



(10) 授权公告号 CN 113632003 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 11

(21) 申请号 202080025766.9

(22) 申请日 2020.03.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113632003 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

(30) 优先权数据
2019-063700 2019.03.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/013962 2020.03.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/196820 JA 2020.10.01

(73) 专利权人 东洋纺MC株式会社
地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目
13番1号大阪梅田双子塔南栋

(72) 发明人 山田裕登

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int.Cl.
G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/095 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101821097 A, 2010.09.01
CN 103370656 A, 2013.10.23
CN 108025581 A, 2018.05.11
JP 2000282085 A, 2000.10.10
JP 2004264649 A, 2004.09.24
JP 2004279806 A, 2004.10.07
JP 2004287194 A, 2004.10.14
JP H06258847 A, 1994.09.16
CN 102193309 A, 2011.09.21

审查员 刘心勤

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

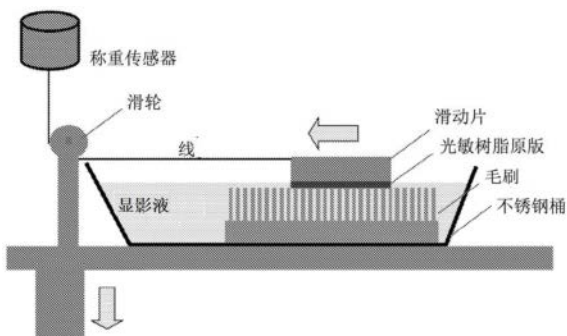
(54) 发明名称

柔版印刷版用显影液组合物、显影液及印刷原版的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种显影液组合物,其即使是细毛刷也能满足高显影速度,并且能够以高水平满足全部下述现有技术中的课题:图像重现性、光敏树脂层中的未光交联光敏树脂及图像掩模层的分散性。一种可水显影的光敏柔版印刷原版用显影液组合物,显影液组合物以(a):(b)为25:75~75:25(质量比)含有(a)烷基的碳原子数为8~19且HLB值为11~16的聚乙二醇的单烷基醚和/或单烷基酯的非离子系表面活性剂、及(b)选自油酸金属盐、月桂酸金属盐、十二烷基苯磺酸金属盐及月桂基硫酸金属盐中的一种以上的阴离子系表面活性剂,在含有1质量%的显影液组合物、99质量%的水的水性显影液中,印刷原版表

面的毛刷摩擦系数为0.60~0.75[-]的范围。



1. 一种显影液组合物, 其为可水显影的光敏柔版印刷原版用显影液组合物, 其特征在于, 所述显影液组合物以 (a) : (b) 质量比为 25:75 ~ 75:25 含有 (a) 烷基的碳原子数为 8 ~ 19 且 HLB 值为 11 ~ 15 的聚乙二醇的单烷基醚和/或单烷基酯的非离子系表面活性剂, 及 (b) 选自油酸金属盐、月桂酸金属盐、十二烷基苯磺酸金属盐及月桂基硫酸金属盐中的一种以上的阴离子系表面活性剂, 并且, 仅含有所述 (a) 作为非离子系表面活性剂,

在含有 1 质量% 的所述显影液组合物、99 质量% 的水的水性显影液中, 测得的印刷原版表面的毛刷摩擦系数为 0.60 ~ 0.75 [-] 的范围,

所述毛刷摩擦系数是指在水性显影液中, 使毛刷划过印刷原版表面时的摩擦力, 其由下式进行计算:

毛刷摩擦系数 = 滑动片的摩擦力 ÷ 滑动片重量 ÷ 重力加速度常数

滑动片重量: 金属板和柔版印刷原版浸入水性显影液前的总质量,

摩擦力的单位是 mN, 滑动片重量的单位是 g, 重力加速度常数的单位是 m/s^2 。

2. 如权利要求 1 所述的显影液组合物, 其特征在于, (a) 非离子系表面活性剂是选自聚氧乙烯-2-乙基己基醚、聚氧乙烯异癸基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚乙二醇单辛酸酯、聚乙二醇单癸酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇肉豆蔻酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯及聚氧乙烯单硬脂酸酯中的一种以上的化合物。

3. 一种水性显影液, 其特征在于, 含有 0.1 ~ 10 质量% 的权利要求 1 或 2 所述的显影液组合物, 及 90 ~ 99.9 质量% 的水。

4. 一种柔版印刷版的制造方法, 其特征在于, 包括以权利要求 3 所述的水性显影液对 CTP 柔版印刷原版进行显影的工序, 所述 CTP 柔版印刷原版具有至少依次层叠 (A) 支持体、(B) 光敏树脂层、(C) 保护层及 (D) 含有炭黑的红外线光敏层而成的构成。

5. 一种柔版印刷版的制造方法, 其特征在于, 包括以权利要求 3 所述的水性显影液对柔版印刷原版进行显影的工序, 所述柔版印刷原版具有至少依次层叠 (A) 支持体、(B) 光敏树脂层及 (E) 粘接防止层而成的构成。

柔版印刷版用显影液组合物、显影液及印刷原版的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于可水显影的光敏树脂印刷版中的水性显影液,特别是适用于具有含有炭黑的红外线光敏层的CTP方式的柔版印刷原版及负片方式的柔版印刷原版的水性显影液。

背景技术

[0002] 通常的做法是使用在支持体上设有由光敏树脂组合物得到的光敏树脂层的光敏树脂版作为印刷版,其在树脂凸版、平版印刷、凹版印刷、柔版印刷等各个领域已成为主流。作为用于这些印刷版的光敏树脂组合物,从对环境的影响和加工性的观点出发,强烈需要能以水性显影液显影的光敏树脂组合物。作为可水显影的光敏树脂组合物,一种由合成橡胶、亲水性聚合物和交联剂组成的组合物已投放市场。

[0003] 为了制造这些印刷版,广泛使用将原片膜真空密合到光敏树脂印刷原版上并介由原片膜照射活性光线的方法(负片法)。在负片法中,选择性地在用活性光线照射的曝光部中进行光交联反应,并形成图像部。随后,将未曝光部中的未光交联树脂组合物用水性显影液清洗除去,获得凹凸的凸版(relief)。

[0004] 由于这种负片方式的印刷版需要原片膜,因此需要制作原片膜的时间和成本。此外,原片膜的显影中需要化学处理和显影废液的处理,因此伴随有环境卫生方面的不利。

[0005] 近年来,随着计算机的进步,提出了一种将计算机处理的信息直接输出到光敏树脂印刷原版上,无需原片膜制造工序即可得到印版的方法(直接制版Computer to Plate, CTP方式)。CTP方式中,在印版上设置对活性光线不透明的红外线光敏层,用红外激光对红外线光敏层进行局部蒸散,由此形成图像掩模。随后,通过以与负片方式同样地用活性光线照射来形成图像部,并且用水性显影液清洗除去未曝光部(未光交联的光敏树脂),获得具有凹凸的凸版。这种CTP方式的优点是不需要上述制作原片膜的步骤,不需要处理原片膜的显影废液,在环境卫生方面是优选的,并且可以获得具有清晰结构的凸版,因此目前CTP方法是主流。

