

光重合型フォトポリマーを用いた CTP 材料の開発

Development of photopolymerization-type Computer-to-Plate Material

前橋 達一*
Maehashi, Tatsuichi

川上 壮太*
Kawakami, Sota

阿部 隆夫**
Abe, Takao

This paper describes the development of Computer-to-Plate (CTP) material based on photopolymerization mechanism. Many kinds of photoinitiators and binder polymers have been evaluated in terms of sensitivity to visible laser light. We have tried molecular design from the viewpoint of intermolecular-electron transfer between sensitizing dyes and radical generating compounds, and finally obtained a pyrazolotriazole dye, a new effective sensitizing one. We have observed the decrease in minimum energy of laser exposure required to make images when a polymerizable group has been introduced to the binder polymer. The CTP material developed in the present study has shown good characteristics in the process of actual plate-making and printing.

1 はじめに

近年、印刷業界ではデザインから製版までのプリプレス工程における画像情報のデジタル化が急速に進んできた。一方では印刷の小ロット・多品種化、コストダウンへの対応が強く望まれている業界である。このような環境のなかで、デジタル化された製版データに対応したレーザー光で直接印刷版を露光し、中間フィルムを使用せずに印刷版を作成する CTP (Computer to Plate) システムが注目されている。

現在、テスト段階のものも含めると多くの種類の CTP 材料が市場で使用されている (Fig. 1)。本研究では、市場に既に設置されているアルゴンレーザー (488nm)、又は FD (Frequency Doubled: 第2高調波) -YAG レーザー (532nm) を搭載したプレートセッターに対応可能であり、かつ従来の PS 版と同様の印刷適性が期待できる光重合型フォトポリマー系を選択し検討を行った。

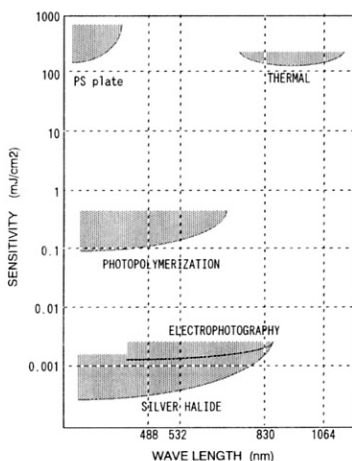


Fig. 1 Spectral Sensitivity of CTP Systems

2 実験

光重合型フォトポリマー系 CTP 材料を実用化するためには、レーザー露光に対応できる感度を付与することが特に重要な課題である。光源である可視光レーザーの出力と刷版に要求される速度を考慮すると、実用的な CTP 材料としては $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以下のレーザー露光で書き込みができることが必要である。

光重合型フォトポリマー系は基本的に (1)多官能アクリレートモノマー、(2)バインダーポリマー、(3)光重合開始剤、(4)その他添加剤、とから構成されている。最終的な CTP 材料としての感光特性、重合後の物性の調整は、これら構成要素全ての最適化が必要であるが、本研究では高感度化の観点から特に光重合開始剤系とバインダーポリマーに着目して検討を行なった。

2.1 材料構成

高感度フォトポリマー型 CTP 材料の構成を Fig. 2 に示す。レーザーの画像露光により感光性層の露光部を重合硬化させた後、現像液で未露光部を除去することで支持体上にポリマー画像を形成するネガ型の感光材料である。

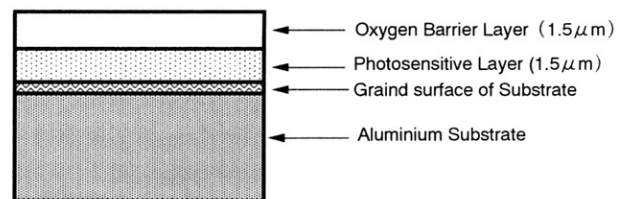


Fig. 2 Construction of Photopolymer CTP Plate

* 感材生産本部 感材開発統括部第一グループ

** 中央研究所

支持体は従来のPS版と同様の、表面を電解研磨により粗面化した後、酸化皮膜を形成したアルミニウム基材を用いた。支持体上に光重合性フォトポリマー層を設け、更にその上に酸素による重合の阻害を抑制するためにポリビニルアルコールを主成分とする酸素遮断層を設けた。

2.2 露光量測定

メタルハライドランプに干渉フィルターを組み合わせ、半値幅が480±10nm、540±10nmの波長の光を取り出し、濃度ウェッジを通して露光することで各々アルゴンレーザー(488nm)、FD-YAGレーザー(532nm)露光を代用した。

露光後の試料はPS版用のコニカ自動現像機(PSZ-910)を用いて現像処理を行なった。現像液はコニカPS版現像液(KD-52)を使用した。現像後の画像濃度を測定し、画像部が100%残存するのに必要な最低露光量を求めた。

