(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3626025号
(P3626025)
(45)発行日　平成17年3月2日(2005.3.2)　(24)登録日　平成16年12月10日(2004.12.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G03F 7/00	G03F	7/00	503
G03F 7/07	G03F	7/07	
G03F 7/40	G03F	7/40	

請求項の数 1　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-339396
(22)出願日　平成10年11月30日(1998.11.30)
(65)公開番号　特開2000-162762(P2000-162762A)
(43)公開日　平成12年6月16日(2000.6.16)
審査請求日　平成14年3月5日(2002.3.5)

(73)特許権者　000005980
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　藤岡　肇
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　岡本　幸男
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　近藤　敏郎
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

審査官　中澤　俊彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】平版印刷版の製版方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルミニウム支持体とハロゲン化銀乳剤層の間に物理現像核を有する銀錯塩拡散転写法を利用した平版印刷版の製版方法において、現像処理後にアルカリ土類金属塩および金属キレート剤を含有する処理液で処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、アルミニウム板を支持体とする、銀錯塩拡散転写法を利用したアルミニウム平版印刷版の製版方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
銀錯塩拡散転写法（ＤＴＲ法）を用いた平版印刷版については、フォーカル・プレス、ロンドン　ニューヨーク（１９７２年）発行、アンドレ　ロット及びエディス　ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセシズ」、第１０１頁～第１３０頁に幾つかの例が記載されている。
【０００３】
その中で述べられているように、ＤＴＲ法を用いた平版印刷版には、転写材料と受像材料を別々にしたツーシートタイプ、あるいはそれらを一枚の支持体上に設けたモノシートタイプの二方式が知られている。ツーシートタイプの平版印刷版については、特開昭５７－

１５８８４４号公報に詳しく記載されている。又、モノシートタイプについては、特公昭４８－３０５６２号、同５１－１５７６５号、特開昭５１－１１１１０３号、同５２－１５０１０５号などの各公報に詳しく記載されている。

【０００４】

本発明が対象とするアルミニウム板を支持体とする、銀錯塩拡散転写法を利用したモノシートタイプの平版印刷版（以降、アルミニウム平版印刷版と称す）は、特開昭５７－１１８２４４号、同５７－１５８８４４号、同６３－２６０４９１号、特開平３－１１６１５１号、同４－２８２２９５号、米国特許第４，５６７，１３１号、同第５，４２７，８８９号等の公報に詳しく記載されている。

【０００５】

前記アルミニウム平版印刷版は、粗面化され陽極酸化されたアルミニウム支持体上に物理現像核を担持し、更にその上にハロゲン化銀乳剤層を設けた構成になっている。この平版印刷版の一般的な製版方法は、露光後、現像処理、水洗処理（ウォッシュオフ：ハロゲン化銀乳剤層の除去）、仕上げ処理の工程からなっている。

【０００６】

詳細には、現像処理によって物理現像核上に金属銀画像部が形成され、次の水洗処理によってハロゲン化銀乳剤層が除去されてアルミニウム支持体上に金属銀画像部（以降、銀画像部と称す）が露出する。同時に陽極酸化されたアルミニウム表面自身が非画像部として露出する。

【０００７】

露出した銀画像部及び非画像部には、その保護のためにアラビアゴム、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリスチレンスルホン酸等の保護コロイドを含有する仕上げ液が塗布される。所謂、ガム引きと云われる処理が施される。この仕上げ液は、定着液やフィニッシング液とも称され、銀画像部を親油性にする化合物（例えば、メルカプト基またチオン基を有する含窒素複素環化合物）を含有することも一般的である。

【０００８】

上記アルミニウム平版印刷版の課題として、印刷開始時のインキ脱理性が悪いという問題がある。オフセット輪転印刷機の分野では、紙切れを防ぐため、印刷の立ち上がり時には湿し水によるエッチングを省略することが多く、版全面にインキを付けてから湿し水を送り、非画像部のインキを脱離するという印刷方法が用いられている。このような印刷において、非画像部のインキ脱離速度の遅れは印刷効率を著しく低下させる。

