(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月5日(05.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/061958 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/30 (2006.01)　*B01D 71/02* (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)　*C02F 1/44* (2006.01)
B01D 65/02 (2006.01)　*G03F 7/033* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/034023

(22) 国際出願日：　2017年9月21日(21.09.2017)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-192783　2016年9月30日(30.09.2016)　JP

(71) 出願人：住友理工株式会社(**SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED**) [JP/JP]；〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者：深津　宏介 (**FUKATSU, Kosuke**)；〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地　住友理工株式会社内 Aichi (JP). 竹林 哲也(**TAKEBAYASHI, Tetsuya**)；〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP).

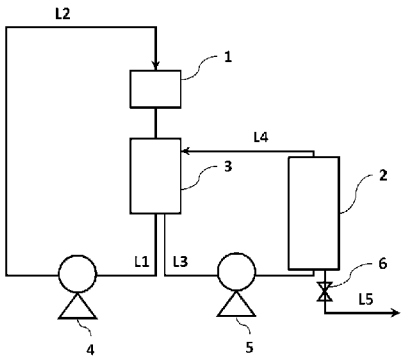
(74) 代理人：特許業務法人上野特許事務所(**WENO & PARTNERS**)；〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目２１番２３号ケイエスイセヤビル８階 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) **Title:** PRINTING PLATE DEVELOPMENT METHOD AND DEVELOPMENT DEVICE

(54) 発明の名称：　印刷版の現像方法および現像装置



(57) **Abstract:** Provided is a printing plate development method that minimizes the clogging of a filter in development waste fluid processing, allows prolonged operation, reduces the volume of disposed development waste fluid by allowing the reuse of the development waste fluid as development fluid, and thus has superior cost-effectiveness. A printing plate development method that forms a relief image by using a water-based development fluid having water as the primary component to develop a printing plate material having a photosensitive resin layer that includes a water-insoluble polymer, wherein the printing plate development method involves a circulation route by which development waste fluid that was used for development is recovered and returned to a supply unit, a separation step is provided inside or outside the circulation route, in which separation step all or a portion of the development waste fluid is withdrawn and separated, using a ceramic filter, into a high-concentration development fluid with a high concentration of the water-insoluble polymer and a low-concentration development fluid with a low concentration of the same, and the low-concentration development fluid is returned to inside the circulation route.

WO 2018/061958 A1

［続葉有］

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：現像廃液の処理において、フィルターの目詰まりが抑制され、長期運転可能であり、現像廃液を現像液として再利用可能にすることで現像廃液の廃棄量を低減し、コスト性に優れる印刷版の現像方法を提供する。 非水溶性ポリマーを含有する感光性樹脂層を有する印刷版材を、水を主成分とする水系現像液を用いて現像することによりレリーフ像を形成する印刷版の現像方法であって、 現像に使用された現像廃液を回収して供給部に戻す循環経路を有し、 前記現像廃液の一部または全部を取り出し、セラミックフィルターを用いて、非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する分離工程を、前記循環経路の内または外に備え、 前記低濃度現像液を循環経路内に戻すことを要旨とする。

明　細　書

発明の名称 ： 印刷版の現像方法および現像装置

技術分野

[0001] 本発明は、非水溶性ポリマーを含有する感光性樹脂層を有する印刷版の現像方法および現像装置に関し、さらに詳しくは、非水溶性ポリマーを含有する感光性樹脂層を有する印刷版を、水を主成分とする水系現像液を用いて現像する現像方法および現像装置に関する。

背景技術

[0002] 印刷版の現像方法としては各種方法が知られているが、例えば水を主成分とする水系現像液を用いて現像を行う現像方法では、水系現像液中に印刷版を浸漬し、ブラシで水系現像液中に未硬化部分をこすり出すことにより現像が行われている。現像廃液にはこすり出されたポリマー成分が蓄積され、現像液としてそのまま再利用すると新たな印刷版を汚すため、頻繁に現像廃液を廃棄し、新たに調整する必要があった。しかし、これでは大量の廃棄物を発生させるため、環境面から改善が求められていた。

[0003] そこで、例えば特許文献１では、現像廃液に凝集剤を添加して凝集させたポリマー成分を現像廃液から除去する方法が提案されている。また、特許文献２では、現像廃液を活性炭が充填された充填層に通過させることにより処理し、現像液として再利用する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００１－０４７０６０号公報

特許文献2：国際公開第２０１４／１９６３５８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１の凝集剤を用いてポリマー成分を除去した場合、処理後の現像廃液中に凝集剤が残る虞がある。凝集剤が残存する現像廃液

