

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4563222号
(P4563222)

(45) 発行日 平成22年10月13日 (2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日 (2010.8.6)

(51) Int. Cl.	F 1
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 2
G 0 3 F 7/36 (2006.01)	G 0 3 F 7/36
G 0 3 F 7/38 (2006.01)	G 0 3 F 7/38 5 1 1

請求項の数 3 外国語出願 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2005-62269 (P2005-62269)	(73) 特許権者	390023674
(22) 出願日	平成17年3月7日 (2005.3.7)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公開番号	特開2005-250487 (P2005-250487A)		アンド・カンパニー
(43) 公開日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		E. I. DU PONT DE NEMO
審査請求日	平成19年12月7日 (2007.12.7)		URS AND COMPANY
(31) 優先権主張番号	60/550, 429		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
(32) 優先日	平成16年3月5日 (2004.3.5)		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
		(72) 発明者	サビーネ ラップ
			ドイツ 63303 ドライアイヒ アム
			ヘングストバッハ 4
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシ印刷版の作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 支持体、ならびに、少なくとも1種のエラストマーバインダ、化学線により光重合する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物、および、少なくとも1種の光開始剤または光開始剤系を含む少なくとも1つの光重合性層とを備える感光性要素を準備すること；

b) 前記支持体の反対側の前記光重合性層に隣接するフォトマスクを配置すること；

c) 前記フォトマスクを通して、200と300nmの間の紫外線で前記感光性要素を露光すること；

d) 前記フォトマスクを通して、310と400nmの間の紫外線で前記感光性要素を露光して紫外線に露光される前記光重合性層の部分を光重合させること；ならびに、

e) 前記露光後の感光性要素を処理して紫外線に露光されなかった前記光重合性層の未重合部分を除去することにより、印刷に適した凸版表面を形成すること；

をこの順序で含むことを特徴とするフレキシ印刷版の作製方法。

【請求項 2】

前記処理ステップ e) は、

(A) 前記未重合部分を洗い去るために、前記露光後の感光性要素を、溶剤溶液、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種の洗浄液で現像すること；および

(B) 前記未重合部分を融解、流動、または軟化させるのに十分な温度に前記露光後の感光性要素を加熱し、前記露光後の感光性要素を吸収材料に接触させて前記未重合部分を

10

20

除去すること；

からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

請求項 1 の方法により作製されることを特徴とするフレキシソ印刷版。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性要素を、画像状に露光し、そして、現像することにより、フレキシソ印刷版を作製する方法に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

フレキシソ印刷版は、紙、段ボール、フィルム、ホイルおよび積層体のような様々な基材へ浮彫状に印刷をする使い方がよく知られている。フレキシソ印刷版は、支持体とカバーシートないし多層カバー要素との間に挟まれた、エラストマーバインダ、モノマー、および光開始剤を含む光重合性層を備えた感光性要素から作製することができる。このような感光性要素を製造する好ましい方法は特許文献 1 に記載されている。そこでは、予め押出加工された光重合性組成物が、カレンダー加工機のニップに供給され、支持体と多層カバー要素との間でカレンダー加工されて光重合性層が形成される。フォトマスクを通して化学線で感光性要素を画像状に露光するとすぐに光重合性層の露光部分は光重合により不溶化される。適切な溶剤または溶剤混合物で処理すると、光重合性層の未露光部分が除去され、フレキシソ印刷に使用される印刷された凸部が残される。このような材料および方法については特許文献 2、3 および 4 に記載されている。

20

【0003】

感光性要素とフォトマスクを互いに密着させる一般的な方法は、それら同士を重ねて、通常は真空フレームを使用して、それらの間を真空引きすることである。さらに、特許文献 5 ~ 8 には、別の、フォトマスクを必要としないデジタル法および関連する記録材料の開発が記載されている。このような記録材料は、すでに記載されたように、従来から用いられている光重合性層、および、追加的に、一体化されたフォトマスクを形成できる層を含んでいる。この追加の層は、赤外線に感受性があり、化学線に不透明な、いわゆる赤外線感受性層である。この赤外線感受性層はデジタル的に画像形成され、これにより、赤外線感受性材料が、画像状に蒸発させられるか、あるいは、重ね合わされたフィルムに転写される。次に、得られた一体化されたフォトマスクを通して光重合性要素を化学線で全体的に露光し、未重合部分と赤外線感受性層の残っている部分とを洗い去り、要素を乾燥してフレキシソ印刷版が得られる。

30

【0004】

しかし、溶剤または溶剤混合物による露光後の感光性要素の現像は、取り込まれた現像液を除去するのに長時間（0.5 から 24 時間）の乾燥が必要であるため時間がかかる。さらに、これらの現像系は、現像工程で、潜在的に毒性の副産廃棄物（溶剤と溶剤により取り去られる材料との両方）を生成する。

【0005】

40

溶液現像に伴う問題を避けるために、「乾式」熱現像方式を用いることができる。熱現像方式では、化学線に画像状に露光された感光性層を、感光性層の未露光部分の組成物を軟化または融解させて吸収材料に流入させるのに十分な温度下で吸収材料と接触させる（特許文献 9 ~ 13 参照）。これら引用された全ての特許において、画像形成露光は、真空フレーム内のハロゲン化銀フィルムターゲットに行われる。感光性層の露光部分は、未露光部分の軟化温度では硬いままである、すなわち、軟化または融解しない。吸収材料は、軟化した未照射材料を寄せ集め、次いで、感光性層から分離および/または除去される。未照射部分から流動性組成物を十分に除去し、印刷に適する凸版構造を形成するために、感光性層の加熱および接触のサイクルは、数回繰り返される必要があり得る。こうして、所望の印刷画像を示す照射し硬化した組成物の浮き出した凸版構造が残る。

50

【 0 0 0 6 】

最後に、記載された方法の何れかにより作製されたフレキソ印刷版、すなわち、すでに形成された凸版パターンをもつ版を、何らかの順序で後露光および／または化学的もしくは物理的に後処理して、フレキソ印刷版の表面の粘着性を除去することができる。好ましくは、粘着性をなくすための後露光に300nm以下の波長の紫外線(UV)が使用されることが特許文献14および15に開示されている。

【 0 0 0 7 】

しかし、品質についての要求が高まると、現状におけるフレキソ印刷版技術は所望のとおりには実施できない。特に、熱現像フレキソ印刷版は、インクを基材に不完全に転写することがあり印刷欠陥をもたらす。不満足な印刷結果は、特に、溶剤系印刷インク、および紫外線硬化印刷インクにおいてもたらされる。乏しいインク転写のフレキソ印刷版では、ベタ画像部分のトーン濃度(tonal density)を増すために印刷中により大きな物理的な印圧が必要となる。しかし、より大きな印圧は、スクリーン画像部分でより大きなドットゲイン(dot gain)をもたらす。特に、例えば、ホイルのような印刷が難しい材料に印刷する場合、多くの印刷欠陥が観察される。また、溶剤で現像されたフレキソ印刷版は、版に拡散する現像溶剤に対して十分な耐性をもたないことがある。これは版の膨潤をもたらし、結果的に、版の厚さを増加させる。このような影響を回避するために、長い乾燥時間をかけて印刷品質を維持する必要がある。

