

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4231791号
(P4231791)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月12日(2008.12.12)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/00 (2006.01)

G O 3 F 7/11 (2006.01)

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/00 5 0 2

G O 3 F 7/11 5 0 1

G O 3 F 7/004 5 1 2

請求項の数 4 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2003-577056 (P2003-577056)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成15年3月14日 (2003.3.14)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2005-521083 (P2005-521083A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成17年7月14日 (2005.7.14)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/008058		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02003/079114		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成15年9月25日 (2003.9.25)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成18年3月14日 (2006.3.14)		7
(31) 優先権主張番号	60/364, 956	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成14年3月14日 (2002.3.14)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシ印刷版として使用するための感光性エレメント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 支持体と、
b) 該支持体上に少なくとも1種のエラストマー・バインダー、化学線によって光重合可能な少なくとも1種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも1種の光開始剤または光開始剤システムを含有する少なくとも1つのエラストマー光重合性層と、
c) 前記支持体に向かい合っている前記光重合性層の表面の上方に配置された、ポリマー・バインダーおよび少なくとも1種の艶消剤を含む艶消層であって、前記少なくとも1種の艶消剤が光重合性層の表面で固定されることが可能で、かつ、
i) 0.9 ml / g 以上の気孔容積を有する艶消剤、
ii) 150 m² / g 以上のBET表面を有する艶消剤、
iii) 150 g / 100 g 以上のオイルナンバーを有する艶消剤、
iv) 少なくとも1種の架橋可能な基を有する艶消剤、および
v) それらの組合せ
よりなる群から選択され得る艶消層と、
を含むことを特徴とするフレキシ印刷版として使用するための感光性エレメント。

【請求項 2】

(a) 少なくとも1種のエラストマー・バインダー、化学線によって光重合可能な少なくとも1種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも1種の光開始剤または光開始剤システムを含有し、支持体に向かい合った表面を有する、前記支持体上に配置されたエラ

ストマー光重合性層を提供する工程と、

(b) ポリマー・バインダーと少なくとも１種の艶消剤とを含む艶消層であって、前記少なくとも１種の艶消剤が光重合性層の表面で固定されることが可能で、かつ、

- i) 0.9 ml/g 以上の気孔容積を有する艶消剤、
- ii) $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の BET 表面を有する艶消剤、
- iii) $150 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーを有する艶消剤、
- iv) 少なくとも１種の架橋可能な基を有する艶消剤、および
- v) それらの組合せ

よりなる群から選択され得る艶消層を提供する工程と、

(c) 前記艶消層を前記エラストマー光重合性層の表面と接触させて、感光性エレメントを形成する工程と

を含むことを特徴とする感光性エレメントの製造方法。

【請求項 3】

(A) a) 支持体と、

b) 少なくとも１種のエラストマー・バインダー、化学線によって光重合可能な少なくとも１種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも１種の光開始剤または光開始剤システムを含有する該支持体上の少なくとも１つのエラストマー光重合性層と、

c) 前記支持体に向かい合っている前記光重合性層の表面の上方に配置された、ポリマー・バインダーおよび少なくとも１種の艶消剤を含む艶消層であって、前記少なくとも１種の艶消剤が前記光重合性層の表面で固定されることが可能で、かつ、

- i) 0.9 ml/g 以上の気孔容積を有する艶消剤、
- ii) $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の BET 表面を有する艶消剤、
- iii) $150 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーを有する艶消剤、
- iv) 少なくとも１種の架橋可能基を有する艶消剤、および
- v) それらの組合せ

よりなる群から選択され得る艶消層と、

を含む感光性エレメントを、フォトマスクを通して化学線に露光して

前記光重合性層中に重合域および未重合域を形成する工程と、

(B) 前記フォトマスクを除去する工程と、

(C) 未重合域を除去し、かつ、印刷に好適なレリーフ面を形成するために前記露光された感光性エレメントを処理する工程と

を含むことを特徴とするフレキソ印刷版の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法によって製造されたフレキソ印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフレキソ印刷版として使用するための感光性エレメントに関する。さらに、本発明は感光性エレメントの製造方法、感光性エレメントからのフレキソ印刷版の製造方法、および該方法によって製造されたフレキソ印刷版に関する。

【背景技術】

【0002】

フレキソ印刷版は、紙、段ボール、フィルム、箔および積層品のような様々な基材上で凸版印刷での使用向けに周知である。フレキソ印刷版は、支持体とカバー・シートまたは多層カバー・エレメントとの間に配置された、エラストマー・バインダー、モノマー、および光開始剤を含有する光重合性層を含む感光性エレメントから製造することができる。かかる感光性エレメントの好ましい製造方法は米国特許公報（特許文献 1）に記載されており、その特許では、先に押し出された光重合性組成物がカレンダーのニップ中へ供給され、支持体と多層カバー・エレメントとの間でカレンダー加工されて光重合性層を形成する。フォトマスクを通して化学線で感光性エレメントを像露光すると、光重合性層の露

10

20

30

40

50

光域は不溶化される。好適な溶剤での処理は、フレキシ印刷に使用できる凸版を残して光重合性層の未露光域を除去する。かかる材料は米国特許公報（特許文献２）、米国特許公報（特許文献３）、および米国特許公報（特許文献４）に記載されている。

【０００３】

感光性エレメントとフォトマスクとを互いにぴったり接触させる普通の方法は、エレメントを並置して、通常真空枠の使用によってそれらの間を真空に引くことである。しかしながら、滑面のエレメントがかかる真空接触させられる場合、エレメント間から空気を排気し、それらの間に実質的に一様で完全な接触を得るのに必要とされる時間は非常に長くなる。さらに、長い期間の後でさえも、一様で完全な接触は達成されないかもしれず、かつ、フォトマスクは感光性エレメントに非常に強く粘着するので、剥がされる時に損傷するかもしれない。

10

【０００４】

時折、感光性エレメントまたはフォトマスクの少なくとも１つがこれらの不利点を回避するために粗い最外層を有する。粗面を有するフォトマスクの使用は、米国特許公報（特許文献５）および米国特許公報（特許文献６）に開示されている。滑面を有するフォトマスクと組み合わせて粗い最外層の感光性エレメントを使用することもまた公知である。かかる粗い層を提供するための幾つかの方法が公知である。粗い層を有するカバー・シートは、フォトマスクを感光性エレメントと接触させる前または後に、感光性エレメントから剥がされ、それによってそれらの粗さを感光性エレメントの表面に転写する。かかる方法は米国特許公報（特許文献７）、米国特許公報（特許文献８）、米国特許公報（特許文献９）、米国特許公報（特許文献１０）、米国特許公報（特許文献１１）、米国特許公報（特許文献１２）、（特許文献１３）、（特許文献１４）に記載されている。さらに、米国特許公報（特許文献１５）、米国特許公報（特許文献１６）、米国特許公報（特許文献１７）、米国特許公報（特許文献１２）、（特許文献１３）、（特許文献１８）によって開示されているように、感光性エレメント層それ自体中へ少量の粒子を組み入れることも公知である。米国特許公報（特許文献１９）、米国特許公報（特許文献２０）、米国特許公報（特許文献２１）、米国特許公報（特許文献２２）、米国特許公報（特許文献２３）、（特許文献２４）、（特許文献２５）、（特許文献２６）、（特許文献２７）により開示されているように、かかる粒子はまた、感光性層の上面上の柔軟で透明なポリマーフィルムであり、かつ、像露光された感光性エレメントの現像中に除去される、仮の保護層、いわゆる「剥離層」中へ組み入れることもできる。より良好な真空接触に加えて、粗い最外層がまた最終印刷版の印刷品質を改善できることもまた公知である。

20

30

【０００５】

しかし感光性層または剥離層中への粒子の組み入れは、しばしば、像露光された感光性エレメントの現像中に困難、例えば、現像処理装置におけるスラッジ沈積をもたらす。それゆえ、感光性層と同じ組成を有する特殊なポリマー粒子、および吹き付け塗装またはそれが製造された後の感光性エレメント表面のエンボス化のような、特殊なプロセス工程による粒子の組み入れのような、特殊な材料および方法が用いられる。これらの技術は、米国特許公報（特許文献２８）、米国特許公報（特許文献２９）、米国特許公報（特許文献３０）、米国特許公報（特許文献３１）、米国特許公報（特許文献３２）、米国特許公報（特許文献３３）、（特許文献３４）、（特許文献３５）、（特許文献２４）、（特許文献３６）、（特許文献３７）に開示されている。しかしこれらの技術は、特殊な材料に限定され、かつ、追加のプロセス工程を常に必要とするので、複雑である。

40

【０００６】

それゆえ、滑面を有するフォトマスクと共に使用できる感光性エレメントの容易かつ経済的な方法を提供することが本発明の目的である。改善された印刷品質を示すフレキシ印刷版を製造するための感光性エレメントを提供することが本発明のもう一つの目的である。

【０００７】

【特許文献１】米国特許第４，４６０，６７５号明細書

50

【特許文献 2】	米国特許第 4, 3 2 3, 6 3 7 号明細書	
【特許文献 3】	米国特許第 4, 4 2 7, 7 5 9 号明細書	
【特許文献 4】	米国特許第 4, 8 9 4, 3 1 5 号明細書	
【特許文献 5】	米国特許第 4, 9 9 7, 7 3 5 号明細書	
【特許文献 6】	米国特許第 5, 1 2 4, 2 2 7 号明細書	
【特許文献 7】	米国特許第 5, 2 9 4, 4 7 4 号明細書	
【特許文献 8】	米国特許第 4, 9 9 4, 3 4 4 号明細書	
【特許文献 9】	米国特許第 4, 9 5 7, 8 4 5 号明細書	
【特許文献 10】	米国特許第 4, 5 6 7, 1 2 8 号明細書	
【特許文献 11】	米国特許第 4, 5 5 9, 2 9 2 号明細書	10
【特許文献 12】	米国特許第 3, 8 9 1, 4 4 3 号明細書	
【特許文献 13】	E P - A 0 5 4 9 9 4 6 号明細書	
【特許文献 14】	D E - C 2 6 3 1 8 3 7 号明細書	
【特許文献 15】	米国特許第 4, 5 9 9, 2 9 9 号明細書	
【特許文献 16】	米国特許第 4, 5 6 0, 6 3 6 号明細書	
【特許文献 17】	米国特許第 4, 2 9 8, 6 7 8 号明細書	
【特許文献 18】	E P - A 0 2 6 0 9 4 3 号明細書	
【特許文献 19】	米国特許第 6, 0 4 0, 1 1 6 号明細書	
【特許文献 20】	米国特許第 5, 5 9 3, 8 1 1 号明細書	
【特許文献 21】	米国特許第 5, 2 5 4, 4 3 7 号明細書	20
【特許文献 22】	米国特許第 4, 2 3 8, 5 6 0 号明細書	
【特許文献 23】	米国特許第 4, 0 7 2, 5 2 7 号明細書	
【特許文献 24】	E P - A 0 6 1 7 3 3 1 号明細書	
【特許文献 25】	D E - A 4 1 1 7 1 2 7 号明細書	
【特許文献 26】	D E - A 2 5 1 2 0 4 3 号明細書	
【特許文献 27】	D E - C 2 1 2 7 7 6 7 号明細書	
【特許文献 28】	米国特許第 5, 7 9 5, 6 4 7 号明細書	
【特許文献 29】	米国特許第 5, 5 7 6, 1 3 7 号明細書	
【特許文献 30】	米国特許第 5, 0 2 8, 5 1 2 号明細書	
【特許文献 31】	米国特許第 4, 8 4 2, 9 8 2 号明細書	30
【特許文献 32】	米国特許第 4, 5 5 7, 9 9 4 号明細書	
【特許文献 33】	米国特許第 4, 2 8 8, 5 2 6 号明細書	
【特許文献 34】	E P - A 1 0 1 4 1 9 4 号明細書	
【特許文献 35】	E P - A 0 6 4 9 0 6 3 号明細書	
【特許文献 36】	E P - A 0 1 5 2 6 5 3 号明細書	
【特許文献 37】	D E - C 3 0 0 9 9 2 8 号明細書	
【特許文献 38】	D E - A 3 3 2 5 0 6 4 号明細書	
【特許文献 39】	D E - B 2 3 0 4 6 0 2 号明細書	
【特許文献 40】	国際公開第 9 4 / 0 3 8 3 8 号パンフレット	
【特許文献 41】	国際公開第 9 4 / 3 8 3 9 号パンフレット	40
【特許文献 42】	D E - C 1 9 9 0 9 1 5 2 号明細書	
【特許文献 43】	米国特許第 3, 0 3 6, 9 1 3 号明細書	
【特許文献 44】	米国特許第 2, 7 6 0, 8 6 3 号明細書	
【特許文献 45】	米国特許第 5, 2 6 2, 2 7 5 号明細書	
【特許文献 46】	米国特許第 5, 7 1 9, 0 0 9 号明細書	
【特許文献 47】	E P 0 7 4 1 3 3 0 B 1 号明細書	
【特許文献 48】	ドイツ公開特許出願第 3 8 2 8 5 5 1 号明細書	
【特許文献 49】	米国特許第 3, 7 9 6, 6 0 2 号明細書	
【特許文献 50】	米国特許第 5, 0 1 5, 5 5 6 号明細書	
【特許文献 51】	米国特許第 5, 1 7 5, 0 7 2 号明細書	50