[0006] 用于这种可水显影的光敏树脂印刷原版的显影的水性显影液,要求其显影时间短,从印刷重现性的观点出发要求其能够重现精细的图像。图像掩模层和感光树脂层中的未光交联的光敏树脂组合物溶解或分散在显影液中。这里,当使用相同的水性显影液重复显影时,存在下述问题:分散在显影液中的未光联树脂和图像掩模层(浮渣)附着到毛刷上,降低显影性,或者再附着于印刷版的表面,使版面质量变差等。已经提出了用于改善这些问题的各种方案。

[0007] 专利文献1提出了一种混合有非离子系表面活性剂的水性显影液。该显影液通过将聚亚烷基二醇二烷基醚与聚亚烷基二醇单烷基醚组合来增强未交联的光敏树脂组合物的分散性。然而,由于没有考虑上述图像掩模层的分散性,用于CTP方法的图像掩模层的炭黑和疏水性聚合物无法充分分散。此外,用于制造印刷版的显影速度不充分。

[0008] 专利文献2提出了对图像掩模层分散性不良的问题的改进。专利文献2通过在水性

显影液中组合混合饱和脂肪酸的碱金属盐和不饱和脂肪酸的碱金属盐,来提高炭黑、粘合剂聚合物这样水不溶性化合物的分散性。但是,含有脂肪酸的碱金属盐的水性显影液,虽然图像掩模层和光敏树脂层的非光交联光敏树脂组合物的水分散性优异,但存在显影速度降低的问题,无法兼顾图像掩模层的分散性和光敏树脂层的显影速度。

[0009] 关于显影速度的提高,专利文献3中提出了提高专利文献1的显影液的显影速度。专利文献3的显影液在聚亚烷基二醇的二烷基醚中添加了无机盐作为pH调节剂、添加烃或高级醇醚作为清洗促进剂,并通过显影促进剂提高了显影速度。然而,该显影液不仅使光敏树脂层中的未交联树脂溶胀,而且使光交联的光敏树脂,即成为印刷版的图像部的树脂溶胀。因此,存在细线、独立点、网点等细微凸状图像的重现性变差的问题。

[0010] 另一方面,要求显影装置用毛刷可根据印刷图像在 $120\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ 的范围选择毛刷直径,并且即使是毛刷直径小的细毛刷显影速度也不降低的显影液。

[0011] 因此,除了高水平地达成了光敏树脂层的显影速度、在光敏树脂层中的未光交联树脂组合物及图像掩模层的分散性以及得到的印刷版的精细图像重现性这样的课题外,渴望可以实现即使是细毛刷也不会改变的高显影速度。然而,目前的情况是,尚未提出具有满足所有课题的高度性能的光敏柔版印刷原版用显影液。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:特开2003-287906号公报

[0015] 专利文献2:国际公开号W02012/111238号

[0016] 专利文献3:特开2004-317660号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的技术问题

[0018] 本发明是鉴于上述现有技术的现状而完成的,本发明的目的在于,提供用于配制可水显影的光敏树脂印刷版用的显影液的、显影液组合物、显影液及印刷原版的制造方法,其可满足现有技术所不能实现的即使使用细毛刷也为高速的显影速度,以及能以高水平满足现有技术中的全部课题:光敏树脂层中的未光交联光敏树脂的分散性、图像掩模层的分散性及图像重现性。

[0019] 用于解决技术问题的手段

[0020] 本发明的发明人为了实现上述目的,对于适合的显影液组合物的组分进行了深入研究,结果发现,通过使用特定的(a)非离子系表面活性剂,可以实现高显影速度,并且通过组合含有特定的(b)阴离子系表面活性剂,可以不损害高显影速度而实现图像掩模层的高分散性,并进一步地,可以满足优异的图像重现性、及光敏树脂层中的未光交联光敏树脂成分的分散性,完成本发明。

[0021] 即,本发明是具有以下(1)~(5)的构成的发明。

[0022] 一种显影液组合物,其为可水显影的光敏柔版印刷原版用显影液组合物,其特征在于,上述显影液组合物以(a):(b)为25:75~75:25(质量比)含有(a)烷基的碳原子数为8~19且HLB值为11~16的聚乙二醇的单烷基醚和/或单烷基酯的非离子系表面活性剂、及(b)选自油酸金属盐、月桂酸金属盐、十二烷基苯磺酸金属盐及月桂基硫酸金属盐中的一种

以上的阴离子系表面活性剂,并且,

[0023] 在含有1质量%的上述显影液组合物、99质量%的水的水性显影液中,测得的印刷原版表面的毛刷摩擦系数为0.60~0.75[-]的范围。

[0024] (2)如(1)所述的显影液组合物,其特征在于,(a)非离子表面活性剂是选自聚氧乙烯-2-乙基己基醚、聚氧乙烯异癸基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚乙二醇单辛酸酯、聚乙二醇单癸酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇肉豆蔻酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯及聚氧乙烯单硬脂酸酯中的一种以上的化合物。

[0025] (3)一种水性显影液,其特征在于,含有0.1~10质量%的(1)或(2)所述的显影液组合物及90~99.9质量%的水。

[0026] (4)一种柔版印刷版的制造方法,其特征在于,包括以(3)中所述的水性显影液对CTP柔版印刷原版进行显影的工序,所述CTP柔版印刷原版具有至少依次层叠(A)支持体、(B)光敏树脂层、(C)保护层及(D)含有炭黑的红外线光敏层而成的构成。

[0027] (5)一种柔版印刷版的制造方法,其特征在于,包括以(3)中所述的水性显影液对柔版印刷原版进行显影的工序,所述柔版印刷原版具有至少依次层叠(A)支持体、(B)光敏树脂层及(E)粘接防止层而成的构成。

[0028] 发明效果

[0029] 本发明的显影液组合物及使用其制备的显影液,即使使用细毛刷显影速度也不降低,因此可以缩短制版时间,提高印刷版的生产性。并且,由于未光交联树脂成分、图像掩模层在显影液中的分散性优异,因此不会发生树脂成分等的再附着,具有高度的图像重现性。因此,根据本发明,可以提供高性能的光敏柔版印刷原版用显影液。