【 0 0 0 8 】

【特許文献1】米国特許第4,460,675号明細書

【特許文献2】米国特許第4,323,637号明細書

【特許文献3】米国特許第4,427,759号明細書

【特許文献4】米国特許第4,894,315号明細書

【特許文献5】国際公開第94/03838号パンフレット

【特許文献6】国際公開第94/03839号パンフレット

【特許文献7】国際公開第96/16356号パンフレット

【特許文献8】欧州特許第0767407号明細書

【特許文献9】米国特許第3,264,103号明細書

【特許文献10】米国特許第5,015,556号明細書

【特許文献11】米国特許第5,175,072号明細書

【特許文献12】米国特許第5,215,859号明細書

【特許文献13】米国特許第5,279,697号明細書

【特許文献14】欧州特許出願公開第0017927号明細書

【特許文献15】米国特許第4,806,506号明細書

【特許文献16】米国特許第5,972,565号明細書

【特許文献17】米国特許第4,956,252号明細書

【特許文献18】米国特許第5,707,773号明細書

【特許文献19】米国特許第4,323,636号明細書

【特許文献20】米国特許第4,753,865号明細書

【特許文献21】米国特許第4,726,877号明細書

【特許文献22】米国特許仮出願第60/364956号明細書(GP-1206)

【特許文献23】ドイツ特許第19909152号明細書

【特許文献24】米国特許第5,262,275号明細書

【特許文献25】米国特許第5,719,009号明細書

【特許文献26】米国特許第3,036,913号明細書

【特許文献27】米国特許第2,760,863号明細書

【特許文献28】欧州特許第0741330号明細書

【特許文献29】米国特許第5,607,814号明細書

【特許文献30】米国特許第5,766,819号明細書

【特許文献31】米国特許第5,840,463号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献 3 2】欧州特許出願公開第 0 8 9 1 8 7 7 号明細書
【特許文献 3 3】ドイツ特許出願公開第 3 8 2 8 5 5 1 号明細書
【特許文献 3 4】米国特許第 3 , 7 9 6 , 6 0 2 号明細書
【特許文献 3 5】国際公開第 9 8 / 1 3 7 3 0 号パンフレット
【特許文献 3 6】国際公開第 0 1 / 1 8 6 0 4 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

したがって、本発明の目的は、印刷品質を向上させるために、より優れたインク転写、および/または、現像溶剤中におけるより少ない膨潤を示すフレキソ印刷版を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

この目的は、以下の順にフレキソ印刷版を作製する方法により解決される。

a) 支持体と、少なくとも 1 種のエラストマーバインダ、化学線により光重合する少なくとも 1 種のエチレン性不飽和化合物、および、少なくとも 1 種の光開始剤ないし光開始剤系を含む少なくとも 1 つの光重合性層とを備える感光性要素を提供する。b) 支持体の反対側の光重合性層に隣接してフォトマスクを提供する。c) フォトマスクを通して、200 ~ 300 nm の紫外線で感光性要素を露光する。d) フォトマスクを通して、310 ~ 400 nm の紫外線で感光性要素を露光して、紫外線に露光された光重合性層部分を光重合させる。および、e) 露光された感光性要素を処理して、紫外線に露光されなかった光重合性層の未重合部分を除去することにより、印刷に適した凸版面を形成する。さらなる実施形態では、本発明は、このような方法により作製されるフレキソ印刷版を含むものである。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

本方法の本質的な特徴は、200 ~ 300 nm の波長を有する紫外線（以後「UV - C 光」と称す）による感光性要素の第 1 露光ステップ c）（以後「予備露光ステップ」と称す）である。この予備露光ステップは、310 ~ 400 nm の波長を有する紫外線（以後「UV - A 光」と称す）による画像形成主露光の前に行われる。この予備露光ステップ c）は、最終的なフレキソ印刷版における印刷面を形成する感光性要素の最外面に適用される。予備露光ステップは、フォトマスクを通して、好ましくは、画像形成主露光で利用されるものと同じフォトマスクを通して行われる。任意選択的に、UV - C 光による予備露光ステップはまた、要素の前記支持体を通しての全面的な裏露光の前に行われる。フレキソ印刷版の通常の作製工程に、本発明を容易に組み込むことができる。本方法を成し遂げるのに追加の装置はまったく必要でない。新たな予備露光ステップに、UV - C 光による「光仕上げ(light-finishing)」(以下に記載される)ですでに使用される一般的な装置を用いることができる。

30

【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、本発明によりフレキソ印刷版の表面張力を高めることができる。より大きな表面張力は、フレキソ印刷版表面の濡れ特性を向上させ、それにより印刷材料へのインク転写が改善され、ベタ部分へのより円滑なインク付着が達成される。本発明を用いることにより、特に、難しい印刷材料、例えば、印刷されるのが困難なホイルで、ベタ画像部分のトーン濃度を増すことができる。

40

【 0 0 1 3 】

本発明は、改善されたインク転写、特に、紫外線硬化印刷インクおよび溶剤系印刷インクの改善されたインク転写を有するフレキソ印刷版を作製する、容易で経済的な方法を提供する。好ましくは、本発明により作製される熱現像フレキソ印刷版は、フレキソ印刷中に、より小さい印圧の使用を可能にし、これにより、ベタ画像部分のより大きなトーン濃度、および、スクリーン画像部分の改善されたドットゲインが達成される。

50

【 0 0 1 4 】

本発明の主な利点は、様々なタイプの感光性要素に対し本発明を採用できるということである。好ましくは、本発明は、熱現像され得る感光性要素に有用である。本発明は、アナログ露光される（すなわち、フィルム写真版(phototool)を通して画像状に露光される）感光性要素にも、デジタル露光される（すなわち、レーザ光により形成される原位置上のマスクを通して画像状に露光される）感光性要素にも有用である。特に好ましいのは、熱処理により現像されるデジタル感光性要素である。したがって、感光性要素を再作製する必要なしに、非常に容易に、印刷品質を最適化することができる。

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明により製造され、洗浄溶剤、好ましくは有機洗浄溶剤で現像されるフレキシソ印刷版は、現像溶液において、より少ない膨潤を示す。このため、溶剤処理されたフレキシソ印刷版の乾燥時間を減少させることができる。

【 0 0 1 6 】

当業者は、画像形成主露光の前にUV-C光に露光させる際の感光性要素が有する問題を予想していた。予備露光は、画像状の光重合性を阻害するだろうし、画像部分がフロー(floor)にしっかりと固定されることを妨げるであろう。

【 0 0 1 7 】

感光性要素
光重合性層

本方法の第1のステップは、感光性要素を提供することである。感光性要素は、支持体と、少なくとも1つの光重合性層を含む。本明細書では、「光重合性」という用語は、光重合性、光架橋性、あるいはこの両方である系を包含することが意図される。フレキシソ印刷版として使用される感光性要素の光重合性層は、公知の光重合性材料からなる。水性、半水性、または有機溶剤現像液（いわゆる湿式現像材料）に、溶解性、膨潤性、あるいは分散性である光重合性材料、ならびに熱現像性の光重合性材料が、本方法に適している。溶剤現像に適する組成物の例は、例えば、特許文献2、3および4に開示されている。最も有利な結果は、熱現像性の光重合性材料で得られる。熱現像性感光性要素が用いられる場合、光重合性材料は、熱現像において、少なくとも部分的に液化され得る。すなわち、熱現像中、未硬化材料は、適当な処理または現像温度で軟化または融解または流動しなければならないが、コールドフロー、すなわち、通常の貯蔵中に寸法変化を受けてはならない。

【 0 0 1 8 】

現状の技術のすべての光重合性材料が本方法で使用され得る。現状技術の光重合性材料は、典型的には、少なくとも1種のエラストマーバインダ、少なくとも1種の光重合性エチレン性不飽和モノマー、および少なくとも1種の化学線に対して感受性である光開始剤または光開始剤系を含む。本明細書の全体を通して、化学線（あるいは、化学光）は、紫外線および/または可視光を含む。

【 0 0 1 9 】

エラストマーバインダの例は、ポリアルカジエン；アルカジエン/アクリロニトリルのコポリマー；エチレン/プロピレン/アルカジエンのコポリマー；エチレン/（メタ）アクリル酸/（メタ）アクリルレートのコポリマー；ならびに、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エラストマー性ブロックコポリマーである。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並びに放射状(radial)の熱可塑性エラストマー性ブロックコポリマーが好ましい。

