

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4223226号
(P4223226)

(45) 発行日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(24) 登録日 平成20年11月28日(2008.11.28)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/00	(2006.01)	G03F	7/00	502
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	507
G03F	7/40	(2006.01)	G03F	7/40	501

請求項の数 4 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-119809 (P2002-119809)	(73) 特許権者	390023674
(22) 出願日	平成14年4月22日 (2002.4.22)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公開番号	特開2002-351057 (P2002-351057A)		アンド・カンパニー
(43) 公開日	平成14年12月4日 (2002.12.4)		E. I. DU PONT DE NEMO
審査請求日	平成17年2月18日 (2005.2.18)		URS AND COMPANY
(31) 優先権主張番号	09/839, 803		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(32) 優先日	平成13年4月20日 (2001.4.20)		ントン、マーケット・ストリート 100
(33) 優先権主張国	米国 (US)		7
		(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシ印刷版用光重合性エレメントおよびそのエレメントから前記版を調製する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フレキシ印刷版用の光重合性エレメントであって、

(a) 支持体と、

(b) 前記支持体上に、結合剤、少なくとも1つのモノマー、光開始剤、オニウム塩、およびロイコ染料を含む光重合性エラストマー層とを備えており、

前記オニウム塩の量が、ロイコ染料の有効量の少なくとも2倍であり、かつ

前記オニウム塩が、ホスホニウム塩、セレノニウム塩、トリアリールセレノニウム塩、ヨードニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、トリアリールスルホキソニウム塩、アリールオキシジアリールスルホキソニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホキソニウム塩、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする光重合性エレメント。

【請求項 2】

前記オニウム塩が、光開始剤と同一波長の放射線に感応性であることを特徴とする請求項 1 に記載の光重合性エレメント。

【請求項 3】

フレキシ印刷版を製造する方法であって、

(a) 支持体と、前記支持体上の光重合性エラストマー層とを備えた感光性エレメントを提供するステップであって、前記光重合性層は、結合剤、少なくとも1種のモノマー、光開始剤、オニウム塩、およびロイコ染料を含むものであるステップと、

(b) 前記光重合性層をイメージに従って化学線に露光し、前記層中に、重合した部分と重合していない部分とを形成するステップと、

(c) 前記(b)のエレメントを処理して前記の重合していない部分を除去し、隆起した領域を有するレリーフ表面を形成するステップと、

(d) 前記露光工程(b)または処理ステップ(c)の前に、前記光重合性層を、前記支持体を介して化学線に裏露光するステップとを有し、

前記レリーフ表面の隆起した領域と、色のコントラストを有するベース層を形成することを特徴とする方法。

【請求項4】

請求項3に従って調製したフレキシ印刷版であって、前記版の前記レリーフ表面の隆起した領域と前記ベース層の間の色にコントラストを有することを特徴とする版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フレキシ印刷版用光重合性エレメントおよびそのエレメントから前記版を調製する方法に関する。その光重合性エレメントは、結合剤、モノマー、光開始剤、オニウム塩、ロイコ染料を備えた少なくとも1つの光重合性エラストマー層を有する。

【0002】

【従来の技術】

フレキシ印刷版は、段ボールカートン箱からボール箱および連続したプラスチック巻取りフィルム¹⁰の範囲にわたる包装材料の印刷に幅広く使用される。フレキシ印刷版は、隆起した画像の表面からインキを運んで基材に転移する凸版印刷によって使用する。フレキシ印刷版は、米国特許第4,323,637号および同第4,427,759号に記載されているような光重合性組成物から調製することができる。光重合性組成物は、一般に、エラストマーの結合剤、少なくとも1つのモノマー、および光開始剤を含む。感光性エレメントは、一般に、支持体と被覆シートまたは多層被覆エレメントの間にはさんだ光重合性組成物の固体層を有する。フレキシ印刷版は、化学線に露光すると橋かけまたは硬化する能力があることに特徴がある。一般的には、その版は、裏面から特定量の化学線に均一に露光(すなわち、裏露光)してベース層を形成し、次に、その版を裏露光で使用したものと³⁰同じ化学線によって前面から画像方向に露光する。その画像方向の露光は、写真ネガまたは透明画(たとえば、ハロゲン化銀フィルム)等の画像をもつアートワークまたは型板を通すか、または、光重合性層の上部に予め形成しておいた放射線不透過域を有するインシトゥーマスクを通して行う。その化学線による露光は、紫外線(UV)または不可視光線によって行うことができる。その化学線は、透明画またはインシトゥーマスクの透明域から感光性エレメントに入り込み、黒または不透明域からは入り込むのが阻止される。化学線に露光された光重合性層の領域は、橋かけして硬化し、かつ/または現像中に使用する溶媒に不溶性となる。露光中透明画またはインシトゥーマスクの不透明部分の下にあって未露光の光重合性層の領域は、硬化せず、かつ/または可溶性のままである。その未露光域は、洗出し液または熱で処理することによって取り除かれ、印刷に適したレリーフ画像が残る。洗出し液で処理する場合は、版は乾燥させる。その印刷版は、重合を完了させ、⁴⁰表面粘着性を除去するためにさらに露光することができる。必要な処理ステップが全て終わった後は、その版は、いよいよ、シリンダーに取り付けて印刷に使用する。

【0003】

そのような感光性エレメントからフレキシ印刷版を形成する上の方法は、光重合性層に発生する画像を見ることができれば、上記の様々なステップを容易にすることができる。一般に、光重合性層中の画像は、レリーフを形成する前は容易には見ることができず、事実上潜像となっている。画像に沿った化学線への露光の結果として光重合性層の露光域の色が変化すれば、画像を視覚によって観察することを容易にすることが可能となろう。版を画像に沿って露光してあるか否かを一目見て容易に判定することができよう。また、コントラストを与える色によって、露光域と未露光域を区別することが容易となろう。色のコ⁵⁰

ントラストをなす画像を有する版は、処理する前に望ましい画像および画像の品質を予備的にチェックすることができよう。版が露光してあるかどうか、それが望ましい画像を持っているかどうかをチェックできることは、多数の版を取扱い、処理前にいくつもの版を露光するかもしれない版製造工場においては、特に有用である。

【0004】

画像に沿った露光の結果として光重合性層の色が変化することは、また、光重合性層がレリーフを形成するために必要な画像に沿った露光を与えられたことを示すものともなり得る。その部分の露光が長すぎると重合性層が過剰に硬化し、最終的に版の印刷表面に深割れが生じる。版が十分露光されない場合は、その版はフレキソ印刷に必要な所望のレリーフを持たないことになる。

10

【0005】

さらに、凸版印刷版を形成するためには、画像に沿った露光および処理ステップならびにその後の露光ステップの後も画像の色のコントラストを維持することが望ましいであろう。フレキソ印刷版が画像の露光（隆起した）領域とベース層（凹んだ）領域の間でコントラストを与える色を有することは有利である。印刷するばかりになっているフレキソ印刷版の色のコントラストは、特に多色刷りでトンボが合うように版をシリンダーに取り付ける必要がある複数の場所を有する印刷機において版を印刷シリンダーに取り付けるときの役に立つ。

【0006】

感光性樹脂放射硬化システムにおいて感光性樹脂の露光部分に着色した画像を生成させるために、染料、特にロイコ染料を入れることが知られている。Pappas, S. P. 編、Radiation Curing: Science and Technology 中の B. M. Monroe 著「Photopolymers: Radiation Curable Imaging Systems」、Plenum Press、ニューヨーク（1992年）を参照されたい。この場合、光開始剤方式は、一般に、そのロイコ染料を着色形態に転化するために必要な遊離基を提供する。そのロイコ染料は、そのとき、光重合性組成物中の遊離基を目指して1種類以上のモノマーと競争しなければならない。色のコントラストを提供しようとするこの方法における特にフレキソ印刷のエレメントと関連する光重合性の1種類以上の比較的厚いエラストマー層に対する問題は、光重合性層の露光域を重合するために必要な露光時間内にロイコ染料がその着色形態に転化しないことである。

20

30

【0007】

米国特許第5,942,554号は、高度に着色したポリマー集合体を形成する方法を開示しており、それは、着色剤前駆体およびオニウム塩を含有する硬化性組成物を熱または化学線にかけてその組成物を硬化させ、その場で着色剤前駆体とその着色形態に転化することを含んでいる。その方法は、ラクトン等の着色剤前駆体およびヨードニウム塩またはスルホニウム塩等のオニウム塩を使用して発色と硬化性フィルムの光重合を同時に提供する。着色剤前駆体およびオニウム塩に加えて、その硬化性組成物は、遊離基硬化性および/またはカチオン硬化性モノマー等の硬化性化合物を含む。光開始剤が、任意で硬化性組成物中に存在していてもよい。しかしながら、その硬化性組成物は、15ミクロン（0.59ミル）までの薄いフィルムしか開示されていない。重合する前は、その薄いフィルムは液層である。その方法が、20ミル（508ミクロン）より大きい厚さがあり、固体のエラストマー層である光重合性層を有するフレキソ印刷のエレメントとして有用であるという示唆はない。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、化学線にイメージに従って露光して未露光域におけるよりも露光域においてコントラストを与える色を有する画像を形成するフレキソ印刷版用の感光性エレメントを提供することである。

【0009】

50

本発明の別の目的は、コントラストを与える色画像を有する感光性エレメントからフレキシソ印刷版を作製し、その結果そのコントラストを与える画像が実質的に工程を通して保持されるようにする方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、支持体とその支持体上に光重合性層を備えたフレキシソ印刷版用の光重合性エレメントが提供される。その光重合性層は、エラストマー結合剤、少なくとも1つのモノマー、光開始剤、オニウム塩、およびロイコ染料を含む。

