

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4657563号
(P4657563)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.	F 1
B 4 1 C 1/10 (2006.01)	B 4 1 C 1/10
B 4 1 F 7/02 (2006.01)	B 4 1 F 7/02 Z
B 4 1 N 1/14 (2006.01)	B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/00 (2006.01)	G 0 3 F 7/00 5 0 3
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 2 1

請求項の数 8 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-127910 (P2002-127910)	(73) 特許権者	390009232 ハイデルベルガー ドルツクマシーネン アクチエンゲゼルシヤフト Heidelberger Druckmaschinen AG ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク クア フェルステン-アンラーゲ 52-60 Kurfuersten-Anlage 52-60, Heidelberg, Germany
(22) 出願日	平成14年4月30日 (2002.4.30)	(74) 代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(65) 公開番号	特開2003-11316 (P2003-11316A)	(74) 復代理人	100129735 弁理士 太田 豊学
(43) 公開日	平成15年1月15日 (2003.1.15)		
審査請求日	平成17年4月11日 (2005.4.11)		
審判番号	不服2009-496 (P2009-496/J1)		
審判請求日	平成21年1月5日 (2009.1.5)		
(31) 優先権主張番号	10121561.4		
(32) 優先日	平成13年5月3日 (2001.5.3)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】イミド基含有ポリマー材料からなる版型の印刷パターン形成および消去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電磁エネルギー - の局部的投射により版型 (30) の表面の選択された位置において露光する、本質的に構造形成されていない第1の状態でイミド基含有ポリマー材料からなる版型 (30) の表面に親水性領域 (34) と疎水性領域 (32) とからなる構造を形成する方法であって、

前記露光よりも時間的に後に酸化剤によりその表面を化学的に処理して前記版型 (30) の表面の選択された位置を疎水性領域とする工程を有し、

前記イミド基含有ポリマー材料が、ポリベンゾ - ルジイミド (PBDI) 又はポリアミドイミド (PAI) であり、

前記酸化剤が、過酸化水素 (H_2O_2)、酸素 (O_2)、オゾン (O_3) 及び過マンガン酸カリウム ($KMnO_4$) から選択された1種以上であり、

220 nm と 460 nm との間の波長を有する光を放射する紫外線光源により前記電磁エネルギー - が作り出され、かつ

前記選択された位置における前記露光より時間的に先立って強塩基により前記表面に大面积の化学的な処理を行う

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

強酸により前記表面に大面积の化学的な処理を行うことにより、前記表面を本質的に構造形成されていない第1の状態に変える、時間的に後に行われる追加の段階を更に有する

請求項1に記載の方法。

【請求項3】

強塩基が水酸化カリウム(ＫＯＨ)及び/又は水酸化ナトリウム(ＮａＯＨ)の水溶液であることを特徴とする、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

強酸が硫酸(Ｈ₂ＳＯ₄)及び/又は塩酸(ＨＣｌ)及び/又は硝酸(ＨＮＯ₃)の水溶液であることを特徴とする、請求項2または3に記載の方法。

【請求項5】

時間的に後に行われる化学処理の間に酸化剤の他にイオン性界面活性剤を含む液体を用いることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

10

【請求項6】

前記表面の酸化剤による化学的処理よりも時間的に後に、この表面を多糖類と接触させることを特徴とする、請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

その表面が本質的に構造形成されていない状態でイミド基を含有するポリマー材料からなる印刷のための表面を持つ版型(30)として使用するための版型であって、

前記イミド基を含有するポリマー材料がPBDI又はPAIであり、

それが請求項1ないし6のいずれかに記載の方法により得られる、親水性領域(34)および疎水性領域(32)が形成された、版型。

【請求項8】

20

前記版型が、オフセット印刷における版型である請求項7に記載の版型。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、本質的に構造形成されていない最初の状態でイミド基含有ポリマー材料を有する表面上に親水性領域と疎水性領域とからなる構造を形成する方法に関する。更に本発明は、特にオフセット印刷において版型として使用するための、印刷用表面を有する版型に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

石版印刷は簡単に言えば、いわゆる版面と呼ばれる表面の上の油と水との非混和性を利用することに基づくものであって、親油性(疎水性)の溶液又はインキ又は染料が印刷表面の印刷像形成領域により固着保持され、また水又は親水性溶液が印刷像非形成領域により固着保持される。適当な方法で準備された印刷表面を親水性及び親油性の物質又は溶液、特に水とインキ又は染料で濡らしたときにその印刷像非形成領域は特に親水性の物質又は溶液を引き止め、そして親油性物質を排斥するが、一方、印刷像形成領域は親油性の溶液又はインキ或いは染料を受け入れて親水性物質を排斥する。次いで、その親油性物質は印刷像が固定されるべき物質、例えば紙、材料、ポリマー等の表面に適当な方法で移される。

