-ジオホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。このような硬水軟化剤はそのキレート化力と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01~5質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液および補充液の残余の成分は水である。得られた現像液の電導度は5~50mSの範囲であることがより好ましい。

【0053】

本発明に係る現像液は使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釈するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は各成分が分離や析出を起こさない程度が適当であるが、必要により可溶化剤を加えることが好ましい。かかる可溶化剤としては、特開平6-32081号公報記載のトルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩等のいわゆるヒドロトロップ剤が好ましく用いられる。

【0054】

濃縮液の水の含有量をさらに減らし、固形状もしくはペースト状にすることもできる。この場合、一旦現像液にしてから蒸発乾固しても良いが、好ましくは複数の素材を混ぜ合わせる際に水を加えず、または少量の水を加える方法で素材を混ぜ合わせることで濃縮状態とする方法が好ましい。また、この現像液濃縮物は、特開昭51-61837、特開平2-109042、特開平2-109043、特開平3-39735、特開平5-142786、特開平6-266062、特開平7-13341等に記載された従来よく知られた方法にて顆粒状、錠剤とすることができる。固形状もしくはペースト状の現像液濃縮物に含まれる素材は、通常の光重合性感光性平版印刷版の現像液に用いられる成分を使用することができるが、水で希釈してももとに戻らないものは含まない方が好ましい。たとえば、珪酸塩は水分が低くなると石化し水に溶けにくくなるので、珪酸塩の代わりに炭酸塩、リン酸塩、有機酸塩等を含むことが好ましい。

【0055】

これらの現像液の濃縮液もしくは固形状もしくはペースト状の濃縮物は、素材種や素材配合比等の異なる複数のパートに分けても良い。これらの濃縮した現像液濃縮物は、現像前に水で所定の濃度に希釈した後現像に使用することが好ましい。またこの現像液濃縮液または濃縮物を現像補充液として用いる場合は、所定の濃度に水で希釈した後、使用中の現像液に投入することが最も好ましいが、所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま使用中の現像液に投入することも可能である。所定の濃度より濃い濃度や、所定の濃度に希釈せずそのまま現像液濃縮物を使用中の現像液に投入する際は、同じタイミングまたは別のタイミングで使用中の現像液に直接別途に水を添加しても良い。

【0056】

(アルミニウム支持体)

本発明に係るアルミニウム支持体は、アルミニウム板が使用され、この場合、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板等であってもかまわない。

【0057】

支持体のアルミニウム合金としては、種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガ、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。又アルミニウム支持体は、保水性付与のため、表面を粗面化したものが用いられる。

【0058】

粗面化(砂目立て処理)するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。又、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、或いはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。粗面化の方法としては、例えば、機械的方法、電解によりエッチングする方法が挙げられる。

10

20

【0059】

用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。

【0060】

電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。

【0061】

上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸又はアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。

30

【0062】

表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましい。又、アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸或いはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0063】

機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、又機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。

【0064】

粗面化処理の次には、陽極酸化処理を行うことができる。本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。

40

【0065】

陽極酸化処理された支持体は、必要に応じ封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0066】

更に、本発明では、これらの処理を行った後に、前述のようにPを含む化合物を含有する処理液にて親水化処理を行う。

【0067】

50

好適なのは、前述のようにポリビニルホスホン酸で支持体表面を親水化処理を行うことである。

【0068】

得られるアルミニウム支持体の感光層側の表面の算術平均粗さ（Ra）は0.4～0.6 μmが好ましく、粗面化処理での塩酸濃度、電流密度、電気量の組み合わせで制御することが出来る。

【0069】

（（A）光重合開始剤）

光重合開始剤は、画像露光により、（C）重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物の重合を開始し得る化合物であり、本発明に係る光重合性感光性層は、光重合開始剤として鉄アレーン化合物を含む。

10

【0070】

本発明に係る金属アレーン化合物は、下記一般式（a）で表される化合物である。

【0071】

一般式（a） $[A-M-B]^+X^-$

式中Aは、シクロペンタジエニル基またはアルキル置換シクロペンタジエニル基を表す。式中Bは芳香族基を表す。式中X⁻はアニオンを表す。Mは鉄、ニッケル、コバルト等の金属原子を表す。

【0072】

上記芳香族基の芳香族環の具体例としてはベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、ビフェニル、フルオレン等が挙げられる。X⁻としては、PF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻、AlF₄⁻、CF₃SO₃⁻等が挙げられる。

20

【0073】

金属アレーン化合物として望ましいのは、鉄アレーン化合物、クロムアレーン化合物、マンガンアレーン化合物、コバルトアレーン化合物、ニッケルアレーン化合物等であるが、中でも、鉄アレーン化合物を用いると、感度の面で好ましい。

【0074】

鉄アレーン化合物としては、例えば特開昭59-219307号に記載の化合物が挙げられるが、更に好ましい具体例として、η-ベンゼン-（η-シクロペンタジエニル）鉄・ヘキサフルオロホスフェート、η-クメン-（η-シクロペンタジエニル）鉄・ヘキサフルオロホスフェート、η-フルオレン-（η-シクロペンタジエニル）鉄・ヘキサフルオロホスフェート、η-ナフタレン-（η-シクロペンタジエニル）鉄・ヘキサフルオロホスフェート、η-キシレン-（η-シクロペンタジエニル）鉄・ヘキサフルオロホスフェート、η-ベンゼン-（η-シクロペンタジエニル）鉄・テトラフルオロボレート等が挙げられる。

30

【0075】

金属アレーン化合物の光重合性感光性層における含有量は、感光性層に対して0.1質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～10質量%が特に好ましい。

【0076】

併用できる光重合開始剤としては、チタノセン化合物、モノアルキルトリアリールボレート化合物、トリハロアルキル化合物などが挙げられる。

40

【0077】

チタノセン化合物としては、特開昭63-41483、特開平2-291に記載される化合物等が挙げられるが、更に好ましい具体例としては、ビス（シクロペンタジエニル）-Ti-ジクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）-Ti-ビス-フェニル、ビス（シクロペンタジエニル）-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニル、ビス（シクロペンタジエニル）-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル、ビス（シク

50

ロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 4-ジフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル) -T i-ビス-2, 6-ジフルオロフェニル(I R U G A C U R E 7 2 7 L:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル) -ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウム(I R U G A C U R E 7 8 4:チバスペシャリティーケミカルズ社製)、ビス(シクロペンタジエニル) -ビス(2, 4, 6-トリフルオロ-3-(ピリ-1-イル)フェニル)チタニウムビス(シクロペンタジエニル) -ビス(2, 4, 6-トリフルオロ-3-(2-5-ジメチルピリ-1-イル)フェニル)チタニウム等が挙げられる。

10

【0078】

モノアルキルトリアリールボレート化合物としては、特開昭62-150242、特開昭62-143044に記載される化合物等挙げられるが、更に好ましい具体例としては、テトラ-n-ブチルアンモニウム-n-ブチルトリナフタレン-1-イルボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム-n-ブチルトリフェニルボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム-n-ブチルトリ(4-tert-ブチルフェニル)ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウム-n-ヘキシルトリ(3-クロロ-4-メチルフェニル)ボレート、テトラ-n-ブチルアンモニウムn-ヘキシルトリ(3-フルオロフェニル)ボレート等が挙げられる。