【0011】

本発明の別の態様によれば、光重合性層を化学線にイメージに従って露光してその層中に重合した部分と重合してない部分を形成し、重合してない部分を除去する処理をし、印刷に適したレリーフ表面を形成することを含む、感光性エレメントからフレキシソ印刷版を作製する方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、感光性エレメントおよびその感光性エレメントを使用してフレキシソ印刷版を作製する方法に関する。その感光性エレメントは、共に光の作用に感応してコントラストを発現し、画像中の露光されない（または露光の不十分な）領域に対して露光領域を効果的に区別するオニウム塩およびロイコ染料を含む光重合性層を有する特に光重合性印刷エレメントである。化学線に露光すると、そのオニウム塩およびロイコ染料は、反応し、露光されない領域と対比して露光した領域において色の変化を引き起こし、それによって画像に色のコントラストを与える。エレメント中の露光した領域と露光してない領域間の画像色のコントラストは、版のレリーフを形成するための処理をする前は保持される。好ましくは、その色による画像コントラストは、また、レリーフの隆起した（露光した）領域および版のベース層の間で、処理後およびその後の後露光および光仕上げなどの露光ステップを通して保持される。そのエレメント中の画像の色のコントラストは、そのエレメントからレリーフ版を形成するステップならびにその版を印刷シリンダーに取り付けるステップにおいて有用である。フレキシソ印刷版を調製するために使用する本発明の感光性エレメントは、支持体と少なくとも1つの光重合性層を含む。その光重合性層は、熱可塑性結合剤、少なくとも1つのモノマー、光開始剤、オニウム塩、およびロイコ染料を含むエラストマー層である。

【0013】

他に指示がない限り、「フレキシソ印刷版またはエレメント」の用語は、平らなシートおよびシームレスの連続形状物を含むが、これらには限定されないフレキシソ印刷に適した形状の版またはエレメントを包含する。

【0014】

支持体は、フレキシソ印刷版の調製に使用される感光性エレメントと共に従来から使用されているたわみ性のある材料であることができる。その支持体は、支持体からの「裏露光」による露光に適応するように化学線に対して透過性であることが好ましい。適当な支持体材料の例としては、付加重合体および線状縮合重合体によって形成されたポリマーフィルム、透過性発泡体、および透過性ファブリックが挙げられる。ある最終用途条件のもとでは、アルミニウム等の金属も、金属支持体は放射に対して透過性はないが、支持体として使用することができる。好ましい支持体は、ポリエステルフィルムであり、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。その支持体は、シートの形状またはスリーブ等シリンダーの形状をしたものであり得る。スリーブは、単一層または多重層のたわみ性材料から形成することができる。ポリマーフィルム製のたわみ性スリーブは、それらが一般に紫外線放射線に対して透過性であり、そのため、シリンダー状印刷エレメントのベース層を構築する裏露光に適応することから好ましい。好ましいスリーブは、米国特許第5,301,610号に開示されている多層のスリーブである。そのスリーブは、ニッケルまたはガラスエポキシ等非透過性の化学線遮蔽材料で作製することもできる。その支持体は、一般的

10

20

30

40

50

には、0.002インチから0.050インチ(0.0051cm~0.127cm)の厚さを有する。シートの形状に対して好ましい厚さは、0.003インチから0.016インチ(0.0076cm~0.040cm)である。スリーブは、一般的に、10ミルから80ミル(0.025cm~0.203cm)以上の壁の厚さを有する。シリンダーの形状に対する好ましい壁の厚さは、10ミルから40ミル(0.025cm~0.10cm)である。

【0015】

そのエレメントは、任意で、支持体と光重合性層との間に接着剤層を含むか、または、光重合性層と隣接する支持体の表面が接着促進表面を有する。支持体表面の接着剤層は、支持体と光重合性層の間の強力な接着性を与える米国特許第2,760,863号に開示されている接着剤下塗り層またはプライマー層またはアンカー層であることができる。Burgの米国特許第3,036,913号に開示されている接着剤組成物もまた有効である。別法として、光重合性層が存在する支持体表面は、支持体と光重合性層の間の接着を促進するために、火災処理または電子処理たとえばコロナ処理によって、処理することができる。さらに、光重合性層の支持体に対する接着性は、米国特許第5,292,617号でFeinberg他によって開示されているように、エレメントを支持体を通して化学線に露光することによって調整することができる。

【0016】

感光性エレメントとしては、少なくとも1層の光重合性組成物を含む。本明細書で使用する場合、「光重合性」という用語は、光重合性、光橋かけ性、またはその両方である系を包含することを意図している。その光重合性層は、熱可塑性結合剤、少なくとも1つのモノマー、光開始剤、オニウム塩、およびロイコ染料を含む組成物から形成される固体のエラストマー層である。その光開始剤は、化学線に対する感光性を有する。この明細書を通して、化学線光とは、紫外線および/または可視光を含む。光重合性組成物の固体層は、1つまたは複数の溶液および/または熱によって処理してフレキシ印刷に適したレリーフを形成する。本明細書で使用する場合、「固体」という用語は、明確な容積および形を有し、その容積および形を変えようとする力に対して抵抗する層の物理的状態を指す。光重合性組成物の固体層は、重合する(光硬化する)、または、重合しない、または、その両方であり得る。

【0017】

熱可塑性結合剤は、単一のポリマーまたはポリマーの混合物であり得る。その熱可塑性結合剤は、好ましくは、エラストマー状である。結合剤としては、天然ポリマー、または、ポリイソブレン、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、ブタジエン/アクリロニトリル、およびジエン/スチレン熱可塑性エラストマー状ブロックコポリマーを含む共役ジオレフィン炭化水素の合成ポリマーが挙げられる。好ましくは、その熱可塑性結合剤は、A-B-Aタイプブロックコポリマーのエラストマー状ブロックコポリマーである。ただし、Aは非エラストマー状ブロック、好ましくは、ビニルポリマーであり、最も好ましくは、ポリスチレンを表し、Bは、エラストマー状ブロック、好ましくは、ポリブタジエンまたはポリイソブレンを表す。好ましい熱可塑性エラストマー状結合剤は、ポリ(スチレン/イソブレン/スチレン)ブロックコポリマーおよびポリ(スチレン/ブタジエン/スチレン)ブロックコポリマーである。A-B-Aタイプブロックコポリマーの非エラストマー対エラストマーの比は、好ましくは、10:90から35:65の範囲である。この熱可塑性結合剤は、水性、半水性、水、または有機溶媒の各洗出し液に、溶解、膨潤、または、分散することができる。水性現像液または半水性現像液中で処理することによって洗い出しができるエラストマー状結合剤は、米国特許第4,177,074号でProskowにより、米国特許第4,431,723号でProskowにより、米国特許第4,517,729号でWornsにより、米国特許第5,679,485号でSuzuki他により、米国特許第5,830,621号でSuzuki他により、および米国特許第5,863,704号でSakurai他により開示されている。Chenの米国特許第4,323,636号、Heinz他の米国特許第4,430,417号、お

10

20

30

40

50

よび、T o d a他の米国特許第4, 045, 231号に述べられているブロックコポリマーは、有機溶媒溶液中で処理することによって洗い出しをすることができる。一般に、洗い出し現象に適する熱可塑性結合剤は、光重合性層の重合していない領域が、加熱すると、軟化、融解、または流動する熱処理用としてもまた適する。結合剤は、感光性組成物に対して少なくとも60重量%の量で存在することが好ましい。

【0018】

本明細書で使用する結合剤という用語は、F r y d他の米国特許第4, 956, 252号およびQ u i n n他の米国特許第5, 707, 773号に開示されているもののようなコアシェルマイクロゲルおよびマイクロゲルと完成されている巨大分子ポリマーのブレンドを包含する。

10

【0019】

光重合性組成物は、透明で濁りのない感光性層を生成する程度まで結合剤との相容性がある付加重合が可能な少なくとも1つの化合物を含有する。その少なくとも1つの付加重合が可能な化合物はまたモノマーと言ってもよく単一のモノマーまたはモノマーの混合物であり得る。光重合性組成物中で使用することができるモノマーは、当技術分野ではよく知られており、少なくとも1つの末端エチレン基を有する付加重合が可能なエチレン性不飽和化合物を含むがこれらに限定はされない。一般にモノマーは、比較的低い分子量(約30, 000未満)を有する。好ましくは、そのモノマーは、約5, 000未満の比較的低い分子量を有する。適当なモノマーの例としては、アクリル酸t-ブチル;アクリル酸ラウリル;ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート等のアルコールおよびアルカノール等ポリオールのアクリル酸およびメタクリル酸のモノおよびポリエステル;エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、およびジエチレングリコールジアクリレート等アルキレングリコール類;トリメチロールプロパンジアクリレート等トリメチロールプロパン;エトキシ化トリメチロールプロパン;ペンタエリトリール;ジペンタエリトリール;ポリアクリルオールオリゴマー;等、が挙げられるがこれらには限定されない。ポリアクリルオールオリゴマーが使用される場合は、そのオリゴマーは、好ましくは、1000を超える分子量を有するべきである。1官能および多官能アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの混合物を使用することができる。適当なモノマーのその他の例としては、イソシアナート、エステル、エポキシ等のアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル誘導体が挙げられる。モノマーのさらなる例としては、アクリル化液状ポリイソプレン、アクリル化液状ポリブタジエン、高ビニル含量の液状ポリイソプレン、および、高ビニル含量(すなわち、1-2ビニル基の含量が20重量%より多い)の液状ポリブタジエンが挙げられる。モノマーのさらなる例は、C h e nの米国特許第4, 323, 636号、F r y d他の米国特許第4, 753, 865号、F r y d他の米国特許第4, 726, 877号、およびF e i n b e r g他の米国特許第4, 894, 315号の中で見出すことができる。少なくとも1つの付加重合可能な化合物(すなわち、モノマー)は、光重合性組成物の重量に対して少なくとも5%、好ましくは、10%から20%の量で存在する。