【特許文献52】米国特許第5,215,859号明細書

【特許文献53】国際公開第98/13730号パンフレット

【特許文献54】米国特許第5,279,697号明細書

【特許文献55】PCT/US00/24400号明細書(IM-1289PCT)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

この目的は、a)支持体と、b)少なくとも1種のエラストマー・バインダー、化学線によって光重合可能な少なくとも1種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも1種の光開始剤または光開始剤システムを含有する該支持体上の少なくとも1つのエラストマー光重合性層と、c)支持体に向かい合っている光重合性層の表面の上方に配置された、ポリマー・バインダーおよび少なくとも1種の艶消剤を含む艶消層であって、少なくとも1種の艶消剤が光重合性層の表面で固定されることが可能で、かつ、i)0.9ml/g以上の気孔容積を有する艶消剤、ii)150m²/g以上のBET表面を有する艶消剤、iii)150g/100g以上のオイルナンバーを有する艶消剤、iv)少なくとも1種の架橋可能な基を有する艶消剤、およびv)それらの組合せよりなる群から選択され得る艶消層と、を含むフレキシソ印刷版として使用するための感光性エレメントによって解決される。

10

【0009】

別の実施形態では、本発明は、カレンダー加工が後に続く積層かまたは押出かのいずれかによって、艶消層がエラストマー光重合性層の一表面と接触させられる感光性エレメントの製造方法に関する。

20

【0010】

さらなる実施形態では、本発明は、(A)感光性エレメントをフォトリソを通して化学線に露光して光重合性層に重合域および未重合域を形成する工程と、(B)フォトリソを除去する工程と、(C)未重合域を除去し、印刷に好適なレリーフ面を形成するために露光された感光性エレメントを処理する工程とを含むフレキシソ印刷版の製造方法、ならびにかかる方法によって製造されたフレキシソ印刷版に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、滑面を有するフォトリソと共に感光性エレメントを使用できるフレキシソ印刷版を製造するのに使用される感光性エレメントの容易で経済的な製造方法を提供する。本発明はまた、感光性エレメントから製造された、良好なインク転写および印刷品質を示し、かつ、高い印刷寿命を有するフレキシソ印刷版を提供する。本発明は、何の追加の特別な製造工程も必要とせずに、通常の製造プロセスに統合することができる。それは、すべての種類のフレキシソ印刷版および様々なタイプのフレキシソ印刷組成物に採用することができる。本感光性エレメントは、従来の感光性エレメントよりも像露光中にフォトリソとのより良好な真空接触を提供する。滑面を有する平らなフォトリソさえも使用することができる。本発明の感光性エレメントの現像性は従来のエレメントに匹敵する。しかし本感光性エレメントは、現像中に処理機に何のスラッジも形成されないという利点を有することができる。

30

40

【0012】

本感光性エレメントの主な利点は、印刷中に、この感光性エレメントから製造されたフレキシソ印刷版がプレートのリバース域を充填するであろう紙繊維および乾燥インクのより少ない沈着物を拾い上げる点にある。それゆえ、以前のフレキシソ印刷版でよりもはるかに長く高い印刷品質を維持することができ、印刷機運転中のプレート洗浄の間の時間を延ばすことができ、より高い生産性をもたらす。

【0013】

(艶消層)

感光性エレメントの艶消層は、ポリマー・バインダーと支持体に向かい合っている光重

50

合性層の最外面に固定されることが可能である、少なくとも１種の艶消剤とを含む。用語「固定される」とは、艶消層のポリマー・バインダーは現像中に像様光重合域から除去されるが、艶消剤は下に記載されるような像様露光および現像中に光重合性層の像様光重合域の最外面にくっついておよび／または最外面中に部分的に残ることを意味する。艶消剤は、i) 0.9 ml/g 以上の気孔容積を有する艶消剤、ii) $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET表面を有する艶消剤、iii) $150 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーを有する艶消剤、iv) 少なくとも１種の架橋可能な基を有する艶消剤、およびv) それらの組合せよりなる群から選択される。

【0014】

i) の艶消剤の気孔容積は水での滴定によって測定される。試験試料は200 で2時間加熱することによって活性化される。10～40 gの試験試料がねじ蓋ジャーへ量り取られる。予期される気孔容積の約80%を満たすのに十分な水がビューレットから加えられる。次に水を試料全体に等しく分配するためにジャーは激しく振盪される。試料は、冷水下で室温に冷却され、上下を逆にした時にジャーの底にくっつく飽和ゲルが形成するまで、さらに水の少量添加が行われる。この時点で水は孔のすべてを満たしており、試料の外面をカバーし始める。各添加後にジャーは激しく振盪される。気孔容積は、気孔容積(ml/g) = 添加された水の量(ml) / 試料の重量(g) によって計算される。好ましくは、 $1.0 \sim 2.5 \text{ ml/g}$ の気孔容積の艶消剤が使用される。特に $1.5 \sim 2.5 \text{ ml/g}$ の気孔容積の艶消剤が好適である。

【0015】

BET表面は、ブルナウアー、エメット、およびテラーの方法に従って測定される比表面積を意味する(ドイツ工業標準規格(DIN) 66131もまた参照されたい)。この方法によって、加えられた圧力に依存して-196 で吸着材料の表面に吸着される窒素ガスの体積が測定される。この方法は当業者には周知である。好ましくは、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET表面の艶消剤が使用される。特に $280 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET表面の艶消剤が好適である。

【0016】

オイルナンバーは、DIN・国際標準化機構(ISO) 787-5(米国材料試験協会(ASTM) D281)に従って測定される。オイルナンバーは、100 gの顔料(ここでは艶消剤)を処理して接着性のセメント様塊を形成するのに必要なg単位のオイルの量を表す。好ましくは、 $200 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーの艶消剤が使用される。特に $250 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーの艶消剤が好適である。

【0017】

iv) の少なくとも１種の架橋可能な基を有する艶消剤について用語「架橋可能な基」は、熱架橋性であるかか基だけでなく光重合性および光架橋可能な基をも包含することを意図される。好ましい架橋可能な基は、例えば、ビニル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基のような、エチレン系不飽和基、およびエポキシ基である。エチレン系不飽和基が特に好ましい。かかる架橋可能な基を含む艶消剤は、架橋可能な基およびアルコキシ基またはハロゲン原子を含むシランでのケイ酸またはシリカ艶消剤の従来の表面改質によって製造される。かかる表面改質は(特許文献38)および(特許文献39)に記載されている。

【0018】

好ましくは、艶消剤は $3 \mu\text{m}$ 以上の平均粒径を有する。平均粒径は、ASTM-D4438-85(コウルター・カウンター(Coulter Counter)法)に従って測定された粒径である。 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する艶消剤が特に好ましい。好ましくは、艶消剤の全粒子の60体積%以上が $3 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、80体積%以上が特に好ましい。艶消剤は20体積%以下の $15 \mu\text{m}$ 以上の粒径の粒子を含んでもよい。かかる粒子は、減少した真空ドロウダウン時間と露光後のフォトマスクのより容易な剥離とをもたらすカバー・シートの剥離後に感光性エレメントの表面に粗さを提供するのに有用である。さらに、艶消剤は10体積%以上、好ましくは10～30体積%の $3 \mu\text{m}$ 以下の粒径の

10

20

30

40

50

粒子、好ましくは5～15%の2 μ m以下の粒子を含んでもよい。3 μ m以下の粒径の粒子はフレキシ印刷版の艶消剤での表面被覆率を有利に高めるかもしれない、それによってかかるフレキシ印刷版の印刷品質は、印刷版表面の高められた親水性のためにさらに改善され得る。かかる印刷版は、水、アルコール、および/または他の極性化合物を含有する極性印刷インクにとって特に有用である。特に、これらの印刷版は、インク溶剤成分のより少ない浸透をもたらす表面の最上面にバリアー層を形成するというさらなる利点を提供することができ、それによって印刷版の湿潤を低減し、より長い印刷運転のためにより高い表面硬さを提供する。

【0019】

i)、ii)、iii)、および/またはiv)について記載された粒子特性の組合せを有する艶消剤を使用することが有利である。3 μ m以上の平均粒径、0.9ml/g以上の気孔容積、および150g/100g以上のオイルナンバーを有する艶消剤が好適であり、150m²/g以上のBET表面をさらに含むことは特に好適である。3 μ m以上の平均粒径、1.0～2.5ml/gの気孔容積、200g/100g以上のオイルナンバー、および200m²/g以上のBET表面を有するそれらの艶消剤が最も好適である。

10

【0020】

好ましくは、艶消剤は感光性エレメントの他の成分のそれに類似の屈折率を有する。

【0021】

艶消剤は、上に記載された特性の1つまたは複数を有する任意の無機または有機艶消剤であってもよい。好ましくは、艶消剤は、シリカ、ケイ酸、粘土、カオリナイト、ゼオライトのようなケイ酸塩、それからアルミナおよび/またはアルミン酸塩、ならびにそれらの混合物よりなる群から選択される。

20

【0022】

化学線によって光重合可能な少なくとも1種のエチレン系不飽和化合物で充填および/または装填されている艶消剤を使用することもまた可能である。好適なモノマーは、光重合性層に使用される、下に開示されるものである。好ましくは、艶消剤の表面への良好な吸着性を持った極性モノマー、特に低粘度と光重合性層での高拡散能力とを持ったようなもの、例えば、ヘキサメチレングリコールジアクリレートおよび/またはヘキサメチレングリコールジメタクリレートを使用することができる。モノマーで充填および/または装填された艶消剤の使用によって、感光性エレメントの製造後に、光重合性層を平衡状態に保って好適な感度特性を達成するために、および光重合性層から艶消層中への、特に孔中へのおよび/または艶消剤の表面上へのモノマー移行の目的のために光重合性層と艶消層とを平衡状態に保つために必要である、感光性エレメントの熟成時間を減らすことが可能である。モノマーのこの移行は、感光性エレメントの像露光中に艶消剤の固定を提供するように思われる。熟成時間を減らす別の可能性は、周囲温度での熟成の代わりに感光性エレメントに熱を加えることである。より長い熟成時間および/またはより高温での熟成は、艶消剤のより良好な固定を提供するかもしれない。しかし本発明のすべての実施形態においてではないが、改善された印刷品質のためには艶消剤の良好な固定を有することは必要であるように思われる。