【 0 0 2 0 】

熱現像性感光性要素では、熱可塑性バインダ、好ましくは熱可塑性エラストマーバインダが用いられる。熱可塑性バインダは1種のポリマーまたはポリマーの混合物であり得る。バインダには、ポリイソプレン、1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、およびブタジエン/アクリロニトリルを含む、共役ジオレフィン炭化水素の天然または合成ポリマーが含まれる。好ましくは、熱可塑性バインダは、A-B-A型ブロックコポリ

10

20

30

40

50

マー（式中、Aは非エラストマー性ブロック、好ましくはビニルポリマー、最も好ましくはポリスチレンを表し、Bはエラストマー性ブロック、好ましくはポリブタジエンまたはポリイソプレンを表す）のエラストマー性ブロックコポリマーである。このタイプの適切な熱可塑性エラストマー性バインダには、ポリ（スチレン/イソプレン/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が含まれ、これらは好ましい。非エラストマーとエラストマーの比は、好ましくは、10：90から35：65の範囲にある。最も好ましくは、熱可塑性エラストマー性バインダは、ポリ（スチレン/イソプレン/スチレン）ブロックコポリマーの少なくとも2種の混合物である（特許文献16参照）。バインダは、感光性層の少なくとも60重量%の量で存在することが好ましい。

10

【0021】

本明細書で使用されるとき、バインダという用語は、コアシェルのミクロゲルおよび、ミクロゲルのブレンドおよび、予め形成された高分子ポリマーを包含する（例えば、特許文献17および18参照）。

【0022】

使用され得る他の適切な感光性エラストマーには、ポリウレタンエラストマーが含まれる。適切なポリウレタンエラストマーの例は、(i)有機ジイソシアネート、(ii)1分子あたりに、イソシアネート基と重合し得る少なくとも2つの遊離の水素基を有し、また少なくとも1つのエチレン性不飽和付加重合性基を有する少なくとも1種の連鎖延長剤、および(iii)最低の分子量が500で、イソシアネート基と重合し得る少なくとも2つの遊離水素を含有する基を有する有機ポリオール、の反応生成物である（特許文献10を参照）。

20

【0023】

光重合性材料は、化学線により重合し得る少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物を含む。このような化合物はモノマーとも呼ばれる。

【0024】

光重合性層に使用され得るモノマーは当該技術分野においてよく知られており、次のものに限定されないが、エチレン性不飽和共重合性有機化合物、好ましくは、少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基をもつものを含む。一般的に、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、モノマーは、例えば、1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、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、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールなどのアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル；ならびにこのような化合物の混合物のように、約5000未満の比較的低い分子量を有する。

30

【0025】

ポリアクリロイルオリゴマーが用いられる場合、オリゴマーは、好ましくは、1000を超える分子量を有することが望ましい。1官能性および多官能性アクリレートまたはメタクリレートの混合物を用いることができる。適切なモノマーの他の例には、イソシアネート、エステル、エポキシドなどのアクリレートおよびメタクリレート誘導体が含まれる。当業者はモノマーを適切に選択して、光重合性組成物にエラストマーの特性を提供することができる。エラストマー性モノマーの例には、次のものに限定されないが、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、高いビニル含量を有する液状ポリイソプレン、および、高いビニル含量を有する液状ポリブタジエン（すなわち、1～2のビニル基の含量が20重量%を超える）が含まれる。モノマーのさらなる例は、特許文献4および19～21で見受けられる。好ましくは、モノマーまたはモノマー混合物は、光重合性材料の、少なくとも5重量%、好ましくは10から20重量%の量で存在する。

40

【0026】

適切な光開始剤は、例えば、キノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、アリールケトン、過酸化物、ピミダゾール、ベンジルジメチルケタール、ヒドロキシアルキル

50

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ホルノケトン、ホルホルノフェニルアミノケトン、アルファハロゲノアセトフェノン、オキシスルホニルケトン、スルホニルケトン、ベンゾイルオキシムエステル、チオキサントン、カンファーキノン、ケトクマリン、ミヒラーケトンなど、また、トリフェニルホスフィン、第3級アミンなどと混合されたこれらのもののような個々の光開始剤または光開始剤系である。好ましくは、開始剤は、紫外光または可視光に、最も好ましくは、310～400nmの波長を有する紫外光に感受性がある。光開始剤は、一般的に、光重合性材料の0.001～10.0重量%の量で存在する。

【0027】

上述の主成分に加えて、光重合性材料は、所望の最終的な特性に応じて、慣用の添加剤、例えば、熱重合抑制剤、可塑剤、増感剤、着色剤、酸化防止剤、オゾン分解防止剤、フィラー、レオロジー調整剤、加工助剤などを含んでもよい。加工助剤は、エラストマー性ブロックコポリマーと相溶性の低分子量ポリマーのようなもの、例えば、低分子量のアルファ-メチルスチレンポリマーまたはコポリマーであり得る。オゾン分解防止剤には、炭化水素ワックス、ノルボルネン、および植物オイルが含まれる。適切な酸化防止剤には、アルキル化フェノール、アルキル化ビスフェノール、重合させられたトリメチルジヒドロキノン重合体、およびジラウリルチオプロピオネートが含まれる。可塑剤は、エラストマーのフィルム形成特性を調整するために使用される。適切な可塑剤の例には、脂肪族炭化水素オイル、例えば、ナフテンオイルおよびパラフィンオイル；液状ポリジエン、例えば液状ポリブタジエン；ならびに液状ポリイソプレンが含まれる。一般的に、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。低分子量の可塑剤には、約30,000未満の分子量のものが包含される。

【0028】

光重合性層の厚さは、所望のフレキシ印刷版のタイプに応じ広範囲にわたって変えることができる。いわゆる「薄版」では、光重合性層の厚さは、約0.05～0.17cmであり得る。より厚い版は、厚さが0.25～0.64cmまで、あるいはより厚い光重合性層を有するであろう。

【0029】

追加の層

追加の層が、光重合性層の上に、すなわち、支持体と反対側の光重合性層面の上に存在してもよい。適切な層は、多層カバー要素におけるエラストマー層として開示されるものである（特許文献1および3参照）。このようなエラストマー層は、それら自体は化学線に対して感受性でないが、光重合性層に接触した時に感光性になる層、ならびに、それら自体感光性である層を含む。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、モノマー、および光開始剤、ならびに任意選択的に、フィラーまたは他の添加剤を含む。光重合性層と接触した時に感光性になるエラストマー層は、モノマーをまったく含まない。バインダ、モノマー、および他の化合物は、光重合性層に含まれる化合物と同じか、あるいは類似のものであり得る。これらのエラストマー層は、光重合性層の上に配置される。

【0030】

本発明の好ましい実施形態では、感光性要素は、光重合性層の上に、あるいは、存在する場合にはエラストマー層の上に、赤外線（IR）感受性層を備える。赤外線感受性層は、感光性要素に対しての一体化したマスキング層を形成することができる。好ましい赤外線感受性層は、処理中に除去可能、すなわち、現像溶液に溶解または分散する、あるいは、熱現像中に除去可能であり；化学線に対して不透明、すなわち、光学濃度2.5であり；さらに、赤外線レーザーで画像形成され得る。赤外線感受性層は、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、あるいは、例えば、アルミニウム、銅などのような金属、のような750～20,000nmの波長範囲に大きな赤外吸収が

