

重層型サーマルポジCTPプレートの高機能化

河内 幾生*, 中村 一平**

Function Enhancement of Double-coated Positive Thermal CTP Plate

Ikuo KAWAUCHI* and Ippei NAKAMURA**

Abstract

In 2005, we have developed a standard plate “HP-F” and a long run plate “HP-L” adopting (1) heat diffusion reduction technology, (2) side etching suppression technology, (3) Surface oleophilicity enhancing technology, and (4) scratch resistance enhancement technology for double-coated positive thermal CTPs. These technologies are also effective for achieving consistent development performance as well as stable dot reproduction.

1. はじめに

ポジサーマルCTPの画像形成は、ノボラック樹脂に代表される水素結合性ポリマーを加熱して、水素結合力が弱めることで非加熱部分との溶解性の差をつけて、現像によりポジ画像を形成するものである (Fig. 1)。化学結合の変化を伴わないため、溶解性の差をつけることが重要である。多くのサプライヤーは、現像液に添加する界面活性剤により溶解ディスクリミネーションを高める方式 (外型; Fig. 2) を用いた。界面活性剤がノボラック樹脂の表面に溶解と競争的に吸着、非露光部の溶解性を低下させて、溶解ディスクリミネーションを高めている。現像液にアルカリ剤のほかに、界面活性剤を含有し、両者の濃度バランスが崩れると、現像性が変化するため、処理安定性が不十分である。当社は、感光層重層化技術により、溶解ディスクリミネーションを高めた「HP-S」を上市している。

この感材は、処理安定性が高いほか、耐薬品性・刷り易さにも優れ、市場では好評であったが、①近年、浸透しつつあるFMスクリーン・高精細スクリーン適性、②画像部のインキ受容性が不十分であった。また、一部で求められていたロングラン印刷に対応するためには、設計上、③画像部の耐傷性が不十分であった。重層構成を活かしてそれらに対応する高機能化技術を開発し、「HP-S」の後継品種である「HP-F」(Photo 1)、高耐刷版「HP-L」を開発した。本論文では、それらの技術について報告する。

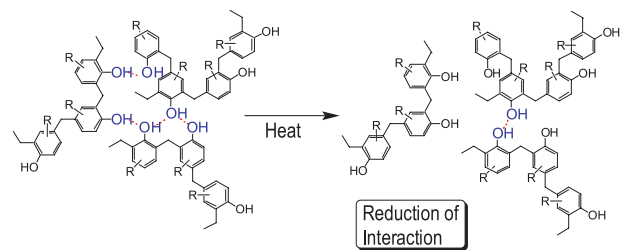


Fig. 1 Image formation mechanism of a typical positive thermal CTP.

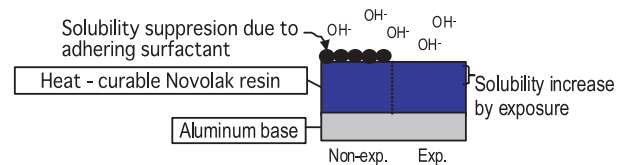


Fig. 2 Discrimination enhancement by surfactant in developer.



Photo 1 Thermal CTP plate “HP-F”.

本誌投稿論文 (受理 2005 年 12 月 16 日)

* 富士写真フイルム (株) R&D 統括本部
材料研究本部印刷材料研究所
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4000

* Printing Materials Research Laboratories
Materials Research Division
Research & Development Management Headquarters
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Kawajiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

** 富士写真フイルム (株) R&D 統括本部
有機合成化学研究所
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4000

** Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
Kawajiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

2. 重層型サーマルCTPプレートの構成と課題

2.1. 重層型サーマルCTPプレートの構成

「HP-S」の構成はFig. 3に示す通り、粗面化支持体上に高密着性現像促進層（L1層）が設けられ、その上にアルカリ水溶液易溶性のアクリル樹脂層（L2層）、さらに画像形成機能を有するノボラック樹脂層（L3層）を有する重層構成である。L2層のアクリル樹脂は、特定の溶剤に可溶であるが汎用溶剤に不溶性であるため、層間混合しない重層構造が形成可能である。また、L2層のアクリル樹脂が汎用溶剤に不溶性であることから、各種印刷周辺薬品に対する耐性が高い。

