

(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  
2014年1月3日(03.01.2014)



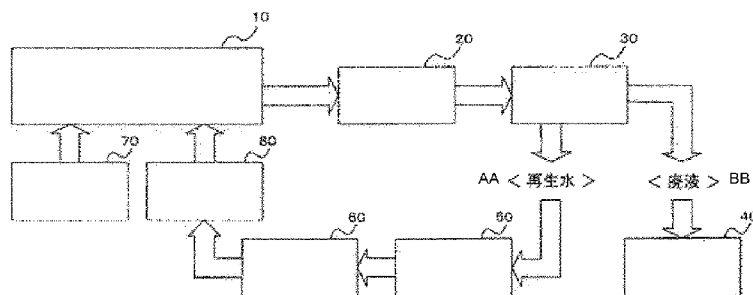
(10) 国際公開番号  
WO 2014/002835 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/32 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C02F 1/04 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)  
G03F 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066758
- (22) 国際出願日: 2013年6月18日(18.06.2013)
- (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 2012-147791 2012年6月29日(29.06.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 割石 幸司(WARIISHI, Koji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小林 史和(KOBAYASHI, Fumikazu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 森 崇徳(MORI, Takanori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K 新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CONCENTRATING PROCESSING WASTE LIQUID AND METHOD FOR RECYCLING PROCESSING WASTE LIQUID

(54) 発明の名称: 現像処理廃液濃縮方法及び現像処理廃液のリサイクル方法



AA Recycled water  
BB Waste liquid

(57) Abstract: This method for concentrating processing waste liquid includes a step in which waste liquid produced by developing lithographic printing plates with a developer is obtained after exposure. The lithographic printing plate has, on a substrate, an image recording layer containing an infrared-absorbing dye, a polymerization initiator and a polymerizable compound on a substrate, and a protective layer. The developer: contains 1 mass% to 10 mass% of an anionic surfactant having a naphthalene skeleton and/or a nonionic surfactant having a naphthalene skeleton; contains 2 mass% or less of an organic solvent with a boiling point of 100°C to 300°C; and a pH of 6.0 to 9.5. This method for concentrating processing waste liquid further includes a step in which the waste liquid is concentrated through evaporation in such a manner that the ratio of the quantity of the processing waste liquid after concentration to the quantity of processing waste liquid before concentration is 1/2 to 1/10 on a volume basis.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/002835 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

支持体上に赤外線吸収染料、重合開始剤、及び重合性化合物、を含有する画像記録層と保護層とを有する平版印刷版原版を、露光後、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及び／又はナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤を 1 質量%～10 質量%含有し、沸点 100℃～300℃の有機溶剤含有量が 2 質量%以下であり、pH が 6.0～9.5 の現像液により現像処理して生じる廃液を得る工程、及び、廃液を、濃縮後の現像処理廃液の量／濃縮前の現像処理廃液の量が容量基準で 1/2～1/10 となるように蒸発濃縮する工程、を含む現像処理廃液濃縮方法。

## 明 細 書

発明の名称：

### 現像処理廃液濃縮方法及び現像処理廃液のリサイクル方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、感光性平版印刷版原版を自動現像機により現像処理する際に発生した現像処理廃液濃縮方法及び現像処理廃液のリサイクル方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 従来から、感光性平版印刷版原版を自動現像機で現像処理する場合は、処理や経時で失われる成分の濃度やpHを一定に保ち、現像液の性能を維持するために現像補充液を各工程の現像液に供給する手段が採られている。このような補充を行っても、現像液の性能が許容限度外になるような場合には、現像液の全てが廃棄処分される。

通常製の製版処理廃液はアルカリ性が強いものであるが、平版印刷版原版として、特段のアルカリ現像処理を行うことなく露光後の非画像部を除去する所謂無処理タイプの平版印刷版原版が注目されている。無処理タイプの平版印刷版原版は、アルカリ現像浴での現像処理を必要とせず、露光後、印刷機にセットして印刷を行うことで、印刷処理の早い段階でインクや湿し水により未露光部が現像されるものである。このような無処理タイプの平版印刷版原版においても、印刷用紙の使用量を低減させ、処理効率を上げる目的で、中性から比較的低いアルカリ性の現像液で現像する現像処理が行われる。無処理タイプの平版印刷版原版の現像処理には界面活性剤を含有する現像処理液が使用されるが、この廃液もまた、そのままでは一般排水として排出することができず、なんらかの廃液処理が必要である。

しかし、廃液処理に至るまでには、廃液の貯蔵に多大なスペースが必要となる。また廃液処理設備は、かなり広大な場所を必要とする等の問題を有している。

[0003] このような問題に対して、廃液貯蔵タンクに温風を吹き込み、廃液を濃縮

する方法（例えば、特開平5-341535号公報）や、処理廃液を中和し、凝集剤を添加して凝集成分を凝集させる方法（例えば、特開平2-157084号公報）が提案されている。

また、製版処理廃液の排出量を削減することができ、製版処理廃液の処理過程で生じる水を容易に再利用できる平版印刷版製版処理廃液削減装置が提案されている（例えば、特許第4774124号公報）。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 温風による廃液濃縮技術では、蒸発量が多くないため、廃液量減少の効果は充分ではなく、また、製版処理廃液を十分に濃縮するのに長時間を必要とする。さらに、蒸発した水分の処理には対応していない。

凝集剤を用いる技術では、廃液の処理にコストがかかり、さらに、製版処理廃液に高分子化合物を含有する場合には、蒸発釜内に残った固形物が飴状となって蒸発釜の壁面に付着し、汚れやすく、また廃液処理装置の配管が詰まり易いなど、メンテナンスが煩雑であった。

通常のアルカリ現像処理を必要とするネガ型或いはポジ型の感光性画像記録層を有する平版印刷版原版の製版処理については、上述のように種々の検討がなされているが、無処理タイプの平版印刷版原版の製版処理における廃液の問題については、未だ十分な検討がなされていない。

[0005] 上記問題点を考慮してなされた本発明は、自動現像機による現像処理工程において、現像速度を低下させることなく、現像処理浴中における現像カスの発生が抑制され、耐汚れ性及び着肉性に優れた平版印刷版が得られ、且つ、現像廃液濃縮工程において廃液の濃縮時の発泡が抑制され、効率よく濃縮されるとともに、固形物の析出が抑制され、濃縮釜などの洗浄が容易に行いうる、現像処理廃液濃縮方法を提供しうる。

また、本発明は、現像処理廃液を濃縮する際に得られた再生水を、現像液、水洗水、不感脂化処理液等に再利用することにより、自動現像機の現像浴や不感化処理浴中での堆積物の蓄積による汚れが少なく、長時間連続的に製

版処理した場合においても析出物の発生が抑制される、現像処理廃液のリサイクル方法を提供しうる。

### 課題を解決するための手段

[0006] 鋭意検討した結果、現像を行う際に、特定の界面活性剤を含む現像液を用いることで上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の構成は以下に示すとおりである。

[1] 支持体上に (a) 赤外線吸収染料、(b) 重合開始剤、及び (c) 重合性化合物、を含有するラジカル重合性の画像記録層と、保護層と、をこの順に有する感光性平版印刷版原版を露光後、現像する自動現像機の現像処理浴中で、該露光後の感光性平版印刷版原版を、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一つを1質量%~10質量%含有し、沸点が100℃~300℃の範囲にある有機溶剤の含有量が2質量%以下であり、pHが6.0~9.5である現像液により現像処理することにより生じた現像処理廃液を得る工程、及び、前記現像処理廃液を、蒸発濃縮装置で、濃縮前の現像処理廃液の量に対する濃縮後の現像処理廃液の量の比が容量基準で1/2~1/10となるように、蒸発濃縮する工程、を含む感光性平版印刷版の現像処理廃液濃縮方法。

[0007] [2] 前記蒸発濃縮工程において生じた水蒸気を冷却により凝縮して再生水を生成する工程を含む、[1]に記載の方法。

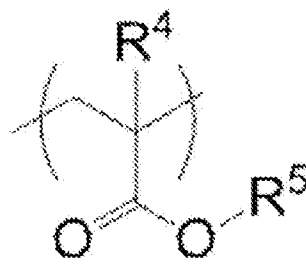
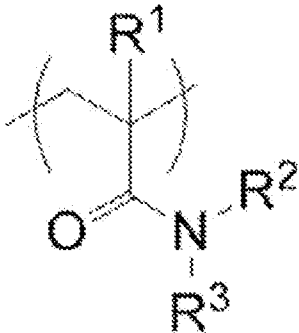
[3] 界面活性剤が、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基からなる群より選択される少なくとも一つを含むポリオキシアルキレン鎖を含む化合物である、[1]又は[2]に記載の方法。

[4] ポリオキシアルキレン鎖に繰返し単位として含まれるオキシエチレン基及びオキシプロピレン基の数が合計で5~30である、[3]に記載の方法。

[5] 保護層が、少なくとも下記一般式(1)で表される繰返し単位と下記一般式(2)で表される繰返し単位とを含む親水性ポリマーを含有する保

護層である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の方法。

[0008] [化1]

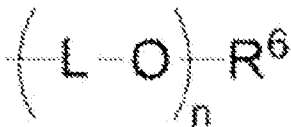


一般式 (1)

一般式 (2)

[0009] 一般式 (1) 及び一般式 (2) 中、 $R^1$  及び  $R^4$  は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $R^2$  及び  $R^3$  は、各々独立に、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。 $R^5$  は、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 2～8 の無置換アルキル基、置換基として芳香環若しくは複素環を有してもよい置換アルキル基、又は下記一般式 (3) で表される置換基を表す。

[0010] [化2]



一般式 (3)

[0011] 一般式 (3) において、L は炭素原子数 2～6 のアルキレン基を表し、 $R^6$  は直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 4～8 の無置換アルキル基又は芳香族置換アルキル基を表す。n はポリエーテルの平均付加モル数を表し、2～4 の範囲である。

[6] 親水性ポリマーが、さらに、下記一般式 (4) で表される繰返し単位を含む、[5] に記載の方法。

[0012]

[化3]

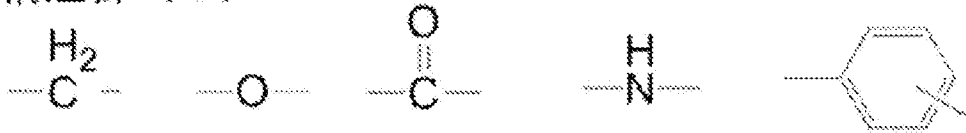


## 一般式 (4)

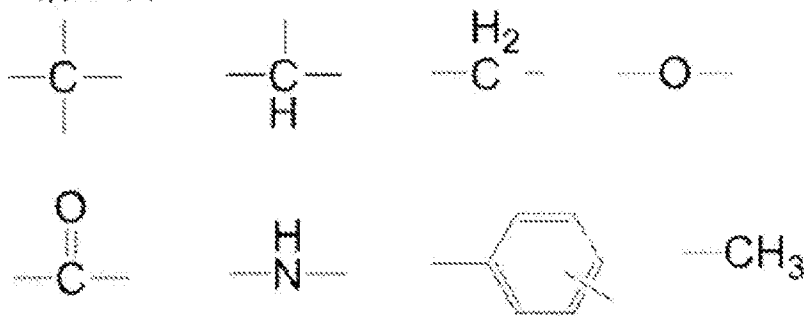
[0013] 一般式 (4) 中、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。Xは単結合又は下記構造群 (5) に示す構造から選ばれる二価の連結基であるか、又は、下記構造群 (6) に示す構造から選ばれる複数を組み合わせてなる二価の連結基を表す。Yは、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、ヒドロキシル基、カルボキシペタイン基、スルホペタイン基、アンモニウム基、又は、下記一般式 (7) で表されるポリエーテル基を表す。

[0014] [化4]

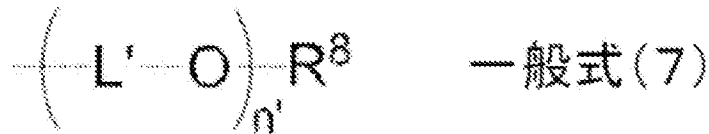
構造群 (5)



構造群 (6)



[0015] [化5]



[0016] 一般式(7)において、L'は炭素原子数2～3のアルキレン基、R<sup>8</sup>は水素原子又はメチル基を表す。n'はポリエーテルの平均付加モル数を表し、2～4の範囲である。

[0017] [7] 支持体上に(a)赤外線吸収染料、(b)重合開始剤、及び(c)重合性化合物を含有するラジカル重合性の画像記録層と、保護層と、をこの順に有する感光性平版印刷版原版を露光後、現像する自動現像機の現像処理浴中で、該露光後の感光性平版印刷版原版を、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一つを1質量%～10質量%含有し、沸点が100℃～300℃の範囲である有機溶剤の含有量が2質量%以下であり、pHが7.0～9.5である現像液により現像処理する工程、前記現像処理工程において生じた現像処理廃液を、蒸発濃縮装置で、濃縮前の現像処理廃液の量に対する濃縮後の現像処理廃液の量の比が容量基準で1/2～1/10となるように、蒸発濃縮する工程、前記蒸発濃縮工程において生じた水蒸気を冷却により凝縮して再生水を生成させる工程、及び、前記再生水を、前記自動現像機に供給する工程、を含む感光性平版印刷版の現像処理廃液のリサイクル方法。

[8] 感光性平版印刷版原版を、現像処理工程後、水洗工程、及び不感脂化液による非画像部の不感脂化処理工程を経て製版することを含む、[7]に記載の方法。

### 発明の効果

[0018] 本発明によれば、自動現像機による現像処理工程において、現像速度を低下させることなく、現像処理浴中における現像カスの発生が抑制され、耐汚

れ性及び着肉性に優れた平版印刷版が得られ、且つ、現像廃液濃縮工程において廃液の濃縮時の発泡が抑制され、廃液が効率よく濃縮されるとともに、固形物の析出が抑制され、濃縮釜などの洗浄が容易に行いうる、現像処理廃液濃縮方法が提供される。

また、本発明によれば、現像処理廃液を濃縮する際に得られた再生水を、現像液、水洗水、不感脂化处理液等に再利用することにより、自動現像機の現像浴や不感化处理浴中での堆積物の蓄積による汚れが少なく、長時間連続的に製版処理した場合においても析出物の発生が抑制される、現像処理廃液のリサイクル方法が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の現像処理廃液のリサイクル方法に係る装置のフローを示す概念図である。

[図2]本発明に係る感光性平版印刷版原版の自動現像装置の構成の一例を示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0020] 本明細書において、組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、当該量は、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

本明細書における数値範囲の表示は、当該数値範囲の下限値として表示される数値を最小値として含み、当該数値範囲の上限値として表示される数値を最大値として含む範囲を示す。本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換及び／又は無置換を特定していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをもその基（原子団）の範囲に包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書中、アクリル酸、メタクリル酸のいずれか或いは双方を示すため「（メタ）アクリル酸」と表記することがあり、アクリレート、メタクリレ

ートのいずれか或いは双方を示すため「(メタ)アクリレート」と表記することがある。

成分の含有量は特に断りのない限り質量換算で示し、特に断りのない限り、質量%は、組成物の総量に対する割合を表し、「固形分」とは、組成物中の溶媒を除く成分を表す。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書中における重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)で測定した値である。GPCは、HLC-8020GPC(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ200(東ソー(株)製、4.6mmID×15cm)を、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)を用い、カラムオーブンの設定温度を40℃として測定した。分子量の算出には標準ポリスチレンを用いた。

[0021] [感光性平版印刷版の現像処理廃液濃縮方法]

本発明の一実施形態である感光性平版印刷版の現像処理廃液濃縮方法(以下、廃液濃縮方法と称することがある)は、支持体上に(a)赤外線吸収染料、(b)重合開始剤、及び(c)重合性化合物を含有するラジカル重合性の画像記録層と、保護層と、をこの順に有する感光性平版印刷版原版を露光後、現像する自動現像機の現像処理浴中で、該露光後の感光性平版印刷版原版を、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一つの界面活性剤を1質量%~10質量%含有し、沸点が100℃~300℃の範囲にある有機溶剤の含有量が2質量%以下であり、pHが6.0~9.5である現像液により現像処理する工程において生じた現像処理廃液を得る工程、及び、蒸発濃縮装置で、濃縮度(濃縮後の現像処理廃液の量/濃縮前の現像処理廃液の量)が容量基準で1/2~1/10となるように、蒸発濃縮する工

程、を含む。

前記画像記録層には、例えば、(d) バインダーポリマーなど、他の公知の成分を含んでいてもよい。

ある実施態様においては、廃液濃縮方法はさらに、前記蒸発濃縮工程において生じた水蒸気を冷却により凝縮して再生水を生成させる工程を含んでもよい。

[0022] 本発明に係る感光性平版印刷版原版は、既述の、画像記録層の未露光部を現像処理する工程に引き続き、水洗工程、及び不感脂化液による非画像部の不感脂化処理工程を経て製版され、平版印刷版原版となる。

[0023] 本発明に係る感光性平版印刷版原版は、支持体上の画像記録層が露光され、露光領域において(b)重合開始剤から発生した活性種の機能により(c)重合性化合物が硬化して所謂潜像を形成し、その後、現像により未露光領域(非硬化領域)が除去され、硬化領域がインク受容性の画像部となり、現像除去された未露光領域が非画像部となり平版印刷版が作製される。

以下、本発明の廃液濃縮方法について、工程順に説明する。使用される感光性平版印刷版原版及び現像工程に先立つ露光工程については後述する。

[製版処理工程]

本発明に係る感光性平版印刷版原版の製版処理は、少なくとも、露光工程に引き続き行われる現像処理工程(i)、水洗工程(ii)、及び不感脂化処理工程(iii)をこの順に有する。本発明の廃液濃縮方法は、製版処理における現像処理工程(i)において発生する現像廃液を濃縮する方法に係わる。ある実施態様において、本発明の廃液濃縮方法における現像処理廃液を得る工程には、現像処理工程(i)が含まれてもよい。

[0024] [現像処理工程(i)]

感光性平版印刷版原版は、後述する露光工程において像様に露光され、露光部が硬化された後、現像処理工程(i)に付される。

(現像液)

まず、本発明の廃液濃縮方法において好適に使用される現像液について説

明する。

本発明の現像処理廃液において、感光性平版印刷版の現像に用いる使用される現像液について説明する。

なお、本明細書中において、特にことわりのない限り、現像液とは、現像開始液（狭義の現像液）と現像補充液とを包含する意味で用いられる。

本発明に適用される現像液（現像開始液及び現像補充液）は、ラジカル重合性の画像記録層を有する感光性平版印刷版原版を現像するための現像液であり、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一つの界面活性剤を現像液全量に対して1質量%～10質量%含有し、沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤の含有量が2質量%以下であり、且つ、pHが6.0～9.5である現像液である。ここで、「沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤の含有量が2質量%以下である」とは、沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤を含有しない状態（沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤の含有量が不可避不純物を除いて0質量%である状態）を包含する意味で使用される。

ある実施形態において、現像液は、沸点が100℃より低い又は300℃より高い有機溶剤を実質的に含有しないことが好ましい。ここで「沸点が100℃より低い又は300℃より高い有機溶剤を実質的に含有しない」とは、沸点が100℃より低い又は300℃より高い有機溶剤の含有量が0.2質量%未満であることである。本発明に係る現像液は、沸点が100℃より低い又は300℃より高い有機溶剤を含有しないことが好ましい。

[0025] （ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤から選ばれる界面活性剤）

本発明における現像液に含まれる界面活性剤は、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選択される少なくとも一つの界面活性剤（以下、適宜、特定界面活性剤と称する）である。ある実施態様において、特定界面活性剤は、オキ

シエチレン基及びオキシプロピレン基からなる群より選択される少なくとも一つを含む化合物であってよい。ある実施態様において、オキシエチレン基及び／又はオキシプロピレン基は、ポリオキシアルキレン鎖を構成する繰り返し単位として特定界面活性剤に含まれてよく、その繰り返し単位数は5～30であってよい。ある実施態様において、特定界面活性剤は、ポリオキシエチレン鎖及び／又はポリオキシプロピレン鎖からなる群より選択される少なくとも一つを含む化合物であってよい。

本発明に使用される現像液において最適なナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤としては、例えば、ナフタレン骨格を有するスルホン酸塩及びナフタレン骨格を有する硫酸塩が好ましく挙げられ、より好ましくは、置換基を有していてもよいナフタレンスルホン酸塩、及び下記一般式(A)で表される化合物が挙げられる。

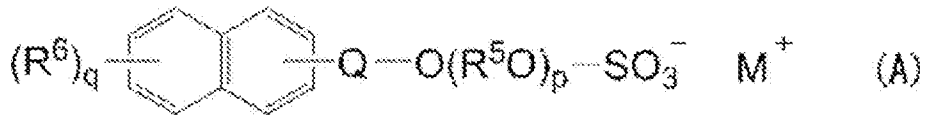
置換基を有していてもよいナフタレンスルホン酸塩において、置換基としては炭素原子数1～20のアルキル基が好ましく、これらのアルキル基が1～4個ナフタレン環に置換されていることが好ましく、これらのアルキル基が1～2個ナフタレン環に置換されていることがより好ましい。スルホン酸塩はナフタレン環に1～3個置換しているものが好ましく、ナフタレン環に1～2個置換しているものがより好ましい。スルホン酸塩は好ましくはナトリウム塩、カリウム塩、又はアンモニウム塩である。

具体的にはジターシャリーブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、モノターシャリーブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジターシャリーブチルナフタレンジスルホン酸ナトリウム、モノターシャリーブチルナフタレンジスルホン酸ナトリウムあるいはこれらの混合物を挙げることができる。

ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤としては、下記一般式(A)で表されるアニオン界面活性剤が好ましい。

[0026]

[化6]



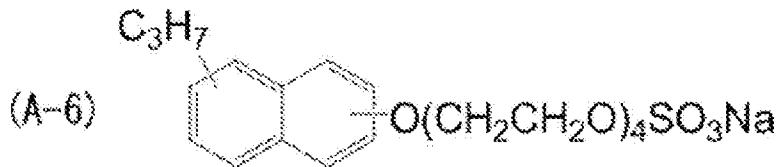
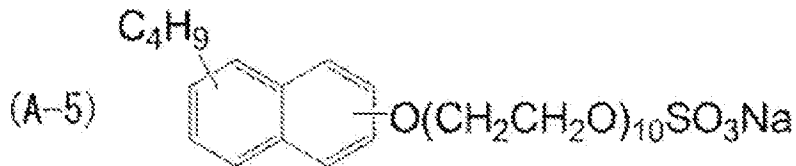
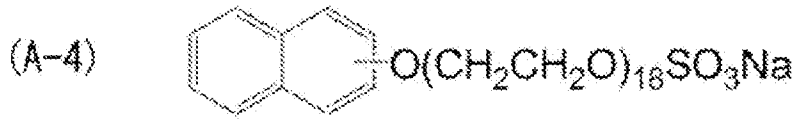
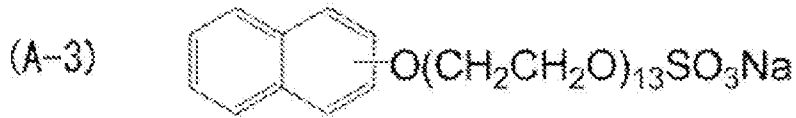
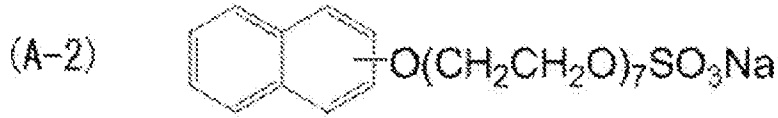
[0027] (一般式 (A) 中、 $R^5$ は、直鎖又は分岐鎖の炭素原子数 1~5 のアルキレン基を表し； $R^6$ は直鎖又は分岐鎖の炭素数 1~20 のアルキル基を表し； $q$ は 0、1 又は 2 を表し； $Q$ は単結合又は炭素原子数 1~10 のアルキレン基を表し； $p$ は 1~100 の整数を表す。 $p$ が 2 以上の場合には、 $R^5$ は互いに同じでも異なってもよい。 $q$ が 2 以上の場合には、 $R^6$ は互いに同じでも異なってもよい。 $M^+$ は、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、又は $NH_4^+$ を表す。)

[0028] 本発明の好ましい実施態様において、上記一般式 (A) 中、 $R^5$ の好ましい例としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、及び $-CH_2CH(CH_3)-$ が挙げられ、より好ましい例としては $-CH_2CH_2-$ が挙げられる。 $R^6$ の好ましい例としては、 $CH_3$ 、 $C_2H_5$ 、 $C_3H_7$ 、及び $C_4H_9$ が挙げられる。 $q$ は 0 又は 1 であることが好ましい。 $Q$ は単結合であることが好ましい。 $p$ は 1~20 の整数であることが好ましい。

[0029] 一般式 (A) で表される化合物の具体例としては以下の化合物が挙げられる。

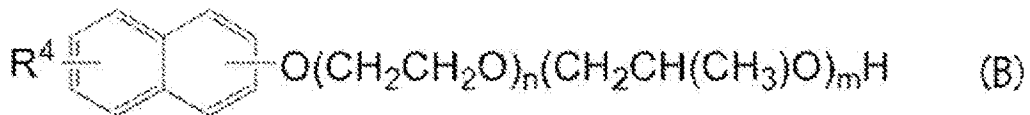
[0030]

