テーマ資料

感光性樹脂版

角 田 隆 弘*

1. 緒 言

光エネルギーを吸収して硬化したり、溶剤に対する溶解性が変化したりする高分子物質を一般に感光性樹脂とよび、最近その利用が急激に増大している。特に製版用感光材料としては、古くから使われてきた重クロム酸塩コロイド感光液が、クロム塩の不安定性（主として温湿度に影響される暗反応）や廃液汚染により、その使用率が次第に低下し、ノクロムの感光性樹脂が重要視されるようになった。

印刷用版材料は、印刷インキを受着した後、印圧によって被印刷体へインキを転移させる画像形成材料で、金属やゴムなどの耐摩耗性物質が、長い間使用されてきた。しかし凹凸のある画線を、金属やゴムの表面につくるには、彫刻や鋳造方法以外は金属の腐食によらねばならない。そして腐食法の場合は、金属表面に写真的耐食レジストを形成させる必要がある。このフォトレジストが感光性樹脂によってつくられる。また凸版を金属やゴムの代りに樹脂によって製版する種々の試みがなされ、特に鋳造方式による樹脂凸版の製版研究は色々おこなわれているが、まだ成功していない。それに反し写真的な焼付け、現像方式で直接凸版をつくる感光性樹脂凸版の研究開発は急速にすすめられ、既に実用化の段階に入っているものが数種類ある。

オフセット平版では版表面の画線に凹凸はないが、画線部のレジストは湿し水の存在でインキを受着する高分子の皮膜形成物質でなければならない。このような条件を満足する感光性樹脂は、かなり以前から開発利用されてきたが、最近特にオフセット輪転用の版に使われるロングランタイプ用のものが研究され、次第に実用化されるようになってきた。

感光性樹脂版は現在平版と凸版に利用されていて、まだ従来の重クロム酸塩コロイド感光材料によるオフセット版や金属凸版の一部を代換しているに過ぎないが、今後は製版の自動化による省力や、処理廃液の公害防止のため、感光性樹脂版が重要視されて、その利用度が急速に増加することが予想される。製版用感光材料となる感光性樹脂の種類は多いが、版式によってそれぞれ特性の異なるものが使用される。たとえばオフセット版用の感光性樹脂は、露光によって焼付けをおこなった後、洗い出し現象により得られた光硬化画像は完全に嫌水性で、印刷時に湿し水の存在で脂肪性の印刷インキを受着するものでなければならない。また感光性樹脂凸版の場合には、感光層が厚いから、露光の際紫外線の透過がよく、露光された部分は層の厚さ全体を通して光硬化することが必要で、従って露光により着色するような感光性樹脂は、紫外線の透過が妨げられるから避けなければならない。しかし、これらは版感光材料として感光性樹脂に要求される特性のほんの一部で、そのほか現像特性、保存安定性、基版への接着性、解像性、耐刷性など多くの印刷版としての適性が必要である。

2. 感光性樹脂の種類と版

2.1 オフセット PS 版

オフセット平版用の感光材料が PS (presensitize) 化されたのは、保存性のよい安定な感光性樹脂が開発されたからである。特に感光液としてばかりでなく、金属板に塗布した感光層でも遮光して保存すれば、高温高温の悪条件で経時変化の少ない高分子有機感光材料が見いだされ、オフセット PS 版の製造を可能にした。

現在オフセット PS 版に用いられている感光性樹脂は、ジアゾ樹脂¹⁾、オルソキノンジアジド・ノボラック²⁾、不飽和ポリエステル・アクリレート³⁾、パラフェニレンジアクリレートポリマー⁴⁾などが主たるものである。

a. ジアゾ樹脂によるオフセット PS 版

ジアゾ基はすぐれた光官能基で、ジアゾ基を含む有機感光材料は、複写用陽画感光紙やマイクロフィルムおよ

昭和 50.2.5 受理
Photopolymer Printing Plates
Takahiro TSUNODA

* 千葉大学工学部
千葉市弥生町 1—33

び版用感光材として広く用いられている。有機感光材料として利用されているジアゾ化合物は、芳香族ジアゾニウム塩類とオルソキノンジアジド類（オルソジアゾオキシド類）である。一般にジアゾ樹脂とよばれている感光材料は、芳香族ジアゾニウム塩類のパラフォルムアルデヒド縮合体で、主としてネガ型のオフセット PS 版に利用されている。