2.3 光重合開始剤系の検討

通常のラジカル発生剤は、単独では可視光領域に吸収をもたないため、可視光レーザーで画像露光するためにはレーザーの発振波長域まで分光増感をする必要がある。

本研究では、ラジカル発生剤と分光増感色素の2成分からなる光重合開始剤系について検討した。

ラジカル発生剤としては、Fig. 3に示すような有機過酸化化物である3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)を用いた。

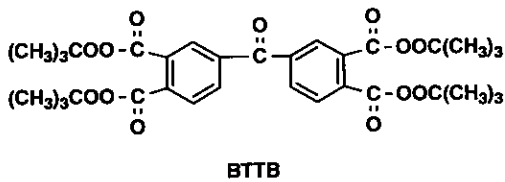


Fig. 3 Structural Formula of Radical Generator

増感色素は450~550nmに吸収を有するピラゾロトリアゾール系色素に着目した。ピラゾロトリアゾール系色素は、写真用カプラー¹⁾、熱転写記録材料用色素²⁾として知られているが光重合開始剤としての応用例は報告されていない。

2.4 バインダーポリマーの検討

バインダーポリマーとしては現像性、印刷適性を考慮してPS版で用いられているアクリル系の多成分共重合体を用いた。バインダーポリマーは現像液膨潤性、印刷インキに対する親和性、基材との接着性、硬化画像の機械強度等を考慮して組成比、分子量を決定した。

画像形成に必要な露光量の低減を図るため、側鎖に重合可能な官能基を導入したバインダーポリマーについて検討した。バインダーポリマー中のカルボキシル基の一部にグリシジルメタアクリレート(GMA)を付加し、

側鎖に重合性基を有するバインダーポリマーを合成(Fig. 4)し評価した。

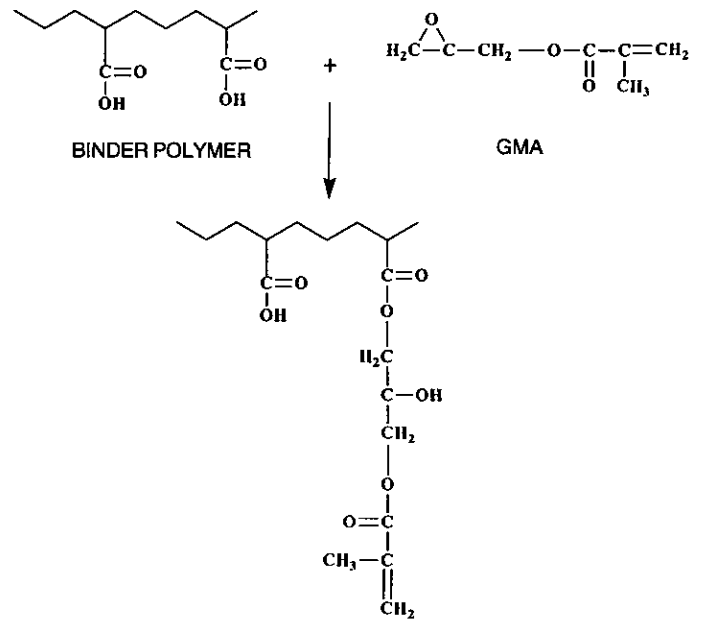


Fig. 4 Addition of GMA to Binder Polymer

3 結果及び考察

3.1 光重合開始剤系

合成した増感色素を用いてCTP材料を作製し、感度評価を行った。光学的な特性を一致させるため、露光波長における材料の反射濃度が0.6になるよう、増感色素量を調整した。

Table 1には代表的な感光性層組成を示す。

Table 1 Typical Formula of Photopolymerization system

COMPONENT	wt%
Binder Polymer	40
Acrylate Monomer	48
Radical Generator	4
Sensitizing Dye	2
Colorant	5
Surfactant, etc.	≤1