[化7]



[0031] ナフタレン骨格を有するノニオン性の界面活性剤は、下記一般式 (B) で表される界面活性剤であることが好ましい。

[0032] [化8]



[0033] (一般式 (B) 中、 $R^4$  は、水素原子、又は炭素数 1 ~ 100 のアルキル基を表す。n、m はそれぞれ独立に 0 ~ 100 の整数を表し、n、m が同時に 0 であることはない。)

[0034] 一般式 (B) で表される化合物の好ましい例としては、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メチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルナフチルエーテル、及びポリオキシエチレンノニルナフチルエーテルが挙げられる。

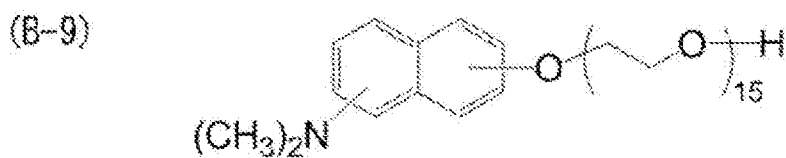
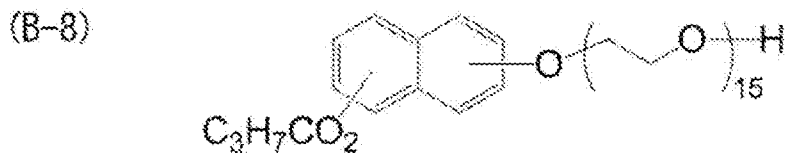
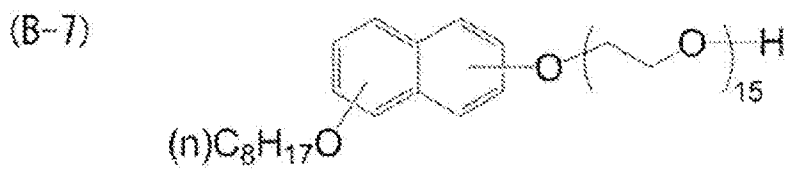
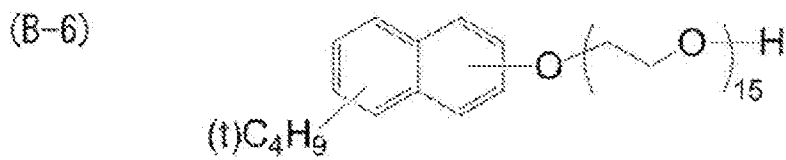
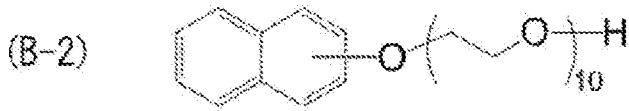
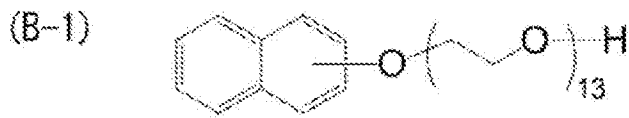
[0035] 一般式 (B) で表される化合物において、繰り返し単位であるオキシエチレン基の数 (n) は、好ましくは 3~50、より好ましくは 5~30 であり、繰り返し単位であるオキシプロピレン基の数 (m) は、好ましくは 0~10、より好ましくは 0~5 である。オキシエチレン基とオキシプロピレン基とが複数連結して鎖状のポリオキシアルキレン鎖を形成する場合、オキシエチレン基とオキシプロピレン基は、ランダム共重合体を形成していてもブロック共重合体を形成していてもよく、オキシエチレン基の数が 3~50 の場合に、オキシプロピレン基の数は 1~10 であることが好ましい。ある実施態様においては、ポリオキシアルキレン鎖の含む繰り返し単位であるオキシエチレン基及びオキシプロピレン基の数の総和が 5~30 であることが好ましい。ある実施態様においては、ポリオキシアルキレン鎖にオキシエチレン基が含まれず、オキシプロピレン基のみが含まれる場合 (すなわち、n が 0 である場合) は、m は 1~10 が好ましい。

一般式 (B) で表されるノニオン系活性剤は、1 つのみ又は 2 種類以上を組み合わせ使用されうる。

以下に一般式 (B) で表される化合物の具体例を示す。

[0036]

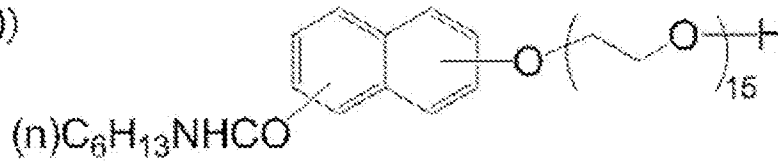
[化9]



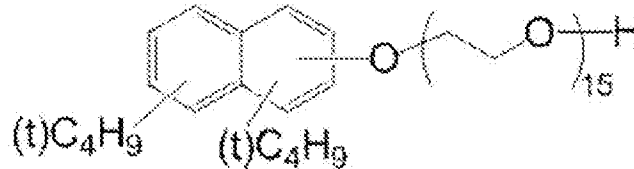
[0037]

[化10]

(B-10)



(B-11)



[0038] 本発明に使用される現像液に用いられる前記特定界面活性剤は一つのみを使用してもよく、2つ以上を組み合わせ使用してもよい。

特定界面活性剤の現像液中における含有量は1質量%～10質量%の範囲内であり、2質量%～10質量%の範囲内で含むことが好ましい。含有量が1質量%以上であれば、現像性及び非露光部の画像記録層成分の溶解性が良好であり、10質量%以下とすることで得られる平版印刷版の耐刷性が良好となる。

既述のように、本発明において現像液とは現像補充液をも包含する意味で使用され、そのような観点から、本発明において使用される現像補充液における特定界面活性剤の含有量も1質量%～10質量%の範囲内であることが好ましい。

[0039] (有機溶剤)

本発明において使用される現像液（現像開始液及び現像補充液）は、沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤の含有量は2質量%以下であり、既述のように当該有機溶剤を含有しなくてもよい。即ち、本発明に係る現像液に含有することを許容される有機溶剤は、沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤でありその許容される含有量の上限は2質量%である。

沸点が100℃より低いと有機溶剤は揮発しやすく、安定性が低下する傾向にあり、沸点が300℃を超える有機溶剤は現像液に含まれると廃液の濃縮がより困難になる。そのため上記有機溶剤以外の有機溶剤は、不可避不純

物であるものを除いて、本発明に係る現像液には含有しないことが好ましい。

[0040] 現像液が含んでもよい有機溶剤は、沸点が100℃～300℃の範囲であれば、どのような有機溶剤であってもよいが、好ましい例としては、2-フェニルエタノール（沸点：219℃）、3-フェニル-1-プロパノール（沸点：238℃）、2-フェノキシエタノール（沸点：244～255℃）、ベンジルアルコール（沸点：205℃）、シクロヘキサノール（沸点：161℃）、モノエタノールアミン（沸点：170℃）、ジエタノールアミン（沸点：268℃）、シクロヘキサノン（沸点：155℃）、エチルラクトート（沸点：155℃）、プロピレングリコール（沸点：187℃）、エチレングリコール（沸点：198℃）、 $\gamma$ -ブチロラクトン（沸点：205℃）、N-メチルピロリドン（沸点：202℃）、N-エチルピロリドン（沸点：218℃）、グリセリン（沸点：290℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点：120℃）、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：124℃）、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点：145℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：162℃）、及びグリセリン（沸点：299℃）が挙げられ、特にベンジルアルコール、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、及びN-エチルピロリドンが好ましい。

なお、後述するアルカリ剤のアミン類も、沸点が100℃～300℃の範囲内であれば、本発明における有機溶剤の範囲内である。

[0041] （有機酸又はその塩）

本発明の現像液は、pHが6.0～9.5であるが、pH調整剤を用いて、現像液のpHを調整してもよい。pH調整剤としては、クエン酸、りんご酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、p-エチル安息香酸、p-n-プロピル安息香酸、p-イソプロピル安息香酸、p-n-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、p-2-ヒドロキシエチル安息香酸、デカン酸、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等の有機力

ルボン酸又はそれらの金属塩、アンモニウム塩などを含有することが好ましい。中でもクエン酸は緩衝剤としての機能があり、例えばクエン酸三ナトリウム、クエン酸三カリウムとして添加される。一般的には、現像液中に0.05～5質量%、より好ましくは0.3～3質量%の範囲で含有させる。

[0042] 現像液は2価金属に対するキレート剤を含有してもよい。2価金属の例としては、マグネシウム及びカルシウムが挙げられる。前記キレート剤としては、 $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}(\text{NaO}_3\text{P})\text{PO}_3\text{Na}_2$ 、及びカルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩；エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、並びに1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩などのアミノポリカルボン酸類；2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、2-ホスホノブタン-2,3,4-トリカルボン酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、1-ホスホノエタン-1,2,2-トリカルボン酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩、並びにアミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、及びそのナトリウム塩などの有機ホスホン酸類が挙げられる。

このようなキレート剤の現像液中の含有量は、現像液に使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中における前記キレート剤の含有率は0.01質量%～5質量%の範囲内であることが好ましく、は0.01質量%～0.5質量%の範囲内であることがより好ましい。

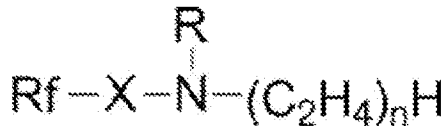
[0043] アニオン界面活性剤を現像液に含有させると、特に発泡しやすくなる場合があるため、現像液はさらに消泡剤を含んでもよい。現像液が消泡剤を含む場合には、現像液に対して0.00001質量%以上の割合で含むことが好ましく、0.0001質量%～0.5質量%程度の割合で含むことがより好ましい。

本発明の現像液には、消泡剤として、フッ素系消泡剤、シリコーン系消泡剤、アセチレンアルコール、及び／又はアセチレングリコールを含有させてもよい。

[0044] フッ素系消泡剤の例としては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

これらのうち、HLB1～9のフッ素系消泡剤、特にHLB1～4のフッ素系消泡剤が好ましい。上記のフッ素系消泡剤はそのまま、あるいは水その他の溶媒等と混合した乳濁液の形で現像液に添加される。

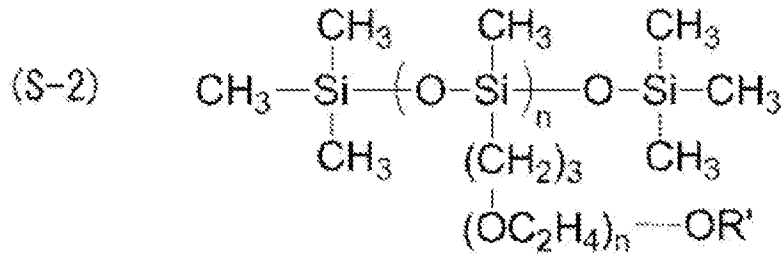
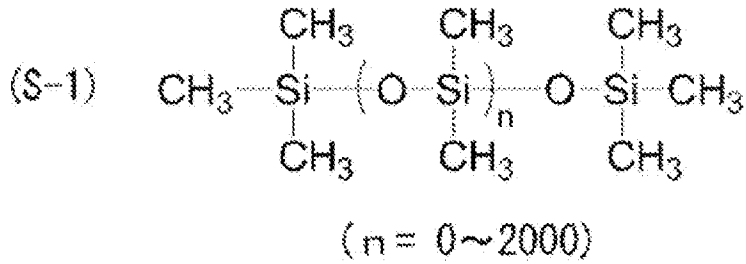
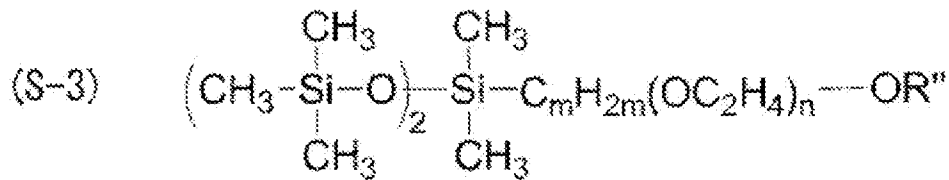
[0045] [化11]



[0046] (前記式中、Rは水素原子又はアルキル基を表し、Rfはアルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置き換えた、炭素数5～10程度のフルオロアルキル基を表す。XはCO又はSO<sub>2</sub>を表し、nは1～10の整数を表す。)

[0047] シリコーン系消泡剤としては、例えば、ジアルキルポリジオキサン、好ましくは下記式(s-1)で表されるジメチルポリジオキサンそのもの、あるいは下記式(s-1)で表されるジメチルポリジオキサンをO/W型乳濁液としたもの、下記式(S-2)又は(S-3)で表されるアルコキシポリ(エチレンオキシ)シロキサン、ジメチルポリジオキサンにカルボン酸基あるいはスルホン酸基を一部導入して変性したもの、あるいはこれらシリコーン化合物を一般に知られるアニオン界面活性剤と共に水と混合して乳濁液としたもの等が挙げられる。

[0048] [化12]

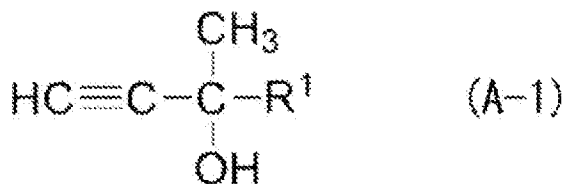
(n : 6 ~ 10, R' : 低級アルキルC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>)(m : 2 ~ 4, n : 4 ~ 12, R'' : 低級アルキルC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>)

[0049] 消泡剤として使用しうるアセチレンアルコールとは、分子内にアセチレン結合（三重結合）をもつ不飽和アルコールである。また、アセチレングリコールとは、アルキンジオールとも呼ばれ、分子内にアセチレン結合（三重結合）をもつ不飽和グリコールである。

より具体的には、以下の一般式（A-1）、又は一般式（A-2）で示されるものが挙げられる。

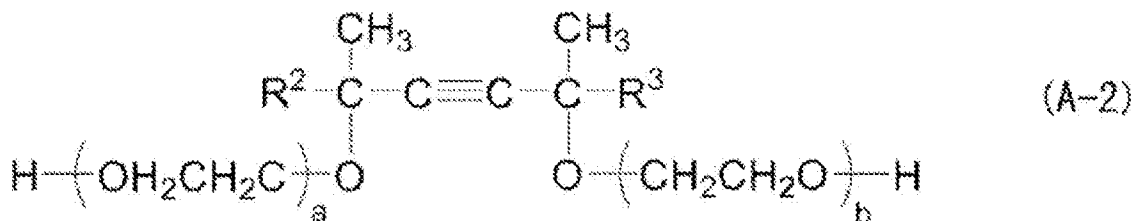
[0050]

[化13]



[0051] (一般式 (A-1) 中、R<sup>1</sup>は炭素原子数 1～5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。)

[0052] [化14]



[0053] (一般式 (A-2) 中、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表し、a 及びbはそれぞれ独立に 0 以上の整数を表し、ただし a + b は 0～30 の範囲内である。)

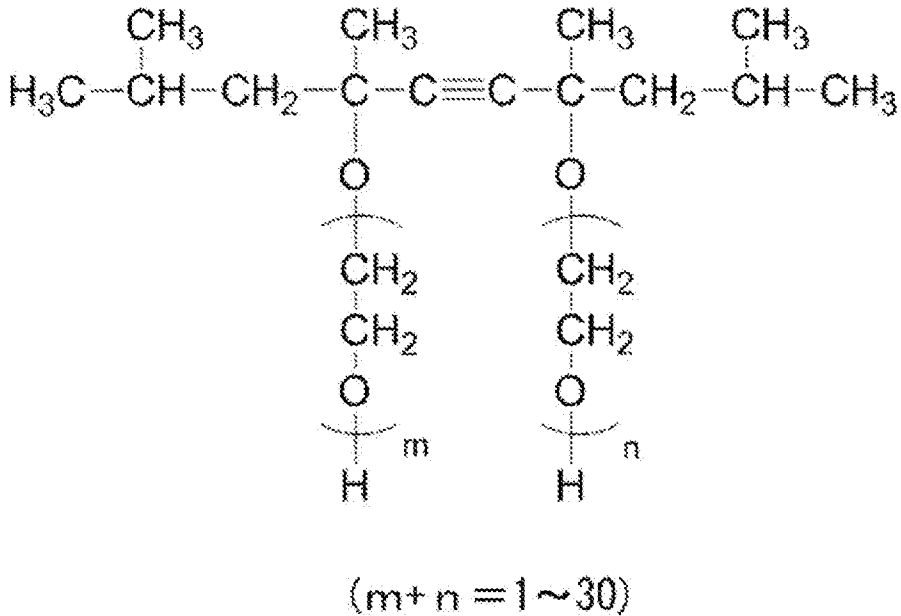
一般式 (A-2) 中、炭素原子数 1～5 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、及びイソペンチル基が挙げられる。

[0054] アセチレンアルコール及びアセチレングリコールの更なる具体例として以下のものが挙げられる。

- (1) プロパルギルアルコール
- (2) プロパルギルカルビノール
- (3) 3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール
- (4) 3-メチル-1-ブチン-3-オール
- (5) 3-メチル-1-ペンチン-3-オール
- (6) 1, 4-ブチンジオール
- (7) 2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール
- (8) 3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール

- (9) 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール
- (10) 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの酸化エチレン付加物 (下記構造)

[0055] [化15]



[0056] (11) 2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール

[0057] これらのアセチレンアルコール、アセチレングリコールは市場で入手することができ、市販品としては、例えば、Air Products and Chemicals Inc. の商品名サフィノールが知られている。市販品の具体例としては、上記 (3) としてサフィノール61 (商品名)、上記 (4) としてオルフィンB (商品名)、上記 (5) としてオルフィンP (商品名)、上記 (7) としてオルフィンY (商品名)、上記 (8) としてサフィノール82 (商品名)、上記 (9) としてサフィノール104 (商品名)、オルフィンAK-02 (商品名)、上記 (10) としてサフィノール400シリーズ (商品名)、上記 (11) としてサフィノールDF-110 (商品名) などがある。

[0058] 本発明に使用される現像液は、現像調整剤として有機酸のアルカリ金属塩

類及び／又は無機酸のアルカリ金属塩類を含んでもよい。例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸アンモニウムなどから選択される1つまたは2つ以上の組み合わせを含んでもよい。

[0059] また、現像液は、アルカリ剤として、たとえば第3リン酸ナトリウム、第3カリウム、第3アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、及び水酸化リチウムなどの無機アルカリ剤並びに、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、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、*n*-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、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アルカリ剤、から選択される1つもしくは2つ以上の組み合わせを含んでもよい。

[0060] 本発明に係る現像液は、上記の成分の他に、必要に応じて例えば以下から選択される成分をさらに含んでもよい：キレート剤、還元剤、染料、顔料、硬水軟化剤、及び防腐剤。

なお、本発明の方法が適用される感光性平版印刷版原版は、現像処理後に、水洗処理、及び不感脂化処理を行うため、現像液には版面保護を目的とした水溶性高分子化合物などは含有する必要はなく、現像廃液濃縮の効率向上の観点からも、水溶性高分子化合物を含有しないことが好ましい。

[0061] 本発明に使用される現像液のpHは6.0～9.5の範囲内にある。pHは8.0～9.0の範囲内にあることが好ましい。

[0062] また、本発明に係る現像液は、導電率を調整するために、導電率調整剤として、有機酸のアルカリ金属塩類及び／又は無機酸のアルカリ金属塩類を含んでもよい。

[0063] [水]

前述の現像液の残余の成分は水である。本発明に係る現像液は現像原液の形で調製されてもよい。つまり、本発明に係る現像液を、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液として調製しておき、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であることが適当である。

[0064] 上記の現像液は、露光された感光性平版印刷版原版の現像開始液及び現像補充液として用いることができ、既述のように自動処理機の現像浴に適用することが好ましい。

自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を補充して現像処理能力を回復させてもよい。後述する本発明のリサイクル方法においてもこの補充方式が好ましく適用される。

[0065] 現像処理は、現像液の供給手段（供給部材）及び擦り部材を備えた自動処理機により好適に実施することができる。

なお、現像処理に先立ち、予め水洗処理を施し、保護層を除去しておく前処理工程を行ってもよい。

[0066] また、現像処理後には、後述するように水洗工程（i i）が実施されるが、スクイズローラーを用いて余剰の現像液を除去してから水洗工程に付してもよい。

[0067] 自動現像処理機の一例について、図2を参照しながら簡単に説明する。

図2に示す自動現像装置1は、現像処理部10を有し、平版印刷版原版の搬送路12の搬送方向（矢印A）に沿って連続して形成された現像部14、水洗部16、不感脂化处理部18及び乾燥部20を有している。

[0068] 現像部14は、外板パネル111により仕切られており、外板パネル111にはスリット状挿入口112が設けられている。

現像部14の内部には、現像液で満たされている現像槽24と、平版印刷版原版を現像槽24内部へ案内する挿入ローラー対241が設けられている。現像槽24の上部は遮蔽蓋242で覆われている。

[0069] 現像槽 24 の内部には、搬送方向上流側から順に、ガイドローラー 143 及びガイド部材、ブラシローラ 141、液中搬送ローラー 144、ブラシローラ 142、及び現像部出口ローラーが並設されている。現像槽 24 内部に搬送された平版印刷版原版は、現像液中に浸漬され、回転するブラシローラ 141、142 の間を通過することにより非画像部が除去される。

現像槽 24 から搬出された平版印刷版は水洗部 16 において、水洗スプレー 66 により水洗水が供給され、版面等に残存する現像液が水洗除去され、その後、不感脂化处理部 18 にて、ガム液（不感脂化处理液）供給スプレー 72 により、版面に不感脂化处理液が供給される。

現像処理部 10 と乾燥部 20 との間に配置された仕切り板 201 にはスリット状挿通口 202 が設けられている。また、現像処理部 10 と乾燥部 20 との間の通路にはシャッター（不図示）が設けられ、平版印刷版原版が通路を通過していないとき、通路はシャッターにより閉じられている。

乾燥部 20 は、支持ローラー 203、ダクト 204、搬送ローラー対 205、ダクト 206、搬送ローラー対 208 がこの順に設けられている。ダクト 204、205 の先端にはスリット孔が設けられている。また、乾燥部 20 には図示しない温風供給手段（温風供給部材）、発熱手段（発熱部材）等の乾燥手段（乾燥部材）が設けられている。乾燥部 20 には排出口 209 が設けられ、乾燥手段により乾燥された平版印刷版は排出口 209 から排出される。

[0070] 感光性平版印刷版原版は、現像処理工程（i）に供された後に、前記自動現像機の水洗部 16 において水洗処理される〔水洗工程（ii）〕。

〔水洗工程（ii）〕

水洗工程は、現像液により、保護層、及び未露光部に対応する画像記録層が除去された版を、水により洗浄する工程である。水は、水道から直接供給される水でもよく、タンク中に保存された水でもよい。後述するように、本発明の現像処理廃液のリサイクル方法により得られた再生水をタンクに保存し、水洗工程に使用してもよい。

水洗水は、通常、水洗部 16 に備えられた水洗スプレー 66 より、現像処理工程を経た平版印刷版原版へスプレーされる。

[0071] 現像処理工程と水洗処理工程とを経た平版印刷版原版を、不感脂化処理部 18 にて、不感脂化処理液を適用すること〔不感脂化工程 (iii)〕により製版し、平版印刷版が得られる。

〔不感脂化処理工程 (iii)〕

現像処理及び水洗処理により未露光部（非画像）における画像記録層が除去された感光性平版印刷版は、特開昭 54-8002 号公報、同 55-115045 号公報、同 59-58431 号公報等に記載されているように、アラビアガムや澱粉誘導体等の水溶性高分子化合物を含む不感脂化液で後処理される。

即ち、不感脂化処理工程 (iii) では、不感脂化処理液供給スプレー 72 により、版面に不感脂化処理液が供給され、非画像部領域の表面が不感脂化処理される。非画像部表面が不感脂化処理されることにより平版印刷版における非画像部表面の親水性が適切に維持され、非画像部における汚れの発生が抑制されることで平版印刷版の耐刷性がより向上する。さらに、画像部表面に不感脂化処理液が適用されることにより、画像部の耐傷性がより向上する。

本発明において不感脂化処理液の調製に用いられる水溶性高分子化合物としては、大豆多糖類、変性澱粉、アラビアガム、デキストリン、繊維素誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース等）及びその変性体、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド及びアクリルアミド共重合体、ビニルメチルエーテル／無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル／無水マレイン酸共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。水溶性高分子化合物の好ましい酸価は、 $0\text{ meq/g} \sim 3.0\text{ meq/g}$  である。

[0072] 〔蒸発濃縮工程〕

本工程では、前記製版処理工程（i）において生じた製版処理廃液を、蒸発濃縮装置で、容量基準で濃縮度（濃縮後の製版処理廃液の量／濃縮前の製版処理廃液の量）が容量基準で $1/2 \sim 1/10$ となるように、蒸発濃縮する。

以下、本発明に係る蒸発濃縮工程について説明する。

蒸発濃縮装置は、廃液を、減圧を行わずに加熱又は減圧下で加熱し、蒸発する水分と残留する濃縮物（スラリー）とに分離する蒸発釜を少なくとも具備する。好ましい実施態様においては、蒸発濃縮装置は、蒸発釜において、有機溶剤を含有していてもよい水蒸気として分離された水分を導入し、冷却により凝縮して再生水とする冷却釜をさらに具備する。