【0079】

20

その他に任意の光重合開始剤の併用が可能である。例えばJ. コーサー(J. K o s a r)著「ライト・センシティブ・システムズ」第5章に記載されるようなカルボニル化合物、有機硫黄化合物、過硫化合物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、ハロゲン化合物、光還元性色素などが挙げられる。更に具体的な化合物は英国特許1, 459, 563号に開示されている。

【0080】

即ち、併用が可能な光重合開始剤としては、次のようなものを使用することができる。

【0081】

ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン-i-プロピルエーテル、 α , α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン等のベンゾイン誘導体；ベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体；2-クロロチオキサントン、2-i-プロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体；2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン等のアントラキノン誘導体；N-メチルアクリドン、N-ブチルアクリドン等のアクリドン誘導体； α , α -ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、フルオレノン、キサントン、ウラニル化合物の他、特公昭59-1281号、同61-9621号ならびに特開昭60-60104号記載のトリアジン誘導体；特開昭59-1504号、同61-243807号記載の有機過酸化物；特公昭43-23684号、同44-6413号、同44-6413号、同47-1604号ならびに米国特許3, 567, 453号記載のジアゾニウム化合物；米国特許2, 848, 328号、同2, 852, 379号ならびに同2, 940, 853号記載の有機アジド化合物；特公昭36-22062b号、同37-13109号、同38-18015号ならびに同45-9610号記載のo-キノンジアジド類；特公昭55-39162号、特開昭59-14023号ならびに「マクロモレキュルス(Macromolecules)」10巻, 1307頁(1977年)記載の各種オニウム化合物；特開昭59-142205号記載のアゾ化合物；特開平1-54440号、ヨーロッパ特許109, 851号、同126, 712号ならびに「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. Imag. Sci.)」30巻, 174頁(1986年)記載の金属アレン錯体；特願平4-56831号及び同4-89535号記載の(オキソ)スルホニウム有機硼素錯体；「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(Coordination Chemistry Review)」84巻, 85~27

30

40

50

7 頁（1988 年）ならびに特開平 2-182701 号記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体；特開平 3-209477 号記載の 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；四臭化炭素、特開昭 59-107344 号記載の有機ハロゲン化合物、等。

【0082】

（トリハロアルキル化合物）

本発明に係る光重合性感光性層は、トリハロアルキル化合物を含むことが好ましい。トリハロアルキル化合物はトリハロアルキル基を有する化合物であり、特に付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物として光で酸化し得る基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物を含む場合に特に好ましく用いられる。トリハロアルキル基を含む化合物としては、塩素または臭素を含有した化合物が特に適当である。 10

【0083】

トリハロアルキル基としては、トリハロメチル基が好ましく、直接に、あるいは連続的に共役した鎖を経由して、芳香族炭素環または複素環に結合していることが好ましい。好ましくはふたつのトリハロメチル基を持つトリアジン環、を母核としてもつもの、特に EP-A-137452 号、DE-A-2118259 号および同 2243621 号各明細書に記載された化合物、が好ましい。これらの化合物は、近紫外領域、たとえば 350～400 nm、に強い光吸収を示す。複写光のスペクトル領域において、それ自身光吸収しないか、ごくわずかだけ光吸収する併用開始剤、例えば、メソメリーを可能にする短い電子系を伴った置換基または脂肪族置換基を含むトリハロメチルトリアジン、も適当である。同様に適当なのは、異なった基本骨格をもち、短波紫外領域で光吸収する化合物であり、例えばフェニルトリハロメチルスルホンまたはフェニルトリハロメチルケトン、例えばフェニルトリプロモメチルスルホン、である。 20

【0084】

（（B）高分子結合剤）

本発明に係る高分子結合材としては、アクリル系重合体、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、その他の天然樹脂等が使用出来る。また、これらを 2 種以上併用してもかまわない。 30

【0085】

好ましくはアクリル系のモノマーの共重合によって得られるビニル系共重合が好ましい。さらに、高分子結合材の共重合組成として、（a）カルボキシル基含有モノマー、（b）メタクリル酸アルキルエステル、またはアクリル酸アルキルエステルの共重合体であることが好ましい。

【0086】

カルボキシル基含有モノマーの具体例としては、 α , β -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。その他、フタル酸と 2-ヒドロキシメタクリレートのハーフエステル等のカルボン酸も好ましい。 40

【0087】

メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等の無置換アルキルエステルの他、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等の環状アルキルエステルや、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチ 50

ル、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等の置換アルキルエステルも挙げられる。

【0088】

さらに、本発明に係る高分子結合材は、他の共重合モノマーとして、下記(1)～(14)に記載のモノマー等を用いる事が出来る。

【0089】

1) 芳香族水酸基を有するモノマー、例えばo- (又はp-, m-) ヒドロキシスチレン、o- (又はp-, m-) ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0090】

2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0091】

3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm- (又はp-) アミノスルホニルフェニルメタクリレート、m- (又はp-) アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0092】

4) スルホンアミド基を有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0093】

5) アクリルアミド又はメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ニトロフェニル)アクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0094】

6) 弗化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0095】

7) ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

【0096】

8) ビニルエステル類、例えばビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0097】

9) スチレン類、例えばスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0098】

10) ビニルケトン類、例えばメチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0099】

10

20

30

40

50

11) オレフィン類、例えばエチレン、プロピレン、i-ブチレン、ブタジエン、イソブレン等。

【0100】

12) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0101】

13) シアノ基を有するモノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-（又はm-, p-）シアノスチレン等。

【0102】

14) アミノ基を有するモノマー、例えばN, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-i-プロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

10

【0103】

さらにこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを共重合してもよい。

【0104】

上記ビニル系重合体は、通常溶液重合により製造することができる。また、塊状重合または懸濁重合等によっても製造することができる。重合開始剤としては、特に限定されないが、アゾビス系のラジカル発生剤が挙げられ、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等が挙げられる。また、これらの重合開始剤の使用量は、共重合体を形成するのに使用されるモノマー全体100質量部に対し、通常0.05~10.0質量部（好ましくは0.1~5質量部）である。また、溶液重合を行う際に使用される溶媒としては、ケトン系、エステル系、芳香族系の有機溶媒が挙げられ、なかでもトルエン、酢酸エチル、ベンゼン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン等の一般にアクリル系ポリマーの良溶媒が挙げられ、なかでも沸点60~120℃の溶媒が好ましい。溶液重合の場合、上記溶媒を使用し、反応温度として通常40~120℃（好ましくは60~110℃）、反応時間として通常3~10時間（好ましくは5~8時間）の条件で行うことができる。反応終了後、溶媒を除去して共重合体を得る。また、溶媒を除去せずに引き続き後記の二重結合の導入反応を行うこともできる。

20

30

【0105】

得られる共重合体の分子量は、使用される溶媒および反応温度を調整することによって調節することができる。目的とする分子量の共重合体を得るために使用される溶媒および反応温度等は、使用されるモノマーによって適宜決定することができる。また、特定の溶媒を上記溶媒に混合することによっても得られる共重合体の分子量を調節することができる。このような溶媒としては、例えば、メルカプタン系（例えば、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール等）、四塩化炭素系（例えば、四塩化炭素、塩化ブチル、塩化プロピレン等）等が挙げられる。これらの溶媒を上記反応に使用する溶媒に混合する割合は、反応に使用するモノマー、溶媒、反応条件等によって適宜決定することができる。

40

【0106】

さらに、本発明に係る高分子結合材は、側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体であることが好ましい。例えば、上記ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。

【0107】

分子内に不飽和結合とエポキシ基を共に含有する化合物としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、特開平11-271969号に記載のある