各層のアルカリ性現像液に対する溶解速度は、L2層が露光部・非露光部ともに100nm/sec.、L3層は非露光部が10 nm/sec.、露光部が60 nm/sec.である。このため、非露光部は難溶性のL3層が溶解抑制し、露光部は熱的作用により相互作用が緩和されたL3層と高速溶解性であるL2層とが速やかに溶解する。感材自体が高い溶解ディスクリ性を有しているため、アルカリ主体の現像液で処理可能である。高濃度の現像補充液を少量加えて、電導度を管理することで一定品質が得られるため、廃液量も少なくなり、処理安定性が高い。

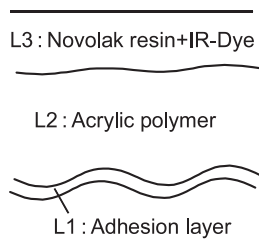


Fig. 3 Structure of HP-S.

2.2. 重層型サーマルCTPプレートの課題

ヒートモードでは、露光により生じた熱が非露光部に拡散するため、画像部の淵は現像液に溶解し易く、その溶解量はアルカリ濃度によって変化してしまう。また、「HP-S」のL2層は高速溶解性であるために、L2層はサイドエッチを生じる（Fig. 4）。コンベンショナルPS版で問題となる、光が支持体で乱反射することによる点細り（ポジの場合）と比較すると、程度は軽く、サーマルCTPは高解像度といわれているが、FMスクリーンや高精細スクリーンにおいては、小さな網点をより正確に再現することが求められた。従って、L3層の熱拡散抑制とL2層のサイドエッチ抑制の技術構築が必要となった。

また、小さな網点を確実に印刷で再現するためには、インキ受容性をより一層高める必要があり、表面の親油性向上が必要であった。

さらに、高耐刷版の設計においては、L2層の溶剤難溶性アクリル樹脂を厚膜化する必要があり、低下してしまう画像部の耐傷性の補填が必要になった。

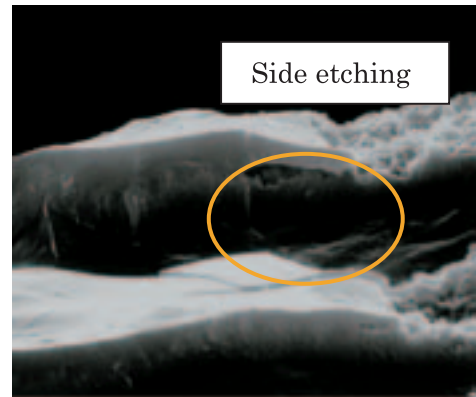


Fig. 4 Side etching in L2 layer.

3. 主要技術

3.1. 熱拡散抑制技術

ヒートモードは、露光部から非露光部へ熱拡散するために、非露光端部に潜像が形成され現像工程で溶解する。しかも、現像液のアルカリ濃度によりその程度が変化しながら溶解してしまう。そこで、フォトンモードを併用することで、画像形成に対するヒートモードの寄与を低減し、露光に忠実な画像再現を実現できると考えた。各種オニウム化合物の光分解を検討した結果、特定のスルホニウム塩が効率良く分解し、発生した酸による溶解促進効果も高められることを見出した。スルホニウム塩の分解機構は、IR染料を用いないとスルホニウム塩は分解しないこと、スルホニウム塩とIR色素を異なる層に添加してもスルホニウム塩は分解しないことから、IR染料からの電子移動によるものと推定している。

本技術による効果をFig. 5に示す。FMスクリーンでのアルカリ濃度による画像再現の変動が従来と比べて半減し、従来のAMスクリーンの変動とほぼ同レベルになった。すなわち、従来のAMスクリーン並みの刷版工程の管理でFMスクリーンを扱えることになる。

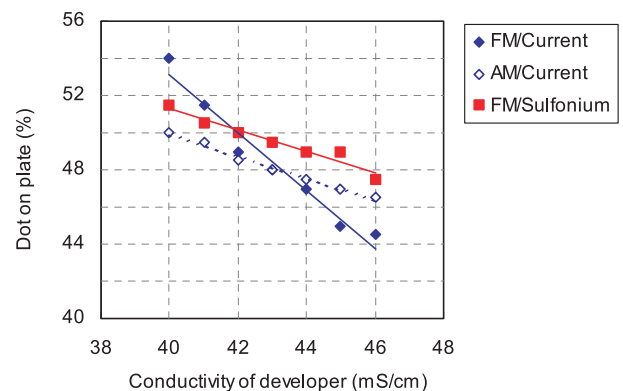


Fig. 5 Effect of developer concentration on dot reproduction.