を現像液として再利用すると、現像時にこすり出されたポリマー成分が凝集して印刷版やブラシなどに付着する原因となる。

[0006] また、特許文献２の技術では、処理能力の高い活性炭を用いて、現像廃液中のポリマー成分を全て除去しているが、除去能力が高い反面、フィルターが目詰まりしやすく、フィルターの洗浄または交換が頻繁に必要であることや処理速度が遅いことなどの問題もあった。

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、現像廃液の処理において、フィルターの目詰まりが抑制され、長期運転可能であり、現像廃液を現像液として再利用可能にすることで現像廃液の廃棄量を低減し、コスト性に優れる印刷版の現像方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため本発明に係る印刷版の現像方法は、非水溶性ポリマーを含有する感光性樹脂層を有する印刷版材を、水を主成分とする水系現像液を用いて現像することによりレリーフ像を形成する印刷版の現像方法であって、

現像に使用された現像廃液を回収して供給部に戻す循環経路を有し、

前記現像廃液の一部または全部を取り出し、セラミックフィルターを用いて、非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する分離工程を、前記循環経路の内または外に備え、

前記低濃度現像液を循環経路内に戻すことを要旨とする。

[0009] 前記セラミックフィルターの孔径は、０．０５～１．０μｍの範囲内であることが好ましい。

[0010] 前記セラミックフィルターの表面には、アルミナ処理が施されていることが好ましい。

[0011] 前記分離工程は、前記循環経路の外に備えられることが好ましい。

[0012] 前記分離工程は、逆洗可能であることが好ましい。

[0013] 本発明に係る印刷版の現像装置は、非水溶性ポリマーを含有する感光性樹脂層を有する印刷版材を、水を主成分とする水系現像液を用いて現像するこ

とによりレリーフ像を形成する印刷版の現像装置であって、

水系現像液を用いて印刷版を現像する現像部と、

現像に使用された現像廃液を回収して供給部に戻す循環経路と、

前記循環経路の内または外に設置され、前記現像廃液の一部または全部を取り出し、セラミックフィルターを用いて、非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する分離部と、

前記低濃度現像液を循環経路内に戻す戻し部とを有することを要旨とする。

発明の効果

[0014] 本発明に係る分離工程は、セラミックフィルターを用いることにより、フィルターの目詰まりを容易に解消できる為、長期運転が可能となる。また、分離工程は凝集剤を用いない工程であるため、分離後の低濃度現像液に凝集剤が残存する虞がなく、現像液として再利用できる。

[0015] 本発明によれば、非水溶性ポリマー濃度の低い低濃度現像液を現像液として再利用する。これにより、現像廃液の廃棄量を抑えつつ、現像液中の非水溶性ポリマー濃度の上昇を抑制でき、非水溶性ポリマー濃度を０．００１ｇ/Ｌ以上、１５g/Ｌ以下で維持することができるため、印刷版やブラシ等の汚染を軽減できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明に係る印刷版の現像装置の一例を示す図である。

[図2]本発明に係る印刷版の現像装置の一例を示す図である。

[図3]現像枚数と水系現像液中の非水溶性ポリマー濃度の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明に係る印刷版の現像方法および現像装置について詳細に説明する。

[0018] 本発明に係る印刷版の現像方法は、現像工程を備える。現像工程は、水系現像液を用いて、印刷版材の未硬化部の感光性組成物を洗い出し、レリーフ像を形成できる方法であれば特に限定しない。例えば、現像液供給部から現

像液をシャワー状に噴射しながらブラシ等で未硬化部の感光性組成物をこすり出す工程が挙げられる。

[0019] 前記現像工程の後、廃ポリマーを含有する現像廃液は、回収され循環経路を通じて前記現像液供給部に送られ、再び印刷版材の現像に用いられる。循環経路内には、例えば現像液タンクやフィルタータンクのように現像液を一時的に貯蔵する設備を設けてもよい。

[0020] 本発明に係る印刷版の現像方法は、前記循環経路中の現像廃液の一部または全部を抜き取って、非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する分離工程を備える。

低濃度現像液は、前記循環経路中に戻され、現像液として再利用される。低濃度現像液を再利用することで、現像液の使用量を減らしつつ、現像液中の非水溶性ポリマー濃度を低くすることができる。

一方、高濃度現像液は分離後、直ちに廃棄されてもよく、分離装置内に留めて、さらに高濃度の非水溶性ポリマーを含有した後に廃棄してもよい。現像廃液の廃棄量を減らす観点から、後者であることが好ましい。

[0021] 前記分離工程は、前記循環経路の経路内に備えてもよく、経路外に備えてもよい。経路内に備えるとは例えば、洗い出し工程後の現像廃液の全部が分離工程に流入し、分離工程後の低濃度現像液が現像液供給部に送られて循環するものを指す。経路外に備えるとは例えば、循環経路内の任意の箇所、例えば現像液タンクから現像廃液の一部を抜き取り、分離工程を経て、低濃度現像液を循環経路内の任意の箇所に流入させるものを指す。