【0003】

40

既に何年も前からアルミニウムが版型の材料として使われてきた。通常、アルミニウムはまずグリット吹きつけにより、次いで陽極処理により処理される。陽極処理は陽極酸化皮膜を作るために行なわれるが、この皮膜の接着がグリット吹きつけにより改善される。グリット吹きつけにより刷版の地肌の親水性が強化される。陽極処理においては通常、硫酸や磷酸のような強酸を用い、引き続いて次の、例えば熱珪素化法又はいわゆるエレクトロ珪素化のような方法によりその表面を親水性にする。

【0004】

上述した版型を作るための多数の光感受性材料が公知である。これらは、露光して、場合により必要な現像及び定着の後で、印刷に用いることのできる印刷像用領域に利用できるかぎり、石版印刷法での利用に適している。例えば、光重合可能な物質を使用することが

50

できる。

【0005】

上記の構成体に印刷像を露光し、その際位置を選択してエネルギーが供給される。これは、例えば或るマスクを通して紫外線を露光するか、又はレーザー光線を用いて直接書き込むことにより行なわれる。

【0006】

上記の類の石版版型は通常、典型的には種々の有機添加剤を含むアルカリ性すなわち塩基性の水溶液である現像液で処理される。

【0007】

すでに幾年か前から、印刷像の形成に湿式型現像法を用いないで版型を作ることが試みられている。これには、例えば刷版の上の被覆層の形で存在する酸化物セラミックを使用することができる。

10

【0008】

ヨーロッパ特許0 911 154 A1には、版表面用の材料として2酸化チタン(TiO_2)及び2酸化ジルコニウム(ZrO_2)が提案されており、これらはセラミックの形で純粹材料としても、また他の金属添加材との種々の混合割合の混合材としても用いられ得る。これらの表面は励起されていない状態において疎水性であり、紫外線を照射することによって親水性状態に変えることができる。次に印刷像の形成が行なわれ、その際その版の全表面は紫外線で露光され、印刷に際してインキを載せるべき領域は、マスクもしくはフィルムによって覆われる。

20

【0009】

少なくとも2酸化チタン層の基材の場合には、特別な欠点として、この2酸化チタン層が紫外線によって変換することはできるけれども、変換の時間的経過については低い安定性しか示さないことが明らかにされている。その上に、2酸化チタン層の場合には充分な変換又は充分な行程、すなわち親水性から疎水性への充分なフリップが十分な強さでは得られないことが繰り返し示されている。その上に、印刷が行なわれた後にその基材を完全にクリーニングすることは、実際には軽視できない問題である。

【0010】

米国特許4,568,632から、モノマー中のイミド基の少なくとも1個を、それから得られたポリマーの主鎖又は側鎖の中にあるポリマー表面又はポリマーフィルムを構造形成することが公知である。ポリイミドを化学的処理段階によらずエッチング又は剥削する方法が開示されている。このポリイミドは、例えばアルゴン/弗化物エキシマーレーザーからの200nmよりも短い波長を有する紫外線にさらされ、それによってフォト触媒的な分解が起こり、その際種々の揮発性生成物が適当な手段により除去される。この過程を支援するために、特に促進するためにその反応は酸素を含む雰囲気の中で行なわれる。構造形成は、例えば大面積で露光されるマスクを用いることにより、又はその表面を空間的に選択された反応のための露光用光線で走査することによって達成することができる。このような構造形成は、その表面に残留しているポリイミドに本質的な影響を及ぼすことなく達成することができる。従って、その構造形成された表面を石版法又はオフセット法による印刷過程に使用することを可能にする、その表面の疎水性領域及び親水性領域への構造形成は達成することができない。

30

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

このような従来技術水準の背景のもとに、本発明の課題は、種々の印刷方法のための、安定で簡単に変換することのできる表面を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