附图说明

[0030] 图1是用于说明本发明中规定的毛刷摩擦系数的测定方法的示意结构图。

[0031] 图2是表示用于评价图像重现性的图像图案的图。

具体实施方式

[0032] 本发明的显影液组合物是用于制备可水显影的光敏柔版印刷原版用水性显影液的组合物,其特征在于,作为表面活性剂,以特定的质量比率分别含有特定的非离子系表面活性剂(a)和特定的阴离子系表面活性剂(b)。本发明的显影液组合物通过使用特定的非离子系表面活性剂(a),可以实现高显影速度,并进一步通过组合含有特定的阴离子系表面活性剂(b),可以不损害高显影速度而实现图像掩模层的高分散性。进一步地,本发明的显影液组合物可以满足优异的图像重现性、及光敏树脂层中的未光交联光敏树脂成分的分散性。

[0033] 作为(a)非离子表面活性剂,从成本、安全性的观点出发,使用烷基的碳原子数为8~19且HLB值为11~16的聚乙二醇的单烷基醚和/或单烷基酯。通过使用上述特定的非离子系表面活性剂,可以制成显影速度、图像重现性、未交联树脂组合物的分散性所有的性能均优异的显影液组合物。其中,由于耐水解性优异,因此特别优选聚乙二醇的单烷基醚。

[0034] 作为聚乙二醇的单烷基醚和/或单烷基酯,HLB(亲水亲油平衡值,Hydrophile-

Lipophile Balance) 值需要为11~16,HLB值优选为12~15。HLB值是指表示表面活性剂对水和油的亲和性的程度的值。HLB值可以通过增加或减少亲水性的聚乙二醇的重复单元数及亲油性的烷基的碳原子数来设定为特定值。HLB值低于上述范围时,对未交联树脂的溶胀性高,精细图像体积膨胀,容易从支持体剥离。因此,图像重现性降低。当HLB值超过上述范围时,毛刷的摩擦系数降低,因此由毛刷产生的摩擦效果降低,显影速度减慢。聚乙二醇的单烷基醚和/或单烷基酯中烷基的碳原子数需要为8~19。当烷基碳原子数为7以下时,作为表面活性剂的能力减弱,对未交联树脂的溶胀性高,使图像掩模层的分散性、未交联光敏树脂成分的分散性、图像重现性差。此外,当烷基的碳原子数为20以上时,由于分子量大,因此不仅对未交联树脂的溶胀性低且显影变慢,而且在水中的溶解度降低,故不优选。

[0035] 作为具体的聚乙二醇的单烷基醚,可列举聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚等聚氧乙烯烷基醚类;聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等聚氧乙烯烷基苯基醚类;聚氧乙烯聚氧丙烯二醇类等。其中,优选聚氧乙烯-2-乙基己基醚、聚氧乙烯异癸基醚、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯硬脂基醚。

[0036] 作为具体的聚乙二醇的单烷基酯,可列举聚乙二醇单辛酸酯、聚乙二醇单癸酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单肉豆蔻酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯及聚氧乙烯单硬脂酸酯等聚乙二醇与脂肪酸烷基酯类;聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯等山梨糖醇酐的聚氧乙烯加成物与脂肪酸的酯类等。其中,优选聚乙二醇单辛酸酯、聚乙二醇单癸酸酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单肉豆蔻酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯和聚氧乙烯单硬脂酸酯。

[0037] 作为(a)非离子表面活性剂,可以单独使用聚乙二醇的单烷基醚或聚乙二醇的单烷基酯,也可以组合使用聚乙二醇的单烷基醚和聚乙二醇的单烷基酯。另外,即使单独混合聚乙二醇的单烷基醚或聚乙二醇的单烷基酯时,也可以组合使用两种以上。

[0038] 聚乙二醇的单烷基醚可以购入市售品使用,但也可以根据特开平10-158384等公知文献制造。另外,聚乙二醇的单烷基酯可以购入市售品使用,但也可用使长链的单羧酸和醇进行酯化的公知的制造方法来制造。

[0039] (b)阴离子系表面活性剂是用于提高图像掩模层的分散性而混合。作为(b)阴离子系表面活性剂,需要为油酸金属盐、月桂酸金属盐、十二烷基苯磺酸金属盐、月桂基硫酸金属盐。它们具有特别高的图像掩模层的分散性能,即使与非离子系表面活性剂组合使用进行混合,也不会损害显影速度、图像重现性、未交联树脂组合物的分散性这些性能。

[0040] 作为阴离子系表面活性剂的金属盐,金属种类没有限定,优选碱金属盐和/或碱土金属盐,最优选钠盐、钾盐、锂盐、镁盐、钙盐。

[0041] 本发明的显影液组合物以(a):(b)=25:75~75:25(质量比)的比例含有上述的特定的(a)非离子系表面活性剂和特定的(b)阴离子系表面活性剂。其目的是兼顾显影速度和图像掩模层的分散性。并且,本发明的显影液组合物中可以根据需要混合其他金属盐和有机盐类;羧甲基纤维素、甲基纤维素这样的高分子类添加剂;用于调节pH值的硫酸、盐酸和磷酸这样的酸、碱、其他粘度调节剂、分散稳定剂、消泡剂、凝聚剂、沸石等各种添加剂。

[0042] 接着,对毛刷摩擦系数进行说明。本发明中规定的印刷原版表面的毛刷摩擦系数是指表示在水性显影液中,使毛刷划过光敏树脂原版的表面时的摩擦力。本发明特征在于,在含有1质量%本发明的显影液组合物、99质量%的水的水性显影液中,测得的印刷原版表

面的毛刷摩擦系数在0.60~0.75[-]的范围。由此,可以发挥最优的基于毛刷摩擦的效果,满足优异的显影速度及图像重现性。毛刷摩擦系数在上述的范围内且满足上述条件时,可以成为以高水平兼顾图像重现性和显影速度的显影液组合物。

[0043] 作为将本发明的毛刷摩擦系数调整在上述的范围的方法,可列举含有HLB值为16以下的聚乙二醇的单烷基醚和/或聚乙二醇的单烷基酯作为如上所述的(a)非离子系表面活性剂,通过增减它们的含量来控制毛刷摩擦系数的方法。一般而言,减少(a)非离子系表面活性剂的含量时,毛刷摩擦系数趋于变低,增加(a)非离子系表面活性剂的含量时,毛刷摩擦系数趋于变高。另外,即使在(a)非离子系表面活性剂中,HLB值高的表面活性剂相比HLB值低的表面活性剂,毛刷摩擦系数趋于降低。

[0044] 接着,对使用本发明的显影液组合物制备的水性显影液进行说明。本发明的水性显影液是将水作为主成分的显影液,显影液中的显影液组合物和混合比例没有特别限定,但基于通常混合量,优选将显影液组合物设为0.1~10质量%,水设为90~99.9质量%。

[0045] 从操作者的安全性和对环境的考虑出发,本发明中使用的显影液是水性显影液。但是,根据需要,可以混合少量如乙醇、异丙醇、溶纤剂、甘油、聚乙二醇、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺及丙酮等的水溶性的其他有机溶剂。