[0022] 水現像時に汚れ等の原因となるのは非水溶性ポリマーの凝集体である。非水溶性ポリマーの濃度が高くなると、凝集剤を用いなくても、非水溶性ポリマーが凝集しやすくなるため、非水溶性ポリマー濃度を一定濃度以下に保つことが重要である。

一方、水溶性の不純物や少量の非水溶性ポリマー等は、現像液中に残存していても大きな問題とはならない。従来の現像廃液の処理方法では、現像液中の不純物を必要以上に除去していたため、目詰まりを起こしやすかった。

本発明は、現像時に汚れ等が発生しない程度の非水溶性ポリマー濃度を維持し、長時間稼働が可能な分離工程を備えたものである。

[0023] 本発明は前記分離工程を備えることにより、循環経路内の現像液中の非水溶性ポリマー濃度の上昇を抑制し、好ましい範囲内に維持することができる。現像液中の非水溶性ポリマー濃度の下限としては、０．００１ｇ/Ｌ以上であることが好ましい。非水溶性ポリマー濃度を０．００１ｇ/Ｌ以上とすることで、分離工程の負荷が軽減され、長期運転が可能である。一方、現像液中の非水溶性ポリマー濃度の上限としては、１５g/Ｌ以下であることが好ましい。より好ましくは１０g/Ｌ以下、さらに好ましくは５g/Ｌ以下である。１５g/Ｌ以下であると、非水溶性ポリマーの凝集を抑えることができる。

[0024] 前記分離工程は、凝集剤を用いずに、現像廃液を非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する工程であることが好ましい。分離工程に凝集剤を用いると、分離後の現像液中に凝集剤が残る虞がある。凝集剤が残存する現像液を再利用すると、現像時にこすり出されたポリマー成分が凝集して印刷版やブラシなどに付着する原因となる。

[0025] 分離工程の方法としては、例えば、フィルターによる分離、沈殿による分離などが考えられるが、沈殿により分離工程を行った場合、分離に時間がかかり、現像廃液を静置するために比較的大きな沈殿槽を設ける必要がある。分離効率等の観点から、フィルターによる分離が好ましい。用いるフィルターとしては、分離能力や耐久性などの観点から、セラミックフィルターであることが好ましい。

[0026] セラミックフィルターを用いて分離工程を行った場合、凝集剤を用いずに、非水溶性ポリマーを除去することができ、好ましい濃度範囲とすることができる。また、このとき、水溶性である界面活性剤等の洗浄成分は除去されず、現像液中に残存するため、分離後の低濃度現像液は、洗浄成分を追加することなく現像液として用いることができる。

[0027] 前記セラミックフィルターは、断面を光学顕微鏡で観察し、測定される平均孔径が、０．０１～２．０μｍの範囲内であることが好ましい。より好ま

しくは、０．０５～１．０μｍ、さらに好ましくは、０．０５～０．５μｍである。０．０１μｍ以上であると、フィルターが目詰まりしにくく、長期運転が可能である。２．０μｍ以下であると、非水溶性ポリマーを十分に除去でき、印刷版やブラシの汚染を低減できる。特に、平均孔径が０．０５～１．０μｍの範囲内であるとき、非水溶性ポリマー濃度が１．５～２．５m^2／１００Ｌ程度の範囲で一定に維持され、より長期の運転が可能である。

[0028] 前記セラミックフィルターは、表面処理を施してあることが好ましい。表面処理の方法としては、アルミナ処理、酸化チタン処理、酸化クロム処理などが挙げられる。上記の中ではアルミナ処理が好ましい。表面処理を施した場合、非水溶性ポリマーがフィルターに付着し難くなる。アルミナ処理は上記効果が顕著である。

[0029] 前記分離工程は、逆洗可能な機構を備えることが好ましい。長期運転時などによりフィルター等が目詰まりした場合、逆洗を行うことで容易に目詰まりを解消することができ、メンテナンスが容易である。また、逆洗可能な機構を備え、定期的に逆洗を行うことで、さらなる長時間の稼働が可能となる。逆洗可能な機構とは例えば、分離装置内に低濃度現像液を逆流させるポンプ等を備え、セラミックフィルター上に堆積した非水溶性ポリマーを除去するものである。逆洗は自動化されてもよいし、手動で行われてもよい。

[0030] 本発明において用いられる印刷版材は、水を主成分とする水系現像液を用いて現像を行う印刷版材である。好ましい印刷版材としては以下のようなものである。

[0031] 印刷版材は、感光層を有するものからなる。感光層は、例えば基板上に形成される。基板としては、例えばＰＥＴフィルムなどのプラスチックフィルム（プラスチックシート）、ステンレス、アルミニウムなどの金属シート、ブタジエンゴムなどのゴムシートなどが挙げられる。