この課題は本発明に従い、或る表面の上に疎水性領域と親水性領域とからなる構造を形成するための、特許請求の範囲に記載された方法及び版型によって達成される。

【0013】

40

50

本発明によれば、ポリイミドの表面上に、石版印刷法に必要な疎水性領域と親水性領域とが、この表面に場合により化学的な準備 (chemische Initialisierung) の後印刷像を形成、すなわち構造形成を行ない、その際この印刷像形成を電磁波の照射により行ない、そして更にもう一つの化学反応により完結させるようにして形成される。印刷を行なった後に、この像形成された構造の消去は更にもう一つの化学反応によって行なうことができる。

[0 0 1 4]

【発明の実施の態様】

本発明の方法によって、版型を作ることができるが、この版型は通常の湿式オフセット法において印刷に使用することができる。その上に、本発明による版型は、添加剤を含まない、例えば慣用されているイソプロパノールを含まない純水のような湿潤剤を用いる印刷に適している。

[0 0 1 5]

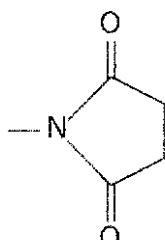
構造形成されたポリイミド表面はもう一つの化学的過程によって構造を消去することができる。言い換えれば、本発明の方法は可逆的に書き込むことができ、そして再び消去することができる表面を提供するものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法と本発明による版型との関連において、ポリイミドとは、ポリマー物質であってその出発モノマーが下記のイミド官能基

【 0 0 1 7 】

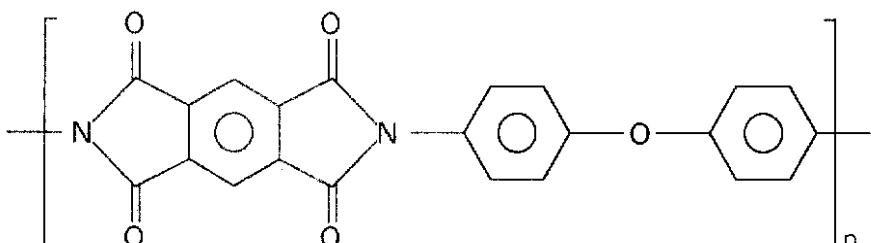
【化 1】



を有するものと解すべきである。この場合に、この基はそのポリイミドの主鎖もしくは側鎖の中にあってもよい。本発明の第1の好ましい実施態様において、ポリイミドとしては、以下にポリベンゾールジイミド(PBDI)と略記する下記構造のもの

【 0 0 1 8 】

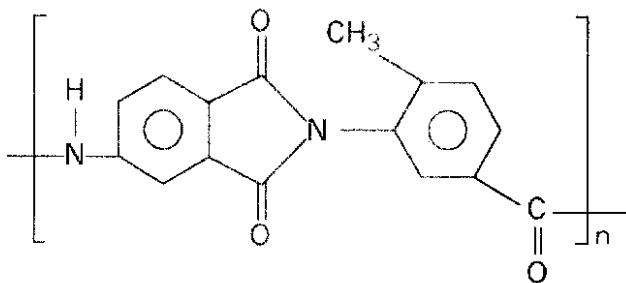
【化 2】



が用いられる。この物質はデュポン社より「カプトン」(Kapton)の商品名で販売されている。第2の実施態様においては、ポリイミドとしては、以下にポリアミドイミド(PAI)と略記する下記構造のもの

〔 0 0 1 9 〕

【化 3】



が用いられる。この発明との関連において、これらのポリイミドの物理的挙動は本質的に同じである。詳細に記述される各実施態様は単なる例示である。本発明の方法は他のイミド基を含む物質とともに使用することもできる。用いられるポリマーは初期状態において強く疎水性であり、従ってインキの載りは良好である。 10

【0020】

本質的に構造形成されていない最初の状態においてイミド基含有ポリマー物質を含む表面の上に疎水性領域と親水性領域とよりなる構造を形成する本発明の方法は、電磁エネルギーの局部的入射による位置選択的な露光について、その表面を酸化剤により化学的に処理することを特徴とするものである。この電磁エネルギーは、好ましくは200nmと440nmとの間、特に220nmと460との間の波長の光を放射する紫外線光源によって作り出される。酸化剤としては好ましくは過酸化水素(H_2O_2)、酸素(O_2)、オゾン(O_3)又は過マンガン酸カリ($KMnO_4$)或いはこれらの酸化剤の組み合わせが用いられる。その後続の化学的処理において、この酸化剤のほかにイオン性界面活性剤を含む溶液をも使用することができる。追加的に、その位置選択的な露光に先立って、その表面に強塩基を用いて大面積の化学的処理を施すことができる。この強塩基としては好ましくは水酸化カリウム(KOH)及び/又は水酸化ナトリウム($NaOH$)の水溶液が用いられる。 20

