

UVインキ対応高耐刷無処理CTPの開発

工藤 康太郎*, 渡辺 則章*, 園川 浩二*, 光本 知由*, 津村 享佑**,
芝本 匡雄**, 村上 平***

Development of Processless CTP Plates with High Printing Durability and Adaptability to UV Ink Printing

Kotaro KUDO*, Noriaki WATANABE*, Koji SONOKAWA*, Tomoyoshi MITSUMOTO*,
Kyosuke TSUMURA**, Tadao SHIBAMOTO**, and Taira MURAKAMI***

Abstract

In the practical application of processless CTP plates that have high printing durability and adaptability to UV ink printing, one of the most important issues is the balance between high-definition suitability and high reactivity in the photopolymerization system. By formulating a mathematical model for the initiation system, we found that it is possible to maintain this balance through a combination of controlling the amount of radicals and delaying their generation.

1. はじめに

近年、印刷市場では、コスト削減、環境対応、生産性向上が強く求められており、これらを同時に達成するためには材料、処理工程数、エネルギー、排出物、水などの観点から総合的に無駄をなくしていく省資源の考え方が有効である。当社は印刷業界向け商品の環境配慮設計に早くから着手し、CTP (Computer to Plate) はPCR (Product Category Rule) に則り、2009年末に「サーマルCTP」で業界初のCFP認証を受けて表示を開始した。また、CTPの支持体であるアルミニウムを同じCTP支持体にリサイクルする“PLATE to PLATE システム”の提案¹⁾や、減圧蒸留により現像廃液を濃縮するXR技術や自動現像機の処理能力を向上させるLBL技術をはじめとする廃液削減処理システムの提案²⁾など、幅広く環境配慮設計・製造技術の開発を行ってきた。その中でも、無処理サーマルCTP³⁾は、印刷機上で未硬化の感光層がインキ中に微分散されながら刷り出しの紙面へと排出されるため、

自動現像機による現像処理工程が不要で、処理液、廃液、水(希釈、洗浄)、自動現像機の駆動エネルギー(電気)、スペース(設置場所、補充装置、薬品保管、パーツ保管)、メンテナンス工数のすべてがゼロとなり、刷版工程における究極の省資源効果をもたらす技術である。2015年に、省資源ソリューションの世界ブランド「SUPERIA」を発表し、2016年に、かねてから要望の高かったUVインキ対応高耐刷無処理CTP『SUPERIA ZD』を発表した。本稿では、UVインキ対応高耐刷無処理CTP『SUPERIA ZD』の開発経緯および中核技術の一つである、「高反応化」と「高精細適性」の両立技術について報告する。

2. 「SUPERIA ZD」の開発経緯

2.1 UVインキ対応高耐刷無処理CTPの必要性

近年の印刷市場では、UVインキの高速硬化性のメリットを生かした納期短縮や環境への影響低減等の理由により、

本誌投稿論文(受理2016年12月13日)

*富士フイルムグローバルグラフィックシステムズ(株)
生産開発本部 開発センター

〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

*Production, Research & Development Headquarters
Research & Development Center
FUJIFILM Global Graphic Systems Co., Ltd.
4000, Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka,
421-0396, Japan

**富士フイルム(株) R & D統括本部
解析技術センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

** Analysis Technology Center

Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa
250-0193, Japan

***富士フイルム(株) R & D統括本部
解析技術センター

〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

*** Analysis Technology Center

Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation

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

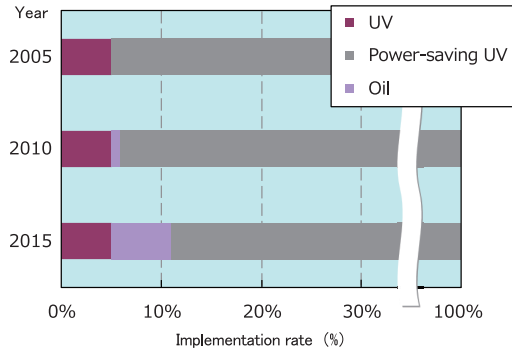


Fig. 1 Estimated rate of implementation of UV printing machines in the domestic market