[0032] 感光層は、感光性樹脂組成物を層状に成形したものである。感光性樹脂組成物は、樹脂、ゴム、ラテックスなどのポリマー成分、光重合性モノマー、光重合開始剤を含み、必要に応じて添加剤などをさらに含むものから構成さ

れる。本発明に係る現像方法は、感光層が非水溶性あるいは疎水性のポリマー成分を含有する場合に効果的である。他に水溶性あるいは親水性のポリマー成分を含んでもよい。

[0033] ポリマー成分の樹脂としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリウレタンなどが挙げられる。ゴムとしては、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムなどが挙げられる。

[0034] 水系現像液を用いて現像を行う場合、感光性樹脂組成物の現像液で洗い出される成分としては、水溶性あるいは親水性成分や非水溶性あるいは疎水性成分がある。水溶性成分に含まれる水溶性ポリマーあるいは親水性ポリマーとしては、ポリアミドに親水性成分を導入した水溶性または水膨潤性ポリアミド（２５℃／２４時間の水浸漬で、水に完全溶解又は完全分散するポリアミド）や、部分ケン化ポリ酢酸ビニルやその誘導体などが挙げられる。非水溶性成分に含まれる非水溶性ポリマーあるいは疎水性ポリマーとしては、各種ミラブルゴムが挙げられる。具体的には、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、イソプレンゴム、スチレンイソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレン－プロピレン共重合体、塩素化ポリエチレンなどが挙げられる。

[0035] 非水溶性ポリマーを含む感光性樹脂組成物では、ポリマー成分の少なくとも一部が溶解しないで分散するので、洗い出し液の粘性が低く、廃液処理を行いやすい利点がある。

[0036] 印刷版材のうちフレキソ印刷版材の感光性樹脂組成物としては、例えば、水分散ラテックス、ミラブルゴム、光重合性モノマー、光重合開始剤、を含有するものを挙げることができる。

[0037] 水分散ラテックスとは、重合体粒子を分散質として水中に分散したものである。この水分散ラテックスから水を除去することにより、重合体が得られる。水分散ラテックスは、感光性樹脂組成物に水現像性を付与することができる。

[0038] 水分散ラテックスとしては、具体的には、ポリブタジエンラテックス、天然ゴムラテックス、スチレン－ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ラテックス、ポリクロロプレンラテックス、ポリイソプレンラテックス、ポリウレタンラテックス、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体ラテックス、ビニルピリジン重合体ラテックス、ブチル重合体ラテックス、チオコール重合体ラテックス、アクリレート重合体ラテックスなどの水分散ラテックス重合体や、これら重合体にアクリル酸やメタクリル酸などの他の成分を共重合して得られる重合体などを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、２種以上を併合して用いても良い。

[0039] ミラブルゴムは、感光性樹脂組成物のゴム弾性を増加させることができる。これにより、例えば、種々の被刷体に印刷しやすくできるなどの効果が期待できる。ミラブルゴムとしては、具体的には、ブタジエンゴム（ＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、ウレタンゴム、イソプレンゴム、スチレンイソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレン－プロピレン共重合体、塩素化ポリエチレンなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、２種以上を併合して用いても良い。

[0040] このうち、感光性樹脂組成物の水現像性、乾燥性、画像再現性を向上できるなどの観点から、ブタジエンゴム（ＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）が好ましい。さらには、感光性樹脂組成物中でゴム成分が特に微分散しやすく、これにより、微細形状の再現性に優れ、より一層、画像再現性を向上できるなどの観点から、ブタジエンゴム（ＢＲ）が好ましい。

[0041] 光重合性モノマーは、感光性樹脂組成物を硬化させ、あるいは、架橋させることができる。光重合性モノマーとしては、エチレン性不飽和化合物を挙げることができる。エチレン性不飽和化合物としては、（メタ）アクリルモノマー、（メタ）アクリルオリゴマー、（メタ）アクリル変性重合体などを挙げることができる。（メタ）アクリル変性重合体としては、例えば（メタ

）アクリル変性ブタジエンゴム、（メタ）アクリル変性ニトリルゴムなどを挙げることができる。

[0042] エチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を１個だけ有する化合物であっても良いし、エチレン性不飽和結合を２つ以上有する化合物であっても良い。