【0021】

後続の追加的な段階によって、その表面を本質的に構造形成されていない最初の状態に移行させることができ。そのためには、その表面を強酸によって大面積で化学処理することができる。強酸としては、好ましくは硫酸(H_2SO_4)及び/又は塩酸(HCl)及び/又は硝酸(HNO_3)及び/又はこれらと同等のものが用いられる。例えば、この表面の大面積の化学処理は対応する適当な刷版クリーニング剤を用いて行なうことができる。この表面を本質的に構造形成されていない最初の状態に戻すことによって、この方法の各段階を繰り返すことができる。言い換えれば、変化させた形の構造の表面に再び書き込むことができる。 30

【0022】

特にオフセット印刷における版型として使用するのに適している本発明による版型はイミド基含有ポリマー材料、好ましくはPBDI又はPAIを含む種々の印刷用表面を包含する。このような表面の1つは本発明の方法、特に上記の各例示を含む方法により構造形成させることができる。従って、本発明によれば再書き込み可能な版型が提供される。 40

【0023】

本発明による版型は、特別な利点をもってプリント装置や印刷機において使用することができる。そのようなプリント装置の1つは、印刷のために本発明による版型を備えていることにより際立っている。少なくとも1つの給紙装置、プリント装置及び排紙装置を含む印刷機、中でもオフセット印刷機は、印刷のために本発明による版型を備えた少なくとも1つのプリント装置を有している。

【0024】

本発明のその他の種々の利点、本発明の有利な実施形態及び他の実施態様は、添付の図面及び以下にあげる詳細な記述によって明らかとなるであろう。

【0025】

10

20

30

40

50

【実施例】

図1に本発明方法のフローシートを示す。この方法は化学的準備(Initialisierung)段階を含み、そして塩基性物質による処理を包含する。このフローシートは個別の段階及びその順序を説明するものである。本発明方法において用いられるポリマー材料は最初の出発状態において強い疎水性であり、従って同時にインキの載りが良好な物質である。

【0026】

このポリマー材料は塩基処理10によって処理される。このポリマー材料は、例えば分単位の或る時間間にわたって水酸化カリウムや水酸化ナトリウムのような強塩基の水溶液に曝される。この処理によってそのポリマー材料は親水性になる。大面積の塩基処理10によってその表面は大面積的で親水性になる。この状態において本来の構造形成が行なわれる。インキが載る領域とインキが載らない領域、すなわち像部位と非像部位とが決定される。好ましくは紫外線領域の電磁線照射により局部的露光12が行なわれる。次の段階として酸化14が行なわれる。酸化剤、例えば過酸化水素、過マンガン酸カリ等がその電磁線照射に曝された表面の性質を変換、すなわち現像する。言い換えれば、露光12及び後続の酸化14によって親水性の各領域が疎水性となる。随意的に、この酸化過程の後に、その表面を多糖類又は多糖類混合物、好ましくはD-アラビノース及び/又はD-フルクトースにより処理することができる。この追加的な随意的段階は疎水性領域または親水性領域の安定化を改善する。そのようにして構造形成された表面は今や印刷の準備がでできている。印刷16の後に酸処理によってその表面の構造形成は消去することができる。このためにその表面は強酸、例えば硫酸、塩酸、硝酸等の水溶液或いは版クリーニング溶液に曝される。この段階によってその表面は改めて疎水性にされる。各段階の、記載された順序の繰り返し110を行なうことができる。改めて行なわれる局部的露光12に際して、別の、一般に変えられた形状の構造をその表面に作り出すことができる。

【0027】

図2はポリイミドの表面の電磁線照射による直接の構造形成を含む本発明による方法のフローシートである。このフローシートは個々の方法段階及びその順序を説明するものである。本発明方法のこの実施形態において、最初の疎水性状態で存在している、使用したポリマー材料は局部的露光20に曝される。時間的に後続する酸化22によって構造形成が達成される。それら位置的に限定して露光された領域は今や親水性である。そのようにして構造形成された表面は印刷24のために用いることができる。酸処理26によってそれら親水性領域及び疎水性領域の構造を消去することができる。この表面はその酸処理26によって最初の疎水性の状態に移行される。従って再び、本発明に従う方法の繰り返し28を行なうことができる。

