

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6313851号  
(P6313851)

(45) 発行日 平成30年4月18日 (2018. 4. 18)

(24) 登録日 平成30年3月30日 (2018. 3. 30)

(51) Int. Cl. F I  
**B 4 1 N 3/00 (2006. 01)** B 4 1 N 3/00  
**B 4 1 N 1/14 (2006. 01)** B 4 1 N 1/14

請求項の数 10 (全 36 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-518526 (P2016-518526)                  (86) (22) 出願日 平成26年6月16日 (2014. 6. 16)                  (65) 公表番号 特表2016-523739 (P2016-523739A)                  (43) 公表日 平成28年8月12日 (2016. 8. 12)                  (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/062540                  (87) 国際公開番号 W02014/202519                  (87) 国際公開日 平成26年12月24日 (2014. 12. 24)                  審査請求日 平成27年12月11日 (2015. 12. 11)                  (31) 優先権主張番号 13172426. 2                  (32) 優先日 平成25年6月18日 (2013. 6. 18)                  (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 507253473                  アグファ・ナムローゼ・フェンノートシ                  ャップ                  AGFA NV                  ベルギー・2640モルトセル・セプテス                  トラート27</p> <p>(74) 代理人 110000741                  特許業務法人小田島特許事務所</p> <p>(72) 発明者 ランジェ, シュテファン                  ベルギー・ビー-2640モルトセル・セ                  プテストラート27・アイビーデパートメ                  ント3622・アグファ・グラフィクス・                  ナムローゼ・フェンノートシヤツプ内</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン化されたバック層を有する平版印刷版前駆体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 前面及び裏面を有する支持体をウェブとして準備し、そして  
 - 支持体の前面上に画像記録層をコーティングし、そして  
 - あらかじめ規定される画像に従って不連続バック層を得るために、インキジェット印刷、バルブジェット印刷及びエアロゾル噴射の群から選ばれる付着法を用いて、支持体の裏面上に液を付着させる

段階を含んでなる平版印刷版前駆体の製造方法であって；

そしてあらかじめ規定される画像が、ウェブの切断スキームから与えられるあらかじめ規定される端を含み、そしてバック層が、あらかじめ規定される端の1cm以内の部分においてウェブ内の隣接する部分中より低い平均重量を有する、

上記方法。

【請求項 2】

液が硬化可能な液であり、付着工程の後に該液が少なくとも部分的に硬化される、請求項1に従う方法。

【請求項 3】

適用された液が紫外光又は電子ビーム線により少なくとも部分的に硬化される、請求項2に従う方法。

【請求項 4】

硬化可能な液が、ポリアルキレンワックスを含んでなり紫外光により硬化可能である相変

化液である、請求項 2 に従う方法。

【請求項 5】

不連続層が複数の点、線及びノ又は空隙から成る、請求項 1 に従う平版印刷版前駆体の製造方法。

【請求項 6】

硬化可能な液の滴を付着させて、支持体の裏面上の同じ位置に該滴を少なくとも部分的に硬化させる段階が、少なくとも 1 回繰り返される、請求項 2 に従う方法。

【請求項 7】

グラビア印刷法、ニップコーティング、メータードローラーコーティング、浸漬コーティング又はスロットコーティングの群から選択されるコーティングにより、不連続層と支持体の裏面の間に 1 つもしくはそれより多い連続層が適用される、請求項 1 に従う方法。

10

【請求項 8】

バック層が、あらかじめ規定される端の 1 cm 以内の部分において、ウェブ内の隣接する部分中より低い平均表面被覆率を有する、請求項 1 に従う方法。

【請求項 9】

あらかじめ規定される端の 1 cm 以内の部分においてウェブがスライスされ且つ切断される、請求項 1 または 8 に従う方法。

【請求項 10】

- 平版印刷版前駆体を印刷版前駆体シートにスライスし且つ切断し、そして  
- 印刷版前駆体シートを積み重ね、そして  
- 印刷版前駆体シートの積み重ねを再 - 切断する

20

段階をさらに含んでなる、請求項 1 に従う方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

技術的分野

本発明は、平版印刷版前駆体に関する。

【背景技術】

【0002】

背景の技術

30

平版印刷は、典型的には回転印刷機のシリンダー上に取り付けられる印刷版のようないわゆる印刷マスターの使用を含む。マスターはその表面上に平版印刷画像を保持し、該画像にインキを適用し、次いでインキをマスターから典型的には紙である受容材料上に転移させることによりプリントが得られる。通常の平版印刷において、インキならびに水性湿し液 ( fountain solution ) ( 湿し水 ( dampening liquid ) ) と呼ばれる) が、親油性 ( 又は疎水性、すなわちインキ - 受容性、水 - 忌避性 ) 領域ならびに親水性 ( 又は疎油性、すなわち水 - 受容性、インキ - 忌避性 ) 領域から成る平版印刷画像に供給される。いわゆるドライオグラフィー印刷においては、平版印刷画像はインキ - 受容性領域及びインキ - 非接着性 ( ink - adhesive ) ( インキ - 忌避性 ) 領域から成り、ドライオグラフィー印刷の間、インキのみがマスターに供給される。

40

【0003】

平版印刷マスターは一般に、平版印刷支持体上の放射線感受性層の画像 - 通りの露出及び処理によるか、あるいは平版印刷支持体上へのインキの画像 - 通りの噴射により得られる。画像形成及び処理は、いわゆる平版印刷版前駆体を印刷版又はマスターにする。典型的にはレーザーのようなデジタル変調された ( digitally modulated ) 露出装置による放射線感受性コーティングの熱又は光への画像 - 通りの露出は、( 物理 - ) 化学的プロセス、例えばアブレーション、重合、ポリマーの架橋又は熱可塑性ポリマーテックスの粒子凝結による不溶化、分子間相互作用の破壊又は現像障壁層 ( development barrier layer ) の透過性の向上による可溶化を開始させ

50

る。いくつかの版前駆体は露出の直後に平版印刷画像を生ずることができるが、最も一般的な平版印刷版前駆体は、露出がコーティングの露出領域と非-露出領域の間で現像液中における溶解度又は溶解速度における差を生むので、湿式処理を必要とする。ポジティブ作用性平版印刷版前駆体では、コーティングの露出領域は現像液中で溶解するが、非-露出領域は現像液に耐性のままである。ネガティブ作用性平版印刷版前駆体では、コーティングの非-露出領域は現像液中で溶解するが、露出領域は現像液に耐性のままである。ほとんどの平版印刷版前駆体は親水性支持体上に疎水性コーティングを含有し、現像液に耐性のままである領域は版のインキ-受容性印刷領域を区画するが、非-印刷領域において現像液中におけるコーティングの溶解により親水性支持体が現れる。平版印刷支持体上における画像-通りのインキの噴射による平版印刷マスターの作製は、コーティングを現像液中で溶解するべき湿式処理を必要としない。画像記録層として働くインキ受容層は、陽極酸化アルミニウム平版印刷支持体の表面であることができ、それは場合により陽極酸化-後処理されているか、あるいは親水性層がコーティングされていることができる。噴射されるインキは印刷機上におけるインキ-受容性を有し、印刷領域を現す。

#### 【0004】

典型的な工業的版製造方法においては、平版印刷コーティングが支持体上に適用され、支持体はウェブとしてコーティングヘッドに与えられる。コーティング及び乾燥の後、ウェブをスライスし(sliced)(ウェブ方向における切断)、(ウェブを横切って)切断し、個々の印刷版前駆体を生ずる。次いで版を積み重ね、包装し、輸送する。典型的には、スライシング(slicing)及び切断は上方へのささくれ(burr)を生じ、すなわち図1に示される通り、版の端において支持体が画像記録層の方向に突き出ている。図1において、画像記録層を平版印刷版前駆体の断面の上部における細い線(thin line)により示す。輸送の間に、積み重ね中における版のわずかな移動の故に、多くの場合にささくれは版の両側の表面上にスクラッチを作る。版を長期間積み重ねておくことにより引き起こされる別の問題はくつつき(blocking)、すなわち隣接する版の粘着(sticking)である。版を積み重ねから移動する時もスクラッチ又は擦り傷(scuffs)が起こり得、ささくれにより、又は粘着している版の分離により生ずる。版の前面における画像記録層中のスクラッチは、多くの場合に画像領域中に可視の欠陥を生ずる。

#### 【0005】

積み重ねられた版の粘着を軽減するためならびに輸送及び/又は版移動の間のスクラッチを避けるために、版の製造者は通常積み重ねられる版の間の合紙(interleaf)として紙のシートを挿入してきた。しかしながら不運なことに、これらの合紙シートの使用に関連する多くの欠点がある。特に、デジタル版露出系(通常プレートセッターと呼ばれる)に自動版-供給装置が備えられ、結局合紙シートの存在が重大な複雑化を生ずることが次第に増えた。そのような装置は版を機械的に積み重ねから移動し、それを露出装置上に装填するように設計されるが、合紙シートを機械的に移動するために追加の機械が必要である。さらに、これらの合紙シートは、それらの廃棄のためを含む(incl. for their disposal)追加のコストを意味する。従って、平版印刷版前駆体の積み重ねにおいて合紙シートを除去する要求が増している。

#### 【0006】

特許文献1に記載されている印刷版前駆体は、合紙シートを使用せずに製造されるようになってきている。光重合可能な材料から形成されるUV-硬化した層がアルミニウム支持体の裏面上に位置する。特許文献2において、赤外線感受性平版印刷版前駆体は支持体の一面上に画像記録層を含み、他の面上に0.2もしくはそれより低いVickers硬度を有するバックコート層(back coat layer)を含む。特許文献3は、支持体の一面上に顔料添加された感光性層ならびに他の面上に45 かもしくはそれより高いガラス転移温度を有する有機高分子材料を含んでなる層を含む印刷版前駆体を記載している。

#### 【0007】

合紙シートを使用せずに積み重ねることができる平版印刷版前駆体は、特許文献4にも記載されている。それはアルミニウムから作られる支持体、支持体の裏面上の20より低いガラス転移温度を有する有機高分子材料の0.01~8.0μmの厚さを有する層ならびに支持体の前面上の感光性層を含む。粒子から成る不連続艶消層を感光性層の上に与える。艶消剤の機能は、版の間に空気を含むことを許すことにより、積み重ねられる版の粘着を軽減することである。しかしながら、艶消剤は典型的に高い硬度の無機顔料粒子であるので、艶消層は積み重ねられた版が相対的に動くとき画像記録層を容易に損傷する。さらに、艶消層、特に低いガラス転移温度を有する粒子状材料を含んでなるものは、積み重ね中の上になる版の裏に粘着する傾向がある。艶消剤と画像記録層の間の相互作用の他に、顔料添加されたバックコーティングの形成において追加の技術的な問題が起こる。欠点の1つは、固体成分が非常に迅速に沈降することであり、均一なバック層(back layer)をコーティングできるために、追加の手段が必要であることを意味する。

10

## 【0008】

特許文献5は、分散液をコーティングするか又は粉末を噴霧することによって得られる不連続層を含んでなる不活性コーティングが支持体の裏面にコーティングされている平版印刷版前駆体を開示している。特許文献6において、本質的に少なくとも45のガラス転移温度を有し且つ5~800sの平滑性(smoothness)を有する有機高分子材料から成る顔料非含有連続層を裏面に有する、オフセット印刷版の製造のための前駆体材料が開示されている。同じ文書において、噴霧を介するバックコートが適用が開示されている。噴霧法の欠点は低収率であり、それは噴霧されるコーティング溶液の最高で50%が環境中に洗われてしまい得るからである。さらに、製造装置を汚染する高い危険がある。

20

## 【0009】

特許文献7において、電気伝導性連続バックコーティングを有する、オフセット印刷版の製造のための前駆体材料が開示されている。UV硬化性有機ポリマーを含んでなるホット-メルトインキを、彫刻ロールによるグラビア印刷法を用いてバック層にコーティングする。バック層の表面は平滑であるか又は構造化されている(structured)。

## 【0010】

特許文献8は、感光性であるオフセット版のバックコーティングの形成方法を記載している。バックコーティングは画像通りの露出に供されない。発明は、有意な切断ささくれ(cutting burr)及びナイフへの損傷なく印刷版前駆体の積み重ねを切断することを可能にする。

30

## 【0011】

さらに、特許文献9中に開示されている通り、ささくれは前駆体ウェブの切断の間に版前駆体の放射線感受性層の表面側に形成される。製造プロセス中のこのささくれを軽減するか又は予防するために、支持体部品の端部分の角をやすり又はナイフでトリミングするようないくつかの試みが成された。しかしながら、トリミングするために印刷版前駆体を1つずつ取り出さねばならない。従ってこの方法は工業的製造における使用に不適切である。

## 【0012】

40

印刷版前駆体製造方法において、多くの場合、印刷版前駆体を積み重ねた後にそれらを再-切断しなければならない。版の積み重ねの再-切断は、通常、版寸法の小寸法適合(small size adaptations)を用いて(典型的には5mmかもしくはそれより小さい)行われるか、あるいは版を例えば8-upサイズ(8-up size)から典型的な4-upサイズに再-定寸しなければならない。

## 【0013】

合紙の使用を避けるためのバックコーティングの使用を開示している先行技術文書のいずれも、版の積み重ねにおいて、製造ライン上での版のスライシング及び切断により生ずる上方へのささくれ(すなわち版の画像記録面に向かって突き出るささくれ)が、輸送又は長期間の保存の間に隣接する版の裏面上のコーティングと相互作用するという問題に関

50

する解決策を与えない。版の画像記録面から切断を行ってさえ、上方へのささくれは起こる。版の積み重ねにおいて、ささくれは隣接する版のバックコーティング中に固定されて版の間の粘着性を増大させ得、それは多くの場合にプレートセッターの自動プレートローダー (plate loader) における版の分離の問題に導く。