今回、合成評価した増感色素の構造を、Fig. 5 に示す。

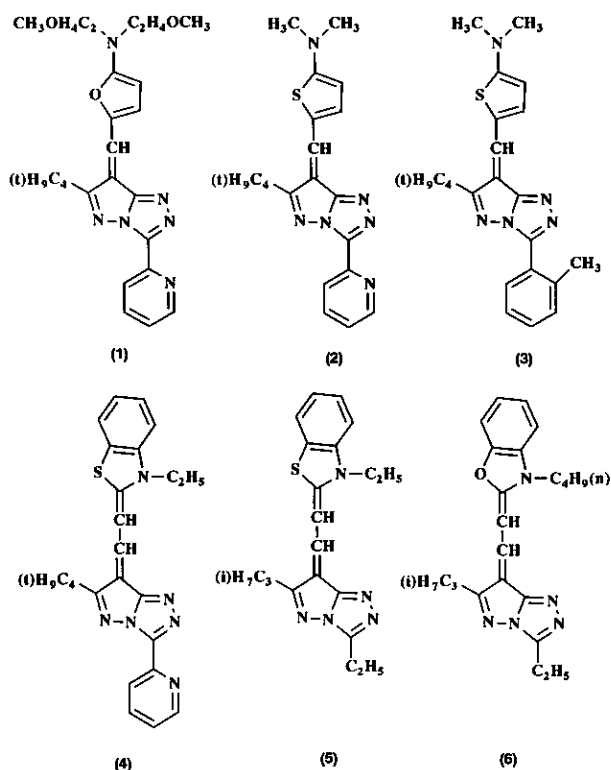


Fig. 5 Structural Formula of Sensitizing Dyes

使用したラジカル発生剤のBTTBは350nm以下に吸収極大を持ち、一般的には紫外線用光重合開始剤として用いられているが、増感剤と組み合わせた場合には電子を受け取りラジカルを発生するエレクトロンアクセプター型のラジカル発生剤として機能することが知られている³⁾。このことから光励起した増感色素からBTTBへの電子移動の容易さが光重合開始剤系のラジカル発生効率を支配し、CTP材料の必要露光量に影響を与えると考えられる。そこで合成した増感色素の電子状態を市販の分子軌道計算ソフト(CAChe:ソニーテクノロジクス社製)を用いて計算した。

488nm、及び540nmにおける画像形成に必要な露光量と分子軌道計算により求めた各増感色素のLUMO準位との関係をFig. 6に示す。図中の番号は、Fig. 5の構造式番号と一致している。LUMO準位が高いものほど、必要露光量の低下が観察された。540nmの波長では(5)の増感色素を、488nmの波長では(6)の増感色素を用いることで、それぞれ $157 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $190 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の露光量で画像形成が可能であった。

本研究の系の場合にはLUMO準位の高い増感色素ほどBTTBへの電子移動の確率が大きくなりラジカルの発生を効率を上げ、低露光量での画像形成ができたものと考えられる。

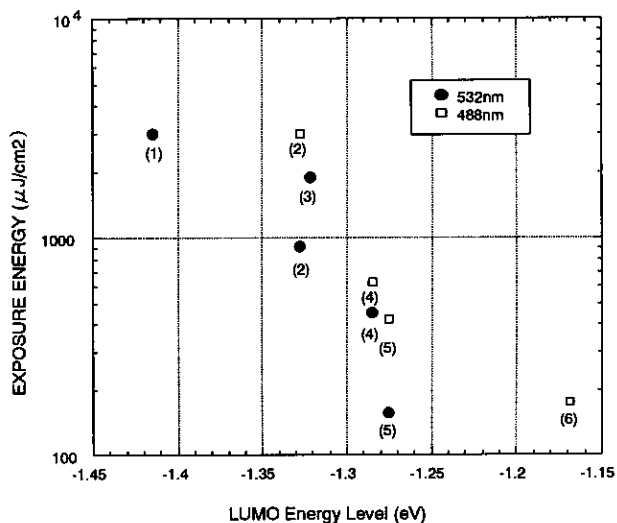


Fig. 6 Relation between LUMO Energy Level of Sensitizing Dye and Exposure Energy

3.2 バインダーポリマー

バインダーポリマー1分子中の平均GMA付加個数と必要露光量との関係をFig. 7に示す。重量平均分子量約3万のバインダーポリマーに対して、平均1.7個の付加で大幅な必要露光量の低下が観察された。これは、モノマーに比較して分子量の大きなバインダーポリマーが重合反応に取り込まれることにより、低露光量でも大きな分子量変化が起こり、露光部と未露光部の現象溶解性差が発現したため考えられる。GMA付加量を高めることで更に露光量の低下は認められるが、バインダーポリマー自身の安定性が低下するため実用的には1~3個の付加が適当であった。

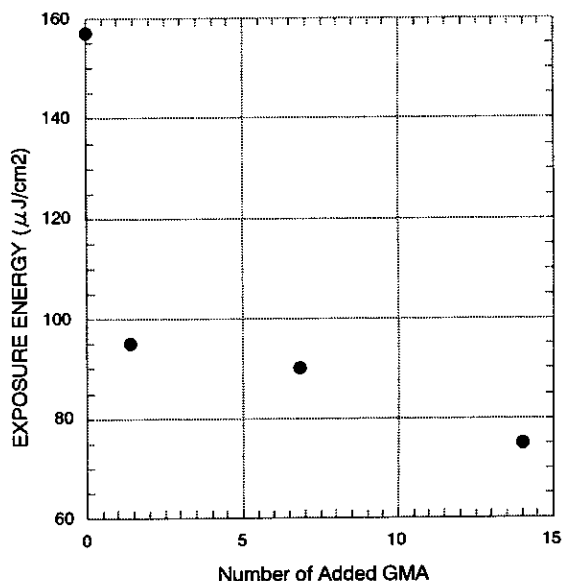


Fig. 7 Relation between Number of Added GMA in Binder Polymer and Exposure Energy