50

エポキシ基含有不飽和化合物等が挙げられる。また、上記ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる事によって得られる、不飽和結合含有ビニル系共重合体も高分子結合材として好ましい。分子内に不飽和結合とイソシアネート基を共に有する化合物としては、ビニルイソシアネート、（メタ）アクリルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、m-またはp-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネートが好ましく、（メタ）アクリルイソシアネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

【0108】

ビニル系共重合体の分子内に存在するカルボキシル基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として20～100℃、好ましくは40～80℃、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下（還流下）にて、反応時間として2～10時間、好ましくは3～6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記ビニル系共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのまま脂環式エポキシ基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。

10

【0109】

ここで、触媒としてはアミン系または塩化アンモニウム系の物質が好ましく、具体的には、アミン系の物質としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、ブチルアミン、アリルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ベンジルアミン等が挙げられ、塩化アンモニウム系の物質としては、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

20

【0110】

これらを触媒として使用する場合、使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物に対して、0.01～20.0質量%の範囲で添加すればよい。また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、メチル-p-ベンゾキノン、tert-ブチル-p-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン等が挙げられ、その使用量は、使用する脂環式エポキシ基含有不飽和化合物に対して、0.01～5.0質量%である。なお、反応の進行状況は反応系の酸価を測定し、酸価が0になった時点で反応を停止させればよい。

30

【0111】

ビニル系重合体の分子内に存在する水酸基に、分子内に（メタ）アクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物を付加反応させる方法は公知の方法で出来る。例えば、反応温度として通常20～100℃、好ましくは40～80℃、特に好ましくは使用する溶媒の沸点下（還流下）にて、反応時間として通常2～10時間、好ましくは3～6時間で行うことができる。使用する溶媒としては、上記高分子共重合体の重合反応において使用する溶媒が挙げられる。また、重合反応後、溶媒を除去せずにその溶媒をそのままイソシアネート基含有不飽和化合物の導入反応に使用することができる。また、反応は必要に応じて触媒および重合禁止剤の存在下で行うことができる。ここで、触媒としてはスズ系またはアミン系の物質が好ましく、具体的には、ジブチルスズラウレート、トリエチルアミン等が挙げられる。

40

【0112】

触媒は使用する二重結合を有する化合物に対して、0.01～20.0質量%の範囲で添加することが好ましい。また、重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、メチル-p-ベンゾキノン、tert-ブチル-p-ベンゾキノン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノン等が挙

50

げられ、その使用量は、使用するイソシアネート基含有不飽和化合物に対して、通常0.01～5.0質量%である。なお、反応の進行状況は反応系のイソシアネート基の有無を赤外吸収スペクトル（IR）で判定し、吸収が無くなった時点で反応を停止させればよい。

【0113】

上記した本発明に用いることができる側鎖にカルボキシル基および重合性二重結合を有するビニル系重合体は、全高分子結合剤において、50～100質量%であることが好ましく、100質量%であることがより好ましい。

【0114】

光重合性感光性層中における高分子結合剤の含有量は、10～90質量%の範囲が好ましく、15～70質量%の範囲が更に好ましく、20～50質量%の範囲で使用することが感度の面から特に好ましい。

10

【0115】

（（C）重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物）

本発明に係る重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物は、分子内に、重合可能な、エチレン性不飽和結合を有する化合物であり、一般的なラジカル重合性のモノマー類、紫外線硬化樹脂に一般的に用いられる分子内に付加重合可能なエチレン性二重結合を複数有する多官能モノマー類や、多官能オリゴマー類を用いることができる。

【0116】

これらの重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物に特に限定は無いが、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1,3-ジオキサランアルコールのε-カプロラクトン付加物のアクリレート、1,3-ジオキサランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキシノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-（2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル）-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートのε-カプロラクトン付加物、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタ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、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのε-カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリンアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、或いはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル等を挙げることができる。

20

30

40

【0117】

50

(光で酸化し得る基を含む重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物)

本発明に係る光重合性感光性層に用いられる重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物は、少なくとも一つの、光で酸化し得る基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和結合含有化合物であることが好ましい。

【0118】

特に好ましいのは、少なくとも1つの光酸化性基と少なくとも1つのウレタン基とを、分子中に含む、付加重合性化合物である。適当な光酸化性基としては、特に、複素環の構成員となってもよいチオ基、チオエーテル基、ウレイド基、アミノ基、およびエノール基である。それらの基の例としては、トリエタノールアミノ基、トリフェニルアミノ基、チオウレイド基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、アセチルアセトニル残基、N-フェニルグリシン残基およびアスコルビン酸残基である、好ましいものは、3級アミノ基、チオエーテル基を含む付加重合性化合物である。

10

【0119】

光酸化性基を含む化合物の例は、ヨーロッパ特許出願公開第287,818号、同第353,389号および同第364,735号各明細書に記載されている。そこに記載されている化合物のなかで好ましいものは、第3アミノ基に加えて、ウレイド基および（または）ウレタン基をも含むものである。

【0120】

また、少なくとも1つの光酸化性基と少なくとも1つのウレタン基を有する化合物としては、特開昭63-260909号公報、特許2669849号公報、特開平6-35189号公報、特開2001-125255に記載のものが挙げられる。

20

【0121】

さらに、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物を使用することが好ましい。

【0122】

ここで言う、分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコールとしては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-tert-ブチルジエタノールアミン、N,N-ジ（ヒドロキシエチル）アニリン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、p-トリルジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N-ビス（2-ヒドロキシプロピル）アニリン、アリルジエタノールアミン、3-（ジメチルアミノ）-1,2-プロパンジオール、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、N,N-ジ（n-プロピル）アミノ-2,3-プロパンジオール、N,N-ジ（iso-プロピル）アミノ-2,3-プロパンジオール、3-（N-メチル-N-ベンジルアミノ）-1,2-プロパンジオール等が挙げられるが、これに限定されない。

30

【0123】

ジイソシアネート化合物としては、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、オクタン-1,8-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサノン、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,2-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,5-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、1,3-ジ（イソシアネートメチル）ベンゼン、1,3-ビス（1-イソシアネート-1-メチルエチル）ベンゼン等が挙げられるが、これに限定されない。分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物としては、特に限定されないが、好ましくは、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピレン-1,3-ジメタクリレート、2-ヒドロ

40

50

キシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート等が挙げられる。

【0124】

これらの反応は、通常ジオール化合物、ジイソシアネート化合物、ヒドロキシル基含有アクリレート化合物の反応で、ウレタンアクリレートを合成する方法と同様に行うことが出来る。

【0125】

また、これらの分子内に三級アミノ基を含有する多価アルコール、ジイソシアネート化合物、および分子内にヒドロキシル基と付加重合可能なエチレン性二重結合を含有する化合物の反応生成物において具体例を以下に示す。

【0126】

M-1：トリエタノールアミン（1モル）、ヘキサン-1，6-ジイソシアネート（3モル）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（3モル）の反応生成物

M-2：トリエタノールアミン（1モル）、イソホロンジイソシアネート（3モル）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（3モル）の反応生成物

M-3：N-n-ブチルジエタノールアミン（1モル）、1，3-ビス（1-イソシアナート-1-メチルエチル）ベンゼン（2モル）、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート（2モル）の反応生成物

M-4：N-n-ブチルジエタノールアミン（1モル）、1，3-ジ（イソシアナートメチル）ベンゼン（2モル）、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート（2モル）の反応生成物