図3は、表面にイミド基を有する版型に、化学的準備段階を含む本発明方法によって構造形成を行なう場合を図式的に示す。図3において、版型30の5つの状態が矢印で示した時間的順序で示されている。最初、版型30は、大面積の疎水性領域32である表面を有する。この表面の強塩基を用いる処理の化学的準備段階によってこの表面は大面積で親水性領域34に変換される。選択的露光によって、局部的に限定されて準備状態の第1の性質の領域36が大面積で親水性の面34の上に作り出される。後続する酸化によって、疎水性領域32が親水性領域34の他に生ずる。これによって版型30の表面の構造形成が達成される。この構造は、版型30を大面積で酸処理することにより消去することができる。この段階の後に版型30は再び、大面積で疎水性の領域32を有する状態で存在する。

【0028】

従って、本発明の方法の例示的な実施形態の1つは下記のとおりである：

ポリマー材料、好ましくはPBDI又はPAIを、約25マイクロメートルの更に処理することのできるリボンから数ミリメートルまでの層厚さで、アルミニウム板のような適当な担持材の上に載せる。次に、このポリマー材料の表面を、好ましくは水酸化ナトリウム(NaOH)及び/又は水酸化カリウム(KOH)を用いて塩基処理する。それぞれの濃度については、例えば水酸化ナトリウムの場合は0.5ないし1モル濃度の溶液が用いら

10

20

30

40

50

れる。その際、濃度が高すぎると（約5モル濃度の溶液）そのポリマー材料を分解することがある。最初の状態で本来完全に疎水性であるポリマー材料は数分の範囲、好ましくは約1分間の塩基処理によって本質的に完全に親水性化される。次にその印刷像の形成がマスクを通して、又は印刷表面に局部的に投射される光線による位置選択的な露光によって行なわれる。光源としては好ましくは紫外線レーザーが用いられる。位置選択的な露光は準備反応と見ることができ、これに引き続いてその表面の化学的処理が行なわれる。露光された表面は次に、例えは過酸化水素（ H_2O_2 ）、酸素又はオゾンのような酸化剤に曝される。更に過マンガン酸カリ（ $KMnO_4$ ）も液相中で使用することができる。過酸化水素の好ましい濃度は、水中の過酸化水素の濃度が15%の溶液である。過マンガニ酸カリの場合は好ましくは水中の濃度が0.02モルの溶液が用いられる。この酸化剤による処理によって、前に局部的に露光された領域が疎水性となり、一方、その他の領域は親水性のままに留まる。それら疎水性領域及び親水性領域の安定性を改善するために、表面を追加的に多糖類を用いて処理すること、すなわち、いわゆるガム化させることが好ましい。

【0029】

このようにして得られたポリマー版型は印刷に用いられる。印刷後、この版型は同時に消去及びクリーニングをすることができ、その際全ての公知の機械的クリーニング手段を利用することができる。その表面を強酸、例えは硫酸（ H_2SO_4 ）、塩酸（ HCl ）又は硝酸（ HNO_3 ）に曝す。その際、これらの酸は全て、1モル程度の濃度の溶液として存在しているのが適当である。

【0030】

場合により、その機械的なクリーニング過程を支援するために化学的なクリーニング剤、中でも市販の刷版クリーニング剤を使用することができる。次いで、新しい印刷過程のための印刷像形成の全過程を繰り返すことができる。

【0031】

図4は、表面にポリイミドを有する版型に、塩基性物質での処理による化学的準備段階を採用することなく、本発明方法により構造形成させる場合を図式的に示している。図4はこの版型30の4つの状態を示すが、その時間的な順序は矢印で示してある。最初、版型30は大面積の疎水性の領域32を有して存在している。局部的な露光、中でも紫外線光源を用いる露光により、準備処理された第2の性質の領域38がこの版型30の表面に作り出される。酸化によってこれから親水性領域34が形成される。それによりこの表面は疎水性領域32と親水性領域34とよりなる構造を有し、従ってこれを印刷に用いることができる。この版型30の表面を強酸で大面積で処理することによって、この版型は大面積で再び疎水性にされる。

【0032】

言い換えれば、図1のフローシートに示されているような塩基処理10を行なうことなく、図4により説明した電磁エネルギーの局部的投射による位置選択的な露光の方法は、その版型を時間的に後続して酸化剤により化学的に処理した場合に、親水性化か疎水性化かの逆の結果に導く。

【0033】

更に、本発明による版型を用いてのオフセット印刷には、湿潤剤として石鹼水を特別な利点をもって使用することができる。この水の中の界面活性剤は印刷に際してその印刷像形成された領域の有効性を強める。