10

20

30

40

50

ある材料を含む。赤外吸収材料の量は、通常、層の全重量に対して、0.1～40重量%である。光学濃度 2.5 を実現して化学線を遮断するために、赤外線感受性層は化学線の透過を妨げる材料を含む。この化学線の遮断材料は、赤外吸収材料と同じであっても異なっているもよく、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、層の全重量に対して、通常、1～70重量%である。任意選択的に、赤外線感受性層は、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コポリマー、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を含む。可塑剤、コーティング助剤などの他の補助剤が許容される。赤外線感受性層は、通常、前記成分の溶液または分散体をカバーシート上に層としてコーティングまたは印刷し、引き続き、カバーシートを光重合性層の上面に適用する前に、それを乾燥することにより調製される。赤外線感受性層の厚さは、通常、2 nm から 50 μm、好ましくは、4 nm から 40 μm である。これらの赤外線感受性層とそれらの調製は、例えば特許文献 5 および 6 に詳細に記載されている。

10

【0031】

さらに、感光性要素は、光重合性層の上面に、あるいは、存在する場合にはエラストマー層の上面に、剥離層を任意選択的に含む。剥離層は、感光性要素の画像状露光に使用されるマスクの容易な除去を可能にする。剥離層は、フレキシブルで、透明で、非粘着性でなければならない。それは、通常、厚さが、好ましくは、少なくとも 0.5 ミクロンであるが、10 ミクロン未満、より好ましくは、4 ミクロン未満の薄い層である。剥離層は、好ましくは、通常の現像工程中に除去可能である。適切な剥離層には、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、両性のインターポリマー、ヒドロキシセルロース系ポリマー、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、ならびにこれらの組合せが含まれてもよい。任意選択的に、剥離層は、無機または有機の艶消剤、着色剤、例えば、染料および/または顔料、ならびに、フォトリソミック添加剤、すなわち、画像状露光の直後の、あるいは、画像状露光と現像の後の、感光性要素の画像部分と非画像部分との間の識別または一層のコントラストのためのものを含んでもよい。特に、光重合性層の表面にしっかりと固定され得る艶消剤を含む剥離層は適切である（特許文献 2 2 参照）。

20

【0032】

任意選択的に、感光性要素は、赤外線感受性層と光重合性層との間、または、赤外線感受性層とエラストマー層（存在する場合）との間に、ワックス層（特許文献 2 3 参照）あるいはバリア層を備えることができる。適切なワックスは、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、カルナウバワックス、ステアリンワックス、およびステアルアミドワックスのような全ての天然または合成ワックスである。好ましいのは、軟化温度 70 のワックス、特に、軟化温度 90 のポリエチレンワックスである。キャストイング、印刷、またはスプレーコーティングのような慣用の方法が、適当な溶剤中のワックス分散体からワックス層を調製するのに用いられる。ワックス層は、通常、0.02～1.0 μm、好ましくは、0.05～0.5 μm の厚さである。感光性要素に赤外線感受性層が存在する場合、バリア層は、光重合性層またはエラストマー層と赤外線感受性層との間に配置され得る。前記の剥離層に適する材料はまた、バリア層にも適している（特許文献 2 4 および 2 5 参照）。

30

40

【0033】

任意選択的に、感光性要素は、支持体と光重合性層との間に接着層を備えることができる。このような接着材料は、特許文献 2 6 および 2 7 に開示されている。別法として、支持体は、火炎処理または電子線処理による接着性促進面を有することができ、あるいは、支持体に対する光重合性層の接着性を、支持体を通して化学線に露光することにより高めることができる。

【0034】

さらに、任意選択的に、感光性要素は支持体と光重合性層との間に、ハレーション防止層を含み得る。このようなハレーション防止層は、化学線を実質的に吸収する細かく粉砕

50

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付着する樹脂またはポリマーの溶液または水性分散体に分散させ、それを支持体にコーティングして乾燥させることにより作製され得る。適切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、Acid Blue Black (CI 20470)、およびAcid Magenta O (CI 42685)が含まれる。適切なポリマーキャリアまたは樹脂キャリアには、ポリビニル化合物、例えば、ポリ塩化ビニルのホモポリマーまたはコポリマー、アクリル酸およびメタクリル酸のコポリマーなどが含まれる。

【0035】

支持体

感光性要素はまた、支持体を含むことができる。支持体は、フレキシ印刷版としての使用のための感光性要素と共に慣用的に用いられるフレキシブルな材料であり得る。適切な支持体材料の例には、付加ポリマーおよび線状縮合ポリマーにより形成されたもののようなポリマーフィルム、透明な発泡体およびファブリック(fabrics)、ならびにアルミニウムのような金属が含まれる。支持体は、以下に記載されるように、該支持体を通しての全面裏露光に適応させるために、化学線に対して透明であることが好ましい。好ましい支持体はポリエステルフィルムであり、特に好ましくはポリエチレンテレフタレートである。支持体は、典型的には、0.001~0.030インチの厚さを有する。支持体はシート形状またはスリーブのような円筒形状であり得る。スリーブは、フレキシブルな材料の単一層または多層から形成され得る。ポリマーフィルムから作製されるフレキシブルなスリーブは、典型的には紫外線に透明であり、それにより円筒状の印刷要素にフローアを作るための裏露光に適応するので、それらが好ましい。多層スリーブも許容でき、それは、フレキシブル材料層の間に接着層またはテープを含み得る。スリーブは、ニッケルまたはガラスエポキシのような不透明で化学線を遮断する材料から作製されてもよい。スリーブは、典型的には、10から80ミル(0.025から0.203cm)あるいはそれ以上の肉厚を有する。シリンダー形状での好ましい肉厚は、10から40ミル(0.025から0.10cm)である。

【0036】

カバーシート

任意選択で、感光性要素は、感光性要素の最外層の上面に一時的なカバーシートを備える。有用なカバーシートは、フレキシブルなポリマーフィルム、例えば、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、ポリアミドまたはポリエステルからなる。好ましくはポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが使用される。大抵、カバーシートは下塗りされていないが、任意選択的に、薄いシリコン層で下塗りされていてもよい。

【0037】

感光性要素の調製方法

本発明に適する感光性要素は、一般的な方法により調製され得る。光重合性層自体は、バインダ、モノマー、開始剤、および他の成分を混合して、それをシート層に形成することによる多くの方法で調製され得る。一般的に、光重合性混合物はホットメルトにされて、次いで、所望の厚さにカレンダー加工される。押出機は、組成物を融解、混合、脱気および濾過する機能を実施するために使用され得る。次いで、押出された混合物は、支持体とカバーシートまたはカバー要素との間でカレンダー加工される。このようなカバー要素は、カバーシートと、任意選択的に、赤外線感受性層、感光性になり得るエラストマー層、剥離層、およびワックス層からなる群から選択される1つまたは複数の追加の層とを備え得る。別法として、モールド内で、光重合性材料を支持体とカバー要素との間に配置することができる。次いで、材料の層は、熱および/または圧力の適用により平らにプレスされる。押出/カレンダー加工法の組合せが特に好ましい。

【0038】

フレキシ印刷版の調製方法

本発明の必須のステップである、200~300nmの波長を有するUV-C光による

感光性要素の予備露光は、310～400nmの波長を有するUV-A光による画像形成主露光の直前に行われる。好ましくは、予備露光の光は、250～260nm、最も好ましくは254nmである。任意選択的に、UV-C光による予備露光ステップはまた、要素の支持体を通してのUV-A光による全面裏露光の前に行われる。露光時間は、光の強度とスペクトルのエネルギー分布とに応じて、数秒から数分まで変えることができる。典型的には、UV-Cのエネルギー約18mW/cm²で、3～6分の露光時間が用いられる。UV-Cのエネルギーが大きくなる程、および/または、露光時間が長くなる程、フレキソ印刷版の表面張力は大きくなり、インク転写は良好になる。溶剤で現像できる感光性要素が、予備露光ステップにより処理される場合、UV-Cのエネルギー約18mW/cm²は、典型的には、露光時間>6分、好ましくは、露光時間>7分、最も好ましくは、露光時間>8分が用いられる。感光性要素は、画像形成主露光で使用されるフォトリソマスクを通してUV-C光で予備露光される。UV-Cの光源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、殺菌ランプ、および重水素ランプを挙げることができる。