M-5：N-メチルジエタノールアミン（1モル）、トリレン-2，4-ジイソシアネート（2モル）、2-ヒドロキシプロピレン-1，3-ジメタクリレート（2モル）の反応生成物

この他にも、特開平1-105238、特開平2-127404記載の、アクリレートまたはアルキルアクリレートが用いることが出来る。

【0127】

（その他の、重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物）

また、プレポリマーも上記同様に使用することができる。プレポリマーとしては、後述する様な化合物等が挙げることができ、また、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、又はメタクリル酸を導入し、光重合性を付与したプレポリマーも好適に使用できる。これらプレポリマーは、1種又は2種以上を併用してもよいし、上述の単量体及び／又はオリゴマーと混合して用いてもよい。

【0128】

プレポリマーとしては、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1，4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1，6-ヘキサンジオール、1，2，6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに（メタ）アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類；例えば、ビスフェノールA・エピクロルヒドリン・（メタ）アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロルヒドリン・（メタ）アクリル酸のようにエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を導入したエポキシアクリレート類；例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタリルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1，2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に（メ

10

20

30

40

50

タ) アクリル酸を導入したウレタンアクリレート; 例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコン樹脂アクリレート類; その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類; 等のプレポリマーが挙げられる。

【0129】

また、本発明に係る重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物として、ホスファゼンモノマー・トリエチレングリコール・イソシアヌール酸EO(エチレンオキシド)変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレ 10
ングリコールタイプアクリル酸変性・ウレタン変性アクリレート等の単量体及び該単量体から形成される構成単位を有する付加重合性のオリゴマー及びプレポリマーを挙げることができる。

【0130】

更に、本発明に係る重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物として、少なくとも一つの(メタ)アクリロイル基を含有するリン酸エステル化合物が挙げられる。該化合物は、リン酸の水酸基の少なくとも一部がエステル化された化合物であり、しかも、(メタ)アクリロイル基を有する限り特に限定はされない。

【0131】

この他に特開昭58-212994号公報、同61-6649号公報、同62-466 20
88号公報、同62-48589号公報、同62-173295号公報、同62-187092号公報、同63-67189号公報、特開平1-244891号公報等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社p. 286~p. 294に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」高分子刊行会p. 11~65に記載の化合物なども本発明においては好適に用いることができる。これらの中で、分子内に2以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが好ましい。

【0132】

本発明に係る感光性平版印刷版材料には、上記した重合可能な、エチレン性不飽和結合 30
含有化合物を感光層の1.0~80.0質量%の範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは3.0~70.0質量%の範囲である。

【0133】

(保護層)

本発明に係る光重合性感光性層の上側には、保護層を設けることが好ましい。保護層(酸素遮断層)は、現像液(アルカリ水溶液)への溶解性が高いことが好ましい。

【0134】

保護層を構成する素材として好ましくは、ポリビニルアルコール、ポリサッカライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ゼラチン、膠、カゼイン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチル 40
澱粉、アラビアゴム、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミン、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリル酸、水溶性ポリアミド等が挙げられる。これらの化合物を単独又は2種以上併用し保護層塗布組成物とし用いることができる。特に好ましい化合物としてはポリビニルアルコールが挙げられる。

【0135】

保護層塗布組成物を調製するには、上記の素材を適当な溶剤に溶解して塗布液とすることができ、この塗布液を本発明に係る光重合性感光層上に塗布し、乾燥して保護層を形成することができる。保護層の厚みは0.1~5.0 μm が好ましく、特に好ましくは0.5~3.0 μm である。保護層には、更に必要に応じて界面活性剤、マット剤等を含有す 50

ることができる。

【0136】

保護層の塗布方法としても、上記感光層の塗布において挙げた公知の塗布方法を好適に用いることができる。保護層の乾燥温度は、感光層の乾燥温度よりも低い方が好ましく、好ましくは感光層乾燥温度との差が10℃以上、より好ましくは20℃以上であり、上限はせいぜい50℃程度である。

【0137】

また、保護層の乾燥温度が、感光層が含有するバインダーのガラス転移温度(T_g)より低いことが好ましい。保護層の乾燥温度と、感光層が含有するバインダーのガラス転移温度(T_g)の差は20℃以上であることが好ましく、より好ましくは40℃以上であり、上限はせいぜい60℃程度である。 10

【0138】

(色材)

本発明に係る光重合性感光層は、必要に応じ画像露光光を吸収する色材をふくんでもよい。色材としては、例えばシアニン、フタロシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、ポリエン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ポリメチンアクリジン、クマリン、クマリン誘導体、ケトクマリン、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体等、ケトアル 20
コールボレート錯体が挙げられ、更に欧州特許568, 993号、米国特許4, 508, 811号、同5, 227, 227号、特開2001-125255、特開平11-271969号等に記載の化合物が挙げられる。

【0139】

(吸収極大波長が350～550nmにある色素)

本発明に係る光重合性感光性層は、吸収極大波長が350～550nmにある色素を含むことが好ましい。

【0140】

即ち、アルミニウム支持体上に、(A)光重合開始剤、(B)高分子結合材、(C)重合可能な、エチレン性不飽和結合含有化合物及び(D)吸収極大波長が350～550nmにある色素を含有する光重合性感光性層を有する感光性平版印刷版を画像露光した後、アルカリ水溶液からなる現像液で現像処理する感光性平版印刷版の製版方法において、該アルカリ水溶液が上記一般式(1)で表される化合物を含み、該光重合性感光性層が該(A)光重合開始剤として金属アレーン化合物を含むことを特徴とする感光性平版印刷版の製版方法、が好ましい態様である。 30

【0141】

これらの色素としては、例えばシアニン、メロシアニン、ポルフィリン、スピロ化合物、フェロセン、フルオレン、フルギド、イミダゾール、ペリレン、フェナジン、フェノチアジン、アクリジン、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、トリフェニルアミン、クマリン誘導体、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピ 40
ロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、ケトアルコールボレート錯体等が挙げられる。

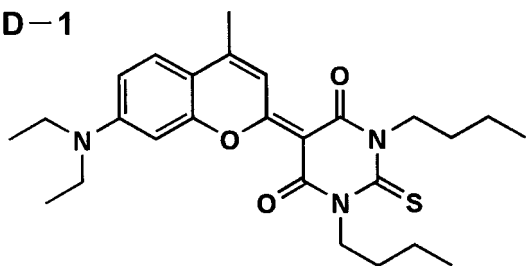
【0142】

これらの増感色素のうち例えば、特開平8-129258号公報のB-1からB-22のクマリン誘導体、特開2003-21901号公報のD-1からD-32のクマリン誘導体、特開2002-363206号公報の1から21のクマリン誘導体、特開2002-363207号公報の1から40のクマリン誘導体、特開2002-363208号公報の1から34のクマリン誘導体、特開2002-363209号公報の1から56のクマリン誘導体等が好ましく使用可能である。以下に本発明に用いることができる色素の具体例を示す。