【0014】

さらに、先行技術文書のいずれも、合紙なしの版の積み重ねを再 - 切断しなければならない時、再 - 切断の間の高圧により作られるささくれと隣接する版のバックコーティングの間の非常に強い接触が、版の端における互いへの粘着を生ずる問題に関する解決策を与えない。従って、版の積み重ねの再 - 切断後に平版印刷版前駆体の粘着を避けるための解決策を与え、且つさらに合紙シートを必要とせず機械的損傷に対する画像記録層の十分な保護を与えるのが非常に望ましい。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】日本特許公開第02/040657号明細書

【特許文献2】欧州特許公開第1834802号明細書

【特許文献3】ドイツ特許公開第19908529号明細書

【特許文献4】欧州特許公開第528395号明細書

【特許文献5】欧州特許公開第1019254号明細書

【特許文献6】欧州特許公開第1217447号明細書

20

【特許文献7】欧州特許公開第1239328号明細書

【特許文献8】欧州特許公開第1156370号明細書

【特許文献9】日本特許公開第62-19315号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

発明の概略

従って本発明の目的は、合紙を必要とせず平版印刷版前駆体の積み重ね及び再切断を可能にし且つ隣接する版が互いに粘着する傾向がある危険を軽減する解決策を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0017】

目的は、請求項1において定義される平版印刷版前駆体の製造方法により達成された。版の全面積に及んで広がるバックコーティングを用いる先行技術と比較して、本発明に従って製造される隣接する印刷版前駆体の粘着は、スクラッチ形成に対する画像記録層の保護を損なうことなく有意に軽減される。本発明に従って得られるバック層中にささくれが固定される危険も、版の端におけるバック層のより低い重量及び/又は表面被覆率により有意に軽減される。本発明の他の特徴、要素、段階、特性及び利点は、以下の本発明の好ましい態様の詳細な記述からもっと明らかになるであろう。従属請求項において本発明の特定の態様も定義する。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

図面の簡単な記述

【図1】図1は、支持体の前面から突き出る、切断により形成されるささくれを示す平版印刷版前駆体の端の断面図である。

【図2】図2は、規則的なパターンに従う点として分布する、平版印刷版前駆体の不連続バック層の好ましい態様である。

【図3】図3は、点として無作為に分布する、平版印刷版前駆体の不連続バック層の好ましい態様である。

【発明を実施するための形態】

50

## 【0019】

## 態様の記述

本発明に従う平版印刷版前駆体の製造方法は3つの必須の段階：(a)支持体をウェブとして準備し、支持体の前面上に画像記録層をコーティングし、そして支持体の裏面上にバック層を付着させることを含む。

## 【0020】

## バック層

## バック層の形成方法

本発明に従うバック層の形成方法は、あらかじめ規定される(p r e d e f i n e d)画像に従ってバック層を付着させることができる付着法により、支持体の裏面上に液を付着させることを含む。続いて相変化、硬化及び/又は乾燥により液を固化させることができる(固化の機構にかかわらず、すべての該液を下記で「硬化可能な液」と言う)。工業的な版製造方法において、画像記録層及びバック層は典型的に(いずれかの順序で)支持体としてのウェブ上に適用され、続いて乾燥され、硬化させられる。

10

## 【0021】

好ましい態様において、硬化可能な液は不連続パターン化層として、例えば明確な点及び/又は線として、あるいはバック層中に空隙を残すことにより(空隙は材料を含有しないか又は周りの領域より少ない材料を含有する領域と理解されるべきである)適用される。結局、不連続層は好ましくは平均表面被覆率により特性化される。表面被覆率は、バック層により覆われた表面積のパーセンテージとして理解されるべきである。好ましくは、バック層の表面被覆率は50%かそれより小さい値を有する。より好ましくは、点の表面被覆率は、10%かそれより小さく、最も好ましくは1%~5%である。点の間の平均距離は、好ましくは0.5~10.0mm、より好ましくは1.0~5.0mm、最も好ましくは1.0~2.0mmである。バック層の表面被覆率は、ウェブ上で一定であることができるか、あるいは局部的に異なる値を有することができる。従って画像記録層のスクラッチ形成に対する保護を損なうことなくバック層の乾燥コーティング重量を最小に減じ、生産速度を向上させるか又は生産のコストを減じること本発明の目的である。

20

## 【0022】

不連続バック層の点、線及び/又は空隙を、点の幾何学的且つ固定された間隔に基づいて、振幅変調ハーフトンスクリーンに匹敵する規則的なパターンに従って配置することができる。これらの点、線及び/又は空隙の間隔及び点寸法は、必要なバック層の平均表面被覆率に依存して様々であることができる(例えば10~200マイクロメートルの直径を有する点もしくは空隙又はそのような幅を有する線)。点の分布の好ましい態様を図2に示し、それは印刷版前駆体の4つの端1及び点の規則的なパターン2から成るバック層を示している。好ましくは、規則的なパターンにおける点としてのバック層の表面被覆率は、50%かもしくはそれより小さい値を有する。より好ましくは、点の表面被覆率は、10%かそれより小さく、最も好ましくは1%~5%である。点の間の平均距離は、好ましくは0.5~10.0mm、より好ましくは1.0~5.0mm、最も好ましくは1.0~2.0mmである。点の規則的なパターンを2つの垂直軸(perpendicular axes)により特性化することができ、ここで少なくとも1つの軸は点の間の最小間隔と一致する方向における直線を用いて点を結ぶことにより形成される。

30

40

## 【0023】

パターンの線又は規則的なパターンの点は1つもしくはそれより多くのあらかじめ規定される端と合致しないのが好ましい。事実これは、点又は線が端に存在するので、切断から生ずるささくれがバックコーティング中に固定される危険を増す。パターンの線が版の端と合致するのを避けるために、線がウェブの移動方向に関して0°より大きく且つ45°に等しいかそれより小さい角を示すようなやり方で線を付着させることができる。規則的なパターンの点が版の端と合致するのを避けるために、配置方向(orientation)がウェブの移動方向と最も近いパターンの軸が、ウェブの移動方向に関して0°より大きく且つ45°に等しいかそれより小さい角を示すようなやり方で点を付着させる

50

ことができる。好ましくは、角 は  $15^\circ$  の値を有する。

【0024】

別の態様において、不変の (fixed) 寸法の点を用いて (例えば約 25 マイクロメートルの直径) 確率的スクリーニング又は振動数 - 変調スクリーニングに従って点を配置することができる。点の分布密度は、必要なバック層の平均表面被覆率に依存して様々であることができる。点の分布の好ましい態様を図 3 に示し、それは印刷版前駆体の端 1 及び無作為に配置されるバック層の点パターン 2 を示す。

【0025】

本発明の方法において、上記のような付着したバック層のパターンをあらかじめ規定される画像により得る。あらかじめ規定される画像は点、空隙及び/又は線の配置、間隔及び寸法を含有する。あらかじめ規定される画像は、好ましくは二値画像 (binary image)、すなわち画素から成る画像である。二値画像を適したいずれかの手段により得ることができ、例えばベクターファイルフォーマット (vector file formats) を含む画像ファイルフォーマットからそれを回復する (recover) ことができる。

【0026】

本発明の好ましい態様において、あらかじめ規定される画像は切断スキーム (cutting scheme) も含有することができる。切断スキームは、スライシング及び切断の後に得られるべき個々の印刷版前駆体シートの端、いわゆるあらかじめ規定される端を規定するスキームである。スキームは典型的に必要な印刷版前駆体シートの寸法、ウェブ中における位置及び製造バッチからの必要な印刷版の数に基づく。切断スキームに基づき、バック層がバック層全体の平均重量及び/又は表面被覆率、すなわち切断後の版シートの全表面に及ぶバック層の平均重量より低い版シートの端における平均重量及び/又は表面被覆率を有するようなやり方で、バック層の付着を行うことができる。さらに特定の、本発明の方法に従い、あらかじめ規定される端から 1 cm 以内の部分 (sections) (下記で「端部分」とも呼ばれる) 中のバック層の平均重量及び/又は表面被覆率がウェブ中の近隣におけるより低くなるようなやり方で、製造におけるバック層の付着を行うことができる。バック層の重量は、固体層の、すなわち適用される液の乾燥及び硬化の後の乾燥重量として理解されるべきである。

【0027】

本発明の 1 つの態様において、下記に記載する付着法を用いて硬化可能な液を適用し、それによりあらかじめ規定される端の近くでより少ない材料を適用するか又は全く材料を適用せず、全体としての版シートと比較して端部分においてより低い平均層厚さを得ることにより、端部分におけるより低い平均重量を得ることができる。

【0028】

本発明の好ましい態様において、不連続バック層を、該バック層と支持体の間の 1 つもしくはそれより多い連続下層 (continuous underlying layers) と組み合わせることができる。下記に記載される付着法の 1 つを介して、あるいはグラビア、ニップ、メータードローラー (metered roller) 法、浸漬コーティング又はスロットコーティングのような通常のコーティング法により、最初に 1 つもしくはそれより多い連続層を適用することによりこれを得ることができる。続いて下記に記載される方法の 1 つを介して、不連続バック層を適用することができる。版の裏面に複数の層を含んでなる態様において、「平均重量」という特徴は完全なバックコーティング、すなわち版の支持体の裏面上に与えられるすべての層の組み合わせに関する。

【0029】

該バック層と接触する版の画像記録層への十分な保護を与えるために、バック層及び場合による下層の平均厚さは、好ましくは  $10 \mu\text{m}$  より厚く、より好ましくは  $30 \mu\text{m}$  より厚く、最も好ましくは  $40 \sim 60 \mu\text{m}$  である。バック層の平均厚さは、版前駆体全体に及んで版の支持体の裏面上に与えられるすべての層の組み合わせである層の最上部と支持体に接触する層の底部の間で測定されるバック層の平均厚さとして定義される。画像記録層

10

20

30

40

50

の機械的損傷を妨ぐために、層の硬度は好ましくは90かもしくはそれより低い、より好ましくは85かもしくはそれより低い Shore A 硬度を有する。硬化の後、版の裏面と接触する画像記録層の損傷を避けるために、柔らかく柔軟であるバック層に導く組成物を提供することは、本発明の追加の目的である。バック層を用いて互いに接触する版前駆体シートの摩擦係数を制御し、プレートセッターにおける輸送を最適化し、輸送の間の画像記録層含有版前駆体シートの損傷を最小にすることができることは、本発明の利点である。

#### 【0030】

好ましい態様において、インキジェット印刷、バルブジェット印刷及びエアロゾル噴射 (aerosol jetting) の群からの印刷法を用い、あらかじめ規定される画像から硬化可能な液の付着を直接得る。

10

#### 【0031】

別の好ましい態様において、あらかじめ規定される画像に従って印刷マスターを最初に作製する。次いでこの印刷マスターを用い、グラビア又はスクリーン印刷法に従って硬化可能な液を付着させる。

#### 【0032】

積み重ねられる印刷版前駆体シートを再 - 切断しなければならない時に、本発明は特に有用である。再 - 切断は通常版寸法の小寸法適合を用いて (典型的には5mmかもしくはそれより小さい) 行われるので、端部分におけるバック層のより低い平均重量は、積み重ねられた版の再 - 切断後の端における粘着を防ぐ。例えば版シートを8-up寸法から典型的な4-up寸法に再 - 定寸しなければならない時にも、再 - 切断が必要であり得る。結果として、切断スキームにおいてより低い平均重量及び/又は表面被覆率を有する、切断スキームの適用後に得られるシートの端に位置しないがより小さいフォーマットの端に相当する追加の部分が含まれるのが好ましい; 結局、積み重ねられた版シートの該より小さいフォーマットへの再 - 切断は、隣接する印刷版前駆体シートの粘着の危険なしで可能である。

20

#### 【0033】

スライシング及び切断の後、平版印刷版前駆体を合紙シートなしで互いの上に積み重ねる。これらの積み重ねから、10~100個の版、より好ましくは30~50個の版のバックを形成し、箱又はスリーブ (sleeve)、好ましくは段ボール箱又はスリーブ中にに入れて合紙シートなしの平版印刷版の箱を得、ここで印刷版前駆体は本発明の方法に従って形成されるバック層を有する。

30

#### 【0034】

付着法

本発明に従う好ましい付着法は3D - 印刷、インキジェット印刷、エアロゾルジェット印刷、バルブ - ジェット印刷、グラビア印刷及びスクリーン印刷である。

#### 【0035】

A. インキジェット印刷

インキジェット印刷は、本発明において用いられるべきより好ましい付着法の1つである。インキジェット印刷のための手段は、本発明の液を小滴に分離し (breaking up)、次いでそれを支持体の表面上に向けることができる排出装置を含む。最も好ましい態様において、印刷ヘッドに対して動いている支持体上にノズルを介して制御されたやり方で小滴を射出する1つもしくはそれより多い印刷ヘッドにより、放射線硬化可能な液を噴射する。インキジェット印刷系のための好ましい印刷ヘッドは、圧電ヘッドである。圧電インキジェット印刷は、圧電セラミック変換器に電圧が適用される時のその動きに基づいている。電圧の適用は印刷ヘッド中の圧電セラミック変換器の形を変化させ、空隙を形成し、それは次いで放射線硬化可能な液で満たされる。電圧が再び取り除かれると、セラミックはその最初の形に戻り、プリントヘッドから液滴を射出する。しかしながらインキジェット印刷法は圧電インキジェット印刷に制限されない。他のインキジェット印刷ヘッドを用いることができ、種々の型、例えば連続型ならびに熱的、静電的及び音響的ド

40

50

ロップオンデマンド型が含まれる。本発明に従うプリントヘッドの例は、 $0.1 \sim 100$  ピコリットル (pl) として好ましくは  $42 \sim 100$  pl の体積を有する滴を射出することができる。欧州特許公開第 2420382 号明細書、欧州特許公開第 2420383 号明細書、欧州特許公開第 2465678 号明細書及び欧州特許公開第 2371541 号明細書は、好ましい複数のプリントヘッドの集合、好ましくは背面合わせプリントヘッド (back to back print heads) を開示している。