20

30

【0020】

光開始剤は、単一化合物または化合物の組み合わせであることができ、化学線に感光して、過剰の停止反応を起こすことなくモノマーまたは複数のモノマーの重合を開始する遊離基を発生する。既知の種類的光開始剤、特に、キノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、アリアルケトン、過酸化物、ビイミダゾール、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシアルキルフェニルアセトフェノン、ジアルコキシアセトフェノン、トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド誘導体、アミノケトン、ベンゾイルシクロヘキサノール、メチルチオフェニルホルリノケトン、ホルリノフェニルアミノケトン、アルファハロゲンアセトフェノン、オキシスルホニルケトン、スルホニルケトン、オキシスルホニルケトン、ベンゾイルオキシムエステル、チオキサントロン、コンフォルキノン、ケトクマリン、およびミヒラーケトン等の遊離基光開始剤を使用することができる。別法では、光開始剤は、化合物の混合物でもよく、その中で化合物の1つが放射線によって活性化した増感剤

40

50

によってそのようにさせられると遊離気を提供する。好ましくは、主となる露光（ならびに後露光および裏露光）に対する光開始剤は、310 nm～400 nm、好ましくは、345 nm～365 nmの間の可視または紫外放射線に感光する。220 nm～300 nm、好ましくは、245 nm～265 nmの間の放射線に感光する第2の光開始剤を光重合性組成物中に任意で存在させてもよい。処理した後は、レリーフ表面の粘着性を取り除くために220 nm～300 nmの間の放射線で版の仕上げをすることができる。第2の光開始剤は、版の粘着性を取り除くために必要な仕上げの露光時間を短縮する。光開始剤は、一般に、光重合性組成物の重量を基準として0.001%から10.0%の量で存在させる。

【0021】

光重合性組成物は、オニウム塩およびロイコ染料を含み、イメージに従って化学線に露光するとこれらが感光性エレメント中の画像にコントラストを与える色を提供する役割を果たす。その画像の色のコントラストは、光重合性層の化学線に露光される領域の色が変わりそれによって露光されないかまたは露光が不十分な領域とのコントラストを与えるというふうによりによって引き起こされる。オニウム塩は、光重合反応が起こると同じまたは実質的に同じ波長の化学線に感応する。一定量の化学線に露光するとそのオニウム塩はロイコ染料と反応する酸を発生する。反応したロイコ染料は、その着色形態に変化し、それによって光重合性層の重合してない部分と対比して重合した部分の色を変化させる。オニウム塩の存在が、重合がおこるために必要な遊離基と競争することなく、ロイコ染料にとってその着色形態に転化するために必要なルイス酸を提供する。その光で誘発される色の形成は、光で誘発される光開始剤とモノマーまたは複数のモノマーとの重合反応とは独立して起こる。したがって、光重合性層を重合するために行う各露光の間に、色形成は、誘発されるかもしれないし、されないかもしれない。

【0022】

オニウム塩は、非求核性アニオンと対をなす強い酸化性のカチオンを含む。使用に適したオニウム塩としては、ホスホニウム塩、セレノニウム塩、トリアリールセレノニウム塩、アリールジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、トリアリールスルホキシニウム塩、アリールオキシジアリールスルホキシニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホキシニウム塩、およびそれらの組み合わせが挙げられる。好ましいオニウム塩は、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、およびヨードニウム塩である。オニウム塩の対イオンは非求核性アニオンである。オニウム塩に対する適当な非求核性アニオンとしては、テトラフルオロボロ酸塩 (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸塩 (PF_6^-)、ヘキサフルオロアソル酸塩 (AsF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸塩 (SbF_6^-) が挙げられる。オニウム塩は、いずれのカチオンといずれのアニオンとの組み合わせであってもよい。

【0023】

オニウム塩は、光重合性層を重合するために使用する光開始剤を露光するものと同じまたは実質的に同じ波長の放射線に感応する。光開始剤は、好ましくは、紫外および/または可視部分の化学線に感応するので、オニウム塩もまた310 nmから400 nmの部分、好ましくは、345 nmから365 nmの部分、最も好ましくは、354 nmの波長に感応する。化学線に感応するのに加えて、オニウム塩はまた熱にも感応することができ、ロイコ染料との反応の発生を誘発し得る。熱は露光の間の条件によって当然発生するけれども、オニウム塩は、主として化学線によって誘発され、ロイコ染料と反応する酸を形成するのが好ましい。エレメントの画像に沿った主たる露光の間に、ロイコ染料がオニウム塩と完全に反応するかまたは実質的に完全に反応するように、オニウム塩は、ロイコ染料の有効量より多い有効量で光重合性組成物中に存在させる。主たる露光の後は、ロイコ染料は、過剰のオニウム塩と反応することができないかまたは実質的にできない。したがって、エレメントを後露光したとき、色のコントラストのそれ以上の変化は起こらないはずである。好ましくは、オニウム塩の量は、ロイコ染料の有効量の少なくとも2倍である。オニウム塩は、光重合性組成物中に、光重合性層の成分の全重量を基準として、0.2重量

10

20

30

40

50

%から0.6重量%、好ましくは、0.25重量%から0.5重量%存在させる。

【0024】

ロイコ染料は、オニウム塩の酸と反応し、その着色形態に転化して光重合性層の露光部分に色を提供する。ロイコ染料は、その着色形態に転化する前は、無色またはわずかに着色しているのみである。着色形態のロイコ染料は、スペクトルの可視部分にあるはずであり、そのため色の变化を観察することができる。ロイコ染料の例としては、限定はされないが、アミノトリアリールメタン化合物、アミノキサンテン化合物、アミノフェノキサジン化合物、アミノジヒドロフェナジン化合物、アミノジフェニルメタン化合物、ロイコインダミン化合物、ヒドラジン、ロイコインジゴイド染料、アミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン、テトラハイハロ-p, p -ビフェノール、2-(p-ヒドロキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール、およびフェネチルアニリン化合物が挙げられる。好ましいのは、環状ラクトン染料であり、限定はされないが、アミノトリアリールメタン化合物、アミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン、テトラハイハロ-p, p -ビフェノールが含まれる。特に好ましい環状ラクトン染料は、アミノトリアリールメタン化合物である。適当なアミノトリアリールメタン化合物の例は、米国特許第4,857,438号のコラム3の8行目からコラム5の33行目までに見出すことができる。特に好ましい環状ラクトン染料としては、

6-(ジエチルアミノ)-3-メチル-2-(フェニルアミノ)スピロ(イソベンゾフラン-1(3H),9-(9H)キサンテン)-3-オン、

2-ジ(フェニルメチル)アミノ-6-(ジエチルアミノ)スピロ(イソベンゾフラン-1(3H),9-(9H)キサンテン)-3-オン、

6-(ジメチルアミノ)-3,3-ビス(4-ジメチルアミノ)フェニル-1(3H)-イソベンゾフラン、

6-(ジメチルアミノ)-3,3-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1(3H)-イソベンゾフラン(クリスタルバイオレットラクトン-CAS No. 1552-42-7)、

2-[ビス(フェニルメチル)アミノ]-6-ジエチルアミノスピロベンゾフラン-1(3H),9-[9H]キサンテン]-3-オン(緑染料前駆体CAS No. 34372-72-0)、

3-[ビス(4-オクチルフェニル)アミノ]-3-[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-3(3H)-イソベンゾフラン(オレンジ染料前駆体CAS No. 67697-75-0)、

3,3-ビス(1-ブチル-2-メチル-1H-インドール-3-イル)-1(3H)-イソベンゾフラン(マゼンタ染料前駆体CAS No. 50292-91-6)

が挙げられる。

【0025】

ロイコ染料は、光重合性組成物中に、光重合性層の成分の全重量を基準として、0.1重量%から0.3重量%、好ましくは、0.12重量%から0.25重量%存在させる。

【0026】

光の作用で誘発される色の形成は、光開始剤の遊離基重合が起こると実質的に同時に起こり得るので、化学線の光開始剤への伝導を阻害するかもしれない着色形態を有するロイコ染料は避けるべきである。そのため、黒または暗褐色等の非常に暗い色である着色形態を有するロイコ染料は、避けるべきである。さらに、ロイコ染料は、そのロイコ染料の着色形態と同様に、重合が起こる放射線の吸収が最少のものであるべきである。

【0027】

同じ光重合性組成物であることを考慮すると、ロイコ染料の量は、対応するオニウム塩の量と同様に、光重合性層の厚さの違いを補償するために一般的には既述の範囲内で調節する必要があるかもしれない。また、ロイコ染料とオニウム塩の有効量は、酸官能基を有する成分を含む光重合性組成物中では、調節する必要がある。

【0028】

10

20

30

40

50

光重合性エレメントからフレキソ印刷版を調製するために、そのエレメントは、主となる画像に沿った露光、裏露光、および後露光のそれぞれにおいて310nmから400nmの間の化学線に露光する。普通には、主となる画像に沿った露光時間は、裏露光および後露光より長い。光重合性層またはその一部を重合するために用いるそのような各露光の間に、色の形成は、誘発されて起こるかもしれないし、起こらないかもしれない。オニウム塩およびロイコ染料が存在するために、色の形成は、少なくとも主となる画像に沿った露光の結果として起こり、それによって光重合性層の露光領域と未露光の領域の間で色のコントラストを見ることができ、色の形成はまた裏露光および/または後露光の結果としても起こり得るが、版のレリーフ画像に版を印刷シリンダーに取り付けるときの助けとなる色のコントラストがなくなるので望ましくない。レリーフ画像が、隆起した重合領域と版のベース層との間に色のコントラストを有するように、裏露光および後露光の結果として色の形成が起こらないことが好ましい。エラストマー状光重合性層の厚味と固体の性質によって、露光によるエネルギーがオニウム塩とロイコ染料との反応を誘発することは抑えられる。そのため、色の形成は光重合に比べて遅れるがそれでも主となる露光時間の間には起こる。また、短時間の裏露光および後露光の間は、色の变化を誘発するほど十分な露光エネルギーに到達しないために色の变化は起こり得ない。約112ミル(0.28cm)より厚い光重合性層および既述の範囲のオニウム塩およびロイコ染料を有するエレメントに対して、光の作用で誘発されてオニウム塩とロイコ染料の色の变化が始まる閾値に達するための放射エネルギーは、約2.0ジュール/cm²である。112ミル(0.28cm)未満のエレメントに対しては、その閾値エネルギーは約1.0ジュール/cm²である。エレメントのベース層の色を変化させずそれによってレリーフの隆起した領域とのコントラストを与えるためには、裏露光および後露光の両方のエネルギー総量は、その閾値のエネルギーより少なくすべきである。各露光に対して重合が起こると同時に、光の作用で誘発される色の变化が起こるように、ロイコ染料(およびオニウム塩)の量、光重合性層の厚さ、および/または露光時間の組み合わせを選択することは可能である。