10

【0039】

フォトリソマスクは、不透明部分および画像を形成する「透明」部分を含む。フォトリソマスクの不透明部分は、下部にある光重合性材料が、化学線に露光されるのを妨げるので、これらの部分は光重合しない。フォトリソマスクの「透明」部分は、下部にある光重合性層を化学線に露光させるので、これらの部分は光重合する。インクジェットの適用を含む慣用のデジタル法を含むいかなる方法により、光重合性層の画像状露光に必要な画像を生成させることができる。

20

【0040】

これは、フォトリソマスクは、別個のフィルム、すなわち、画像担持透明画または写真版、例えばハロゲン化銀フィルムであり得るか；あるいは、フォトリソマスクは前記の感光性要素に一体化されてもよいことを意味する。フォトリソマスクが別個のフィルムである場合、任意選択のカバーシートは、通常、画像状露光の前に剥がされ、感光性要素上に剥離層が残される。フォトリソマスクは、通常の真空プロセスにより、例えば、一般的な真空フレームの使用により、感光性要素の剥離層に密着させられる。こうして、感光性要素とフォトリソマスクとの間の実質的に一様で完全な接触を、許容され得る時間内に実現することができる。

【0041】

好ましくは、一体化されたフォトリソマスクが使用されるが、そのため、感光性要素に赤外線感受性層が含まれる。この場合、UV-Cの予備露光ステップは、赤外線レーザ光によりフォトリソマスクが形成された後に実施される。したがって、赤外線感受性層は、赤外線レーザ光に画像状にさらされて、感光性要素上にフォトリソマスクを形成する。赤外線レーザ露光は、750から20,000nmの範囲で発光する様々なタイプの赤外線レーザを用いて実施され得る。780から2,000nmの範囲で発光するダイオードレーザおよび1064nmで発光するNd:YAGレーザを含む赤外線レーザが好ましい。いわゆるデジタル画像形成では、光に不透明な層が、赤外線レーザ光に画像状にさらされて、光重合性層上に、あるいは光重合性層の上側に配置された画像、すなわち、原位置上にマスクを形成する。赤外線レーザ光は、光重合性層から赤外線感受性層（すなわち、光に不透明な層）を選択的に除去する、例えば、切除するか、または蒸発させることができる（特許文献24、25および28参照）。一体化されたフォトリソマスクは、続く、紫外線予備露光、化学線への画像形成主露光、および現像のステップのために感光性要素上に残る。

30

40

【0042】

マスクを形成する別のデジタル法においては、感光性要素は、初めから、赤外線感受性層を含んでいないであろう。この場合、赤外感光性要素は、前記の感光性層に含まれる赤外線感受性層と同じか或いは実質的に同じである。赤外線感受性層を有する独立した要素は、支持体と反対側の感光性要素の表面（これは通常光重合性層である）に赤外線感受性層が隣接するような状態で、感光性要素とアセンブリを形成することになる。その独立した要素は、デジタル露光プロセスを補助するために、1つまたは複数の別の層、例えば、放出層（ejection layers）または加熱層を備えていてもよい。組合せ体は、赤外線レ

50

ーザ光により画像状に露光されて赤外線感受性層を選択的に転写し、光重合性層上に、あるいはその上側に配置された画像を生成する（特許文献29～32参照）。転写された赤外線感受性層の部分だけが感光性要素上に残り、原位置上のマスクとなる。

【0043】

さらに、独立したキャリア上にマスク画像を作り出し、次に、熱および/または圧力を加えることにより、光重合性層の、支持体と反対側の表面にそれを転写してもよい。通常、光重合性層には粘着性があり、転写された画像はそこに保持されるであろう。次に、独立したキャリアを、予備露光および/または画像状露光の前に、要素から取り除くことができる。独立したキャリアは、レーザー光で画像状露光されてその材料が選択的に除去されて画像が形成された、赤外線感受性層を備え得る。このタイプのキャリアの例は、Re x a m , I n c . の L a s e r M a s k（登録商標）画像形成フィルムである。

10

【0044】

化学線による画像形成主露光では、光重合性層の露光部分が不溶状態に変換され、層の未露光部分では認められる程の重合も架橋も起こらない。

【0045】

化学線源は、紫外および可視波長領域を包含する。特定の化学線源の適性は、フレキシ印刷版の作製に使用される、開始剤と少なくとも1種のモノマーの感光性により決定される。最も一般的なフレキシ印刷版における好ましい感光性は、室内の光に対するよりよい安定性が得られるので、スペクトルのUVおよびディープUV領域にある。適切な可視および紫外線光源の例には、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、蛍光灯、電子フラッシュユニット、電子線ユニット、レーザー、および写真用投光ランプが含まれる。最も適切な紫外線光源は、水銀蒸気ランプ、特にサンランプである。工業的な標準光源の例には、S y l v a n i a 350 B l a c k l i g h t 蛍光灯（FR48T12/350VL/VHO/180、115w）、および、P h i l i p s U V - A「TL」シリーズ低圧水銀蒸気蛍光灯が含まれる。水銀蒸気アークまたはサンランプは、通常、感光性要素から、約3.8から約153cm（約1.5から約60インチ）の距離で使用され得る。これらの光源は、通常、310～400nmの間の長波長紫外線を発光する。光の強度とエネルギーのスペクトル分布、感光性要素からのその距離、および光重合性材料の性質と量に応じて、数秒から数分まで露光時間は変わり得る。

20

【0046】

画像状露光の前、後またはその間に、好ましくはその後、支持体に隣接する光重合性層の予め決められた厚さを重合させるために、支持体を通しての全面裏露光を実施することができる。この重合された部分のフォトリソ層は、フロアーと呼ばれる。フロアーは、光重合性層と支持体の間の接着を向上させ、ハイライトドット解像度を上げ、また凸版の深さを確定する。フロアーの厚さは、露光時間、露光光源などにより変わる。この露光は拡散光によっても指向性の（d i r e c t e d）光によってもよい。画像形成主露光に適するすべての光源を使用することができる。露光は通常、1～30分間である。

30

【0047】

マスクを通してのUV-A光による画像形成主露光および、マスクが独立したフィルムである場合にはフォトマスクの除去に続いて、感光印刷要素は、光重合性層の未重合部分を除去して凸版画像とするために処理される。処理ステップでは、少なくとも、光重合性層で化学線で露光されなかった部分、すなわち、未露光部分または未硬化部分で光重合性層が除去される。エラストマーキャップ層を除いて、光重合性層上に存在し得る追加の層は、通常、光重合性層の重合した部分から除去されるか、あるいは実質的に除去される。デジタル法によるマスク形成のための独立した赤外線感受性層を備える感光性要素では、光重合性層に凸版画像を生成させる処理ステップにおいて、マスク画像（これは化学線で露光された）もまた除去され得る。

40

【0048】

感光印刷要素の処理には、（1）光重合性層を適切な現像液に接触させて未重合部分を洗い流す「湿式」現像、ならびに（2）光重合性層の未重合部分が融解または軟化または

50

流動する現像温度に感光性要素を加熱し、要素を吸収材料に接触させることにより、吸い出す「乾式」現像、がある。乾式現像を熱現像と呼ぶこともできる。

【 0 0 4 9 】

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、水性または半水性溶液、あるいは水であり得る。現像液の選択は、主に、除去される光重合性材料の化学的性質により決まる。適切な有機溶剤現像液には、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のハロゲン化炭化水素、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またはトルエン、イソプロピルベンゼンなど、ケトン、例えば、メチルエチルケトン、ハロゲン化炭化水素、例えば、クロロホルム、トリクロロエタン、またはテトラクロロエチレン、エステル、例えば、酢酸またはアセト酢酸エステル、またはこれらの溶剤と適当なアルコールの混合物が含まれる。他の有機溶剤現像液が開示されている（特許文献 3 3 参照）。適切な半水性現像液は、通常、水と水混和性有機溶剤とアルカリ性物質とを含んでいる。適切な水性現像液は、通常、水とアルカリ性物質とを含んでいる。他の適切な水性現像液の組合せについては特許文献 3 4 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を使用することができる。