【0036】

#### B. エアロゾルジェット印刷

本発明の方法に従う別の好ましい付着法は、エアロゾルジェット印刷である。Optomec により開発されたこの方法は、インクジェット印刷の利点のほとんどを保存しながら、その制約の多くを軽減している。方法は、例えば米国特許第 20030048314 号明細書、米国特許第 20030020768 号明細書、米国特許第 20030228124 号明細書及び国際公開第 2009/049072 号パンフレットに開示されている。エアロゾルジェットプリントエンジンは Optomec から商業的に入手可能であり、例えば Aerosol Jet OPTOMEC AJ 300 CE である。エアロゾルジェット印刷方法及びエンジンについてのさらなる詳細は、Optomec ウェブサイト [www.optomec.com](http://www.optomec.com) 上に見出される。 $5000$  mPa.s より低い粘度を有する実質的にいずれの液も、エアロゾルジェット印刷法を用いて付着させることができるが、インクジェット印刷は  $20$  mPa.s より低い粘度を有する液を必要とする。エアロゾルジェット印刷系においては、個々のインク滴を形成するのではなく、エアロゾルを形成し、基質に向けて集中させ、方向づける。排出装置は 2 つの重要部品：液からエアロゾルを形成するための第 1 のモジュール及びノズルから追い出した (drive out) 後にエアロゾルを集中させ、支持体上にエアロゾル滴を付着させる第 2 のモジュールから成る。連続インクジェットに類似して、このエアロゾル流を閉じ (shuttered)、流れを中断させることができる。

【0037】

エアロゾルジェット印刷においては、材料の平行ビームを基質上に排出する。これは、広範囲の隔離 (ヘッドから基質) 距離に及んで解像度を保持することを可能にする。これは、インクジェット印刷を用いて可能であるより大きな隔離距離を用いることを可能にする。エアロゾルジェット印刷においては、材料の平行ビームを形成し、それを次いで支持体上に付着させる。従って、解像度の損失なしで  $1 \sim 5$  mm の隔離距離を用いることができる。これは、種々の厚さの支持体が用いられる製造環境において重要であり、それは、従って隔離 (stand off) への適応が必要でないからである。

【0038】

エアロゾルジェット印刷において、付着させるべき材料の特性に依存してエアロゾルの形成の 2 種類の方法を用いることができる。低粘度の液 ( $0.7 \sim 10$  mPa.s) を噴霧するために、超音波変換器を用いることができる。この場合、圧電変換器が高振動数の圧力波を形成し、それはカップリング液 (典型的には水) を介して付着液中に伝達される。より高粘度の液 ( $10 \sim 5000$  mPa.s) 又はより大きい懸濁された粒子 ( $< 0.5$   $\mu$ m) のためには、空気圧噴霧を用いる。この方法において、液流を滴にせん断するために、高速ガス流が用いられる。

【0039】

#### C. バルブ - ジェット印刷

バルブ - 噴射 (valve-jetting) は、典型的にはバルブを開放及び閉鎖するためにソレノイドを有する排出装置を用いる型のドロップ - オン - デマンドジェット法であり、本発明のための適した付着法である。バルブ - ジェット法は米国特許公開第 2010/0132612 号明細書に記載されている。バルブの後の液は圧力下にあり、バルブが解放される時に液滴はバルブから発射され、ノズルを介して支持体に進む。滴振動数 (drop frequency) は、典型的には  $2 \sim 4$  kHz の範囲内であるが、この範囲に制限されない。好ましい態様において、バルブ - ジェットプリントヘッドから液を

追い出すために、加圧ガスが用いられる。バルブ - ジェットは、本発明に従うバック層の形成に適した付着法である。バルブ - ジェット印刷用の液の粘度は、インクジェット印刷用より高いことができる。これは、低粘度の必要条件を有する液と比較して、オリゴマー及びポリマーのような、液中で使用可能なより広い範囲の化合物に導く。本発明に従ってバルブ - ジェットにより噴射されるべき液の粘度は、好ましくは50 c P sより高く、より好ましくは100 c P sより高い。バルブ - ジェットは、それが1 ~ 50 n l、好ましくは5 ~ 15 n lの範囲内の体積を有する滴を形成する故にも、適した方法である。これらの滴体積は、必要なバック層の厚さが液のただ1つの層の付着により達成されるバック層を生ずる。必要なバック層の厚さの達成のために付着させるべき層が少ないほど、バック層付着法の処理量が高い。バルブ - ジェットプリントヘッドは当該技術分野において既

10

#### 【0040】

##### D . グラビア印刷

グラビア印刷法においては、シリンダーの表面中にセルが画像通りに彫刻され、印刷マスターを形成する。彫刻されたセルから高い印刷圧により液を支持体に転移させる。この方法を用い、シリンダーの1回転後を意味する1回の通過で5 ~ 8 μ mの厚さを有するバック層を得ることができる。バック層のより大きい厚さが必要な場合、複数のシリンダーを次々に配置することができる。

#### 【0041】

20

##### E . スクリーン印刷

スクリーン印刷は、所望の画像を受容するための液 - 遮断ステンシルを支持するために編みこみメッシュ ( w o v e n m e s h ) を用いる印刷法である。液はスクリーンの通過を強制される ( f o r c e d t h r o u g h ) ので、スクリーン印刷ステンシルは、どのパターンに従って液を支持体に移動させるかを決定する。編みこみメッシュは、スクリーン印刷ステンシルと一緒にあって、印刷マスターである。以下のスクリーン印刷法、例えば平から平への方法 ( f l a t - t o - f l a t m e t h o d ) 、平から丸への方法 ( f l a t - t o - r o u n d m e t h o d ) 及び回転印刷を用いることができる。連続ウェブ支持体を用いる製造環境において、回転スクリーン印刷は最も好ましいものである。スクリーン印刷は、かくして1回の通過で得られ得るバック層の大きい層厚さの故

30

に特に好ましい。

#### 【0042】

##### 排出装置の配置

排出装置の好ましい態様において、プリントヘッドのノズルは少なくともウェブの幅全体を覆って配置される。必要なバック層の厚さを得るために、複数の列を連続して配置することを可能にするように排出装置のノズル構造を構築することができ、数は必要なバック層の厚さ及び排出装置により排出される滴の体積に依存する。バック層、そしてさらに特定の十分に有効な不連続層を形成するために、放射線源は、好ましくはプリントヘッドの隣且つその後に取り付けられる。この態様において、噴射ヘッドは固定され、平版印刷基質の幅に及んで前後に動く必要がない。

40

#### 【0043】

複数のプリントヘッドを保持するシャトルの組み合わせも、本発明の実施のための配置として可能な実施手段 ( i m p l e m e n t a t i o n ) である。シャトルは支持体の幅に及んで前後に動く。シャトルはヘッド位置決め装置 ( p o s i t i o n i n g d e v i c e s ) 中にプリントヘッド集合及び液用の液供給器を保持している。シャトルは、各プリントヘッドに関してプリントヘッドと支持体の表面の間の距離を修正するように、ヘッド位置決め装置の位置決めを整える ( a r r a n g e s ) 。シャトル枠は、シャトルを印刷装置のベース枠 ( b a s e f r a m e ) に連結する。それは、好ましくは高分解能エンコーダー系及び好ましくはリニア磁気モーターを含んでなることにより、シャトルから支持体までのすべての位置において、15 μ mより細かい、好ましくは8 μ mより細か

50

い精度を維持する。シャトルを検査して修理するために、シャトルをウェブからメンテナンスページ位置 ( maintenance purge position ) に動かす ( move away ) ことができる。

【 0 0 4 4 】

液供給器は、噴射のために最適化された状態における排出装置に液を送達する。液供給器は、好ましくは液をろ過し、液を 40% より低くまで脱ガスするための脱ガス装置ならびに好ましくはマニホールドを含み、マニホールドではプリントヘッド中のノズルカラムがマニホールド及びプリントヘッドのノズルプレート中のレベルに依存する最適条件下にあるように、静圧を調整する。液供給器は、好ましくはプリントヘッドがプリントヘッドのノズル中に空気を漏らすか又はそれを吸収するのを防ぐためにバルブを含む。排出装置を保持しているシャトルの場合、液供給器はシャトルの一部である。本発明の 1 つの態様において、硬化装置はシャトルの一部を成し、印刷と硬化の間の短い時間を保証する。

10

【 0 0 4 5 】

好ましい態様において、不連続バック層を得るために 3 - D 印刷が用いられる。3 D - 印刷法は、多数の画素から成るあらかじめ規定される画像を与え、あらかじめ規定される画像に地形的演算子 ( topographic operator ) を適用してすべての画素に関して画素高さプロファイルの描写 ( representation of pixel height profile ) を作製することにより画像を形成することを含む。それにより、フィルターにかけられた ( filtered ) 画像から多数の画像層を形成する。地形的演算子により形成される画像層と対応する続く層を介して上記の付着法の 1 つにより硬化可能な液を適用し、そしてそれにより、適用された層を、好ましくは続く層を適用する前に硬化手段を用いて固定する。硬化は、全体的な硬化である必要はなく、部分的な硬化であることができる。場合により、層のいくらかは層の付着の直後に硬化せず、続く層の付着後に硬化することができる。好ましい態様において、それぞれの適用された層を、続く層を適用する前に硬化手段を用いて固定する。好ましくは、第 1 レベルより基板に近い 3 - D プリント構造中の第 2 レベルにおける 3 - D 構造の中実部分 ( solid section ) を通る断面は、第 1 レベルにおける 3 - D 構造の断面の面積と等しいかそれより大きい面積を有する。

20

【 0 0 4 6 】

硬化

30

本発明に従って付着した硬化可能な液を固化させるための適した方法には、熱又は I R 光による熱的硬化及び化学線 ( 例えば U V 光又は電子ビーム線 ) への露出が含まれる。

【 0 0 4 7 】

付着したバック層の硬化を、好ましくは液の付着の直後に、液を硬化源に露出することにより行うことができる。これは、多くの場合に「ピンニング」と呼ばれる固定を与え、滴を硬化させて完全な層を形成するのに非常に有用であり得る。このピンニングの後、全体的な硬化を行うことができる。

【 0 0 4 8 】

本発明の方法に含まれる硬化段階は、「部分的」又は「全体的」であることができる。「部分的な硬化」及び「全体的な硬化」という用語は、硬化の程度、すなわち転換された官能基のパーセンテージを指し、例えば R T - F T I R ( リアルタイムフーリエ変換赤外分光法 ( Real - Time Fourier Transform Infra - Red Spectroscopy ) ) により決定され得、それは硬化可能な調製物の分野における熟練者に周知の方法である。部分的な硬化は、付着した液中の官能基の少なくとも 5 %、好ましくは 10 % が転換している硬化の程度として定義される。全体的な硬化は、熱又は放射線への露出の増加 ( 時間及び / 又は線量 ) に伴う転換した官能基のパーセンテージにおける増加が無視され得る硬化の程度として定義される。全体的な硬化は、最大転換パーセンテージから 10 %、好ましくは 5 % 以内である転換パーセンテージと対応する。

40

【 0 0 4 9 】

50

好ましくは、本発明において用いられるべき硬化法は、UV線により行われる。

【0050】

硬化手段を、それと一緒に移動する印刷装置と組み合わせて配置し、硬化可能な液が噴射されてから非常に短時間の後に硬化放射線に露出されるようにすることができる。印刷装置に連結され且つそれと一緒に移動する十分に小さい放射線源を準備するのは困難であり得る。従って静置固定放射線源、例えばUV-光源を用い、それを次いで可撓性放射線伝導手段、例えば光ファイバ束又は内面反射性可撓性チューブ(*internally reflective flexible tube*)により印刷装置に連結する。

【0051】

あるいはまた、印刷装置と一緒に動かないように配置される放射線源は、ウェブに基づく支持体を横方向に横切って延びる長い放射線源であることができる。

10

【0052】

高もしくは低圧水銀ランプ、冷陰極管、不可視光線(*black light*)、紫外光発光ダイオード(LED)、紫外レーザー及びフラッシュライト(*flash light*)のようないずれのUV光源も、発せられる光の一部が液滴の光-開始剤又は光-開始剤系により吸収され得る限り、放射線源として用いられ得る。LEDは、それらが硬化装置のより簡潔な設計を可能にするので、好ましい。

【0053】

硬化源を選ぶ時の最も重要なパラメータは、UV-光のスペクトル及び強度である。両パラメータは硬化の速度に影響する。UV-C線のような短波長UV線は劣った透過能力を有し、主に外面上の滴の硬化を可能にする。典型的なUV-C光源は低圧水銀蒸気放電バルブである。そのような源は小さいエネルギーの分光分布を有し、UVスペクトルの短波長領域に1つの強いピークのみを有する。UV-A線のような長波長UV線はより優れた透過性を有する。典型的なUV-A源は中もしくは高圧水銀蒸気放電バルブである。近年、UV-Aスペクトル内でも発光し、ガス放電バルブUV源に取って代わる可能性を有するUV-LEDsが商業的に入手可能になってきた。放電バルブ中の水銀ガスに鉄又はガリウムをドーピングすることにより、UV-A及びUV-Cスペクトルの両方に及び発光を得ることができる。硬化源の強度は硬化速度に直接の効果を有する。高い強度はより速い硬化速度を生ずる。