[0073] 廃液の濃縮は、前記蒸発釜内部を減圧手段（減圧部材）で減圧して廃液を加熱濃縮する方法により行うことが好ましい。この方法によれば廃液の沸点が低下し、大気圧下におけるよりも低い温度で廃液を蒸発濃縮させることのできるためである。減圧手段を用いることで、廃液の濃縮をより安全に行うことができ、また、濃縮がより低温で行われるため、蒸発釜、廃液及び廃液濃縮物が熱による影響を受けにくいという利点がある。

減圧手段の例としては、一般的な水封式や油回転式、ダイヤフラム式等の機械的真空ポンプ、油や水銀を用いた拡散ポンプ、多段ターボ圧縮機、往復圧縮機、ねじ圧縮機等の圧縮機、アスピレータが挙げられるが、この中ではアスピレータがメンテナンス性、コストの点で好ましい。

減圧条件としては、例えば圧力を、 $666.6 \text{ Pa}$ （ $5 \text{ mmHg}$ ）～ $13332.2 \text{ Pa}$ （ $100 \text{ mmHg}$ ）、好ましくは $666.6 \text{ Pa}$ （ $5 \text{ mmHg}$ ）～ $3999.7 \text{ Pa}$ （ $30 \text{ mmHg}$ ）とするように減圧することが挙げられる。

加熱条件は、水流ポンプや真空ポンプで得られやすい圧力である $666.6 \text{ Pa}$ ～ $13332.2 \text{ Pa}$ に対応した温度域が選択される。具体的には $20^\circ\text{C}$ ～ $80^\circ\text{C}$ の範囲であり、より好ましくは $25^\circ\text{C}$ ～ $45^\circ\text{C}$ の範囲である。

高温で蒸留することにより濃縮を行うと、多くの電力を要する。しかし、

上記のように濃縮を減圧下で行うことにより加熱温度を低くし、使用電力を抑制することができる。

[0074] 蒸発釜における加熱手段（加熱部材）としてヒートポンプを使用することも好ましい態様である。ヒートポンプは、好ましくは放熱部と吸熱部とを備える。この場合、ヒートポンプの放熱部で製版処理廃液を加熱する一方、ヒートポンプの吸熱部で前記冷却手段の水蒸気を冷却することができる。すなわち、廃液の加熱濃縮をヒートポンプの発熱で行い、水蒸気の凝縮をヒートポンプの吸熱で行うため、熱効率がよく、電熱器等の加熱手段を用いた場合と比較すると、局所的に高熱となるようなことがない、より安全性が高い、二酸化炭素の排出量が減少するなどの利点を有する。

[0075] 蒸発濃縮装置において、製版処理廃液を蒸発濃縮する際には、製版処理廃液は、蒸発釜中で加熱手段により加熱することで、濃縮度（濃縮後の製版処理廃液の量／濃縮前の製版処理廃液の量）が容量基準で $1/2 \sim 1/10$ となるように蒸発濃縮される。ここで、濃縮度が $1/2$ 以上であることで、処理すべき廃液量がより効果的に減少し、また、濃縮度が $1/10$ 以下であることで、廃液濃縮装置30の蒸発釜内で濃縮された廃液中の固形物の析出がより生じにくくなり、メンテナンス性がより良好になる。濃縮度は $1/3 \sim 1/8$ の範囲であることが好ましい。上記濃縮の範囲であると、濃縮釜の汚れが少なく、連続運転が長期にわたって可能である。また、得られる再生水は再利用が可能であるため、製版処理廃液として廃却する廃液が極めて少ない。

本実施形態に使用される廃液濃縮装置として、ヒートポンプ方式濃縮装置XR-2000、XR-5000（いずれも商品名、富士フィルムグローバルグラフィックシステムズ株式会社）、加熱方式のコスモテック社製フレンドリーシリーズ（商品名）などの市販品を用いてもよい。

[0076] [再生水生成工程]

本工程では、前記蒸発濃縮において生じた水蒸気を、冷却により凝縮して再生水を生成する。

既述のように、蒸発濃縮工程において、廃液の加熱濃縮をヒートポンプで行う場合には、ヒートポンプの吸熱部で冷却された水蒸気が液状となり再生水が得られる。即ち、前記蒸発濃縮工程において、再生水が生成される。

また、廃液の加熱濃縮を電熱器等の公知の加熱手段を用いて行った場合には、水蒸気を前記蒸発濃縮装置より導出し、冷却手段（冷却部材）を用いて水蒸気を凝縮して再生水を生成することができる。冷却手段としては、公知の水冷クーラーなどを適宜使用すればよい。

[0077] 上記のようにして得られる再生水は、BOD、COD値の低い再生水である。本発明で用いられる現像液を使用した場合、再生水のBOD値はおおよそ250mg/L以下、再生水のCOD値は200mg/L以下となるので、余剰の再生水はそのまま一般排水に放出してもよい。但し、再生水が有機溶剤等を含む場合には、放出前に活性汚泥等による処理を施す。

また、後述する本発明のリサイクル方法におけるように、再生水を現像浴に希釈水などとして供給したり、水洗部16における水洗水として供給したりして、再利用することも好ましい。

[0078] [感光性平版印刷版の製版処理廃液のリサイクル方法]

本発明の廃液濃縮方法が適用される現像処理廃液を生じる感光性平版印刷版原版の製版において、支持体上に以下に詳述するネガ型の画像記録層を有する感光性平版印刷版原版を露光後、i) ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一つの界面活性剤を1質量%~10質量%含有し、沸点が100℃~300℃の範囲である有機溶剤の含有量が2質量%以下であり、pHが6.0~9.5である処理液により、現像処理する現像処理工程(i)、水洗工程(ii)及び不感脂化液による非画像部の不感脂化処理工程(iii)が行われるのは既述の通りである。

本発明の一実施形態であるリサイクル方法は、前記現像処理工程において生じた現像処理廃液を、蒸発濃縮装置で、濃縮前の現像処理廃液容量に対する濃縮後の現像処理廃液容量の比（濃縮度、すなわち容量基準における（濃

縮後の現像処理廃液の量) / (濃縮前の現像処理廃液の量) ) が  $1/2 \sim 1/10$  となるように、蒸発濃縮する工程、前記蒸発濃縮工程において生じた水蒸気を冷却により凝縮して再生水を生成させる再生水生成工程、及び、前記再生水を、前記自動現像機に供給する再生水供給工程、を含む。

即ち、本発明のリサイクル方法は、前記製版処理工程、廃液の蒸発濃縮工程、及び再生水生成工程に加え、さらに、再生水供給工程を有するものである。

本発明のリサイクル方法においては、生成された再生水は、補充水タンクなどに供給され、自動現像機内に配置された現像浴内で所定倍率に現像補充液を希釈する希釈水として使用されてもよく、予め、現像補充液に混合され、現像補充液を所定の倍率に希釈するために用いられてもよい。また再生水は、自動現像装置 1 の水洗部 14 に供給され、水洗水として使用されてもよい。また再生水は不感脂化処理部 16 における不感脂化処理液槽に供給されてもよい。

[0079] 本発明の廃液濃縮方法、及び、リサイクル方法に好適に使用可能な装置の具体例としては、例えば、特許第 4774124 号公報に記載の平版印刷版製版処理廃液削減装置等、特開 2011-90282 号公報等に記載の廃液処理装置が挙げられる。

以下、図面を参照して本発明に係る実施形態の一例について説明する。

ある例示的实施形態に係る現像処理廃液のリサイクル方法では、図 1 に示すように、感光性平版印刷版の製版処理に伴って自動現像機 10 から排出される現像液の廃液を中間タンク 20 に貯蔵し、該中間タンク 20 より送られた廃液を、廃液濃縮装置 30 により減圧を行わずに加熱又は減圧下で加熱し、蒸発した水分と残留した濃縮物（スラリー）とに分離する。廃液濃縮装置 30 で水蒸気として分離された水分を、冷却により凝縮して得られた再生水は再生水タンク 50 に導入される。また、廃液濃縮装置 30 で濃縮された廃液は廃液回収タンク 40 に回収される。廃液タンク 40 への濃縮された廃液の移送は、好ましくはポンプで加圧することにより行われる。

[0080] 廃液濃縮装置30は、中間タンク20より送られた廃液を、減圧を行わずに加熱又は減圧下で加熱し、蒸発した水分と残留した濃縮物（スラリー）とに分離する蒸発釜（図示しない）と、蒸発釜で水蒸気（有機溶剤を含有していてもよい）として分離された水分を導入し、冷却により凝縮して再生水とする冷却釜（図示しない）とを少なくとも具備する。

[0081] 本例示的实施形態に係る現像処理廃液のリサイクル方法では、さらに、再生水を一時貯蔵する再生水タンク50、及び再生水の自動現像機10への供給を制御する蒸留再生水再利用装置60が用いられる。蒸留再生水再利用装置60は、好ましくは、再生水を自動現像機10に供給するための補充水タンク80に配管により連結されている。また、好ましくは、補充水タンク80と自動現像機10の現像浴を連結する配管には、配管内の圧力を測定する圧力計と、ポンプが設置されている。また、蒸留再生水再利用装置60は、再生水の成分を分析する分析装置、及び再生水の成分に応じて中和、新水の供給、などを行い、組成物を調製する手段（部材）、を有していてもよい。

前記ポンプの駆動は、前記圧力計で測定された圧力値に応じて制御され、前記ポンプの駆動により回収された再生水は前記補充水タンク80から前記自動現像装置10に供給される。また、自動現像機10には、現像補充液タンク70から現像補充液が供給される。

[0082] このシステムで得られた再生水は、有機溶剤を容量基準で、0.5%以下であれば含んでいてもよい。

このシステムで得られる再生水はBOD、COD値の低い再生水である。本発明で用いられる現像液を使用した場合、前記システムにより得られる再生水のBOD値はおおよそ250mg/L以下、再生水のCOD値はおおよそ200mg/L以下となるので、前記再生水は自動現像機における蒸発補正用の希釈水、現像補充液の希釈水、版を洗浄するリンス水、又は、自動現像機の洗浄水として用いることができる他、余剰の再生水はそのまま一般排水に放出してもよい。

[0083] 本発明においては、現像補充液は、希釈されて自動現像機10の現像浴に

供給される。図1に示されたシステムでは、現像補充液タンク70からの現像補充液の供給量に応じて補充水タンク80から供給する再生水の量を制御して、自動現像機10内に配置された図示されない現像浴内で所定倍率に現像補充液を希釈する態様としてもよい。ただし、本発明はこの態様に限定されず、予め、現像補充液と再生水とを混合して現像補充液を所定の倍率に希釈してから、この希釈された現像補充液を現像浴内に供給してもよい。

また、複数の自動現像機から発生する製版処理廃液が、一つの廃液濃縮装置に集められ、得られた再生水が、複数の自動現像機に希釈水又はリンス水として供給されてもよい。

このように再生水を補充水として利用することで、希釈水などを新たに自動現像機に供給することなく、適切に製版処理される平版印刷版原版の処理量が増加する。

[0084] [感光性平版印刷版原版]

本発明に係る感光性平版印刷版原版は、支持体上に(a)赤外線吸収染料、(b)重合開始剤、及び(c)重合性化合物、を含有するラジカル重合性の画像記録層と、保護層と、をこの順に有する。

画像記録層に含まれる各成分について順次説明する。

[0085] [(a)赤外線吸収染料]

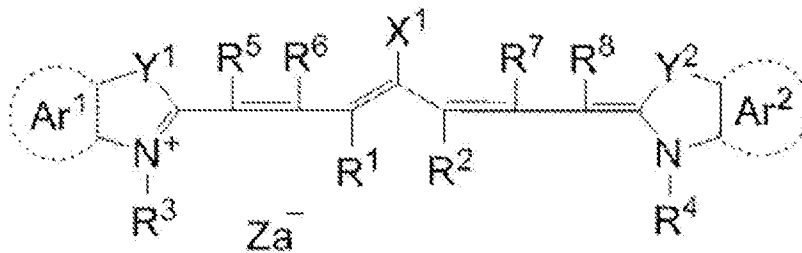
赤外線吸収染料は、吸収した赤外線を熱に変換する機能と赤外線により励起して後述のラジカル重合開始剤に電子移動及び/又はエネルギー移動する機能を有する。本発明において使用される赤外線吸収染料は、波長760～1200nmに吸収極大を有する染料である。

[0086] 染料としては、市販の染料及び例えば、「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクアリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。更に、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい例として下記一般式 (e) で示されるシアニン色素が挙げられる。

[0087] [化16]

一般式 (e)

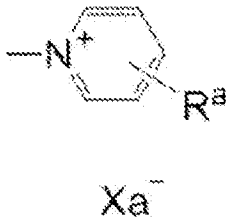


[0088] 一般式 (e) 中、 $X^1$ は、水素原子、ハロゲン原子、 $-N(R^9)(R^{10})$ 、 $-X^2-L^1$ 又は以下に示す基を表す。ここで、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数1~8のアルキル基又は水素原子を表し、また $R^9$ と $R^{10}$ とが互いに結合して環を形成してもよい。

なかでもフェニル基が好ましい ( $-NPh_2$ )。  $X^2$ は酸素原子又は硫黄原子を示し、 $L^1$ は、炭素原子数1~12の炭化水素基、ヘテロアリール基、又はヘテロ原子を含む炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。なお、ここでヘテロ原子とは、N、S、O、ハロゲン原子、又はSeを示す。以下に示す基において、 $Xa^-$ は後述する $Za^-$ と同様に定義され、 $Ra$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、置換又は無置換のアミノ基、及びハロゲン原子からなる群より選択される置換基を表す。

[0089]

[化17]



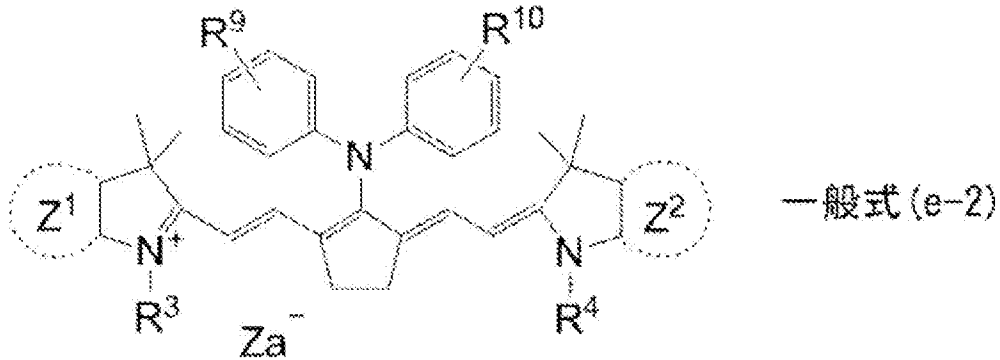
[0090] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。画像記録層塗布液の保存安定性から、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましい。またR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに連結し環を形成してもよく、環を形成する際は5員環又は6員環を形成していることが特に好ましい。

[0091] Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよいアリール基を示す。好ましいアリール基としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、硫黄原子又は炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、置換基を有していてもよい炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なってもよく、水素原子又は炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Za<sup>-</sup>は、対アニオンを示す。ただし、一般式(e)で示されるシアニン色素が、その構造内にアニオン性の置換基を有し、電荷の中和が必要ない場合にはZa<sup>-</sup>は必要ない。好ましいZa<sup>-</sup>は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェ

ートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

[0092] 本発明におけるより好ましい赤外線吸収染料として下記一般式 (e-2) で示されるシアニン色素が挙げられる。

[0093] [化18]



[0094] 式中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい芳香環あるいは複素芳香環を表す。好ましい芳香環としては、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素原子数12個以下の炭化水素基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が最も好ましい。

$R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を表す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。

$R^9$ 及び $R^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。 $Z a^-$ は、電荷の中和が必要な場合に存在する対アニオンを表す。好ましい $Z a^-$ は、画像記録層塗布液の保存安定性から、ハロゲン化物イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、及びアリアルスルホン酸イオンである。

[0095] 好適に用いることのできる一般式 (e) で示されるシアニン色素の具体例

としては、特開2001-133969号公報の段落番号[0017]～[0019]に記載の化合物、特開2002-023360号公報の段落番号[0016]～[0021]、特開2002-040638号公報の段落番号[0012]～[0037]に記載の化合物が挙げられ、好ましくは特開2002-278057号公報の段落番号[0034]～[0041]、特開2008-195018号公報の段落番号[0080]～[0086]に記載の化合物が挙げられ、最も好ましくは特開2007-90850号公報の段落番号[0035]～[0043]に記載の化合物が挙げられる。

また特開平5-5005号公報の段落番号[0008]～[0009]、特開2001-222101号公報の段落番号[0022]～[0025]に記載の化合物も好ましい。

[0096] これらの赤外線吸収染料は、一つのみを用いてもよいし、二つ以上を併用してもよく、赤外線吸収染料以外の赤外線吸収顔料を併用してもよい。顔料としては、特開2008-195018号公報の段落番号[0072]～[0076]に記載の化合物が好ましい。

[0097] 画像記録層中の赤外線吸収染料の含有量は、画像記録層の全固形分の0.1～10.0質量%が好ましく、より好ましくは0.5～5.0質量%である。

[0098] [(b) ラジカル発生剤]

(b) ラジカル発生剤は、(c) 重合性化合物の重合を開始及び／又は促進する化合物である。ラジカル発生剤としては、公知の熱重合開始剤、結合解離エネルギーの小さな結合を有する化合物、光重合開始剤などを使用することができる。

ラジカル発生剤の例としては、(1) 有機ハロゲン化物、(2) カルボニル化合物、(3) アゾ化合物、(4) 有機過酸化物、(5) メタロセン化合物、(6) アジド化合物、(7) ヘキサアリールビイミダゾール化合物、(8) 有機ホウ酸塩化合物、(9) ジスルホン化合物、(10) オキシムエステル化合物、(11) オニウム塩化合物などが挙げられる。

- [0099] (1) 有機ハロゲン化合物としては、特開2008-195018号公報の段落番号[0022]～[0023]に記載の化合物が好ましい。
- (2) カルボニル化合物としては、特開2008-195018号公報の段落番号[0024]に記載の化合物が好ましい。
- (3) アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を使用することができる。
- (4) 有機過酸化物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0025]に記載の化合物が好ましい。
- [0100] (5) メタロセン化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0026]に記載の化合物が好ましい。
- (6) アジド化合物としては、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン等の化合物を挙げることができる。
- [0101] (7) ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0027]に記載の化合物が好ましい。
- [0102] (8) 有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]に記載の化合物が好ましい。
- [0103] (9) ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号、特開2002-328465号公報等に記載の化合物が挙げられる。
- [0104] (10) オキシムエステル化合物としては、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0028]～[0030]に記載の化合物が好ましい。
- [0105] (11) オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号公報等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、

欧州特許第104、143号、米国特許出願公開第2008/0311520号の各明細書、特開平2-150848号、特開2008-195018号の各公報に記載のヨードニウム塩、欧州特許第370、693号、同390、214号、同233、567号、同297、443号、同297、442号、米国特許第4、933、377号、同4、760、013号、同4、734、444号、同2、833、827号、独国特許第2、904、626号、同3、604、580号、同3、604、581号の各明細書に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988) に記載のアルソニウム塩、特開2008-195018号公報に記載のアジニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

[0106] 上記の中でもより好ましいものとして、(11) オニウム塩、なかでもヨードニウム塩、スルホニウム塩及びアジニウム塩、及び(7) ヘキサアリールビイミダゾール化合物が挙げられる。以下に、これらの化合物の具体例を示すが、本発明の範囲はこれに限定されない。

[0107] 好ましいヨードニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウム塩が挙げられ、より好ましくは電子供与性基、例えばアルキル基又はアルコキシル基で置換されたジフェニルヨードニウム塩が挙げられ、更に好ましくは非対称のジフェニルヨードニウム塩が挙げられる。具体例としては、ジフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-メトキシフェニル-4-(2-メチルプロピル)フェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-(2-メチルプロピル)フェニル-p-トリルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシルオキシフェニル-2,4,6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-ヘキシル

オキシフェニル-2, 4-ジエトキシフェニルヨードニウム=テトラフルオロボラート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=1-ペルフルオロブタンスルホナート、4-オクチルオキシフェニル-2, 4, 6-トリメトキシフェニルヨードニウム=ヘキサフルオロホスファート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム=テトラフェニルボラートが挙げられる。

[0108] スルホニウム塩の例としては、トリフェニルスルホニウム=ヘキサフルオロホスファート、トリフェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)フェニルスルホニウム=ベンゾイルホルマート、ビス(4-クロロフェニル)-4-メチルフェニルスルホニウム=テトラフルオロボラート、トリス(4-クロロフェニル)スルホニウム=3, 5-ビス(メトキシカルボニル)ベンゼンスルホナートが挙げられる。

[0109] アジニウム塩の例としては、1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-シクロヘキシルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、4-クロロ-1-シクロヘキシルメチルオキシピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-エトキシ-4-シアノピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、3, 4-ジクロロ-1-(2-エチルヘキシルオキシ)ピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-ベンジルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-フェネチルオキシ-4-フェニルピリジニウム=ヘキサフルオロホスファート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=p-トルエンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ペルフルオロブタンスルホナート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=ブロミド、1-(2-エチルヘキシルオキシ)-4-フェニルピリジニウム=テトラフルオロボラートが挙げられる。

[0110] ヘキサアリアルビイミダゾール化合物としては、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

[0111] ラジカル発生剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対し0.1質量%~50質量%が好ましく、より好ましくは0.5質量%~30質量%、特に好ましくは0.8質量%~20質量%である。この範囲で良好な感度と印刷時の非画像部の良好な汚れ難さが得られる。

[0112] [(c) 重合性化合物]

画像記録層に用いる重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物などの化学的形態をとりうる。

[0113] モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官

能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。

[0114] また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。これらは、特表2006-508380号公報、特開2002-287344号公報、特開2008-256850号公報、特開2001-342222号公報、特開平9-179296号公報、特開平9-179297号公報、特開平9-179298号公報、特開2004-294935号公報、特開2006-243493号公報、特開2002-275129号公報、特開2003-64130号公報、特開2003-280187号公報、特開平10-333321号公報、を含む参照文献に記載されている。

[0115] 上記重合性化合物のなかでも、機上現像性に関与する親水性と耐刷性に関与する重合能のバランスに優れる点から、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ビス（アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート類が特に好ましい。

[0116] これら重合性化合物の構造、1つのみ使用か又は2つ以上併用か、添加量等の使用方法の詳細は、最終的な平版印刷版原版の性能設計にあわせて任意に設定できる。上記の重合性化合物は、画像記録層の全固形分に対して、好ましくは5質量%～75質量%、更に好ましくは10質量%～70質量%、特に好ましくは15質量%～60質量%の範囲で使用される。

## [0117] [(d) バインダーポリマー]

画像記録層には、画像記録層の膜強度を向上させるため、バインダーポリマーを用いてもよい。バインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、皮膜性を有するポリマーが好ましい。なかでも、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。

[0118] 好適なバインダーポリマーとしては、特開2008-195018号公報に記載のような、画像部の皮膜強度を向上するための架橋性官能基を主鎖又は側鎖、好ましくは側鎖に有しているものが挙げられる。架橋性基によってポリマー分子間に架橋が形成され、硬化が促進する。

[0119] 架橋性官能基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基、スチリル基などのエチレン性不飽和基やエポキシ基等が好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーやポリウレタンとグリシジルメタクリレートとの反応、あるいはエポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応を利用できる。

[0120] バインダーポリマー中の架橋性基の含有量は、バインダーポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol~10.0mmol、より好ましくは0.25mmol~7.0mmol、最も好ましくは0.5mmol~5.5mmolである。

[0121] 該バインダーポリマーは、更に親水性基を有することが好ましい。親水性基は画像記録層に機上現像性を付与するのに寄与する。特に、架橋性基と親水性基を共存させることにより、耐刷性と現像性の両立が可能になる。