L3層に添加したスルホニウム塩の分解率は約10%であるが、単層モデル感材における分解率は2%程度に過ぎず、溶解ディスクリの向上には寄与しない。従って、スルホニウム塩によるフォトンモード分解は、重層技術との組み合わせで有効になったものといえる。

3.2. サイドエッチ抑制技術

「HP-S」のL2層は、露光部と非露光部の溶解速度にほとんど差がない。露光時の到達温度シミュレーション (Fig. 6) に示す通り、アルミ基板近くは温度が上がりにくいことから、L2層の中で、化学的な変化を生じさせることは困難であると考えた。

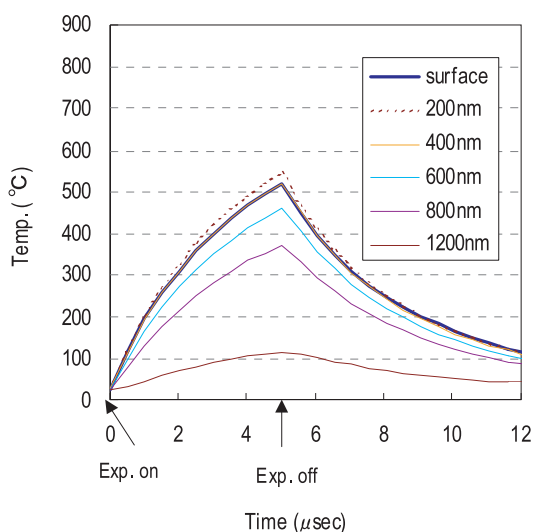


Fig. 6 Simulation of temperature elevation during exposure.

そこで、拡散性に着目して検討する中で、ノボラック樹脂のようにL2層の主バインダーであるアクリル系樹脂よりも溶解速度が遅く、アクリル系樹脂と相分離する樹脂をブレンドすることにより、横方向の溶解性を抑制できることを見出した (Fig. 7)。現像時に分散相となるノボラック樹脂の溶解が律速になるが、分散相が扁平状であるため、深さ方向の溶解時は速やかに拡散し、横方向の溶解時には溶解抵抗になるものと推定している。

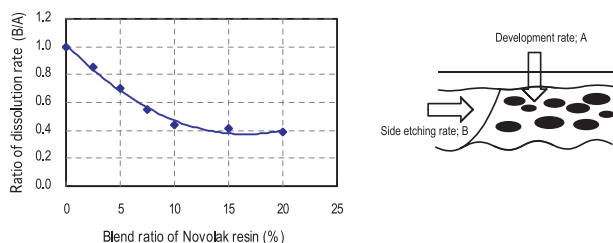


Fig. 7 Anisotropic dissolution.

Fig. 8には網点形状を示す。ノボラック非ブレンド系は、サイドエッチにより歪んだ形状であるが、ブレンド系はほぼ正確に再現しているといえる。

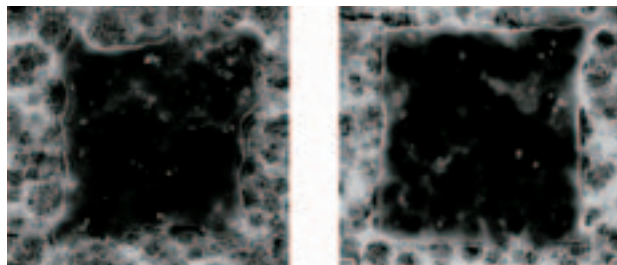


Fig. 8 Dot shape ; HP-S (Left), Novolak blend in L2 (Right).