20

【0054】

硬化速度は、付加-重合プロセスにおける硬化の間に生長反応する(*propagate*)フリーラジカルの酸素阻害(*oxygen inhibition*)を避けるのに十分に速くなければならない。そのような阻害は硬化速度を低下させるのみでなく、モノマーからポリマーへの転換率に負に影響もする。そのような酸素阻害を最小にするために、画像形成装置は好ましくは1個もしくはそれより多い酸素枯渇ユニット(*oxygen depletion units*)を含む。酸素枯渇ユニットは、硬化環境中の酸素濃度を低下させるために、窒素又は他の比較的不活性なガス(例えばCO<sub>2</sub>)のブランケットを、調整可能な位置及び調整可能な不活性ガス濃度で設置する。残留酸素レベルは通常200ppmのように低く保持されるが、一般に200ppm~1200ppmの範囲内である。

30

40

【0055】

酸素阻害を防ぐ別の方法を、実際の硬化の前に低い強度の予備-露出を行い、それにより固化しているがまだ残留モノマーを含有する部分的に硬化した液相を得ることにより、達成することができる。この方法は、続いて互いの上に付着する層の間の接着性を向上させる。UV-A線を用いて部分的な硬化を行うのが好ましい。

【0056】

しかしながら、最終的な後硬化は多くの場合にUV-C光を用いて、あるいは広スペクトルUV光を用いて実現される。UV-C光を用いる最終的な硬化は、バック層の外面の表皮が全体的に硬化し、粘着性を示さない性質を有する。

【0057】

50

好ましい態様の1つにおいて、付着のための手段はUV LEDバーを用いる硬化ステーションを含む。印刷ヘッドがシャトル中に配置される場合、好ましくは硬化ステーションもヘッドの動きに従うシャトル中に取り付けられる。UV光がノズルプレートに達するのを防ぐために、好ましくは支持体に正接する(tangentia)抗-散乱面(anti-scattering profiles)を好ましくは設置する。UV LEDバーは、個別に制御され得る1個もしくはそれより多いLEDタイルを含む1個もしくはそれより多いUV LEDモジュールを含む。抗-散乱面は、好ましくは酸素阻害を低下させ且つ硬化プロセスを改善するために窒素ガス又は不活性ガスの薄層を噴霧することを含む。支持体の温度上昇(warming up)を防ぐために、支持体の表面上に圧縮空気を直接噴霧するエア-ナイフを硬化ステーションに加えることができる。

10

## 【0058】

125~150kVで調整可能な電圧で運転される電子ビーム硬化系を含んでなる電子ビーム(EB)硬化ステーションにより、硬化を行うこともできる。電子ビーム硬化系は、好ましくは216m/分までの間のプロセス速度で運転される場合、0.5~6メガラド(Mrads)の硬化線量を与える。EB硬化は、印刷版前駆体の放射線感受性層を照射し得るUV線が存在しないので、印刷版前駆体の製造環境中における硬化に用いるのに非常に適しているかもしれない。

## 【0059】

## 硬化可能な液の組成

下記のA-E節中に記載される成分のいずれも、硬化可能な液の調製に適している材料の例である。当該技術分野において既知の通り、例えば欧州特許公開第1637322号明細書[0108]及び[0109]節に記載されている通り、成分を一緒に混合するか又は分散させ、場合により続いて磨砕することにより硬化可能な液を調製することができる。

20

## 【0060】

## A. 乾燥により固化する液

適した液はポリオレフィン(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエン又はポリイソブレン)、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリシロキサン、ポリスチレン、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート単位のホモポリマー又はそれとのコポリマー(例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)又はスチレン-メチルメタクリレートコポリマー)、ポリビニルアセタール、フェノキシ樹脂(例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリンから作られる樹脂)、ポリ塩化ビニル(PVC)あるいはポリ塩化ビニリデン(PVDC)を含有する。乾燥されると微細構造化を与える液中で用いられ得る他のポリマーは、熱可塑性エラストマーである。典型的な熱可塑性エラストマーは、相間離隔を起こす軟質及び硬質セグメントを有するブロック-もしくはグラフトコポリマー、例えばKraton Performance Polymers Inc.から入手可能なKraton銘柄及びArkemaから入手可能なNanostrength銘柄である。Kraton D SBSブロックコポリマーは、スチレン及びブタジエンのブロックから構成される。Kraton G ポリマーは、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン(SEBS)又はスチレン-エチレン/プロピレン-スチレン(SEPS)の水素化中間ブロック(midblock)を有する第2世代スチレンブロックコポリマーである。Kraton FGポリマーは、ゴム中間ブロック上にグラフトされた無水マレイン酸(MA)を有するSEBSポリマーである。Nanostrength(登録商標)は、互いに共有結合した3個の直鎖ブロックを含んでなる自己-集合性ブロックコポリマーの新しい群(new family)である。ARKEMAの商用範囲(commercial range)のNanostrength(登録商標)「MAM」は、ポリ(ブチルアクリレート)中心ブロック及びポリ(メチルメタクリレート)の末端ブロックを含有する対称アクリル性三ブロック(symmetrical acrylic triblock)に基づく。物理的乾燥の間に構造化され得る別の種類のポリマーはイオノマーである。本発明のために適した例は、商品名Surllynを

30

40

50

有するポリマー及びLANTMAN, C. W. et al著, Structural Properties of Ionomers. Annual Review of Materials Science, August 1989, vol. 19, p. 295 - 317に開示されているポリマーである。

【0061】

本発明の別の好ましい態様において、液は液体担体中に分散されたポリマーラテックス粒子を含む。ラテックス含有液を熱硬化させて、ポリマーラテックスを柔軟化し、流動化させる (flow) ことができる。ラテックスは液体 (例えば水及び/又は他の液体) ならびに寸法が20 nm ~ 500 nm (そして多くの場合に100 nm ~ 300 nm) のポリマー粒子を含んでなる液体懸濁液である。典型的に、ポリマー粒子は0.5重量% ~ 20重量%で液体中に存在することができる。そのようなポリマー粒子は、典型的にはランダム重合し且つ架橋されていることもできる多数のモノマーを含むことができる。さらに、1つの実施法 (implementation) において、ラテックス成分は約 - 20 ~ + 100度Cのガラス転移温度を有することができる。例えばラテックス粒子の寸法は、約100 ~ 350ナノメートルの範囲であることができる。例えばメチルメタクリレート、スチレン、種々の「軟質」アクリレートエステル及び官能基化モノマーのような、しかし全くこれらに限られない種々の比率のモノマーの乳化重合の使用により、ラテックスを調製することができる。これらの官能基化モノマーには、ヒドロキシル基を含有する「ビニル」モノマー、カルボン酸、スルホン酸又はサルフェート酸 (sulphate acids) 及びホスフェート酸 (phosphate acids) が含まれ、ここで「ビニル」は選ばれる例としてアクリレート、メタクリレート、官能基化スチレン、アリルエーテル及びエステル、ビニルエーテルの誘導体を示す。多くの場合に用いられるモノマーにはエチルアクリレート; エチルメタクリレート; ベンジルアクリレート; ベンジルメタクリレート; プロピルアクリレート; プロピルメタクリレート; イソ-プロピルアクリレート; イソ-プロピルメタクリレート; ブチルアクリレート; ブチルメタクリレート; ヘキシルアクリレート; ヘキシルメタクリレート; オクタデシルメタクリレート; オクタデシルアクリレート; ラウリルメタクリレート; ラウリルアクリレート; ヒドロキシエチルアクリレート; ヒドロキシエチルメタクリレート; ヒドロキシヘキシルアクリレート; ヒドロキシヘキシルメタクリレート; ヒドロキシオクタデシルアクリレート; ヒドロキシオクタデシルメタクリレート; ヒドロキシラウリルメタクリレート; ヒドロキシラウリルアクリレート; フェネチルアクリレート; フェネチルメタクリレート; 6-フェニルヘキシルアクリレート; 6-フェニルヘキシルメタクリレート; フェニルラウリルアクリレート; フェニルラウリルメタクリレート; 3-ニトロフェニル-6-ヘキシルメタクリレート; 3-ニトロフェニル-18-オクタデシルアクリレート; エチレングリコールジシクロペンチルエーテルアクリレート; ビニルエチルケトン; ビニルプロピルケトン; ビニルヘキシルケトン; ビニルオクチルケトン; ビニルブチルケトン; シクロヘキシルアクリレート; メトキシシラン; アクリルオキシプロピルエチルジメトキシシラン; トリフルオロメチルスチレン; トリフルオロメチルアクリレート; トリフルオロメチルメタクリレート; テトラフルオロプロピルアクリレート; テトラフルオロプロピルメタクリレート; ヘプタフルオロブチルメタクリレート; イソ-ブチルアクリレート; イソ-ブチルメタクリレート; 2-エチルヘキシルアクリレート; 2-エチルヘキシルメタクリレート; イソ-オクチルアクリレート; 及びイソ-オクチルメタクリレートが含まれる。本明細書で用いられるラテックスをラテックス乳化重合により調製することができ、1つの実施法において、10,000 Mw ~ 5,000,000 Mwの重量平均分子量を有することができる。この範囲は単に例であり、もっと広いことができる。ブロックコポリマー、無作為に集合したコポリマー、架橋剤を含むコポリマーなどを含むコ-ポリマーを形成することができる。多くの場合にコポリマーは無作為に集合したコポリマーであるが、それぞれのポリマーの型の種々のサブクラス、例えばコア-シェル、種々のガラス転移温度、表面酸基、架橋などを用いることができる。相補的な反応性を有する種々のラテックスの混合物、例えば加熱すると共有結合反応の故に架橋網目を形成するエポキシ官能基性ラテックスとアミ

10

20

30

40

50

ノ - もしくはヒドロキシ官能基性ラテックスの組み合わせあるいはイオン性相互作用の故に架橋網目を形成するアニオン性ラテックスとカチオン性ラテックスの組み合わせあるいは水素相互作用の故に架橋網目を形成するビニルトリアジンを有する別のラテックスと組み合わせられたマレイミドを有するラテックスを用いることができる。

【 0 0 6 2 】

B . 熱硬化可能な液

熱硬化可能な液は、典型的には熱硬化性ポリマーを含む。熱硬化性ポリマーの好ましい例は、ポリウレタン、ノボラック樹脂、ウレアホルムアルテヒド樹脂、ポリシアヌレート、シアナートエステル及びエポキシ樹脂である。

【 0 0 6 3 】

熱硬化可能な液中に含まれ得る他の好ましいポリマーは、不可逆的に硬化し得るポリマーである。化学反応、架橋反応を介して硬化を行うことができ、それらを熱によりあるいは熱的開始剤により開始される反応を介して加速することができる。架橋反応は架橋可能な(コ-)ポリマーの間で、あるいはポリマーと架橋剤の間で起こる。架橋可能な(コ-)ポリマーは、官能基(A基)及び官能基(B基)を含有し、ここで両方の基は加熱されると互いに反応して架橋反応に導くことができる(コ-)ポリマーである。基A及びBは両方が同じポリマー中に(自己-架橋可能なコポリマー)あるいは各ポリマーが基A又はBを含有するポリマーの混合物中に存在することができる。好ましい官能基A及びBは：カルボジイミド及びカルボン酸；無水物及びアルコール；無水物及びアミン；イソシアナート及びアルコール；イソシアヌレート及びアルコール；イソシアナート及びアミン；エポキシ及びアミン；エポキシ及びアルコール；ケトン及びジヒドラジドである。反応性ポリマーの間の反応の他に、A、B、ケトン、Si-ビニルのような官能基を有するポリマーと架橋剤の反応によっても硬化を行うことができる。適した架橋剤は：シラン、ジヒドラジド、カルボジイミド、イソシアナート、イソシアヌレート、アミン、アルコール、カルボン酸、無水物である。不飽和基(アリル, . . . .)を有するポリマー又は不飽和炭化水素と組み合わせる熱的開始剤を用いることによっても、熱による硬化を得ることができる。硬化可能な組成物中で用いるのに適した熱的開始剤にはtert-アミルペルオキシベンゾエート、4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン、ビス(1-(tert-ブチルペルオキシ)-1-メチルエチル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2,4-ペンタンジオンペルオキシド、過酢酸及び過硫酸カリウムが含まれる。

【 0 0 6 4 】

架橋は共有結合/反応を介して起こり得るが、水素結合又はイオン性相互作用の故にも起こり得る。追加の例はLABANA, S. Encyclopedia of polymer sciences and engineering, 2nd edition, New York; Wiley John, 1986. p. Vol 4, 350-390、LLOYD, William G. Thermal initiation and branching. Chemical Technology. March 1971, p. 176-180及びBEVINGTON, John C. Initiation of polymerization: azo compounds and peroxides. Makromolekulare Chemie, Macromolec

10

20

30

40

50

ular Symposia, 1987, vol. 10-11, p. 89-107に開示されている。

【0065】

別の好ましい態様において、熱的開始剤を付加-重合可能なアクリレート又はメタクリレートと組み合わせることができる。有用な付加-重合可能なアクリレート又はメタクリレートは、放射線硬化可能な液の節に記載される。

【0066】

C. 放射線硬化可能な液

本発明に適している放射線硬化可能な液は、放射線に露出されると重合するか、縮合するか又は架橋する有機高分子材料、モノマーもしくはオリゴマー化合物を含むことができる。この目的のために特に適しているのは、付加-重合可能なアクリレート又はメタクリレートである。これらは一官能基性、二官能基性又は多官能基性であることができ、例えばエチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ-、ジ、もしくはトリ(メタ)アクリレートあるいはペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレートであることができる。(メタ)アクリルアミド、例えばN-メチル-、N-プロピル-、N-ブチル-又はN-イソブチル-(メタ)アクリルアミド;さらにアリルエステル、例えば酢酸アリル;ビニルエーテル、例えばブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル又はベンジルビニルエーテル;多官能基性ウレタンアクリレートも適している。放射線硬化可能な液のために特に適した化合物は:一官能基性(メタ)アクリレートモノマー、二官能基性(メタ)アクリレートモノマー、多官能基性(メタ)アクリレートモノマー及びウレタンアクリレートオリゴマーであり、ここでそれらについて記載する。