【０００９】

更に、非画像部に係わる問題として、指紋汚れがある。これは、印刷版の取扱い時に版面の非画像部に付着した指紋が、印刷時にインキを付着させて汚すという問題である。

【００１０】

また、銀画像部に係わる問題として、細線再現性がある。これは、１００μｍ程度以下の細線画像が印刷物に忠実に再現されないという問題である。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アルミニウム板を支持体とする銀錯塩拡散転写法を利用した平版印刷材版の非画像部及び銀画像部の印刷特性を向上させた製版理方法を提供することである。詳しくは、非画像部のインキ脱離性及び指紋汚れの改良と、銀画像部の細線再現性を改良することにある。

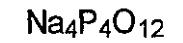
【００１２】

【課題を解決するための手段】

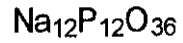
本発明の上記目的は、アルミニウム支持体とハロゲン化銀乳剤層の間に物理現像核を有する銀錯塩拡散転写法を利用した平版印刷版の製版方法において、現像処理後にアルカリ土類金属塩および金属キレート剤を含有する処理液で処理することを特徴とする平版印刷版の製版方法によって達成された。

【００１３】

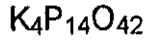
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明は、現像処理後に版面に施される処理液にアルカリ土類金属塩を含有させる。現像処理後の処理液としては、中和安定液、水洗液、仕上げ液等があるが、印刷版を作るための処理液（製版用処理液）であれば、特に限定されない。本発明に用いられるアルカリ土類金属塩としては、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等の塩が挙げられる。処理液にアルカリ土類金属塩を添加する場合、以下のような化合物として添加してもよい。例えば、臭化カルシウム、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、沃化カルシウム、硝酸カルシウム、亜硝酸カルシウム、シュウ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、硫酸カルシウム、酒石酸カルシウム、塩素酸バリウム、過塩素酸バリウム、臭化バリウム、臭素酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、チオ硫酸バリウム、亜硝酸バリウム、塩化ベリリウム等、臭化ベリリウム、沃化ベリリウム、硝酸ベリリウム、塩化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化ストロンチウム、臭化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム等である。これらの化合物は、アルカリ土類金属として処理液中に１～１００ミリモル／リットル、好ましくは２～１００ミリモル／リットル、より好ましくは３～８０ミリモル／リットルの濃度で含有させる。上記アルカリ土類金属塩の中でも、特にカルシウム塩が好ましく用いられる。
【００１４】
本発明において、処理液に前記アルカリ土類金属塩を添加する場合、金属キレート剤を併用するのが好ましい。金属キレート剤としては、クエン酸や酒石酸のようなオキシカルボン酸、アミノポリカルボン酸、ポリリン酸、モノホスホノ（モノ，ジ，トリ）カルボン酸、２個以上のホスホン酸基を有する化合物等が好ましく用いられる。これらの金属キレート剤は、アルカリ土類金属に対して、モル比で０．５～５０、好ましくは１～３０の範囲で用いる。
【００１５】
本発明に好ましく用いられる金属キレート剤を以下に挙げる。オキシカルボン酸としては、クエン酸や酒石酸等が挙げられる。
【００１６】
アミノポリカルボン酸及びその塩としては、エチレンジアミン四酢酸（ＥＤＴＡ）、エチレンジアミン－Ｎ－（β－オキシエチル）－Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－三酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸トリナトリウム塩、シクロヘキサンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、エチルエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ジアミノプロパン四酢酸等が挙げられる。
【００１７】
ポリリン酸及びその塩としては、特開昭５７－５３７４９号公報に記載の化合物が挙げられる。例えば、下記の化合物である。
【００１８】
【化１】