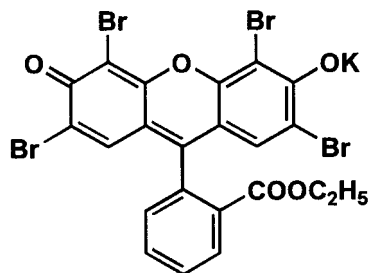
【 0 1 4 3 】

【 化 4 】

D-1

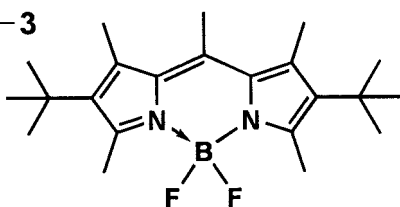


D-2

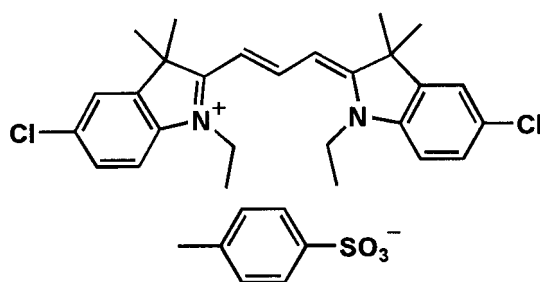


10

D-3

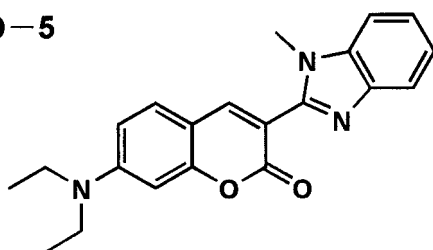


D-4

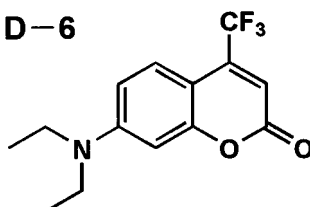


20

D-5

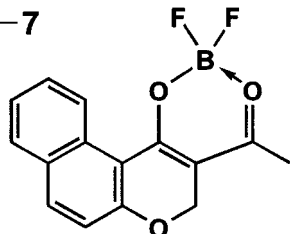


D-6

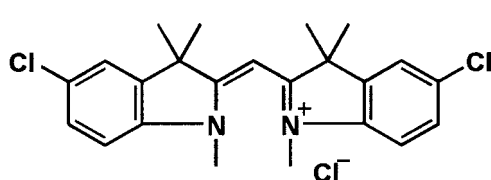


30

D-7



D-8



40

【 0 1 4 4 】

(製版方法)

本発明においては、感光性平版印刷版は350nm～550nmの紫外光領域のレーザーで、露光を行う。350～550nmの波長の入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。ガスレーザーとして、Arイオンレーザー(364nm、351nm)、Krイオンレーザー(356nm、351nm)、He-Cdレーザー(441nm)、固体レーザーとして、Nd:YAG(YVO₄)とSHG結晶×2回の組み合わせ(355nm)、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ(430nm)、半導体レーザー系として、KNbO₃、リング共振器(430nm)、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ(380nm～450nm)、導波型波長

50

変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組合わせ（300nm～350nm）、AlGaInN（350nm～450nm）、その他にパルスレーザーとしてN₂レーザー（337nm、パルス0.1～10mJ）、XeF（351nm、パルス10～250mJ）、FD-YAGレーザ（532nm）等が挙げられる。特にこの中でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaN系半導体レーザー400～410nm）が波長特性、コストの面で好適である。

【0145】

レーザー露光の場合には、光をビーム状に絞り画像データに応じた走査露光が可能なので、マスク材料を使用せず、直接書込みを行うのに適している。又、レーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。 10

【0146】

レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させながらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラムの内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとfθレンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査及び円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。 20

【0147】

（自動現像機）

本発明の製版方法では、自動現像機を用いて感光性平版印刷版材料を現像処理する方法が、本発明の効果が有効であり、好ましい態様である。

【0148】

自動現像機は、好ましくは現像浴に自動的に補充液を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは一定量を超える現像液は、排出する機構が付与されており、好ましくは現像浴に自動的に水を必要量補充する機構が付与されており、好ましくは、通版を検知する機構が付与されており、好ましくは通版の検知をもとに版の処理面積を推定する機構が付与されており、好ましくは通版の検知および／または処理面積の推定をもとに補充しようとする補充液および／または水の補充量および／または補充タイミングを制御する機構が付与されており、好ましくは現像液の温度を制御する機構が付与されており、好ましくは現像液のpHおよび／または電導度を検知する機構が付与されており、好ましくは現像液のpHおよび／または電導度をもとに補充しようとする補充液および／または水の補充量および／または補充タイミングを制御する機構が付与されている。 30

【0149】

自動現像機は、現像工程の前に前処理液に版を浸漬させる前処理部を有してもよい。この前処理部は、好ましくは版面に前処理液をスプレーする機構が付与されており、好ましくは前処理液の温度を25℃～55℃の任意の温度に制御する機構が付与されており、好ましくは版面をローラー状のブラシにより擦る機構が付与されている。またこの前処理液としては、水などが用いられる。 40

【0150】

（後処理）

現像処理された版は水洗浄、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉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を施された後、印刷に供せられる。

【0151】

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。

【0152】

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浸漬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洗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等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、多数枚の印刷に用いられる。

【0153】

本発明の製版方法においては、オーバーコート層を有する感光性平版印刷版材料の場合には、現像前水洗水で処理する工程を含む製版方法が好ましい態様である。

10

【0154】

(印刷)

感光性平版印刷版材料は、本発明の製版方法により処理された後、印刷に供せられる。

【0155】

印刷は、一般的な平版印刷機を用いて行うことができる。

【0156】

近年印刷業界においても環境保全が叫ばれ、印刷インキにおいては石油系の揮発性有機化合物(VOC)を使用しないインキが開発されその普及が進みつつあるが、本発明の効果はこのような環境対応の印刷インキを使用した場合に特に顕著である。環境対応の印刷インキとしては大日本インキ化学工業社製の大豆油インキ“ナチュラルス100”、東洋インキ社製のVOCゼロインキ“TKハイエコーNV”、東京インキ社製のプロセスインキ“ソイセルボ”等があげられる。

20

【実施例】

【0157】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。尚、実施例における「部」は、特に断りない限り「質量部」を表す。

【0158】

(バインダーの合成)

(アクリル系共重合体1の合成)

窒素気流下の三口フラスコに、メタクリル酸30部、メタクリル酸メチル50部、メタクリル酸エチル20部、イソプロピルアルコール500部及び α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、イソプロピルアルコールの沸点で1時間還流を行った後、トリエチルアンモニウムクロライド3部及びグリシジルメタクリレート25部を加えて3時間反応させ、アクリル系共重合体1を得た。GPCを用いて測定した重量平均分子量は約35,000、DSC(示差熱分析法)を用いて測定したガラス転移温度(T_g)は約85℃であった。

30

【0159】

(支持体の作製)

厚さ0.3mmのアルミニウム板(材質1050,調質H16)を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間の脱脂処理を行った後、水洗した。この脱脂アルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後、水洗した。次いで、このアルミニウム板を、0.3質量%の硝酸水溶液中で、25℃、電流密度100A/dm²の条件下に交流電流により60秒間、電解粗面化を行った後、60℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化アルミニウム板を、15%硫酸溶液中で、25℃、電流密度10A/dm²、電圧15Vの条件下に1分間陽極酸化処理を行った。更に陽極酸価処理後に、ポリビニルホスホン酸水溶液75℃の浴中で20秒間表面処理を行い、支持体を作製した。ポリビニルホスホン酸の乾燥付量は8mg/m²、表面の中心線平均粗さ(Ra)は0.65μmであった。

40

【0160】

50

(感光性平版印刷版材料 1 の作製)

上記支持体上に、下記組成の光重合性感光層塗工液 1 を乾燥時 1.5 g/m^2 になるようワイヤーバーで塗布し、 95°C で 1.5 分間乾燥し、光重合感光層塗布試料を得た。