【0067】

一官能基性(メタ)アクリレートモノマー

例えば欧州特許公開第1637322号明細書[0055]節中に開示されているようないずれの一官能基性(メタ)アクリレートモノマーも用いることができる。

【0068】

しかしながら硬化可能な液は、好ましくは環状一官能基性(メタ)アクリレートモノマーを含む。そのような環状一官能基性(メタ)アクリレートの例は、イソボルニルアクリレート(SartomerからのSR506D)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート(SartomerからのSR203)、4-t.ブチルシクロヘキシルアクリレート(BASFからのLaromer TBCH)、ジシクロペンタジエニルアクリレート(BASFからのLaromer DCPA)、ジオキサラン官能基性アクリレート(San Esters CorporationからのCHDOL 10及びMEDOL 10)、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート(SartomerからのSR531)、2-フェノキシエチルアクリレート(SartomerからのSR339C)、2-フェノキシエチルメタクリレート(SartomerからのSR340)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(SartomerからのSR285)、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート(SartomerからのCD420)である。特に好ましい環状一官能基性(メタ)アクリレートモノマーは、イソボルニルアクリレート(IBOA)及び4-t.ブチルシクロヘキシルアクリレート(BASFからのLaromer TBCH)である。

【0069】

噴射目的のために、環状一官能基性(メタ)アクリレートモノマーの量は、好ましくは硬化可能な液の合計重量に対して少なくとも25重量%、より好ましくは少なくとも30重量%である。

【0070】

二官能基性(メタ)アクリレートモノマー

好ましい二官能基性(メタ)アクリレートモノマーは、ポリアルキレングリコールジ(

10

20

30

40

50

メタ) アクリレートである。そのような化合物は、親水性ポリアルキレングリコールの反対の末端にエステル結合により結合する2個のアクリレート又はメタクリレート基を有する。典型的には、ポリアルキレン鎖の長さが長いほど、硬化の後に得られる層はより柔らかく、より柔軟である。

【0071】

そのようなポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートの例には：

1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジメタクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコール(400)ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート及びそれらの組み合わせが含まれる。上記のリスト中の括弧の間の数字は、ポリアルキレン鎖の分子量(MW)を指す。

10

【0072】

非常に好ましいポリアルキレングリコールジアクリレートは、ポリエチレングリコールジアクリレートである。商業的に入手可能なポリエチレングリコールジアクリレートモノマーの特定の例には、すべて Sartomer 製品である SR259 [ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート]、SR344 [ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート]、SR603 [ポリエチレングリコール(400)ジメタクリレート]、SR610 [ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート]、SR252 [ポリエチレングリコール(600)ジメタクリレート]；Cytac からの EBECRYL 11 [ポリエチレングリコールジアクリレート]；Rahn からの Genomer 1251 [ポリエチレングリコール400ジアクリレートが含まれる。Sartomer から SR610 として入手可能なポリエチレングリコール(600)ジアクリレートは特に好ましい。

20

30

【0073】

他の好ましい二官能基性アクリレート又はメタクリレートモノマーは、例えばブタンジオールジアクリレート、アルコキシル化ヘキサジオールジアクリレート、アルコキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート及びアルコキシル化ヘキサジオールジメタクリレートである。

【0074】

二官能基性(メタ)アクリレートモノマーの量は、好ましくは合計モノマー含有量の少なくとも10重量%である。

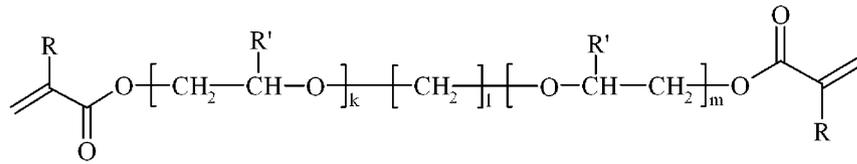
【0075】

特に好ましい二官能基性(メタ)アクリレートモノマーは、式 I 又は II

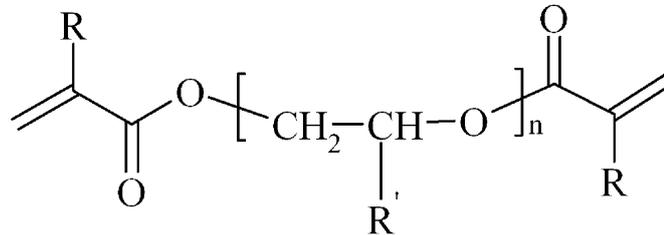
40

【0076】

## 【化 1】



式 I



式 I I

## 【 0 0 7 7 】

に従うものであり、

ここで

式 I 中の k 及び m は 0 ~ 5 の範囲の整数であり、

式 I 中の l は 1 ~ 20 の範囲の整数であり、

式 I I 中の n は 1、2、3 又は 4 であり、

R は H 又は C H<sub>3</sub> であり、そして

R' は H 又はアルキル基である。

## 【 0 0 7 8 】

式 I に従う二官能基性 (メタ) アクリレートモノマーは、典型的には - ( C H<sub>2</sub> ) - 主鎖を含有するジオールから誘導される。

## 【 0 0 7 9 】

式 I に従う好ましい化合物は、ポリオキシテトラメチレンジアクリレート ( B l e m m e r A D T 2 5 0 ) ; 1 , 9 ノナンジオールジアクリレート ; 1 , 6 ヘキサジオールジアクリレート ( S R 2 3 8 ) ; 1 , 6 ヘキサジオールジメタクリレート ( S R 2 3 9 ) ; 1 , 4 ブタンジオールジアクリレート ( S R 2 1 3 ) ; 1 , 2 - エタンジオールジメタクリレート ( S R 2 0 6 ) ; 1 , 4 ブタンジオールジメタクリート ( S R 2 1 4 ) ; エトキシ化 1 , 6 ヘキサジオールジアクリレート ( M i r a m e r M 2 0 2 ) である。

## 【 0 0 8 0 】

式 I I に従う二官能基性 (メタ) アクリレートモノマーは、典型的にはグリコールエーテル主鎖を含有するジオールから誘導される。式 I I 中の R' 基は、好ましくは H 又はメチルである。式 I I に従う好ましい化合物は、ジプロピレングリコールジアクリレート ( D P G D A , S R 5 0 8 )、ジエチレングリコールジアクリレート ( S R 2 3 0 )、トリエチレングリコールジアクリレート ( S R 2 7 2 )、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート及びそれらの組み合わせである。

## 【 0 0 8 1 】

式 I 又は I I に従う二官能基性アクリレートモノマーの量は、硬化可能な液の合計重量

10

20

30

40

50

に対して少なくとも1重量%、好ましくは少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも7.5重量%である。

【0082】

多官能基性(メタ)アクリレートモノマー

多官能基性(メタ)アクリレートモノマーは、好ましくは三-、四-又は五-官能基性(メタ)アクリレートモノマーの群から選ばれる。硬化可能な液から得られる硬化層の硬度は、液中に多すぎる量の三-、四-又は五-官能基性(メタ)アクリレートモノマーが存在すると高くなりすぎることが観察された。適切な硬度を保证するための三-、四-又は五-官能基性(メタ)アクリレートモノマーの最大濃度は、それらの官能価数に依存することが見出された。典型的には、それらの官能価数が高いほど、90より低い Shore A 硬度を保证するために許され得るそれらの最大濃度はより低い。

10

【0083】

好ましくは、三-、四-又は五-官能基性(メタ)アクリレートモノマーの最大濃度は、それらの粘度に依存して、表1に示す通りである。

【0084】

【表1】

表1

粘度 (mPa.s) 官能価数	< 100	100 - 250	250 - 5000	> 5000
3	20 重量%	17.5重量%	15 重量%	10 重量%
4	15 重量%	12.5重量%	10 重量%	7.5 重量%
5	10 重量%	8 重量%	6 重量%	4 重量%

20

【0085】

硬化可能なエアロゾルジェット液の場合、上記の通りにより高い粘度が許され得る。従って、より高い濃度の多官能基性(メタ)アクリレートモノマーを用いることができる。

【0086】

好ましい例はジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(DTMP TA)、グリセロールトリアクリレート及びそれらのアルコキシル化、すなわちエトキシル化又はプロポキシル化誘導体である。

30

【0087】

特定の化合物は、Miramer M300として商業的に入手可能なトリメチロールプロパンテトラアクリレート(TMP TA)；SR492として商業的に入手可能なプロポキシル化TMP TA；Miramer M3130として商業的に入手可能なエトキシル化TMP TA；SR355として商業的に入手可能なDTMP TA；SR9021及びSR9020として商業的に入手可能なプロポキシル化グリセリルトリアクリレートである。

40

【0088】

他の特定の化合物は、SR399LVとして商業的に入手可能なジペンタエリトールペンタアクリレート(DIPEPA)；ペンタエリトールトリアクリレート(PETIA)のようなペンタエリトールのトリ-アクリレートエステル；SR295として商業的に入手可能なPETRAのようなペンタエリトールのテトラ-アクリレートエステル；SR494として商業的に入手可能なエトキシル化PETRA；Ebecryl 40として商業的に入手可能なアルコキシル化PETRAである。

【0089】

ウレタンアクリレートオリゴマー

硬化可能な液はさらに一官能基性ウレタンアクリレートオリゴマーを含有することがで

50

きる。ウレタンアクリレートオリゴマーは周知であり、通常ポリオール化合物の存在下でポリイソシアナートをヒドロキシルアルキルアクリレートと反応させることにより製造される。それらの官能価数（すなわちアクリレート基の数）は1～6で変わる。より低い官能価数はより低い反応性、より良い柔軟性及びより低い粘度を生ずる。ポリオール化合物はウレタンアクリレートの主鎖を形成する。典型的には、ポリオール化合物は2～4の範囲の官能価数（ヒドロキシル基）を有するポリエーテル又はポリエステル化合物である。ポリエーテルウレタンアクリレートは一般的により柔軟性であり、より低いコストを与え、わずかにより低い粘度を有し、従って好ましい。

#### 【0090】

商業的に入手可能なウレタン（メタ）アクリレートは、例えばSARTOMERからのCN9170、CN910A70、CN966H90、CN962、CN965、CN9290及びCN981；BOMAR SPECIALTIES COからのBR-3741B、BR-403、BR-7432、BR-7432G、BR-3042、BR-3071；SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO. LtdからのNK Oligo U-15HA；AKZO-NOBELからのActilane 200、Actilane SP061、Actilane 276、Actilane SP063；CYTECからのEbecryl 8462、Ebecryl 270、Ebecryl 8200、Ebecryl 285、Ebecryl 4858、Ebecryl 210、Ebecryl 220、Ebecryl 1039、Ebecryl 1259及びIRR160；RAHN A.G.からのGenomer 1122及びGenomer 4215ならびにCHEMENCEからのVERBATIM HR50ウレタンアクリレート含有液体感光性ポリマーである。

#### 【0091】

硬化可能な液は、好ましくは例えばGenomer 1122（Rahn AGから入手可能な2-アクリル酸2-〔（ブチルアミノ）カルボニル〕オキシ〕エチルエステル）及びEbecryl 1039（Cytac Industries Inc.から入手可能）のように、25において100mPa.sもしくはそれより低い非常に低い粘度を有する一官能基性ウレタンアクリレートオリゴマー、より好ましくは一官能基性脂肪族ウレタンアクリレートを含む。一官能基性ウレタンアクリレートオリゴマーの合計量は、好ましくは硬化可能な液の合計重量に対して少なくとも5重量%、より好ましくは少なくとも7.5重量%である。

#### 【0092】

放射線硬化可能な液は、放射線に露出されると、適用される液の硬化、すなわち重合を開始させる開始剤を含む。

#### 【0093】

しかしながら、電子ビーム線によって硬化を行うこともでき、その場合に開始剤の存在は強制的ではない。

#### 【0094】

好ましくは、化学線、好ましくはUV-線を吸収すると高-エネルギー種（例えばラジカル）を形成し、付着した液のモノマー及びオリゴマーの重合及び架橋を誘導する光-開始剤を用いる。

#### 【0095】

2種もしくはそれより多い光-開始剤の組み合わせを用いることができる。光-開始剤及び共-開始剤を含んでなる光-開始剤系を用いることもできる。適した光-開始剤系は、化学線を吸収すると第2の化合物、共-開始剤からの水素引き抜き又は電子抽出（electron extraction）によりフリーラジカルを形成する光-開始剤を含む。共-開始剤は実際の開始フリーラジカルになる。

#### 【0096】

化学線を用いる照射を2段階で実現することができ、各段階は異なる波長及び/又は強度を有する化学線を用いる。そのような場合、用いられる異なる化学線の関数として選ば

10

20

30

40

50

れる2つの型の光 - 開始剤を用いるのが好ましい。

【0097】

適した光 - 開始剤は欧州特許公開第1637926号明細書[0077] ~ [0079]節に開示されている。

【0098】

硬化したバック層からの光 - 開始剤の抽出を避けるために、国際公開第2012/084811号パンフレットに開示されているような共重合可能な光 - 開始剤(及び/又は共 - 開始剤)を用いることができる。開始剤の好ましい合計量は、硬化可能な液の合計重量の1 ~ 10重量%、より好ましくは2.5 ~ 7.5重量%である。

【0099】

D. 相変化液

相変化液は、噴射後、支持体に接触する時にそれらが固化するので、本発明にとって好ましい。それらは低融点ワックス及び/又はゲル化剤を含むことができる。

【0100】

低融点ワックスはポリアルキレンワックス、例えばポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、それらの混合物などを含むことができる。ポリアルキレンワックスは、いずれかの所望の又は有効な量で存在する。適したポリアルキレンワックスの例は、米国特許公開第2007119340号明細書[0024]節に開示されている。低融点ワックス成分は官能基性ワックスを含むこともできる。1つの態様において、官能基性アルコールワックスを本明細書で用いることができる。さらなる態様において、官能基性アルコールワックスは - 官能基性アルコールワックス、二 - 官能基性アルコールワックス、三 - 官能基性アルコールワックス、四 - 官能基性アルコールワックス又はそれらの混合物であることができる。適した官能基性ワックスの例は、米国特許公開第2007119340号明細書[0027]節に開示されている。

