



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117716294 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 15

(21) 申请号 202280051379.1

(22) 申请日 2022.07.20

(30) 优先权数据

2021-136046 2021.08.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/028164 2022.07.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/026724 JA 2023.03.02

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 油努

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 田欣 段承恩

(51) Int.Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

G03F 7/095 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

G03F 7/033 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

B41N 1/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

感光性树脂印刷版原版

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种红外线敏感层的耐损伤性优异的感光性树脂印刷版原版。本发明的感光性树脂印刷版原版在支撑体上依次具有感光性树脂层、中间层及红外线敏感层,且中间层含有皂化度为60~100摩尔%、平均聚合度为1,200~3,000的聚乙烯醇。

1. 一种感光性树脂印刷版原版,是在支撑体上依次具有感光性树脂层、中间层及红外线敏感层的感光性树脂印刷版原版,其中,中间层含有皂化度为60~100摩尔%、平均聚合度为1,200~3,000的聚乙烯醇。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂印刷版原版,所述中间层的厚度为0.1~3 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂印刷版原版,所述红外线敏感层含有具有羧基和/或磺基的炭黑。

4. 根据权利要求3所述的感光性树脂印刷版原版,所述炭黑具有羧基和内酯基。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的感光性树脂印刷版原版,所述红外线敏感层含有皂化度为60~100摩尔%、聚合度为300~3,000的聚乙烯醇。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的感光性树脂印刷版原版,红外线敏感层中的聚乙烯醇的皂化度大于中间层中的聚乙烯醇的皂化度。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的感光性树脂印刷版原版,所述感光性树脂层含有聚乙烯醇及具有烯属双键的化合物。

感光性树脂印刷版原版

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂印刷版原版。

背景技术

[0002] 作为数字图像形成技术已知的CTP(computer to plate,计算机直接制版)技术在凸版印刷和柔版印刷的领域中已成为常规技术。CTP技术为如下方法,即利用数字数据在具有掩模层元件的感光性树脂印刷版原版的掩模层元件上形成图像掩模后,经由图像掩模对感光性树脂层照射活性光线,使感光性树脂层部分光固化,由此形成作为浮雕的凹凸图案。

[0003] 作为这种适用于CTP技术的感光性树脂印刷版原版,提出了下述感光性树脂印刷版原版和感光性凸版印刷原版,所述感光性树脂印刷版原版的特征在于,在支撑体上至少依次叠层含有能够溶解或分散于水中的树脂及能够通过紫外线固化的单体的感光性树脂层(A)、和含有红外线吸收物质的水不溶性的热敏感掩模层(C),且热敏感掩模层(C)的水渗透时间为50~400秒(例如参见专利文献1);所述感光性凸版印刷原版的特征在于,其为至少依次叠层有(A)支撑体、(B)感光性树脂层、(C)阻氧性分割层、(D)含有炭黑的水溶性或水分散性的热敏感掩模层而成的水显影型感光性凸版印刷原版,(B)感光性树脂层含有合成高分子化合物、光聚合性不饱和化合物及光聚合引发剂,所述合成高分子化合物含有含叔氮原子的聚酰胺或聚醚脲氨基甲酸酯,且(C)阻氧性分割层含有皂化度为60~85摩尔%、聚合度为200~800的聚乙烯醇(例如参见专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2015-176066号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2017/056763号

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 对于上述技术中的具有热敏感掩模层等红外线敏感层的感光性树脂印刷版原版,如果在操作时红外线敏感层上产生损伤,则会在感光性树脂层上形成不需要的凹凸图案,因此要求红外线敏感层有优异的耐损伤性。

[0010] 本发明的目的在于提供一种红外线敏感层的耐损伤性优异的感光性树脂印刷版原版。

[0011] 解决问题的手段

[0012] 本发明为一种感光性树脂印刷版原版,其在支撑体上依次具有感光性树脂层、中间层及红外线敏感层,且中间层含有皂化度为60~100摩尔%、平均聚合度为1,200~3,000的聚乙烯醇。

[0013] 发明效果

[0014] 本发明的感光性树脂印刷版原版的红外线敏感层的耐损伤性优异。

具体实施方式

[0015] 以下,对用于实施本发明的方式进行详细说明。

[0016] 本发明的感光性树脂印刷版原版(以下,有时简称为“印刷版原版”)在支撑体上依次具有感光性树脂层、中间层及红外线敏感层。支撑体具有在印刷版原版中保持感光性树脂层的作用。感光性树脂层具有通过经由图像掩模进行活性光线照射而构成与图像掩模对应的凹凸图案(浮雕)的作用。红外线敏感层具有通过利用红外线进行部分地分解蒸发(烧蚀)而形成图像掩模的作用。中间层具有使感光性树脂层与红外线敏感层密合,并且抑制低分子量成分从感光性树脂层向红外线敏感层迁移、提高红外线敏感层的耐损伤性的作用。此处,只要没有特别说明,“红外线敏感层的耐损伤性”是指印刷版原版中的红外线敏感层的耐损伤性。