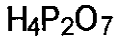
【００１９】
【化２】



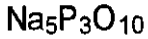
【００２０】
【化３】



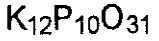
【００２１】
【化４】



【００２２】
【化５】

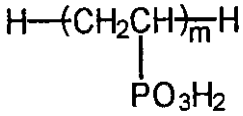


【００２３】
【化６】

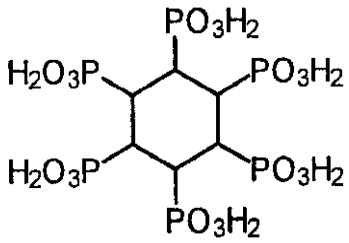


【００２４】
モノホスホノ（モノ，ジ，トリ）カルボン酸及びその塩としては、１－ヒドロキシ－１－ホスホノ－エタン－１－カルボン酸、１－ヒドロキシ－１－ホスホノ－エタン－１，２－ジカルボン酸、１－ヒドロキシ－１－ホスホノ－プロパン－１－カルボン酸、１－ヒドロキシ－１－ホスホノ－プロパン－１，２，３－トリカルボン酸、１－ホスホノ－エタン－２－カルボン酸、１－ヒドロキシ－１－ホスホノ－エタン－２－カルボン酸、２－ホスホノ－ペンタン－２，５－ジカルボン酸、２－メチル－４－ホスホノ－ブタン－１，４－カルボン酸、２－ホスホノ－ブタン－１，４－ジカルボン酸カリウム塩、２，３－ジメチル－２－ホスホノ－ブタン－１，４－ジカルボン酸，１－ホスホノ－プロパン－１，２，３－トリカルボン酸、２－ホスホノ－ブタン－２，３，４－トリカルボン酸等が挙げられる。