【0161】

(光重合性感光層塗工液 1)

付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体 1 M-3 (前記)	25.0 部	
付加重合可能なエチレン性二重結合含有単量体 2 N K エステル 4 G (新中村化学社製ポリエチレングリコールジメタクリレート)	25.0 部	
重合開始剤 I-1	4.0 部	
トリハロアルキル化合物 C I-1	2.0 部	10
分光増感色素 D-1 (前記)	3.0 部	
アクリル系共重合体 1	40.0 部	
N-フェニルグリシンベンジルエステル	4.0 部	
フタロシアニン顔料 (M H I 454: 御国色素社製)	6.0 部	
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート (スミライザー G S: 住友 3 M 社製)	0.5 部	
弗素系界面活性剤 (F-178 K: 大日本インキ社製)	0.5 部	
チルエチルケトン	80 部	
シクロヘキサノン	820 部	
M-3: N-n-ブチルジエタノールアミン (1 モル)、1,3-ビス (1-イソシアナート-1-メチルエチル) ベンゼン (2 モル)、2-ヒドロキシプロピレン-1-メタクリレート-3-アクリレート (2 モル) の反応生成物、重量平均分子量: 54000		20
酸価: 80 mg KOH/g		

上記光重合感光層塗布試料上に、下記組成の酸素遮断層塗工液を乾燥時 1.8 g/m^2 になるようになるようアプリケーションで塗布し、 75°C で 1.5 分間乾燥して、感光層上に酸素遮断層を有する感光性平版印刷版材料 (版材) 1 を作製した。

【0162】

(酸素遮断層塗工液)

ポリビニルアルコール (G L-05: 日本合成化学社製)	70 部	
ポリビニルピロリドン (K-30: B A F S 社製)	30 部	30
界面活性剤 (サーフィノール 465: 日信化学工業社製)	0.5 部	
水	900 部	

(感光性平版印刷版材料 2 の作製)

光重合性感光層塗工液 1 の分光増感色素 D-1 を D-5 に変更した光重合性感光層塗工液 2 を使用して、感光性平版印刷版材料 1 と同様の方法で、感光性平版印刷版材料 (版材) 2 を作製した。

【0163】

(画像形成)

作製した感光性平版印刷版材料 (版材) 1 は、F D-Y A G レーザー光源を搭載した C T P 露光装置 (T i g e r c a t: E C R M 社製) を用いて、画像部、非画像部の面積比率が、1:9 になるように露光エネルギー: $200 \mu\text{J/cm}^2$ 、 2400 dpi (dpi とは、 2.54 cm 当たりのドット数を表す) の解像度で画像露光 (露光パターンは、100% 画像部と、175 L P I 50%、5、4、3、2、1% のスクエアドットを使用した) を行った。

【0164】

作製した感光性平版印刷版材料 (版材) 2 は、 $405 \pm 5 \text{ nm}$ 、 30 mW のレーザーを備えた光源を備えたプレートセッター (T i g e r c a t: E C R M 社製改造品) を用いて、画像部、非画像部の面積比率が、1:9 になるように露光エネルギー: $50 \mu\text{J/cm}^2$ 、 2400 dpi (同上) の解像度で画像露光 (露光パターンは、100% 画像部と、175 L P I 50%、5、4、3、2、1% のスクエアドットを使用した) を行った

。

【0165】

次いで、版面温度が90～120℃になるように加熱するプレヒート部、現像前に酸素遮断層を除去するプレ水洗部、下記組成の現像液を充填した現像部、版面に付着した現像液を取り除く水洗部、画線部保護のためのガム液（GW-3：三菱化学社製を2倍希釈したもの）を備えたCTP自動現像機（PHW32-V：Technigraph社製）で約100ml/m²となるように現像液の補充を行い、3000m²の現像処理を行い、平版印刷版を得た。

【0166】

感光性平版印刷版が現像液に接触している時間を現像時間とし、上記自動現像機を用いた現像時間は25秒である。 10

【0167】

（現像液の調製）

下記のように現像液を調整した。一般式（1）の化合物の含有量及び界面活性剤の種類及び量を表1に示す。

【0168】

現像液1～49：（1000ml 水溶液処方）

一般式（1）の化合物 表1に記載の量

界面活性剤 表1に記載の量

水酸化カリウム 下記pHとなる添加量

残余の成分は水

pH 12.3

【0169】

20

【表 1】

備 考		界面活性剤	含有量(質量%)	一般式(1)の化合物	含有量(質量%)
本発明	現像液 1	ノニオン 1	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 2	ノニオン 2	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 3	ノニオン 3	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 4	ノニオン 4	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 5	ノニオン 5	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 6	ノニオン 6	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 7	ノニオン 7	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 8	ノニオン 8	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 9	ノニオン 9	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 10	ノニオン 10	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 11	ノニオン 11	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 12	ノニオン 12	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 13	ノニオン 13	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 14	ノニオン 14	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 15	ノニオン 15	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 16	ノニオン 16	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 17	ノニオン 17	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 18	ノニオン 18	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 19	ノニオン 19	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 20	ノニオン 20	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 21	ノニオン 21	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 22	ノニオン 22	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 23	ノニオン 23	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 24	アニオン 1	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 25	アニオン 2	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 26	アニオン 3	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 27	アニオン 4	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 28	アニオン 5	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 29	アニオン 6	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 30	アニオン 7	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 31	アニオン 8	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 32	アニオン 9	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 33	アニオン 10	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 34	アニオン 11	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 35	アニオン 12	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 36	アニオン 13	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 37	アニオン 14	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 38	アニオン 15	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 39	高分子 1	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 40	高分子 2	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 41	高分子 3	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 42	高分子 4	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 43	高分子 5	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 44	高分子 6	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 45	高分子 7	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 46	高分子 8	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 47	アニオン 16	3.0	1-1	0.50
本発明	現像液 49	アニオン 1	3.0	1-2	0.50
本発明	現像液 50	アニオン 1	3.0	1-3	0.50
本発明	現像液 51	アニオン 1	3.0	1-4	0.50
本発明	現像液 52	アニオン 1	3.0	1-5	0.50
本発明	現像液 53	アニオン 1	3.0	1-6	0.50
比 較	現像液 54	アニオン 1	3.0	比較キレート剤	0.50
比 較	現像液 55	アニオン 1	3.0	無し	0.00
本発明	現像液 56	アニオン 1	3.0	1-1	0.005
本発明	現像液 57	アニオン 1	3.0	1-1	0.01
本発明	現像液 58	アニオン 1	3.0	1-1	0.10
本発明	現像液 59	アニオン 1	3.0	1-1	3.00
本発明	現像液 60	アニオン 1	3.0	1-1	5.00

10

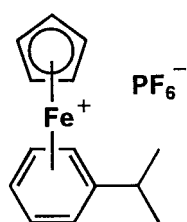
20

30

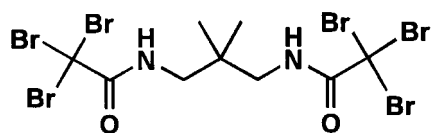
40

【化 5】

I-1



Cl-1



10

【 0 1 7 1 】

【化 6】

ノニオン1



ノニオン2

ノニオン3 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ ノニオン4 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$