[0046] 另外,显影液的pH值小于3时,亲水性成分对显影液的亲和性降低,显影速度变慢,故不优选。只要pH为4以上,就可以显影,但期望pH为6以上。此外,考虑到操作者的安全性,最优选为6~10的范围。

[0047] 接着,对使用本发明的水性显影液显影的光敏柔版印刷原版进行说明。本发明的水性显影液不仅适用于负片方式的光敏柔版印刷原版,还适用于CTP方式的光敏柔版印刷原版。本发明的水性显影液特别是可对CTP方式的光敏柔版印刷原版发挥效果。

[0048] 在此,作为含有本发明的显影液组合物的水性显影液的使用方法的具体例,以在可水显影的光敏柔版印刷原版中的应用为例,进行以下说明。

[0049] 可水显影的光敏柔版印刷原版通常在CTP方式中,具有至少依次层叠(A)支持体、(B)光敏树脂层、(C)保护层及(D)含有炭黑的红外线光敏层而成的结构,在负片方式中,具有至少依次层叠(A)支持体、(B)光敏树脂层及(E)粘接防止层而成的结构。

[0050] 作为支持体(A),优选具有柔软性但尺寸稳定性优异的材料,例如可列举钢、铝、铜、镍等金属支持体,聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯薄膜或聚碳酸酯薄膜等热塑性树脂制支持体。其中,特别优选尺寸稳定性优异且具有充分高的粘弹性的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。从机械特性、形状稳定化或印刷版制版时的操作性等观点出发,支持体的厚度优选为50~350 μm ,优选为100~250 μm 。

[0051] 此外,根据需要,为提高支持体与光敏树脂层的粘合性,可在两者之间设置粘合层。

[0052] (B)光敏树脂层含有合成高分子化合物、光聚合性不饱和化合物、光聚合引发剂作为必需成分,以及增塑剂、热聚合防止剂、染料、颜料、紫外线吸收剂、香料或抗氧化剂等任意添加剂而构成。在本发明中,(B)光敏树脂层必须能够用水性显影液显影。作为可水显影的合成高分子化合物,优选使用胶乳。可水显影的光敏树脂层一般是柔软的,但使用乳胶时,必然使原版变得非常柔软。当不使用乳胶时,例如,可以使用特开平3-198058号中记载的物质。

[0053] 作为可使用的胶乳,可列举聚丁二烯胶乳、天然橡胶胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳、丙烯腈-丁二烯共聚物胶乳、聚氯丁二烯胶乳、聚异戊二烯胶乳、聚氨酯胶乳、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物胶乳、乙烯基吡啶聚合物胶乳、丁基聚合物胶乳、硫醇聚合物胶乳和丙烯酸酯聚合物胶乳等水分散胶乳聚合物,以及通过将 these 聚合物与丙烯酸、甲基丙烯酸等其他成分共聚而获得聚合物。其中,从硬度和橡胶弹性的观点出发,优选使用分子链中含有丁二烯骨架或异戊二烯骨架的水性分散胶乳聚合物。具体而言,优选聚丁二烯胶乳、苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳、丙烯腈-丁二烯共聚物胶乳、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物胶乳和聚异戊二烯胶乳。乳胶需要可以确认到作为独立的微粒存在。

[0054] (C) 保护层用于防止由光敏树脂层的氧引起的聚合抑制而设置。(C) 保护层没有特别限制,只要可以用水性显影液去除即可,可以使用水溶性或水不溶性聚合物构成。即使是不溶于水的聚合物也可以通过用毛刷摩擦物理地去除并显影,但是为了缩短显影时间优选水溶性聚合物。作为构成 (C) 保护层的聚合物,例如可列举可溶性聚酰胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚环氧乙烷、烷基纤维素、纤维素系聚合物(特别是羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、硝基纤维素)、乙酸丁酸纤维素、聚缩丁醛、丁基橡胶、NBR 橡胶、丙烯酸橡胶、丁苯橡胶、乳胶、可溶性聚酯。这些聚合物不限于使用一种,可以组合使用两种以上的聚合物。作为 (C) 保护层,优选热分解温度高于 (D) 红外线光敏层。这是因为如果保护层的热分解温度低于红外线光敏层的热分解温度,则在红外线光敏层进行烧蚀(ablation)时,保护层也可能发生热分解。

[0055] (D) 含有炭黑的红外线光敏层由粘合剂、具有吸收红外激光并将其转化为热的功能和具有紫外光阻挡功能的材料构成。另外,作为这些以外的任意成分,可以在不损害本发明的效果的范围内含有颜料分散剂、填充剂、表面活性剂或涂布助剂等。

[0056] (D) 红外线光敏层对于化学射线优选 2.0 以上的光密度,更优选为 2.0 ~ 3.0 的光密度,特别优选为 2.2 ~ 2.5 的光密度。另外, (D) 红外线光敏层的层厚优选为 0.5 ~ 5.0 μm ,更优选为 1.0 ~ 2.0 μm 。如果为上述下限以上,则可以在不需要高涂布技术的情况下获得一定以上的光密度。此外,如果为上述上限以下,则红外线敏感层的蒸发不需要高能量,这在成本方面是有利的。

[0057] 作为上述粘合剂没有特别限制,但优选使用具有极性的共聚聚酰胺。使用的聚酰胺可适当地选自目前已知的阳离子性聚酰胺、非离子性聚酰胺和阴离子性聚酰胺,例如,可列举含叔胺基的聚酰胺、含季铵盐基的聚酰胺、含醚基的聚酰胺及含磺酸基的聚酰胺等。

[0058] 作为具有上述红外线吸收功能和紫外光阻挡功能的材料,可列举酞菁、取代酞菁衍生物、花青、部花青染料及聚甲川染料等染料;以及炭黑、石墨、氧化铬和氧化铁等颜料。其中,从光热转化率、经济性和操作性的观点出发,特别优选炭黑。

[0059] 上述具有红外线吸收功能和紫外光阻挡功能的材料以能够实现所述光密度和层厚度的浓度适当使用,但通常相对于 (D) 红外线光敏层的总质量为 1 ~ 60 质量%,优选为 10 ~ 50 质量%。如果低于上述下限,则有可能光密度低于 2.0,无法发挥红外线吸收功能和紫外光阻挡功能。此外,如果超过上述上限,则粘合剂等其他成分可能不充分,成膜性可能降低。

[0060] 优选在 (D) 红外线光敏层上设置可剥离的柔软性覆盖膜以保护印刷原版。作为优选的可剥离柔软性覆盖膜,可列举例如聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜及聚对苯二甲酸丁二醇酯薄膜。