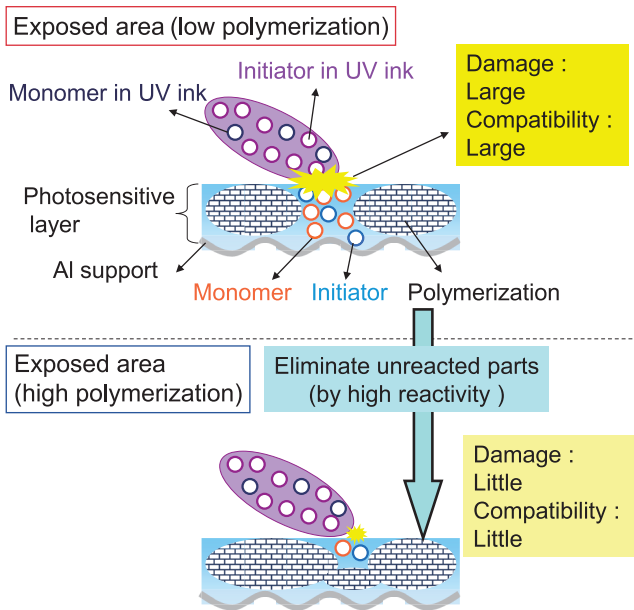


Fig. 2 Influence of UV ink on exposed image area

UV印刷機の導入⁴⁾が進んでいる (Fig. 1)。

今後もUV印刷市場は増加すると予測されるが、現行の無処理CTP『SUPERIA ZP』ではUV印刷に対して耐刷性がないため、UVインキ対応高耐刷無処理CTPの開発が必要となった。

2.2 感光層の高反応性の必要性

UVインキによる耐刷性劣化の原因は、無処理CTPの感光層成分とインキの組成が近いことにある (Table 1)。

無処理CTPとUVインキは共にラジカル重合により硬化させるため、使用する素材が近くなり、無処理CTPとUVインキとの相溶性が高くなる。相溶性が高いと画像部の膨潤等が発生し、結果として耐刷性の劣化に繋がる (Fig. 2上図)。UV印刷への適性を付与するためには、感光層を高反応化させることによって、UVインキによる画像部の膨潤等のダメージを減らす設計が必要である (Fig. 2下図)。

一方、油性インキは酸化重合により硬化するため、素材としての相溶性は低く耐刷劣化は起きにくい。

Table.1 Composition list of oily / UV ink and processless CTP

	Processless CTP	UV-curable ink	Oil ink
Initiator	use	use	none
Monomer	use	use	none
Solvent	none	none	use
Polymer	use	none	use
Colorant	use	use	use

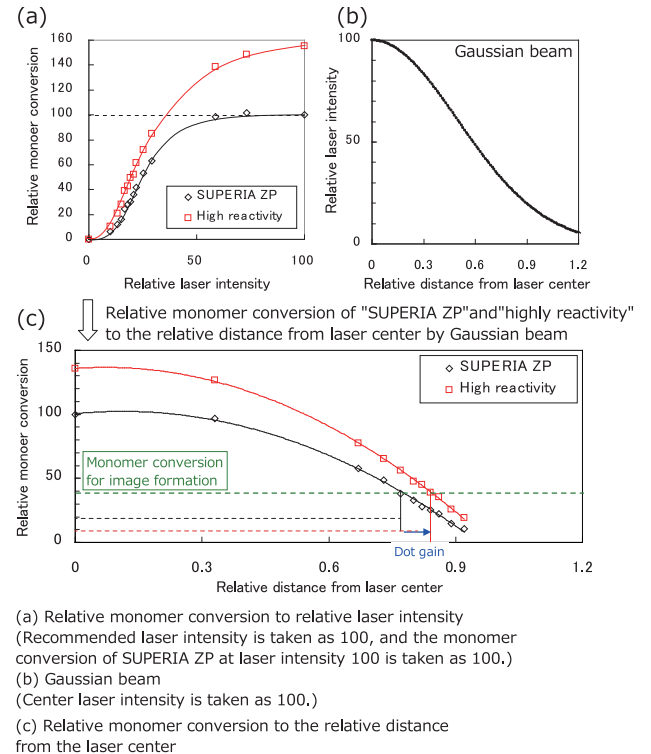


Fig. 3 High reactivity and image formability

2.3 高反応性の弊害

ただし、ただ高反応化すればよいというわけではない。

露光量に対して感光膜の反応性を向上させた結果の一例を Fig. 3 (a) に示す (縦軸はSUPERIA ZPの飽和重合率を100とした場合の相対値 (relative monomer conversion) を示す)。単純に高反応化すると、低露光部/高露光部において共に重合率は向上する。露光機のレーザープロファイルがガウシアン分布のように強度分布を持つ場合 (Fig. 3 (b)), 低露光部が高反応化することでレーザー照射での画像形成範囲が広がるため、網点が太り、高精細印刷に対する適性が失われる (Fig. 3 (c))。