【００２５】
２個以上のホスホン酸基を有する化合物としては、下記の化合物が挙げられる。
【００２６】
【化７】

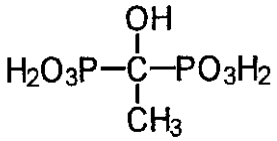


【００２７】
【化８】

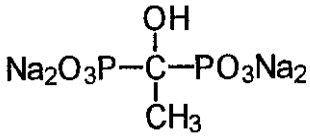


【００２８】

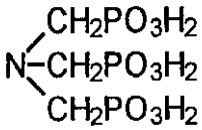
【化９】



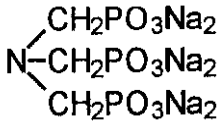
【００２９】
【化１０】



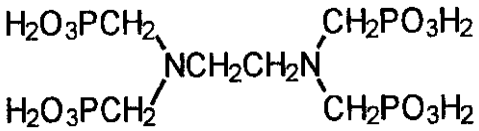
【００３０】
【化１１】



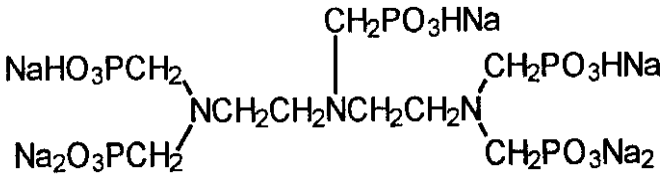
【００３１】
【化１２】



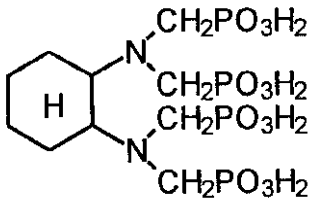
【００３２】
【化１３】



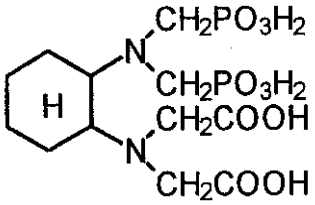
【００３３】
【化１４】



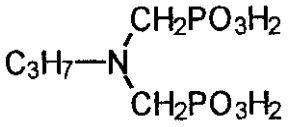
【００３４】
【化１５】



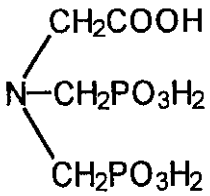
【００３５】
【化１６】



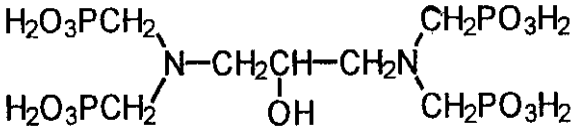
【００３６】
【化１７】



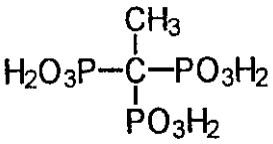
【００３７】
【化１８】



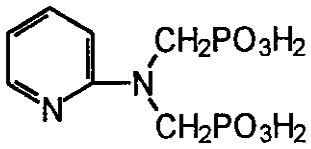
【００３８】
【化１９】



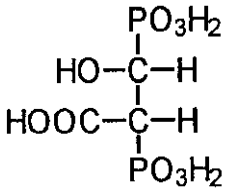
【００３９】
【化２０】



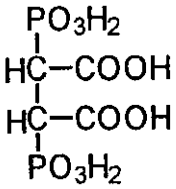
【００４０】
【化２１】



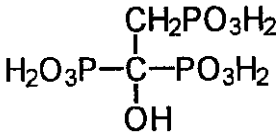
【００４１】
【化２２】



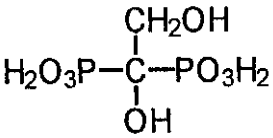
【００４２】
【化２３】



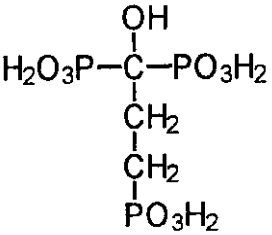
【００４３】
【化２４】



【００４４】
【化２５】



【００４５】
【化２６】



【００４６】
本発明が対象とする平版印刷版の一般的な製版工程は、現像処理後、水洗処理（ウォッシュオフ：ハロゲン化銀乳剤層の除去）、仕上げ処理、及び乾燥工程からなっているが、現像処理と水洗処理の間に中和安定化処理を行ってもよい。
【００４７】
本発明に用いられる現像液には、現像主薬、例えばハイドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン類やアスコルビン酸およびその誘導体、１－フェニル－３ピラゾリジノン及びその誘導体等の３－ピラゾリジノン類、アルカリ性物質、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第３燐酸ナトリウム、あるいはアミン化合物、保恒剤、例えば亜硫酸ナトリウム、粘稠剤、例えばカルボキシメチルセルロース、カブリ防止剤、例えば臭化カリウム、現像変成剤、例えばポリオキシアルキレン化合物、キレート剤、例えばエチレンジアミン４酢酸、アニオン性ゼラチン凝集剤、例えばポリスチレンスルホン酸と無

水マレイン酸共重合体、及び以下に示すようなハロゲン化銀溶剤等の添加剤を含有させることができる。

【００４８】

ハロゲン化銀溶剤としては、例えばチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム等のチオ硫酸塩、亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素カリウムのような亜硫酸塩、ヨウ化カリウムやヨウ化ナトリウムのようなヨウ化物、２－メルカプト安息香酸及びその誘導体、ウラシルのような環状イミド類、アルカノールアミン、ジアミン、メソイオン性化合物、チオエーテル類等が挙げられる。

【００４９】

これらのハロゲン化銀溶剤の中でも、チオ硫酸塩、アルカノールアミン、メソイオン性化合物及びチオエーテル化合物が好ましい。チオ硫酸塩の添加量は、現像液１リットル当たり４～５０ｇ、好ましくは５～４０ｇ程度である。

【００５０】

アルカノールアミンとしては、例えば２－（２－アミノエチルアミノ）エタノールアミン、ジエタノールアミン、Ｎ－メチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エタノールアミン、４－アミノブタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、３－アミノプロパノール、Ｎ，Ｎ－エチル－２、２’－イミノジエタノール、２－メチルアミノエタノール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール等が挙げられる。添加量は現像液１リットル当り１～１００ｇ、好ましくは１０～１００ｇである。

【００５１】

メソイオン性化合物としては、特開平４－３２８５５９号、同平９－１６０２４８号、同平９－１７１２５７号公報で開示されているものが挙げられる。メソイオン性化合物の添加量は種々の条件により異なるが、現像液１リットル当り０．１ｇ～１０ｇであり、好ましくは０．１ｇ～５ｇの範囲である。

【００５２】

チオエーテル化合物は、ＵＳＰ５，２００，２９４号公報、特願平９－８９４４４号明細書に記載されているものが挙げられる。チオエーテル化合物の添加量は、現像液１リットル当り０．０１ｇ～２０ｇであり、好ましくは０．１ｇ～１０ｇの範囲である。