ジアゾニウム塩類のジアゾ基の光分解は、中間分解生成物にイオンとラジカルの二種類があって、最終の反応生成物も変わってくる。しかし、いずれにしても水溶性

のジアゾニウム塩は水に不溶性の物質に変化する。

ネガ型のオフセット PS 版に用いられているジアゾ樹脂は、*p*-ジアゾジフェニルアミンのパラフォルムアルデヒド縮合物¹⁾で、2～3量体の小さな分子であるから、樹脂といってもオリゴマーである。この樹脂は水溶性で

あるが、ジアゾ基の光分解によって塩としての性質が失われ、水に不溶性となる。ジアゾ樹脂の光分解によって得られる画像レジストは、湿し水の存在で脂肪性インキをよく受着し、且つ乾燥状態では安定であるから、オフセット PS 版の感光材料として最適である。ただ分子量が非常に小さい樹脂であるため、そのままでは耐刷性が悪い。耐刷性を上げるためにおこなわれる方法の一つは、画線部に高分子の樹脂皮膜を上をせすることで、エマルジョンラッカーをこすりつけて、乳化されている樹脂をジアゾ樹脂の画線に盛りつける。他の一つの方法は、版の基板であるアルミニウム板の表面を、陽極酸化してからジアゾ樹脂感光液を塗布乾燥すれば、ジアゾ感光層とアルミニウム板表面の接着性が著しく改善され、耐刷性の向上が認められる。

b. オルソキノンジアジド・ノボラックによるオフセット PS 版

オルソキノンジアジド誘導体は、そのジアゾ基がジアゾニウム塩類のジアゾ基と異なり造塩性がなく、したがって水溶性ではないが、光分解により窒素を放出した後カルボキシル基が生成し、アルカリ可溶性となる。1,2-ナフトキノンジアジド誘導体とノボラック樹脂を組み合わせた感光性樹脂は、ポジ型のオフセット PS 版用感光材料として広く利用されている。このポジ型オフセット PS 版は、ノボラック樹脂を感光層に内蔵しているため、耐刷性がよくネガ型のようなラッカー盛りを必要としない。

c. アクリレート・不飽和ポリエステルによるオフセット PS 版

比較的低重合度で、水溶性(あるいは稀アルカリ溶性)の不飽和ポリエステルに、光架橋剤としてアクリレート類を加えた感光性樹脂は、後述する感光性樹脂凸版用の液状感光性樹脂として利用されているが、最近水又はアルカリ現象が可能なネガ型オフセット PS 版用の感光性樹脂にも用いられ、ジアゾ樹脂よりもはるかに耐刷性のよい、いわゆるロングラン型オフセット PS 版がつけられている。アクリレート類は光架橋や光重合の反応速度が速く、架橋や重合の能力もすぐれているから、感光性樹脂の感光要素としては非常に適しているが、ただ欠点として酸素の影響を受けやすく、酸素の存在下で露光されると、アクリロイル基の光解離によって生じた反応性ラジカルが、酸素と反応して失活し、反応性が失われる²⁾。

このような感光層に対する酸素の不活性化効果を防ぐため、PVA や PVP のような水溶性樹脂の皮膜を、感光層にオーバーコートする方法がとられる³⁾。

d. パラフェニレンジアクリレートポリマーによるオフセット PS 版

パラフェニレンジアクリル酸と二つの水酸基をもつグリコール類あるいはフェノール類を縮重合して得られるポリエステルは、一般に有機溶剤に難溶性であるが、たとえばジヒドロキシシクロヘキサンとのポリエステルは、かなり有機溶剤溶性が改善され、ブチロラクトンなどに溶解する⁴⁾。

まず解像力の点は金属版と特に差は認められなかったが(焼付けるネガの濃度は、感光性樹脂版では3~4の高いものが要求される)、凸画線の肩の部分のシャープネスが樹脂の種類によってかなり甘いものがある。また印圧に耐える度合は、当然金属にはおよばないが、非常に細い線や点の場合、画線のみだれが出ることがある。しかし金属版より樹脂版の方が、印刷インキの版から紙への受け渡しが良くおこなわれるから、印圧を下げて印刷することが可能で、画線を乱す欠点はある程度カバーできる。ただ紙型どり用のパターン・プレートでは、かなりの熱と圧が加わるので、樹脂版はまだ金属版におよばないようである。最近パターン・プレート用として、光硬化した画線が特に高い硬度をもつ感光性樹脂凸版が開発されている。