【0101】

相変化液はゲル化剤も含むことができる。ゲル化剤は結晶性又は半 - 結晶性ゲル化剤を含むことができる。好ましいゲル化剤はエステル - 末端アミドである。エステル - 末端アミドは、透明なゲルを形成する半 - 結晶性ゲル化剤である。適したエステル - アミド化合物及びその製造の例は、例えば米国特許第5863319号明細書に開示されている。適したエステル - アミドは、例えばUNI - REZ . RTM2980及びUNICLEAR . RTM . 100 (Arizona Chemicalから商業的に入手可能) などとして商業的に入手可能でもある。1つの特定の態様において、ウレアゲル化剤は普通の(daily)ウレア材料である。適したウレアゲル化剤の特定の例は、米国特許第5783657号明細書[0032]節に開示されている。

【0102】

通常の高射温度より低い温度で噴射することができ、堅牢性を示し、スクラッチ、しわ(crease)及び摩耗に耐性であり、実質的に汚れのない相 - 変化インキを得るために、シリカナノ粒子及び金属酸化物ナノ粒子の少なくとも1つのコロイド分散系を低融点ワックス及びゲル化剤と組み合わせることができる。適したコロイド分散系の例は、米国特許第5783657号明細書[0018]及び[0022]節に開示されている。

【0103】

印刷版前駆体の裏面の表面と接触する時の液の硬化/固化を加速するために、支持体を冷却することができる。

【0104】

E. 放射線 - 硬化可能な相 - 変化液

放射線硬化可能な相変化液は、ビヒクル及び少なくとも1つのアクリレート反応性基又はメタクリレート反応性基を含む硬化可能な固体を含む。

【0105】

放射線硬化可能な組成物中で用いるための硬化可能な固体は、室温で固体であり、中に1個もしくはそれより多い不飽和官能基、例えば1個もしくはそれより多いアルケン、ア

10

20

30

40

50

ルキン及びアクリレートもしくはメタクリレート反応性基を有する放射線硬化可能な材料を含む。態様において、硬化可能な固体は低分子量の硬化可能な固体である。本明細書で用いられる場合、低分子量という用語は、約500ダルトンかもしくはそれより低い、例えば約150～約450ダルトン又は約200～約400ダルトンの重量平均分子量を有する化合物を指す。態様において、硬化可能な固体はアルキルアクリレート、アリアルアクリレート、アルキルアリアルアクリレート、アリアルアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アリアルメタクリレート、アルキルアリアルメタクリレート、アリアルアルキルメタクリレートであることができる。硬化可能な固体として用いるための代表的な不飽和モノマーは、米国特許公開第20110074895号明細書[0033]及び[0034]節に開示されている。

10

## 【0106】

硬化可能なワックス、ゲル化剤、少なくとも1種の光開始剤及び場合により1種もしくはそれより多いコ-モノマーを含むビヒクル。コ-モノマーの組み合わせは、ゲル化剤材料の可溶化を助けることができる。いずれの適した放射線硬化可能なモノマーからもコ-モノマーを選ぶことができる。適した硬化可能なモノマーの例は、米国特許公開第20110074895号明細書[0040]、[0041]及び[0042]節に開示されている。

## 【0107】

放射線-硬化可能な相-変化液のビヒクルは、少なくとも1種のゲル化剤を含むことができる。ゲル化剤は、所望の温度範囲内でビヒクル及び液の粘度を劇的に向上させるように働く。特にゲル化剤は、インキ組成物が噴射される特定の温度より低い温度においてインキビヒクル中で半-固体ゲルを形成する。特に、噴射される放射線-硬化可能な相-変化液滴は、インキ組成物が液体状態からゲル状態(又は半-固体状態)への有意な粘度変化を経る相-変化遷移の作用を介して、支持体上の、インキ組成物のインキ-噴射温度より低い温度にある位置中に押さえつけられる(pinned into)であろう。米国特許公開第2010/304040号明細書に開示されている通り、使用に適したゲル化剤は、硬化可能なアミド、硬化可能なポリアミド-エポキシアクリレート成分及びポリアミド成分から成り、硬化可能な複合ゲル化剤は硬化可能なエポキシ樹脂及びポリアミド樹脂、それらの混合物などから成る。硬化可能なゲル化剤は、組成物のモノマーの硬化にも寄与することができる。使用に適したアミドゲル化剤には、米国特許第2008/0122914号明細書、米国特許第7276614B号明細書及び米国特許第7,276,614B号明細書に記載されているものが含まれる。

20

30

## 【0108】

放射線-硬化可能な相-変化液は、好ましくは例えばインキの硬化を助けるための光開始剤のような開始剤を含むことができる。放射線、例えばUV光線を吸収してインキの硬化可能な成分の硬化を開始させる光開始剤を用いることができる。例は米国特許公開第20110074895号明細書[0089]節に開示されている。

## 【0109】

上記の液に、可塑剤、抑制剤、酸素阻害剤(oxygen inhibitors)、弾性結合剤(elastomeric binders)、界面活性剤、着色剤、溶媒、保湿剤及び殺生物剤(biocides)のような添加物を加えることができる。

40

## 【0110】

可塑剤

バック層の柔らかさ及び柔軟性を向上させるため、及び画像記録層を機械的に損傷する危険を軽減するために、可塑剤を硬化可能な液に加えることができる。適した可塑剤はフタル酸ベンジル、トリアリアルホスフェートエステル、ペンタエリトリールテトラベンゾエート、アジピン酸ジアルキル、フタル酸ジアルキル、セバシン酸ジアルキル、フタル酸アルキルベンジル、エチレングリコールモノステアレート、グリセロールモノステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、フタル酸ジシクロヘキシル、イソフタル酸ジフェニル、リン酸トリフェニル、イソフタル酸ジメチル及びそれらの混合物である。

50

商業的に入手可能な可塑剤の特定の例は米国特許第7,276,614B号明細書[0035]節に開示されており、また欧州特許公開第1637926号明細書([0085]~[0091]節)に開示されているものである。しかしながらそのような可塑剤はバック層の表面に移動し、放射線感受性層と接触し得る。その理由で、対応するホモポリマーが-15より低いガラス転移温度を有する低T<sub>g</sub>モノマー又は欧州特許公開第2466380号明細書に開示されているようなフタル酸ジアリルのような共重合可能な可塑性モノマーを用いるのが好ましい。

#### 【0111】

##### 抑制剤

液の保存寿命を増すために、適した重合抑制剤を硬化可能な液に加えることができる。好ましい抑制剤にはフェノール型酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤、燐光体(phosphor)型酸化防止剤、(メタ)アクリレートモノマー中で通常用いられるヒドロキノンモノメチルエーテルが含まれ、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、t-ブチルカタコール、ピロガロールを用いることができる。これらの中で、アクリル酸に由来する二重結合を分子中に有するフェノール化合物は、それが閉鎖された無酸素環境中で加熱される時でも重合-抑制効果を有する故に、特に好ましい。適した抑制剤は、例えばSumitomo Chemical Co., Ltdにより製造されるSumilizer(登録商標)GA-80、Sumilizer(登録商標)GM及びSumilizer(登録商標)GSである。重合抑制剤の量は、一般に硬化可能な液全体の200~2000ppmである。

#### 【0112】

##### 酸素阻害剤

付加重合に基づく本発明の放射線硬化可能な液は、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホリノフェニル)-ブタン-1及び1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン；1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン及びベンゾフェノン；2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホリノ-プロパン-1-オン及びジエチルチオキサントン又はイソプロピルチオキサントン；ならびにベンゾフェノン及び第3級アミノ基及び第3級アミンの付加を有するアクリレート誘導体のような、ラジカル重合抑制剤により酸素の重合阻害を低下させる化合物を含有することができる。アミン化合物は通常、酸素の重合阻害を低下させるため及び感度を向上させるために用いられ得る。しかしながら、アミン化合物を高酸価化合物と組み合わせて用いると、高温における保存安定性が低下する傾向がある。

#### 【0113】

硬化の質を向上させるため及び酸素阻害の影響を減少させるために、相乗剤添加物を用いることができる。そのような添加物には、AKZO NOBELから入手可能なACTILANE(登録商標)800及びACTILANE(登録商標)725、UCB CHEMICALSから入手可能なEbecryl(登録商標)P115及びEbecryl(登録商標)350ならびにCRAY VALLEYから入手可能なCD 1012、Craynor CN 386(アミン改質アクリレート)及びCraynor CN 501(アミン改質エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート)が含まれるが、これらに限られない。相乗剤添加物の含有率は、硬化可能な液の合計重量に基づいて0~20重量%の範囲内、好ましくは5~15重量%の範囲内である。

#### 【0114】

##### 弾性結合剤

乾燥された又は硬化した層の柔軟性及び柔らかさを向上させるために、弾性結合剤も硬化可能な液に含まれることができる。それは単一の結合剤又は種々の結合剤の混合物であることができる。弾性結合剤は、共役ジエン-型モノマーと少なくとも2個の非-共役二重結合を有するポリエンモノマーの弾性コポリマーあるいは共役ジエン-型モノマー、少なくとも2個の非-共役二重結合を有するポリエンモノマー及びこれらのモノマーと共重合可能なビニルモノマーの弾性コポリマーであることができる。好ましい弾性結合剤は

欧州特許公開第1637926号明細書[0092]及び[0093]節に開示されている。

【0115】

弾性結合剤の高い分子量の故に、その添加は硬化可能な液の粘度を向上させ得る。従って弾性結合剤の量は、インキジェットを介して適用される液の場合好ましくは5重量%より少ない。エアロゾルジェット法を用いて使用される液の場合、粘度は問題ではないので、より多く、好ましくは5重量%より多く、より好ましくは10重量%より多くの弾性結合剤を用いることができる。

【0116】

界面活性剤

液のコーティング性、噴射性及び支持体上における広がり度を向上させるために、界面活性剤を加えることができる。界面活性剤は、アニオン性、カチオン性、非-イオン性又は双性イオン性であることができ、通常それぞれ硬化可能な液の合計重量に基づいて20重量%より少ない合計重量で、より好ましくは10重量%より少ない合計量で加えられる。

【0117】

界面活性剤としてフッ素化合物又はシリコン化合物が好適に用いられるが、起こり得る欠点は、界面活性剤が架橋しないための画像形成後のブリード-アウト(bleed-out)である。従って、界面活性効果を有する共重合可能なモノマー、例えばシリコン-改質アクリレート、シリコン改質メタクリレート、フッ素化アクリレート及びフッ素化メタクリレートを用いるのが好ましい。

【0118】

着色剤

例えばバック層の可視性を向上させるために、硬化可能な液は着色剤を含むことができる。着色剤は染料又は顔料あるいはそれらの組み合わせであることができる。有機及び/又は無機顔料を用いることができる。適した染料には直接染料、酸性染料、塩基性染料及び反応性染料が含まれる。適した顔料は欧州特許公開第1637926号明細書[0098]~[0100]節に開示されている。顔料は、それぞれ硬化可能な液の合計重量に基づいて0.01~10重量%の範囲内、好ましくは0.1~5重量%の範囲内で存在することができる。

【0119】

溶媒

硬化可能な液は、好ましくは蒸発可能な成分を含有しないが、いくつかの場合、支持体への接着を助長するため又は液の粘度を低下させるために、極度に少量の溶媒を導入するのが有利であり得る。この場合、加えられる溶媒は、それぞれ硬化可能な液の合計重量に基づいて0.1~10.0重量%の範囲内、好ましくは0.1~5.0重量%の範囲内の量であることができる。

【0120】

保湿剤

本発明の硬化可能な液中で溶媒が用いられる場合、保湿剤を加えて、硬化可能な液の蒸発速度を遅くする保湿剤の能力の故にノズルの目詰まりを予防することができる。適した保湿剤は欧州特許公開第1637926号明細書[0105]節に開示されている。保湿剤は、好ましくは調製物の0.01~20重量%の量で、より好ましくは調製物の0.1~10重量%の量で硬化可能な噴射性液調製物に加えられる。

【0121】

殺生物剤

記載される硬化可能な液と組み合わせて用いられるのに適した殺生物剤には、ジヒドロ酢酸ナトリウム、2-フェノキシエタノール、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ-安息香酸エチル及び1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びそれらの塩が含まれる。好ましい殺生物剤は、ZENECA COLOURSから入手可能なProxel(登録商標)GXLである。殺生物剤は、好ましく

10

20

30

40

50

はそれぞれ硬化可能な液の合計重量に基づいて0.001~3重量%の量で、より好ましくは0.01~1.00重量%の量で加えられる。

#### 【0122】

#### 画像記録層

平版印刷版前駆体の適した画像記録層は特許文献に広範囲に記載されており、ネガティブ作用性放射線感受性及びポジティブ作用性感受性層に分けられ得る。

#### 【0123】

ネガティブ作用性版前駆体は、典型的には感光性ポリマーコーティングの光 - もしくは熱 - 誘導の化学的架橋又は重合により、あるいは熱可塑性ポリマー粒子の熱 - 誘導凝集、融合又は融解の故の物理的不溶化により画像を形成する。特別に設計されるネガティブ版前駆体は、例えば中性又は低pHのゴム又は湿し液を用いることにより、例えば高pHの又は多量の有機溶媒を含有する危険な現像液なしで処理することを可能にする。適した例であるネガティブ作用性放射線感受性層の組成及びその製造方法についてのさらなる詳細は、例えば米国特許第4378564号明細書、米国特許第4378564号明細書、米国特許第4378564号明細書、欧州特許公開第1349006号明細書、欧州特許公開第1614538号明細書、欧州特許公開第0931647号明細書、国際公開第02/21215号パンフレット及び欧州特許公開第1817166号明細書に記載されている。