[0017] 对于本发明的印刷版原版,还可以根据需要在支撑体与感光性树脂层之间具有易粘接层,可以提高支撑体与感光性树脂层的粘接力。另外,红外线敏感层上可以具有保护层,能够抑制由外力引起的红外线敏感层的损伤,并进一步提高印刷版原版中的红外线敏感层的耐损伤性。

[0018] 本发明的印刷版原版的特征在于,中间层中含有皂化度为60~100摩尔%、平均聚合度为1,200~3,000的聚乙烯醇。此处,本发明中的聚乙烯醇的皂化度和平均聚合度是按照JIS K 6726-1994(聚乙烯醇试验方法)测得的值。另外,在中间层中含有2种以上的聚乙烯醇的情况下,聚乙烯醇的皂化度、平均聚合度分别是指作为2种以上的聚乙烯醇整体的皂化度、平均聚合度。

[0019] 通过使中间层中的聚乙烯醇的皂化度为60摩尔%以上,可以提高在以水为主成分的显影液中的溶解性。特别是后述的红外线敏感层能够通过以水为主成分的显影液去除时,可以将感光性树脂层、中间层、红外线敏感层一并通过以水为主成分的显影液进行显影。皂化度优选为65摩尔%以上。另一方面,中间层中的聚乙烯醇的皂化度优选为97摩尔%以下,可以提高与感光性树脂层的密合性。

[0020] 另外,如果中间层中的聚乙烯醇的平均聚合度小于1,200,则容易因为低分子量成分从感光性树脂层迁移而溶胀,因此中间层容易脆化。如果中间层脆化,则低分子量成分也会迁移至红外线敏感层,红外线敏感层的耐损伤性降低。平均聚合度优选为1,400以上。另一方面,通过使中间层中的聚乙烯醇的平均聚合度为3,000以下,能够容易地形成中间层。

[0021] 中间层的厚度优选为0.1~3 μm 。通过使中间层的厚度为0.1 μm ,可以进一步提高红外线敏感层的耐损伤性。中间层的厚度更优选为0.3 μm 以上。另一方面,通过使中间层的厚度为3 μm 以下,可以形成凹部图像的深度深的浮雕,能够提高镂空文字图像等的再现性。中间层的厚度更优选为2 μm 以下。此处,本发明中的中间层的厚度可以通过使用透射型电子显微镜或扫描电子显微镜对印刷版截面进行放大观察来测定。并且,在每单位面积的涂布量为已知的情况下,还可以根据涂布量和比重来计算。

[0022] 接着,对红外线敏感层进行说明。红外线敏感层具有(1)高效地吸收红外激光,该层的一部分或全部通过其热而蒸发或烧除,激光的照射部分与未照射部分的光密度产生差异,即引起照射部分的光密度降低的作用,以及(2)在实际使用上阻断紫外光的作用。另外,此处所说的实际使用上阻断紫外光是指红外线敏感层的光密度(optical density)为2.0以上,更优选为2.5以上。光密度通常用D表示,用以下的式子定义。

[0023] $D = \log_{10}(100/T) = \log_{10}(I_0/I)$

[0024] 其中, T 为透射率(单位为%)、 I_0 为透射率测定时的入射光强度, I 为透射光强度。

[0025] 本发明中的光密度是指使入射光强度恒定而由透射光强度的测定值算出的值。光密度可以使用正色滤光片, 通过 Macbeth 透射密度仪“TR-927”(コルモルゲンインスツルメント公司(Kollmorgen Instruments Corp.)制)进行测定。

[0026] 红外线敏感层优选含有红外线吸收物质。优选还含有聚乙烯醇。

[0027] 作为红外线吸收物质, 优选在波长 750nm ~ 20,000nm 的范围内具有吸收特性的物质, 例如可以列举炭黑、碳石墨、花青黑等黑色颜料、氧化锰、氧化铁、氧化铬、亚铬酸铜等无机颜料、酞菁、取代酞菁衍生物、花青染料、部花菁染料、聚甲炔染料、金属硫醇盐染料等色素类。可以含有它们中的 2 种以上。其中, 从烧蚀效率和紫外线吸收性能方面考虑, 优选炭黑。