現在実用化されている感光性樹脂凸版は、アルミニウムや鉄の薄い金属板あるいはプラスチックフィルムに、感光層が塗布された感光板として供給されるものと、液状の感光性樹脂を、製版の際金属版やプラスチックフィルム上に塗布し、液状の感光層に露光して画線部分を光硬化させる二種類のタイプがある。それぞれ一長一短で印刷物の種類や、利用者の考えで使い分けられている。使用上の便利さからいえば、固体状の感光板の方がはるかにまざっているが、厚み精度の高い感光層をつくるために、コストアップは避けられない。液状の感光性樹脂を使用するタイプでは、プロセサーを設置すれば、樹脂自体の値段は高いものではないから、一版あたりの原料費は大したことはない。しかし、プロセサーがかなり高価であることと、液状であるため焼付け用のネガを感光材料に密着できないから、画像のボケを生じやすく、解像力が落ちる。固体感光性樹脂版では、200線/インチ位の網点解像力は十分であるが、液体感光性樹脂版では133線/インチ位までが限度で、普通は100線/インチ以下の網点が使われる新聞印刷に多く利用されている。

2.4.1 固層感光板型

固体状の感光層を、金属板やプラスチックフィルム上に塗装した感光性樹脂凸版は、液状感光層型のものより早くから開発された。このタイプのものは、更に洗い出し現像に有機溶剤を用いるものと、水又はアルカリ水溶液によるものの二種類に大別される。

a. ポリアミドによる感光性樹脂凸版

ポリアミド類は、一般にはナイロンという名称で呼ばれているが、合成繊維用に適した分子構造をもつ組成物以外に、カプロラクタム共重合体で、アルコール可溶性ナイロンが感光性樹脂として用いられる。もちろんナイロン自体には感光性基がないが、分子の両端に光活性な

アクリロイル基をもつモノマー、たとえば N, N'-メチレンビスアクリルアミドを加えて光照射すると、ナイロンの線状分子が架橋されてアルコールに不溶性となる。なお添加剤として反応開始剤のベンジルやベンゾイン類が加えられ、増感剤の役割を果たし、また感光層成型の際の熱重合防止剤として、ハイドロキノンのようなキノン類が加えられる。

ナイロン版は他の感光性樹脂凸版に比較し、最も耐刷力のよい強固な画線を形成し、解像力もすぐれているが、コストが高いのと、アルコール現象である点が敬遠されて、その利用範囲はビジネスホームや金属印刷の一部に使用されているに過ぎない。

b. アクリレートモノマーによる感光性樹脂凸版

アクリル酸およびその誘導体の光重合反応については、古くから知られていて感光性樹脂の感光要素としても、いろいろなかたちで広く利用されている。アクリル酸エステル類は重合しても着色しないから、感光層の厚い感光性樹脂凸版の感光要素として非常に好都合である。それは露光の際感光層の表面に着色がおけると、重合に必要な紫外線が表面で吸収され、感光層の厚み全体を光硬化しないからである。感光性樹脂に用いられるアクリル酸エステル類は、モノアクリレート類ではなく多価アルコールのエステルで、ジあるいはトリアクリレートなどポリアクリレート類が用いられる。これは単官能性のモノアクリレート類は、形成されるポリマーが線状で、よい感光皮膜やレリーフが得られないからである。ポリアクリレート類の場合は、重合と同時に架橋がおこるため強固な光硬化画像が形成される。実際によく使われるポリアクリレート類は、たとえばジエチレングリコール・ジメタアクリレートやペンタエリスリトール・トリアクリレートなどである。

アクリレート類が酸素の影響で、光ラジカル重合反応が著しく妨害されることは、既に2.1.cで述べたが、感光性樹脂凸版の場合も例外ではない。したがって露光前に炭酸ガスのような不活性ガスで、感光層中の酸素を追いついてやる必要がある。またアクリロイル基のラジカル化を促進させるために、反応開始剤としてベンゾイン、ベンジル、ベンゾフェノンなどのケトン類などが加えられ、感度が著しく高められる。

固層型の感光性樹脂凸版では、感光要素であるアクリレート類がモノマーであるから、それらを厚い感光層にするには支持体となる樹脂が必要である。たとえばもしその樹脂版がアルカリ現像であれば、アルカリ可溶性のセルロースアセテートサクシネートやポリビニル水素オキザレートなどが用いられる¹⁴⁾。なお、感光層成型の際の熱重合を防止するため、ヒドロキノンなども加えられている。