10

【 0 0 5 0 】

現像時間は変化し得るが、好ましくは、それは、約 2 から約 2 5 分の範囲である。現像には、浸漬、スプレ、および、ブラシないしローラーを含む使い易いかなる手段であっても適用できる。ブラシ用具は、要素の未重合部分を除去するために用いることができる。洗浄は、現像液と機械的なブラシがけ動作を用いて版の未露光部分を除去し、露光画像とフローアからなる浮彫が残される自動処理ユニット中で実施することができる。

20

【 0 0 5 1 】

溶液中の現像処理に続いて、通常、凸版印刷版の液体を吸い取るか、或いは、拭き取って乾かし、次に、それを、強制空気または赤外オーブンでより完全に乾燥する。乾燥時間と温度は変化し得るものであるが、通常、版は、6 0 で 6 0 ~ 2 0 0 分間、乾燥される。高温は、支持体が収縮し、このことが登録上の問題を引き起こすことになるので、推奨されない。

【 0 0 5 2 】

要素の熱的処理は、少なくとも 1 つの光重合性層（および追加の 1 つまたは複数の層）を有する感光性要素を、光重合性層の未硬化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に加熱し、さらに、要素の最も外側の表面に吸収性表面を接触させて融解または流動する部分を吸収、或いは吸い出すこと、を含むものである。光重合性層の重合した部分は、未重合部分より融解温度が高いので、熱現像温度では、融解、軟化、または流動しない。フレキシ印刷版を生成させるための感光性要素の熱現像は特許文献 1 0 ~ 1 2、および 3 5 に記載されている。

30

【 0 0 5 3 】

「融解」という用語は、昇温して、流動化するまで軟化して粘度が下がり、吸収材料により吸収され得るといふ、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ために用いられている。光重合性層の融解性部分の材料は、通常、固体と液体の間で鋭い転移をしない粘弾性材料であり、その結果、この工程は、吸収材料の吸収に対する、ある閾値より高いどの温度でも、加熱された組成物層を吸収するように作用する。本発明の目的のために、広い温度範囲を利用して、組成物層を「融解」させることができる。吸収は、プロセスが順調に実施されている間は、低温で遅く高温で速い。

40

【 0 0 5 4 】

感光性要素の加熱、および、要素の最も外側表面と吸収材料との接触からなる熱処理ステップは、これらを同時に行うか、あるいは、光重合性層の未硬化部分を吸収材料と接触させた時に依然として柔らかい状態、或いは、融解状態のままであれば、引き続き、これを行うことができる。少なくとも 1 つの光重合性層（および追加の 1 つまたは複数の層）は、熱伝導、対流伝熱、放射伝熱、あるいは他の加熱方法により、未硬化部分を融解させるのに十分であるが、層の硬化部分を変形させる程には高くない温度に加熱される。光重

50

合性層の上側に配置される１つまたは複数の追加の層は、同様に、軟化または融解または流動して吸収材料により吸収させることができる。感光性要素は、光重合性層の未硬化部分を融解または流動させるために、約 40 を超え、好ましくは、約 40 から約 230 (華氏 104 ~ 446 °) の表面温度に加熱される。吸収材料と、未硬化部分で融解している光重合性層とが多少とも密着したままであることにより、光重合性層から吸収材料への未硬化感光材料の移動が起こる。加熱状態のまま、吸収材料は、支持体層と接触した状態で硬化した光重合性層から分離されて、凸版構造が現れる。光重合性層の加熱および融解層(部分)と吸収材料との接触によるステップサイクルは、未硬化材料を適切に除去し、凸版に十分な深さが作り出されるのに必要な回数だけ繰り返すことができる。しかし、システムの実用性が適切であるためにはサイクルの回数はできるだけ少ないことが望ましく、典型的には、光重合要素は、5 ~ 15 回熱処理される。吸収材料の光重合性層(未硬化部分が融解している間の)への密着は、層と吸収材料を互いに押し付けることにより維持することができる。

10

【0055】

感光性要素を熱現像するための好ましい装置は特許文献 13 および 36 に開示されている。熱現像を実施するためには、感光性要素をドラムの上に置いても、平らな表面の上に置いてもよい。吸収材料は、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もち、その同じ作業温度で良好な引裂き強さをもつものが選択される。好ましくは、加熱中に感光性要素を処理するのに必要な温度に耐える材料が選択される。吸収材料は、不織布材料、紙、織布材料、連続気泡構造の発泡体材料、それら容積の多かれ少なかれかなりの部分が空孔容積として含まれる多孔材料から選択される。吸収材料は、織物またはシート状であってよい。吸収材料は、また、吸収材料の平方ミリメートルあたり吸収できるエラストマーのグラム数により測ることとして、溶融エラストマー組成物に対する大きな吸収力をもっているべきである。好ましいのはナイロン不織布である。

20

【0056】

未硬化部分を十分に除去して凸版を生成させるために、感光性要素に 1 回または複数の加熱ステップを実施することも想定されている。凸版を生成させるために、感光性要素に任意の順序で湿式現像と乾式現像の両方を実施してもよい。感光性層の上側に配置された 1 つまたは複数の追加の層が洗浄液および/または加熱により除去できなければ、このような追加の層を除去するために予備現像処理ステップが必要となる場合がある。

30

【0057】

現像ステップの後、光重合プロセスが確実に完了し、こうして形成されたフレキソ印刷版が印刷および保管中に確実に安定であるように、感光性要素を一様に後露光することができる。この後露光ステップには、画像形成主露光と同じ光源を使用することができる。

【0058】

さらに、フレキソ印刷版の表面にまだ粘着性があれば脱粘着性処理を実施してもよい。このような方法は、「仕上げ」とも呼ばれ、当技術分野においてよく知られている。例えば、フレキソ印刷版を臭素または塩素溶液で処理することにより、粘着性をなくすことができる。好ましくは、脱粘着性は、300 nm 以下の波長をもつ紫外線光源で露光することにより実現される。このいわゆる「光による仕上げ」は特許文献 14 および 15 に開示されている。別の仕上げ方法もまた組み合わせてもよい。

40

【0059】

以下の実施例における全てのパーセンテージは、特段の記載がなければ、重量%である。CYREL (登録商標) フォトポリマー印刷版、CYREL (登録商標) 露光ユニット、CYREL (登録商標) Fast 1000 TD 処理装置、CYREL (登録商標) デジタル画像形成装置、CYREL (登録商標) 1002 光仕上げ装置、CYREL (登録商標) FLEXOSOL (登録商標) 現像液は、全て、デュポン社(ウィルミントン、デラウェア州)から入手できる。

【実施例 1】

【0060】

50

本発明の方法を例示する次の実施例は、フレキシソ印刷版が、画像形成主露光の前に、版の最も外側の表面を200と300nmの間の波長をもつ紫外線(UV-C)で露光することにより増大した表面エネルギーをもつものである。

【0061】

CYRELフレキシソ印刷版、DFHタイプ(45ミル(1.14mm))を、次のようにして実施例1として作製した。この版は、支持体上に、エラストマーバインダ、エチレン性不飽和化合物、光開始剤および他の通常の添加剤からなる光重合性層、支持体の反対側に、赤外線感受性で化学線に不透明な層(デジタル層)、ならびに、デジタル層上の一時的なカバーシートを備えていた。一時的なカバーシートを取り除き、版は、CYREL