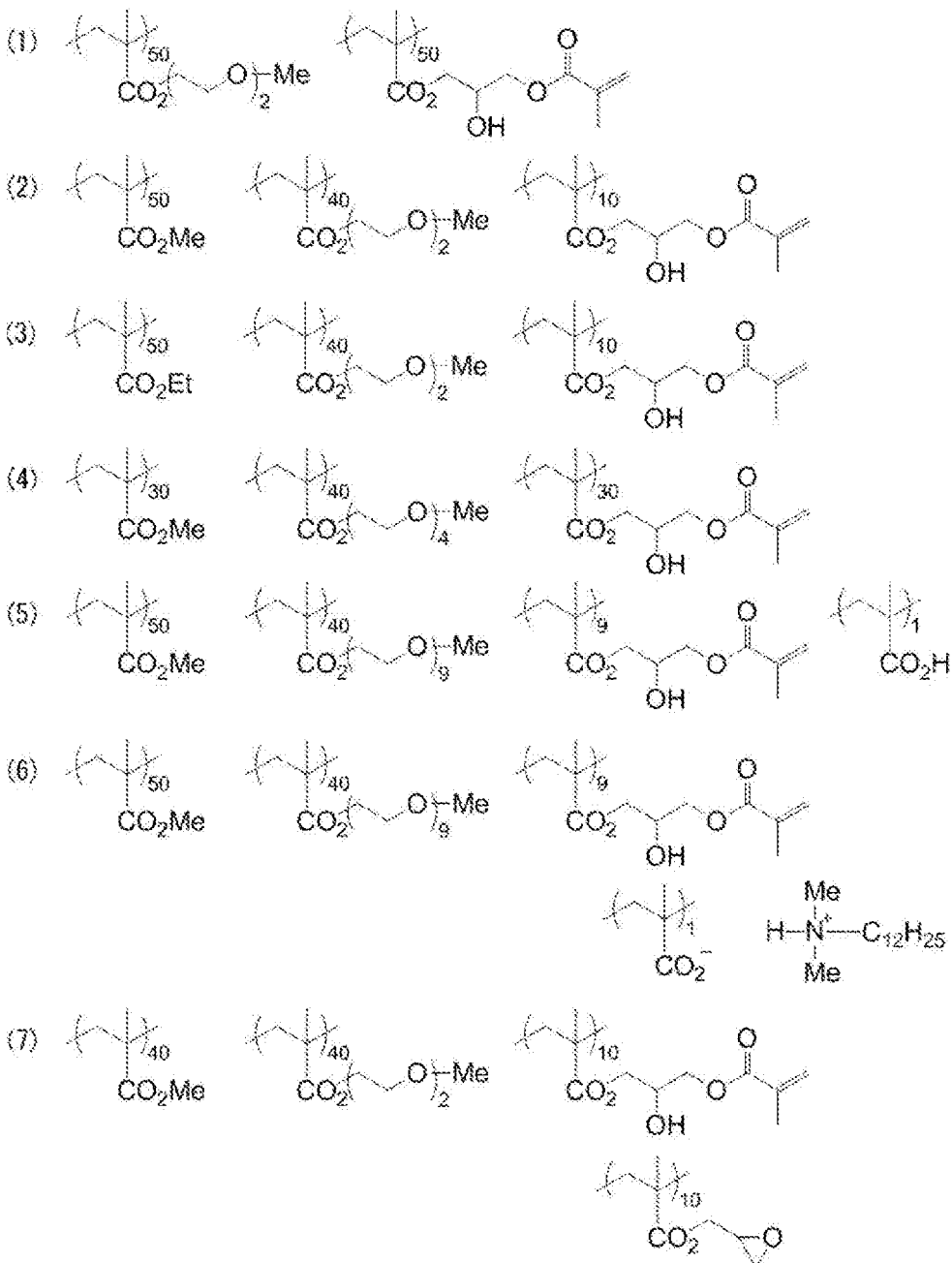
[0122] 親水性基としては、たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキレンオキシド構造、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、スルホ基、リン酸基等などがあり、なかでも、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を1~9個有するアルキレンオキシド構造が好ましい。バインダーポリマーに親水性基を付与するには親水性基を有するモノマーを共重合すればよい。

[0123] 該バインダーポリマーには、着肉性を制御するため、アルキル基、アリー

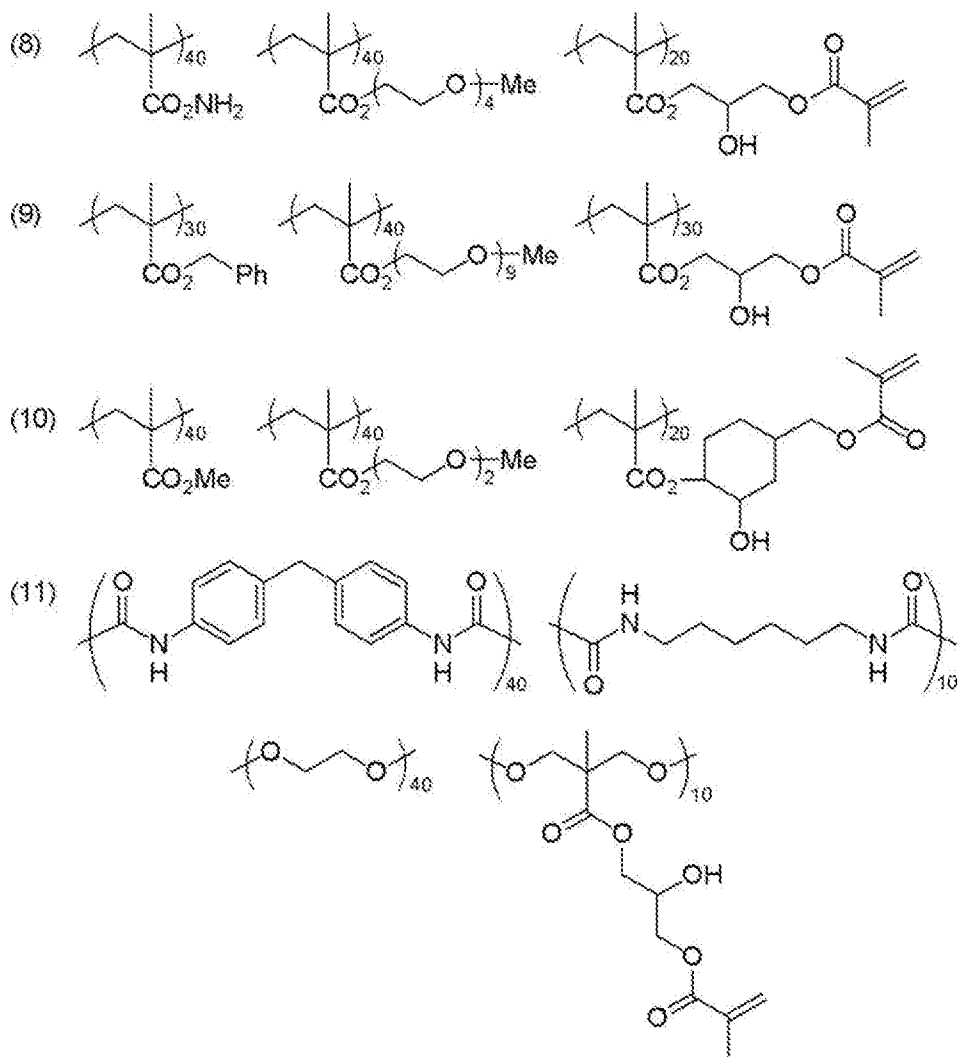
ル基、アラルキル基、アルケニル基などの親油性の基を導入できる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルなどの親油性基含有モノマーを共重合すればよい。

[0124] 以下にバインダーポリマーの具体例（1）～（11）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお具体例中、各繰り返し単位に付される数は、バインダーポリマー中に含まれる繰り返し単位の含有量をモル比表している。

[0125] [化19]



[0126] [化20]



[0127] バインダーポリマーは質量平均モル質量 (Mw) が2000以上であることが好ましく、5000以上であるのがより好ましく、1万~30万であるのが更に好ましい。

[0128] [星型ポリマー]

本発明に用いられる高分子化合物は、主鎖が3つ以上に分岐している星型ポリマーであり、下記の一般式 (P-1) で表される如き高分子化合物である。

[0129]

[化21]



[0130] 一般式 (P-1) 中、Aは星型ポリマーの分岐単位 (分岐点を含む構成単位) を表し、「P o l y m e r」は主鎖であるポリマー鎖と、側鎖であるポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基から選択される少なくとも一つとを有する部分構造を表す。nは3以上である。

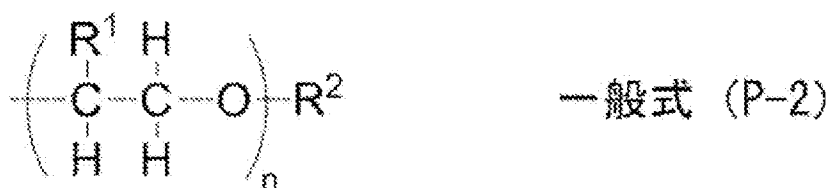
[0131] [P o l y m e r 部分]

星型ポリマーは、上記の如き主鎖構造であるポリマー鎖を有し、ポリマー鎖が側鎖としてポリエチレンオキシ基及びポリプロピレンオキシ基から選択される少なくとも一つを有する高分子化合物である。

[0132] 上記側鎖は、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基のいずれかを一つのみ含んでもよいし、両方の基を含んでもよい。

[0133] 上記ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基は下記一般式 (P-2) で表される基である。

[0134] [化22]

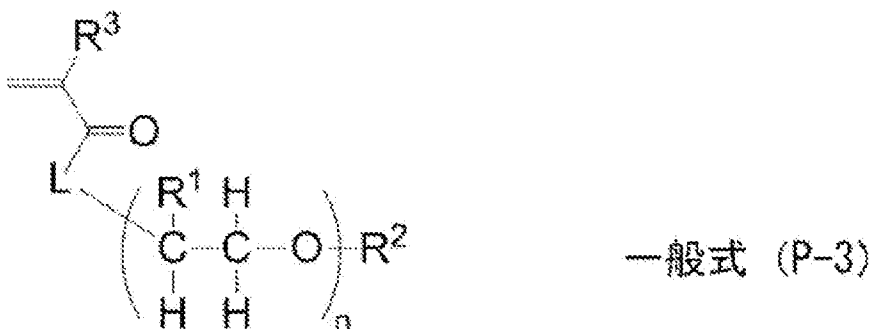


[0135] ここで、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を表し、R<sup>2</sup>は水素原子又は炭素原子数1~12のアルキル基を表し、nは好ましくは2~90、より好ましくは2~50、更に好ましくは2~12、特に好ましくは2~8を表す。好ましくは、R<sup>1</sup>は水素原子であり、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基である。nは2~12がより好ましく、2~8が特に好ましい。

[0136] 上記ポリエチレンオキシ基又はポリプロピレンオキシ基を一般式 (P-1) のP o l y m e rの側鎖に導入するには、下記一般式 (P-3) のモノマ

—を共重合すればよい。

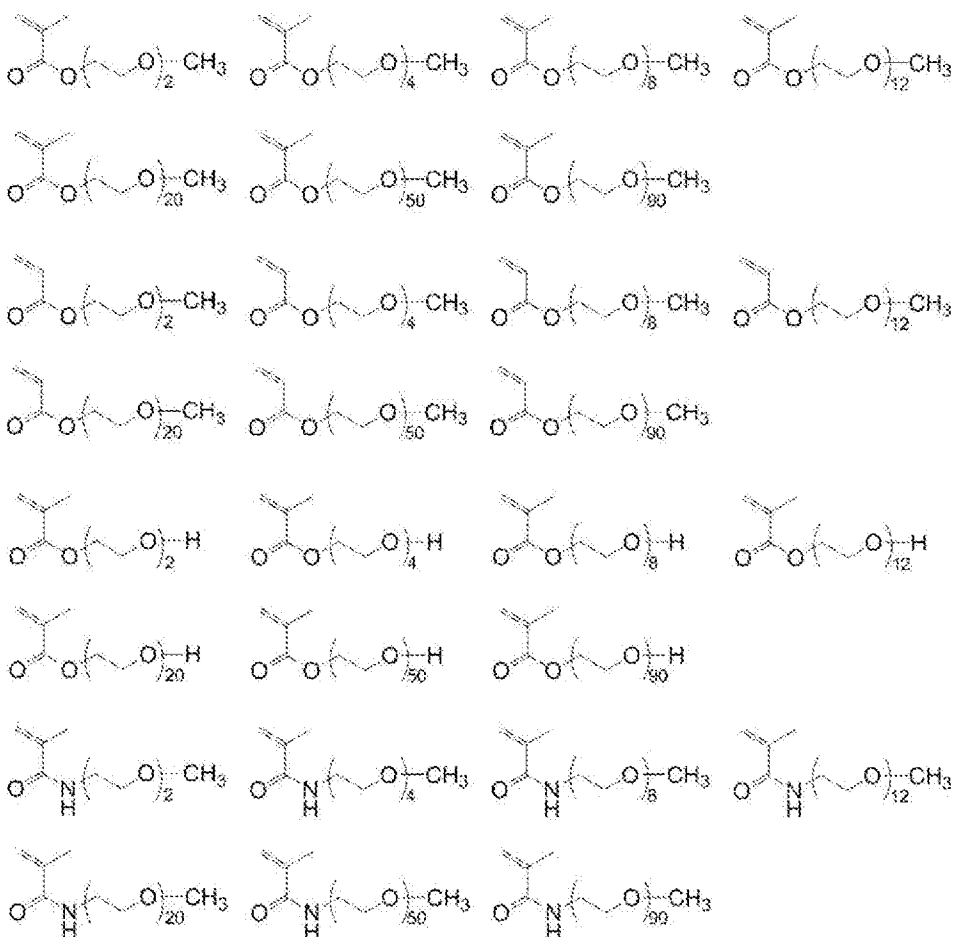
[0137] [化23]



[0138] 一般式 (P-3) 中、 $R^3$ はメチル基又は水素原子を表し、 $L$ は酸素原子又は $NH$ を表す。 $L$ は酸素原子が好ましい。 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $n$ は一般式 (P-2) の $R^1$ 、 $R^2$ 及び $n$ と同義であり、好ましいものも同じである。

[0139] 以下に一般式 (P-3) で表されるモノマーの具体例を示す。

[0140] [化24]



[0141] 一般式(3)で表されるモノマーからの繰り返し単位の割合は、一般式(1)で表される高分子化合物中、好ましくは20質量%~80質量%、より好ましくは30質量%~70質量%、特に好ましくは35質量%~65質量%である。

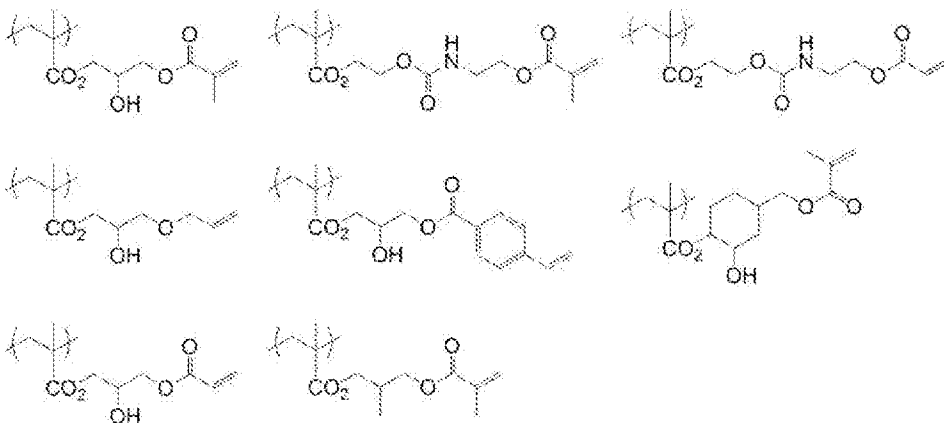
[0142] また、画像部の皮膜強度を向上するため、一般式(P-1)のPolymerはエチレン性不飽和基を有する繰り返し単位を含むことが望ましい。エチレン性不飽和基は光重合時にポリマー分子間に架橋を形成し光硬化を促進する。

[0143] エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリル基、ビニル基、アリル基などが好ましく、これらの基は高分子反応や共重合によってポリマーに導入することができる。例えば、カルボキシ基を側鎖に有するアクリルポリマーとグリシジルメタクリレートとの反応、エポキシ基を有するポリマーとメタクリル酸などのエチレン性不飽和基含有カルボン酸との反応あるいはヒドロキシ基を有するポリマーとイソシアネート基を有するメタクリレートとの反応を利用できる。

高分子化合物の保存安定性及び皮膜強度の観点より、(メタ)アクリル基が好ましい。

[0144] 以下に本発明で用いられるエチレン性不飽和基を有する繰り返し単位の具体例を記載する。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0145] [化25]



[0146] 本発明の高分子化合物中のエチレン性不飽和基の含有量は、該高分子化合物1g当たり、好ましくは0.1mmol~10.0mmol、より好ましくは0.25mmol~7.0mmol、最も好ましくは0.5mmol~5.5mmolである。

[0147] 星型ポリマーは、その他の繰り返し単位を含有していてもよい。かかる繰り返し単位として具体例を以下に記載する。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0148] (m1) 2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(m2) 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、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(m3) 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、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(m4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-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等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

(m5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシ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のビニルエーテル

類。

(m 6) 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、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(m 7) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(m 8) 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のビニルケトン類。

(m 9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

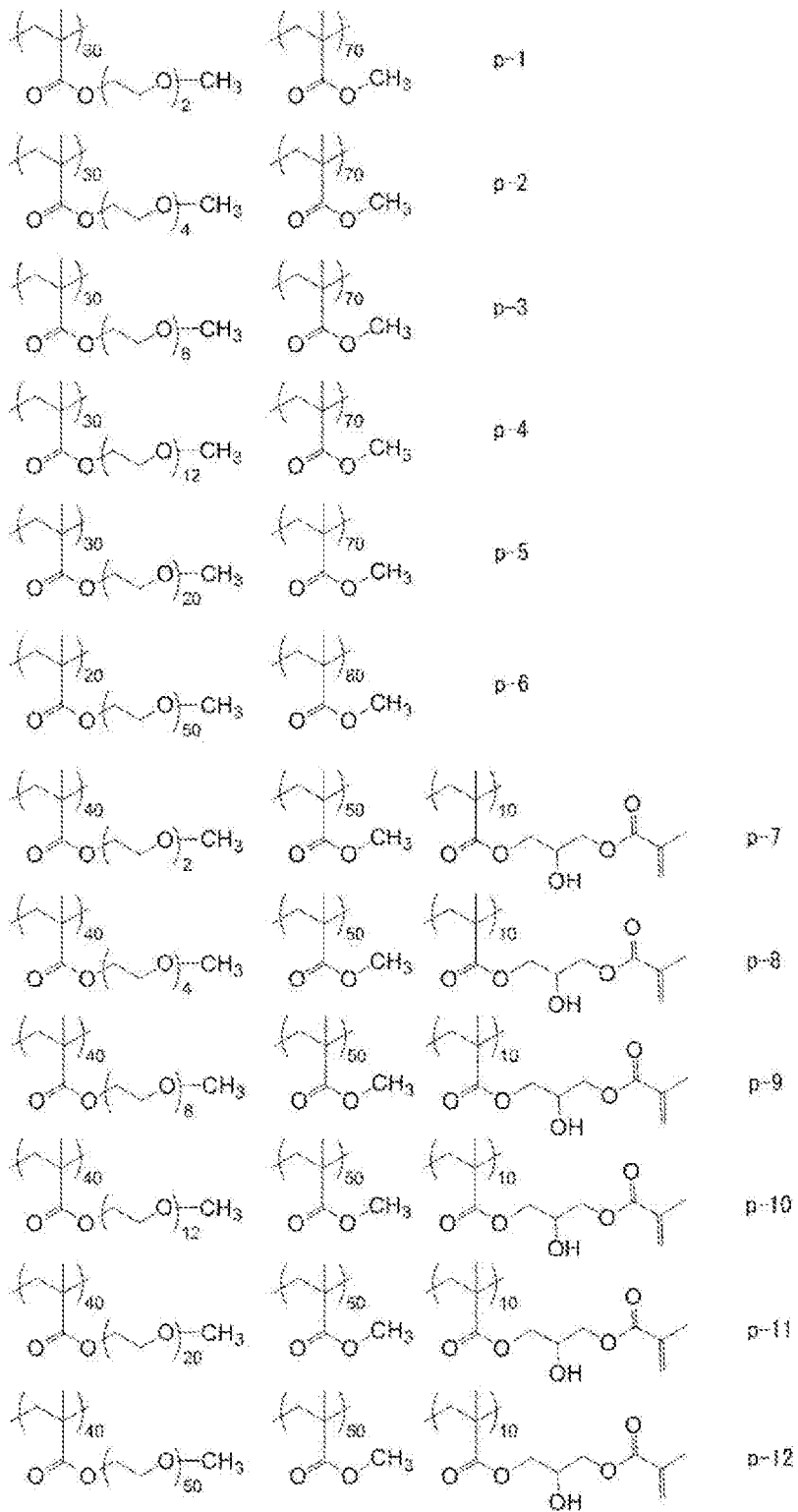
(m 10) N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(m 11) マレイミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

[0149] 一般式 (P-1) の Polymer で表されるポリマー鎖の具体例を以下に挙げる。

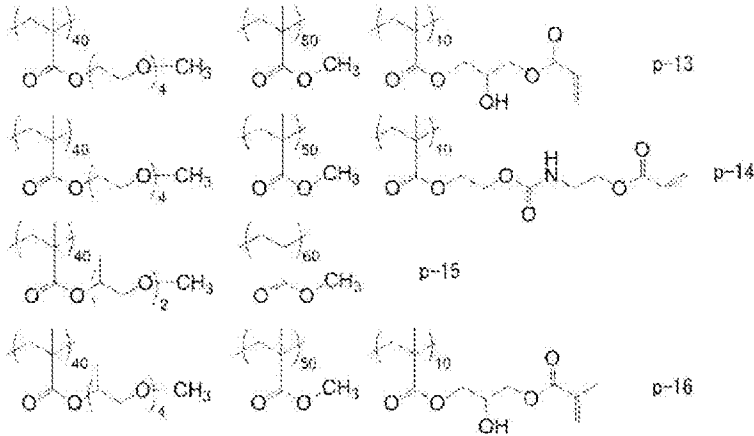
[0150]

[化26]



[0151]

[化27]



[0152] [分岐単位 A]

[0153] 一般式 (P-1) の A で表される分岐単位は特に限定されないが、3 官能性以上のチオールの残基であるハブ部分 (hub portion) を有するものが好ましい。理想化された構造においては、ハブ中の各々のチオ部分から付加重合体の主鎖が伸びている；従ってチオ部分から 3 本以上の主鎖が伸びている。すなわち、分岐単位 A は下記一般式 (P-4) で表される構造であることが好ましい。

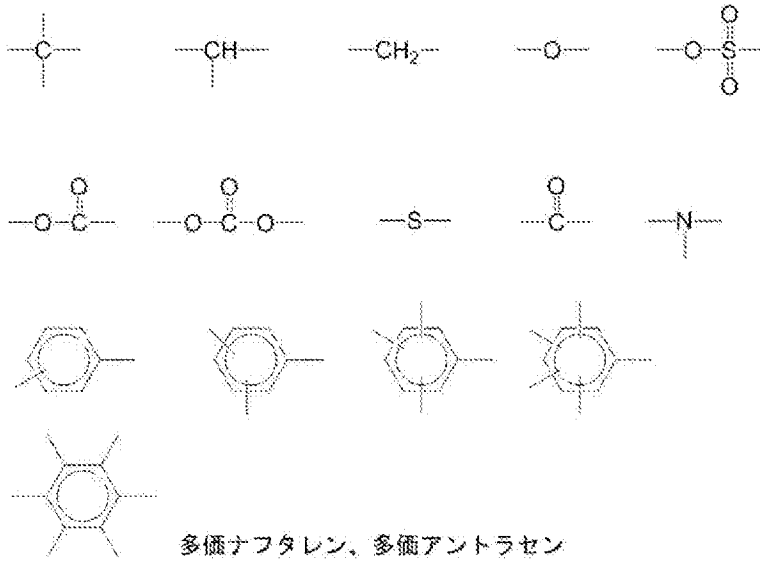
[0154] [化28]



[0155] ここで、 $A^1$  は 3 価以上の有機基であり、 $n$  は 3 以上の整数である。 $A^1$  の具体例としては、下記の構造又はこれらの構造が複数組み合わせられて構成される有機基を挙げることができる。 $n$  は 3 ~ 6 の整数が好ましく、特に、4 ~ 6 の整数が好ましい。

[0156]

[化29]

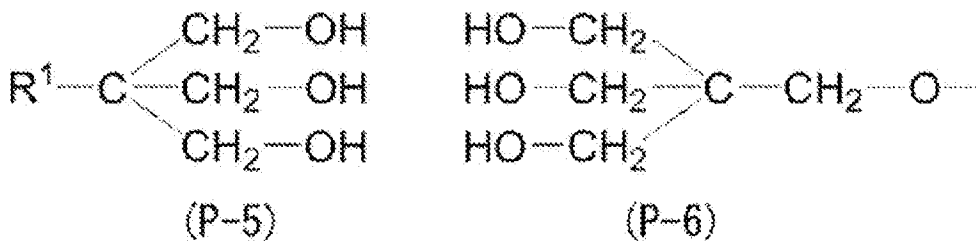


[0157] 3官能性以上のチオール残基は芳香族又は脂肪族チオールに由来する。芳香族チオールの例はベンゼン-1, 3, 5-トリチオール、3, 4, 8, 9-テトラメルカプトテトラチアフルバレン及び7-メチルトリチオ尿酸などを挙げる事ができる。

脂肪族チオールのチオール残基は3官能性以上のアルコールと炭素数2~6のメルカプトアルカン酸とから形成されるエステルの残基であることが好ましい。

[0158] 適当なアルコールの例としては、グリセリン、ソルビトール、式(P-5)で表されるアルコール、式(P-6)で表される基を有するアルコールが挙げられる。特に、式(P-5)で表されるアルコール及び式(P-6)で表される基を有するアルコールが好ましい。

[0159] [化30]