アクリレートモノマーによる感光性樹脂凸版は、解像力のすぐれた掘りの深い凸版をつくることと、現像がうすいアルカリ水溶液でおこなえる点で、非常に有利であるが、露光前の炭酸ガスによるコンディショニングのわずらわしさと、コスト高および細い網点部分の耐刷性が不十分なことなどから、特殊なベタ印刷物以外には、わが国ではあまり利用されていない。

c. ポリビニルアルコールによる感光性樹脂凸版

ポリビニルアルコールがジアゾ樹脂によって光架橋され、水に不溶性の網目構造になることは既に2.2で述べたが、光架橋剤としてアクリレートモノマーを加えた感光層の感光性樹脂凸版が実用化されている¹⁵⁾。この場合も反応開始剤として硝酸ウラニルやベンジル類が加えられ、更に成型の際の熱重合防止剤としてヒドロキノンなどが添加されている。アクリレートモノマーが感光要素であるから、その光ラジカル化反応を酸素が妨害することは避けられない。したがって、必要な場合は炭酸ガスによるコンディショニングをおこなわねばならない。

ポリビニルアルコールの感光性樹脂凸版は、洗い出し現像が水でおこなえることと、版板のコストが固体版にもかかわらず比較的低いことが利点で、アメリカの小新聞社では盛んに利用している。ただ耐水性が悪いため、多湿の場所での使用は不適當である。

2.4.2 液層感光板型

感光性樹脂を液体状のまま支持体の上で画像露光する方法は、固層版の成型コストをゼロにする点で非常に有利であるが、液状の感光性樹脂が光硬化し体積収縮することによっておこる画像誤差の問題や、樹脂組成が分子量の小さいプレポリマーを使用するため、形成された画像の強度が十分でないなど多くの問題点をもっている。

しかし低コストで運搬に便利な液状樹脂は、その用途が次第に拡大している。特に新聞社の製版のように短時間で多くの版を必要とするところでは、プロセサーによる連続製版が可能な液状感光性樹脂凸版が好都合である。

液状の感光層は、図-1、-2に示されるように、焼付け用ガラス板の上においたネガに、更に0.9ミクロンのうすいカバーフィルムをおき、フレームで囲んだスペースに、感光性樹脂を流し込んでつくられる。次に支持板となるうすいアルミ板、銅板（表面にハレーション防止

図-1 ネガフィルムの装置

図-2 樹脂注入

図-3 露光

図-4 洗い出し

図-5 乾燥・露光

層と接着層をもつ)又は透明なポリエステルフィルムをおく。この時支持板は完全に平らで、少しでもたわみがないことが重要である。もし少しでもたわんでいると、付着する感光層の厚みが変化して、版の厚み精度が出ない。これを防ぐには、平滑な剛板に支持板を真空中で密着させる方法がとられる。

露光はアルミ板や銅板のような不透明支持板では、図-3のようにネガ側のみからおこない、透明なポリエステルフィルムの場合は、バック露光により支持板を通した露光をおこない、樹脂層と支持板が接着される。支持板がアルミニウム板、銅板の場合は、樹脂の伸縮による画像サイズの変形が防がれる長所があるが、ポリエステルフィルムの方が軽く、まるめたりすることが簡単で、取り扱いに便利である。

図-4は弱アルカリ水溶液を、露光後の樹脂版に吹きつけて、未露光部の液状残存樹脂を洗い出す操作を示しているが、水溶液を用いないで100°C位の熱風を強く吹きつけて、非画線部の液状樹脂を取り除き、凸版をつくる方法もある。なお、図-5の後露光は、形成された凸状画線の強化に有効である。

a. 不飽和ポリエステルによる感光性樹脂凸版

ポリエチレングリコールのような多価アルコールと、フマル酸のような二塩基性不飽和脂肪酸のポリエステルに、アクリル酸誘導体を光架橋剤として加えた感光性樹脂が液状感光性樹脂凸版に使用される。この場合ポリエチレンエーテルグリコールの n が生成不飽和ポリエステルの性質を左右し、未露光部分の樹脂が十分親水性で、うすいアルカリ水溶液で洗い出し現象ができ、しかも露光後はゴム弾性をもった凸状画線を構成するために、不飽和ポリエステル中のアルコール成分のエーテル結合が、少なくとも5コなくてはならないといわれる³⁾。