[0061] 设置(E)粘接防止层是为了防止原片膜真空密合在光敏树脂印刷版上,介由原片膜照射活性光时,光敏树脂层与原片膜发生粘接。(E)粘接防止层可以使用水溶性或水不溶性聚合物构成。即使不溶于水的聚合物也可以通过用毛刷摩擦物理地去除并显影,但是为了缩短显影时间优选水溶性聚合物。作为构成(E)粘接防止层的这样的聚合物,可列举例如可溶性聚酰胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚环氧乙烷、烷基纤维素、纤维素系聚合物(特别是羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、硝基纤维素)、乙酸丁酸纤维素、聚缩丁醛、丁基橡胶、NBR橡胶、丙烯酸橡胶、丁苯橡胶、乳胶及可溶性聚酯。这些聚合物不限于使用一种,可以组合使用两种以上的聚合物。此外,可以根据需要混合各种添加剂作为任选组分。

[0062] 优选在(E)粘接防止层上设置可剥离的柔软性覆盖膜以保护印刷原版。作为合适的可剥离的柔软性的覆盖膜,可列举例如聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯薄膜。

[0063] 本发明的印刷原版在CTP方式中例如以如下方式而制造。

[0064] 首先,将红外线光敏层的所有成分溶解在适当的溶剂中制备溶液,或者当使用炭黑等颜料时,将除颜料以外的所有成分溶解在适当的溶剂中,在其中分散颜料而制备分散液。其次,将像这样的溶液或分散液涂布到红外线光敏层用支持体(例如,PET膜)上,使溶剂蒸发。然后,外涂保护层组分,制备为一个层叠体。另外,在另一支持体上通过涂布形成光敏树脂层,制备为另一个层叠体。将如此获得的两个层叠体在压力和/或加热下,以使光敏树脂层与保护层相邻的方式进行层叠。另外,红外线光敏层用支持体在印刷原版完成后作为印刷原版表面的保护膜发挥作用。

[0065] 作为由该印刷原版制造印刷版的方法,首先,从光敏印刷版上除去保护膜。然后,用红外激光在红外线光敏层上照射图像,在光敏树脂层上形成图像掩模。作为优选的IR激光器的例子,可列举ND/YAG激光器(1064nm)或二极管激光器(例如830nm)。适用于计算机制版技术的激光系统可以使用市售的例如,二极管激光系统CDI Spark(ESCO Graphics公司)。该激光系统包含保持印刷原版的旋转圆筒转鼓、IR激光的照射装置及排版计算机,图像信息直接从排版计算机传输到激光装置。

[0066] 将图像信息写入红外线光敏层后,介由图像掩模用活性光线照射光敏印刷原版的整个表面。其可以在将版安装到激光圆筒(laser cylinder)上的状态下进行,但是从可以对应其他规格的尺寸的版这点考虑,将版从激光装置上拆下,使用常用的平板照射单元进行照射较为有利,故通常如此。作为活性光线,可以使用具有150~500nm,特别是300~400nm波长的紫外线。该光源可以使用低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯、钨灯、碳弧灯、紫外线用荧光灯等。之后,经过照射的版使用本发明的显影液进行显影,得到印刷版。

[0067] 另外,本发明的印刷原版在负片方式中可例如如下所述的制造。首先,将粘接防止层成分溶解在适当的溶剂中。将该溶液涂布到支持体(例如PET膜)上,将溶剂蒸发掉,制成一个层叠体。进而,在另一的支持体上,通过涂布形成光敏树脂层,制成另一个层叠体。将这样得到的两个层叠体在压力和/或加热下,以光敏树脂层与粘接防止层邻接的方式进行层叠。需要说明的是,支持体在印刷原版完成后作为印刷原版表面的保护膜发挥功能。

[0068] 作为由该印刷原版制造印刷版的方法,首先,将保护膜从光敏印刷版除去。然后,将具有图像的负片膜放置在印刷版上,进行真空密合,在整个表面照射活性光线。作为活性

光线,可以使用具有150~500nm、特别是300~400nm的波长的紫外线。作为其光源,可以使用低压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤灯、氙灯、钨灯、碳弧灯、紫外线用荧光灯等。然后,经过照射的版使用本发明的显影液进行显影,得到印刷版。

[0069] 实施例

[0070] 以下,根据实施例具体的示出本发明,但是本发明并不限于此。

[0071] <光敏柔版印刷原版的制备>

[0072] (1) 光敏树脂组合物X的制备

[0073] 将10质量份的丙烯腈-丁二烯胶乳(Nipol SX1503,不挥发成分42质量%,Nippon Zeon(株)制造)、58质量份的丁二烯胶乳(Nipol LX111NF,不挥发成分55质量%,Nippon Zeon(株)制造)、28质量份的低聚丁二烯丙烯酸酯(ABU-2S共荣社化学(株)制造)、4质量份的甲基丙烯酸月桂酯(Light Ester L,共荣社化学(株)制造)、4质量份的二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、1质量份的光聚合引发剂、0.1质量份氢醌单甲醚作为阻聚剂、0.1质量份作为其他添加剂的非离子系表面活性剂,在容器中与15质量份甲苯混合,然后使用加压捏合机在105℃下混炼。然后在减压下除去甲苯和水,得到感光性树脂组合物X。

[0074] (2) 保护层涂布液的制备

[0075] 将低皂化度聚乙烯醇(PVA405(株)KURARAY制造)、增塑剂(SANFLEX SE270、三洋化成工业株式会社制造、脂肪族多元醇系聚醚多元醇、固体成分浓度85质量%)、NBR胶乳(SX1503A Nippon Zeon(株)制造的固体成分浓度42质量%),以固体成分质量比为35/35/30的方式,溶解在水/异丙醇的混合溶液中,制备保护层涂布液。

[0076] (3) 红外线光敏层涂布液的制备

[0077] 将炭黑分散液(AMBK-8,Orient化学工业(株)制造)、共聚聚酰胺(PA223,东洋纺(株)制造),以固体成分质量比为63/37的方式,溶解在甲醇/乙醇/异丙醇的混合溶液中,并使得,制备红外线光敏层涂布液。

[0078] (4) 层叠膜Y的制备

[0079] 在100 μ m厚的双面进行了脱模处理的PET膜上,用合适种类的棒涂机涂布红外线光敏层涂布液,在120℃下干燥5分钟,在PET膜上层叠膜厚1.5 μ m的红外线光敏层。此时的光密度为2.3。该光密度通过黑白透射密度计DM-520(日本网屏制造(株))测定。

[0080] 接着,在上述红外线光敏层上用合适种类的棒涂机涂布保护层涂布液,在120℃下干燥5分钟,得到依次在PET膜上层叠有膜厚1.5 μ m的红外线光敏层和膜厚0.5 μ m的保护层的层叠膜Y。