【0029】

ロイコ染料は、光重合性層の露光領域が重合するのと同じイメージに従った露光中にその着色形態に転化するの、露光した領域の色の变化、すなわち、色のコントラストは、光重合性層が十分な画像に沿った露光を与えられたことを指示するものともなり得る。エレメント中に見える色のコントラストを観察することによって、主となる露光中のエレメントの露光過剰ならびに露光不足が避けられよう。ロイコ染料の量は、光重合性層の最適な重合のための画像に沿った露光時間内にオニウム塩の酸によって完全に消費されるように決定する。

【0030】

光重合性組成物には、未露光の「生」版、すなわち、光重合性印刷エレメントに特徴のある色を与えるために不活性染料を含有させてもよい。オニウム塩のロイコ染料との反応によって、光重合性層の放射線に露光された部分ではロイコ染料の着色形態が発生する。不活性染料とロイコ染料の着色形態の色があまりに似ている場合は露光領域の色と未露光領域の色は、十分に識別ができず画像に十分なコントラストを与えることができないことになる。感光性エレメントに高度の色のコントラストを提供する本発明を最大限利用するために、不活性染料および/またはロイコ染料は、色差を高め、光重合性層の露光域と未露光(および/または露光不足)域の間の望ましい色のコントラストを与えられるように選択しなければならない。

【0031】

光重合性組成物は、最終的に望まれる性質によってその他の添加剤を含有することができる。光重合性組成物への付加的な添加剤としては、増感剤、可塑剤、レオロジー調節剤、熱重合防止剤、着色剤、加工助剤、酸化防止剤、オゾン分解防止剤、充填剤等が挙げられる。増感剤は、様々な色形成システムにおいて色の効果を高めるために使用することができる。本発明の光重合性組成物に増感剤を含むことはできるが、好ましくは、その組成物

10

20

30

40

50

に増感剤は含めない。光重合性組成物中のオニウム塩とロイコ染料だけで、エレメントの露光域に十分な色のコントラストを与える。加工助剤としては、低分子量の -メチルスチレンポリマーまたはコポリマー等のエラストマー状ブロックコポリマーと相容する低分子量ポリマーがある。オゾン分解防止剤としては、炭化水素ワックス、ノルボルネン、植物油等が挙げられる。適当な酸化防止剤としては、アルキル化フェノール、アルキルビスフェノール、重合トリメチルジヒドロキノン、チオプロピオン酸ジラウリル等がある。

【0032】

可塑剤は、エラストマーのフィルム形成性を調整するために使用する。適当な可塑剤の例としては、脂肪族炭化水素油、たとえば、ナフテン油、パラフィン油；液状ポリジエン、たとえば、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン；ポリスチレン；ポリ - -メチルスチレン； -メチルスチレン - ビニルスチレンコポリマー；水添ロジンのペンタエリトリールエステル；ポリテルペン樹脂；エステル樹脂等が挙げられる。普通、可塑剤は、約5000未満の分子量を有する液体であるが、約30,000までの分子量を有することができる。低い分子量を有する可塑剤とは、約30,000未満の分子量を包含する。

10

【0033】

光重合性層の厚さは、所望される印刷版のタイプによって広い範囲、たとえば、約0.020インチから約0.250インチまたはそれ以上（約0.05cmから約0.64cmまたはそれ以上）で変化し得る。いわゆる「薄い版」では、光重合性層は、一般に、厚さが、約0.020インチから約0.067インチ（約0.05cmから約0.17cm）の範囲であり得る。薄い版はまた、約0.112インチ（約0.28cm）の光重合性層を包含することができる。厚い版は、約0.112インチ（約0.28cm）から約0.250インチまたはそれ以上（0.28cmから約0.64cmまたはそれ以上）の光重合性層をもつことができる。

20

【0034】

光重合性層それ自体は、結合剤、モノマー、開始剤、オニウム塩、ロイコ染料、およびその他の成分を混合する多くの方法で調製することができる。その光重合性混合物は、ホットメルトを形成し、次いでカレンダー掛けして所望の厚さにするのが好ましい。押し出し器を用いて、その組成物を、融解、混合、脱気、および濾過する機能を働かせることもできる。押し出した混合物は次いで支持体および仮のカバーシートの間に入れてカレンダー掛けする。通常は、光重合性層のホットメルトを形成しカレンダー掛けするときは、熱に感応するオニウム塩およびロイコ染料は、エレメントの早すぎる着色を避けるために使用を避けなければならない。別法として、その光重合性混合物は、型の中で支持体および仮のカバーシートの間に入れることができる。材料の層は、次に熱および/または圧力をかけることによって、平らにプレスする。シリンダー状のシームレスの光重合性エレメントは、米国特許第5,798,019号でCushner他が開示している方法および装置によって調製することができる。

30

【0035】

感光性エレメントは、2層または多層構造からなるものであり得る少なくとも1つの光重合性層を含む。さらに、その感光性エレメントは、その少なくとも1つの光重合性層の上にエラストマー状のキャッピング層を含むことができる。そのエラストマー状キャッピング層は、重合した状態において、露光した状態の光重合性層の弾性率より実質的に低い弾性率を有することが必要である。そのエラストマー状層の組成は、エラストマー状ポリマー結合剤、第2のオニウム塩、および第2のロイコ染料を含む。その第2のオニウム塩および第2のロイコ染料は両方とも、光重合性層中のオニウム塩およびロイコ染料と同じものまたは異なるものであり得る。第2のポリマー結合剤および非移行性染料または顔料を、任意で、エラストマー状のキャッピング層に存在させることができる。そのエラストマー状組成物は、モノマーまたは複数のモノマーおよび光開始システムを含有することもできる。そのエラストマー状組成物中のエラストマー状ポリマー結合剤は、通常は、光重合性層中に存在するエラストマー状結合剤と同一または類似のものである。そのエラストマー状のキャッピング層は、一般に、光重合性層のカレンダー掛けの間に感光性印刷工

40

50

レメントの一部となる多層カバーエレメントの一部である。そのエラストマー状のキャッピング層の厚さは、標準的には、1.5ミルから3.0ミル(38.1ミクロンから76.2ミクロン)、好ましくは、1.8ミルから2.8ミル(45.7ミクロンから71.1ミクロン)である。そのような多層カバーエレメントおよびエラストマー状のキャッピング層として適する組成物は、Gruetzmacher他の米国特許第4,427,759号および同第4,460,675号に開示されている。エラストマー状のキャッピング層は、必ずしも光反応性成分を含有してはいないかもしれないが、その層は、光重合性層と接触すると最終的に感光性となる。そのようにして、化学線にイメージに従って露光すると、そのエラストマー状のキャッピング層は、重合または橋かけが起こった部分と重合しないままに、すなわち、橋かけしていない部分とを有する。洗出し液または熱で処理することによって、エラストマー状のキャッピング層の重合していない部分は、光重合性層と共に除去されてレリーフ表面が形成される。化学線に露光したエラストマー状のキャッピング層は、光重合性層の重合した領域の表面に留まって印刷版の実際の印刷表面となる。

10

【0036】

本発明の感光性印刷エレメントは、さらに、1つまたは複数の層をその少なくとも1つの光重合性層の上に追加して備えることができる。光重合性層上の追加の層としては、離型層、化学線不透過層、バリアー層、および感光性エレメントの表面特性を改変する層がある。層を1つ追加することによって感光性層に多数の機能を提供するかもしれない。1つまたは複数層を追加して光重合性層をカバーすることができる。化学線不透過層が存在する場合は、少なくとも1つのバリアー層を光重合性層と放射線不透過層の間に置く。そのバリアー層は、存在する場合、光重合性層と放射線不透過層間の材料の移行を最少にする。モノマーおよび可塑剤は、隣接する層の中の材料と相容する場合時間が経つと移行することがありうる。そのような移行は、たとえば、光重合性層から放射線不透過層に起こり得る。そのような場合には、放射線不透過層の赤外線感度が変わる可能性がある。さらに、そのような移行は、画像処理後の放射線不透過層の汚れおよび粘着化を引き起こすことがあり得る。

20

【0037】

光重合性層の表面は粘着性があるので実質的に非粘着性の表面を有する離型層を光重合性層の表面に張り合わせるができる。そのような離型層は、任意で使用する仮のカバーシートを取り外す間に光重合性層の表面が損傷を受けることから保護し、光重合性層がそのカバーシートにくっつかないようにすることが確保できる。画像露光の間、その離型層は、画像を有するマスクが光重合性層と結合するのを防ぐことができる。その離型層は、化学線には反応しない。その離型層は、また、任意で光重合性層と化学線不透過層の間に置く最初のバリアー層の実施形態としても適する。エラストマー状のキャッピング層は、また、バリアー層の2番目の実施形態として機能することができる。離型層向けの適当な材料の例は、当技術分野ではよく知られており、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ヒドロキシアルキルセルロース、エチレン酢酸ビニルコポリマー、両性インターポリマー、およびそれらの組み合わせがある。

30

【0038】

その感光性印刷エレメントは、さらに、支持体の反対側の光重合性層表面上に配置された化学線不透過層を含むことができる。その化学線不透過層は、光重合性層の表面を実質的にカバーするか、または、その画像形成部分のみをカバーすることができる。その化学線不透過層は、化学線に対して実質的に不透明であり、好ましくは、赤外線放射に感応性である。その化学線不透過層は、バリアー層があってもなくても使用することができる。バリアー層と共に使用する場合は、そのバリアー層は、光重合性層と化学線不透過層の間に配置する。その化学線不透過層は、放射線を通さない材料、赤外線吸収性材料、および任意の結合剤を備える。カーボンブラック、グラファイト等の色の濃い無機顔料、顔料の混合物、金属類、金属合金等は、一般に、赤外線感応性材料としておよび放射線を通さない材料としての両方で機能する。任意の結合剤は、ポリマー材料であって、限定はされない