[0043] エチレン性不飽和結合を１個だけ有するエチレン性不飽和化合物としては、具体的には、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート・２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート・２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート・３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート・β－ヒドロキシ－β’－（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート・エチル（メタ）アクリレート・プロピル（メタ）アクリレート・ブチル（メタ）アクリレート・イソアミル（メタ）アクリレート・２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート・ラウリル（メタ）アクリレート・ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート、クロロエチル（メタ）アクリレート・クロロプロピル（メタ）アクリレート等のハロゲン化アルキル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート・エトキシエチル（メタ）アクリレート・ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）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（メタ）アクリレート等のフェノキシアルキル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート・メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート・メトキシジプロピレングレコール（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート、２、２－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート・２，２－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート・２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート・３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0044] エチレン性不飽和結合を２つ以上有するエチレン性不飽和化合物としては、具体的には、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレートなどのアルキルジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコール等のエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等の不飽和エポキシ化合物とカルボン酸やアミンのような活性水素を有する化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド等の多価（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼン等の多価ビニル化合物等を挙げることができる。

[0045] 光重合開始剤は、光重合性モノマーの光重合を開始させるものであれば特に限定されず、例えば、アルキルフェノン類、アセトフェノン類、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類、ベンジル類、ビアセチル類等の光重合開始剤を挙げることができる。具体的には、例えば、ベンジルジメチルケタール、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、メチル－Ｏ－ベンゾイルベンゾエート、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどを挙げることができる。

[0046] 感光性樹脂組成物における水分散ラテックスとミラブルゴムの配合比率は、水分散ラテックスとミラブルゴムの合計質量に対する水分散ラテックスの質量の比率で２０％以上であることが好ましい。より好ましくは３０％以上、さらに好ましくは５０％以上である。この質量比率が２０％以上であると、高速で水現像を行うことができる。これは、感光性樹脂組成物への水系現

像液の浸透性が高くなるためと推察される。

[0047] 感光性樹脂組成物においては、水現像性を向上するなどの目的で、界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤のうち、アニオン性界面活性剤が特に好ましい。

[0048] アニオン性界面活性剤としては、具体的には、ラウリン酸ナトリウム・オレイン酸ナトリウム等の脂肪族カルボン酸塩、ラウリル硫酸エステルナトリウム・セチル硫酸エステルナトリウム・オレイル硫酸エステルナトリウム等の高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム・ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルアリ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ジスルホン酸塩・ドデシルスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、アルキルジスルホン酸塩・ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム・ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム・トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリルスルホン酸塩、ラウリルリン酸モノエステルジナトリウム・ラウリルリン酸ジエステルナトリウム等の高級アルコールリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸モノエステルジナトリウム・ポリオキシエチレンラウリルエーテルリン酸ジエステルナトリウム等の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等を挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、２種以上を併合して用いても良い。なお、具体例としてナトリウム塩を挙げたが、特にナトリウム塩に限定されるものではなく、カルシウム塩、アンモニア塩などでも同様の効果を得ることができる。

[0049] このうち、より一層、感光性樹脂組成物の水現像性に優れるなどの観点から、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩などのスルホン酸

系界面活性剤が好ましい。

[0050] 感光性樹脂組成物における界面活性剤の含有量は、水分散ラテックスとミラブルゴムと界面活性剤の合計質量に対する界面活性剤の質量の比率として、０．１～２０％の範囲内であることが好ましい。より好ましくは０．１～１５％の範囲内、さらに好ましくは０．１～１０％の範囲内である。この質量比率を０．１％以上にすることにより、短時間で水現像を行うことができる。これは、感光性樹脂組成物への水系現像液の浸透性が高くなるためと推察される。また、この質量比率を２０％以下にすることにより、乾燥性が良くなる。

[0051] 感光性樹脂組成物においては、混練時の熱安定性を高める、貯蔵安定性を高めるなどの観点から、熱重合禁止剤（安定剤）を添加することができる。熱重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類のものなどを挙げることができる。感光性樹脂組成物における熱重合禁止剤の含有量は、０．００１～５質量％の範囲内が一般的である。

[0052] 本発明に使用できる感光性樹脂組成物としては、上記の他に各種添加剤を添加したものを使用してもよい。

[0053] 本発明において用いられる現像液は、水を主成分とする水系現像液である。好ましい水系現像液としては以下のようなものである。

[0054] 水系現像液としては、水のみからなる液であってもよく、水に可溶な化合物を添加した水溶液であってもよい。水に可溶な化合物としては、界面活性剤、酸、塩基、塩などが挙げられる。現像効率の向上などの観点から水に可溶な化合物を添加することが好ましい。

[0055] 界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤を挙げることができる。詳しくは、上記した各種界面活性剤が挙げられる。

[0056] 酸としては、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸、クエン酸、マレイン酸、パラトルエンスルホン酸などの無機酸や有機酸が挙げられる。塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ

ム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。

[0057] また、水系現像液としては、水に可溶な有機溶媒を含んでいてもよい。このような有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、セロソルブ、グリセリン、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトンなどが挙げられる。