【００５３】

現像液には、更に銀画像部を親油性にする化合物（親油化剤）を含有させてもよい。親油化剤としては、フォーカル・プレス、ロンドン　ニューヨーク（１９７２年）発行、アンドレ　ロット及びエディス　ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセシズ」、１０５、１０６ページに記載されている化合物が挙げられる。例えばメルカプト基またはチオン基を有する化合物、４級アンモニウム化合物等があり、本発明においてはメルカプト基またはチオン基を有する化合物が好ましく用いられる。特に好ましくは、メルカプト基またはチオン基を有する含窒素複素環化合物であり、特公昭４８－２９７２３号、特開昭５８－１２７９２８号に記載されている。以下にその具体例を挙げるが、これらに限定されることはない。

【００５４】

２－メルカプト－４－フェニルイミダゾール、２－メルカプト－１－ベンジルイミダゾール、２－メルカプト－ベンズイミダゾール、１－エチル－２－メルカプト－ベンズイミダゾール、２－メルカプト－１－ブチル－ベンズイミダゾール、１，３－ジエチル－ベンゾイミダゾリン－２－チオン、１，３－ジベンジル－イミダゾリジン－２－チオン、２，２´－ジメルカプト－１，１´－デカメチレン－ジイミダゾリン、２－メルカプト－４－フェニルチアゾール、２－メルカプト－ベンゾチアゾール、２－メルカプトナフトチアゾール、３－エチル－ベンゾチアゾリン－２－チオン、３－ドデシル－ベンゾチアゾリン－２－チオン、２－メルカプト－４，５－ジフェニルオキサゾール、２－メルカプトベンゾオキサゾール、３－ペンチル－ベンゾオキサゾリン－２－チオン、１－フェニル－３－メチルピラゾリン－５－チオン、３－メルカプト－４－アリル－５－ペンタデシル－１，２，

４－トリアゾール、３－メルカプト－５－ノニル－１，２，４－トリアゾール、３－メルカプト－４－アセタミド－５－ヘプチル－１，２，４－トリアゾール、３－メルカプト－４－アミノ－５－ヘプタデシル－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプト－５－フェニル－１，３，４－チアジアゾール、２－メルカプト－５－フェニル－１，３，４－チアジアゾール、２－メルカプト－５－ｎ－ヘプチル－オキサチアゾール、２－メルカプト－５－ｎヘプチル－オキサジアゾール、２－メルカプト－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、２－ヘプタデシル－５－フェニル－１，３，４－オキサジアゾール、５－メルカプト－１－フェニル－テトラゾール、２－メルカプト－５－ニトロピリジン、１－メチル－キノリン－２（１Ｈ）－チオン、３－メルカプト－４－メチル－６－フェニル－ピリダジン、２－メルカプト－５，６－ジフェニル－ピラジン、２－メルカプト－４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン、２－アミノ－４－メルカプト－６－ベンジル－１，３，５－トリアジン、１，５－ジメルカプト－３，７－ジフェニル－Ｓ－トリアゾリノ〔１，２－ａ〕－Ｓ－トリアゾリン等が挙げられる。

【００５５】

上記親油化剤の現像液への添加量は、０．０１～１０ｇ／リットル程度が好ましい。

【００５６】

現像液のｐＨは通常１０～１４、好ましくは１２～１４である。現像液の温度は、２０～３０℃程度で、現像時間は６～２０秒程度である。

【００５７】

通常、現像処理に続いて水洗処理が施される。水洗処理はアルミニウム支持体上のハロゲン化銀乳剤層を完全に除去するために用いるもので、２５～３５℃の水洗液をジェット方式で吹き付ける方法、または水洗液を吹き付けながらスクラブローラで乳剤層を剥離する方法が一般的に用いられている。

【００５８】

水洗液にはアルカリ土類金属塩および金属キレート剤の他に、各種添加剤を含有させることができる。水洗液のｐＨは広い範囲で用いることができる。例えばｐＨ４～１２の範囲で用いることができるが、本発明においては、ｐＨ４～８が好ましく、アルカノールアミン、燐酸塩、クエン酸塩等の緩衝剤を含有させうる。また、防腐剤を含有させてもよい。水洗液中には更にタンパク質分解酵素（例えば、ペプシン、レンニン、トリプシン、キモトリプシン、カテプシン、パパイン、フィシン、トロンビン、レニン、コラゲナーゼ、ブロメライン、細菌プロティナーゼ）や、前記した親油化剤を含有させることができる。