#### 【0124】

ポジティブ作用性版前駆体において、非 - 印刷領域のより高い溶解は、典型的には溶解プロセスの速度論的差別化の故である：露出領域は非 - 露出領域より迅速に現像液中で溶解し、15~30秒の典型的な現像時間の後に平版印刷画像が得られる。典型的なポジティブ版前駆体を現像液で数分間処理すると、露出及び非 - 露出領域の両方が現像液中で溶解し、画像は形成されない。適した例であるポジティブ作用性放射線感受性層の組成及びその製造方法についてのさらなる詳細は、例えば米国特許公開第2009/0197206号明細書、欧州特許公開第823327号明細書、国際公開第97/39894号パンフレット、欧州特許公開第864420号明細書、国際公開第99/63407号パンフレット、欧州特許公開第1826001号明細書、欧州特許公開第901902号明細書、欧州特許公開第909657号明細書及び欧州特許公開第1159133号明細書に記載されている。

#### 【0125】

平版印刷支持体上に「インキ」、例えば上記の硬化可能な液を画像 - 通りに噴射することにより平版印刷マスターを作製するための材料も、本発明から利益を得る。そのような材料中に典型的に存在するインキ受容層は、本発明の意味において「画像記録層」とみなされる。インキ受容層は、場合により下記のような陽極酸化 - 後処理で処理されていることができる陽極酸化されたアルミニウム支持体の表面であることができる。適したインキ受容層の別の例は、国際公開第01/34394号パンフレットに開示されている。

#### 【0126】

#### 支持体

本発明の部材(part)として特に好ましい支持体は、研磨され(grained)且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体である。アルミニウム支持体は通常約0.1~0.6mmの厚さを有する。しかしながら、用いられる印刷版の寸法及び/又は上で印刷版前駆体が露出されるプレート - セッターの寸法に依存して、この厚さを適宜に変えることができる。本発明において用いることができるA1支持体は、好ましくは0.1mm~0.4mm、より好ましくは0.14mm~0.3mm、最も好ましくは0.14mm~0.24mmの厚さを有する。アルミニウムを好ましくは電気化学的研磨又は機械的処理により研磨し、且つリン酸又は硫酸/リン酸混合物を用いる陽極酸化法により陽極酸化する。アルミニウムの研磨及び陽極酸化の両方の方法は、当該技術分野において周知である。

#### 【0127】

アルミニウム支持体を研磨(又は粗面化(roughening))することにより、

10

20

30

40

50

印刷画像の接着及び非 - 画像領域の湿潤性の両方が向上する。研磨段階における電解質の型及び/又は濃度ならびに適用される電圧を変えることにより、異なる型の粒子を得ることができる。表面粗さは、多くの場合に算術平均中心 - 線粗さ  $R_a$  (ISO 4287/1又はDIN 4762)として表され、 $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ で変わり得る。本発明のアルミニウム基質は、好ましくは $0.30 \mu\text{m} \sim 0.60 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.35 \mu\text{m} \sim 0.55 \mu\text{m}$ そして最も好ましくは $0.40 \mu\text{m} \sim 0.50 \mu\text{m}$ の $R_a$ 値を有する。 $R_a$ 値の下限は、好ましくは約 $0.1 \mu\text{m}$ である。研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体の表面の好ましい $R_a$ 値に関するさらなる詳細は、欧州特許公開第1356926号明細書に記載されている。

**【0128】**

アルミニウム支持体を陽極酸化することにより、その摩耗耐性及び親水性を向上させることができる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 層の微細構造ならびに厚さは陽極酸化段階により決定され、陽極酸化重量 (anodic weight) ( $\text{g}/\text{m}^2$  アルミニウム表面上に形成される $\text{Al}_2\text{O}_3$ )は $1 \sim 8 \text{g}/\text{m}^2$ で変わる。陽極酸化重量は、好ましくは $1.5 \text{g}/\text{m}^2 \sim 5.0 \text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $2.5 \text{g}/\text{m}^2 \sim 4.0 \text{g}/\text{m}^2$ そして最も好ましくは $2.5 \text{g}/\text{m}^2 \sim 3.5 \text{g}/\text{m}^2$ である。

**【0129】**

研磨され且つ陽極酸化されたアルミニウム支持体をいわゆる陽極酸化 - 後処理に供し、その表面の親水性を向上させることができる。例えばアルミニウム支持体を、1種もしくはそれより多いアルカリ金属ケイ酸塩化合物を含む溶液 - 例えばアルカリ金属リンケイ酸塩、オルトケイ酸塩、メタケイ酸塩、ヒドロケイ酸塩、ポリケイ酸塩又はピロケイ酸塩を含む溶液 - を用い、高められた温度、例えば95 でその表面を処理することにより、ケイ酸塩化 (silicated) することができる。あるいはまた、リン酸塩処理を適用することができる、それはさらに無機フッ化物を含有することができるリン酸塩溶液を用いて酸化アルミニウム表面を処理することを含む。さらに、酸化アルミニウム表面をクエン酸又はクエン酸塩溶液、グルコン酸又は酒石酸で濯ぐことができる。この処理を室温で行うことができるか、あるいは約30 ~ 50 のわずかに高められた温度で行うことができる。さらに興味深い処理は、酸化アルミニウム表面を重炭酸塩溶液で濯ぐことを含む。さらに、酸化アルミニウム表面をポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールのリン酸エステル、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルアルコールの硫酸エステル及びスルホン化脂肪族アルデヒドとの反応により生成するポリビニルアルコールのアセタール、ポリアクリル酸又は誘導体、例えばCiba Speciality Chemicalsから商業的に入手可能なGLASCOL E15 (登録商標)で処理することができる。これらの後処理の1つもしくはそれより多くを単独で又は組み合わせて行うことができる。これらの処理のもっと詳細な記述は、英国特許公開第1084070号明細書、ドイツ特許公開第4423140号明細書、ドイツ特許公開第4417907号明細書、国際公開第01/54915号パンフレット、国際公開第00/46029号パンフレット、ドイツ特許公開第4001466号明細書、欧州特許公開第292801号明細書、欧州特許公開第291760号明細書及び米国特許第4458005号明細書に示されている。

**【0130】**

好ましい態様において、支持体を最初に上記のような1種もしくはそれより多いケイ酸塩化合物を含む水溶液を用いて処理し、続いてカルボン酸基及び/又はホスホン酸基を有する化合物又はそれらの塩を含む水溶液を用いて支持体を処理する。特に好ましいケイ酸塩化合物は、オルトケイ酸ナトリウム又はカリウムあるいはメタケイ酸ナトリウム又はカリウムである。カルボン酸基及び/又はホスホン酸基を有する化合物ならびに/あるいはそれらのエステル又は塩の適した例は、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルメチルホスホン酸、ポリビニルアルコールのリン酸エステル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸のようなポリマーならびにアクリル酸とビニルホスホン酸のコポリマーである。ポリビニルホスホン酸又はポリ(メタ)アクリル酸を含んでなる溶液は非常に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0131】

支持体は、下記で「ベース層」と呼ばれる親水性層が設けられていることができる柔軟性支持体であることもできる。柔軟性支持体は、例えば紙、プラスチックフィルム又はアルミニウムである。プラスチックフィルムの好ましい例は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどである。プラスチックフィルム支持体は不透明又は透明であることができる。ベース層は、好ましくはホルムアルデヒド、グリオキサール、ポリイソシアナート又は加水分解されたテトラアルキルオルトケイ酸塩のような硬化剤を用いて架橋された親水性結合剤から得られる架橋親水性層であることができる。加水分解されたテトラアルキルオルトケイ酸塩は特に好ましい。親水性ベース層の厚さは、0.2 ~ 25  $\mu\text{m}$  の範囲内で変わることができ、好ましくは1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である。ベース層の好ましい態様のさらなる詳細を、例えば欧州特許公開第1025992号明細書中で見出すことができる。

10

## 【0132】

本発明の方法は、減少した重量及びコストの追加の利点を有する平版印刷版前駆体の支持体に導く。事実、本発明に従うバック層を付着させることにより、支持体及びバック層の厚さの合計である支持体の合計厚さを一定に留めながら、支持体の厚さをバック層の厚さに等しい値だけ減じることができる。平版印刷版の支持体の厚さは、支持体の厚さをいかにして得るかにかわらず、ほとんど用いられる印刷機に関連する寸法的必要条件により決定される。本発明のバック層の使用は、より薄い支持体を用いて平版印刷版前駆体の支持体の必要な合計厚さを得ることを可能にする。支持体としてアルミニウムを用いる場合、あまり厚くないアルミニウム支持体を使用する利点の1つは、高いランレングスの印刷の仕事の間の機械的応力の故の支持体のクラック形成が起こるのが、あまり早期でないことである。さらに、アルミニウムから作られる支持体の場合、支持体の厚さの減少は重量及びコストの有意な減少に相当し得る。好ましくは10%より低い、より好ましくは5%より低い表面被覆率を有するバック層の使用は、連続バック層と比較して多すぎる液を付着させることなく、バック層の必要な厚さを達成することを可能にする。この低いバック層の表面被覆率において付着させるべき液の量の減少は、さらに印刷版前駆体の支持体のコストを減少させる。

20

## 【0133】

本発明の好ましい態様は、0.14 mmの厚さを有するAl支持体上にバルブ - ジェットを用いて不連続バック層を付着させる方法を含む。液は100 c P s かもしくはそれより高い粘度を有し、噴射の後にUV - LEDsにより硬化する。噴射及び硬化の後、バック層は規則的なパターンに従って置かれる点から成る。バック層は40  $\mu\text{m}$  ~ 60  $\mu\text{m}$  の平均厚さ及び1.0 ~ 2.0 mmの点間の距離を以て1 ~ 5%の表面被覆率を有する。バック層の付着後、画像記録層を支持体の前面上にコーティングする。本発明の別の好ましい態様は、0.24 mmのAl支持体上にバルブ - ジェットを用いて点を付着させる方法を含む。液は100 c P s かもしくはそれより高い粘度を有し、噴射の後にUV - LEDsにより硬化する。点は規則的なパターンに従って置かれ、噴射及び硬化の後、バック層は40  $\mu\text{m}$  ~ 60  $\mu\text{m}$  の平均厚さ及び1.0 ~ 2.0 mmの点間の距離を以て1 ~ 5%の表面被覆率を有する。バック層の付着後、画像記録層を支持体の前面上にコーティングする。本発明の他の好ましい態様は、0.24 mmの厚さを有するAl支持体上に不連続バック層を付着させる方法を含む。液はバルブ - ジェットにより付着し、液は100 c P s かもしくはそれより高い粘度を有する。液はLEDにより硬化し、硬化の後、バック層は80 ~ 90のShore A硬度を有する。バック層は規則的なパターンに従って置かれる点から成り、40  $\mu\text{m}$  ~ 60  $\mu\text{m}$  の平均厚さ及び1.0 ~ 2.0 mmの点間の距離を以て1 ~ 5%の表面被覆率を有する。バック層の付着後、画像記録層を支持体の前面上にコーティングする。

30

40

## 【実施例】

## 【0134】

50

## 実施例

下記で本発明をその好ましい態様と結び付けて記載するが、それらの態様に本発明を制限する意図はないことが理解されるであろう。

【0135】

## 硬化可能な液の調製

表2に挙げる成分を受容器 ( r e c i p i e n t ) 中に加えることにより、液1を調製した。各成分を、前の成分が完全に溶解した後に加える。

【0136】

【表2】

表2

成分	量 (重量%)
Laromer TBCH	22.9
Miramer M202	13.9
混合物 1	9.2
Sartomer SR340	13.9
SR531	13.2
Sartomer CD 278	2.3
Irgacure 819	11.5
Lucirin TPO L	0.7
EFKA 3600N	6.0
SR9035	6.0
SR339C	0.4

10

20

30

【0137】

表3に挙げる成分を受容器中に加えることにより、液2を調製した。各成分を、前の成分が完全に溶解した後に加える。

【0138】

【表 3】

表 3

成分	量 (重量%)
Miramer M202	5.00
SR339C	54.5
ACMO	10.00
SR531	14.30
混合物 1	0.70
Sartomer CD278	2.70
Sartomer SR9035	5.00
IRGACURE 819	3.50
Omnirad TPO-L	3.5
BYK UV 3510	0.4

10

20

## 【 0 1 3 9 】

実施例において用いられるすべての材料は、他に特定しなければ、Aldrich Chemical Co. (Belgium) 及び Acros (Belgium) のような標準的な供給源から容易に入手可能であった。

Laromer TBCH は、BASF からの 4 - t . ブチルシクロヘキシルアクリレートである。

Miramer M202 は、MIWON からの 1 , 6 ヘキサンジオール (エトキシル化) ジアクリレートである。

混合物 1 は、ジプロピレングリコールジアクリレート中の 4 重量%の p - メトキシフェノール、10 重量%の 2 , 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール及び 3 . 6 重量%のアルミニウム N - ニトロソ - フェニルヒドロキシルアミン (CUPFERRON AL から入手可能) の混合物である。