40

50

が、自己酸化性ポリマー、非自己酸化性ポリマー、熱化学的に分解するポリマー、ブタジエンおよびイソプレンのスチレンおよび/またはオレフィンとのポリマーおよびコポリマー、熱分解性ポリマー、両性インターポリマー、ポリエチレンワックス、上記の離型層として従来から使用されている材料、およびそれらの組み合わせである。赤外線感応性層の厚さは、感度と不透明性の両方を最適にする範囲とすべきであって、それは、通常、約20オングストロームから約50マイクロメートルである。化学線不透過層は、化学線および下にある光重合層の重合を効果的に阻止するために2.0より大きい透過光学濃度を有することが必要である。

【0039】

化学線不透過層は、デジタルの版に直接行う画像技術に採用され、そこでは、レーザー光、一般的には、赤外レーザー光を使用して、感光性エレメント用の画像マスク（従来の画像透明画またはフォトツールの代わり）を形成する。デジタル法は、マスク画像を、光重合性層の上またはその上部の離れたところにインシトゥーでレーザー光によってつくる。デジタル法によるマスク画像の作製は、感光性エレメントを用意するために、画像に沿って露光する前に1つまたは複数のステップを必要とする。一般に、デジタル法によるインシトゥーマスク形成は、放射線不透過層を、支持体の反対側にある感光性エレメントの表面から選択的に取り除くかまたはその表面に移動するかのどちらかである。放射線不透過層によって感光性エレメント上にマスクを形成する方法には制限はない。その感光性エレメントは、上部に配置した化学線不透過層を含むことができ、光重合性層の表面全体をカバーまたは実質的にカバーする。この場合赤外レーザー光により、放射線不透過層を画像に沿って除去、すなわち、融除または蒸発させて、米国特許第5,262,275号でFanにより、米国特許第5,719,009号でFanにより、EP0741330A1でFanにより、米国特許第5,506,086号および同第5,705,310号でVan Zoerenにより開示されているようにしてインシトゥーマスクを形成する。米国特許第5,705,310号で、Van Zoerenにより開示されているように、放射線不透過層に隣接する材料取込みシートが、光重合性エレメントから除去される時に材料を取り込むためにレーザ露光の間存在させることができる。感光性エレメントから除去されなかった放射線不透過層の部分のみがエレメント上に残り、インシトゥーマスクを形成する。

【0040】

別のマスク形成のデジタル法においては、感光性エレメントは、最初は、化学線不透過層を含んでいない。放射線不透過層をもつ別のエレメントが前記の感光性エレメントと、その放射線不透過層が一般的には光重合性層である支持体の反対側で前記感光性エレメントの表面と隣接するように組立物を形成する（感光性エレメントと共にカバーシートが存在する場合は、一般に、その組立物を形成する前に取り除く）。その別のエレメントには、デジタル露光工程を容易にする放出層または加熱層等1つまたは複数の他の層を含むことができる。ここでもまた、放射線不透過層は、赤外線に感応する。その組立物は、画像に沿って赤外レーザー光で露光して、放射線不透過層の接着バランスを選択的に移動または選択的に改変し、米国特許第5,607,814号でFan他により、米国特許第5,766,819号、同第5,840,463号、およびEP0891877AでBlanchettにより開示されているようにして、光重合性層の上またはその上部の離れたところに画像を形成する。画像に沿った転移処理の結果、放射線不透過層の転移した部分のみが感光性エレメント上に留まってインシトゥーマスクを形成する。

【0041】

また、デジタルマスクの形成は、放射線不透過材料をインキジェットインキの形で画像に沿って適用することによって達成できるものと考えられる。インキジェットインキの画像に沿った適用は、光重合性層に直接または感光性エレメントの光重合性層上部の離れた別の層上とすることができる。デジタルマスク形成が達成できるものと思われる別の方法は、別の担体上に放射線不透過層のマスク画像を作製し次いで熱および/または圧力をかけて、支持体の反対側の光重合性層の表面に移すことによるものである。光重合性層は

10

20

30

40

50

、一般に、粘着性があり、転移した画像を保持する。その別の担体は、そこで、画像に沿った露光をする前にエレメントから取り除くことができる。その別の担体は、放射線不透過層を有することができ、それは、画像に沿ってレーザー光に露光すると選択的にその放射線不透過材料が除去され画像を形成する。

【 0 0 4 2 】

複数の層または層のタイプを追加して使用することもできる。たとえば、エラストマー状キャッピング層を光重合性層の次に存在させこれを次に離型層でオーバーコートすることができる。追加する層（単数または複数）の的確な選択は、光重合性層の性質、化学線不透過層の存否、放射線不透過層の性質および感光性エレメントの他の物理的要件に依存する。

10

【 0 0 4 3 】

本発明の感光性印刷エレメントには、さらに、エレメントの最上層の上に仮のカバーシートを含めてもよい。カバーシートの1つの目的は、貯蔵および取り扱い中の感光性印刷エレメント最上層の保護をすることである。カバーシート用に適した材料の例としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、フルオロポリマー、ポリアミド、ポリエステル等の薄いフィルムがあり、離型層が代わりにすることもできる。カバーシートは、好ましくは、マイラー（Mylar）（登録商標）ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルから作製する。最も好ましくは、カバーシートは、5ミル（約127ミクロン）のMylar（登録商標）である。

【 0 0 4 4 】

感光性エレメントにマスクを通して化学線を全体的に露光する次のステップの工程準備で、インシトゥーマスク画像を支持体の反対側の光重合性層の表面上または離れた上部に形成する必要がある。そのマスクは、不透明な領域と画像を形成する「透明な」領域を含んでいる。そのマスクの不透明領域は、下にある光重合性材料が放射線に露光されるのを防ぐために、暗い領域でカバーされている光重合性層のその領域は、重合しない。マスクの「透明」領域は、光重合性層を化学線に露光し、重合または橋かけをする。光重合性層を画像に沿った露光をするために必要な画像は、従来法およびインキジェットの適用を含むデジタル法を含めたいずれの方法でも生じさせることができる。

20

【 0 0 4 5 】

赤外レーザーの露光は、750nmから20,000nmの範囲で放射する様々なタイプの赤外レーザーを使用して行うことができる。780nmから2,000nmの範囲で放射するダイオードレーザーおよび1067nmで放射するNd:ヤグレーザーを含む赤外レーザーが好ましい。赤外レーザーを露光して化学線不透過層を感光性エレメントから画像に沿って除去する好ましい装置と方法は、米国特許第5,760,880号および同5,654,125号でFan他によって開示されている。インシトゥーマスク画像は、化学線に全体露光して処理する後のステップのために感光性エレメント上に残る。

30

【 0 0 4 6 】

本発明の工程の次のステップは、感光性エレメントをマスクを通して化学線に全体露光すること、すなわち、画像に沿ったエレメントの露光である。デジタルマスクを感光性エレメント上にインシトゥーで形成した場合は、そのエレメントは、インシトゥーマスク画像を通して全体露光する。

40

【 0 0 4 7 】

別法としての画像に沿った露光の従来法は、画像をもつ透明画フィルムまたはフォトツール、一般的には、ハロゲン化銀フィルムを、マスクとして使用するものである。標準的には、フォトツールとして、厚さ5ミルから7ミル（約127ミクロンから約178ミクロン）のポリエステルベース上の画像を含む。画像をもつ透明画フィルムを離型層の上に置き、真空にしてマスクフィルムのエレメントへの良好な接触を確保し、エレメントを露光する。画像をもつ透明画フィルムは、処理の前にエレメントから取り除く。

【 0 0 4 8 】

本発明の感光性エレメントは、適当な発生源からの化学線にマスクを通して露光する。化

50

学線の露光時間は、放射線の強度およびスペクトルのエネルギー分布、感光性エレメントからの距離、所望する画像解像度、および光重合性組成物の性質と量等に依存して、2～3秒から数分と変化しうる。露光温度は、好ましくは、外界温度がそれよりやや高め、すなわち、約20 から約35 である。露光は、露光領域を下の支持層または裏の露光された層すなわちベース層まで橋かけし、ロイコ染料をその着色形態に転化して露光領域の色を変化させるまでの十分な持続時間のものとする。画像に沿った露光時間は一般に、裏露光の時間よりかなり長く、2～3分から数十分の範囲である。

【0049】

化学線源は、紫外線および可視光の波長域を包含する。特定の化学線源の適性は、開始剤およびフレキシソ印刷版を作製するのに使用する少なくとも1つのモノマーの感光性、なら
10
びに、色のコントラストを与えるために使用するオニウム塩とロイコ染料の感光性によって決定する。最もありふれたフレキシソ印刷版の好ましい感光性は、スペクトルのUV領域および深いUV領域の中にあり、それらは、部屋の明かりに対して優れた安定性を与える。適当な可視光源およびUV光源の例としては、炭素アーク、水銀アーク、蛍光灯、電子フラッシュユニット、電子ビームユニット、レーザー、写真電球等が挙げられる。最も適当なUV光源は、水銀灯、特に、太陽灯である。業界で標準となっている光源の例としては、Sylvania 350 Blacklight 蛍光灯 (FR48T12/350 VL/VHO/180, 115W) および Philips UV-A「TL」シリーズ、
20
低圧水銀蛍光灯がある。一般に、水銀アークまたは太陽灯は、感光性エレメントから約1.5インチから約60インチ(約3.8cmから約153cm)の距離で使用することができる。これらの光源は、310～400nmの概して長波長のUV光を放射する。これら特定のUV源に反応するフレキシソ印刷版は、310nmから400nmの間を吸収する光開始剤を使用する。