【００５９】

アルミニウム平版印刷版において、ハロゲン化銀乳剤層の水洗除去は、銀画像部及びアルミニウム表面自身で構成する非画像部を完全に露出させるために極めて重要な工程である。とりわけ、インキを受容する銀画像部は強い親油性が必要であり、ゼラチン等の親油性を阻害する物質は完全に排除する必要がある。

【００６０】

現像処理と水洗処理の間に、中和安定化処理を施してもよく、中和安定液に前記アルカリ土類金属塩および金属キレート剤を含有させてもよい。

【００６１】

水洗処理によって露出した銀画像部及び非画像部は、各々の親油性及び親水性を高めるため、及び版面の保護のために、仕上げ液による処理が施される。本発明において、仕上げ液には、上記アルカリ土類金属塩および金属キレート剤の他に非画像部の陽極酸化層の保護及び親水性向上のために、アラビヤガム、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸のプロピレングリコールエステル、ヒドロキシエチル澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルアルコール等の保護コロイドを含有することが好ましい。また、画像部の親油性を更に向上させるために、上記親油化剤を含有することが好ましい。更に上記酵素を含有することができる。

【００６２】

本発明が対象とする平版印刷版は、アルミニウム支持体上に物理現像核及びハロゲン化銀乳剤層を有する。ハロゲン化銀乳剤は、一般に用いられる塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩臭化銀、塩ヨウ臭化銀、ヨウ臭化銀等から選択されるが、塩化銀主体（塩化銀５０モル％以上のものを意味する）が好ましい。また乳剤のタイプとしてはネガ型、ポジ型のいずれでもよい。これらのハロゲン化銀乳剤は必要に応じて化学増感あるいはスペクトル増感することができる。

【００６３】

ハロゲン化銀乳剤層の親水性コロイドとしてはゼラチンを用いることがハロゲン化銀粒子を作成する際に好ましい。ゼラチンには酸処理ゼラチン、アルカリ処理ゼラチン等各種ゼラチンを用いることができる。また、それらの修飾ゼラチン（例えばフタル化ゼラチン、アミド化ゼラチンなど）も用いることができる。また、更にポリビニルピロリドン、各種でんぷん、アルブミン、ポリビニルアルコール、アラビアガム、ヒドロキシエチルセルロース、等の親水性高分子化合物を含有させることができる。用いられる親水性コロイドとしては、現像後の剥離性を容易にするために実質的に硬膜剤を含まない親水性コロイド層を用いることが望ましい。

【００６４】

本発明の平版印刷版の乳剤層には、必要に応じてアニオン、カチオン、ベタイン、ノニオン系の各種界面活性剤、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤、消泡剤等の塗布助剤、エチレンジアミンテトラアセテート等のキレート剤、ハイドロキノン、ポリヒドロキシベンゼン類、３－ピラゾリジノン類等の現像主薬を含有させてもよい。

【００６５】

本発明に用いられるアルミニウム支持体は粗面化され陽極酸化されたアルミニウム板であり、好ましくは米国特許第５，４２７，８８９号公報に記載されているものが用いられる。

【００６６】

本発明で用いられる物理現像核層の物理現像核としては、公知の銀錯塩拡散転写法に用いられるものでよく、例えば金、銀等のコロイド、パラジウム、亜鉛等の水溶性塩と硫化物を混合した金属硫化物などが使用できる。保護コロイドとして各種親水性コロイドを用いることもできる。これらの詳細及び製法については、例えば、特公昭４８－３０５６２号、特開昭４８－５５４０２号、同５３－２１６０２号、フォーカル・プレス、ロンドンニューヨーク（１９７２年）発行、アンドレ　ロット及びエディス　ワイデ著、「フォトグラフィック・シルバー・ハライド・ディヒュージョン・プロセシズ」を参照し得る。