液状の感光性樹脂として用いられる不飽和ポリエステル

は、分子量が500~3,000位のプレポリマーで、フマル酸系の不飽和ポリエステルはゲル化しやすく、貯蔵安定性が悪いから、安定剤としてヒドロキノンなどが加えられる。不飽和ポリエステル分子中の二重結合は、過酸化物などを開始剤として加え、加温されると架橋して網状結合をおこなすが、この反応を光で効率よくおこなわせるには、アクリル酸誘導体のような光活性架橋剤を添加し、更に反応開始剤としてベンゾイン、ベンジルなどが加えられる。

不飽和ポリエステルの酸成分の一部を、芳香族ポリカルボン酸たとえばトリメシン酸でおきかえ、その際芳香核のカルボン酸基を一コ位未反応に残せば、稀アルカリ水溶液に可溶なポリエステルが得られる。この不飽和

ポリエステルは、光硬化して得られる印刷用凸版画像の硬度および寸法安定性がすぐれているといわれる¹⁶⁾。

b. 不飽和基をもつポリウレタンによる感光性樹脂凸版

アリルアルコールなど二重結合をもつアルコール類と、ポリエチレンエーテルグリコールなどの多価アルコール類およびフェニレンジイソシアネート類を反応させ、分子の末端に二重結合のあるポリウレタンを合成性すれば、たとえば次のような構造のポリマーが得られる。

次にこの活性な二重結合をもつポリウレタンに、二つ以上のチオール基(-SH)をもつポリチオール類、たとえばエチレングリコールビス(チオグリコレート)を反応させ、ポリウレタンの二重結合の一部をチオエーテル結合とした感光性樹脂をつくれば、光硬化によって二重

耐溶剤性, 耐熱性, 耐伸縮性にすぐれているといわれる。なお, この液状感光性樹脂には, 反応開始剤としてベンゾフェノン, アントラセン類が加えられ, 更に熱重合防止剤としてヒドロキノンやナフチルアミン類が添加される¹⁷⁾。

3. 結 言

感光性樹脂版はいままでのところ, 主として平版と凸版の分野で用いられているが, 最近はスクリーン印刷版にも利用が次第に増加しつつあり, 今後はグラビア版の製版を感光性樹脂でおこなう問題が残されている。グラビアも網グラビアは耐食レジストとして, 既にポリケイヒ酸ビニルが使用されているが, カーボンティッシュを用いるコンベンショナルグラビアでは, 感光性樹脂による適当なフォトレジストが見いだされていない。

参考文献

- 1) A. R. Materazzi : TAGA Proceedings, 241 (1967)
K. Shimazu : 3rd Symposium of SPSE on Unconventional Photographic System, 94 (1971)
- 2) カーレ, 特公報 昭 37-18015 等
- 3) 旭化成工業, 特公報 昭 43-19125, 昭 47-12642 特公報 昭 47-32682
- 4) コダック, 特公報 昭 48-2042
- 5) P. Walker, V. J. Webers and G. A. Thommes : *J. Photo. Sci.*, 18, 150 (1970)
- 6) デュボン, 特公報 昭 46-32714 昭 46-35687
- 7) バイエル, U. S. Pat., 3,030,208
- 8) T. Tsunoda and T. Yamaoka : *J. Appl. Polymer Sci.*, 8, 1379 (1964)
山岡亜夫, 角田隆弘 : 日本印刷学会論文集, 7, 38 (1964)
- 9) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. Van Deusen and J. F. Wricht : *J. Appl. Polymer Sci.*, 2 [6], 302 (1959)
- 10) 粕川俊一 : 日本印刷学会論文集, 14, 44 (1973)
- 11) 渡辺 劭, 山田裕良, 平井好夫 : 日本印刷学会論文集, 14, 56 (1973)
- 12) T. Tsunoda : *Tehcnical Papers of Photopolymer Conference*, 20 (1973)
- 13) パスフ, 特公報 昭 46-21248 昭 46-26125 昭 46-27483
- 14) デュボン, 特公報 昭 39-1112
- 15) 日本ペイント, 特公報 昭 46-42450
- 16) 帝人, 特公報 昭 48-6158
- 17) グレース, 特公報 昭 46-39404 昭 48-43126