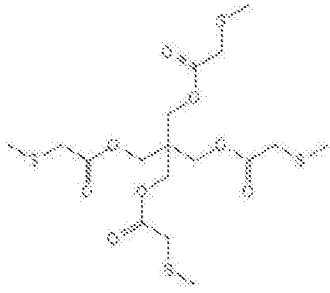
- [0160] 上式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～4の、アルキル基又はヒドロキシ置換アルキル基を表す。特に、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基及びヒドロキシエチル基が好ましい。
- [0161] 炭素数2～6のメルカプトアルカン酸の例としては、2-メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、4-メルカプト酪酸、5-メルカプト吉草酸、及び6-メルカプトカプロン酸が挙げられる。なかでも、2-メルカプト酢酸及び3-メルカプトプロピオン酸が好ましい。
- [0162] 3官能性以上のアルコールと炭素数2～6のメルカプトアルカン酸とから形成されるエステルの具体例としては、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリチオグリコレート、1, 3, 5-トリチオシアヌル酸、1, 3, 5-トリリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリヒドロキシエチルトリイソシアヌル酸トリスチオプロピオネート、トリス-[ (エチル-3-メルカプトプロピオニロキシ)-エチル] イソシアヌレート等の3個のメルカプト基を有する化合物、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキス-3-メルカプトプロピオネート等の4個のメルカプト基を有する化合物等が挙げられるがこの限りではない。
- [0163] 上記多官能チオール化合物の市販品として、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート(TMTG)(商標)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート(PETG)(商標)(いずれも淀化学株式会社製)や、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(カレンズMT PE1)(商標)、1, 3, 5-トリリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H,

5 H) トリオン (カレンズMT NR1) (商標) (いずれも昭和電工株式会社製) や、トリメチロールプロパントリス-3-メルカプトプロピオネート (TMMP) (商標)、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトプロピオネート (PEMP) (商標)、ジペンタエリスリトールヘキサキス-3-メルカプトプロピオネート (DPMP) (商標)、トリス-[(エチル-3-メルカプトプロピオニロキシ)-エチル] イソシアヌレート (TEMPIC) (商標) (いずれも堺化学工業株式会社製) 等があるが、本発明の多官能チオール化合物がこれらに限定される訳ではない。

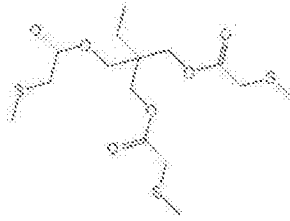
[0164] 一般式 (P-1) で表される分岐単位としては、下記構造のものが挙げられる。

[0165]

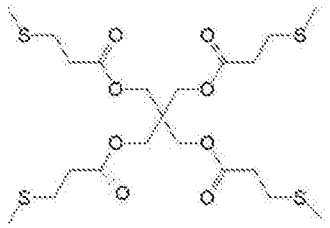
[化31]



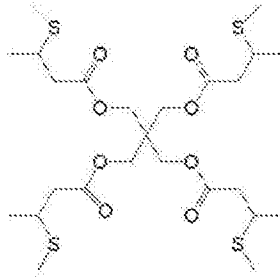
A-1



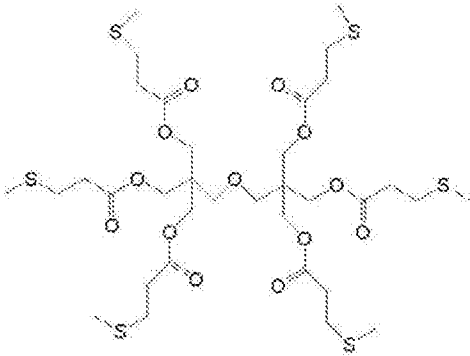
A-2



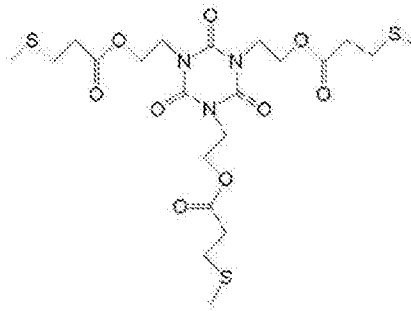
A-3



A-4



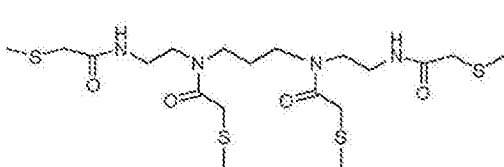
A-5



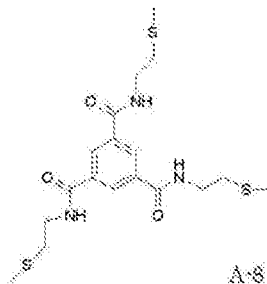
A-6

[0166]

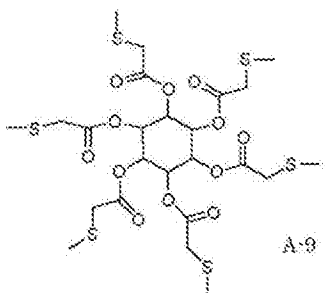
[化32]



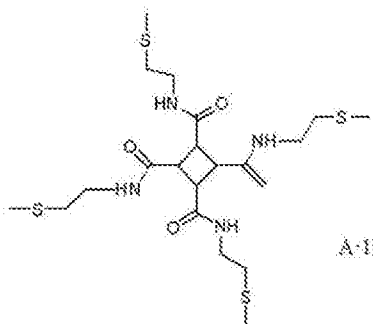
A-7



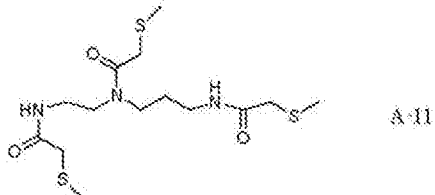
A-8



A-9



A-10



A-11

[0167] 星型ポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、5,000~50万が好ましく、1万~25万がより好ましい。

星型ポリマーの具体例を、分岐単位と先端に結合するポリマー鎖の種類とにより、重量平均分子量と共に下記表1に示す。但し、本発明に使用しうる星型ポリマーはこれらに限定されるわけではない。

[0168]

[表1]

星型ポリマー	分岐単位	ポリマー鎖	Mw
P-1	A-1	p-1	3.5万
P-2	A-2	p-1	2.7万
P-3	A-3	p-1	3.6万
P-4	A-4	p-1	3.6万
P-5	A-5	p-1	5.2万
P-6	A-6	p-1	2.7万
P-7	A-7	p-1	3.1万
P-8	A-8	p-1	3.1万
P-9	A-9	p-1	5.5万
P-10	A-10	p-1	3.5万
P-11	A-1	p-7	4.6万
P-12	A-2	p-7	3.8万
P-13	A-3	p-7	4.6万
P-14	A-4	p-7	4.5万
P-15	A-5	p-7	6.3万
P-16	A-6	p-7	3.8万
P-17	A-7	p-7	4.0万
P-18	A-8	p-7	4.1万
P-19	A-9	p-7	6.6万
P-20	A-10	p-7	4.6万
P-21	A-1	p-2	3.5万
P-22	A-1	p-3	3.6万
P-23	A-1	p-4	3.7万
P-24	A-1	p-5	3.8万
P-25	A-1	p-6	4.3万
P-26	A-1	p-8	4.6万
P-27	A-1	p-9	4.7万
P-28	A-1	p-10	4.8万
P-29	A-1	p-11	4.9万
P-30	A-1	p-13	4.6万
P-31	A-1	p-14	4.7万
P-32	A-1	p-15	3.6万
P-33	A-1	p-16	4.6万

[0169] 星型ポリマーは画像記録層に、1種類のみ含まれてもよいし、2種類以上が含まれてもよい。星型ポリマーの画像記録層における含有量は画像記録層の全固形分に対して0.5質量%~90質量%の範囲内にあることが好ましく、1質量%~80質量%の範囲内にあることがより好ましく、1.5質量%~70質量%の範囲内にあることが更に好ましい。

星型ポリマーは、前記の多官能チオール化合物の存在下で、ポリマー鎖を構成する前記モノマーをラジカル重合するなど、公知の方法によって合成可能である。

[0170] [(g) ポリマー微粒子]

画像記録層は、現像性を向上させるため、ポリマー微粒子を含んでもよい。特に、ポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー微粒子が好ましい。なかでも側鎖にポリアルキレンオキシド基を有するポリマー微粒子が好ましい。

画像記録層がポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー微粒子を含有すると、湿し水の浸透性が向上し、現像性が良好となる。ポリアルキレンオキシド構造としては、炭素数2又は3のアルキレンオキシド単位を2～120個有するアルキレンオキシド構造が好ましく、エチレンオキシド単位を2～120個有するポリエチレンオキシド構造がより好ましい。特にエチレンオキシド単位を20～100個有するポリエチレンオキシド構造が好ましい。このようなポリアルキレンオキシド構造を有するポリマー微粒子によって、耐刷性と現像性を両立することができる。また、着肉性を向上させることができる。

[0171] ポリマー微粒子は、熱が加えられたときに画像記録層を疎水性に変換できる疎水化前駆体であることが好ましい。疎水化前駆体ポリマー微粒子としては、疎水性熱可塑性ポリマー微粒子、熱反応性ポリマー微粒子、画像記録層の構成成分の少なくとも一部を内包しているマイクロカプセル、及びマイクロゲル（架橋ポリマー微粒子）からなる群より選ばれる少なくとも一つの粒子が好ましい。なかでも、重合性基を有するポリマー微粒子及びマイクロゲルが好ましい。現像性を向上させるためには、上記の如く、ポリアルキレンオキシド構造を有することが好ましい。

[0172] 疎水性熱可塑性ポリマー微粒子としては、1992年1月のResearch Disclosure No. 333003、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-

171250号公報及び欧州特許第931647号明細書などに記載の疎水性熱可塑性ポリマー微粒子を好適なものとして挙げるができる。

ポリマー微粒子を構成するポリマーの具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾール、ポリアルキレン構造を有するアクリレート又はメタクリレートなどのモノマーのホモポリマーもしくはコポリマー又はそれらの混合物を挙げるができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、スチレン及びアクリロニトリルを含む共重合体、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

[0173] 疎水性熱可塑性ポリマー微粒子の平均粒径は0.01  $\mu\text{m}$  ~ 2.0  $\mu\text{m}$  が好ましい。

[0174] 熱反応性ポリマー微粒子としては、熱反応性基を有するポリマー微粒子が挙げられ、これらは、熱反応による架橋、及びその際の官能基変化により疎水化領域を形成する。

[0175] 熱反応性基を有するポリマー微粒子における熱反応性基としては、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でもよいが、ラジカル重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、カチオン重合性基（例えば、ビニル基、ビニルオキシ基など）、付加反応を行うイソシアナート基又はそのブロック体、エポキシ基、ビニルオキシ基及びこれらの反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など）、縮合反応を行うカルボキシ基及び反応相手であるヒドロキシ基又はアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物及び反応相手であるアミノ基又はヒドロキシ基などを好適なものとして挙げるができる。

[0176] マイクロカプセルとしては、例えば、特開2001-277740号公報、特開2001-277742号公報、EP2383118号公報に記載のごとく、画像記録層の構成成分の全て又は一部をマイクロカプセルに内包さ

せたものが挙げられる。なお、画像記録層の構成成分は、マイクロカプセル外にも含有させることもできる。更に、マイクロカプセルを含有する画像記録層は、疎水性の構成成分をマイクロカプセルに内包し、親水性の構成成分をマイクロカプセル外に含有することが好ましい態様である。

[0177] 画像記録層は、架橋樹脂粒子、すなわちマイクロゲルを含有してもよい。マイクロゲルは、その中及び／又は表面に、画像記録層の構成成分の一部を含有することができる。(c) 重合性化合物をその表面に有することによって反応性マイクロゲルとした態様が、画像形成感度や耐刷性の観点から特に好ましい。

[0178] 画像記録層の構成成分をマイクロカプセルもしくはマイクロゲルに含有させる方法としては、公知の方法が適用できる。

[0179] マイクロカプセルやマイクロゲルの平均粒径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $3.0\ \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $2.0\ \mu\text{m}$ が更に好ましく、 $0.10\ \mu\text{m}$ ～ $1.0\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。

ポリマー微粒子の含有量は、画像記録層全固形分の5質量%～90質量%の範囲であることが好ましい。

[0180] [その他の成分]

画像記録層は、必要に応じて、更に下記の成分を含有することができる。

[0181] (1) 低分子親水性化合物

画像記録層は、耐刷性を低下させることなく機上現像性を向上させるために、低分子親水性化合物を含有してもよい。

低分子親水性化合物としては、例えば、水溶性有機化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のグリコール類及びそのエーテル又はエステル誘導体類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のポリオール類、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノール

アミン等の有機アミン類及びその塩、アルキルスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機スルホン酸類及びその塩、アルキルスルファミン酸等の有機スルファミン酸類及びその塩、アルキル硫酸、アルキルエーテル硫酸等の有機硫酸類及びその塩、フェニルホスホン酸等の有機ホスホン酸類及びその塩、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸、アミノ酸類等の有機カルボン酸類及びその塩、ベタイン類、等が挙げられる。

[0182] 画像記録層はこれらの中でも、ポリオール類、有機硫酸塩類、有機スルホン酸塩類、及びベタイン類からなる群から選ばれる少なくとも一つを含有することが好ましい。

[0183] 有機スルホン酸塩の具体的な化合物としては、*n*-ブチルスルホン酸ナトリウム、*n*-ヘキシルスルホン酸ナトリウム、2-エチルヘキシルスルホン酸ナトリウム、シクロヘキシルスルホン酸ナトリウム、*n*-オクチルスルホン酸ナトリウムなどのアルキルスルホン酸塩；5, 8, 11-トリオキサペンタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、13-エチル-5, 8, 11-トリオキサヘプタデカン-1-スルホン酸ナトリウム、5, 8, 11, 14-テトラオキサテトラコサン-1-スルホン酸ナトリウムなどのエチレンオキシド鎖を含むアルキルスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウム、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、*p*-スチレンスルホン酸ナトリウム、イソフタル酸ジメチル-5-スルホン酸ナトリウム、1-ナフチルスルホン酸ナトリウム、4-ヒドロキシナフチルスルホン酸ナトリウム、1, 5-ナフタレンジスルホン酸ジナトリウム、1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウムなどのアリールスルホン酸塩、特開2007-276454号公報の段落番号[0026]～[0031]、特開2009-154525号公報の段落番号[0020]～[0047]に記載の化合物などが挙げられる。塩は、カリウム塩、リチウム塩でもよい。

[0184] 有機硫酸塩としては、ポリエチレンオキシドのアルキルエーテルの硫酸塩、ポリエチレンオキシドのアルケニルエーテルの硫酸塩、ポリエチレンオキシドのアルキニルエーテルの硫酸塩、ポリエチレンオキシドのアリールエーテルの硫酸塩、又はポリエチレンオキシドの複素環モノエーテルの硫酸塩が挙げられる。ここでポリエチレンオキシドに含まれるエチレンオキシド単位の数 $n$ は1～4であるのが好ましく、硫酸塩は、ナトリウム塩、カリウム塩又はリチウム塩であることが好ましい。これらの具体例としては、特開2007-276454号公報の段落番号[0034]～[0038]に記載の化合物が挙げられる。

[0185] ベタイン類としては、窒素原子への炭化水素置換基の炭素原子数が1～5である化合物が好ましく、具体例としては、トリメチルアンモニウムアセタート、ジメチルプロピルアンモニウムアセタート、3-ヒドロキシ-4-トリメチルアンモニオブチラート、4-(1-ピリジニオ)ブチラート、1-ヒドロキシエチル-1-イミダゾリオアセタート、トリメチルアンモニウムメタンスルホナート、ジメチルプロピルアンモニウムメタンスルホナート、3-トリメチルアンモニオ-1-プロパンスルホナート、3-(1-ピリジニオ)-1-プロパンスルホナートなどが挙げられる。

[0186] 上記の低分子親水性化合物は、疎水性部分の構造が小さくて界面活性作用がほとんどないため、湿し水が画像記録層露光部（画像部）へ浸透して画像部の疎水性や皮膜強度を低下させることがなく、画像記録層のインキ受容性や耐刷性を良好に維持できる。

[0187] これら低分子親水性化合物の画像記録層における含有量は、画像記録層全固形分量の0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。より好ましくは1質量%以上15質量%以下であり、更に好ましくは2質量%以上10質量%以下である。この範囲で良好な機上現像性と耐刷性が得られる。

これらの化合物は1つのみが含まれてもよく、2つ以上の組み合わせが含まれてもよい。

[0188] (2) 感脂化剤

画像記録層は、着肉性を向上させるために、画像記録層にホスホニウム化合物、含窒素低分子化合物、アンモニウム基含有ポリマーなどの感脂化剤を含んでもよい。特に、保護層が無機質の層状化合物を含有する場合、感脂化剤は、表面被覆剤として機能し、無機質の層状化合物による印刷途中の着肉性低下を防止する。

[0189] 感脂化剤の含有量は、画像記録層の全固形分に対して0.01質量%~30.0質量%が好ましく、0.1質量%~15.0質量%がより好ましく、1質量%~10質量%が更に好ましい。

[0190] (3) その他

画像記録層は、更にその他の成分として、界面活性剤、着色剤、焼き出し剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、高級脂肪酸誘導体、可塑剤、無機微粒子、無機質層状化合物、及び増感助剤若しくは連鎖移動剤などを含有してもよい。具体的には、特開2008-284817号公報の段落番号[0114]~[0159]、特開2006-091479号公報の段落番号[0023]~[0027]、米国特許公開2008/0311520号明細書の段落番号[0060]に記載の化合物及び添加量が好ましい。

[0191] [画像記録層の形成]

画像記録層は、例えば、特開2008-195018号公報の段落番号[0142]~[0143]に記載のように、必要な上記各成分を公知の溶剤に分散又は溶解して塗布液を調製し、これを支持体上にバーコーター塗布など公知の方法で塗布し、乾燥することで形成される。塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、一般的に0.3g/m<sup>2</sup>~3.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。この範囲で、良好な感度と画像記録層の良好な皮膜特性が得られる。

[0192] [下塗り層]

平版印刷版原版は、画像記録層と支持体との間に下塗り層(中間層と呼ばれることもある)を有することが好ましい。下塗り層は、露光部においては支持体と画像記録層との密着を強化し、未露光部においては画像記録層の支

持体からの剥離を生じやすくさせるため、耐刷性を損なわず現像性を向上させるのに寄与する。また、平版印刷版原版が赤外線レーザー露光に供される場合は、下塗り層が断熱層として機能することにより、露光により発生した熱が支持体に拡散して感度が低下するのを防ぐ。

[0193] 下塗り層に用いる化合物としては、ホスホン酸、リン酸、スルホン酸などの酸基を有する化合物が挙げられる。更に、支持体表面に吸着可能な吸着性基を有するもの、及び画像記録層と密着性を向上させるために架橋性基を有するものが好ましい。これらの化合物は、低分子でも高分子ポリマーであってもよい。又、これらの化合物は必要に応じて2種以上使用されてもよい。

[0194] 下塗り層に用いる化合物が高分子ポリマーである場合は、該高分子ポリマーは、好ましくは、吸着性基を有するモノマー、親水性基を有するモノマー、及び架橋性基を有するモノマーの共重合体である。支持体表面に吸着可能な吸着性基としては、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-CONHSO_2-$ 、 $-SO_2NHSO_2-$ 、 $-COCH_2COCH_3$ が好ましい。親水基としては、スルホ基が好ましい。架橋性基としてはメタクリル基、アリル基などが好ましい。この高分子ポリマーは、高分子ポリマーの極性置換基と、対荷電を有する置換基及びエチレン性不飽和結合を有する化合物との塩形成で導入された架橋性基を有してもよいし、上記以外のモノマー、好ましくは親水性モノマーが更に共重合されていてもよい。

具体的には、特開平10-282679号公報に記載されている付加重合可能なエチレン性二重結合反応基を有しているシランカップリング剤、特開平2-304441号公報記載のエチレン性二重結合反応基を有しているリン化合物が好適に挙げられる。特開2005-238816号、特開2005-125749号、特開2006-239867号、特開2006-215263号の各公報記載の、架橋性基（好ましくは、エチレン性不飽和結合基）、支持体表面に相互作用する官能基、及び／又は親水性基を有する、低分子化合物又は高分子化合物を含有するものも好ましい。より好ましいもの

として、特開2005-125749号及び特開2006-188038号公報に記載の支持体表面に吸着可能な吸着性基、親水性基、及び架橋性基を有する高分子ポリマーが挙げられる。

[0195] 下塗り層用高分子ポリマー中の不飽和二重結合の含有量は、高分子ポリマー1g当たり、好ましくは0.1mmol~10.0mmol、より好ましくは0.2mmol~5.5mmolである。

下塗り層用の高分子ポリマーは、質量平均モル質量が5000以上であるのが好ましく、1万~30万であるのがより好ましい。

[0196] 本発明に係る下塗り層は、上記下塗り層用化合物の他に、経時における汚れ防止のため、キレート剤、第2級又は第3級アミン、重合禁止剤、アミノ基又は重合禁止能を有する官能基とアルミニウム支持体表面と相互作用する基とを有する化合物等（例えば、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン（DABCO）、2,3,5,6-テトラヒドロキシ-p-キノン、クロラニル、スルホフタル酸、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、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸など）を含有することができる。

[0197] 下塗り層は、公知の方法で塗布される。下塗り層の塗布量（固形分）は、0.1mg/m<sup>2</sup>~100mg/m<sup>2</sup>であるのが好ましく、1mg/m<sup>2</sup>~30mg/m<sup>2</sup>であるのがより好ましい。

[0198] [支持体]

感光性平版印刷版原版に用いられる支持体としては、公知の支持体が用いられる。なかでも、公知の方法で粗面化処理され、陽極酸化処理されたアルミニウム板が好ましい。

アルミニウム板は必要に応じて、特開2001-253181号公報又は特開2001-322365号公報に記載されているような陽極酸化皮膜のマイクロポアの拡大処理又は封孔処理、及び/又は米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、同第3,280,734号及び同第3,902,734号の各明細書に記載されているようなアルカリ金属シリ

ケートあるいは米国特許第3, 276, 868号、同第4, 153, 461号及び同第4, 689, 272号の各明細書に記載されているようなポリビニルホスホン酸などによる表面親水化処理に供されていてもよい。

支持体は、中心線平均粗さが0.10  $\mu\text{m}$  ~ 1.2  $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。

[0199] 平版印刷版原版に用いられる支持体は必要に応じて、裏面に、特開平5-45885号公報に記載されている有機高分子化合物、又は特開平6-35174号公報に記載されているケイ素のアルコキシ化合物を含むバックコート層を有していてもよい。

[0200] [保護層]

平版印刷版原版は、画像記録層の上に保護層（オーバーコート層）を有することが好ましい。保護層は酸素遮断によって画像形成阻害反応を抑制する機能の他、画像記録層における傷の発生防止、及び高照度レーザー露光時のアブレーション防止の機能を有する。

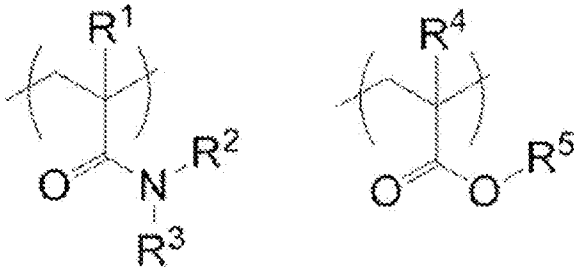
[0201] このような特性の保護層の詳細は、例えば、米国特許第3, 458, 311号明細書及び特公昭55-49729号公報に記載されている。保護層に用いられる酸素低透過性のポリマーとしては、水溶性ポリマー、水不溶性ポリマーのいずれをも適宜選択して使用することができ、必要に応じて2種類以上を混合して使用することもできる。具体的には、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

変性ポリビニルアルコールとしては、カルボキシ基又はスルホ基を有する酸変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。具体的には、特開2005-250216号、特開2006-259137号の公報に記載の変性ポリビニルアルコールが好適である。

保護層は、特開2012-73597号公報に記載されている下記一般式（1）で表される繰り返し単位と一般式（2）で表される繰り返し単位を有する親水性ポリマー（以下、特定親水性ポリマーとも称する）を含有してい

ることが特に好ましい。

[0202] [化33]



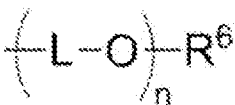
一般式 (1)

一般式 (2)

[0203] 一般式 (1) 及び一般式 (2) 中、 $R^1$  及び  $R^4$  は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $R^2$  及び  $R^3$  は、各々独立に、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。 $R^5$  は、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 2～8 の無置換アルキル基、置換基として芳香環若しくは複素環を有してもよい置換アルキル基、又は下記一般式 (3) で表される置換基を表す。

なお、置換アルキル基に導入可能な置換基としては、芳香族環基、複素環基及びポリエーテル基などが挙げられる。

[0204] [化34]



一般式 (3)

[0205] 一般式 (3) において、 $L$  は炭素原子数 2～6 のアルキレン基を表し、 $R^6$  は直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数 4～8 の無置換アルキル基又は芳香族置換アルキル基を表す。 $n$  はポリエーテルの平均付加モル数であって 2～4 の数を表す。

一般式 (1) で表わされる繰り返し単位の  $R^2$  と  $R^3$  は共に水素原子であることが好ましい。一般式 (2) で表わされる繰り返し単位の  $R^5$  は炭素原子数 2～8 の直鎖、分岐若しくは環状の無置換アルキル基であることが好ましい