「高反応性」と「高精細適性」を実現させるためには、低露光での反応性を抑制し、高露光で反応性を向上させることが重要である。つまり、Fig. 4の点線で示す反応性が理想的な高反応性であり、目指す設計である。

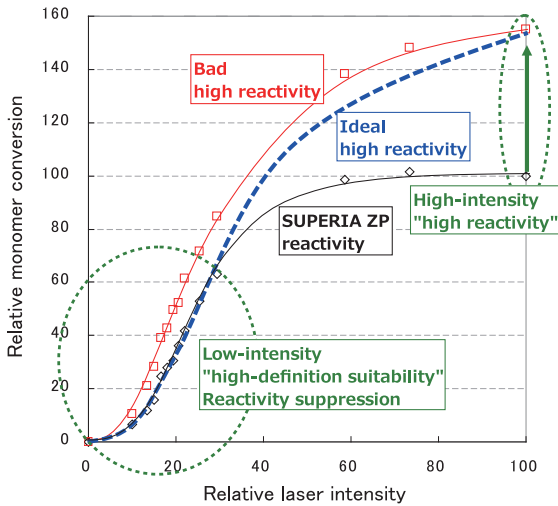
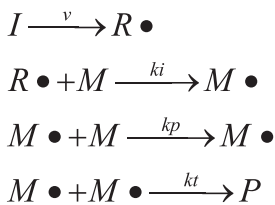


Fig. 4 Ideal high reactivity

3. 反応速度論に基づく設計

低露光部での反応抑制には、重合禁止剤の添加等でラジカルを消失させて反応を止めるという手段が有効であるが、高露光部での発生ラジカルも減少するというドローバックがある。低露光部ではラジカルを消失させた上で、高露光部において発生したラジカルを効率良く重合反応に繋げる新たな機構の開発が重要である。このために、反応速度論⁵⁾に基づく設計を試みた。

感光膜が開始剤とモノマーからなる簡単な系を考えた。開始剤をI、開始剤ラジカルをR・、モノマーをM、モノマーラジカルをM・、ポリマーをPとする。反応スキームは以下に示す式を採用した。



ここで、 v は開始剤ラジカルの発生する速度定数、 k_i は重合開始反応速度定数、 k_p は生長反応速度定数、 k_t は停止反応速度定数である。

このスキームから、I、R・、M、M・の濃度[I]、[R・]、[M]、[M・]が従う微分方程式は

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}[I] &= -v[I] \\
 \frac{d}{dt}[R\cdot] &= v[I] - k_i[R\cdot][M] \\
 \frac{d}{dt}[M] &= -k_i[R\cdot][M] - k_p[M\cdot][M] \\
 \frac{d}{dt}[M\cdot] &= k_i[R\cdot][M] - 2k_t[M\cdot]^2
 \end{aligned}$$

となる。この微分方程式を解き、モノマーの残存量[M]と開始剤[I]の残存量を関係付ける式として

$$[M] = [M]_0 \exp\left[-k_p \sqrt{\frac{2}{v k_i}} (\sqrt{[I]_0} - \sqrt{[I]})\right]$$

を得られる。 $[M]_0$ と $[I]_0$ はモノマーと開始剤の初期濃度をそれぞれ意味する。発生ラジカル数が一定、つまり $\sqrt{[I]}$ を定数とした場合、前記モノマーと開始剤量の関係式より、モノマー反応率のラジカル発生の速度 v の依存性はFig.5に示す関係となる。

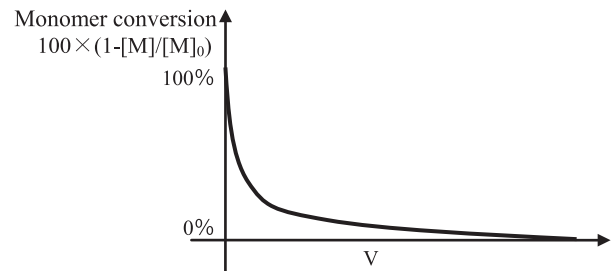


Fig. 5 Dependence of polymerization rate on constant radical-generation rate v

Fig. 5より、 v が小さいほど、モノマー反応率は上昇することが判明した。この結果から、発生ラジカルの総数が一定でもラジカル発生を遅延化できればモノマー反応率は向上できるという知見を得た。

従来処方 (SUPERIA ZP) の反応スキームでは反応速度定数 v は色素の励起寿命に依存するため、遅延化が困難である。そこで、ラジカル発生の遅延化の知見を実現するため、従来処方に新たな反応スキームを導入することを考案した (Fig. 6)。この反応スキームの特徴は、従来処方の反応生成物 (Dye・) をトリガーにラジカル反応がさらに進行することである。