[0081] (5) 包含光敏树脂层X和层叠膜Y的光敏柔版印刷原版的制备

[0082] 涂布有共聚聚酯系粘接剂的厚度为100 μ m的PET膜上,配置上述光敏树脂组合物X,从上部叠合层叠膜Y。使用热压机在100℃下进行层叠,得到总厚度为1.2mm的由PET支持体、粘合层、光敏树脂层、保护层、红外线光敏层及脱模层处理PET保护膜(覆盖膜)形成的光敏柔版印刷原版。

[0083] 实施例1~16、比较例1~10

[0084] <水性显影液的制备>

[0085] 称量表1所示组分的显影液组合物使其总量为显影液的1质量%,将各显影液组合物溶解在自来水中,制成实施例1~16及比较例1~10的水性显影液。具体而言,边向装入容

器的自来水中少量逐次地添加显影液组合物边搅拌,进行混合溶解。

[0086] 表1所示的各化合物的详细情况如下所述。

[0087] (a) 非离子系表面活性剂

[0088] 聚乙二醇单己酯(将BLAUNON PEG200(青木油脂株式会社制造)50g和己酰氯(东京化成工业株式会社制造)33.5g在1L的THF中进行1小时的酯化反应,使用使THF蒸发而得到的液体。另,聚乙二醇(n=5)单己(碳原子数6)酯)

[0089] 聚氧乙烯-2-乙基己基醚(BLAUNON EH-6(青木油脂株式会社制造)、碳原子数为8的链式伯醇的氧化乙烯6摩尔加成物)

[0090] 聚氧乙烯癸基醚(Finesurf D-85(青木油脂株式会社制造)、碳原子数为10的直链仲醇的氧化乙烯8.5摩尔加成物)

[0091] 聚氧乙烯月桂基醚(EMULGEN 106(花王株式会社制造)、碳原子数为12的直链伯醇的氧化乙烯4摩尔加成物)

[0092] 聚氧乙烯月桂基醚(EMULGEN 108(花王株式会社制造)、碳原子数为12的直链伯醇的氧化乙烯6摩尔加成物)

[0093] 聚氧乙烯月桂基醚(BLAUNON EL-1509(青木油脂株式会社制造)、碳原子数为12的直链伯醇的氧化乙烯8摩尔加成物)

[0094] 聚氧乙烯月桂基醚(EMULGEN 109P(花王株式会社制造)、碳原子数为12的直链伯醇的氧化乙烯9摩尔加成物)

[0095] 聚氧乙烯月桂基醚(EMULGEN 120(花王株式会社制造)、碳原子数为12的直链伯醇的氧化乙烯12摩尔加成物)

[0096] 聚氧乙烯月桂基醚(EMULGEN 150(花王株式会社制造)、碳原子数为12的直链伯醇的氧化乙烯17摩尔加成物)

[0097] 聚氧乙烯鲸蜡基醚(EMULGEN 220(花王株式会社制造)、碳原子数16的直链伯醇的氧化乙烯13摩尔加成物)

[0098] 聚氧乙烯硬脂基醚(EMULGEN 320P(花王株式会社制造)、碳原子数为18的直链伯醇的氧化乙烯13摩尔加成物)

[0099] 聚氧乙烯山嵛基醚(BLAUNON BE-16(青木油脂株式会社制造)、碳原子数为22的直链伯醇的氧化乙烯16摩尔加成物)

[0100] 聚乙二醇单月桂酸酯(EMANON 1112(花王株式会社制造)、聚乙二醇(n=9)单月桂基(碳原子数12)酯)

[0101] 聚乙二醇单油酸酯(BLAUNON O-600SA(青木油脂株式会社制造)、聚乙二醇(n=14)单油基(碳原子数18)酯)

[0102] (b) 阴离子系表面活性剂

[0103] 油酸钾(NONSOL ON-1N(日油制))

[0104] 月桂基酸钠(NONSOL LK-2(日油制))

[0105] 十二烷基苯磺酸钠(NEOPELEX G-15(花王株式会社制造))

[0106] 月桂基硫酸钠(EMAL 2FG(花王株式会社制造))

[0107] 显影促进剂

[0108] 二乙二醇二丁醚(二乙二醇二丁醚(东京化成工业株式会社制造))

[0109] pH调整剂

[0110] 碳酸钠(碳酸钠(东京化成工业株式会社制造))

[0111] 氢氧化钠(氢氧化钠(东京化成工业株式会社制造))

[0112] 使用得到的水性显影液和光敏柔版印刷原版,通过以下方法进行评价。实施例1~16的结果示于表1,比较例1~10的结果示于表2。

[0113] <评价方法>

[0114] 实施例及比较例中,各特性的定义及特性值的测定如下所述。

[0115] (1) 毛刷摩擦系数

[0116] 以直径170 μ m的尼龙制长丝为毛刷材料,厚10mm、长140mm、宽70mm的氯乙烯制板为基材,制备机械植毛的平刷。平刷的规格为孔径2.5mm ϕ 、孔距6 $\times$ 6mm、交错格(千鸟格)植毛、毛长17mm。使用该平刷,通过图1所示的试验方法进行滑动试验。首先,使用厚度为12mm的SUS304制成的金属板制备30 $\times$ 50mm的滑动片。接着,制备与滑动片尺寸相同的上述光敏柔版印刷原版,用双面胶带将其以柔版印刷原版的支持体侧与滑动片接触的方式粘贴在滑动片上。从该光敏柔版印刷原版上取下保护膜,使用Sellotape(注册商标)将红外线光敏层及保护层剥离,露出光敏树脂层。然后用双面胶带将毛刷固定在不锈钢桶的底部。接着,将水性显影液填充到不锈钢桶中,直到毛刷的前端的水深为1至2mm。接着,将粘贴有印刷原版的滑动片放置在毛刷上,使印刷原版的光敏树脂层表面与毛刷的刷毛前端接触。接着,进一步调整所述水性显影液的量,使毛刷和粘贴有上述光敏柔版印刷原版的滑动片充分浸在水性显影液中,在浸渍状态下静置60分钟。浸渍60分钟后,用线移动滑动片以评价摩擦。测定条件为:拉伸速度500mm/分钟,滑动片的重量(金属板和柔版印刷原版浸入水性显影液前的总质量)82g,毛刷安装面尺寸设为30 $\times$ 50mm,用于使其移动的线使用YGK YOZ-AMI株式会社制造的PE线IZANAS Thread No.1。这是因为线需要具有充分高的拉伸弹性以充分跟随滑轮的曲率。调整滑轮的位置,使滑动片与滑轮之间的线保持水平。将滑出点设置在水平方向上距离滑轮为20mm的位置,将滑出点设为基准0mm,测量20、25、30、35mm四个点的平均载荷,取N=10的平均值作为摩擦力[mN]。将滑动片的摩擦力代入以下公式,评价毛刷摩擦系数。