。

一般式（１）及び一般式（２）の各式で表わされる繰り返し単位の組み合わせとしては、一般式（１）及び一般式（２）の $R^1$ と $R^4$ がそれぞれ水素原子であり、一般式（１）の $R^2$ と $R^3$ がそれぞれ水素原子であり、一般式（２）の $R^5$ が炭素原子数４の分岐かつ無置換アルキル基である組み合わせが最も好ましい。

[0206] 特定親水性ポリマーは、さらに、下記一般式（４）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0207] [化35]



一般式（４）

[0208] 一般式（４）中、 $R^7$ は、水素原子又はメチル基を表す。Xは単結合、下記構造群（５）に示す構造から選ばれる二価の連結基、又は、下記構造群（６）に示す構造から選ばれる複数を組み合わせてなる二価の連結基を表す。Yは、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、ヒドロキシル基、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、アンモニウム基、又は、下記一般式（７）で表されるポリエーテル基を表す。

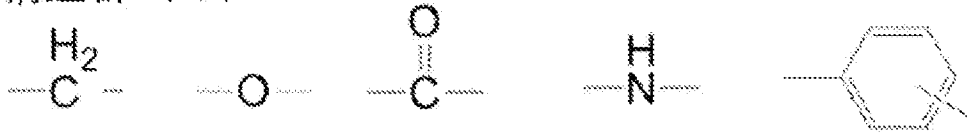
一般式（４）で表される繰り返し単位は、水溶性及び機上現像性の観点から、Yがスルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、又はアンモニウム基であることが好ましく、スルホン酸基、スルホン酸塩基又はスルホベタイン基であることがより好ましい。

Xは下記構造群（５）に示す構造から選ばれる二価の連結鎖であるか、又は、下記構造群（６）に示す構造から選ばれる複数を組み合わせてなる二価

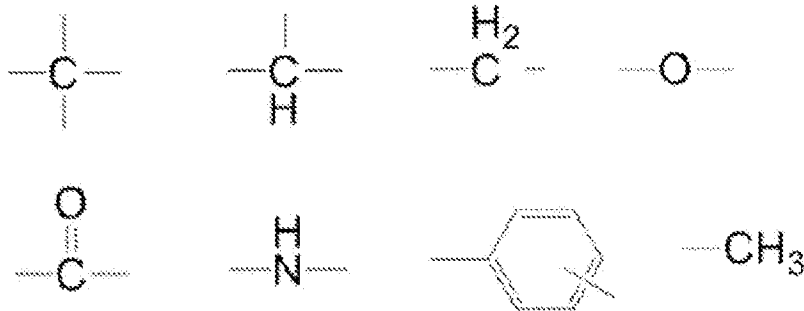
の連結基であることが好ましい。

[0209] [化36]

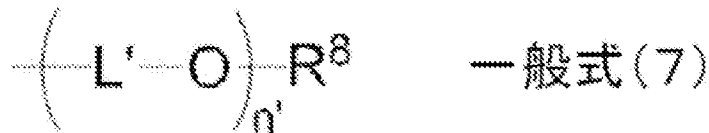
構造群 (5)



構造群 (6)



[0210] [化37]



[0211] 一般式(7)において、L'は炭素原子数2~3のアルキレン基、R<sup>8</sup>は水素原子又はメチル基を表す。n'はポリエーテルの平均付加モル数で2~4の数である。

また、

[0212] 一般式(1)で表わされる繰り返し単位の由来となるモノマーの具体例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N-エチルメチルアクリルアミド、N,N-エチルメチルメ

タクリルアミドが挙げられる。

[0213] 一般式(2)で表わされる繰り返し単位の由来となるモノマーの具体例としては、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、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸2-(2-エチルヘキシルオキシエトキシ)エチル、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、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、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2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシルが挙げられる。

[0214] 特定親水性ポリマーにおける一般式(1)で表される繰り返し単位の含有量は、65モル%~96.7モル%が好ましく、70モル%~80モル%がより好ましく、74モル%~80モル%が特に好ましい。特定親水性ポリマーにおける一般式(2)で表される繰り返し単位の含有量は、3モル%~30モル%が好ましく、20モル%~30モル%がより好ましく、20モル%~26モル%が特に好ましい。

[0215] 一般式(4)で表される繰り返し単位の由来となるモノマーの具体例としては、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸カリウム、4-((3-メタクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ)ブタン-1-スルホネート、4-((3-アクリルアミドプロピル)ジメチルアンモニオ)ブタン-1-スルホネート、ビニルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、ジエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレー

ト、メタクリルコリンクロライド、メタクリル酸 3-スルホプロピルカリウム、リン酸 2-(メタクリロイルオキシ)エチル、ジメチルー N-メタクリロイルオキシエチルー N-カルボキシメチルーアンモニウムベタイン、ビニルホスホン酸などが挙げられる。

[0216] 特定親水性ポリマーは、一般式(4)で表される繰り返し単位を 0.3モル%~5モル%含有することが好ましく、0.3モル%~3モル%含有するものがさらに好ましく、0.3モル%~1.5モル%含有するものがより好ましい。

保護層に用いられる特定親水性ポリマーが一般式(4)で表される繰り返し単位を上記好ましい範囲で含有すると、感光性平版印刷版原版は、良好な機上現像性、着肉性及び耐刷性を得られる。

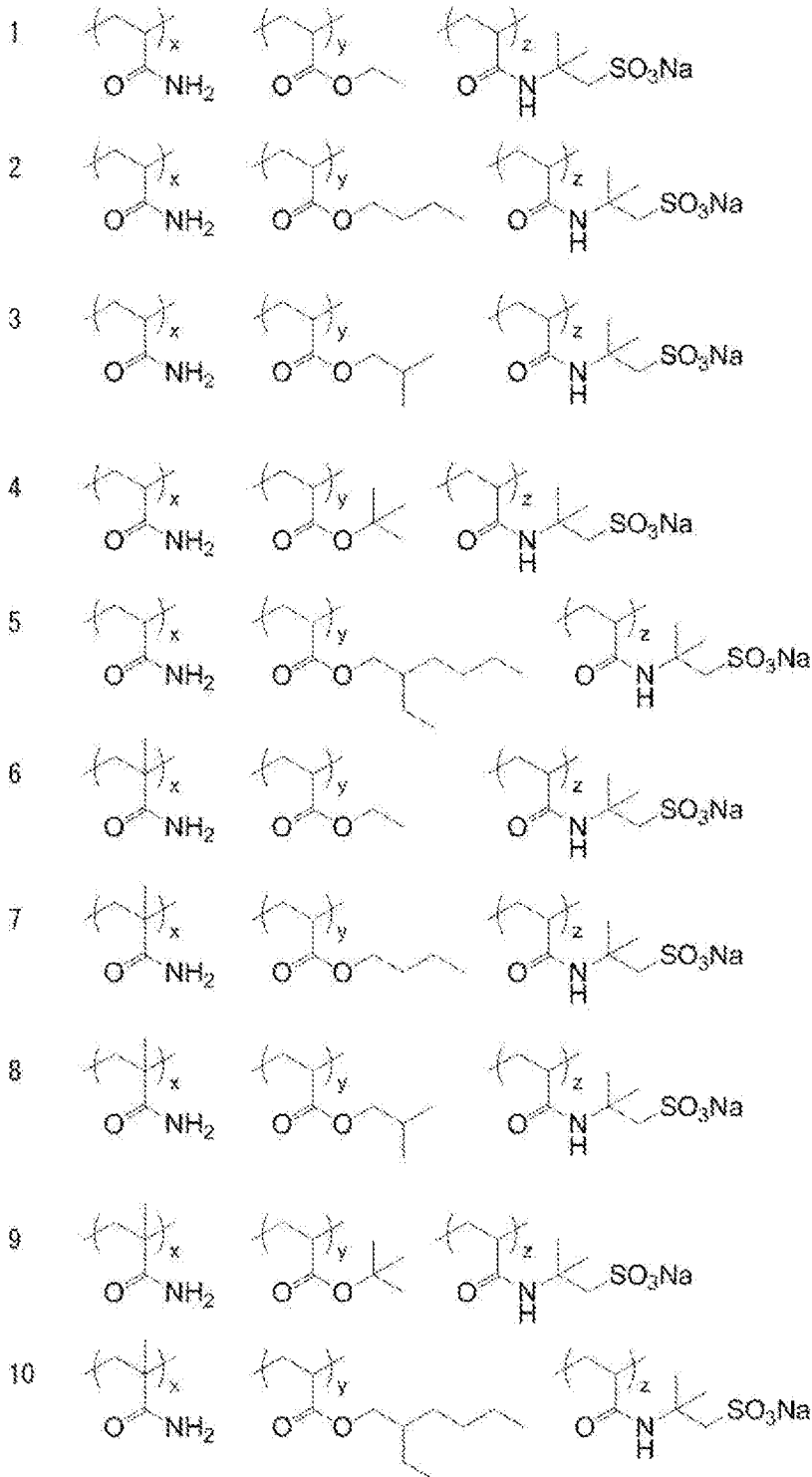
[0217] 特定親水性ポリマーの重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、10,000~200,000の範囲であることが好ましく、10,000~100,000の範囲であることがより好ましく、10,000~30,000の範囲であることが最も好ましい。

[0218] 以下に、特定親水性ポリマーの具体例を示す。特定親水性ポリマーの各繰り返し単位の比率 x、y、z(組成比、mol%基準)と M<sub>w</sub>は、下記表 2 に示す。

[0219] 特定親水性ポリマーの保護層中での含有量は、保護層固形分の 40質量%以上であることが好ましい。より好ましくは 60質量%以上、特に好ましくは 80質量%以上である。この範囲内で、着肉性がより良好であり、より高耐刷性を有する平版印刷版を与え、かつ、機上現像性により優れた平版印刷版原版が得られる。

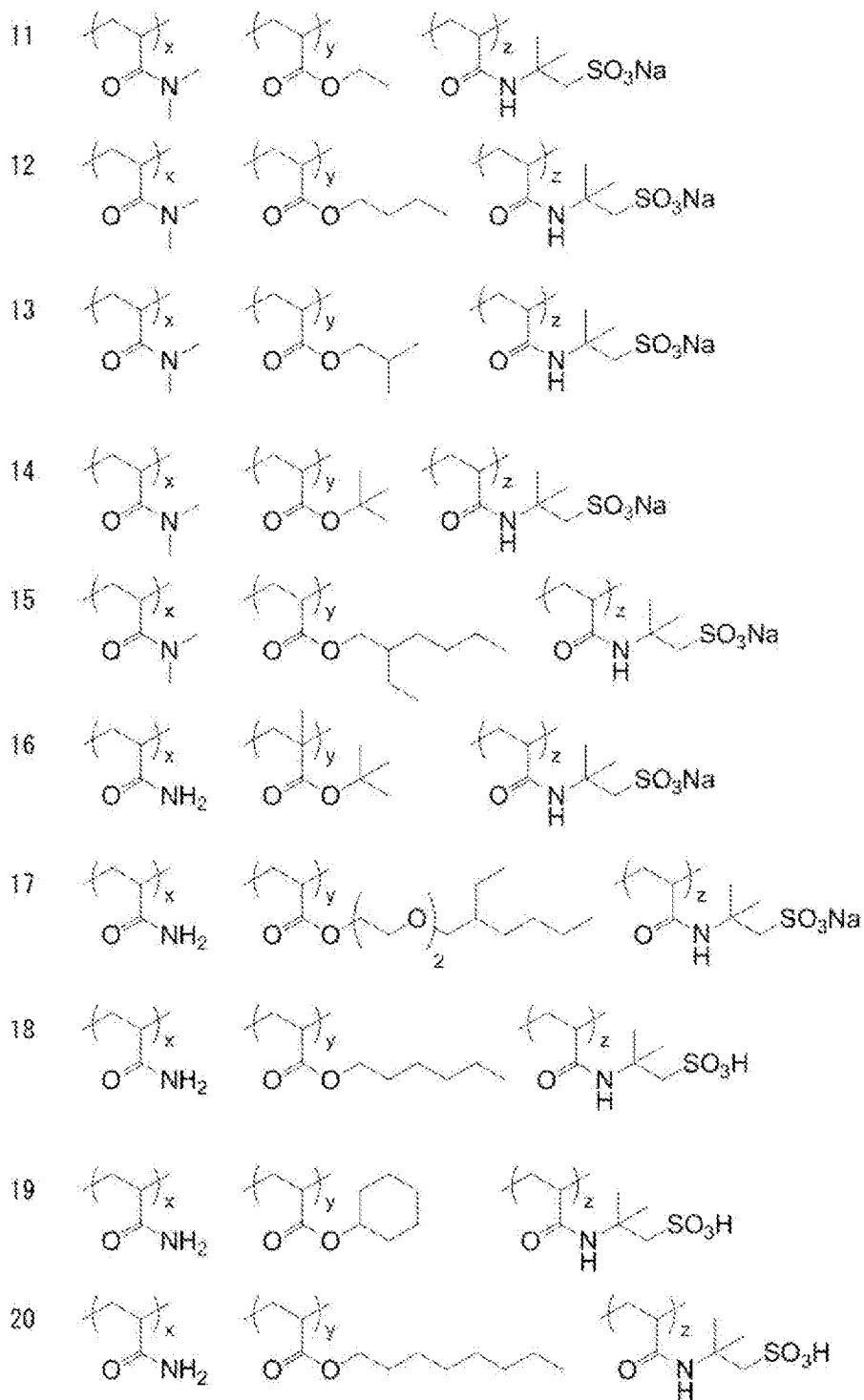
[0220]

[化38]



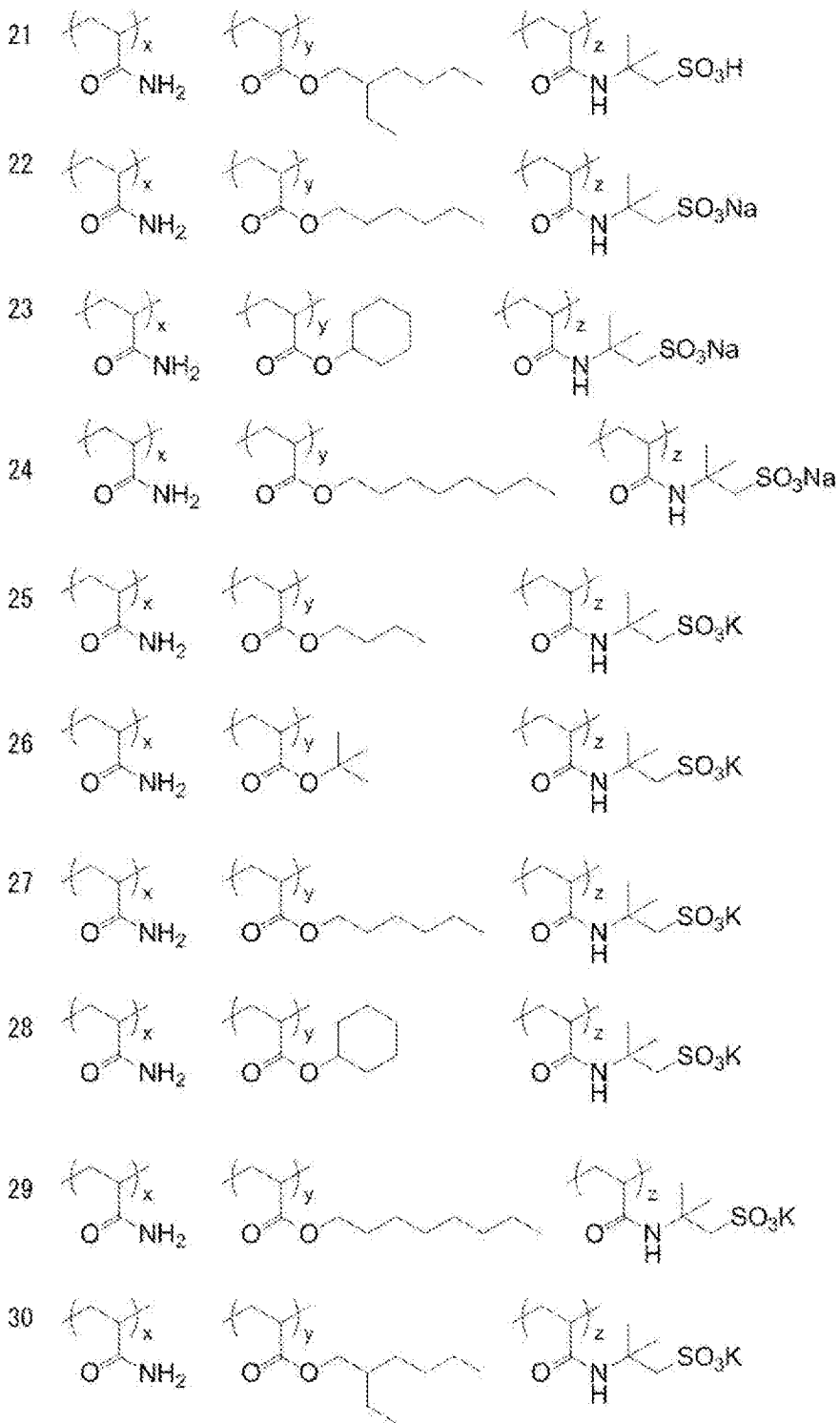
[0221]

[化39]



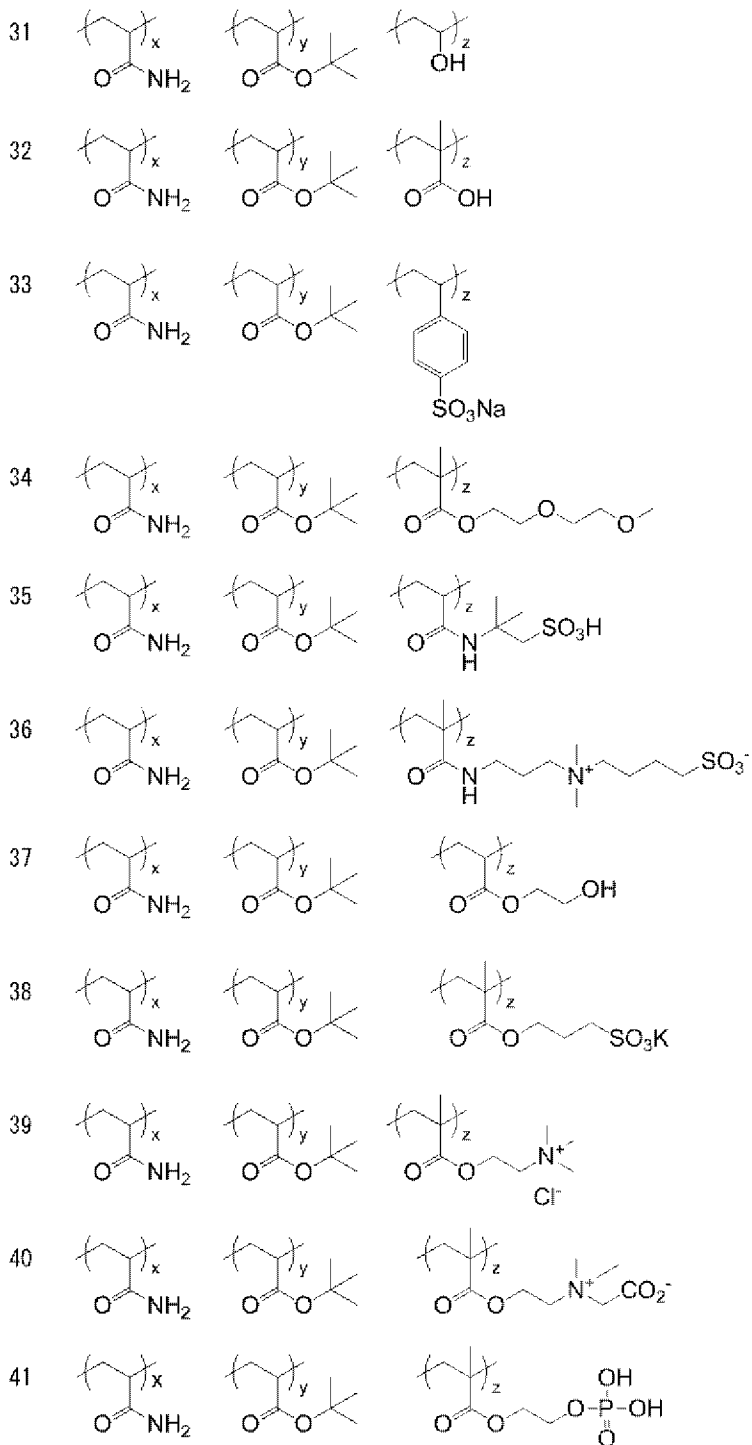
[0222]

[化40]



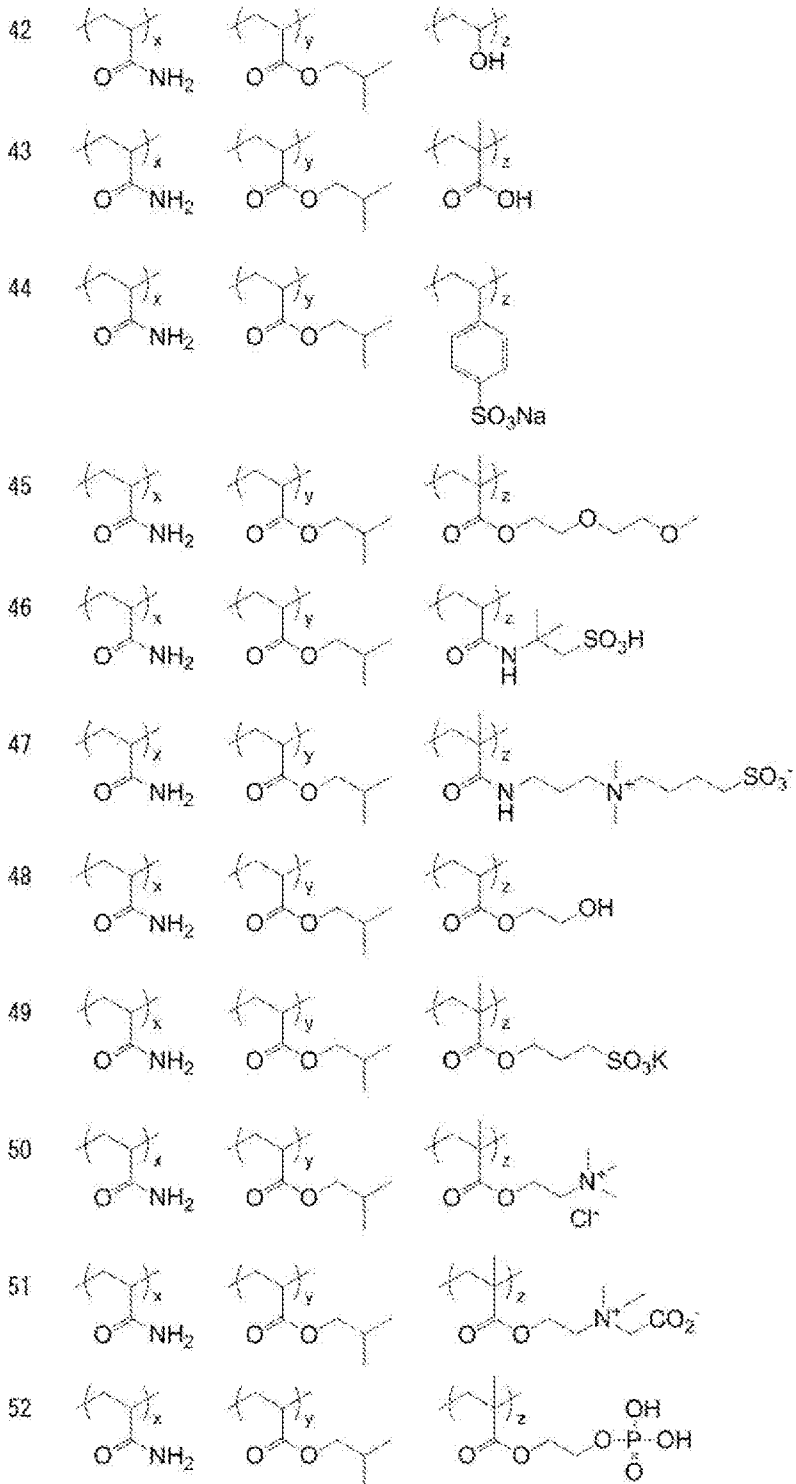
[0223]