前記反応スキームで反応性が向上することを検証するため、SUPERIA ZPに数理モデルを適用し、素材の反応率の露光量・処方依存性を再現するように各種速度定数を決定した。その上で、Fig. 6の反応スキームに従う、露光後にも起こりうるラジカル発生 $[R_2\cdot]$ を数理モデルに組み込んだ。 $[R_2\cdot]$ の発生の速度定数を v_2 として、開始剤ラジカルの発生

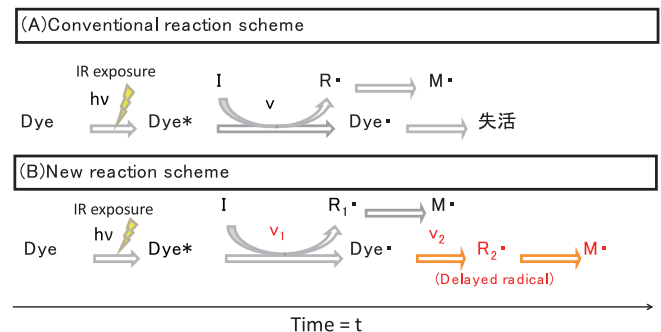


Fig. 6 Reaction scheme for delaying the generation of radicals

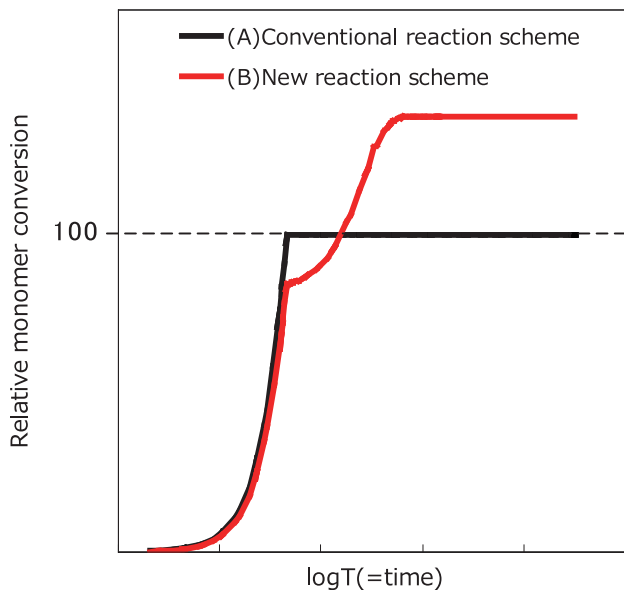


Fig. 7 Time profiles of the monomer conversion of reaction schemes (A) and (B) in the mathematical model

の1/100のスピード ($v_2 / v_1 = 1/100$) とし、モノマー反応率の時間変化を求めた。(Fig. 7) 従来処方 (A) よりも新規反応 (B) の方がよりモノマー反応率が向上することが判明し、新反応スキームによるラジカル遅延化が反応性向上に有効であることが判明した。

4. 「高反応性」と「高精細適性」の両立

上記結果を受けて、2種以上の開始ラジカルの発生タイミングをずらす設計に着手した。遅延ラジカルの有無はナノ秒過渡吸収測定により確認した (Fig. 8)。従来処方のラジカル発生量はレーザー露光直後にピークを迎え、そのピークは単一であるのに対して、遅延ラジカルを発生させるスキームを組み込んだ処方では露光直後のピークとは別に、時間差においてラジカル発生量のピークが存在していることが確認された。つまり、遅延ラジカルが発生しており、狙い通りの設計となっていることを確認した。

さらに、感光層の組成は同じでも酸素遮断層を設ける (=酸素透過量を制御する) ことで遅延ラジカル発生量は大幅に向上することを確認した (Fig. 9 (a) に対して (b))。つまり、遅延ラジカル発生機構を組み入れることに加えて、酸素透過量を制御することが、重合反応効率を最大限に引き上げる感光膜設計となることを判明した。

低露光部での反応性抑制として開始剤量を減らし、一方で、高露光部の反応性を高めるために、遅延ラジカルを発生させる反応スキームと酸素透過量の制御された感光層設計で所望の系を構築した。『SUPERIA ZD』の露光量に対しての反応性を示す (Fig. 10) 高精細適性を有した上で大幅な耐刷性の向上およびUVインキへの適性付与を可能とした。