[0058] 次に、上記に示した本発明に係る印刷版の現像装置を説明するために、図１および図２の概略図で具体的に示す。

[0059] 本発明に係る印刷版の現像装置は、水系現像液を用いて、レリーフ像を形成する現像部１を有する。現像部１で使用された現像液は、配管Ｌ１およびＬ２からなる循環経路を通って現像部１に戻される。循環経路には、現像液を一時的に貯蔵する現像液タンク３や、現像液の循環を促すためのポンプ４などが設置される。

[0060] 本発明に係る印刷版の現像装置は、非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する分離部２を有する。分離部２は、セラミックフィルターを用いて分離する装置である。

分離部２は、例えば、図１のように、循環経路の内に設置され、配管Ｌ１から現像廃液を供給されてもよく、図２のように、循環経路の外に設置され、循環経路とは別の配管Ｌ３に接続され、現像廃液を供給されてもよい。

[0061] 図１のように、分離部２が循環経路の内に設置された場合、低濃度現像液は、循環経路の配管Ｌ２を通って現像部１に戻される。

[0062] 図２のように、分離部２が循環経路の外に設置された場合、分離部２に現像廃液を供給するＬ３と、低濃度現像液を循環経路に戻す配管Ｌ４と、ポンプ５とを有する。配管Ｌ３およびＬ４は、循環経路内の任意の箇所に接続される。図２の例では現像液タンク３に接続される。現像液タンク３には、現像液が貯蔵されているため、接続箇所として都合がよい。

[0063] 分離部２で分離された高濃度現像液は、分離部２に留まり、分離工程を繰り返し行うことで、非水溶性ポリマー濃度がより高い高濃度現像液に濃縮される。濃縮された高濃度現像液はバルブ６を開放することにより、配管Ｌ５

から排出することができる。

実施例

[0064] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

[0065] （感光性樹脂組成物の調製）

水分散ラテックス５４．６質量部（固形分としての重合体は３０質量部）と、アクリル変性液状ＢＲ１０質量部と、アクリルモノマー１０質量部とを混合し、１２０℃に加熱した乾燥機で２時間水分を蒸発させて、水分散ラテックスから得られた重合体と光重合性モノマーとの混合物を得た。この混合物と、ＢＲ２５質量部と、界面活性剤８質量部（固形分としての重合体は４質量部）と、可塑剤１０質量部と、をニーダー中で４５分間混練した。その後、ニーダー中に、熱重合禁止剤０．２質量部と、光重合開始剤を１質量部とを投入し、５分間混練して、感光性樹脂組成物を得た。

[0066] 以下に、本実施例において用いた成分を具体的に示す。

・水分散ラテックス（日本ゼオン株式会社製、ニポールＬＸ１１１ＮＦ）から得られた重合体。

・ＢＲ：［日本ゼオン株式会社製、ニポールＢＲ１２２０］

・アクリル変性液状ＢＲ：［大阪有機化学株式会社製、ＢＡＣ－４５］

・アクリルモノマー：［日油株式会社製、１，９－ノナンジオールジメタクリレート］

・光重合開始剤：［チバ・ジャパン株式会社製、イルガキュア６５１］

・界面活性剤：［日油社製、ニューレックスＲ］

・可塑剤：［エッソ石油株式会社製、クリストール７０］

・熱重合禁止剤：［精工化学株式会社製、ＭＥＨＱ（ハイドロキノンモノメチルエーテル）］

[0067] （印刷版材の作製）

このようにして得られた感光性樹脂組成物を、厚さ１２５μｍのＰＥＴフィルムの片面に予め接着剤を塗布した基板と、厚さ１００μｍのＰＥＴフィルムの片面に予め粘着防止剤を塗布した保護フィルムとの間に挟み、感光性

樹脂組成物の厚みが１ｍｍになるように１２０℃に加熱したプレス機でプレスすることにより、基板上に、接着剤層、感光性樹脂組成物よりなる感光層、粘着防止剤層、保護フィルムがこの順で積層された印刷版材を作製した。

[0068] （現像工程）

８０Wのケミカル灯を１５本並べた露光装置を用い、印刷版材の基板側から紫外線を照射して土台を形成した後、保護フィルムを剥がし、感光層の上に画像再現性評価用ネガフィルム（網点「１５０Ｌｐｉ／２％」と「独立点φ１２０μｍ」を有する）を真空密着させ、ネガフィルム上から上記露光装置で１５ｃｍの距離から６分間露光（主露光）した。その後、ネガフィルムを除去し、界面活性剤（１質量％）の入った水系現像液を用いて１０分間洗い出しを行った後、５０℃の熱風で十分に乾燥させた。以上により、印刷版を作製した。