[0028] 炭黑优选具有阴离子性基团。通过具有阴离子性基团, 可以在不使用分散剂的情况下提高炭黑的分散性。作为阴离子性基团, 优选磺基、羧基。磺基在水中的解离常数大, 抑制后述的红外线敏感层组合物分散液中炭黑凝集的效果好。另一方面, 羧基可以抑制由在后述的红外线敏感层组合物分散液中添加低级醇等有机溶剂时容易产生的溶剂冲击所导致的炭黑凝集, 并抑制红外线敏感层的涂敷缺陷。

[0029] 对于具有羧基作为阴离子性基团的炭黑, 优选具有内酯基。羧基在水中的解离常数低, 容易受到其他成分的官能团、pH 的影响。因此, 具有羧基的炭黑存在容易凝集的倾向。与此相对, 通过具有虽然有亲水性但没有离子性的内酯基, 内酯基成为与其他成分的静电相互作用的空间位阻, 具有抑制凝集的效果。因此, 具有羧基和内酯基的炭黑在聚乙烯醇中的分散性更优异, 可以抑制红外线敏感层的涂敷缺陷。

[0030] 从提高烧蚀效率方面考虑, 红外线敏感层中的红外线吸收物质的含量在全部固体成分中优选为 5 质量% 以上。另一方面, 从进一步提高红外线敏感层的耐损伤性方面考虑, 红外线敏感层中的红外线吸收物质的含量优选为 80 质量% 以下。

[0031] 并且, 本发明中的红外线敏感层中优选含有遮蔽紫外线的紫外线吸收物质。作为紫外线吸收物质, 优选在波长 300 ~ 400nm 的范围具有吸收特性的物质, 例如可以列举苯并三唑类化合物、三嗪类化合物、二苯甲酮类化合物等。可以含有它们中的 2 种以上。

[0032] 红外线敏感层中优选含有聚乙烯醇, 可以提高上述红外线吸收物质的分散性, 并且提高红外线敏感层的覆膜形成特性。另外, 可以提高与上述中间层的密合性。对于红外线敏感层中的聚乙烯醇, 优选皂化度为 60 ~ 100 摩尔%、平均聚合度为 300 ~ 3,500。红外线敏感层中的聚乙烯醇的皂化度及聚合度与中间层相同, 是按照 JIS K6726-1994 (聚乙烯醇试验方法) 测定的值。并且, 在红外线敏感层中含有 2 种以上的聚乙烯醇的情况下, 聚乙烯醇的皂化度、平均聚合度分别是指作为 2 种以上的聚乙烯醇整体的皂化度、聚合度。

[0033] 通过使红外线敏感层中的聚乙烯醇的皂化度为 60 摩尔% 以上, 可以提高在以水为主成分的显影液中的溶解性, 可以将感光性树脂层、中间层、红外线敏感层一并通过以水为主成分的显影液进行显影。另一方面, 红外线敏感层中的聚乙烯醇的皂化度优选为 97 摩尔% 以下, 可以提高与中间层的密合性。

[0034] 红外线敏感层中的聚乙烯醇的皂化度优选大于中间层中的聚乙烯醇的皂化度。作为后述的感光性树脂层中所含的低分子量成分的具有烯属双键的化合物通常脂溶性大。作

为红外线敏感层中的聚乙烯醇,通过使用皂化度比中间层高的聚乙烯醇,可以进一步抑制这些化合物向红外线敏感层的迁移,并进一步提高红外线敏感层的耐损伤性。红外线敏感层中的聚乙烯醇的皂化度与中间层中的聚乙烯醇的皂化度之差优选为1摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上。

[0035] 此外,通过使红外线敏感层中所包含的聚乙烯醇的平均聚合度为300以上,可以提高红外线敏感层的覆膜强度,并提高制造工序中红外线敏感层的耐损伤性。此处,制造工序中的红外线敏感层的耐损伤性是指作为在印刷版原版的制造中的中间体的红外线敏感层(例如,在具有保护层的印刷版原版的情况下,保护层/红外线敏感层的叠层体中的红外线敏感层)的耐损伤性。该特性与上述印刷版原版中的红外线敏感层的耐损伤性不同,有助于提高印刷版原版制造工序中的收率。平均聚合度更优选为1,000以上。另一方面,通过使平均聚合度为3,500以下,可以容易地形成红外线敏感层。平均聚合度更优选为2,500以下。

[0036] 从更容易形成红外线敏感层方面考虑,红外线敏感层中的聚乙烯醇的含量在全部固体成分中优选为10质量%以上。另一方面,从提高烧蚀效率方面考虑,红外线敏感层中的聚乙烯醇的含量在全部固体成分中优选为80质量%以下。

[0037] 红外线敏感层可以在不损害本发明效果的范围内含有其他聚合物、填料、表面活性剂、涂布助剂等。作为其他聚合物,可以列举例如聚丙烯酸、聚酯、聚酰胺、它们的衍生物等。可以含有它们中的2种以上。