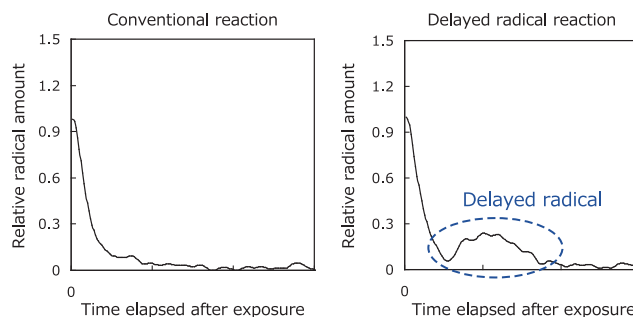


Fig. 8 Relative amount of radicals generated over time after exposure (The amount of radicals is unity at time T = 0)

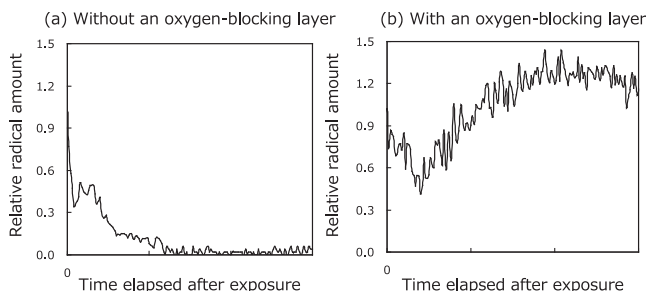
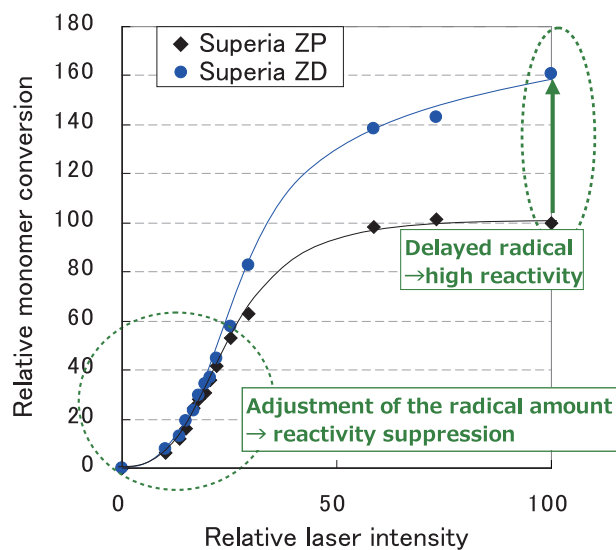


Fig. 9 Relative amount of radicals generated with or without an oxygen-blocking layer (The amount of radicals is unity at time T = 0)

5. まとめ

UVインキ対応高耐刷無処理サーマルCTPの実用化において、「光重合系における高反応性と高精細適性の両立」が重要な課題の一つであった。発生ラジカル数を制限した上で反応率を向上できる開始系を数値モデル等で検討した結果、「ラジカル発生の遅延化」が有効であることを見出した。遅延ラジカルを発生させる反応スキームを組み込んだ上で、開始ラジカル総量を減らし、かつ酸素透過量も調整することで反応の硬調化を実現し、『SUPERIA ZD』の開発に成功した。



Monomer conversion of SUPERIA ZP at a laser intensity of 100 is taken as 100

Fig. 10 Reactivity of SUPERIA ZD

参考文献

- 1) 大岸良夫, 山崎徹, 長田正和, 吉川直紀, 貝崎元. “PS版/CTP版の廃材アルミのクローズドリサイクル技術によるCO2削減”. 第121回日本印刷学会研究発表会講演予稿集. 日本印刷学会. 2008. P-09.
- 2) 渡辺年宏. “CTP版用廃液量削減処理システムの開発”, 第130回日本印刷学会研究発表会講演予稿集. 日本印刷学会. 2013. A-02.
- 3) 園川浩二. “無処理サーマルCTP版材(ET-S・ET-SH)の開発”. 第123回日本印刷学会研究発表会講演予稿集. 日本印刷学会. 技術賞受賞講演.
- 4) 富士フイルムグローバルグラフィックシステムズ株式会社: “極める! UV印刷~材料で活かすUVのメリット~”, page2016, 2016.
- 5) P. W. アトキンス. 物理化学 下. 東京化学同人. 1980. p.1042.

商標について

- 本文中に使われている「SUPERIA」は富士フイルム(株)の商標または登録商標です。
- その他, 本論文で使われている会社名, システム・製品名は, 一般に各社の商標または登録商標です。