デジタル画像形成装置内で、赤外線レーザー光に画像状露光されて、デジタル層を選択的に除去し、光重合性層上にフォトマスクを形成した。CYREL Light Finisher上で、 17.4 mW/cm^2 (Kuhnast UV-Cメータにより求めた平均値)の出力をもつ230~280nmの間の紫外線で6分間フォトマスクを通して版を露光(UV-C露光)した。次に、CYREL露光ユニットで、約354nmの紫外線で10分間、フォトマスクを通して版を露光した。支持体を通して、この露光ユニットで、354nm紫外線で版を露光してフローアを形成した。CYREL FAST TD 1000処理装置で、45ミル(1.14mm)の版に対する推奨処理条件を用いて、版を熱現像した。約163 (華氏325°)の温度の加熱ロールに被せたCYREL(登録商標)FAST DR37現像ロール材に版を11回接触させることにより、熱現像を実施した。フレキシソ印刷に適した凸版構造が版に生成した。次に、版を、1002光仕上げ装置で6分間、仕上げおよび後露光を行った。

【0062】

比較例として、第2の版を、354nmでの画像形成主露光の前にUV-C光に露光しなかったこと以外は、前記と同じ時間、露光し処理した。UV-C光への唯一の露光は最終の露光ステップにおいてであった(熱処理して凸版表面を生成させた後)。0から30分まで5分ずつ段階的に増加させた一連の露光時間で版を露光した。

【0063】

実施例1と比較例の版の境界エネルギーを、それぞれ、28、32、35、38、41、44、48ミリ-ニュートン/メートル(m-N/m)の異なる表面エネルギーをもつARCO TECインクを用いて評価した。インクの表面エネルギーに合うものを見つけることにより、版の表面エネルギーを求めた。1または2滴の表面エネルギー既知のインクを版の表面に付けた。インクが版の上で玉になれば、版の表面エネルギーは合っていない。インクが版表面に広がれば、版の表面エネルギーはインクのそれに合致している。表面エネルギー既知の各インクの液滴を、液滴が広がるようになるまで、版の表面に付けていけば、こうして、版の表面エネルギーが示されるであろう。

【0064】

実施例1の版の表面エネルギーは、48ミリ-ニュートン/メートルより大きかった。比較例の表面エネルギーは28ミリ-ニュートン/メートルより小さかった。比較例の版は、すべてのUV-C露光ステップに対して実質的に同じ表面エネルギー、すなわち28ミリ-ニュートン/メートル未満を示した。実施例1の版は、比較例の版より、インクの濡れがよかった。

【実施例2】

【0065】

354nmでの画像形成主露光の前に、 18 mW/cm^2 の出力のUV-C光により一連の露光時間で版を露光したことを除いて、実施例1の方法を同じ版タイプで繰り返した。UV-Cに、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0および4.0分間、版を露光させた。他のステップと条件はすべて同じであった。

【0066】

前記の各UV-C予備露光ステップでの版表面の表面エネルギーを表面エネルギー既知のインクで調べた。結果は次の表にあり、版の表面エネルギーがUV-C露光を長くする

につれて増加していることを示している。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

UV-C露光時間 (主露光の前)	表面エネルギー (m-N/m)
0.5	< 28
1.0	< 28
1.5	約 35
2.0	35~38
3.0	約 44
4.0	> 48

10

【実施例 3】

【 0 0 6 8 】

以下の実施例は、予備露光ステップでのUV-C露光時間が、洗浄工程後の版の形状に大きな影響を及ぼすことを例示している。

【 0 0 6 9 】

CYREL (登録商標) デジタルフレキソ印刷版 (DP145タイプ) のデジタル層を、CYREL (登録商標) デジタル画像形成装置で赤外線光源を用いて完全に剥離した。表面が剥離された版を、類似の大きさ (ほぼ、170×200mm) の試料片に切断した。

20

【 0 0 7 0 】

各試料を、UV-C光 (約18mW/cm²) で露光し露光時間を変化させた。継続時間を1分きざみで0分から9分まで変えた。こうして、UV-C露光が0分の試料を標準的に処理された版と見なすことができる。UV-C露光の後、すべての試料を、UV-A光で10分間主露光し、さらに支持体側から露光した (32秒)。最後に、試料を、CYREL (登録商標) Smart 1002 溶剤洗浄装置でCYREL (登録商標) FLEXOSOL (登録商標) を用いて処理し、60 の乾燥機に入れた。

【 0 0 7 1 】

試料の重さと厚さを、一定時間後に測定を行うことにより、処理の全体を通して観察した。次の表に結果が示されている。

30

【 0 0 7 2 】

【表 2 - 1】

試料	予備仕上げ時間	[分]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
彫られる版	硬度	[シヨアA]	58.9	58.7	58.7	58.9	58.1	58.7	58.9	58.7	58.7	58.7
	厚さ	[mm]	1.189	1.193	1.19	1.188	1.192	1.191	1.19	1.19	1.193	1.187
	重さ	[g]	42.4	42.92	42.63	42.45	42.28	42.56	42.17	42.1	42.8	41.92
	時間	分	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
予備仕上げ後	硬度	[シヨアA]	58.7	59.1	61.1	61.5	60.9	62.9	63.1	63.9	63.9	64.5
	相対偏差		-0.34%	0.68%	4.09%	4.41%	4.82%	7.16%	7.13%	8.86%	8.86%	9.88%
	厚さ	[mm]	1.188	1.193	1.188	1.184	1.187	1.185	1.183	1.184	1.188	1.181
	相対偏差		-0.08%	0.00%	-0.17%	-0.34%	-0.42%	-0.50%	-0.59%	-0.50%	-0.42%	-0.51%
主露光(10分)、 裏露光(32秒)後	重さ	[g]	42.42	42.94	42.84	42.46	42.29	42.59	42.17	42.11	42.82	41.93
	相対偏差		0.05%	0.05%	0.02%	0.02%	0.02%	0.07%	0.00%	0.02%	0.05%	0.02%
	硬度	[シヨアA]	71.9	74.3	75.1	75.1	75.1	75.1	75.9	75.7	75.5	75.3
	相対偏差		22.07%	26.58%	27.94%	27.50%	29.26%	27.94%	28.86%	28.96%	28.62%	28.28%
処理後、15分乾燥	厚さ	[mm]	1.172	1.176	1.174	1.172	1.175	1.174	1.174	1.175	1.178	1.173
	相対偏差		-1.43%	-1.42%	-1.34%	-1.35%	-1.43%	-1.43%	-1.34%	-1.26%	-1.26%	-1.18%
	重さ	[g]	42.41	42.92	42.62	42.44	42.28	42.56	42.16	42.1	42.81	41.91
	相対偏差		0.02%	0.00%	-0.02%	-0.02%	0.00%	0.00%	-0.02%	0.00%	0.02%	-0.02%
処理後、30分乾燥	厚さ	[mm]	1.28	1.335	1.322	1.321	1.31	1.306	1.281	1.245	1.205	1.189
	相対偏差		7.65%	11.90%	11.09%	11.20%	9.90%	9.66%	7.65%	4.62%	1.01%	0.17%
	重さ	[g]	45.9	47.91	47.26	46.97	46.19	46.47	45.31	44.15	43.6	42.42
	相対偏差		8.25%	11.63%	10.86%	10.65%	9.25%	9.19%	7.45%	4.87%	1.87%	1.19%
処理後、45分乾燥	厚さ	[mm]	1.273	1.311	1.303	1.297	1.288	1.284	1.266	1.241	1.207	1.191
	相対偏差		7.06%	9.89%	9.50%	9.18%	8.05%	7.81%	6.39%	4.29%	1.17%	0.34%
	重さ	[g]	45.16	47.05	46.44	45.98	45.34	45.76	44.84	43.9	43.49	42.34
	相対偏差		6.51%	9.62%	8.94%	8.32%	7.24%	7.52%	6.33%	4.28%	1.61%	1.00%
処理後、45分乾燥	厚さ	[mm]	1.242	1.284	1.278	1.279	1.272	1.274	1.26	1.24	1.209	1.192
	相対偏差		4.46%	7.63%	7.39%	7.66%	6.71%	6.97%	5.88%	4.20%	1.34%	0.42%
	重さ	[g]	44.2	45.97	45.54	45.27	44.81	45.25	44.49	43.69	43.39	42.26
	相対偏差		4.25%	7.11%	6.83%	6.64%	5.98%	6.32%	5.50%	3.78%	1.38%	0.81%