【0050】

感光性エレメントの化学線への画像に沿った露光は、インシトゥーマスクを有する感光性エレメントに対しては、大気中の酸素の存在するところおよび存在しないところで実施する。露光を真空中で行うときは大気中の酸素は除去する。層中で起こる重合反応に与える酸素の影響を最小限にするためには露光は真空中で行うことができる。マスクをインシトゥーで形成するかまたは画像に沿って放射線不透過材料と共に光重合性層に張り合わせて
30
あれば、そのインシトゥーマスクの密着を確保するための真空の必要はないので、露光は、大気中酸素の存在する中で行うことができる。デジタルのフレキシソ印刷版またはスリーブを調製する方法においては、全体を露光するステップは、好ましくは、真空なしで、すなわち、感光性エレメントが大気中の酸素の存在する中にある間に、かつ、インシトゥーマスクの上に追加の層を存在させないで実施する。画像透明画を通して露光する感光性エレメントに対しては、その露光は、画像透明画と感光性エレメントの間の良好な接触を確保するために真空で行わなければならない。

【0051】

本発明の方法は、通常、裏露光または裏焼きのステップを含む。これはブランケットを化学線に支持体を通して露光するものである。それは、重合した材料の層またはベース層を光重合性層の支持体側に生成させ、光重合性層の感度を上げるために使用する。そのベ
40
ース層は、光重合性層と支持体の間の優れた接着を提供し、ハイライトドットの解像度を助け、また、版のレリーフの深さを確保する。裏露光は、他の画像処理ステップの前、後、または途中で行うことができる。全体の(画像に沿った)化学線露光のステップ用として上で述べた従来の光源のいずれもが、裏露光のステップ用として使用することができる。露光時間は、一般に、2～3秒から2～3分までの範囲である。

【0052】

裏露光の時間は比較的短い(画像に沿った露光の露光時間と比較して)なので、感光性エレメントは、オニウム塩およびロイコ染料の光反応を引き起こす十分な量の放射を裏露光の間に与えられない。したがって、裏露光は、重合性層で重合してベース層を形成するには
50
適切であるが、そのエレメントは、オニウム塩およびロイコ染料の光が誘発する反応に関

しては、「露光不足」である。ロイコ染料（およびオニウム塩）は、オニウム塩とロイコ染料の反応が裏露光の間に起こるような量で存在させることはできるがそれは好ましくない。この場合エレメントのベース層の色は、ロイコ染料の着色形態の色に変化するであろう。したがって、露光した（隆起した）領域とエレメント中にレリーフを形成するように処理した後の光重合層のベース層との間に色のコントラストは存在しなくなる。

【 0 0 5 3 】

マスクを通して全体をUV放射線に露光するのについて、感光性印刷エレメントは、光重合性層中の重合していない領域を除去するために処理をし、それによってレリーフ画像を形成する。その処理ステップによって、光重合性層の化学線に露光されなかった領域、すなわち、露光されなかった領域または未硬化の領域中の少なくとも光重合性層は除去する。エラストマー状キャッピング層を除いて、一般に光重合性層の上に存在する可能性のある追加した層は、光重合性層の重合した領域から除去または実質的に除去する。マスクがデジタル方式で形成された感光性エレメントに対しては、処理ステップによって、また、マスク画像（化学線に露光したもの）および下にある光重合性層の未露光領域を除去する。

10

【 0 0 5 4 】

感光性印刷エレメントの処理としては、（１）光重合性層が重合していない領域を洗い出す適当な現像液と接触している「湿式」現像と、（２）感光性エレメントを、光重合性層の重合していない領域が、融解または軟化または流動するようになる現像温度まで加熱し、吸収性材料と接触させて取り去る「乾式」現像がある。乾式現像は、熱現像と呼ばれることもある。

20

【 0 0 5 5 】

湿式現像は、通常、室温近くで行う。現像液は、有機溶媒、水性または半水性溶液、および水であり得る。現像液の選択は、主として、除去する光重合性材料の化学的性質に依存する。適当な有機溶媒の現像液としては、芳香族または脂肪族炭化水素および脂肪族または芳香族ハロゲン炭化水素溶媒、または、そのような溶媒と適当なアルコールとの混合物が挙げられる。その他の有機溶媒現像液は、公開ドイツ出願 3 8 2 8 5 5 1 に開示されている。適当な半水性現像液は、通常、水と水混和性有機溶媒およびアルカリ性材料を含有する。適当な水性現像液は、通常、水とアルカリ性材料を含有する。その他の適当な水性現像液の組み合わせは、米国特許第 3, 7 9 6, 6 0 2 号に記載されている。

30

【 0 0 5 6 】

現像時間は様々であり得るが、約 2 分から約 2 5 分の範囲が好ましい。現像液は、浸漬、スプレー、刷毛またはローラー掛けを含むいずれか便利な方法で適用できる。ブラシを使った補助器具は、エレメントの未硬化部分を除去するために使用することができる。洗い出しは、自動処理装置で行うことができ、それは、現像液と機械によるブラッシング作用を使用して、版の未露光部分を取り除き露光した画像とベース層で構成されるレリーフを残す。

【 0 0 5 7 】

溶液中で現像することによる処理に続いて、レリーフの印刷版は、一般に、吸取りまたは拭き取りによって乾燥し、その後強制空気オープンまたは赤外オープン中でより完全に乾燥する。乾燥時間および温度は、様々であり得るが、一般的には、版は、6 0 で 6 0 分から 1 2 0 分間乾燥する。高温は、支持体が収縮することがあり、それが見当合わせの問題を引き起こすので推奨できない。

40

【 0 0 5 8 】

エレメントを熱的に処理するということは、少なくとも 1 つの光重合性層（および追加の 1 層または複数層）を有する感光性エレメントを、その光重合性層の硬化していない部分を軟化または融解または流動させるのに十分な温度まで加熱し、エレメントの最も外側の表面を吸収材表面に接触させて融解部分または流動部分を吸収または取り除くことを含む。光重合性層の重合した領域は、重合していない領域より高い融解温度を有しており、したがって、熱現像温度では、融解、軟化あるいは流動はしない。フレキシ印刷版を形成す

50

る感光性エレメントの熱現像については、米国特許第5,015,556号、同第5,175,072号、同第5,215,859号にMartensによって、および国際公開第98/13730号にWang他によって記載されている。

【0059】

「融解」という用語は、光重合性エラストマー状層の未照射の部分が高温に掛けられてその粘度が低下し、流れ出したり、吸収性材料によって吸収できるようになる挙動を表すために使用する。光重合性層の融解できる部分の材料は、通常は粘弾性材料であって固体と液体の間に鋭敏な転移はなく、そのためこの工程は、吸収性材料への吸収に対する閾値を上回る温度に加熱した組成物層を吸収するように機能する。本発明の目的のためには、広い温度範囲を利用して組成物層を「融解」することができる。うまくいっている工程中、吸収は、低温ではゆっくりで高温では早くなるかもしれない。

10

【0060】

感光性エレメントを加熱し、そのエレメントの最も外側の表面を吸収性の材料と接触させるこの熱処理のステップは、光重合性層の未硬化部分が吸収性の材料と接触されるとき依然として軟化しているか融解状態にあるという前提で、同時または連続して行うことができる。少なくとも1つの光重合性層（および1つまたは複数の追加の層）は、伝導、対流、放射、またはその他の加熱方法によって、未硬化部分の融解を起こすには十分であり、層の硬化部分のひずみを起こすほどは高くない温度まで加熱する。その1つまたは複数の光重合性層の上部に配置してある追加の層は、軟化または融解または流動化し、吸収性材料によって同様に吸収される。感光性エレメントは、光重合性層の未硬化部分の融解または流動を起こすために、約40より高い表面温度、好ましくは、約40から約230（華氏104度～446度）まで加熱する。未硬化部分で融解している光重合性層との吸収性材料の接触を多少なりとも完全に維持することによって、未硬化感光性材料の光重合性層から吸収性材料への移動は起こる。まだ加熱状態にある間にその吸収性材料を支持体層と接触している硬化した光重合性層から分離するとレリーフ構造が出現する。光重合性層を加熱し、融解した（部分的に）層を吸収性の材料と接触させるステップのサイクルは、未硬化材料を適切に除去し十分なレリーフの深さをつくりだすために必要な回数だけ繰り返すことができる。しかしながら、適当なシステム作業としては、そのサイクルの数は最小限にすることが望ましく、一般的には、その光重合性エレメントは5サイクルないし15サイクルの熱処理を行う。吸収性材料の光重合性層（未硬化部分が融解している間）への十分な接触は、その層と吸収性材料とを共に押付けることによって維持することができる。

20

30

【0061】

感光性エレメントを熱現像するための好ましい装置は、米国特許第5,279,697号でPeterson他によって、また、特許協力条約出願番号PCT/US00/24400、2000年9月6日出願日（IM-1289 PCT）でJohnson他によって開示されている。その感光性エレメントは、熱処理を行うために、ドラム表面または平板表面に置く。

【0062】

吸収性材料は、光重合性層の未硬化部分の融解温度より高い融解温度を有し、同じ作業温度で優れた引き裂き抵抗性を有するものを選択する。その選択した材料は、感光性エレメントを処理するために必要な温度に加熱中耐えることが好ましい。その吸収性材料は、不織布材料、製紙原料、繊維織物材料、気泡に穴があいている発泡材料、空隙容積として含まれる容積の実質的な部分を多少なりとも含有する多孔性材料から選択する。その吸収性材料の形は、巻物またはシートであり得る。その吸収性材料は、また、その吸収性材料が平方ミリメートル当たり吸収できるエラストマーのグラム数を測定したときに、融解エラストマー組成物の高い吸収度を保持しなければならない。好ましいのは、不織布ナイロンの巻物である。

40

【0063】

未硬化部分を完全に除去してレリーフを形成するために、感光性エレメントに1つまたは

50

複数のステップを受けさせることも考えられる。感光性エレメントは、レリーフを形成するために、湿式現像および乾式現像の両方を、どの順序でも、受けさせることができる。光重合性層の上部に配置されている1つまたは複数の追加の層が洗出し液および/または加熱によって除去することができない場合は、それらの追加の層を除去するために、現像前の処理ステップが必要となるかもしれない。