30

Sartomer SR340 , SARTOMER からの 2 - フェノキシエチルメタクリレート

SR531 , SARTOMER からの環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート

Sartomer CD 278 , SARTOMER からの一官能基性アクリレートエステル

ACMO は、RAHN AG からのアクリロイルモルホリンである。

40

Irgacure 819 は、CIBA からの UV - 光開始剤である。

Lucirin TPOL , BASF からの UV - 光開始剤

Omnirad TPOL , IGM RESINS BV からの UV - 光開始剤

EFKA 3600N , BASF からの均展剤

BYK UV 3510 , BYK CHEMIE GMBH からのポリエーテル改質ポリジメチルシロキサン湿潤剤

SR9035 , SARTOMER からのエトキシル化 ( 15 ) トリメチロールプロパントリアクリレート

SR339C , SARTOMER からの 2 - フェノキシエチルアクリレート

## 【 0 1 4 0 】

50

あらかじめ規定される画像に従うバック層の適用

以下の通りに不連続バック層を適用した：30 cm x 5 cmの寸法を有する印刷版前駆体を、画像記録層をドラム表面と接触させてドラム上に固定した。ドラムの上部に、固定されたインキジェットヘッド（Toshiba Tec Corp.からのCA4プリントヘッド）を有する印刷ステーションを置いた。ヘッドをマルチドロップモード（multidrop mode）（点当たり8滴）において設定して42 plの滴体積を得、ヘッド駆動電圧は23 Vであり、ヘッド温度は45 °Cであった。ドラム速度は300 m/秒であり、解像度は150 dpiであり、発射振動数（firing frequency）は24.8 kHzであった。あらかじめ規定される画像に従う点から成る噴射されたパターンを、インキジェットヘッドの直後に置かれるLEDバーを用いて即時に硬化させた（100% LED - 出力395 nmにおいて、用いられたLEDsはBaldwin Corp.からの2 UVM124型LEDsであった）。すべての層を噴射した後、LEDsの100%出力において1分間ドラムを回転させることにより、試料をさらに硬化させた。得られるバック層の、Durometer硬度試験により測定される硬度は、液1に基づくバック層に関して84 Shore Aであり、液2に基づくバック層に関して67 Shore Aであった。

10

【0141】

あらかじめ決められる画像は、150 dpiの解像度を有する295画素幅及び1771画素長の1 - ビットティフファイル（tiff file）であった。スクリーンセルは16 x 16画素から作られる。2パーセント表面被覆率は2 x 2画素点と一致し、25パーセント表面被覆率は8 x 8画素点と一致するなどである。規則的なパターンに従って点を置いた。

20

【0142】

スクラッチ形成に対する保護

【実施例1】

【0143】

TPNG - TP版（Agfa Graphics）の裏面に、プリントヘッドが液1の滴を噴射する上記の方法に従って印刷した。あらかじめ規定される画像は、表4中に挙げられる平均表面被覆率の値を有する規則的な点パターンを含有した。試料を23 °C及び50%のRHにおいて4時間、予備 - 状態調節した。2つの版を、画像記録層が隣接する版の裏面と接触するようなやり方で一緒にした。次いで2つの版を30 mm/秒の速度で互いに対して移動させた。上にある版の上に20 gの重りを置き、版の積み重ねの輸送の間の圧力をまねた。1対の版を、参照として合紙シート（Pfleiderer Coral T2）を間に用いて、互いに対して移動させた。次いで現像部分がAgfa Graphicsからの「TP現像液」で満たされたElantrix 85処理機（Agfa Graphics）中で試料を処理した。現像条件は、25秒の滞留時間及び27 °Cの温度であった。画像記録層中のスクラッチの評価は、スクラッチの平均の幅に基づいた。結果を表4にまとめる。

30

【0144】

【表 4】

表 4

噴射される層の数	%における平均表面被覆率		スクラッチの幅(μm)
0	0	比較	52
0 (合紙シートあり)	0	参照	0
5	75	本発明.	31
5	50	本発明.	10
5	25	本発明.	21
5	2	本発明.	1
10	90	本発明.	0
10	75	本発明.	0
10	50	本発明.	0
10	25	本発明.	0
10	2	本発明.	0
25	90	本発明.	0
25	75	本発明.	0
25	50	本発明.	0
25	25	本発明.	0
25	2	本発明.	0

## 【 0 1 4 5 】

これらの結果から、互いの上に少なくとも10層において液1の滴を噴射することにより得られるバック層を用いると、画像記録層のスクラッチのレベルは、支持体の裏面と画像記録層の間に合紙シートを用いる場合のスクラッチのレベルに等しいことがわかる。

## 【実施例 2】

## 【 0 1 4 6 】

硬化可能な液として液1及び液2を用い、実施例1に記載した通りに「Elite Pro」版(Agfa Graphics)の裏面に印刷した。版を互いに対して移動させる試験は、実施例1における試験と同じであった。スクラッチ形成の後、現像部分がAgfa Graphicsからの「Energy Elite Improved Developer」で満たされたElantrix 85処理機(Agfa Graphics)中で試料を処理した。現像条件は、18秒の滞留時間及び22の温度であった。画像記録層中のスクラッチの評価を視覚検査により行った。0：画像記録層の損傷は見られない、1：画像記録層の表面損傷が見られる、2：画像記録層中に浅いスクラッチ、3：画像記録層中に深いスクラッチ。結果を表5にまとめる。

## 【 0 1 4 7 】

【表 5】

表 5

噴射される層の数	%における平均 表面被覆率		液	スクラッチ レベル
0		比較		3
0 (合紙シートあり)	0	参照		2
15	2	本発明.	1	0
15	10	本発明.	1	0
15	25	本発明.	1	1
15	50	本発明.	1	1
25	2	本発明.	1	1
25	10	本発明.	1	1
25	25	本発明.	1	1
25	50	本発明.	1	1
15	2	本発明.	2	0
15	10	本発明.	2	2
15	25	本発明.	2	1
15	50	本発明.	2	2
25	2	本発明.	2	0
25	10	本発明.	2	1
25	25	本発明.	2	0
25	50	本発明.	2	2

## 【 0 1 4 8 】

これらの結果から、互いの上に少なくとも15層において液1又は2を噴射することにより得られるバック層を用いると、画像記録層のスクラッチのレベルは、支持体の裏面と画像記録層の間に合紙シート (interleaf sheet) を用いる場合のスクラッチのレベルに等しいか又はそれより低いことがわかる。

## 【 0 1 4 9 】

摩擦係数

## 【 実施例 3 】

## 【 0 1 5 0 】

表6においてわかる通り、不連続バック層の厚さ及び表面被覆率を変えることは、静及び動摩擦係数を変えることを可能にする。これを証明するために、実施例1で得られる版の摩擦係数を、画像記録層を上にある版の裏面と接触させて測定した。方法ISO 8295:1995に従って摩擦係数の測定を行う。

## 【 0 1 5 1 】

【表 6】

表 6

層の数	%における平均表面被覆率	静摩擦係数	動摩擦係数
0	0	0.32	0.29
5	2	0.5	0.53
5	25	0.77	0.77
5	50	0.88	0.71
5	75	0.77	0.71
5	90	0.77	0.7
10	2	0.66	0.59
10	25	1.2	1.01
10	50	1.27	1.05
10	75	1.95	1.11
10	90	1.92	1.01
25	2	1.04	0.68
25	25	2.53	1.28
25	50	2.7	1.07
25	75	2.8	1.25
25	90	2.71	1.46

## 【 0 1 5 2 】

輸送の間の互いの上の版の動きの故の擦り傷の形成を減じるために、摩擦係数は低すぎないのが好ましい。バック層の表面被覆率及び / 又は厚さを用いて摩擦係数を監視することは、本発明の重要な利点である。

## 【 0 1 5 3 】

粘着性

## 【実施例 4】

## 【 0 1 5 4 】

実施例 1 におけると同じ方法で、N94 VCF 版 (Agfa Graphics) の裏面に印刷した。24 cm x 44 cm の寸法を有する N94 VCF 版 (Agfa Graphics) の裏面に液 1 をコーティングすることにより、比較試料 (COMP-1) を得た。ワイアドコーティングバー (wired coating bar) によりコーティングを行い、硬化後に 15 μm の厚さを有するバック層を得た。UV-A 光を用いて硬化を行った (8 Philips TL 20W/10 UVA (  $\lambda_{max} = 370 \text{ nm}$  ) ランプが備えられたライトボックス (light box) ; 試料とランプの間の距離は ± 10 cm であった)。画像記録層を上にある版の裏面に向けて (against) 試料を積み重ね、積み重ねを 30% の RH 及び 85% の RH に置き、倉庫における版の積み重ねの長期保存条件をまねるために、2500 kg の圧力下に 10 分間置いた。この試験の後、版を積み重ねからばらし (unstacked)、粘着性を評価した。粘着性の程

10

20

30

40

50

度は、1（全く粘着性なし）から4（非常に粘着性で、付着した材料の裏面から画像記録層面への転移）までの等級付けと対応する。結果を表7にまとめる。

【0155】

【表7】

表7

平均表面被覆率 (%)	30% の RH	85% の RH
100 (COMP-1)	2	3
25 (本発明.)	4	4
2 (本発明.)	1	1

10

【0156】

低い表面被覆率において、不連続バック層は裏面上の均一なコーティングに対して（with respect to）粘着性の低下を示す。

【実施例5】

【0157】

実施例4におけると同じ方法で、TPNG-TP版（Agfa Graphics）の裏面を印刷した。実施例4におけると同じ方法で比較試料（COMP-2）を得た。実施例4におけると同じ条件で試料を積み重ねた。10mm/分の速度においてInstron 33R69プルバンク（pull bank）を用い、180°の角度においてサンドイッチを引き離すことにより、粘着力を測定した。結果を表8にまとめる。

20

【0158】

【表8】

表8

%における平均表面被覆率		粘着力
2	本発明.	なし
25	本発明.	測定には低すぎる
30	本発明.	測定には低すぎる
40	本発明.	測定には低すぎる
50	本発明.	測定には低すぎる
100	COMP-2	510N

30

【0159】

結果は、本発明に従って付着した不連続バック層が、あらかじめ規定される画像に従って液を付着させることができないコーティング法を介して適用されるバック層と比較して、積み重ね中の版の粘着性における強い低下を示すことを示している。

40

【実施例6】

【0160】

0.140mmの厚さ及び0.190mmの厚さを有する2つのアルミニウム版を、欧州特許公開第2366545号明細書[0098]に記載されていると同じ方法で研磨し、陽極酸化した。研磨され且つ陽極酸化された2つのアルミニウム支持体の前面上に、欧州特許公開第2366545号明細書に記載されている組成CS-01を有するコーティング溶液を欧州特許公開第2366545号明細書の[0099-0100]に記載されている通りにコーティングし、乾燥した。コーティングされた印刷版前駆体を、210mmの長さ及び22mmの幅を有する版に切断した。0.140mmの厚さを有するアルミ

50

ニウム支持体を有する印刷版前駆体の裏面上に、実施例 1 に記載した方法に従ってバック層を付着させた。プリントヘッドは液 2 の滴を噴射し、互いの上に 1 5 の層を噴射した。支持体の表面から点の上部まで測定されるバック層の厚さは 5 0 μ m であった。あらかじめ規定される画像は上記のような規則的な点パターンを含有し、バック層の表面被覆率は 2 % である。配置方向が版の最長端に最も近い規則的な点パターンの軸は、印刷版前駆体 ( printing precursor plate ) の端と 1 5 ° の角度を示す。アルミニウム支持体とバック層の合計である支持体の合計厚さは、従って : 0 . 1 9 0 mm である。この試料を本発明の試料と呼ぶ。 0 . 1 9 0 mm のアルミニウム支持体を有する印刷版前駆体の試料を下記で比較試料と示す。両試料の支持体の合計厚さは、かくして 0 . 1 9 0 mm に等しい。試料を 2 3 及び 5 0 % の R H において 4 時間、再 - 状態調節した。両試料を 5 0 mm の直径を有する 2 つのスチールローラーの間に置いた。両末端を 1 つのローラーの表面に向け、続いて分当たり 2 0 回の曲げ運動の振動数 ( frequency ) を用いて第 2 のローラーの表面に向かって曲げて、試料を機械的に曲げた。アルミニウム支持体のクラック形成が起こる平均サイクル数は、比較試料に関して 3 0 . 0 0 0 サイクル ( cycle ) であり、本発明の版前駆体試料に関して 2 2 . 0 0 0 サイクルであった。これらの結果は、長いランレングスの印刷の仕事における本発明に従うバック層を有する平版印刷版の耐久性が、支持体の同じ合計厚さに関して、バック層なしの平版印刷版を用いるより高いであろうことを示している。

10

【 図 1 】



Fig. 1

【 図 3 】

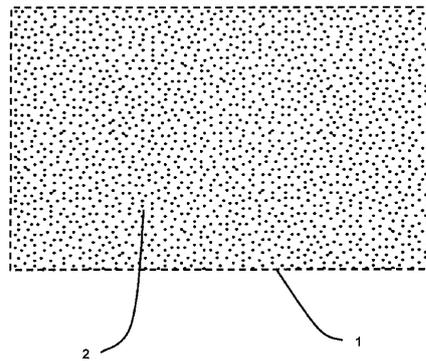


Fig. 3

【 図 2 】

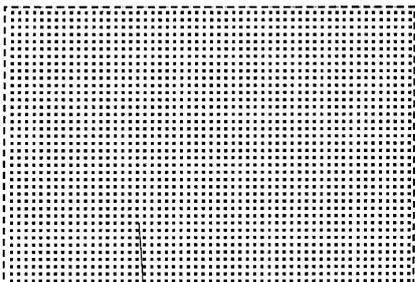


Fig. 2

---

フロントページの続き

(72)発明者 デンメア, カレン

ベルギー・ビー - 2640モルトセル・セプテストラート27・アイピーデパートメント3622  
・アグファ・グラフィクス・ナムローゼ・フェンノートシャツブ内

審査官 藏田 敦之

(56)参考文献 特開平11-052559(JP, A)

特開2002-254843(JP, A)

特開2002-333704(JP, A)

特開2008-064778(JP, A)

特開2002-160468(JP, A)

特開2011-195749(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41N 3/00

B41N 1/12 - 1/14

G03F 7/00