【００６７】

本発明において、物理現像核層とハロゲン化銀乳剤層の間に、特開平３－１１６１５１号公報記載の水膨潤性中間層、同平４－２８２２９５号公報に記載の疎水性重合体ビーズを含有する中間層を設けてもよい。

【００６８】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明する。

実施例１

アルミニウム支持体の電解粗面化処理及び陽極酸化は米国特許第５，４２７，８８９号公報に記載の方法に従って、平均直径約５μｍのプラート上に直径０．０３～０．３０μｍのピットを１００μｍ^{2}当たり約５，６００個有し、かつこれらのピットの平均直径が０．０８μｍである厚さ０．３０ｍｍのアルミニウム板を得た。このアルミ板は粗面化処理後に陽極酸化したものであり、平均粗さ（Ｒａ）は０．５～０．６μｍであった。

【００６９】

このアルミニウム支持体に硫化パラジウム核液を塗布し、その後乾燥した。物理現像核層に含まれる核量は３ｍｇ／ｍ^{2}であった。

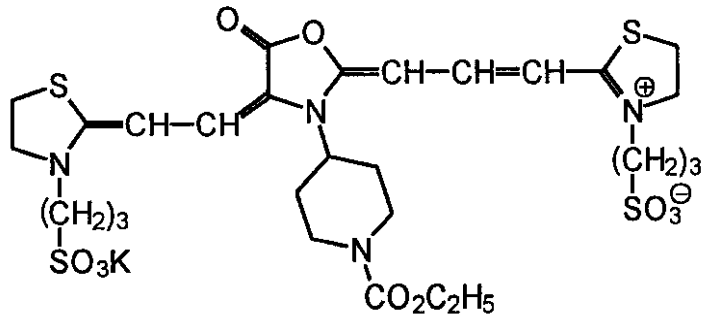
【００７０】

ハロゲン化銀乳剤の調製は、保護コロイドとしてアルカリ処理ゼラチンを用い、コントロ

ールダブルジェット法で平均粒径０．２μｍの、ヘキサクロロイリジウム（ＩＶ）酸カリウムを銀１モル当たり０．００６ミリモルドープさせた臭化銀１５モル％、ヨウ化銀０．４モル％の塩ヨウ臭化銀乳剤を調製した。その後、この乳剤をフロキュレーションさせ、洗浄した。さらにこの乳剤に硫黄金増感を施した後、安定剤を添加し、化２７の増感色素を銀１ｇ当たり３ｍｇ用いて分光増感した。

【００７１】

【化２７】



【００７２】

このようにして作成したハロゲン化銀乳剤に界面活性剤を加えて塗布液を作成した。この乳剤層塗布液を前記物理現像核が塗布されたアルミニウム支持体上に銀量が２ｇ／m^2、ゼラチン量が２．５ｇ／m^2になるように塗布乾燥して平版印刷材料試料を得た。

【００７３】

上記平版印刷材料を６３３ｎｍの赤色ＬＤレーザーを光源とする出力機で画像出力し、次に製版用プロセッサー（デュポン社製ＳＬＴ－８５Ｎ自動現像機）で処理して平版印刷版を作成した。製版用プロセッサーは、現像処理工程（２２℃、１５秒間浸漬）、水洗処理工程（３５℃の水洗液を１０秒間シャワー噴射しながらスクラブローラで乳剤層をウオッシュオフする）、仕上げ処理工程（２１℃、５秒間シャワー）及び乾燥工程から構成されている。

【００７４】

下記組成の現像液Ａ、水洗液Ａ、ＢまたはＣ、及び仕上げ液Ａ、ＢまたはＣを用いた。

＜現像液Ａ＞

水酸化ナトリウム	２５ｇ
ポリスチレンスルホン酸と無水マレイン酸共重合体	
（平均分子量５０万）	１０ｇ
エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩	２ｇ
無水亜硫酸ナトリウム	１００ｇ
モノメチルエタノールアミン	５０ｇ
２－メルカプト－５－ｎヘプチル－オキサジアゾール	０．５ｇ
チオ硫酸ナトリウム（５水塩）	８ｇ
ハイドロキノン	１５ｇ
１－フェニル－３ピラゾリジノン	３ｇ