30

40

【0023】

好ましくは、艶消剤は艶消層の10重量%以上、好ましくは15重量%以上、最も好ましくは15～20重量%の量で存在する。艶消剤は艶消層の60重量%以下の量で使用されてもよい。さらに、艶消剤は、例えば、ポリマービーズのような、光重合性層の表面に固定されることができない20重量%以下の他の粒状材料を含んでもよい。

【0024】

艶消層および光重合される印刷版は特殊な表面粗さを有することが好ましい。表面粗さは、本明細書に記載されるように、ホンメルテスター(Hommeltester)で形状測定によって測定される。艶消層だけの、すなわち、光重合性層との結合前のDIN4768に従った表面粗さR_zは好ましくは3 μ m以上、特に5 μ m以上である。カバー・

50

シートの除去後の感光性エレメントの表面粗さ R_z は好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。処理後の、および場合により処理後のフレキソ印刷版の印刷面の粗さ R_z は好ましくは $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

【0025】

艶消剤に加えて、艶消層はポリマー・バインダーを含む。好適なポリマーは、感光性エレメントの処理中に可溶性であるまたは揮散可能であるまたは除去可能である。かかるものは、例えば、ナイロンおよびナイロン共重合体のようなポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、 $M_w 100,000$ 以上のポリエチレンオキシド、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、セルロースエステル、セルロースエーテルである。ポリアミドを使用することが特に好ましい。通常、ポリマー・バインダーは艶消層の 85 重量%以下の量で存在する。好ましくは、艶消層は $40 \sim 90$ 重量%のポリマー・バインダーを含む。

10

【0026】

場合により、艶消層は着色剤、例えば、光互変異性添加剤だけでなく染料および/または顔料を、すなわち、識別のためにまたは像様露光の直後にまたは像様露光と現像との後に感光性エレメントの画像形成域と非画像形成域との間のより良好なコントラストのために含んでもよい。本発明の一実施形態では、染料は感光性エレメントに高められた露光寛容度を提供することができる。露光寛容度は光散乱によるリバース深さの充填 (fill-in) を意味する。これは、印刷品質および品質の優れたエレメントの良好な再現にとって特に重要である。これらの着色剤は、光重合性層の像様露光を妨害してはならない。好適な着色剤は、例えば、メチレン・バイオレット (C.I. ベーシック・バイオレット 5 (Basic Violet 5))、メチレン・ブルー B (C.I. 52015)、ソルベント・ブラック 3 (Solvent Black 3) (C.I. 26150)、ローダミン 3GO (Rhodamin 3GO) (C.I. ベーシック・レッド 4 (Basic Red 4))、ソルベント・ブルー 11 (Solvent Blue 11) (C.I. 61525)、ヴィクトリア・ピュア・ブルー BO (Victoria Pure Blue BO) (C.I. ベーシック・ブルー 7 または C.I. 42595)、アントラキノン・ブルー 2GA (C.I. アシッド・ブルー 58 (Acid Blue 58))、サフラニン T (Safranin T) (C.I. 50240) などのような、例えば、可溶性アクリジン染料、アントラキノン染料、フェナジン染料、およびフェノキサジン染料である。通常、着色剤は艶消層の $0.0001 \sim 2$ 重量%の量で存在する。好ましくは、艶消層は $0.001 \sim 1$ 重量%の着色剤を含む。

20

30

【0027】

艶消層は、場合により、感光性エレメント向け統合マスキング層を形成してもよい。そのようなものとして、艶消層は赤外 (IR) 感受性の層になり、それは、艶消層が赤外レーザー光線で画像形成され得ることを意味する。それゆえ、艶消層は、例えば、多置換フタロシアニン化合物、シアニン染料、メロシアニン染料など、例えば、カーボンブラック、グラファイト、二酸化クロムなどのような無機顔料、または例えばアルミニウム、銅などの金属のような、 $750 \sim 20,000\text{ nm}$ の波長範囲で高い赤外吸収を有する材料を含有することができる。赤外吸収材料の量は通常層の全重量を基準にして $0.1 \sim 40$ 重量%である。さらに、この実施形態での艶消層は紫外または可視光を通さない、すなわち、 2.5 以上の光学密度を有する。この光学密度を達成するために、艶消層は、化学線の透過を妨げる材料を含有する。この化学線ブロッキング材料は、赤外吸収材料と同じものまたはそれとは異なるものであることができ、例えば、染料または顔料、および特に前記の無機顔料であることができる。放射線ブロッキング材料の量は通常層の全重量を基準にして $1 \sim 70$ 重量%である。艶消層が IR 感受性である場合、それはポリマー・バインダーとして、例えば、ニトロセルロース、アクリレート、メタクリレートおよびスチレンのホモポリマーまたは共重合体、ポリアミド、ポリビニルアルコールなどを含んでもよい。すべてのこれらの化合物は、例えば、フレキソ印刷版向け統合フォトマスクとして IR 感受性層を開示している (特許文献 40) および (特許文献 41) に詳細に記載されている

40

50

。可塑剤、コーティング助剤、ワックス、界面活性剤などのような他の助剤が艶消層に含まれ得る。好ましくは、70 以上の軟化温度のワックス、特に90 以上の軟化温度を有するポリエチレン・ワックスを使用することができる。

【0028】

スロットコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、またはスプレーコーティングのような従来の方法が、好適な溶剤中の成分の溶液または分散系から艶消層を製造するのに用いられる。艶消層はカバー・シート上に塗布され、次に乾燥される。艶消層の厚さは、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の通常の乾燥塗布量で、通常 $0.02 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。艶消剤の乾燥塗布量は通常 $0.001 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2$

10

【0029】

(光重合性層)

フレキシ印刷版として使用するための感光性エレメントの光重合性層は、公知の光重合性材料よりなる。本明細書で用いるところでは、用語「光重合性」は、光重合性、光架橋性、または両方であるシステムを包含することを意図される。最新技術のすべての光重合性材料を使用することができる。米国特許公報(特許文献2)、米国特許公報(特許文献3)、および米国特許公報(特許文献4)に開示された材料が特に好ましい。それらは通常少なくとも1種のエラストマー・バインダー、少なくとも1種の光重合性のエチレン系不飽和モノマー、および通常紫外線および/または可視線を含む化学線に感受性である、

20

【0030】

エラストマー・バインダーの例は、ポリアルカジエン、アルカジエン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/プロピレン/アルカジエン共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸((メタ)アクリレート共重合体、およびスチレン、ブタジエン、および/またはイソプレンの熱可塑性のエラストマー・ブロック共重合体である。スチレンおよびブタジエンおよび/またはイソプレンの線状および放射状の熱可塑性のエラストマー・ブロック共重合体が好ましい。好ましくは、バインダーは光重合性材料の65重量%以上の量で存在する。

【0031】

光重合性層で使用することができるモノマーは、当該技術では周知であり、例えば、一価または多価アルコールのアクリレートおよびメタクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエーテルおよびビニルエステルなどのような、特にブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコール(dieethylene glycol)、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのアクリルおよび/またはメタクリル、ならびにかかる化合物の混合物のような、エチレン系不飽和の共重合性有機化合物を含む。好ましくは、モノマーは光重合性材料の5重量%以上の量で存在する。

30

【0032】

好適な光開始剤は、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジルアセタール、ジアリールホスフィンオキシドなどのような、個々の光開始剤または光開始剤システムであり、また、トリフェニルホスフィン、第三アミンなどと混合される。好ましくは、光開始剤は光重合性材料の $0.001 \sim 10.0$ 重量%の量で存在する。

40

【0033】

上に記載された主な成分に加えて、光重合性組成物は、例えば、UV吸収剤、熱安定剤、可塑剤、着色剤、酸化防止剤、充填材などのような通常の添加剤を含んでもよい。

【0034】

光重合性層の厚さは、所望のフレキシ印刷版のタイプに依存して広範囲にわたって変わることができる。いわゆる「薄いプレート」については光重合性層は厚さが $0.05 \sim 0.17 \text{ cm}$ であることができる。より厚いプレートは厚さが $0.25 \sim 0.64 \text{ cm}$ 以下またはそれ以上の光重合性層を有するであろう。

50

【 0 0 3 5 】

(支持体)

支持体は、フレキシソ印刷版として使用するための感光性エレメントで通常使用される任意の柔軟な材料であることができる。好適な支持材料の例には、付加ポリマーおよび線状の縮合ポリマーで形成されたもののようなポリマーフィルム、透明なフォームおよび布、ならびにアルミニウムのような金属が挙げられる。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。支持体は典型的には 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 3 0 インチの厚さを有する。

【 0 0 3 6 】

(カバー・シート)

感光性エレメントは、場合により、艶消層の上面または存在するならば I R 感受性層の上面上の最外保護層としてカバー・シートを含む。有用なカバー・シートは柔軟なポリマーフィルム、例えば、好ましくは下塗されていないが、場合により、薄いシリコン層でサブコートされていてもよいポリエチレンテレフタレート；ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、または他の剥離性ポリマーフィルムよりなる。好ましくは、ポリエチレンテレフタレートが使用される。

【 0 0 3 7 】

(追加層)

追加層は光重合性層の上面上に存在してもよい。好適な層は、米国特許公報（特許文献 3）および米国特許公報（特許文献 1）に記載された多層カバー・エレメントにおけるエラストマー層として開示されたものである。かかるエラストマー層は、それ自体化学線に反応しないが、それ自体感光性であるかかる層だけでなく光重合性層と接触した場合に光重合性になる層を含む。これらの感光性エラストマー層は、好ましくは、エラストマー・バインダー、モノマー、および光開始剤、ならびに場合により充填材または他の添加剤を含む。光重合性層と接触した場合に感光性になるエラストマー層は、いかなるモノマーも含まない。バインダー、モノマー、および他の化合物は、光重合性層に含まれるそれらの化合物と同じものまたは類似のものであることができる。これらのエラストマー層は、光重合性層と艶消層との間に配置される。

【 0 0 3 8 】

感光性エレメントは、場合により、艶消層と光重合性層との間に、または艶消層と存在するならばエラストマー層との間に（特許文献 4 2）に開示されているようなワックス層を含むことができる。好適なワックスは、ポリオレフィン・ワックス、パラフィン・ワックス、カルナバ・ワックス、ステアリン・ワックス、およびステラミド・ワックスのような、すべての天然および合成ワックスである。70 以上の軟化温度のワックス、特に 90 以上の軟化温度を有するポリエチレン・ワックスが好ましい。キャストリング、プリンティング、またはスプレー・コーティングのような従来法が、好適な溶剤中のワックスの分散系からワックス層を製造するのに用いられる。ワックス層は通常 0 . 0 2 ~ 1 . 0 μ m、好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 μ m 厚さである。

【 0 0 3 9 】

さらに、感光性エレメントは、場合により、艶消層の上面上に I R 感受性層を含んでもよい。I R 感受性層は、感光性エレメント向けの統合マスキング層を形成することができる。好ましい I R 感受性層は処理中に除去可能であり、すなわち、現像液に可溶性または分散性であるかまたは熱現像中に除去可能であり、化学線、すなわち、紫外または可視光を通さず、すなわち、2 . 5 以上の光学密度を有し、赤外レーザーで画像形成することができる。I R 感受性層は、例えば、多置換フタロシアニン化合物、シアニン染料、メロシアニン染料など、例えば、カーボンブラック、グラファイト、二酸化クロムなどのような無機顔料、またはアルミニウム、銅などのような金属のような、750 ~ 20 , 000 nm の波長範囲に高い赤外吸収を有する材料を含有する。赤外吸収材料の量は、層の全重量を基準にして、通常 0 . 1 ~ 40 重量%である。化学線をブロックするべく 2 . 5 以上の光学密度を達成するために、赤外感受性層は化学線の透過を妨げる材料を含有する。この