[0069] （実施例１～５）

図２に記載の装置を用い、分離部を表１に記載の平均孔径のセラミックフィルターを用いた分離装置とし、各フィルターを用いた場合の１枚目から３０枚までの、現像液タンク中の非水溶性ポリマー濃度を測定した。なお、１分間毎に５秒間の逆洗を行うサイクルにて、試験を行った。図３にそれぞれの非水溶性ポリマー濃度変化を示す。

[0070] （比較例１）

分離部を設けず、現像廃液をそのまま循環させ、上記と同様の試験を行った。

[0071] （印刷版汚れ）

上記試験において、印刷版表面を確認し、印刷版上に非水溶性ポリマーの凝集体が、最初に確認された現像枚数を表１に示す。

[0072] （平均通過流量）

上記試験において、１５枚目を現像する際に、５分間に分離装置から流出する現像液量を測定し、１分間の平均通過流量を表１に示す。

[0073]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
平均孔径（μm）	0.1	1.0	0.05	2.0	0.01	-
平均通過量(L/min)	7.0	10.0	4.0	20.0	1.0	-
印刷版汚れ(枚目)	30以上	30以上	30以上	16	12	5

[0074] 比較例１は分離装置を設けていないため、現像液タンク内の非水溶性ポリマー濃度が現像回数に比例して上昇し、５枚目の現像で非水溶性ポリマーの凝集体が確認された。一方、実施例１～５は、セラミックフィルターによる分離装置を有するため、分離装置を設けていない場合に比べ、非水溶性ポリマー濃度の上昇を抑制することができ、凝集体の発生なく１０枚以上を現像することができた。特に実施例１～３は、孔径が好ましい範囲内のフィルターを備え、３０回現像を行っても非水溶性ポリマー濃度が一定に維持され、凝集体が確認されなかった。実施例１～５を比較すると平均孔径が小さいほど非水溶性ポリマー濃度が低い傾向にあり、分離能力が高いといえる。１５枚目現像時の平均通過量から平均孔径が大きいほど処理量が多く、目詰まりが少ない。

実施例５は９枚目付近から目詰まりが発生し、処理量が減少したため非水溶性ポリマー濃度の上昇が大きくなっている。

[0075] 以上、本発明の実施形態・実施例について説明したが、本発明は上記実施形態・実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

請求の範囲

[請求項1] 非水溶性ポリマーを含有する感光性樹脂層を有する印刷版材を、水を主成分とする水系現像液を用いて現像することによりレリーフ像を形成する印刷版の現像方法であって、

現像に使用された現像廃液を回収して供給部に戻す循環経路を有し、

前記現像廃液の一部または全部を取り出し、セラミックフィルターを用いて、非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する分離工程を、前記循環経路の内または外に備え、

前記低濃度現像液を循環経路内に戻すことを特徴とする印刷版の現像方法。

[請求項2] 前記セラミックフィルターの孔径が、０．０５～１．０μｍの範囲内であることを特徴とする請求項１に記載の印刷版の現像方法。

[請求項3] 前記セラミックフィルターの表面に、アルミナ処理が施されていることを特徴とする請求項１または２に記載の印刷版の現像方法。

[請求項4] 前記分離工程を、前記循環経路の外に備えることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の印刷版の現像方法。

[請求項5] 前記分離工程が、逆洗可能であることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載の印刷版の現像方法。

[請求項6] 非水溶性ポリマーを含有する感光性樹脂層を有する印刷版材を、水を主成分とする水系現像液を用いて現像することによりレリーフ像を形成する印刷版の現像装置であって、

水系現像液を用いて印刷版を現像する現像部と、

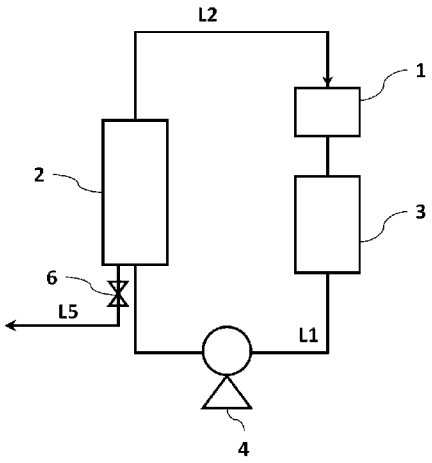
現像に使用された現像廃液を回収して供給部に戻す循環経路と、

前記循環経路の内または外に設置され、前記現像廃液の一部または全部を取り出し、セラミックフィルターを用いて、非水溶性ポリマー濃度が高い高濃度現像液と、濃度が低い低濃度現像液とに分離する分