ノニオン5



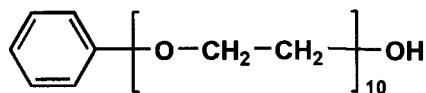
ノニオン6



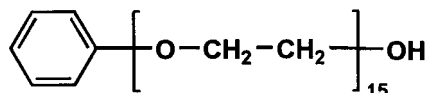
$m=2$ 、 $n=15$ ランダム型

ノニオン7 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ $m=3$ 、 $n=20$ ランダム型ノニオン8 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ $m=2$ 、 $n=16$ ランダム型ノニオン9 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ ノニオン10 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$ ノニオン11 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_5(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$

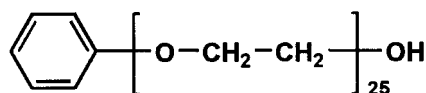
ノニオン12



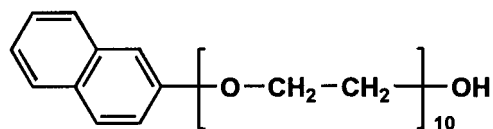
ノニオン13



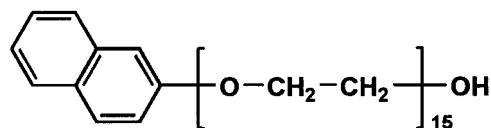
ノニオン14



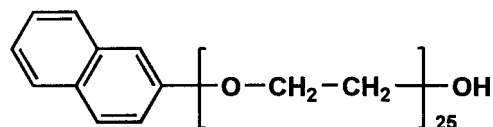
ノニオン15



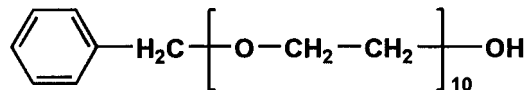
ノニオン16



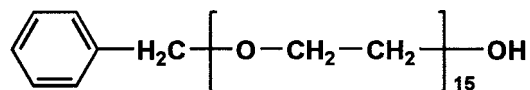
ノニオン17



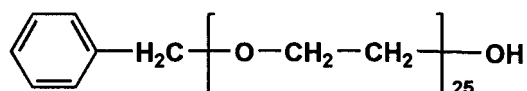
ノニオン18



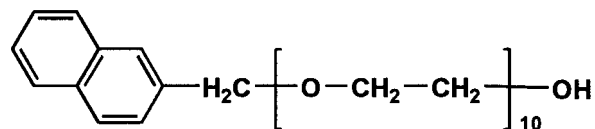
ノニオン19



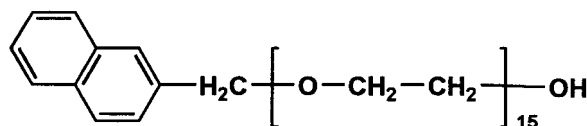
ノニオン20



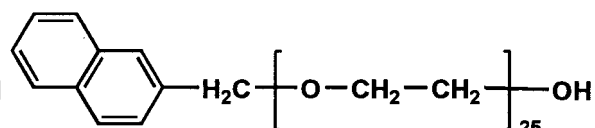
ノニオン21



ノニオン22



ノニオン23



10

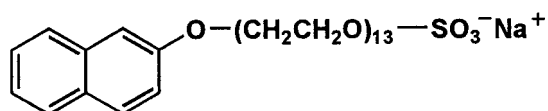
20

30

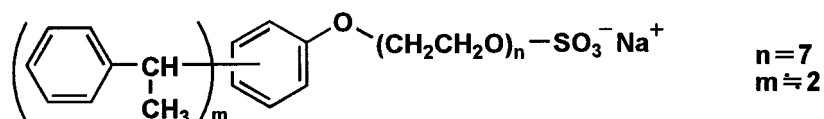
40

【化 7】

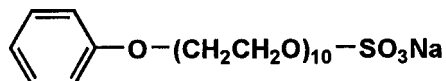
アニオン1



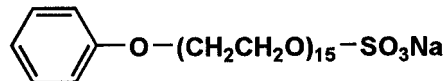
アニオン2



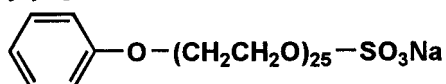
アニオン3



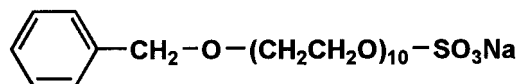
アニオン4



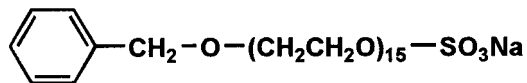
アニオン5



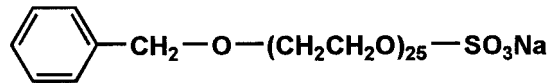
アニオン6



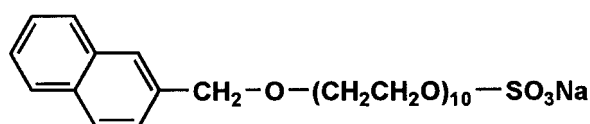
アニオン7



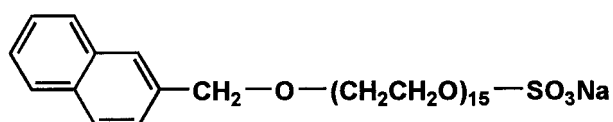
アニオン8



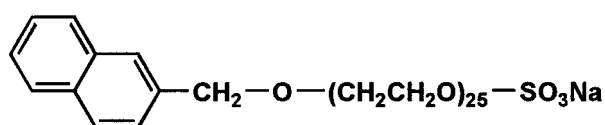
アニオン9



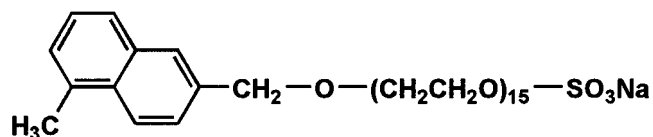
アニオン10



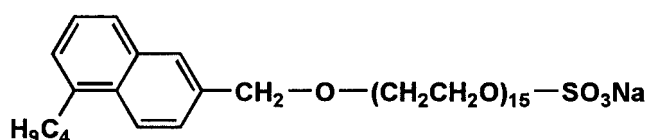
アニオン11



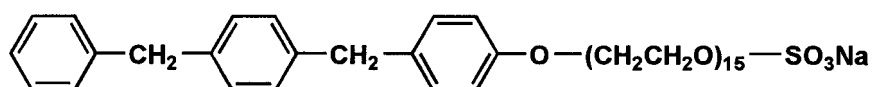
アニオン12



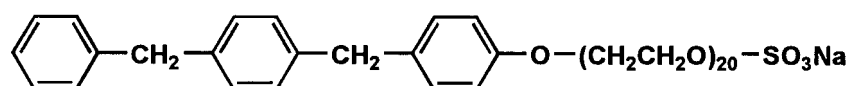
アニオン13



アニオン14



アニオン15



10

20

30

40

【0173】

【化 8】

＊	分子量	P O E 付加比率	C ₃ H ₆ O分子量
高分子 1	1250	20	1000
高分子 2	1670	40	1000
高分子 3	2220	10	2000
高分子 4	2400	20	1900
高分子 5	3330	40	2000
高分子 6	10000	80	2000
高分子 7	10000	70	3000
高分子 8	13000	70	4000

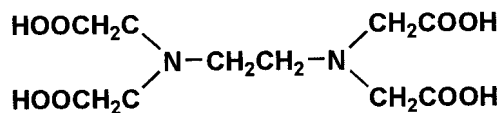
＊高分子界面活性剤

(ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合物)

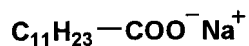
【0 1 7 4】

【化 9】

比較キレート剤



界面活性剤アニオン16



【0 1 7 5】

(スラッジによる汚れ、スラッジ量の評価)