10

20

30

40

50

化学線ブロッキング材料は、赤外吸収材料と同じものまたはそれとは異なるものであることができ、例えば、染料または顔料、特に前述の無機顔料であり得る。この材料の量は通常層の全重量を基準にして1～70重量%である。赤外感受性層は、場合により、例えば、ニトロセルロース、アクリレート、メタクリレートおよびスチレンのホモポリマーまたは共重合体、ポリアミド、ポリビニルアルコールなどのようなポリマー・バインダーを含む。可塑剤、コーティング助剤などのような他の助剤が可能である。赤外感受性層は、通常、前記成分の溶液または分散系をカバー・シート上にコートまたは印刷し、次に艶消層がカバー・シート上へ付着される前にそれを乾燥することによって製造される。赤外感受性層の厚さは通常2nm～50μm、好ましくは4nm～40μmである。これらの赤外感受性層およびそれらの製造は、例えば、(特許文献40)および(特許文献41)に詳細に記載されている。

10

【0040】

感光性エレメントは、場合により、支持体と光重合性層との間に接着層を含むことができる。かかる接着材料は米国特許公報(特許文献43)または米国特許公報(特許文献44)に開示されている。あるいはまた、支持体は火炎処理もしくは電子処理により接着促進面を有することができ、または光重合性層の支持体への接着は支持体を通した化学線への露光によって高めることができる。

【0041】

さらに、感光性エレメントは、場合により、支持体と光重合性層との間にハレーション防止層を含むことができる。かかるハレーション防止層は、化学線を実質的に吸収する細分された染料または顔料を、支持体および光重合性層の両方に接着性のある樹脂またはポリマーの溶液または水性分散系に分散させ、それを支持体上にコートし、乾燥することによって製造することができる。好適なハレーション防止顔料および染料には、カーボンブラック、二酸化マンガ、アシッド・ブルー・ブラック(Acid Blue Black)(CI 20470)、およびアシッド・マジェンタO(Acid Magenta O)(CI 42685)が含まれる。好適なポリマーまたは樹脂キャリアには、ポリビニル化合物、例えば、ポリ塩化ビニル・ホモポリマーおよび共重合体、アクリル酸およびメタクリル酸の共重合体などが含まれる。

20

【0042】

(感光性エレメントの製造方法)

本感光性エレメントは、艶消層を光重合性層の一面と接触させることによって製造することができる。一場合には、艶消層は、カバー・シート上に配置され、次に、通常の積層装置で、典型的には光重合性層である、支持体に向かい合っているエレメントの最外面上へ積層される。光重合性層は、それ自体、バインダー、モノマー、開始剤、および他の成分を混合し、それをシート層へと成形することによる多数の方法で製造されてもよい。艶消層の光重合性層上への付着は、フレキソ印刷版として使用するための感光性エレメントの通常の製造方法内に統合されることが好ましい。一般に、光重合性混合物はホットメルトへと成形され、次に所望の厚さにカレンダー加工される。押出機を、組成物の溶融、混合、脱気および濾過の機能を果たすために用いることができる。押し出された混合物は次に支持体とカバー・エレメントとの間でカレンダー加工される。本発明に関しては、このカバー・エレメントはカバー・シート、場合により、IR感受性層、艶消層、および場合によりワックス層および/またはエラストマー層を含む。あるいはまた、光重合性材料を金型中で支持体とカバー・エレメントとの間に置くことができる。次に材料の層は熱および/または圧力をかけることによって平プレスされる。押出/カレンダー加工プロセスの組合せが特に好ましい。艶消層と光重合性層との間の接触が良好であればあるほど、後で光重合された層の表面への艶消剤の固定はより良好になるように思われる。感光性エレメントが製造された後に、それは、例えば、吹き付け空気冷却され、移動の通路を横断して置かれた、一連の蛍光灯、例えば、紫外線灯の下方を通される。感光性エレメントは支持体を通して絶えず露光されて、支持体に隣接するあらかじめ定められた厚さの感光性ポリマー層を部分的に重合させる。

30

40

50

【 0 0 4 3 】

(フレキシソ印刷版の製造方法)

上に記載されたように製造された感光性エレメントは、次に、化学線を通す区域と化学線を実質的に通さない区域とを有するフォトマスクを通して普通の方法によって像様露光される。化学線は紫外および可視光を意味する。フォトマスクは別個のフィルム、すなわち、ハロゲン化銀フィルムのような、画像保持透明画もしくはフォトツールであることができる。または上に記載されたように感光性エレメントと統合されたフォトマスクであることができる。フォトマスクが別個のフィルムである場合、任意のカバー・シートは通常像様露光の前に剥がされて感光性エレメント上に艶消層を残す。フォトマスクは、通常の真空法によって、例えば、普通の真空枠の使用によって、感光性エレメントの艶消層とびつたり接触させられる。こうして、艶消層とフォトマスクとの間の実質的に一様で完全な接触は、許容できる時間で達成することができる。真空をかけることによって、空气中酸素は除去され、重合を妨げる酸素の影響は最小にされる。空气中酸素の不在はさらに艶消剤のより良好な固定をもたらすかもしれない。

10

【 0 0 4 4 】

I R 感受性層が艶消層上にあるまたは艶消層がまた I R 感受性層としても機能する場合には、I R 感受性層は I R レーザー放射に像様露光されて感光性エレメント上にフォトマスクを形成する。赤外レーザー露光は、範囲 750 ~ 20,000 nm で発する、様々なタイプの赤外レーザーを用いて実施することができる。範囲 780 ~ 2,000 nm で発するダイオード・レーザーおよび 1064 nm で発する Nd : YAG レーザーをはじめとする赤外レーザーが好ましい。放射線不透過層が赤外レーザー放射に像様露光されて光重合性層、すなわち、その場マスク上にまたはその上方に配置された画像を形成する。ファン (Fan) によって米国特許公報 (特許文献 45) および米国特許公報 (特許文献 46) にならびにファンによって (特許文献 47) に開示されているように、赤外レーザー放射は、赤外感受性層 (すなわち、放射線不透過層) を光重合性層から選択的に除去する、例えば、融除するまたは蒸発させることができる。統合フォトマスクは、次工程の化学線への全体的露光および処理のために感光性エレメント上に残る。統合フォトマスクを有する感光性エレメントについては、像様露光は空气中酸素の存在または不存在下に行われてもよい。しかしながら、像様露光は、重合を妨げる酸素の影響を最小にするために空气中酸素の不存在下に、例えば、真空下に行われることが好ましく、それによって艶消剤のより良好な固定もまた達成されるかもしれない。

20

30

【 0 0 4 5 】

像様露光すると、層の非露光域では何の有意な重合または架橋も起こらずに、光重合性層の放射露光域は不溶性状態へ変換される。任意の通常の化学線源をこの露光に用いることができる。好適な放射源の例には、キセノンランプ、水銀ランプ、カーボンアーク、アルゴン・グローランプ、UV 放射を発する蛍光材料および電子フラッシュ装置付き蛍光ランプ、ならびに写真フラッドランプが挙げられる。最も好適な UV 放射源は水銀ランプ、特に太陽灯である。放射の強度およびスペクトルエネルギー分布、感光性エレメントからのその距離、ならびに光重合性材料の性質および量に依存して、露光時間は 2, 3 秒から数分になってもよい。長い露光時間は、フレキシソ印刷版表面上での艶消剤の固定を改善し、それによって艶消剤による表面被覆率を高めるかもしれない。全体的な裏露光は、支持体に隣接するあらかじめ定められた厚さの感光性ポリマー層を重合させるための像様露光の前または後に行われてもよい。感光性ポリマー層のこの重合部分はフロアと称される。フロア厚さは露光の時間、露光源などと共に変わる。この露光は拡散的にまたは方向を持って行われてもよい。像様露光に好適なすべての放射源が使用されてもよい。露光は一般的に 1 ~ 30 分間である。

40

【 0 0 4 6 】

マスクを通した UV 放射への全体的な露光の後に、感光性印刷エレメントは、光重合性層中の未重合域を除去し、それによってレリーフ画像を形成するために処理される。処理工程は、光重合性層の、化学線に露光されなかった区域、すなわち、未露光域または未硬

50

化域で少なくとも光重合性層を除去する。光重合性層の未露光域の上方に配置された艶消層と、光重合性層の露光域の上方に配置されている艶消層のポリマー・バインダーとが処理工程で除去される。

【 0 0 4 7 】

光重合性層が露光によって重合し、処理によってレリーフが形成された後に、支持体に向かい合っている表面が最終的に印刷エレメントの印刷面である。印刷面はインクを携行するレリーフの隆起域である。光重合した印刷版のこの印刷面は、艶消剤の粒子で艶消層からカバーされていてもよい。表面被覆率は、本明細書に記載されるところでは、下に記載されるように顕微鏡下に透過率でまたは S E M / E D X 法によって測定される。本発明の一実施形態では、フレキソ印刷版の印刷面の 0 . 5 % 以上、好ましくは、印刷面の 0 . 5 ~ 1 % が艶消剤でカバーされている。本発明の別の実施形態では、フレキソ印刷版の印刷面の 1 % 以上、好ましくは、印刷面の 2 % 以上が艶消剤でカバーされている。本発明のさらなる実施形態では、フレキソ印刷版の印刷面の 1 0 % 以上、好ましくは、印刷面の 2 0 % 以上が艶消剤でカバーされている。本発明のさらなる実施形態では、印刷面の 2 0 ~ 3 0 % が艶消剤でカバーされることができる。特殊な用途向けには、フレキソ印刷版の表面の 3 0 % 以上が艶消剤でカバーされている場合に特に有利であるかもしれない。艶消剤での印刷面の高いカバーリングを示すフレキソ印刷版は、オフセット・ラッカ塗装用途で有利に使用することができる。

10

【 0 0 4 8 】

エラストマー・キャッピング層を除いて、光重合性層上に存在してもよい追加層は、典型的には、光重合性層の重合域から除去されるまたは実質的に除去される。マスクのデジタル形成用の別個の I R 感受性層を含む感光性エレメントについては、処理工程はまたマスク画像（化学線に露光された）をも除去する。

20

【 0 0 4 9 】

感光性印刷エレメントの処理には、（ 1 ）未重合域をウォッシュアウトするために光重合性層を好適な現像液と接触させる「湿式」現像と、（ 2 ）光重合性層の未重合域を溶融させるまたは軟化させるまたは流れさせる現像温度に感光性エレメントを加熱し、吸収材料との接触によって吐かせる「乾式」現像とが含まれる。乾式現像はまた熱現像と呼ばれてもよい。

【 0 0 5 0 】

湿式現像は通常ほぼ室温で実施される。現像液は有機溶剤、水溶液もしくは半水溶液、または水であることができる。現像液の選択は、除去されるべき光重合性材料の化学的性質に主として依存するであろう。好適な有機溶剤現像液には、芳香族もしくは脂肪族炭化水素、および脂肪族もしくは芳香族ハロ炭化水素溶剤、例えば、n - ヘキサン、石油エーテル、水和石油オイル、リモネンもしくは他のテルペンもしくはトルエン、イソプロピルベンゼンなど、メチルエチルケトンのようなケトン、クロロホルム、トリクロロエタン、もしくはテトラクロロエチレンのようなハロゲン炭化水素、酢酸エステルもしくはアセト酢酸エステルのようなエステル、またはかかる溶剤と好適なアルコールとの混合物が含まれる。他の有機溶剤現像液は（特許文献 4 8 ）に開示された。好適な半水性現像液は、通常水と水混和性の有機溶剤とアルカリ性材料とを含有する。好適な水性現像液は通常水とアルカリ性材料とを含有する。他の好適な水性現像液組合せは、米国特許公報（特許文献 4 9 ）に記載されている。界面活性剤またはアルコールのような添加剤が使用されてもよい。