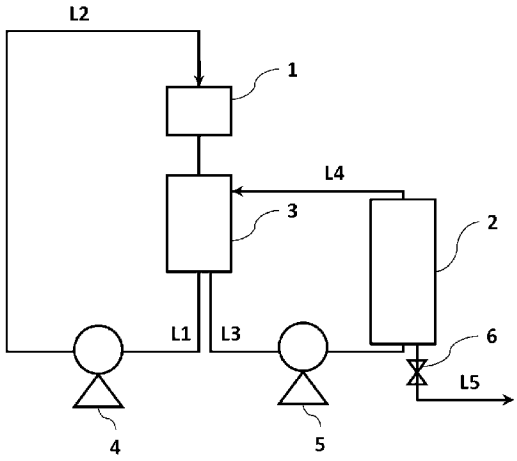
離部と、

前記低濃度現像液を循環経路内に戻す戻し部とを有することを特徴とする印刷版の現像装置。

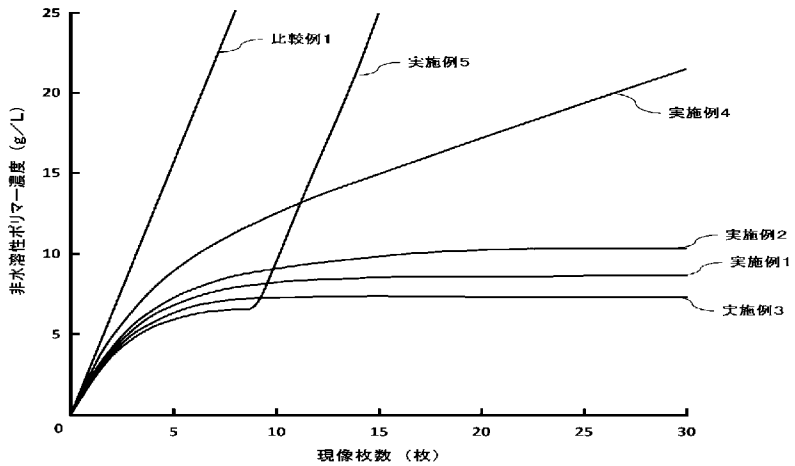
[図1]


L2
1
2
3
6
L5
L1
4

[図2]


L2
1
L4
3
2
L1
L3
6
L5
4
5

[図3]


比較例1
実施例5
実施例4
実施例2
実施例1
実施例3
非水溶性ポリマー濃度（g／L）
現像枚数（枚）
0
5
10
15
20
25
30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/034023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F7/30(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, B01065/02(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03F7/30, B01D61/14, B01D65/02, B01D71/02, C02F1/44, G03F7/033

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-212274 A (TOYOBO CO., LTD.) 06 August 1999, paragraphs [0024], [0031]-[0032], examples, fig. 1-2 & US 6247856 B1 column 10, lines 40-54, examples, fig. 1-3 & EP 933684 A1	1-6
X	JP 11-212275 A (TOYOBO CO., LTD.) 06 August 1999, paragraphs [0021], [0030]-[0031], examples, fig. 1 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 December 2017 (11.12.2017)	26 December 2017 (26.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/034023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/146954 A1 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 23 December 2010, paragraph [0006], examples & JP 2011-1227 A	3
A	WO 2013/147272 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) 03 October 2013, claims, examples & US 2015/0008178 A1 & EP 2832429 A1 & CN 104220151 A	3
A	JP 2007-241077 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 20 September 2007, paragraph [0046], fig. 1 (Family: none)	4
A	JP 2012-013880 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19 January 2012, paragraph [0016] (Family: none)	5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３４０２３

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/30(2006.01)i, B01D61/14(2006.01)i, B01D65/02(2006.01)i, B01D71/02(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)n

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/30, B01D61/14, B01D65/02, B01D71/02, C02F1/44, G03F7/033

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 11-212274 A（東洋紡績株式会社）1999.08.06,　［００２４］、［００３１］－［００３２］、実施例、図１－２ & US 6247856 B1 column 10,lines 40-54, Examples, Figures 1-3 & EP 933684 A1	1-6
X	JP 11-212275 A（東洋紡績株式会社）1999.08.06, ［００２１］、［００３０］－［００３１］、実施例、図１ （ファミリーなし）	1-6

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １１．１２．２０１７	国際調査報告の発送日 ２６．１２．２０１７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　４４６３ 倉本　勝利 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2010/146954 A1（大塚化学株式会社）2010.12.23, ［０００６］、実施例 & JP 2011-1227 A	3
A	WO 2013/147272 A1（日本硝子株式会社）2013.10.03, 請求の範囲、実施例 & US 2015/0008178 A1 & EP 2832429 A1 & CN 104220151 A	3
A	JP 2007-241077 A（凸版印刷株式会社）2007.09.20, ［００４６］、図１（ファミリーなし）	4
A	JP 2012-013880 A（住友化学株式会社）2012.01.19, ［００１６］（ファミリーなし）	5