## [化41]



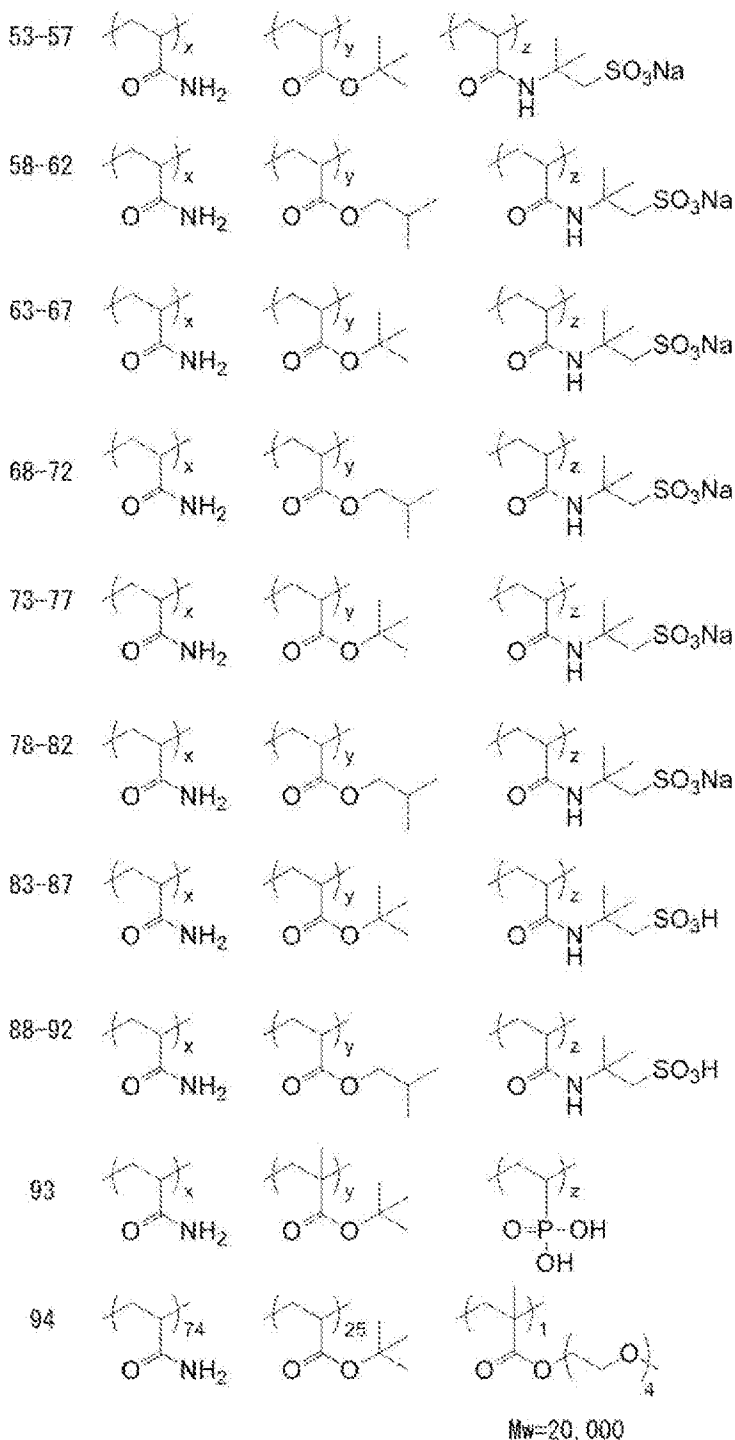
[0224]

[化42]



[0225]

[化43]



[0226]

[表2]

親水性ポリマー(e) 化合物番号	組成比(mol%)			Mw
	x	y	z	
1~52	74	25	1	20000
53	94	5	1	20000
54	89	10	1	20000
55	84	15	1	20000
56	79	20	1	20000
57	72	27	1	20000
58	94	5	1	20000
59	89	10	1	20000
60	84	15	1	20000
61	79	20	1	20000
62	72	27	1	20000
63	74	25	1	200000
64	74	25	1	100000
65	74	25	1	50000
66	74	25	1	30000
67	74	25	1	10000
68	74	25	1	200000
69	74	25	1	100000
70	74	25	1	50000
71	74	25	1	30000
72	74	25	1	10000
73	74.7	25	0.3	20000
74	73.5	25	1.5	20000
75	73	25	2	20000
76	72	25	3	20000
77	70	25	5	20000
78	74.7	25	0.3	20000
79	73.5	25	1.5	20000
80	73	25	2	20000
81	72	25	3	20000
82	70	25	5	20000
83	74.7	25	0.3	20000
84	73.5	25	1.5	20000
85	73	25	2	20000
86	72	25	3	20000
87	70	25	5	20000
88	74.7	25	0.3	20000
89	73.5	25	1.5	20000
90	73	25	2	20000
91	72	25	3	20000
92	70	25	5	20000
93	74	25	1	20000

[0227] 保護層は酸素遮断性を高めるため、特開2005-119273号公報に記載のように天然雲母、合成雲母等の無機質の層状化合物を含有することが好ましい。

保護層は、可撓性付与のための可塑剤、塗布性を向上させるための界面活性剤、表面の滑り性を制御する無機微粒子、及び／又は紫外線吸収剤など公知の添加物を含むことができる。また、画像記録層の説明に記載した感脂化剤を保護層に含有させることもできる。

[0228] 画像記録層との接着性や耐傷性は、版の取り扱いの観点から考慮される。すなわち、水溶性ポリマーを主成分とする親水性の保護層を親油性の画像記録層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これらの2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば特公昭54-12215号公報及び英国特許出願公開第1303578号明細書には、保護層中に、アクリル系エマルジョン又は水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20質量%～60質量%混合することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明の方法に適用される感光性平版印刷版原版の保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。

[0229] このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号明細書、特開昭55-49729号公報などに記載の公知の方法で塗布される。保護層の塗布量は、乾燥後の塗布量で、 $0.01\text{ g/m}^2\sim 10\text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $0.02\text{ g/m}^2\sim 3\text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、最も好ましくは $0.02\text{ g/m}^2\sim 1\text{ g/m}^2$ の範囲である。

このようにして、本発明の廃液濃縮方法及び本発明のリサイクル方法に係る現像処理工程に適用される感光性平版印刷版原版が得られる。

[0230] [製版方法]

感光性平版印刷版原版を、画像様露光して、現像処理を行うことで平版印刷版が作製される。なお、本発明の廃液濃縮方法及び本発明のリサイクル方法に係る製版処理において、平版印刷版原版が自動現像機の現像処理浴で現像液により現像処理され、その後、水洗処理及び不感脂化処理に順次供されることは既述の通りである。

## [0231] [画像様露光工程]

平版印刷版原版は、線画像、網点画像等を有する透明原画を通してレーザー露光するかデジタルデータによるレーザー光走査等で画像様に露光される。

露光に用いる光源の波長は300nm～450nm又は750nm～1400nmが好ましい。光源の波長が300nm～450nmの場合は、極大吸収波長がこの領域にある増感色素を画像記録層に有する平版印刷版原版が用いられ、光源の波長が750nm～1400nmの場合は、この領域に吸収を有する増感色素である赤外線吸収剤を画像記録層に含有する平版印刷版原版が用いられる。300nm～450nm波長光の光源としては、半導体レーザーが好適である。750nm～1400nm波長光の光源としては、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでもよい。

## [0232] [現像処理方法]

上記の現像液は、露光された平版印刷版原版の現像液及び現像補充液として用いることができ、既述のように自動処理機の現像浴に適用することが好ましい。

自動処理機を用いて現像する場合、処理量に応じて現像液が疲労してくるので、補充液又は新鮮な現像液を補充して現像処理能力を回復させてもよい。本発明のリサイクル方法においてもこの補充方式が好ましく適用される。

## [0233] [その他の製版プロセス]

平版印刷版原版から平版印刷版を作製する製版プロセスにおいては、必要に応じ、露光前、露光中、又は露光から現像までの間に、全面を加熱してもよい。このような加熱により、画像記録層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上や感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度及び耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは全面露光を行うことも有効である。通常、現像前の加熱は150℃以下の

穏和な条件で行う事が好ましい。前加熱の温度が高すぎると、非画像部にかぶりが生じる等の問題を生じる。現像後の加熱処理には非常に強い条件を利用する。通常は200℃～500℃の範囲である。後加熱処理の温度が低すぎると十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解が生じる。

## 実施例

[0234] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、高分子化合物に関して、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（Mw）であり、繰り返し単位の比率はモル百分率である。

[0235] [実施例1～9、比較例1～7]

[I] 平版印刷版原版（1）の作製

[0236] （1）支持体の作製

厚み0.3mmのアルミニウム板（Al含有量が99.5質量%以上である材質JIS A 1050）の表面の圧延油を除去するため、10質量%アルミン酸ソーダ水溶液を用いて50℃で30秒間、脱脂処理を施した。その後、径0.3mmのナイロン毛が束植されたブラシ3本とメジアン径25 $\mu$ mのパミスー水懸濁液（比重1.1g/cm<sup>3</sup>）を用いアルミニウム板表面を砂目立てして、水でよく洗浄した。この板を45℃の25質量%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に60℃で20質量%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。

[0237] 次に、60Hzの交流電圧を用いて連続的に電気化学的な粗面化処理を行った。このときの電解液は、硝酸1質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃であった。交流電源波形は、電流値がゼロからピークに達するまでの時間が0.8msec、duty比1:1、台形の矩形波交流を用いて、カーボン電極を対極として電気化学的な粗面化処理を行った。補助アノードにはフェライトを用いた。電流密度は電流のピーク値

で30 A / d m<sup>2</sup>、補助陽極には電源から流れる電流の5%を分流させた。硝酸電解における電気量はアルミニウム板が陽極時の電気量175 C / d m<sup>2</sup>であった。その後、スプレーによる水洗を行った。

[0238] 続いて、塩酸0.5質量%水溶液（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）、液温50℃の電解液にて、アルミニウム板が陽極時の電気量50 C / d m<sup>2</sup>の条件で、硝酸電解と同様の方法で、電気化学的な粗面化処理を行い、その後、スプレーによる水洗を行った。

次に、この板に15質量%硫酸（アルミニウムイオンを0.5質量%含む）を電解液として電流密度15 A / d m<sup>2</sup>で処理することにより2.5 g / m<sup>2</sup>の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗、乾燥して支持体（1）を作製した。

その後、非画像部の親水性を確保するため、支持体（1）に2.5質量% 3号ケイ酸ソーダ水溶液を用いて60℃で10秒間、シリケート処理を施し、その後、水洗して支持体（2）を得た。支持体（2）表面に付着したSiの量は10 mg / m<sup>2</sup>であった。支持体（2）の中心線平均粗さ（Ra）を直径2 μmの針を用いて測定したところ、0.51 μmであった。

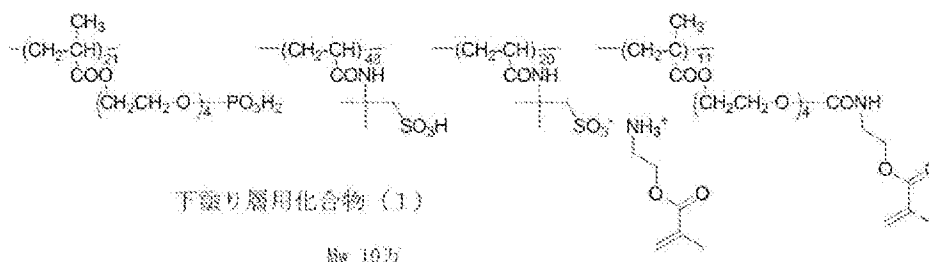
[0239] （2）下塗り層の形成

次に、支持体（2）上に、下記組成を有する下塗り層塗布液（1）を乾燥塗布量が20 mg / m<sup>2</sup>になるよう塗布して、以下の実験に用いる下塗り層を有する支持体を作製した。

[0240] <下塗り層塗布液（1）の組成>

- ・ 下記構造の下塗り層用化合物（1） 0.18 g
- ・ メタノール 55.24 g
- ・ 水 6.15 g

[0241] [化44]



## [0242] (1) 画像記録層の形成

前記のようにして形成された下塗り層上に、画像記録層塗布液 (C) をバ  
ー塗布した後、100℃60秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量1.0g/m<sup>2</sup>  
の画像記録層を形成した。

[0243] 画像記録層塗布液 (C) は、下記組成を有する感光液 (1) 及びマイクロゲ  
ル液 (1) を塗布直前に混合し攪拌することにより得た。

## [0244] &lt;感光液 (1) の組成&gt;

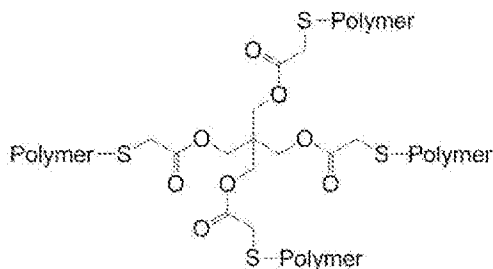
- ・ バインダーポリマー (1) [下記構造] 0.240 g
- ・ 赤外線吸収剤 (1) [下記構造] 0.030 g
- ・ ラジカル発生剤 (1) [下記構造] 0.162 g
- ・ 重合性化合物
  - トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート
  - (NKエステルA-9300、新中村化学 (株) 製) 0.192 g
- ・ 低分子親水性化合物
  - トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート 0.062 g
- ・ 低分子親水性化合物 (1) [下記構造] 0.050 g
- ・ 感脂化剤 ホスホニウム化合物 (1) [下記構造] 0.055 g
- ・ 感脂化剤
  - ベンジルージメチルーオクチルアンモニウム・PF<sub>6</sub>塩 0.018 g
- ・ 感脂化剤 アンモニウム基含有ポリマー
  - [下記構造、還元比粘度44cSt/g/ml] 0.035 g
- ・ フッ素系界面活性剤 (1) [下記構造] 0.008 g
- ・ 2-ブタノン 1.091 g
- ・ 1-メトキシ-2-プロパノール 8.609 g

## [0245] &lt;マイクロゲル液 (1) の組成&gt;

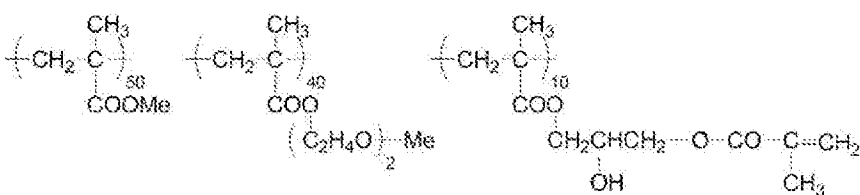
- ・ ミクロゲル (1) 2.640 g
- ・ 蒸留水 2.425 g

[0246] バインダーポリマー（１）、赤外線吸収剤（２）、ラジカル発生剤（１）、ホスホニウム化合物（１）、低分子親水性化合物（１）、アンモニウム基含有ポリマー、及びフッ素系界面活性剤（１）の構造は、以下に示すとおりである。

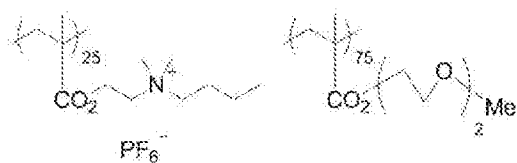
[0247] [化45]



上記のPolymer 部位



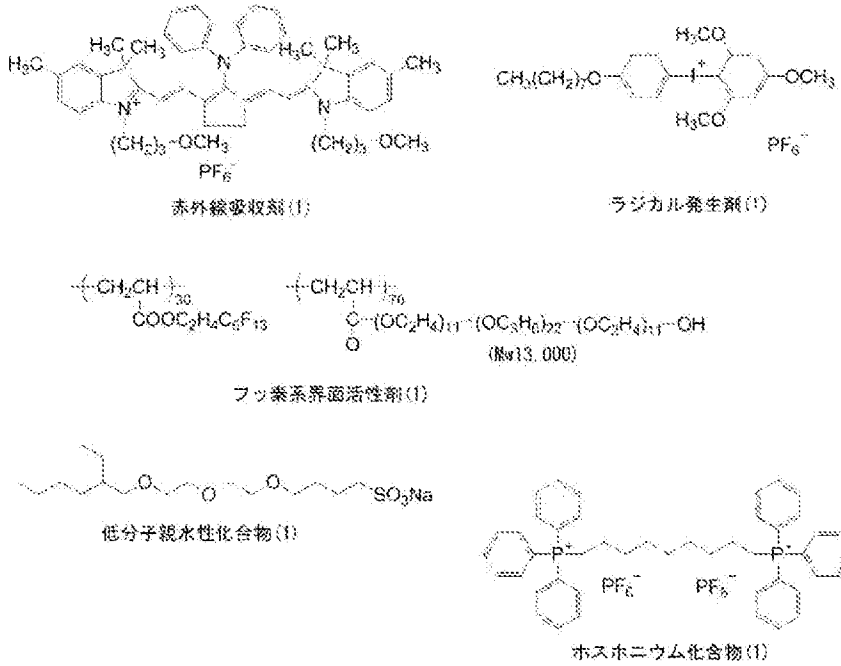
バインダーポリマー(1)



アンモニウム基含有ポリマー

[0248]

[化46]



[0249] ミクロゲル (1) の合成

油相成分として、トリメチロールプロパンとキシレンジイソシアネート付加体 (商品名: タケネートD-110N、三井武田ケミカル(株)製、75質量%酢酸エチル溶液) 10g、アロニックスSR-399 (商品名、東亜合成(株)製) 6.00g、パイオニンA-41C (商品名、竹本油脂(株)製) 0.12gを酢酸エチル16.67gに溶解した。水相成分としてPVA-205 (商品名、クラレ社製) の4質量%水溶液37.5gを調製した。油相成分および水相成分を混合し、ホモジナイザーを用いて12000rpmで10分間乳化した。得られた乳化物を、蒸留水25gに添加し、室温で30分攪拌後、40℃で2時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液を、固形分濃度が15質量%になるように蒸留水を用いて希釈し、これをミクロゲル(1)とした。乾式粒度分布測定装置 (商品名: LA-910、(株)堀場製作所製) で測定したミクロゲル(1)の平均粒径は0.2μmであった。

[0250] (2) 保護層の形成

上記画像記録層上に、さらに下記組成の保護層塗布液（１）をバー塗布した後、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $60$ 秒でオープン乾燥し、乾燥塗布量 $0.15\text{ g/m}^2$ の保護層を形成して平版印刷版原版（１）を得た。

[0251]（無機質層状化合物分散液（１）の調製）

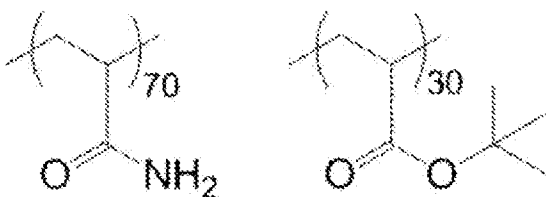
イオン交換水 $193.6\text{ g}$ に合成雲母（商品名：ソマシフME-100、コープケミカル（株）製） $6.4\text{ g}$ を添加し、ホモジナイザーを用いて平均粒径（レーザー散乱法）が $3\text{ }\mu\text{m}$ になるまで分散した。得られた分散粒子のアスペクト比は $100$ 以上であった。

[0252] <保護層用塗布液（１）の組成>

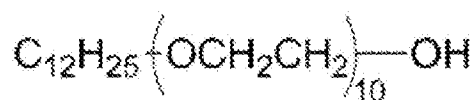
- ・無機質層状化合物分散液（１）（上記で得たもの）  $1.5\text{ g}$
- ・親水性ポリマー（１）（固形分）〔下記構造、 $M_w$ ： $3$ 万〕  $0.55\text{ g}$
- ・ポリビニルアルコール（商品名：CKS50、日本合成化学工業（株）製、スルホン酸変性、けん化度 $99$ モル%以上、重合度 $300$ ） $6$ 質量%水溶液  $0.10\text{ g}$
- ・ポリビニルアルコール（商品名：PVA-405、（株）クラレ製、けん化度 $81.5$ モル%、重合度 $500$ ） $6$ 質量%水溶液  $0.03\text{ g}$
- ・界面活性剤（商品名：エマレックス710、日本エマルジョン（株）製） $1$ 質量%水溶液  $0.86\text{ g}$
- ・イオン交換水  $6.0\text{ g}$

[0253]

[化47]



親水性ポリマー(1)



エマレックス710)

[0254] このようにして、支持体上に、画像記録層と保護層とを有する評価用の感光性平版印刷版原版を作製した。得られた感光性平版印刷版原版を以下の工程により製版し、現像処理工程において生じた現像処理廃液を濃縮した。

[0255] [現像液の調製]

下記組成の現像液(A)～現像液(M)を作製した。

<現像液(A)>

・ノニオン性界面活性剤(ポリオキシエチレンナフタレンエーテル)(商品名:ニューコール B13、日本乳化剤(株)製、固形分100%) 5.0質量%

・キレート剤((エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩)商品名:キレストEDDS-35、キレスト(株)製) 0.5質量%

・シリコン系消泡剤(商品名:TSA739モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製) 0.1質量%

・防腐剤(商品名:Acticide LA1206、ソー・ジャパン(株)製) 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。(pH:9.4)

現像液 (A) ~ (C)、(I) ~ (K) の調製に用いられた界面活性剤であるニューコール B13 (商品名、日本乳化剤 (株) 製) は、一般式 (B) に包含されるナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤である。

[0256] <現像液 (B)>

・ノニオン性界面活性剤 (ポリオキシエチレンナフタレンエーテル) (商品名: ニューコール B13、日本乳化剤 (株) 製、固形分 100%) 5.0 質量%

・キレート剤 (エチレンジアミンジコハク酸 3 ナトリウム塩) (商品名: キレスト EDDS-35、キレスト (株) 製) 0.5 質量%

・シリコーン系消泡剤 (商品名: TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製) 0.1 質量%

・防腐剤 (商品名: Acticide LA1206 ソー・ジャパン (株) 製) 0.1 質量%

水を加えて全量を 100 質量%とした。

(リン酸を添加し、pH を 6.0 に調整)

[0257] <現像液 (C)>

・ノニオン性界面活性剤 (ポリオキシエチレンナフタレンエーテル) (商品名: ニューコール B13、日本乳化剤 (株) 製、固形分 100%) 5.0 質量%

・キレート剤 (エチレンジアミンジコハク酸 3 ナトリウム塩) (商品名: キレスト EDDS-35、キレスト (株) 製) 0.5 質量%

・シリコーン系消泡剤 (商品名: TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製) 0.1 質量%

・防腐剤 (商品名: Acticide LA1206、ソー・ジャパン (株) 製) 0.1 質量%

水を加えて全量を 100 質量%とした。

(リン酸を添加し、pH を 8.0 に調整)

[0258] <現像液 (D)>

- ・アニオン性界面活性剤（アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム）（商品名：ペレックス NBL、花王（株）製、35%水溶液） 10.0質量%

- ・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%

- ・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製） 0.1質量%

- ・防腐剤（商品名：Acticide LA1206、ソー・ジャパン（株）製） 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。（pH：8.0）

現像液（D）の調製に用いられた界面活性剤であるペレックス NBL（商品名、花王（株）製）は、一般式（A）に包含されるナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤である。

[0259] <現像液（E）>

- ・アニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンアリールエーテル硫酸エステル塩）（商品名：ニューコールB4-SN、日本乳化剤（株）製、60%水溶液） 7.0質量%

- ・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%

- ・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製） 0.05質量%

- ・防腐剤（商品名：バイオホープ、ケイ・アイ化成（株）製） 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。（pH：8.5）

現像液（E）の調製に用いられた界面活性剤であるニューコールB4-SN（商品名、日本乳化剤（株）製）は、一般式（A）に包含されるナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤である。

[0260] <比較現像液（F）>

・アニオン性界面活性剤（ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム）（商品名：エレミノールMON-2、三洋化成工業（株）製、47%水溶液） 10.0質量%

・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%

・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製） 0.05質量%

・防腐剤（商品名：バイオホープ、ケイ・アイ化成（株）製） 0.1質量%  
水を加えて全量を100質量%とした。（pH：9.0）

現像液（F）の調製に用いられた界面活性剤であるエレミノールMON-2（商品名、三洋化成工業（株）製）は、分子内にナフタレン骨格を有しない、本発明の範囲外のアニオン性界面活性剤である。

[0261] <比較現像液（G）>

・ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル）（商品名：エマルゲンA-90、花王（株）製、固形分100%） 7.0質量%

・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%

・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製） 0.05質量%

・防腐剤（商品名：バイオホープ、ケイ・アイ化成（株）製） 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。（pH：8.8）

現像液（G）の調製に用いられた界面活性剤であるエマルゲンA-90（商品名、花王（株）製）は、分子内にナフタレン骨格を有しない、本発明の範囲外のノニオン性界面活性剤である。

[0262] <比較現像液（H）>

・アニオン性界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸塩）（商品名：ニュ

ーコール 210、日本乳化剤（株）製、50%水溶液）7.0質量%  
・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製）0.5質量%  
・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）0.05質量%  
・防腐剤（商品名：バイオホープ、ケイ・アイ化成（株）製）0.1質量%  
水を加えて全量を100質量%とした。（pH：8.9）

現像液（H）の調製に用いられた界面活性剤であるニューコール 210（商品名、日本乳化剤（株）製）は、分子内にナフタレン骨格を有しない、本発明の範囲外のアニオン性界面活性剤である。

[0263] <現像液（I）>

・ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンナフタレンエーテル）（商品名：ニューコール B13、日本乳化剤（株）製、固形分100%）5.0質量%  
・ベンジルアルコール 1.0質量%  
・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製）0.5質量%  
・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）0.1質量%  
・防腐剤（商品名：Acticide LA1206、ソー・ジャパン（株）製）0.1質量%  
水を加えて全量を100質量%とした。

（リン酸を添加し、pHを8.0に調整）

[0264] <現像液（J）>

・ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンナフタレンエーテル）（商品名：ニューコール B13、日本乳化剤（株）製、固形分100%）5.0質量%  
・ベンジルアルコール 2.0質量%

- ・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製） 0.1質量%
- ・防腐剤（商品名：Acticide LA1206、ソー・ジャパン（株）製） 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。

（リン酸を添加し、pHを8.0に調整）

[0265] <比較現像液（K）>

- ・ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンナフタレンエーテル）（商品名：ニューコール B13、日本乳化剤（株）製、固形分100%） 5.0質量%
- ・ベンジルアルコール（沸点：205℃） 4.0質量%
- ・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%
- ・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製） 0.1質量%
- ・防腐剤（商品名：Acticide LA1206、ソー・ジャパン（株）製） 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。

（リン酸を添加し、pHを8.0に調整）

比較現像液（K）は、特定有機溶剤の含有量が2.0質量%以上の、本発明の範囲外の現像液である。

[0266] <比較現像液（L）>

- ・ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンナフタレンエーテル）（商品名：ニューコール B13、日本乳化剤（株）製、固形分100%） 5.0質量%
- ・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キ

レストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%

・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）0.1質量%

・防腐剤（商品名：Acticide LA1206、ソー・ジャパン（株）製） 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。

（リン酸を添加し、pHを5.0に調整）

比較現像液（L）は、pHが5.0の、本発明の範囲外の現像液である。

[0267] <比較現像液（M）>

・ノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンナフタレンエーテル）（商品名：ニューコール B13、日本乳化剤（株）製、固形分100%） 5.0質量%

・キレート剤（エチレンジアミンジコハク酸3ナトリウム塩）（商品名：キレストEDDS-35、キレスト（株）製） 0.5質量%

・シリコーン系消泡剤（商品名：TSA739、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）0.1質量%

・防腐剤（商品名：Acticide LA1206、ソー・ジャパン（株）製） 0.1質量%

水を加えて全量を100質量%とした。

（水酸化ナトリウムを添加し、pHを10.0に調整）

比較現像液（M）は、pHが10.0の、本発明の範囲外の現像液である。

。

[0268] <感光性平版印刷版原版の製版>

得られた感光性平版印刷版原版（1）について、以下の工程を行って製版し、平版印刷版を得た。

（露光工程）

得られた感光性平版印刷版原版の露光は、下記露光Aまたは露光Bのいずれかの条件により行った。

<露光A>

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載のLuxel PLATESETTER T-6000III (商品名、富士フイルム (株) 製) にて、外面ドラム回転数1000rpm、レーザー出力70%、解像度2400dpi (dot per inch) の条件で露光した。露光画像はベタ画像及び20 $\mu$ mドットFMスクリーンの50%網点チャートを含む。

[0269] <露光B>

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載のTrendsetter 3244VX (商品名、Creo社製) にて、出力6.4Wで外面ドラム回転数150rpm、解像度2400dpi の条件で露光した。露光画像はベタ画像及び20 $\mu$ mドットFMスクリーンの50%網点チャートを含む。

[0270] (現像処理工程 工程(i)、水洗工程(ii)、不感脂化処理工程(iii))

得られた露光済み平版印刷版原版を、図2に示す自動現像装置1を使用して、製版に供した。具体的には、現像処理部14にて、下記表3に記載の現像液を用いて、原版から画像記録層未露光部を除去する現像処理工程、現像後の平版印刷版を水洗部16において水洗する水洗工程、及び、水洗後の平版印刷版に不感脂化処理部18にて下記不感脂化処理液を適用する不感脂化工程を、順次行って、製版された平版印刷版を得た。

現像処理工程における各種条件を以下に示す。

現像液温度 : 全て25 $^{\circ}$ C

搬送速度 : 100cm/min.