【0064】

本発明の感光性印刷エレメントは、均一に後露光して、光重合過程の完了、および、印刷および貯蔵中にそのエレメントが安定したままでいることを確保することができる。この後露光のステップには、主となる全体の露光のときと同じ光源を利用することができる。ロイコ染料は、主となる全体の露光によって消費されていることが好ましいので、更なる色のコントラストの変化が後露光の結果として起こってはならない。

10

【0065】

脱粘着は、感光性印刷エレメントの表面が依然として粘着性で、その粘着性が一般に後露光で除去できない場合に当てはめられる任意で行う現像後の処理である。粘着性は、臭素溶液または塩素溶液による処理等当技術分野でよく知られている方法によって除去することができる。好ましくは、脱粘着は、欧州特許公開第0017927号およびGibsonの米国特許第4,806,506号に開示されているように、300nm以下の波長を有する光源で露光することによって達成する。脱粘着のステップは、主となる露光とは異なる波長で起こり、オニウム塩の反応は主となる露光の波長に合わせてあるので粘着性除去のステップの結果として色のコントラストに変化が起こることはない。しかしながら、過剰のロイコ染料が光重合性層内に存在すると、脱粘着時に色の変化をもたらす可能性がある。

20

なお、本発明の好ましい態様は、以下の通りである。

[1] フレキシ印刷版用の光重合性エレメントであって、

(a) 支持体と、

(b) 前記支持体上に、結合剤、少なくとも1つのモノマー、光開始剤、オニウム塩、およびロイコ染料を含む光重合性エラストマー層とを備えていること、を特徴とする光重合性エレメント。

[2] 前記オニウム塩が、ホスホニウム塩、セレノニウム塩、トリアリールセレノニウム塩、アリールジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、トリアリールスルホキシニウム塩、アリールオキシジアリールスルホキシニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホキシニウム塩、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

30

[3] 前記オニウム塩が、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、およびヨードニウム塩からなる群から選択されることを特徴とする[2]に記載の光重合性エレメント。

[4] 前記ロイコ染料が、環状ラクトン染料であることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[5] 前記環状ラクトン染料が、アミノトリアリールメタン化合物、アミノ-2,3-ジヒドロアントラキノ、およびテトラハイハロ-p,p'-ビフェノールからなる群から選択されることを特徴とする[4]に記載の光重合性エレメント。

40

[6] 前記環状ラクトン染料が、

6-(ジエチルアミノ)-3-メチル-2-(フェニルアミノ)スピロ(イソベンゾフラン-1(3H),9-(9H)キサンテン)-3-オン、

2-ジ(フェニルメチル)アミノ-6-(ジエチルアミノ)スピロ(イソベンゾフラン-1(3H),9-(9H)キサンテン)-3-オン、

6-(ジメチルアミノ)-3,3-ビス(4-ジメチルアミノ)フェニル-1(3H)-イソベンゾフラン、

6-(ジメチルアミノ)-3,3-ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]-1(3H)-イソベンゾフラン、

50

2 - [ビス(フェニルメチル)アミノ] - 6 - ジエチルアミノスピロベンゾフラン - 1(3H), 9 - [9H]キサンテン] - 3 - オン、
 3 - [ビス(4 - オクチルフェニル)アミノ] - 3 - [4 - (ジメチルアミノ)フェニル] - 3(3H) - イソベンゾフラノン、および
 3, 3 - ビス(1 - ブチル - 2 - メチル - 1H - インドール - 3 - イル) - 1(3H) - イソベンゾフラノンからなる群から選択されることを特徴とする[4]に記載の光重合性エレメント。

[7] 前記オニウム塩が、光開始剤と同一波長の放射線に感応性であることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[8] 前記オニウム塩が、310nmと400nmの間の放射線に感応性であることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。 10

[9] 前記オニウム塩が、345nmと365nmの間の放射線を吸収することを特徴とする[7]に記載の光重合性エレメント。

[10] 前記オニウム塩の量が、光重合性層中の成分の全体重量を基準として0.2重量%から0.6重量%であることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[11] 前記オニウム塩が、前記ロイコ染料より反応する量が多く存在することを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[12] 前記オニウム塩の量が、前記環状ラクトン染料の量の少なくとも2倍であることを特徴とする[4]に記載の光重合性エレメント。

[13] 前記ロイコ染料の量が、光重合性層中の成分の全体重量を基準として0.1重量%から0.3重量%であることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。 20

[14] 前記支持体の反対側の光重合性層表面上部に配置された化学線不透過層をさらに備えていることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[15] 前記支持体の反対側の光重合性層表面上部に配置された離型層をさらに備えていることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[16] 前記支持体の反対側の光重合性層表面にエラストマー層をさらに備えており、前記エラストマー層が、エラストマー結合剤、第2のオニウム塩、および第2のロイコ染料を備えており、前記第2のオニウム塩および第2のロイコ染料が、前記光重合性層中のオニウム塩およびロイコ染料と同じものまたは異なるものであり得ることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。 30

[17] 前記光重合性層が、少なくとも0.020インチ(0.05cm)の厚さであることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[18] 前記結合剤がエラストマー状であることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[19] 前記光開始剤が310nmから400nmの間の放射線に感応性であり、前記光重合性層が、さらに220nmから300nmの間の放射線に感応性である第2の光開始剤を備えていることを特徴とする[1]に記載の光重合性エレメント。

[20] フレキシ印刷版を製造する方法であって、

(a) 支持体と、前記支持体上の光重合性エラストマー層であって、結合剤、少なくとも1つのモノマー、光開始剤、オニウム塩、およびロイコ染料を含む前記光重合性層とを備えた感光性エレメントを提供するステップと、 40

(b) 前記光重合性層をイメージに従って化学線に露光し、前記層中に、重合した部分と重合していない部分とを形成するステップと、

(c) 前記(b)のエレメントを処理して前記の重合していない部分を除去し、印刷に適したレリーフ表面を形成するステップと、
 を含むことを特徴とする方法。

[21] 前記処理ステップ(c)が、

(a) 溶媒溶液、水性溶液、半水性溶液、および水からなる群から選択される少なくとも1つの洗出し液で処理するステップと、

(b) 前記エレメントを、前記重合していない部分が、融解、流動、または軟化するの 50

に十分な温度まで過熱し、そのエレメントを吸収性材料と接触させて前記重合していない部分を除去するステップと、

からなる群から選択されることを特徴とする [2 0] に記載の方法。

[2 2] 光重合性層の一部分を化学線に露光するイメージに従った露光中に、前記ロイコ染料が前記オニウム塩の酸の反応によってその着色形態に転化し、それによって前記重合していない部分と対比した前記重合した部分の色の変化をもたらすステップをさらに含むことを特徴とする [2 0] に記載の方法。

[2 3] 前記重合性層を前記支持体から化学線に裏露光してベース層を形成するステップをさらに含むことを特徴とする [2 0] に記載の方法。

[2 4] 前記ステップ (c) の生成物が、前記版の前記レリーフ表面の隆起した領域と前記ベース層の間の色にコントラストを有することを特徴とする [2 3] に記載の方法。

10

[2 5] 前記ステップ (c) のエレメントを、前記画像処理したレリーフ表面の色のコントラストに基づいて、担体、スリーブ、または印刷シリンダーに取り付けるステップをさらに含むことを特徴とする [2 4] に記載の方法。

[2 6] 前記化学線が、310 nm と 400 nm の間であることを特徴とする [2 0] に記載の方法。

[2 7] 前記光重合性層が、少なくとも 0.020 インチ (0.05 cm) の厚さであることを特徴とする [2 0] に記載の方法。

[2 8] 前記オニウム塩が、前記ロイコ染料より反応する量が多く存在し、前記ロイコ染料が、光重合性層中の成分の全体重量を基準として 0.1 重量% から 0.3 重量% であることを特徴とする [2 0] に記載の方法。

20

[2 9] イメージに従った露光のステップ中、前記化学線が前記重合性層に少なくとも 1.0 ジュール / cm^2 を提供していることを特徴とする [2 0] に記載の方法。

[3 0] [2 3] に従って調製したフレキシ印刷版であって、前記版の前記レリーフ表面の隆起した領域と前記ベース層の間の色にコントラストを有することを特徴とする版。

[3 1] 第 1 の色を有する前記光重合性層が、少なくとも 1 ジュール / cm^2 の化学線に露光されて、前記光重合性層が第 2 の色に変化することを特徴とする [1] に記載の光重合性エレメント。

30

[3 2] 前記光開始剤が化学線に露光されたとき前記少なくとも 1 つのモノマーの重合を開始する遊離基を発生することを特徴とする [1] に記載の光重合性エレメント。

【 0 0 6 6 】

実施例

以下の実施例において、他に断りのないかぎり百分率は全て重量によるものである。CYREL (登録商標) 露光装置および CYREL (登録商標) OPTISOL (登録商標) 現像液は、全てデュポン社 (デラウェア州ウィルミントン) から入手できる。

【 0 0 6 7 】

実施例 1

以下の混合物を用意した：ポリ (スチレン / イソブレン / スチレン) 結合剤の 76%、ポリイソブレン油 ($M_w = 30,000$) の 12.5%、ジアクリルモノマーの 7%、第 1 の光開始剤 (Irgacure 651、Ciba 社製ベンジルジメチルケタール) の 2.5%、第 2 の光開始剤 (Esacure TZT、Lamberti 社製 4 - メチルベンゾフェノン) の 0.5%、熱安定剤の 0.5%、不活性染料溶液の 0.25%、ヨードニウム塩 (4 - ([(オクチルオキシ) フェニル] フェニル) - ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩) の 0.5%、青色プロモーターのロイコクリスタルバイオレットラクトン (ペルガスクリプトブルー) の 0.25%。不活性染料は、ピンク掛った赤の色をその混合物に与えた。第 1 の光開始剤は、主となる露光ステップの間に混合物を橋かけするために使用し、365 nm に吸収の最大をもち、第 2 の光開始剤は光仕上げ用に使用し、260 nm に吸収の最大があった。