4 CTP 特性評価

前記高感度技術を盛り込んで光重合性組成物の最適化を行い、CTP 材料としての特性評価を行った。

画像露光はアルゴンレーザーを搭載した市販のプレートセッターを使用し、4000dpi で 175lpi 相当の網点画像を出力した。現像処理後、枚葉オフセット印刷機を使用して印刷を行った。

4.1 製版適性

露光量を変化させながら 50% 網点の出力を行い、現像後の版面上で 50% の画像が得られる露光量を CTP 材料の最適露光量と定義した。作製した CTP 材料の最適露光量は、 $122 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。(Fig. 8)

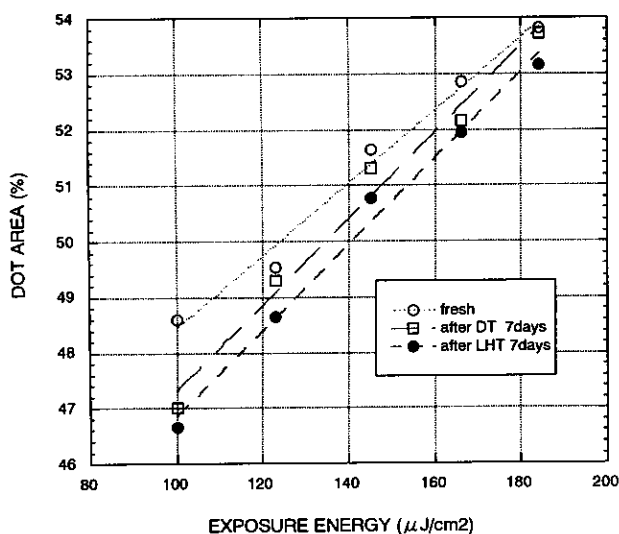


Fig. 8 Dependence of Exposure Energy on Change of Dot Area

材料の経時による画像再現性変動を推定するために、DT (55°C/20%RH)、及び LHT (40°C/80%RH) の恒温恒湿環境下に CTP 材料を保存して加速試験を行った。Fig. 8 に示す通り、7 日保存後の CTP 材料を同一露光量で露光した場合の網点面積変動は 50% 網点部で 1.5% 以下であり、保存性に関しては実用上問題ないと考えられる。

4.2 印刷適性

印刷機上で湿し水量を変化させ、水とインキのバランスを評価した。比較品としては現行の PS 版 (ネガ、ポジ) を用いた。Fig. 9 に示す通り現行 PS 版同等の水幅を有している。実際の印刷でも PS 版と同一の湿し水、及びインキ条件で印刷が可能であった。

耐刷性を推定するため印刷機上で、通常の印刷とプレートクリーナーでの版面拭き取りとを交互に行い 3% 網点部の変化を観察した。CTP 材料は現行のネガ PS 版と同等の強度を有していた。

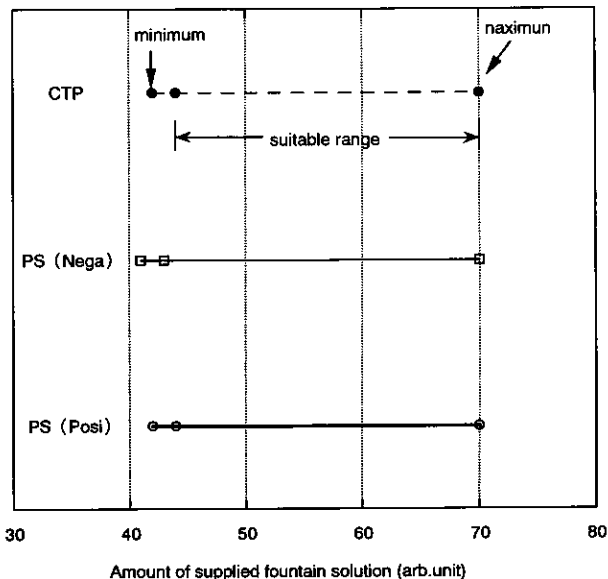


Fig. 9 Tolerance of Amount of Fountain Solution

5 まとめ

光重合型フォトリソグラフィを応用した CTP 材料の開発を行った。新しい開始剤系の開発、及びバインダーポリマーの最適化により、可視光レーザー露光に対応できる CTP 材料を得ることができた。この CTP 材料は、商業印刷用印刷版として実用的な性能を有していることを確認した。

●参考文献

- 1) 金子 豊：日本写真学会誌，55 (3)，199 (1992)
- 2) 特開平 4-164690
- 3) 後藤，山田，中山，徳丸，新井：日本化学会誌，6，1027 (1987)