30

40

【 0 0 5 1 】

現像時間は変わり得るが、それは好ましくは約 2 ~ 約 2 5 分の範囲にある。現像液は、浸漬、スプレーイングおよびブラシまたはローラー塗布をはじめとする、任意の便利な方法で塗布することができる。エレメントの未重合部分を除去するためにブラッシング助剤を使用することができる。ウォッシュアウトは、現像液および機械的ブラッシング行動を用いてプレートの未露光部分を除去し、露光画像およびフロアを構成するレリーフを残す自動処理装置で実施することができる。

50

【 0 0 5 2 】

溶液中での現像による処理の後に、凸版印刷版は一般に吸い取られてまたは拭き取られて乾かされ、次に強制空気または赤外オープン中でより完全に乾燥される。乾燥時間および温度は変わってもよいが、典型的にはプレートは60で60~200分間乾燥される。支持体が収縮し得て、これは位置合せ問題を引き起こし得るので、高温は推奨されない。

【 0 0 5 3 】

エレメントの熱処理には、少なくとも1種の光重合性層（および追加層）を有する感光性エレメントを、光重合性層の未硬化部分を軟化させまたは溶融させまたは流れさせるのに十分な温度に加熱すること、およびエレメントの最外面を吸収剤表面に接触させて、溶融体または流動部分を吸収するまたは吐かせることが含まれる。光重合性層の重合域は未重合域よりも高い溶融温度を有し、それゆえ、熱現像温度では溶融せず、軟化せず、または流れない。フレキシソ印刷版を形成するための感光性エレメントの熱現像は、マーテンス（Martens）によって米国特許公報（特許文献50）、米国特許公報（特許文献51）、米国特許公報（特許文献52）、およびワング（Wang）らによって（特許文献53）に記載されている。

【 0 0 5 4 】

用語「溶融する」は、軟化させ、粘度を低下させて流動および吸収材料による吸収を可能にする高温にさらされた光重合性エラストマー層の未照射部分の挙動を記載するのに用いられる。光重合性層の溶融可能部分の材料は、通常、固体と液体との間の鋭い転移を持たない粘弾性材料であり、それゆえ、本方法は、吸収材料でのある吸収閾値よりも上の任意の温度で加熱組成物層を吸収する機能を果たす。本発明の目的のための組成物層を「溶解する」ために幅広い温度範囲が利用されてもよい。本方法の成功運転の間、吸収はより低い温度でより遅く、より高い温度でより速いかもしれない。

【 0 0 5 5 】

吸収材料と接触した時に光重合性層の未硬化部分がまだ柔らかいまたは溶融状態にあるという条件で、感光性エレメントを加熱し、エレメントの最外面を吸収材料と接触させるという熱処理工程は、同時に、または順に行うことができる。少なくとも1つの光重合性層（および追加層）は伝導、対流、輻射、または他の加熱方法によって、未硬化部分の溶融をもたらすのに十分であるが層の硬化部分の変形をもたらすほど高くない温度に加熱される。光重合性層の上方に配置された1つまたは複数の追加層は、軟化しまたは溶融しまたは流れてもよく、吸収材料によって同様に吸収されてもよい。光重合性層の未硬化部分の溶融または流れをもたらすために、感光性エレメントは約40よりも上、好ましくは約40から約230（104~446°F）の表面温度に加熱される。吸収材料の未硬化領域で融解している光重合性層との密接触を多かれ少なかれ維持することによって、光重合性層から吸収材料への未硬化感光性材料の移行が起こる。まだ加熱された状態にあるうちに、吸収材料は、支持体層と接触した硬化光重合性層から分離されてレリーフ構造を現出させる。光重合性層を加熱する工程と融解した（部分）層を吸収材料と接触させる工程とのサイクルは、未硬化材料を十分に除去し、十分なレリーフ深さを生み出すのに必要なだけ何度も繰り返すことができる。しかしながら、好適なシステム性能のためにはサイクルの数を最小にすることが望ましく、典型的には光重合性エレメントは5~15サイクル熱処理される。吸収材料の光重合性層への密接触は（未硬化部分で溶融している間）、層および吸収材料を一緒にプレスすることによって維持されてもよい。

【 0 0 5 6 】

感光性エレメントを熱現像するのに好ましい装置は、米国特許公報（特許文献54）にピーターソン（Peterson）らによって、およびまた2000年9月6日に出願された特許協力条約出願（特許文献55）にジョンソン（Johnson）らによって開示されている。感光性エレメントは、熱処理が実施されるためにドラムまたは平面上に置かれてもよい。

【 0 0 5 7 】

光重合性層の未硬化部分の溶融温度を超える溶融温度を有する、かつ、同じ運転温度で良好な引裂抵抗を有する吸収材料が選択される。好ましくは、選択される材料は、加熱中、感光性エレメントを処理するのに必要とされる温度に耐える。吸収材料は不織材料、用紙、繊維状織布、オープンセル・フォーム材料、空隙容量として、それらの同梱容量の実質的な部分を多かれ少なかれ含有する多孔質材料から選択される。吸収材料はウェブまたはシート状であることができる。吸収材料は、また、吸収材料の平方ミリメートル当たり吸収され得るエラストマーのグラムによって測定されるように、融解したエラストマー組成物に対して高い吸収性を保有するべきである。不織ナイロン・ウェブが好ましい。

【0058】

感光性エレメントは、未硬化部分を十分に除去してレリーフを形成するために1つまたは複数の処理工程を受けてもよいこともまた熟考される。感光性エレメントは、任意の順で、湿式現像および乾式現像の両方を受けてレリーフを形成してもよい。光重合性層の上方に配置された1つまたは複数の追加層を除去するために、かかる追加層がウォッシュアウト液によっておよび/または加熱によって除去できない場合、現像処理前の工程が必要であるかもしれない。

【0059】

フレキシソ印刷版は、後露光されてもよいし、および/またはフレキシソ印刷版の表面の粘着力を低くするために任意の順序で化学的にまたは物理的に後処理されてもよい。

【実施例】

【0060】

次の実施例は本発明を例示するが、それを限定するものではない。特に明記しない限り、示された部および百分率は重量に関する。

【0061】

次の実施例では、サイレル(CYREL)(登録商標)フレキシソ印刷版(デュポン(DuPont)タイプ、HOS、NOW、HiQとして本明細書で特定されるプレートをはじめとする)、サイレル(登録商標)露光装置(Exposure Unit)、サイレル(登録商標)現像処理機(Processor)、サイレル(登録商標)取付けテープ、およびサイレル(登録商標)フレキシソゾル(Flexosol)(登録商標)ウォッシュアウト溶剤は、デラウェア州ウィルミントン(Wilmington, DE)の本願特許出願人によって販売されている製品である。

【0062】

(フレキシソ版表面のSEM/EDX評価)

該版表面上に固定されたシリカ粒子を確認するために、エネルギー分散X線(EDX)分光測定法と組み合わせて走査電子顕微鏡(SEM)法を用いた。SEM/EDX評価にとって必要とされる十分な表面導電率を確保するために、試料の表面を数オングストロムの薄い金フィルムで真空スパッターした。表面分析のために、二次電子(SE)-および後方散乱電子(BSE)-検出器と元素分析およびエレメント・マッピング・オプション用のEDX分光器タイプ・ノラン・ヴァンテージ(Type Noran Vantage)(米国、ウィスコンシン州53562、ミドルトン、2551ダブリュ・ベルトリン・ハイウェイ(2551 W. Beltline Hwy, Middleton, WI 53562, USA)のサーモ・ノラン(THERMO NORAN)製)とを備え付けたSEMタイプ・ゼイスDSM962(SEM Type Zeiss DSM962(独国/D-7344オーベルコッヘン、カール・ゼイス・ストリート56(Carl-Zeiss Str. 56, D-7344 Oberkochen/Germany)のカール・ゼイス・カンパニー(Carl Zeiss Company)、今はレオ・エレクトロネンミクروسコピー社(Leo Elektronenmikroskopie GmbH)製)を用いた。約0.5~5mm²の範囲の表面積を研究するために画像を50倍、100倍、200倍の倍率で撮影した。マイクロドライブによってXY方向に試料を移動させることによって、約5cm×5cmのより大きな面積(約5cm²~25cm²の面積)を構造一様性について評価し、検査した。

【0063】

表面パターンのおよび試料表面上に固定された粒子の詳細を評価するために、より高い倍率を用いた。500倍、1000倍の倍率で、より細かな詳細およびより細かな表面構造について表面を評価した。SEM画像および関連EDXマッピング画像を200倍および500倍で撮影した。さらに、表面で固定された粒子をより容易に確認できるように、より高い元素コントラスト化のために顕微鏡のBSEモードを用いた。

【0064】

表面積のセクションの走査およびX線シグナルの同時記録によって、元素スペクトルを得た。単一粒子を別々に分析して、剥離層中へ分散し、プレート表面に結合したシリカ粒子からのSiを確認した。元素分布をSi（シリカ）について記録し、異なるプレート試料に関してシリカ表面被覆率を測定するために画像をさらに分析した。ケイ素含有粒子のみを検出した。しかしながら、感光性ポリマー・タイプおよびプレート調製または製造条件に依存して、異なるレベルのシリカ被覆率に対応した異なるSiレベルで、試験したすべてのプレートに関してSiを検出した。

【0065】

BSEモードは、より多量のSiからの後方散乱電子対有機感光性ポリマー材料の周囲マトリックスのために明域として見ることができる良好なコントラストをシリカ粒子に提供した。高コントラスト画像はまた、EDXマッピング、典型的には約8時間のマッピング運転でも得られ、他の方法で確認するのが困難な1~2μm直径の小さなシリカ粒子を検出させた。

【0066】

BSEおよびEDXマッピングからの高コントラスト画像を、独国、D-48149 ミュンスター、ジョハン・クラネ・ペーグ39（Johann-Krane-Weg 39, D-48149 Münster）のソフト・イメージング・システムズ社（Soft Imaging Systems GmbH）製の画像解析ソフトウェア解析（analySIS）（登録商標）プロ版（Pro Version）3.00を用いてさらに解析した。画像を、ノイズ・レベルを除去するためにフィルターにかけ、コントラストをとり、EDX画像から二成分元素分布画像を得て、該画像からSi表面被覆率を測定した。Siと並んで、元素C、O、および金スパッタリングからのAuのみが検出され、その結果として、検出されたSiはプレート表面上に固定されたシリカ粒子と直接相関関係があった。