現像部のブラシ回転速度 : 100rpm

水洗部の水供給条件 : 水 (25 $^{\circ}$ C (室温)、供給量 : 10L/min)

不感脂化処理液 : ガム液 (商品名 : FN-6、富士フイルム (株) 製) / 水道水 = 1 / 1 (pH : 3.5)

不感脂化処理液温度 : 25 $^{\circ}$ C (室温)、不感脂化処理液槽通過時間 : 10L

／min)

[0271] [蒸発濃縮工程]

自動現像機に、前記現像液100L（現像槽に20L、外部タンクに80L）を仕込んだ後に、現像液の交換或いは補充を行うことなく、平版印刷版原版1500m<sup>2</sup>を連続して製版処理した後、現像処理液を廃液として自動現像機から排液した。得られた現像処理廃液を、廃液濃縮装置XR-2000（商品名、富士フイルムグローバルグラフィックシステムズ株式会社製）を通し、下記表2に示す濃縮率となるように濃縮した。

[0272] （製版処理の評価）

[0273] <現像スピード>

露光（露光A）後、得られた平版印刷版を30℃-75%RHの保存環境で10日間保存後、画像様露光は行わず、現像処理した。なお、現像液は表3記載の現像液を用いた。

現像して得られた平版印刷版の非画像部濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を使用し、濃度計に装備されている赤フィルターを用いてシアン濃度を測定した。保護層、感光層、下塗り層を塗布する前の、親水化表面処理が完了した支持体の濃度値と、現像処理後の非画像部濃度値との差異を以下の基準で評価した。

比較した差異が小さいほど非画像部の現像性に優れ、現像スピードが良好であると評価し、Aは実用上問題のないレベルであり、Cは実用上不可レベルである。

A：非画像部濃度値と支持体濃度値との差が、+0.02以下である。

B：非画像部濃度値と支持体濃度値との差が、+0.02を超え、+0.03以下である。

C：非画像部濃度値と支持体濃度値との差が、+0.03を超える。

[0274] <現像カスの発生>

露光（露光A）後、上記現像処理を行った10枚の平版印刷版（各々3.0m<sup>2</sup>のサイズを有する）について、版上の汚れ（版上に付着したカスの個数

) を目視で観察し、現像で除去された画像記録層成分が再付着している程度を下記の指標で評価した。

A : 除去成分の再付着が全くなく極めて良好

B : ごく僅かに除去成分が観察されるが、ウェスなどで容易に除去可能で実用上許容されるレベル。

C : 除去成分多く、かつウェスで拭いても容易に除去出来ず実用上問題となるレベル。

D : 除去成分の再付着が極めて多く劣悪。

[0275] (蒸発濃縮工程における濃縮液の評価)

前記蒸発濃縮工程で現像処理廃液を濃縮する際に、濃縮装置内での廃液の発泡性を調べた。装置内で発泡を生じた廃液から分離された水蒸気を凝縮して得られた液体は、再生水として不適であり、後の使用に供さなかった。

[0276] [ I I ] 平版印刷版原版及び得られた平版印刷版の評価

平版印刷版原版 ( 1 ) の機上現像性を下記の要領で確認した。

また、製版処理を経て得られた平版印刷版の着肉性 ( 初期着肉性、特色インキでの着肉性 ) 及び耐刷性について下記の要領で評価した。特色インキでの着肉性は、平版印刷版原版を経時させた場合にも評価した。

[0277] ( 1 ) 機上現像性

得られた平版印刷版原版を赤外線半導体レーザー搭載の富士フィルム ( 株 ) 製 L u x e l P L A T E S E T T E R T - 6 0 0 0 I I I にて、外面ドラム回転数 1 0 0 0 r p m、レーザー出力 7 0 %、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。露光画像はベタ画像及び 2 0 μ m ドット F M スクリーンの 5 0 % 網点チャートを含む。

得られた露光済み原版を現像処理することなく、( 株 ) 小森コーポレーション製印刷機 L I T H R O N E 2 6 の版胴に取り付けた。E c o l i t y - 2 ( 富士フィルム ( 株 ) 製 ) / 水道水 = 2 / 9 8 ( 容量比 ) の湿し水と V a l u e s - G ( N ) 墨インキ ( D I C ( 株 ) 製 ) とを用い、L I T H R O N E 2 6 の標準自動印刷スタート方法で湿し水とインキとを供給して、原版を

機上現像した。その後、毎時10000枚の印刷速度で、特菱アート（76 . 5kg）紙に印刷を100枚行った。

このとき、画像記録層の未露光部（非画像部）にインキが転写しない状態になるまでに要した印刷用紙の枚数を機上現像性の指標として計測したところ、いずれの平版印刷版原版を用いた場合も、前記枚数が100枚以内であり、良好な機上現像性が確認された。

[0278] (2) 着肉性

露光（露光A）後、上記現像処理を行って得た平版印刷版を、印刷機（商品名：ダイヤ1F-2、三菱重工製）を使用して印刷し、刷り出しから、画像部インキ濃度がかすれることなく、良好な印刷物が得られるまでの印刷枚数を評価した。印刷インキはグラフG（N）（商品名、DIC（株）製）を使用した。湿し水はIF マークII（商品名、富士フィルム製）を使用した。印刷開始後、徐々にインキが画像記録層に付着し、結果として紙上でのインキ濃度が高まる。

インキ濃度が標準的印刷物濃度（マクベス反射濃度 $D = 1.80$ ）に達したときの印刷枚数をインキ着肉性として以下の基準で評価した。着肉までの印刷枚数が少ないほど着肉性が優れていることになる。

A：着肉までの枚数が12枚以下

B：着肉までの枚数が13～14枚

C：着肉までの枚数が15～24枚

D：着肉までの枚数が25枚以上

(3) 耐汚れ性

露光（露光B）後、上記現像処理を行って得た平版印刷版を印刷機（商品名：Speedmaster 52、ハイデルベルグ社製）のシリンダーに取り付け、湿し水〔商品名：IF102、富士フィルム（株）製、エッチ液〕／水＝3／97（容量比）の混合物と墨インキ（商品名：TRANS-G（N）、DIC（株）製）とを供給した後、毎時6000枚の印刷速度で印刷を100枚行った。

この後、印刷機の水目盛りを絞って、網点画像に絡みが発生するまで給水量を徐々に少なくした。このときの絡み汚れの発生を下記の指標で評価した。この結果を表3に示す。

A：絡みが発生しにくく十分な水／インキバランスを有し、耐汚れ性が良好。

B：若干の絡みが発生するものの、実用上許容される耐汚れ性レベル。

C：絡みが発生し網点シャドー側がつぶれた状態であり、実用上問題となるレベル。

D：少し吸水量を絞っただけで劣悪な絡み発生。

[0279] [表3]

	平版印刷版 原版	現像液		製版工程と平版印刷版の評価				廃液濃縮工程	
		種類	pH	現像スピード	現像カスの発生	着肉性	汚れ性	濃縮率	廃液濃縮工程 / 発生水の評価
実施例1	(1)	現像液(A)	9.4	A	B	A	A	1/4	問題なし
実施例2	(1)	現像液(B)	6.0	A	A	A	A	1/4	問題なし
実施例3	(1)	現像液(C)	8.0	A	B	A	A	1/4	問題なし
実施例4	(1)	現像液(B)	8.0	A	A	A	A	1/2	問題なし
実施例5	(1)	現像液(B)	8.0	A	A	A	A	1/10	問題なし
実施例6	(1)	現像液(D)	8.0	A	B	B	A	1/4	問題なし
実施例7	(1)	現像液(E)	8.5	A	B	B	A	1/4	問題なし
実施例8	(1)	現像液(I)	8.0	A	A	A	A	1/4	問題なし
実施例9	(1)	現像液(J)	8.0	A	A	A	A	1/4	問題なし
比較例1	(1)	比較現像液(F)	9.0	B	B	C	B	1/4	発泡
比較例2	(1)	比較現像液(G)	8.8	C	D	B	A	1/4	粘度上昇
比較例3	(1)	比較現像液(H)	8.9	B	C	C	B	1/4	発泡
比較例4	(1)	比較現像液(K)	8.0	A	A	A	A	1/4	版の過現像
比較例5	(1)	現像液(B)	8.0	A	B	A	A	1/12	粘度上昇
比較例6	(1)	比較現像液(L)	5.0	A	C	A	A	1/4	問題なし
比較例7	(1)	比較現像液(M)	10.0	A	C	A	A	1/4	問題なし

[0280] 表3の結果より、本発明に係る現像液を用いた実施例1～実施例9の現像処理廃液濃縮方法においては、現像処理時の現像スピードが良好で現像カスの発生が抑制され、製版処理により得られた平版印刷版の性能も良好であることがわかる。

一方、本発明の範囲外の界面活性剤を用いた比較現像液を用いた比較例1～4では、現像処理廃液の濃縮時に発泡が生じたり、粘度が上昇したりして濃縮が困難であり、再生水を得難かった。また、比較例4では、現像液における特定有機溶剤の含有量の過剰に起因する現像反応の過度の進行のため、網点画像が細る現象（過現像）が生じた。また、1/10を超えて濃縮した比較例5では、廃液の粘度上昇が著しかった。現像液のpHが本発明の範囲外の比較例6及び比較例7では、現像処理廃液の濃縮には問題はないものの、現像時の現像カスの発生が著しく、反面が汚れる故障が生じ、実用上問題になるレベルであった。

[0281] [再生水供給工程]

前記蒸発濃縮工程及びその後の再生水生成工程を経て得られた再生水のうち、上記濃縮工程において問題を生じないと評価された実施例1～9の現像処理廃液から得られたものをそれぞれ、補充水タンクに供給し、補充水タンクを経て、自動現像機の現像浴に必要量循環させた。

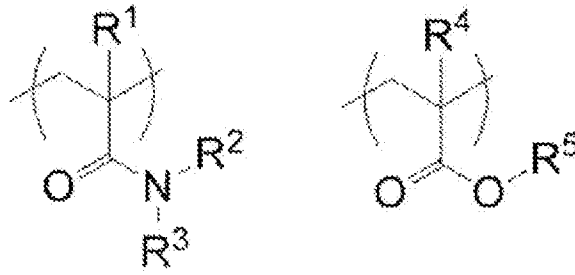
その後、実施例1～実施例9の現像液を使用し、これらの現像液より得られた再生水を補充水として供給しながら、継続的な製版処理を行ったところ、いずれも、その後の平版印刷版原版の1500m<sup>2</sup>連続製版処理において良好な製版が行われ、問題を生じることはなかった。

[0282] 日本国特許出願2012-147791の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 支持体上に (a) 赤外線吸収染料、(b) 重合開始剤、及び (c) 重合性化合物、を含有するラジカル重合性の画像記録層と、保護層と、をこの順に有する感光性平版印刷版原版を露光後、現像する自動現像機の現像処理浴中で、該露光後の感光性平版印刷版原版を、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一つを1質量%～10質量%含有し、沸点が100℃～300℃の範囲にある有機溶剤の含有量が2質量%以下であり、pHが6.0～9.5である現像液により現像処理することにより生じた現像処理廃液を得る工程、及び、
- 前記現像処理廃液を、蒸発濃縮装置で、濃縮前の現像処理廃液の量に対する濃縮後の現像処理廃液の量の比が容量基準で1/2～1/10となるように、蒸発濃縮する工程、
- を含む感光性平版印刷版の現像処理廃液濃縮方法。
- [請求項2] 前記蒸発濃縮工程において生じた水蒸気を冷却により凝縮して再生水を生成する工程を含む、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記界面活性剤が、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基からなる群より選択される少なくとも一つを含むポリオキシアルキレン鎖を含む化合物である、請求項1又は請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記ポリオキシアルキレン鎖に繰返し単位として含まれる前記オキシエチレン基及びオキシプロピレン基の数が合計で5～30である、請求項3に記載の方法。
- [請求項5] 前記保護層が、少なくとも下記一般式(1)で表される繰返し単位と下記一般式(2)で表される繰返し単位とを含む親水性ポリマーを含有する保護層である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の方法。

[化1]

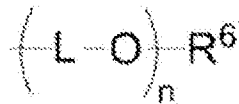


一般式 (1)

一般式 (2)

一般式 (1) 及び一般式 (2) 中、R<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々独立に、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。R<sup>5</sup>は、直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数2～8の無置換アルキル基、置換基として芳香環若しくは複素環を有してもよい置換アルキル基、又は下記一般式 (3) で表される置換基を表す。

[化2]



一般式 (3)

一般式 (3) において、Lは炭素原子数2～6のアルキレン基を表し、R<sup>6</sup>は直鎖、分岐若しくは環状の炭素原子数4～8の無置換アルキル基又は芳香族置換アルキル基を表す。nはポリエーテルの平均付加モル数を表し、2～4の範囲である。

[請求項6]

前記親水性ポリマーが、さらに、下記一般式 (4) で表される繰返し単位を含む、請求項5に記載の方法。

[化3]

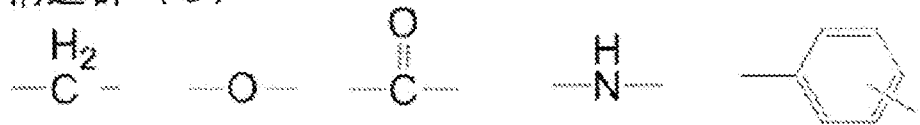


一般式 (4)

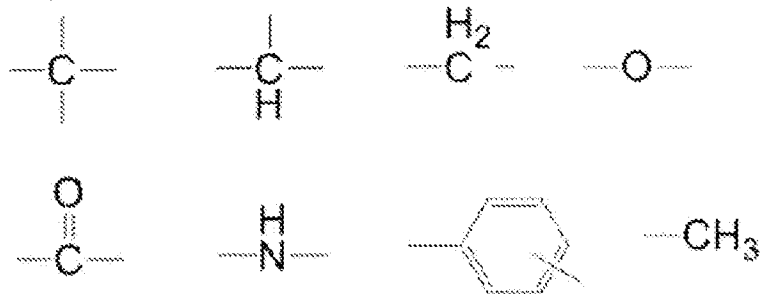
一般式 (4) 中、R<sup>7</sup>は、水素原子又はメチル基を表す。Xは単結合又は下記構造群 (5) に示す構造から選ばれる二価の連結基であるか、又は、下記構造群 (6) に示す構造から選ばれる複数を組み合わせてなる二価の連結基を表す。Yは、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、ホスホン酸基、ホスホン酸塩基、ヒドロキシル基、カルボキシペタイン基、スルホペタイン基、アンモニウム基、又は、下記一般式 (7) で表されるポリエーテル基を表す。

[化4]

構造群 (5)



構造群 (6)



[化5]



一般式(7)において、L'は炭素原子数2～3のアルキレン基、R<sup>8</sup>は水素原子又はメチル基を表す。n'はポリエーテルの平均付加モル数を表し、2～4の範囲である。

[請求項7]

支持体上に(a)赤外線吸収染料、(b)重合開始剤、及び(c)重合性化合物、を含有するラジカル重合性の画像記録層と、保護層と、をこの順に有する感光性平版印刷版原版を露光後、現像する自動現像機の現像処理浴中で、該露光後の感光性平版印刷版原版を、ナフタレン骨格を有するアニオン性界面活性剤及びナフタレン骨格を有するノニオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも一つを1質量%～10質量%含有し、沸点が100℃～300℃の範囲である有機溶剤の含有量が2質量%以下であり、pHが7.0～9.5である現像液により現像処理する工程、

前記現像処理工程において生じた現像処理廃液を、蒸発濃縮装置で、濃縮前の現像処理廃液の量に対する濃縮後の現像処理廃液の量の比が容量基準で1/2～1/10となるように、蒸発濃縮する工程、

前記蒸発濃縮工程において生じた水蒸気を冷却により凝縮して再生水を生成する工程、及び、

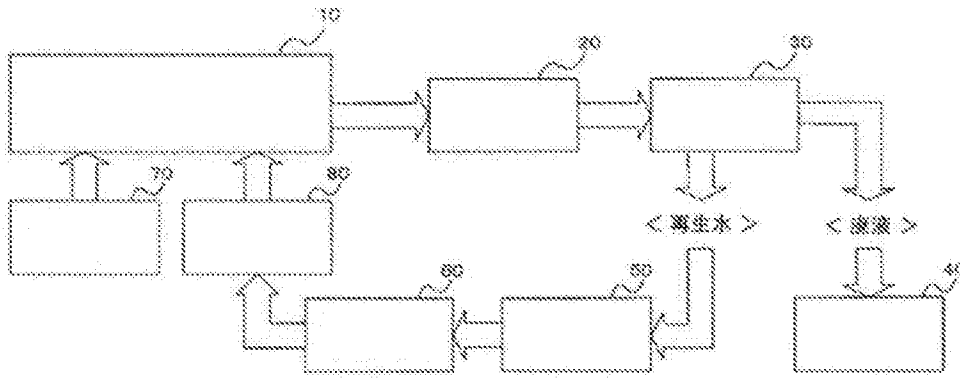
前記再生水を、前記自動現像機に供給する工程、

を含む感光性平版印刷版の現像処理廃液のリサイクル方法。

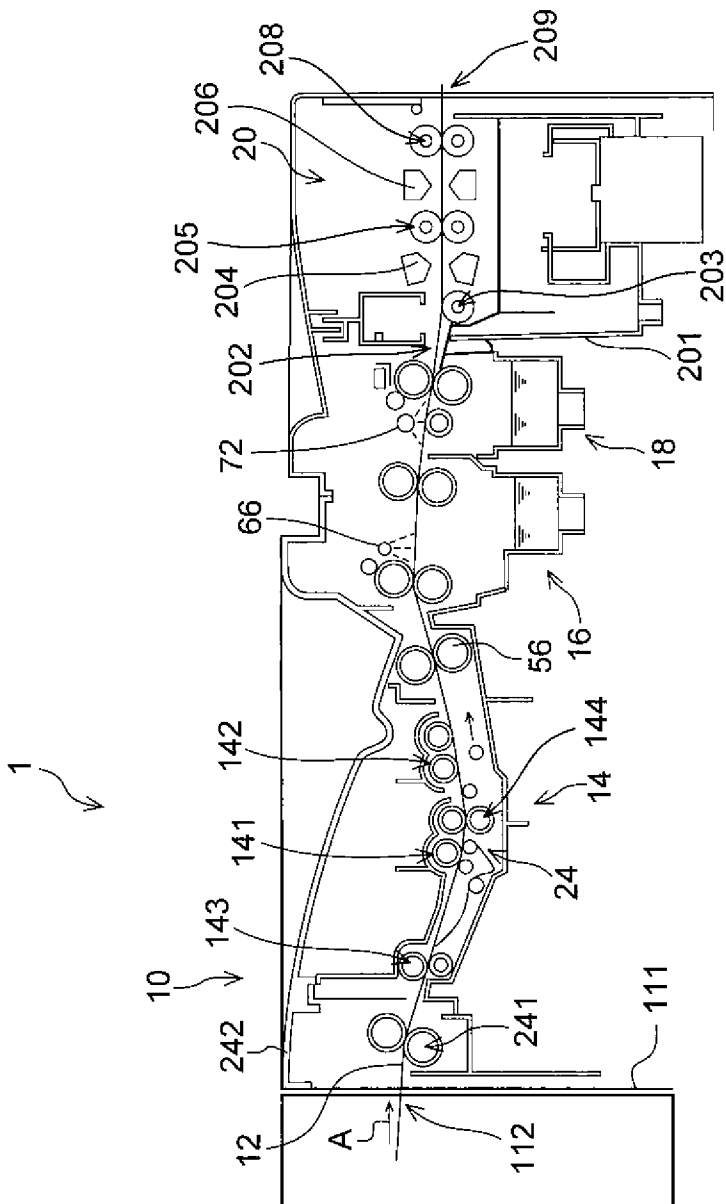
[請求項8]

前記感光性平版印刷版原版を、前記現像処理工程後、水洗工程、及び不感脂化液による非画像部の不感脂化処理工程を経て、製版することを含む、請求項7に記載の方法。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/066758

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G03F7/32(2006.01)i, C02F1/04(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

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)

G03F7/32, C02F1/04, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y A	JP 2010-079083 A (Fujifilm Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), examples & US 2010/0081090 A1	1-4, 7, 8 5 6
Y A	JP 2012-073597 A (Fujifilm Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), claim 1; examples & US 2012/0052442 A1 & EP 2423748 A1 & CN 102442049 A	5 1-4, 6-8
A	JP 2008-080229 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), (Family: none)	1-8

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  
16 July, 2013 (16.07.13)

Date of mailing of the international search report  
23 July, 2013 (23.07.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-065126 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 March 1999 (05.03.1999), (Family: none)	1-8
A	JP 2003-228175 A (Konica Corp.), 15 August 2003 (15.08.2003), (Family: none)	1-8
A	JP 2010-537238 A (Eastman Kodak Co.), 02 December 2010 (02.12.2010), & US 2010/0190110 A1 & EP 2028548 A1 & WO 2009/024592 A1 & DE 602007005475 D & ES 2339394 T & CN 101784961 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/32(2006.01)i, C02F1/04(2006.01)i, G03F7/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

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. G03F7/32, C02F1/04, G03F7/00, G03F7/004, G03F7/11

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 Y A	JP 2010-079083 A (富士フイルム株式会社) 2010. 04. 08, 【実施例】 & US 2010/0081090 A1	1-4, 7, 8 5 6
Y A	JP 2012-073597 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 12, 【請求項1】、【実施例】 & US 2012/0052442 A1 & EP 2423748 A1 & CN 102442049 A	5 1-4, 6- 8

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 16. 07. 2013	国際調査報告の発送日 23. 07. 2013
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 外川 敬之	2H	3718
	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	JP 2008-080229 A (東洋紡績株式会社) 2008. 04. 10, (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 11-065126 A (三菱化学株式会社) 1999. 03. 05, (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2003-228175 A (コニカ株式会社) 2003. 08. 15, (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2010-537238 A (イーストマン コダック カンパニー) 2010. 12. 02, & US 2010/0190110 A1 & EP 2028548 A1 & WO 2009/024592 A1 & DE 602007005475 D & ES 2339394 T & CN 101784961 A	1 - 8