3.3. 表面親油性向上技術

表面親油性の向上は、表面配向性基と親油性基を有するポリマーを基本骨格とし、より親油性の素材をより効率良く表面に偏在化させることが鍵と考えた。Fig. 9に示す通り、フルオロアルキル基が最も低表面張力であり、表面配向性基として選択した。一方、親油性基としては、側鎖に脂肪族基を含有するモノマーを検討し、トリシクロ環が特異的に高親油性となることがわかった (Table 1)。直鎖アルキル基と比較して親油性が高い理由は、分子体積が小さいため効率的に表面に配向しているためと考えられる。

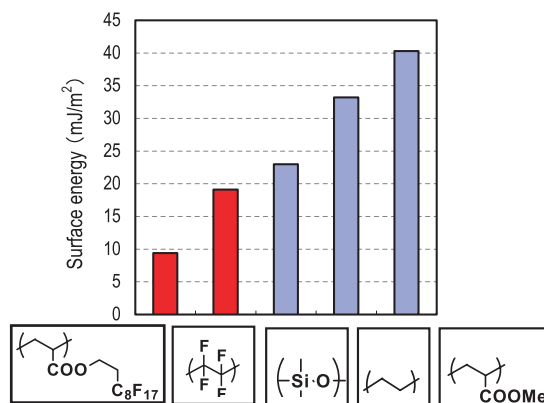


Fig. 9 Surface energy vs. monomer structure.

Table 1 Contact Angle vs. Monomer Structure.

Monomer Structure	Contact angle (°)	Molecular volume of side chain (Å ³)
	87.6	—
	85.4	—
	87.2	—
	84.6	—
	86.3	213.4
	94.6	158.9
—	82.5	—

また、アルカリ性現像液溶解性を付与するため、酸基含有モノマーを共重合させたが、疎水的な構造に覆われたカルボキシ基を側鎖に有するモノマーを採用することで、親油性を低下させることなく、現像液溶解性を確保することができた。シクロヘキシル基が表面偏在化し、カルボン酸の露出を抑えているものと考えている (Fig. 10)。さらに、重合反応を均一化すべく滴下重合法を採用し、アルカリ性現像液溶解性を確保し、高親油性なポリマーの表面偏在化技術を確立した。「HP-S」では、種々の過酷印刷条件でインキ受容不良が見られていたが、この親油性ポリマーを表面に配向させることで、それらの条件におけるインキ受容性を大幅に向上させた。

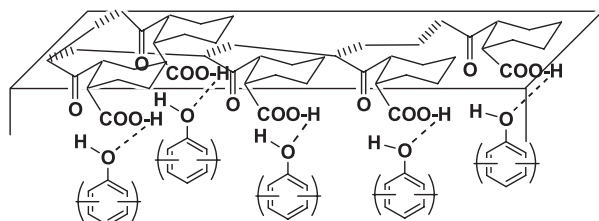


Fig. 10 Assumed structure of surface containing hindered carboxylic acid.

3.4. 耐傷性向上技術

感材表面には、現像前の取扱いにおいて各種部材との接触時に傷付きにくいことも要求される。感材と部材の接触によって画像部に傷が生じると、現像時に溶解抑制が不十分となり、アルカリ水溶液溶解性の高いL2層が溶解してしまう。高耐刷版である「HP-L」はL2層の膜厚を上げたため、L3層表面が平滑化し、部材との接触機会が増えるため、表面に凹凸を設けて傷の抑制を図った。

0.2g/m²ときわめて薄いL3層中に相分離構造による表面凹凸を形成させることで、耐傷性の向上を達成した。L3層の主バインダーであるノボラック樹脂と相溶性の低い長鎖アルキル基を側鎖に有するポリマー (Fig. 11) の共重合比、分子量を制御してブレンドすることで、相分離構造を形成した (Fig. 12)。

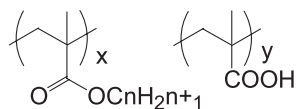
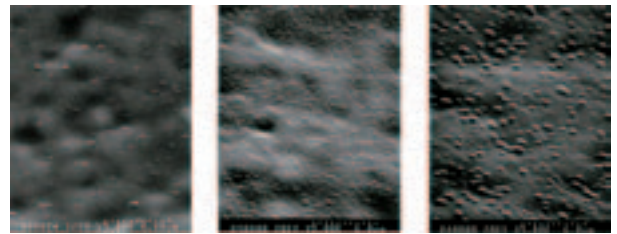


Fig. 11 Copolymer poorly compatible with Novolac resin.



(a) (b) (c)

Fig. 12 Surface structures obtained by polymer blend ;(a):Novolac resin alone, (b):x/y=27/73,10 % blend, (c):x/y=57/43,10% blend.

4. まとめ

これらの技術を基に開発した標準版「HP-F」、および高耐刷版「HP-L」は、性能面で従来の「HP-S」から大幅に飛躍したものとなり、刷版の安定性と高品質な印刷物が得られることで好評を得ている。