脱イオン水で１０００ｍｌとする。

ｐＨ（２５℃）＝１３．１

【００７５】

＜水洗液Ａ＞

トリエチレンテトラミン六酢酸	５ｇ
化9	２０ｇ
２－メルカプト－５－ｎヘプチル－オキサジアゾール	０．５ｇ
トリエタノールアミン	２０ｇ
重亜硫酸ナトリウム	１０ｇ
タンパク質分解酵素	１ｇ

水を加えて全量を１０００ｃｃに調整する。ｐＨは６．８に調整した。

タンパク質分解酵素として、ビオプラーゼＡＬ－１５（細菌プロティナーゼ、長瀬産業（株）製）を用いた。

【００７６】

＜水洗液Ｂ＞

上記水洗液Ａにカルシウムが３０ミリモルになるように、硫酸カルシウムを添加した。

【００７７】

＜水洗液Ｃ＞

上記水洗液Ａにマグネシウムが３０ミリモルになるように、硝酸マグネシウムを添加した。

【００７８】

＜仕上げ液Ａ＞

２－メルカプト－５－ｎヘプチル－オキサジアゾール	０．５ｇ
クエン酸	２０ｇ
ポリエチレングリコール（分子量400）	１００ｇ
エチレンジアミン四酢酸	５ｇ
アラビアガム	１０ｇ

脱イオン水で１０００ｍｌとする。

ｐＨは６．４に調整した。

【００７９】

＜仕上げ液Ｂ＞

上記仕上げ液Ａにカルシウムが３０ミリモルになるように、硫酸カルシウムを添加した。

【００８０】

＜仕上げ液Ｃ＞

上記仕上げ液Ａにマグネシウムが３０ミリモルになるように、硝酸マグネシウムを添加した。

【００８１】

上記の現像液、水洗液、仕上げ液の組み合わせを表１に示す。これらの処理液を用いて製版された平版印刷版について、インキ脱離性、指紋汚れ、及び細線再現性を下記の評価方法で評価した。その結果を表１に示す。

【００８２】

＜インキ脱離性＞

オフセット輪転印刷機に印刷版を装着し、版面にインキを乗せた後、湿し水を送り、非画像部のインキ汚れが取れるまでの枚数でインキ脱離性を評価した。

【００８３】

＜指紋汚れ＞
版面の非画像部に強制的に指を押し当てて指紋を付けた後、１日放置した印刷版を、印刷機ハイデルベルグＴＯＫ（Ｈｅｉｄｅｌｂｅｒｇ社製オフセット印刷機の商標）、インキ（大日本インキ（株）社製のニューチャンピオン墨Ｈ）及び市販のＰＳ版用給湿液を用いて印刷を行い、指紋汚れを以下の基準で評価した。
○：全く指紋汚れがない。
△：僅かに指紋汚れが見られる。
×：はっきり指紋汚れがある。
【００８４】
＜細線再現性＞
赤色ＬＤレーザー出力機にて、印刷版の４隅に見当合わせ用のトンボ（５０μｍの細線からなるトンボ）を、画像出力時に同時に出力した。これらの印刷版を印刷機ハイデルベルグＴＯＫを用いて同様に印刷し、印刷物へのトンボの再現を以下の基準で評価した。
○：明確に再現されている。
△：トンボの細りが見られる。
×：トンボが部分的に欠けている。
【００８５】
【表１】

水洗液	仕上げ液	インキ脱離性	指紋汚れ	細線再現性	備考
Ａ	Ａ	５０枚以上	×	×	比較
Ｂ	Ａ	２０枚	○	○	本発明
Ａ	Ｂ	２５枚	○	○	本発明
Ｃ	Ａ	３０枚	○	△	本発明
Ａ	Ｃ	３３枚	○	△	本発明

【００８６】
【発明の効果】
上記実施例より明らかなように、現像処理後の処理液、即ち水洗液または仕上げ液にアルカリ土類金属塩および金属キレート剤を含有させた本発明の製版方法を用いることによって、非画像部のインキ脱離性及び指紋汚れ、ならびに細線再現性が大幅に改良される。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０９－１９３５６３（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１８６６６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２８７３９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－３０４９４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G03F 7/00 503
G03F 7/07
G03F 7/40