【表 2 - 2】

試料	予備仕上げ時間	[分]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
処理後、60分乾燥	厚さ	[mm]	1.226	1.263	1.259	1.263	1.259	1.263	1.253	1.236	1.206	1.192
	相対偏差		3.11%	5.87%	5.80%	6.31%	5.62%	6.05%	5.29%	3.87%	1.09%	0.42%
	重さ	[g]	43.7	45.38	45.04	44.84	44.42	44.95	44.34	43.68	43.42	42.29
	相対偏差		3.07%	5.73%	5.65%	5.63%	5.06%	5.62%	5.15%	3.75%	1.45%	0.88%
処理後、75分乾燥	厚さ	[mm]	1.219	1.255	1.255	1.258	1.255	1.259	1.252	1.235	1.207	1.193
	相対偏差		2.52%	5.20%	5.46%	5.89%	5.29%	5.71%	5.21%	3.78%	1.17%	0.51%
	重さ	[g]	43.42	45.06	44.74	44.56	44.21	44.71	44.17	43.59	43.34	42.28
	相対偏差		2.41%	4.99%	4.95%	4.97%	4.56%	5.05%	4.74%	3.54%	1.26%	0.86%
処理後、90分乾燥	厚さ	[mm]	1.211	1.252	1.244	1.249	1.247	1.256	1.249	1.235	1.21	1.193
	相対偏差		1.85%	4.95%	4.54%	5.13%	4.61%	5.46%	4.96%	3.78%	1.42%	0.51%
	重さ	[g]	43.25	44.85	44.55	44.4	44.05	44.63	44.12	43.56	43.36	42.3
	相対偏差		2.00%	4.50%	4.50%	4.59%	4.19%	4.86%	4.62%	3.47%	1.31%	0.91%
処理後、120分乾燥	厚さ	[mm]	1.205	1.242	1.238	1.239	1.243	1.247	1.244	1.233	1.206	1.193
	相対偏差		1.35%	4.11%	4.03%	4.29%	4.28%	4.70%	4.54%	3.61%	1.09%	0.51%
	重さ	[g]	43	44.57	44.24	44.04	43.76	44.34	43.93	43.47	43.33	42.24
	相対偏差		1.42%	3.84%	3.78%	3.75%	3.50%	4.18%	4.17%	3.25%	1.24%	0.76%
処理後、300分乾燥	硬度	[シヨアA]	73.9	73.1	73.5	74.1	74.1	74.3	73.1	73.5	73.1	74.7
	相対偏差		25.47%	24.53%	25.21%	25.81%	27.54%	26.58%	24.11%	25.21%	24.53%	27.26%
	厚さ	[mm]	1.175	1.211	1.202	1.202	1.208	1.21	1.219	1.216	1.2	1.189
	相対偏差		-1.18%	1.51%	1.01%	1.18%	1.34%	1.60%	2.44%	2.18%	0.59%	0.17%
	重さ	[g]	42.09	43.43	43.15	42.98	42.83	43.3	43.18	43.04	43.18	42.16
	相対偏差		-0.73%	1.19%	1.22%	1.25%	1.30%	1.74%	2.40%	2.23%	0.89%	0.57%

乾燥時間に対する厚さの相対変化と乾燥時間に対する重さの相対変化のデータをグラフにプロットした。データにより、主露光の前のUV-C光による処理は、溶剤を用いる洗浄工程による版の膨潤に影響を及ぼし得ることが示された。UV-C露光での1から5分間の予備露光では、版の膨潤が増大した。約5分を超えてUV-Cによる予備露光時間を増すと、版の膨潤または重量変化はほとんどなかった。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. a) 支持体、ならびに、少なくとも1種のエラストマーバインダ、化学線により光重合する少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物、および、少なくとも1種の光開始剤または光開始剤系を含む少なくとも1つの光重合性層とを備える感光性要素を準備すること；

b) 前記支持体の反対側の前記光重合性層に隣接するフォトリソマスクを配置すること；

c) 前記フォトリソマスクを通して、200と300nmの間の紫外線で前記感光性要素を露光すること；

d) 前記フォトリソマスクを通して、310と400nmの間の紫外線で前記感光性要素を露光して紫外線に露光される前記光重合性層の部分を光重合させること；ならびに、

e) 前記露光後の感光性要素を処理して紫外線に露光されなかった前記光重合性層の未重合部分を除去することにより、印刷に適した凸版表面を形成すること；

をこの順序で含むことを特徴とするフレキシソ印刷版の作製方法。

2. 前記感光性要素は、前記支持体の反対側で前記の少なくとも1種の光重合性層の最も外側の表面の上に配置された赤外線感受性剥離層をさらに備え、ステップb)で、前記フォトリソマスクは、赤外線レーザー光で前記赤外線感受性層を画像状に露光することにより得られることを特徴とする前記1に記載の方法。

3. 前記赤外線レーザー光は前記光重合性層から前記赤外線感受性層を剥離することを特徴とする前記2に記載の方法。

4. 前記フォトリソマスクは写真版(phototool)であることを特徴とする前記1に記載の方法。

5. ステップd)の後に、前記フォトリソマスクを除去することをさらに含むことを特徴とする前記1に記載の方法。

6. 前記処理ステップe)は、

(A) 前記未重合部分を洗い去るために、前記露光後の感光性要素を、溶剤溶液、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種の洗浄液で現像すること；および

(B) 前記未重合部分を融解、流動、または軟化させるのに十分な温度に前記露光後の感光性要素を加熱し、前記露光後の感光性要素を吸収材料に接触させて前記未重合部分を除去すること；

からなる群から選択されることを特徴とする前記1に記載の方法。

7. 前記感光性要素は前記光重合性層の最も外側の表面の上に少なくとも1つの追加の層をさらに備え、前記追加の層は、感光性になり得るエラストマー層、感光性エラストマー層、剥離層、およびワックス層からなる群から選択されることを特徴とする前記1に記載の方法。

8. 前記感光性要素の最も外側の層の上側に配置された赤外線感受性のレーザー剥離層をさらに備えることを特徴とする前記7に記載の方法。

9. 前記剥離層は、前記光重合性層の表面にしっかりと固定され得る少なくとも1種の艶消剤を含むことを特徴とする前記7に記載のフレキシソ印刷版。

10. 前記1の方法により作製されることを特徴とするフレキシソ印刷版。

11. 前記処理ステップe)の後、200から300nmの紫外線で前記感光性要素を露光することをさらに含むことを特徴とする前記1に記載の方法。

12. 前記支持体を通して310と400nmの間の紫外線で前記感光性要素を露光することをさらに含むことを特徴とする前記1に記載の方法。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ティース クヌードセン

ドイツ デー - 6 3 0 6 7 オッフェンバッハ/エム . ルートビヒシュトラーク 1 9

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 5 9 8 8 5 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 0 8 0 2 2 5 (J P , A)

特開平 1 1 - 0 2 4 2 4 2 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 5 2 6 7 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 0

G 0 3 F 7 / 3 6

G 0 3 F 7 / 3 8