【図面の簡単な説明】

【図1】塩基性物質による処理を含む化学的準備段階を有する本発明方法のフローシートである。

【図2】電磁線照射によるポリイミド表面の直接構造形成を含む本発明方法のフローシートである。

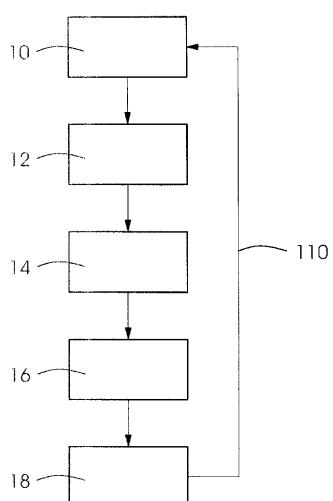
【図3】化学的準備段階を含む本発明方法によって、表面にポリイミドを有する版型に構造形成する場合の図式的な説明図である。

【図4】塩基性物質での処理による化学的準備段階を採用することなく本発明方法によつて、表面にポリイミドを有する版型に構造形成する場合の図式的な説明図である。

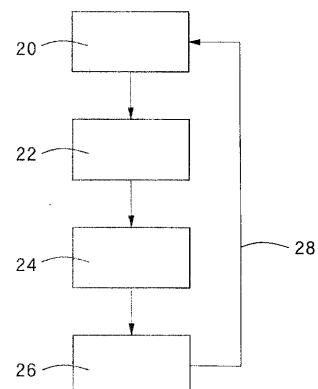
【符号の説明】

- | | | |
|-------|----------|----|
| 1 0 | 塩基処理 | |
| 1 2 | 局部的露光 | |
| 1 4 | 酸化 | |
| 1 6 | 印刷 | |
| 1 8 | 酸処理 | |
| 2 0 | 局部的露光 | 10 |
| 2 2 | 酸化 | |
| 2 4 | 印刷 | |
| 2 6 | 酸処理 | |
| 2 8 | 各段階の繰り返し | |
| 3 0 | 版型 | |
| 3 2 | 疎水性領域 | |
| 3 4 | 親水性領域 | |
| 3 6 | 第1の性質の領域 | |
| 3 8 | 第2の性質の領域 | |
| 1 1 0 | 各段階の繰り返し | |

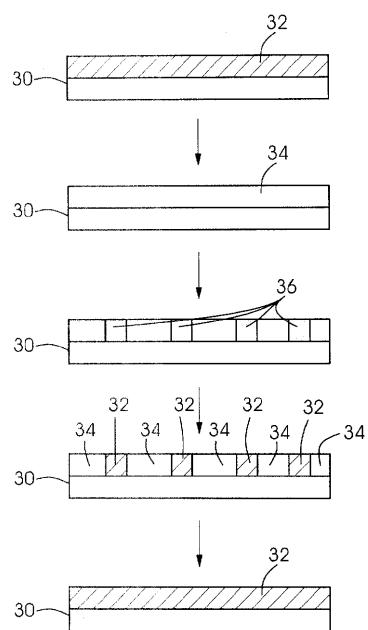
【図1】



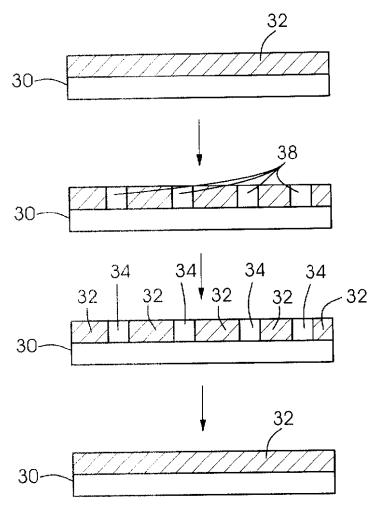
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 03 F 7/037 (2006.01) G 03 F 7/037
G 03 F 7/38 (2006.01) G 03 F 7/38 501

(74)代理人 100106138
弁理士 石橋 政幸

(74)代理人 100127454
弁理士 緒方 雅昭

(72)発明者 ヨアキュイン バレラ カルデロン
ドイツ連邦共和国 6 9 1 2 6 ハイデルベルク ローバッハ シュトラーセ 194

合議体

審判長 長島 和子

審判官 菅野 芳男

審判官 桐畠 幸 廣

(56)参考文献 特開平9-272270 (JP, A)
特開平8-310148 (JP, A)
国際公開第97/28007 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41C1/10