【0067】

（実施例1）

7.00%のポリアミド（独国、D-40191デュッセルドルフ（D-40191, Duesseldorf）のヘンケル社（Henkel KGaA）製マクロメルト（Macromelt）（登録商標）6900）をn-プロパノール、トルエン、およびシクロヘキサン（17.50%/27.50%/45.00%）の溶剤ブレンドに溶解した。30/70の艶消剤/ポリマー・バインダー比を、3.00%の高度に多孔質の、高度に極性および親水性のシリカゲル（1.8ml/gの気孔容積、320g/100gのオイルナンバー、380m²/gのBET表面、5μmの平均粒径（D50=9.44μm、英国ノマルバーン・インスツルメンツ（Malvern Instruments）製マスターサイザー（Mastersizer）2000で測定して）、2.5~15μm内に80体積%よりも大きい粒径分布を有する、独国、D-67545ボルムス（D-67545 Worms）のグレイス社（GRACE GmbH & Co. KG）製ジロイド（Sylloid）（登録商標）ED-5）を加えることによって調節した。分散機（独国、D-58675のラウ社（Lau GmbH）製BAS-20）でDIN53238-13（草案ISO8780）に従って620/分の振動数で、2mmの直径を有するガラスビーズで5分間艶消剤を分散させた。分散系を30μmドクター・ボックスでポリエステル・カバー・シート上にコートして艶消層を形成した。周囲室内条件（22、45%相対湿度）で風乾した後、生じた乾燥艶消層は27.50mg/dm²の測定全塗布量

と $8.25 \text{ mg} / \text{dm}^2$ の艶消剤の相当する計算塗布量とを有した。

【0068】

そのように製造したカバー・エレメントを、サイレル（登録商標）100HOSフレキシソ版に熱積層してサイレル（登録商標）プレートの光重合性層に接触した艶消層入り感光性エレメントを製造した。サイレル（登録商標）プレートの元のカバー・シートおよび剥離層を積層前に剥離した。積層を1バールの圧力で10秒の積層保持時間で、120度の熱打抜プレスによって実施した。熱オープン中70度で2時間の促進熟成の後、感光性エレメントをサイレル（登録商標）露光装置1001Eで25秒間背面露光して0.7mmのフロアを形成した。カバー・シートを剥離し、それによって艶消層が光重合性層の上に残った。感光性エレメントの艶消層を光沢のあるフォツツールでカバーし、感光性エレメントをサイレル（登録商標）露光装置1001Eで真空下に10分間像様露光した。真空ドロダウン時間は3分であった。像様露光の後、光沢のあるフォツツールを容易に取り除くことができ、エレメントをサイレル（登録商標）現像処理機1002Pでフレキシゾル（登録商標）を使って32度で400秒間現像した。生じた印刷版をサイレル（登録商標）乾燥機1002D中60度で3時間乾燥し、同時にサイレル（登録商標）光仕上げ機（Light Finisher）1002LFでの6分間のUV-AおよびUV-C露光によって仕上げた。

【0069】

サイレル（登録商標）プレートへの積層前の乾燥艶消層の表面粗さR最大、RzおよびRaを、表面形状試験機T20-DC/RP50（独国、D-78056ヴィリンゲン・シュウェニンゲン（D-78056 Villingen-Schwenningen）のホムメルウェルケ社（Hommelwerke GmbH）製）で、DIN4768（R最大）、DIN4768（Rz）およびDIN4762/DIN4768/ISO4287/1（Ra）に従って測定した。濾過（R形状）、切断長さ（0.8mm）の選択および全測定長さ（4mm）の選択は、DIN4768/ISO4288に従って調節した。サイレル（登録商標）プレートへの積層前に乾燥艶消層の上面で測定して、表面粗さR最大は9.2μm、Rzは8.4μmおよびRaは1.5μmであった。同様な方法で、カバー・シート剥離後の、露光前の感光性エレメントの表面粗さを測定した。次のデータが得られた。R最大については3.25μm、Rzについては2.63μmおよびRaについては0.36μm。次に感光性エレメントを背面および前面露光し、ウォッシュアウトし、乾燥し、仕上げた。処理後に、印刷準備完了の印刷版を再び測定し、次の表面粗さデータを測定した。R最大については4.85μm、Rzについては4.10μmおよびRaについては0.40μm。さらに、処理したプレートを顕微鏡下に透過率で評価し、表面の20%よりも多くが艶消剤粒子でカバーされていることが分かった。

【0070】

（実施例2）

実施例1に記載したように、5.00%のマクロメルト（登録商標）6900および5.00%のジロイド（登録商標）ED-5を含有するコーティング分散系から製造した艶消層入りカバー・エレメントを製造した。生じた乾燥艶消層は31.5mg/dm²の測定全塗布量と50/50の計算艶消剤/ポリマー・バインダー比とを有した。このカバー・エレメントを含む感光性エレメントを実施例1に記載したように製造し、処理した。処理後に印刷版表面の30%よりも多くが艶消剤でカバーされていた。

【0071】

（実施例3）

6.93%マクロメルト（登録商標）6900、2.97%ジロイド（登録商標）ED5、19.64%n-プロパノール、27.89%のトルエン、および41.25%シクロヘキサンを含有するコーティング分散系で実施例1を繰り返した。さらに、1.32%ヘキサメチレングリコールジアクリレートを分散系に加えて、艶消剤をモノマーで充填および/または装填した。生じた乾燥艶消層は30.8mg/dm²の全塗布量を有した。このカバー・エレメントを含む感光性エレメントを実施例1に記載したように製造し、処

理した。処理後に印刷版表面の20%よりも多くが艶消剤でカバーされていた。

【0072】

(実施例4)

100 μ m厚さポリエステルフィルムを、70重量%のポリアミド(ヘンケル社製のマクロメルト(登録商標)6900)と30重量%の多孔質シリカ(1.8ml/gの気孔容積、320g/100gのオイルナンバー、380m²/gのBET表面、5 μ mの平均粒径(D50=9.44 μ m、英国ノマルバーン・インスツルメンツ製マスターサイザー2000で測定して)2.5~15 μ m内に80体積%よりも大きい粒径分布を有する、グレイス社製ジロイド(登録商標)ED-5)とよりなる、3.4g/m²の乾燥塗布量を有する艶消層で一側面上にコートした。この艶消層をポリエチレンワックス層でオーバーコートした。デュポン・サイレル(登録商標)45HiQおよび67HiQ光重合性印刷版の標準製造方法では、本発明によるこのカバー・エレメントを従来のカバー・エレメントの代わりにカバー・エレメントとしての使用した。比較例として、標準カバー・エレメント(マクロメルト(登録商標)6900と両性共重合体を含む剥離層入りポリエステル・カバー・シート)入りデュポン・サイレル(登録商標)45HiQおよび67HiQ光重合性印刷版もまた製造した。該製造方法では、サイレル(登録商標)HiQ感光性ポリマー印刷版用の通常の光重合性混合物の溶融、混合、脱気および濾過の機能を果たすために押出機を用いた。この混合物を、ポリエステル・ベースフィルムと、光重合性層に接触した艶消層入りカバー・エレメントとの間にフラットダイを通して押し出した。該材料を、必要とされるサイレル(登録商標)感光性ポリマー・プレート厚さにカレンダー加工し、室温に冷却し、プレートへとカットした。

【0073】

実施例1に記載したような、感光性エレメントからのフレキソ印刷版の標準製造手順に従って、本発明および標準の光重合性プレートを、フレキソ印刷版性能評価用の試験標的を含有する写真フィルムを通して像露光し、標準デュポン・サイレル(登録商標)処理装置で処理溶液としてデュポン・フレキソゾル(登録商標)を使用して処理した。次にプレートを、フレキソ印刷版向けに乾燥機中60で3時間乾燥し、標準UV仕上げ装置でUV光で露光することによって仕上げした。驚くべきことに、本発明プレートの表面は60の乾燥機中で20分間乾燥後に粘着性ではなかったが、標準プレートは通常の粘着性を示した。標準および本発明プレートの感光性の評価は、最大許容露光時間では何の差も示さなかった。

【0074】

本発明および従来の印刷版をレモ・マスターフレックス(Lemo Masterflex)(登録商標)フレキソ印刷機で、120メートル/分の印刷スピードで3.5cm³/m²のインク容積の500の(500er)アニロックスを用いて印刷した。印刷トライアルについては、紙(サッピ・アルグロ・フィネス(Sappi Algro Fineness, 70g/m²))とフィルム(トレスパファン(Trespaphan)(登録商標)SHD50.0))とをフィルム用の溶剤ベースのインク(ジグベルク・ドルックファルベン/ジグブルグ(Siegwerk Druckfarben/Siegburg)製LMマジエンタ)および紙用の水ベースのインク(ハルトマン(Hartmann)マジエンタ)と組み合わせて使用した。両ケースで本発明の印刷版は標準の印刷版に比べて印刷の品質を改善した。特に、影部分に対する中間色調の改善された再現が達成された。

【0075】

(実施例5)

実施例4に記載したように標準剥離層をジロイド(登録商標)ED5とマクロメルト(登録商標)6900を含む剥離層で置換した、かつ、17/83の艶消剤/ポリマー・バインダー比を有する、サイレル(登録商標)67NOWベースの感光性エレメントを実施例4に従って製造した。実施例4に記載したように感光性エレメントをフレキソ印刷版へと処理した。最終印刷版を先に記載したSEM/EDX法で評価した。2~5%のシリ

カ表面被覆率が測定された。表面は艶なしに見えた。実施例 1 に記載したように粗さを測定し、次のデータが見出された。R 最大 = 4.90 μm 、R z = 3.85 μm 、および R a = 0.60 μm 。比較例として商業用サイレル（登録商標）67NOW プレートと同じ方法で処理した。印刷準備完了のプレートの表面は非常に光沢があった。粗さは次の通り測定された。R 最大 = 2.80 μm 、R z = 2.35 μm および R a = 0.35 μm 。

【0076】

（実施例 6）

実施例 4 に記載したように標準剥離層をジロイド（登録商標）ED5 とマクロメルト（登録商標）6900 とを含む剥離層で置換した、かつ、17/83 の艶消剤 / ポリマー・バインダー比を有する、サイレル（登録商標）67HiQ ベースの 2 つの感光性エレメントを実施例 4 に従って製造した。実施例 4 に記載したように感光性エレメントをフレキシソ印刷版へと処理する前に、一エレメントを周囲温度で 1 ヶ月間保管したのに対して（プレート A）、他のエレメント熱オープン中 70 で 3 日間保管した（プレート B）。最終印刷版を先に記載した SEM / EDX 法で評価した。プレート A は 0.5 ~ 1 % のシリカ表面被覆率を示し、プレート B は 1 ~ 3 % のシリカ表面被覆率を示した。

【0077】

（実施例 7）

サイレル（登録商標）67HiQ ベースの感光性エレメントを実施例 1 に記載した方法に従って製造した。艶消層は、実施例 1 に記載したようにジロイド（登録商標）ED5 とマクロメルト（登録商標）6900 とを含み、25/75 の艶消剤 / ポリマー・バインダー比と 5.2 mg / dm² のシリカ塗布量とを有した。実施例 4 に記載したように（しかし仕上げ工程なしに）感光性エレメントをフレキシソ印刷版へと処理する前に、エレメントを熱オープン中 100 で 16 時間保管した。最終印刷版を先に記載した SEM / EDX 法で評価した。26 % のシリカ表面被覆率が測定された。

【0078】

（実施例 8）

印刷試験を、2 セットのフレキシソ印刷版で、PE フィルムおよび紙上への印刷について、および次のプレート・タイプの印刷性能を比較するために行った。

試料 1 サイレル（登録商標）67HiQ - 標準剥離層入り、

試料 2 HiQ - NS - 標準剥離層の代わりに艶消層入りサイレル（登録商標）67HiQ プレート、

試料 3 バスフ（BASF）67エース（ACE）- 標準剥離層入り。

【0079】

試料 2 の光重合性プレートを、艶消層の艶消剤 / ポリマー・バインダー比を 17/83 に調節したことを除いて、実施例 4 に従って製造した。

【0080】

2 セットの印刷版を実施例 1 および実施例 4 に記載したような標準手順によって製造した。バックフラッシュについての露光条件は、それぞれ、65 秒および 70 秒であり、主露光についてはそれぞれ、18 分および 15 分であった。プレートをサイレル（登録商標）露光装置 1000EC / LF で露光し、サイレル（登録商標）現像処理機スマート（Smart）1000P でウォッシュアウト溶剤としてサイレル（登録商標）フレキシソゾルを使ってウォッシュアウトした。プレートをサイレル（登録商標）ドライヤー（Dryer）1002D 中で 60 で 3 時間乾燥した。光仕上げおよび後露光を、サイレル（登録商標）光仕上げ機（Light finisher）1002LF で UV - A および UV - C 照射で同時に 3 分間行った。