40

50

【0068】

その混合物を押し出し器から出してカレンダー掛けし、Mylar（登録商標）[5ミル（約127ミクロン）]の支持体とカバーシート[7ミル（約178ミクロン）]の間に光重合性層を有する感光性エレメントを形成した。そのカバーシートは、光重合性層と隣接するMacromelt（登録商標）ポリアミドの離型層を含んでいた。そのエレメントの全体の厚さは72ミル（約1.83mm）であった。得られたエレメントをCYREL露光装置上でUV光（365nm）に45秒（0.75ジュール/cm²）裏露光し、ベース層を形成した。このステップの結果としてはエレメントに色の変化は観察されなかった。すなわち、光重合性層はピンク掛った赤色のままであった。カバーシートを除去し、画像をもったネガを支持体の反対側のエレメント表面上に置き、真空にした。そのエレメントを露光装置上でネガを通してUV光（365nm）に12分間（12ジュール/cm²）露光した。光重合性層の露光領域と未露光領域の間に色の変化が観察された。露光領域（重合部分）は、紺青色であり、未露光領域（重合していない部分）は、ピンク掛った赤のままであった。

10

【0069】

そのエレメントを、CYREL 1002型処理装置中、有機溶媒CYREL（登録商標）OPTISOL（登録商標）洗出し液で480秒間現像し、未露光領域を除去してレリーフ印刷版を形成した。その版を次に対流式オープン中で2時間乾燥した。色のコントラストはこれら2つのさらなるステップの後も不変のままであった。露光領域（隆起した画像領域）は、紺青色であり、ベース層（谷領域）はピンク掛った赤であった。乾燥後、その版はさらに露光装置上でUV光（254nm）に7分間露光し、光仕上げをして残留していた粘着性を除去した。画像領域とベース層領域のコントラストは不変のままであった。

20

【0070】

実施例2

以下の混合物を用意した：ポリ（スチレン/ブタジエン/スチレン）結合剤の64.5%、ポリブタジエン油（Mw = 20,000）の26%、ジアクリルモノマーの6%、第1の光開始剤の1.65%、第2の光開始剤の0.5%、熱安定剤の0.5%、不活性染料溶液の0.25%、スルホニウム塩（チオフェノキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩）の0.4%、ロイコ染料ぶどう色プロモーター（Copykemマゼンタ）の0.2%。不活性染料は、ピンク掛った赤の色をその混合物に与えた。第1の光開始剤は、主となる露光ステップの間に混合物を橋かけするために使用し、365nmに吸収の最大をもち、第2の光開始剤は光仕上げ用に使用し、260nmに吸収の最大があった。

30

【0071】

実施例1と同様に、その混合物を押し出し器から出してカレンダー掛けし、支持体とカバーシートの間に光重合性層を有する感光性エレメントを形成した。そのエレメントの全体の厚さは165ミル（約4.2mm）であった。得られたエレメントをUV光（365nm）に75秒（1.25ジュール/cm²）裏露光し、ベース層を形成した。このステップの結果としてはエレメントに色の変化は観察されなかった。すなわち、光重合性層はピンク掛った赤色のままであった。カバーシートを除去し、画像をもったネガを支持体の反対側のエレメントの表面上に置き、真空にした。そのエレメントをネガを通してUV光（365nm）に20分間（20ジュール/cm²）露光した。光重合性層の露光領域と未露光領域の間に色の変化が観察された。露光領域（重合部分）は、暗いマゼンタであり、未露光領域（重合していない部分）は、ピンク掛った赤のままであった。

40

【0072】

そのエレメントを、CYREL 1002型処理装置中、有機溶媒CYREL（登録商標）OPTISOL（登録商標）洗出し液で660秒間現像し、未露光領域を除去してレリーフ印刷版を形成した。その版を次に対流式オープン中で2時間乾燥した。色のコントラストはこれら2つのさらなるステップの後も不変のままであった。乾燥後、その版はさら

50

に露光装置上でUV光(254nm)に7分間露光し、光仕上げをして残留していた粘着性を除去した。ベース層は若干青に変色したが、画像(重合した)領域は、暗いマゼンタ色のままであり、隆起した画像領域とベース層の間に良好なコントラストを提供した。

【0073】

比較例1

以下の混合物を用意した：ポリ(スチレン/イソブレン/スチレン)結合剤の76%、ポリイソブレン油(分子量=30,000)の12.5%、ジアクリルモノマーの7%、第1の光開始剤の2.5%、第2の光開始剤の0.5%、熱安定剤の0.5%、不活性染料溶液の0.25%、ヨードニウム塩(4-(〔(オクチルオキシ)フェニル〕フェニル)-ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩)の0.25%、青色プロモーターのロイコ染料クリスタルバイオレットラクトン(ペルガスクリプトブルー)の0.5%。不活性染料は、ピンク掛った赤の色をその混合物に与えた。第1の光開始剤は、主となる露光ステップの間に混合物を橋かけするために使用し、365nmに吸収の最大をもち、第2の光開始剤は光仕上げ用に使用し、260nmに吸収の最大があった。

10

【0074】

実施例1と同様に、その混合物を押し出し器から出してカレンダー掛けし、支持体とカバーシートの間に光重合性層を有する感光性エレメントを形成した。そのエレメントの全体の厚さは72ミル(約1.83mm)であった。得られたエレメントをUV光(365nm)に45秒(0.75ジュール/cm²)裏露光し、ベース層を形成した。このステップの結果としてはエレメントに色の変化は観察されなかった。すなわち、光重合性層はピンク掛った赤色のままであった。カバーシートを除去し、画像をもったネガを支持体の反対側のエレメントの表面上に置き、真空にした。そのエレメントを露光装置上でUV光(365nm)に12分間(12ジュール/cm²)露光した。光重合性層の露光領域と未露光領域の間に色の変化が観察された。露光領域(重合部分)は、青色であり、一方未露光領域(重合していない部分)は、ピンク掛った赤のままであった。

20

【0075】

実施例1と同様に、そのエレメントを有機溶媒中で現像し、次に対流式オープン中で2時間乾燥してレリーフ印刷版を形成した。色のコントラストはこれら2つのさらなるステップの後も不変のままであった。乾燥後、その版はさらに露光装置上でUV光(254nm)に7分間露光して光仕上げをした。露光領域とベース層領域のコントラストは消滅した。露光領域とベース層領域の両方とも青に変色した。この例では、主要な露光ステップの間にロイコ染料の全部は消費されなかったものと思われる。残留していたロイコ染料が光仕上げのステップ(254nm)の間にさらに反応してベース層の色を変化させたものである。これはオニウム塩の有効量がロイコ染料の量より多いことが要件であることを示している。

30

【0076】

比較例2

以下の混合物を用意した：ポリ(スチレン/イソブレン/スチレン)結合剤の76%、ポリイソブレン油(Mw=30,000)の12.5%、ジアクリルモノマーの7%、第1の光開始剤(Irgacure 651)の2.5%、第2の光開始剤(Esacure T Z T)の0.5%、熱安定剤の0.5%、不活性染料溶液の0.25%、ヨードニウム塩(4-(〔(オクチルオキシ)フェニル〕フェニル)-ヨードニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩)の0.5%、ロイコ染料6-(ジエチルアミノ)-3-メチル-2-フェニルアミノスピロ[イソベンゾフラン-1(3H),9-[9H]キサンテン]-3-オン(これはその着色形態において黒/暗い褐色である)の0.25%。不活性染料は、ピンク掛った赤の色をその混合物に与えた。第1の光開始剤は、主となる露光ステップの間に混合物を橋かけするために使用し、365nmに吸収の最大をもち、第2の光開始剤は光仕上げ用に使用し、260nmに吸収の最大があった。

40

【0077】

実施例1と同様に、その混合物を押し出し器から出してカレンダー掛けし、Mylar(登

50

録商標) [5ミル (約 1 2 7ミクロン)] の支持体とカバーシート [7ミル (約 1 7 8ミクロン)] の間に光重合性層を有する感光性エレメントを形成した。そのカバーシートは、光重合性層と隣接するMacromelt (登録商標) ポリアミドの離型層を含んでいた。そのエレメントの全体の厚さは7 2ミル (約 1 . 8 3mm) であった。

【 0 0 7 8 】

得られたエレメントをCYREL露光装置上でUV光 (3 6 5nm) に4 5秒 (0 . 7 5ジュール/cm²) 裏露光し、ベース層を形成した。このステップの結果としてはエレメントに色の変化は観察されなかった。すなわち、光重合性層はピンク掛った赤色のままであった。カバーシートを除去し、画像をもったネガを支持体の反対側のエレメント表面上に置き、真空にした。そのエレメントを露光装置上でネガを通してUV光 (3 6 5nm) に1 2分間 (1 2ジュール/cm²) 露光した。光重合性層の露光領域と未露光領域の間に色の変化が観察された。露光領域 (重合部分) は、暗い褐色であり、未露光領域 (重合していない部分) は、ピンク掛った赤のままであった。色形成が重合プロセスに干渉するため、露光領域は軟質で完全に架橋されてはいなかった。

10

【 0 0 7 9 】

そのエレメントを、CYREL 1 0 0 2型処理装置中、有機溶媒CYREL (登録商標) OPTISOL (登録商標) 洗出し液で4 8 0秒間現像し、未露光領域を除去してレリーフ印刷版を形成した。その版を次に対流式オープン中で2時間乾燥した。色のコントラストは、露光領域は暗褐色であり、未露光領域 (ベース層) はピンク掛った赤で、これら2つのさらなるステップの後も不変のままであったが、現像のステップの間に露光したフィーチャの一部が版の不完全な重合のために失われた。乾燥後、その版はさらに露光装置上でUV光 (2 5 4nm) に7ジュール分露光し、光仕上げをして残留していた粘着性を除去した。露光領域 (画像) と未露光 (ベース層) 領域の間のコントラストは不変のままであったが、画像域は軟弱なままであった。

20

フロントページの続き

(72)発明者 エイドリアン ラング

アメリカ合衆国 08857 ニュージャージー州 オールド ブリッジ ダーリントン ドライ
ブ 791

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開昭59-211036(JP,A)

特開平08-328248(JP,A)

特開昭63-261352(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00-18,26-42