作成された印刷版を、画像部、非画像部の面積比率が、1：9になるよう現像を3000m²実施した。自動現像機はTechnigraph社製PHW32-Vを使用し、1000ml/m²となるように現像液の補充を実施した。現像終了後の槽内のスラッジヘッドロの量を確認した。

【0 1 7 6】

○： ほとんど認められない、

△： 現像槽、ローラーに汚れが認められるが現像後の版には転写しない、

×： 現像槽、ローラーに汚れが認められ版に汚れが生じる

スラッジ量の測定：

連続処理後の現像液を1000ml採取し、40℃で2週間保存後の沈殿物の乾燥重量(g/1000ml)を測定した。

【0 1 7 7】

(ストップ汚れ防止性の評価)

上記3000m²処理後に作製した平版印刷版の各画像を、印刷機(三菱重工業社製DAIYA1F-1)にかけコート紙、湿し水(東京インキ社製エッチ液SG-51濃度1.5%)、印刷インキ(大豆油インキ ナチュラリス100：大日本インキ化学工業社製)を使用して印刷を行い、5000枚刷った時点でいったん印刷機を停止し、1時間放置した後印刷を開始し、その時の印刷物100cm²あたりに発生した微点状の汚れをルー

10

20

30

40

50

で観察し、その発生個数を計数した。微点状汚れの発生個数として10個以下であれば実用上許容範囲であり、30個以上であると実用上問題となると判定した。

【0178】

以上により得られた評価結果を表2、表3に示す。表2及び3より、本発明の製版方法では、微点状汚れの発生個数が少なく、現像液のヘドロ発生が少なくこれによる汚れが少ないことが分かる。

【0179】

【表 2】

備 考	版材	現像液	ストップ汚れの評価	スラッジ・ヘッドロの評価	
				目視評価	乾燥質量(g)
本発明	版材 1	現像液 1	6	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 2	8	○	1.8
本発明	版材 1	現像液 3	9	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 4	5	○	1.9
本発明	版材 1	現像液 5	7	○	2.2
本発明	版材 1	現像液 6	8	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 7	6	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 8	4	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 9	8	○	1.8
本発明	版材 1	現像液 10	6	○	1.9
本発明	版材 1	現像液 11	6	○	1.9
本発明	版材 1	現像液 12	8	○	1.9
本発明	版材 1	現像液 13	9	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 14	5	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 15	7	○	1.9
本発明	版材 1	現像液 16	8	○	2.2
本発明	版材 1	現像液 17	6	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 18	8	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 19	6	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 20	4	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 21	8	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 22	6	○	1.9
本発明	版材 1	現像液 23	8	○	1.8
本発明	版材 1	現像液 24	9	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 25	8	△	2.2
本発明	版材 1	現像液 26	9	○	2.3
本発明	版材 1	現像液 27	5	△	2.2
本発明	版材 1	現像液 28	6	○	2.2
本発明	版材 1	現像液 29	4	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 30	8	○	2.2
本発明	版材 1	現像液 31	6	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 32	8	○	1.9
本発明	版材 1	現像液 33	9	○	2.3
本発明	版材 1	現像液 34	8	○	2.2
本発明	版材 1	現像液 35	9	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 36	5	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 37	7	△	2.0
本発明	版材 1	現像液 38	6	△	2.0
本発明	版材 1	現像液 39	4	○	2.3
本発明	版材 1	現像液 40	9	○	2.4
本発明	版材 1	現像液 41	8	△	2.5
本発明	版材 1	現像液 42	8	△	2.3
本発明	版材 1	現像液 43	6	○	2.4
本発明	版材 1	現像液 44	4	○	2.4
本発明	版材 1	現像液 45	8	△	2.6
本発明	版材 1	現像液 46	6	△	2.4
本発明	版材 1	現像液 47	18	△	4.8
本発明	版材 1	現像液 49	8	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 50	9	○	2.3
本発明	版材 1	現像液 51	5	○	2.2
本発明	版材 1	現像液 52	8	○	2.3
本発明	版材 1	現像液 53	6	○	2.1
比 較	版材 1	現像液 54	29	△	12.0
比 較	版材 1	現像液 55	34	△	13.0
本発明	版材 1	現像液 56	19	△	9.0
本発明	版材 1	現像液 57	8	○	4.5
本発明	版材 1	現像液 58	9	○	2.1
本発明	版材 1	現像液 59	8	○	2.0
本発明	版材 1	現像液 60	9	○	1.9

【表 3】

備 考	版材	現像液	ストップ汚れの評価	スラッジ・ヘッドロの評価	
				目視評価	乾燥質量(g)
本発明	版材 2	現像液 1	6	○	2.3
本発明	版材 2	現像液 2	8	○	2.2
本発明	版材 2	現像液 3	9	○	2.3
本発明	版材 2	現像液 4	5	○	2.4
本発明	版材 2	現像液 5	7	○	2.5
本発明	版材 2	現像液 6	8	○	2.3
本発明	版材 2	現像液 7	6	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 8	4	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 9	8	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 10	6	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 11	6	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 12	8	○	2.9
本発明	版材 2	現像液 13	9	○	2.8
本発明	版材 2	現像液 14	5	○	2.5
本発明	版材 2	現像液 15	7	○	3.2
本発明	版材 2	現像液 16	8	○	2.9
本発明	版材 2	現像液 17	6	○	3.1
本発明	版材 2	現像液 18	8	○	3.5
本発明	版材 2	現像液 19	6	○	3.0
本発明	版材 2	現像液 20	4	○	3.5
本発明	版材 2	現像液 21	8	○	3.2
本発明	版材 2	現像液 22	6	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 23	8	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 24	9	○	2.9
本発明	版材 2	現像液 25	8	△	2.4
本発明	版材 2	現像液 26	9	○	2.4
本発明	版材 2	現像液 27	5	△	2.5
本発明	版材 2	現像液 28	6	○	2.3
本発明	版材 2	現像液 29	4	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 30	8	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 31	6	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 32	8	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 33	9	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 34	8	○	2.9
本発明	版材 2	現像液 35	9	○	2.8
本発明	版材 2	現像液 36	5	○	2.5
本発明	版材 2	現像液 37	7	△	3.2
本発明	版材 2	現像液 38	6	△	2.9
本発明	版材 2	現像液 39	4	○	3.1
本発明	版材 2	現像液 40	9	○	3.5
本発明	版材 2	現像液 41	8	△	3.0
本発明	版材 2	現像液 42	8	△	3.5
本発明	版材 2	現像液 43	6	○	3.1
本発明	版材 2	現像液 44	4	○	3.5
本発明	版材 2	現像液 45	8	△	3.0
本発明	版材 2	現像液 46	6	△	3.5
本発明	版材 2	現像液 47	17	△	6.5
本発明	版材 2	現像液 49	8	○	2.8
本発明	版材 2	現像液 50	9	○	2.6
本発明	版材 2	現像液 51	5	○	2.7
本発明	版材 2	現像液 52	8	○	2.8
本発明	版材 2	現像液 53	6	○	2.4
比 較	版材 2	現像液 54	29	△	13.2
比 較	版材 2	現像液 55	34	△	14.0
本発明	版材 2	現像液 56	19	△	10.3
本発明	版材 2	現像液 57	8	○	5.4
本発明	版材 2	現像液 58	9	○	2.9
本発明	版材 2	現像液 59	8	○	2.8
本発明	版材 2	現像液 60	9	○	2.8

10

20

30

40