【0081】

処理が完了した後、試料 2 は光沢のある表面を有する試料 1 とは異なる艶なし面を示した。表面粗さを実施例 1 に従って測定した。次の粗さデータが測定された。試料 1 については R 最大 = 3.00 μm 、R z = 2.55 μm 、および R a = 0.43 μm 、試料 2 については R 最大 = 6.10 μm 、R z = 4.93 μm 、および R a = 0.78 μm 、試料

3 については $R_{\text{最大}} = 1.93 \mu\text{m}$ 、 $R_z = 2.33 \mu\text{m}$ 、および $R_a = 0.35 \mu\text{m}$ 。
すべてのプレートは硬さでは 68 ~ 70 ショア (Shore) A で似ていた。

【 0 0 8 2 】

これらの印刷版を別個の印刷運転で試験した。第 1 セットのプレートを溶剤ベースのインク (ジーグブルグのジーグベルク・ドルックファルベン製のタイプ・ゼピア (Z P E A) 2 ホコ (H O K O) R A) で P E フィルム上に印刷した。第 2 セットを水ベースのインク (ハルトマン製のタイプ T P R W) で紙上に印刷した。

【 0 0 8 3 】

本発明および従来の印刷版をレモ・マスターフレックス (登録商標) フレキシソ印刷機で、120 m / 分のスピードで印刷した。フィルム上の印刷圧痕を $120 \mu\text{m}$ に、および紙上の印刷については $180 \mu\text{m}$ に調節した。アニロックス・ロールは $4 \text{ cm}^3 / \text{m}^2$ のセル容積の 60 で $320 \text{ L} / \text{cm}$ のタイプ・ブラキサイル (P r a x a i r) であった。アニロックス圧痕を $60 \mu\text{m}$ にセットした。プレートの下部構造は取付けテープ・サイレル (登録商標) モント (M O N T) 2038 付き G F K スリーブ (番号 40) であった。トライアルをコート紙 (サッピ (S A P P I) 、5302 アルグロ - フィネス (A L G R O - F I N E S S) / $70 \text{ g} / \text{m}^2$) 上および P E フィルム (タイプ P E 55 μm 、白色不透明着色、1350 W 調節装置で前処理した) 上に印刷した。周囲温度および湿度条件は、印刷運転中 25 および 43 ~ 52 % 相対湿度と測定された。

【 0 0 8 4 】

P E フィルムでの印刷結果を表 1 にリストし、紙での印刷結果を表 2 にリストする。試験印刷を、当業者によく知られている普通の方法、すなわち、グレッタッグ (G r e t a g) D 19 C 反射濃度計 (ニューヨーク州リトル・ウィンザー (L i t t l e W i n d s o r , N Y) のグレッタッグ・マクベス (G r e t a g M c b e t h)) での光学密度およびドット・ゲインの測定を用いることによって評価した。評価は $54 \text{ L} / \text{cm}$ のスクリーン線数に基づくものである。総合最良結果は試料 2 について達成された。試料 2 は、P E フィルムおよび紙の両方で最低ドット・ゲインおよび最高固相密度で機能した。試料 3 は紙で不満足な固相密度を与えた。試料 2 は、試料 1 および試料 3 に比べて固体域でのインク様性およびインク・レイダウンの点で最良であった。

【 0 0 8 5 】

10

20

【表 1】

表1

色調値フィルム [%]	試料 1	試料 2	試料 3
100	1.60	1.71	1.57
	印刷時色調値 [%]		
90	101	100	101
80	100	99	100
70	98	97	99
60	96	94	97
50	94	92	94
40	91	88	92
30	85	79	84
20	73	67	72
10	60	53	58
5	44	36	39
4	39	33	38
3	34	31	31
2	28	28	24
1	24...27	21...24	22...25

【 0 0 8 6 】

【表 2】

表2

色調値フィルム [%]	試料 1	試料 2	試料 3
100	1.24	1.30	1.20
	印刷時色調値 [%]		
90	99	99	100
80	98	95	99
70	93	89	95
60	90	84	91
50	84	77	85
40	75	71	81
30	68	61	70
20	52	47	56
10	37	32	39
5	24	21	26
4	22	18	24
3	20	15	23
2	17	13	19
1	15	11	16

【 0 0 8 7 】

(実施例 9)

サイレル（登録商標）６７ＨｉＱベースの２つの感光性エレメントを実施例４に記載したように製造し、処理した。１つのエレメント（試料１）では、標準剥離層を、実施例４に記載したような１７．２５重量％のジロイド（登録商標）ＥＤ５、７６．５重量％のマクロメルト（登録商標）６９００、および６．２５重量％の青色染料（スイス国、ＣＨ－４００２パーゼル（ＣＨ－４００２ Ｂａｓｅｌ）のチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社（Ｃｉｂａ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ Ｉｎｃ．）製オラゾール・ブルー（Ｏｒａｓｏｌ Ｂｌｕｅ）ＧＬ）を含み、全塗布量が３２ｍｇ／ｄｍ^２であり、シリカ塗布量が５．５ｍｇ／ｄｍ^２である艶消層で置換した。第２のエレメント（試料２）では、標準剥離層を、実施例４に記載したようなジロイド（登録商標）ＥＤ５とマクロメルト（登録商標）６９００とを含み、かつ、１７／８３の艶消剤／ポリマー・バインダー比を有する艶消層で置換した。

【００８８】

艶消層の表面粗さＲ_ｚは１０．０３（試料１）および９．４８（試料２）であった。最終フレキシ印刷版の表面粗さＲ_ｚは３．９９（試料１）および３．９８（試料２）であった。

【００８９】

青染色艶消層入りエレメント（試料１）は、非染色艶消層入りエレメントよりもかなり高い露光寛容度を有した。そのことは、より長い露光時間でさえも、光散乱によるリバースの充填が試料２に比べて試料１について非常に低かったことを意味する。１５分の露光時間で、試料２はすでに試料１よりも約３１％多いリバース深さを失ってしまった。５分追加露光時間後のリバース充填は、試料１についてたったの４％ロス対試料２について２倍よりも多い（９％）であった。染料なしのエレメントは、露光時間をさらに増やした時に特に、はるかにより速い充填を有した。３５分の露光時間へと増やした露光後のリバース深さのロスは、試料２に比べて、試料１についてたったの１１％対３２％であった、試料１は試料２よりも３倍より良好であった。要約すると、試料１はより長い露光時間でリバース深さの小さなロスを示したにすぎず、それは品質の優れたエレメントの印刷が高解像度を維持するのに重要である。これらの結果を印刷試験によって確認した。

【００９０】

【表３】

表3

リバース深さ [μm] および 0.8mm ラインの%ロス対露光[分]						
試料 1				試料 2		
[分]	[μm]	%	%ロス	[μm]	%	%ロス
15	441	100		306	100	
20	424	96	4	277	91	9
25	413	94	6	254	83	17
30	424	96	4	233	76	24
35	391	89	11	208	68	32

【００９１】

（実施例１０）

３つのフレキシ印刷版を実施例４に記載した方法に従って製造した。

a) ＨｉＱ－ＮＳ－Ａは、標準剥離層をジロイド（登録商標）ＥＤ５とマクロメルト（登録商標）６９００とを含み、かつ、１７／８３の艶消剤／ポリマー・バインダー比と５．

5 mg / dm² のシリカ塗布量とを有する艶消層で置換した、サイレル（登録商標）67 HiQプレート・ベースのフレキシ版であった。

b) HiQ-NS-Bは、標準剥離層を17.25重量%のジロイド（登録商標）ED5、76.5重量%のマクロメルト（登録商標）6900、および6.25重量%の青色染料（スイス国、CH-4002バーゼルのチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製オラゾール・ブルーGL）を含み、全塗布量が32 mg / dm² であり、シリカ塗布量が5.5 mg / dm² であった艶消層で置換した、サイレル（登録商標）67 HiQプレート・ベースのフレキシ版であった。

c) HiQ-NS-Cは、標準剥離層をジロイド（登録商標）ED5とマクロメルト（登録商標）6900とを含み、かつ、30/70の艶消剤/ポリマー・バインダー比と9.6 mg / dm² のシリカ塗布量とを有する艶消層で置換した、サイレル（登録商標）67 HiQプレート・ベースのフレキシ版であった。

【0092】

これらの印刷版を、標準剥離層（マクロメルト（登録商標）6900と両性共重合体を含む剥離層入りポリエステル・カバー・シート）を含む商業的に入手可能なサイレル（登録商標）67 HiQ印刷版（表4のHiQ）と比較した。

【0093】

フレキシ印刷版の表面粗さRzを実施例1に記載したように測定した。

【0094】

また、これらのフレキシ印刷版のインク拡がりおよびインク湿潤性性能を、異なる表面張力の試験インクでの評価によって測定した。独国/D-71297モエンシェイム、ロートウェグ24（Rotweg 24, D-71297 Moensheim / Germany）のアルコテック社（Arcotec GmbH）製の一セットの試験インクを使用した。表面張力のより低い数はプレート表面を湿潤させた試験インクを表し、表面張力のより高い数はプレート表面上でディウェットिंगを示した試験インクを表す。表面張力が高ければ高いほど、極性印刷インクでのフレキシ印刷版の湿潤はより良好になる。

【0095】

【表4】

表4

プレート・タイプ	剥離層	プレート表面 Rz [μm]	表面張力 [mN/m]
HiQ	標準	1.06	32 - 35
HiQ-NS-A	ED5; 17/83	3.98	35 - 38
HiQ-NS-B	NS-A + 染料	3.99	35 - 38
HiQ-NS-C	ED5; 30/70	4.63	44 - 48

【0096】

（実施例11）

マクロメルト（登録商標）6900（3.90重量%）をi-プロパノール（47.00重量%）とトルエン（47重量%）の溶剤ブレンドに溶解した。次にエアロシル（Aerosil）（登録商標）200（独国、D-602287フランクフルト/マイン、ウェイスフラウエンストリート9（Weissfrauenstr. 9, D-602287 Frankfurt / Main）のデグッサ社（Degussa AG））（0.90%）を加え、実施例1に記載したように分散機で30分間分散させて良好な分散を達成し、次にジロイド（登録商標）ED5（1.20重量%）を加え、追加の5分間分散させた。エアロシル（登録商標）200とジロイド（登録商標）ED5との分散系を得て、マイラー（Mylar）（登録商標）100Aポリエステルフィルム上にコートし、実施例1

に記載したように処理した。このカバー・エレメントを、実施例 1 に記載した条件下に標準カバー・エレメントの代わりにサイレル（登録商標）67HiQ 印刷版に積層した。実施例 1 に記載したような 100 で 16 時間保管、UV 露光、ウォッシュアウトおよび乾燥の後に、最終印刷版を先に記載した SEM/EDX 法で評価した。15.9% のシリカ表面被覆率が測定された。