[0117] 毛刷摩擦系数[-]=摩擦力[mN] $\div$ 滑动片重量[g] $\div$ 重力加速度常数[m/s²]

[0118] (2) 显影速度

[0119] 从尺寸为100 $\times$ 100mm、厚度为1.7mm的上述光敏柔版印刷原版上取下保护膜,用Sellotape(注册商标)剥离保护层及红外线光敏层,露出光敏树脂层。使用直径170 μ m的标准刷和直径132 μ m的细毛刷作为显影刷,规格为孔直径2.5mm ϕ 、孔距6 $\times$ 6mm,交错格植毛、毛长17mm,制作两种刷毛直径不同的平刷。使用装填由制作得到的毛刷的光敏树脂版用显影机,用水性显影液对上述印刷原版进行显影。测定显影前,显影2、4、6、8分钟后的光敏树脂原版中央部的厚度,将与显影前的变化量定义为显影深度[mm]。以横轴为显影时间[分钟],纵轴为显影深度[mm]绘图,通过最小二乘法计算曲线的斜率。并将其定义为显影速度[mm/分钟]。

[0120] (3) 图像重现性(细线)

[0121] 将光敏柔版印刷原版按照以下步骤进行背曝光、主曝光、显影、干燥、后曝光,得到印刷版。

[0122] 背曝光:使用尺寸为200 $\times$ 150mm、厚度为1.7mm的光敏柔版印刷原版。使用飞利浦

公司制造的10R40W从光敏柔版印刷原版的层叠膜的Y侧照射紫外线。紫外光量为 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。光量通过将紫外线照度计接收器UV-SN35-M10连接到紫外线照度计主体UV-M03A来测量。除非另有说明,光量通过相同的方法测量。

[0123] 激光绘图:剥离保护层,用红外激光在红外线光敏层绘制图像图案。使用ESKO CDI Spark 4835作为红外激光装置。激光照度为 $2.7\text{J}/\text{cm}^2$,分辨率为4000dpi。作为图像图案,使用图2所示的图案。

[0124] 主曝光:从绘制有图像图案的红外线光敏层的一侧,用与背曝光相同的设备照射紫外线。紫外光量设为 $3800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0125] 显影:将光敏柔版印刷原版装入与评价显影速度相同的显影机中,并用水性显影液显影。作为显影时间,使用通过由显影速度计算显影深度变为 0.7mm 的时间而获得的值。

[0126] 干燥:将版放入 60°C 的暖风干燥器中干燥10分钟。

[0127] 后曝光:使用与背曝光相同的设备从具有图像图案的一侧照射紫外线。紫外光量为 $3800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0128] 图像重现性:用显微镜观察所得印刷版。图像图案扭曲、倒塌或缺缺的部分判断为未重现,其他部分被判断为被重现。细线的线宽为10、15、20、25、30、35、 $40\mu\text{m}$,将重现的最细的细线的线宽作为评价结果。

[0129] (4) 未光交联树脂成分的分散性

[0130] 从光敏柔版印刷原版上取下保护膜,用Sellotape (注册商标) 剥离保护层及红外线光敏层,露出光敏树脂层。将水性显影液放入与评价显影速度相同的显影机中,用毛刷摩擦上述印刷原版的光敏树脂层,使感光树脂分散在水性显影液中,调整光敏树脂的分散量相使其相对于显影液为10质量%。将该光敏树脂10质量%显影液充分搅拌均匀后,将 $50\times 100\text{mm}$ 的 $100\mu\text{m}$ PET膜条浸入显影液中并拉出,将PET膜置于黑色毛毡上,用显微镜观察(KEYENCE制造的VHX-5000物镜ZS-20,20倍)附着的光敏树脂颗粒的尺寸。测量显微镜视野中最大水平的光敏树脂颗粒的12个颗粒的尺寸。从这些测量值中剔除最大值和第二大的值,并将其余10个值的平均值作为评价结果。

[0131] (5) 图像掩模层(红外线光敏层)的分散性

[0132] 将25张 $7\text{cm}\times 7\text{cm}$ 的光敏柔版印刷原版在100ml的水性显影液中,逐一地边振动边浸渍30秒,用手指轻轻摩擦使图像掩模层从原版上除去。

[0133] 通过肉眼评价分散的图像掩模层的小片的尺寸。测量肉眼判断为大的12个小块的尺寸。从这些测量值中剔除最大值和第二大值,将其余10个值的平均值作为评价结果。

[0134] [表1]

[0135]

	化合物	烷基的 碳原子数	HLB值	实施例																
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
显影剂组合物的组分(质量份)	聚乙二醇单己酯	6	14																	
	聚氧乙烯-2-乙基己基醚	8	13													50				
	聚氧乙烯癸基醚	10	14														50			
	聚氧乙烯月桂基醚	12	10																	
	聚氧乙烯月桂基醚	12	12			50														
	聚氧乙烯月桂基醚	12	13		50								30	70						
	聚氧乙烯月桂基醚	12	14	50																
	聚氧乙烯月桂基醚	12	15			50	50	50	50				70							
	聚氧乙烯月桂基醚	12	18																	
	聚氧乙烯鲸蜡基醚	16	14							50										
	聚氧乙烯硬脂基醚	18	14								50									
	聚氧乙烯山嵛基醚	22	14																	
	聚乙二醇月桂酸酯	12	14															50		
	聚乙二醇油酸酯	18	14																50	
(b)阴离子系 表面活性剂	油酸钾			50	50	50							50	50	70	30	50	50	50	
	月桂基酸钠						50													
	十二烷基苯磺酸钠							50												
	月桂基硫酸钠									50						30				
	二乙二醇二丁醚										50									
显影促进剂	碳酸钠																			
	氢氧化钠																			
pH调整剂																				
评价结果	毛刷摩擦系数	[—]			0.65	0.67	0.68	0.63	0.62	0.64	0.65	0.70	0.72	0.62	0.74	0.72	0.65	0.68	0.66	0.72
	显影速度	[mm/分]			0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.12	0.13	0.13	0.13	0.17	0.16	0.15	0.15	0.15	0.13
	图像重现实性(细线)	[mm/分]			0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.13	0.13	0.13	0.13	0.17	0.16	0.16	0.16	0.15	0.13
	未交联光敏树脂成分分散性	[μm]			10	10	15	10	10	10	10	10	10	10	20	15	15	15	10	10
	图像掩膜层的分散性	[mm]			0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
	图像掩膜层的分散性	[mm]			1.8	2.1	2.4	1.6	1.2	0.8	1.9	1.8	1.7	0.9	2.5	2.7	2.6	2.2	2.4	1.8

[0136]

[表2]

[0137]