【0097】

エアロシル（登録商標）200 の添加によってコーティング分散系の塗布粘度を増やすことができた。これは、エアロシル（登録商標）添加なしでよりもはるかに低い乾燥塗布量をコートさせた。この実施例の乾燥塗布量は、塗布性を台無しにすることなく固形分を 8% から 6% へ減らすことによって低減することができた。塗布性は維持され、非常に良好な塗布一様性が観察された。より長い乾燥時間でさえも塗膜の何の乾燥構造物も見られなかった。塗布量を 32 mg/dm^2 から 24 mg/dm^2 へと低減することができた。このフカバー・エレメントから得られたフレキシ印刷版（試料プレート）は、エアロシル（登録商標）200 なしの艶消層入りサイレル（登録商標）67HiQ 印刷版（実施例 9 の試料 2、ここでは参照プレート）に比べて同等の物理的性質を与えた。試料プレートの表面粗さはわずかにより低い ($R_z = 3.25 \mu\text{m}$) が、それでもなお参照プレート ($R_z = 3.98 \mu\text{m}$) に近い、およびそれと同等であることが分かった。

なお、本発明は、以下の事項を特徴とする発明である。

(1) a) 支持体と、

b) 該支持体上に少なくとも 1 種のエラストマー・バインダー、化学線によって光重合可能な少なくとも 1 種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも 1 種の光開始剤または光開始剤システムを含有する少なくとも 1 つのエラストマー光重合性層と、

c) 前記支持体に向かい合っている前記光重合性層の表面の上方に配置された、ポリマー・バインダーおよび少なくとも 1 種の艶消剤を含む艶消層であって、前記少なくとも 1 種の艶消剤が光重合性層の表面で固定されることが可能で、かつ、

- i) 0.9 ml/g 以上の気孔容積を有する艶消剤、
- ii) $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の BET 表面を有する艶消剤、
- iii) $150 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーを有する艶消剤、
- iv) 少なくとも 1 種の架橋可能な基を有する艶消剤、および
- v) それらの組合せ

よりなる群から選択され得る艶消層と、

を含むことを特徴とするフレキシ印刷版として使用するための感光性エレメント。

(2) 前記艶消剤が、前記艶消層を前記光重合性層に接触させ、かつ、前記感光性エレメントを化学線に露光する間に固定されることができるとを特徴とする (1) に記載の感光性エレメント。

(3) 前記艶消層が 10 重量% 以上の前記艶消剤を含むことを特徴とする (1) に記載の感光性エレメント。

(4) 前記艶消層が 15 重量% 以上の前記艶消剤を含むことを特徴とする (1) に記載の感光性エレメント。

(5) 前記艶消剤が $1.0 \sim 2.5 \text{ ml/g}$ の気孔容積を有することを特徴とする (1) に記載の感光性エレメント。

(6) 前記艶消剤が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の BET 表面を有することを特徴とする (1) に記載の感光性エレメント。

(7) 前記艶消剤が $200 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーを有することを特徴とする (1) に記載の感光性エレメント。

(8) 前記艶消剤が化学線によって光重合可能な少なくとも 1 種のエチレン系不飽和化合物で充填および/または装填されていることを特徴とする (1) に記載の感光性エレメント。

(9) 少なくとも 1 種の架橋可能な基を有する前記艶消剤が化学線によって光重合可能な少なくとも 1 種のエチレン系不飽和基を含有することを特徴とする (1) に記載の感光性

10

20

30

40

50

エレメント。

(10) 少なくとも1種の架橋可能な基を有する前記艶消剤が熱的に固定されることが可能であることを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(11) 前記艶消剤が3 μm 以上の平均粒径の艶消剤であることを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(12) 前記艶消剤が3 ~ 15 μm の平均粒径の艶消剤であることを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(13) 前記艶消剤が3 μm 以上の平均粒径、0.9 ml/g 以上の気孔容積、および150 g/100 g 以上のオイルナンバーの艶消剤であることを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

10

(14) 前記艶消剤が3 μm 以上の平均粒径、0.9 ml/g 以上の気孔容積、150 g/100 g 以上のオイルナンバー、および150 m^2/g 以上のBET表面の艶消剤であることを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(15) 前記艶消剤が3 μm 以上の平均粒径、1.0 ~ 2.5 ml/g の気孔容積、200 g/100 g 以上のオイルナンバー、および200 m^2/g 以上のBET表面の艶消剤であることを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(16) 前記艶消剤が15 μm 以上の粒径の粒子を、艶消剤の全量を基準にした重量百分率で20重量%以下含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(17) 前記艶消剤が3 μm 以下の粒径の艶消剤を、艶消剤の全量を基準にした重量百分率で10重量%以上含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

20

(18) 前記艶消剤が前記光重合性層の表面に固定されることができない20重量%以下の艶消剤を含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(19) 前記艶消層がケイ酸、ケイ酸塩、および/またはアルミン酸塩よりなる群から選択された少なくとも1種の艶消剤を含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(20) 前記艶消層がポリアミド、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体、ポリエステル、セルロースエステルおよびポリオレフィンよりなる群から選択された少なくとも1種のポリマー・バインダーを含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(21) 前記艶消層が少なくとも1種の顔料および/または染料を含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

30

(22) 前記艶消層が少なくとも1種のIR感受性化合物を含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(23) 前記艶消層と前記エラストマー光重合性層との間に、感光性になり得るエラストマー層、およびワックス層よりなる群から選択された追加層をさらに含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(24) 前記光重合性層に向かい合っている前記艶消層上にカバー・シートをさらに含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(25) 前記光重合性層に向かい合っている前記艶消層の上方に配置されたIR感受性層をさらに含むことを特徴とする(1)に記載の感光性エレメント。

(26) (a) 少なくとも1種のエラストマー・バインダー、化学線によって光重合可能な少なくとも1種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも1種の光開始剤または光開始剤システムを含有し、支持体に向かい合った表面を有する、前記支持体上に配置されたエラストマー光重合性層を提供する工程と、

40

(b) ポリマー・バインダーと少なくとも1種の艶消剤とを含む艶消層であって、前記少なくとも1種の艶消剤が光重合性層の表面で固定されることが可能で、かつ、

i) 0.9 ml/g 以上の気孔容積を有する艶消剤、

ii) 150 m^2/g 以上のBET表面を有する艶消剤、

iii) 150 g/100 g 以上のオイルナンバーを有する艶消剤、

iv) 少なくとも1種の架橋可能な基を有する艶消剤、および

v) それらの組合せ

50

よりなる群から選択され得る艶消層を提供する工程と、

(c) 前記艶消層を前記エラストマー光重合性層の表面と接触させて、感光性エレメントを形成する工程と

を含むことを特徴とする感光性エレメントの製造方法。

(27) 前記感光性エレメントが前記艶消層と前記エラストマー光重合性層との間に、感光性になり得るエラストマー層、およびワックス層よりなる群から選択された追加層をさらに含む(26)に記載の方法であって、(d') 前記追加層を前記エラストマー光重合性層の表面上に提供し、かつ、前記艶消層を前記エラストマー光重合性層に向かい合った前記追加層の表面に接触させる工程か、(d'') 前記追加層を前記艶消層上に提供し、かつ、前記追加層を前記エラストマー光重合性層の表面に接触させる工程か、の何れかによって前記エレメントに追加層を提供する工程をさらに含むことを特徴とする方法。

10

(28) 接触させる工程が前記艶消層を前記支持体に向かい合っている前記光重合性層の表面上に積層することによることを特徴とする(26)に記載の方法。

(29) 接触させる工程が

(1) カレンダーのニップ中へ、少なくとも1種のエラストマー・ポリマー、化学線によって光重合可能な少なくとも1種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも1種の光開始剤または光開始剤システムを含む熱い光重合性組成物の塊を通過させる工程と、

(2) 熱いうちに、前記支持体とカバー・エレメントとの間で前記光重合性組成物をカレンダー加工して、それらの間に光重合性層を形成する工程であって、前記カバー・エレメントはカバー・シートおよび前記光重合性層に隣接している前記艶消層を含む工程と、

20

(30) (A) a) 支持体と、

b) 少なくとも1種のエラストマー・バインダー、化学線によって光重合可能な少なくとも1種のエチレン系不飽和化合物、および少なくとも1種の光開始剤または光開始剤システムを含有する該支持体上の少なくとも1つのエラストマー光重合性層と、

c) 前記支持体に向かい合っている前記光重合性層の表面の上方に配置された、ポリマー・バインダーおよび少なくとも1種の艶消剤を含む艶消層であって、前記少なくとも1種の艶消剤が前記光重合性層の表面で固定されることが可能で、かつ、

i) 0.9 ml/g 以上の気孔容積を有する艶消剤、

ii) $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET表面を有する艶消剤、

iii) $150 \text{ g}/100 \text{ g}$ 以上のオイルナンバーを有する艶消剤、

iv) 少なくとも1種の架橋可能基を有する艶消剤、および

v) それらの組合せ

30

よりなる群から選択され得る艶消層と、

を含む感光性エレメントを、フォトマスクを通して化学線に露光して

前記光重合性層中に重合域および未重合域を形成する工程と、

(B) 前記フォトマスクを除去する工程と、

(C) 未重合域を除去し、かつ、印刷に好適なレリーフ面を形成するために前記露光された感光性エレメントを処理する工程と

を含むことを特徴とするフレキソ印刷版の製造方法。

40

(31) 前記処理工程(C)が

(1) 溶剤液、水溶液、半水溶液、および水よりなる群から選択された少なくとも1種のウォッシュアウト液で現像する工程、および

(2) 前記エレメントを、前記未重合部分を溶融させ、流れさせ、または軟化させるのに十分な温度に加熱し、かつ、前記エレメントを吸収材料と接触させて前記未重合部分を除去する工程

よりなる群から選択されることを特徴とする(30)に記載の方法。

(32) 前記露光工程(A)が真空中で起こることを特徴とする(30)に記載の方法。

(33) 前記露光工程(A)が空气中酸素の不存在下に起こることを特徴とする(30)に記載の方法。

50

(3 4) 前記除去工程 (B) が前記処理工程 (C) 中に起こることを特徴とする (3 0) に記載の方法。

(3 5) 前記露光が真空中で起こることを特徴とする請求項 2 に記載の感光性エレメント。

(3 6) (3 0) に記載の方法によって製造されたフレキシ印刷版。

(3 7) 前記フレキシ印刷版の表面が前記艶消剤の粒子を含むことを特徴とする (3 6) に記載のフレキシ印刷版。

(3 8) 前記フレキシ印刷版の表面の 0 . 5 % 以上が前記艶消剤でカバーされていることを特徴とする (3 6) に記載のフレキシ印刷版。

(3 9) 前記フレキシ印刷版の表面の 1 % 以上が前記艶消剤でカバーされていることを特徴とする (3 6) に記載のフレキシ印刷版。

(4 0) 前記フレキシ印刷版の表面の 1 0 % 以上が前記艶消剤でカバーされていることを特徴とする (3 6) に記載のフレキシ印刷版。

フロントページの続き

- (72)発明者 ウドー ディートリヒ ボード
ドイツ 6 3 3 0 3 ドライアイヒュ フライヘア - ボン - シュタイン シュトラーセ 5 3
- (72)発明者 ルドルフ レーオンハルト オソウスキ
ドイツ 6 3 3 0 3 ドライアイヒュ ショーペンハオアーシュトラーセ 1 9

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開平 5 - 8 8 3 7 2 (J P , A)
特開平 9 - 1 3 8 4 9 9 (J P , A)
特開平 4 - 2 5 1 2 5 5 (J P , A)
特開平 7 - 1 7 5 2 2 2 (J P , A)
特開昭 5 9 - 2 1 1 0 4 4 (J P , A)
特開昭 5 9 - 2 1 0 4 4 4 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 9 1 2 3 8 (J P , A)
特開平 2 - 1 4 8 0 3 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 7 5 4 8 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 5 5 4 1 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/11