	化合物	烷基的 碳原子数	HLB值	比较例									
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(a)非离子系 表面活性剂	聚乙二醇单己酯	6	14			50							
	聚氧乙烯-2-乙基基醚	8	13										
	聚氧乙烯癸基醚	10	14										
	聚氧乙烯月桂基醚	12	10	50									
	聚氧乙烯月桂基醚	12	12						100				
	聚氧乙烯月桂基醚	12	13				20	80					
	聚氧乙烯月桂基醚	12	14										
	聚氧乙烯月桂基醚	12	15									60	
	聚氧乙烯月桂基醚	12	18		50								
	聚氧乙烯鲸蜡基醚	16	14										
	聚氧乙烯硬脂基醚	18	14										
	聚氧乙烯山萘基醚	22	14										50
(b)阴离子系 表面活性剂	聚乙二醇单月桂酸酯	12	14										
	聚乙二醇单油酸酯	18	14										
	油酸钾			50	50	50	80	20		100	50		50
	月桂基酸钠										50		
	十二烷基苯磺酸钠												
	月桂基硫酸钠												
	二乙二醇丁醚											30	
	碳酸钠											10	
	氢氧化钠												
	毛刷摩擦系数			0.69	0.55	0.64	0.52	0.76	0.77	0.51	0.50	0.65	
	直径132 μm的尼龙刷			0.13	0.09	0.15	0.09	0.15	0.13	0.08	0.08	0.13	
评价结果	显影速度			0.13	0.09	0.16	0.11	0.15	0.15	0.10	0.10	0.15	
	图像重现性(细线)			30	10	30	10	30	35	10	10	40	
	未交联光敏树脂成分的分散性			0.18	0.05	0.19	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.07	
	图像掩模层的分散性			2.2	1.6	3.2	0.8	4.5	5.5	1.2	0.6	3.6	
	评价中止												

[0138] 从表1可以看出,满足本发明所有技术特征的实施例1~16中获得了在所有评价项目中均具有令人满意的性能的组合物。

[0139] 另一方面,对于比较例1~10,在评价项目中的1个以上未能获得令人满意的结果。具体而言,(a)非离子系表面活性剂的HLB值过低的比较例1的图像重现性及未交联光敏树脂成分的分散性差。(a)非离子系表面活性剂的HLB值过高的比较例2中,刷摩擦系数过低,显影速度差。(a)非离子系表面活性剂的烷基的碳原子数过少的比较例3中,图像重现性、未交联光敏树脂的分散性及图像掩模层的分散性差。(a)非离子系表面活性剂的混合比例

过少的比较例4的毛刷摩擦系数过低,显影速度差。(a)非离子系表面活性剂的混合比例过多的比较例5的毛刷摩擦系数过高,图像重现性及图像掩模层的分散性差。完全没有混合(b)阴离子系表面活性剂的比较例6的毛刷摩擦系数过高,图像重现性及图像掩模层的分散性差。完全没有混合(a)非离子系表面活性剂的比较例7及8的毛刷摩擦系数过低,显影速度差。需要说明的是,(a)非离子系表面活性剂的烷基的碳原子数过多的比较例10在制备显影液的阶段中,显影液组合物中的(a)非离子表面活性剂没有完全地溶解在自来水中,未得到均一的水性显影液,因此中止评价。

[0140] 此外,混合有如专利文献3中公开的,如二乙二醇二丁醚的显影促进剂的比较例9中,用作印刷版的图像部的光交联光敏树脂溶胀,图像重现性差,图像掩模层的分散性也较差。

[0141] 工业可利用性

[0142] 根据本发明的显影液组合物,即使使用细毛刷也能满足高显影速度,并且可以以高水平满足图像重现性、光敏树脂层中的未光交联光敏树脂及图像掩模层的分散性等现有技术中的课题。因此,本发明极为有用。

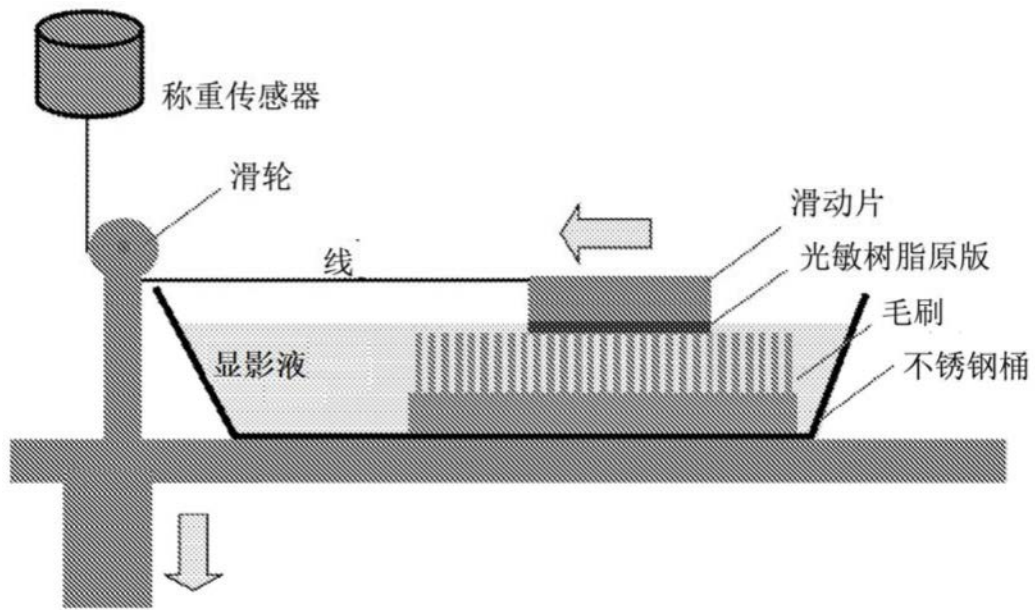


图1

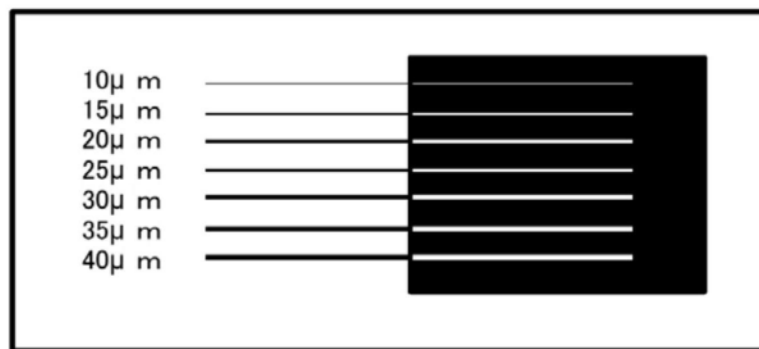


图2