[0038] 接着,对感光性树脂层进行说明。感光性树脂层优选至少含有粘合剂树脂、具有烯属双键的化合物及光聚合引发剂。如果对感光性树脂层以图像状照射紫外线等光,则由曝光部分的感光性树脂层中的光聚合引发剂产生自由基。产生的自由基诱发具有烯属双键的化合物间的自由基聚合,通过交联结构能够形成用于获得期望的印刷图像的浮雕。在粘合剂树脂具有烯属双键的情况下,在粘合剂树脂及具有烯属双键的化合物之间也进行自由基聚合。由此,可以进一步促进光固化,提高印刷版的图像再现性。

[0039] 作为粘合剂树脂,例如可以列举苯乙烯-丁二烯共聚物、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、聚氨酯、纤维素衍生物、聚酯、聚丙烯酸衍生物、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚酰胺等。可以使用它们中的2种以上。从覆膜形成特性、基于水的显影性、与中间层的密合性方面考虑,优选聚乙烯醇。

[0040] 感光性树脂层中所含的聚乙烯醇的皂化度优选为60~95摩尔%。通过使感光性树脂层中的聚乙烯醇的皂化度为60摩尔%以上,可以提高在以水为主成分的显影液中的溶解性。特别是在所述红外线敏感层能够通过以水为主成分的显影液去除的情况下,可以将感光性树脂层、中间层、红外线敏感层一并通过以水为主成分的显影液进行显影。另一方面,通过使感光性树脂层中的聚乙烯醇的皂化度为95摩尔%以下,可以提高与感光性树脂层中的其他成分的相容性,抑制低分子量成分向其他层迁移。皂化度优选为90摩尔%以下。感光层中的聚乙烯醇的皂化度与中间层相同,是按照JIS K 6726-1994(聚乙烯醇试验方法)测定的值。另外,在感光层中含有2种以上聚乙烯醇的情况下,聚乙烯醇的皂化度是指作为2种以上聚乙烯醇整体的皂化度。

[0041] 聚乙烯醇的重均分子量优选为10,000以上且200,000以下。此处,重均分子量可以通过GPC测定而求出。更具体而言,可以使用Wyatt Technology制造的凝胶渗透色谱-多角

度光散射光度计,在柱温:40℃、流速:0.7mL/分钟的条件下,使用聚环氧乙烷及聚乙二醇作为标准样品进行测定。

[0042] 对于感光性树脂层中的聚乙烯醇,优选侧链上具有烯属双键。作为具有烯属双键的基团,例如可以列举乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等。可以具有它们中的2种以上。

[0043] 作为向聚乙烯醇中导入烯属双键的方法,可以列举例如:(1)使聚乙烯醇的羟基与酸酐反应,以聚乙烯醇的羟基为起点将羧基等反应性基团导入聚合物侧链,使该反应性基团与不饱和环氧化合物反应的方法,(2)将乙酸乙烯酯与不饱和羧酸、不饱和羧酸盐和/或不饱和羧酸酯的共聚物进行部分皂化,使该聚合物所具有的羧基与不饱和环氧化合物反应的方法等。

[0044] 聚乙烯醇的烯属双键当量优选为1,000g/eq以上且19,000g/eq以下。通过使烯属双键当量为1,000g/eq以上,可以适度地抑制印刷版的浮雕表面的硬度,进一步提高印刷再现性。另一方面,通过使烯属双键当量为19,000g/eq以下,可以充分地进行印刷面的光固化,并提高图像再现性及印刷耐久性。此处,在聚乙烯醇的结构为已知的情况下,通过将理论上的每1摩尔重量除以部分皂化聚乙酸乙烯酯1分子中所含的烯属双键的个数,可以算出烯属双键当量。另外,通过¹H-NMR分析部分皂化聚乙酸乙烯酯中的烯属双键的摩尔数,将分析中使用的试样重量除以检测出的烯属双键的摩尔数,可以算出烯属双键当量。

[0045] 感光性树脂层中的聚乙烯醇的含量优选为30~85质量%。

[0046] 在感光性树脂层中,可以与上述聚乙烯醇一起还含有与聚乙烯醇的相容性优异的、具有亲水性基团的粘合剂树脂、聚合物主链具有水溶胀性或水溶解性的粘合剂树脂。作为亲水性基团,可以列举例如羧基、氨基、羟基、磷酸基、磺酸基、它们的盐等。作为具有亲水性基团的聚合物,可以列举例如羧基化苯乙烯丁二烯胶乳、具有羧基的脂肪族共轭二烯的聚合物、具有磷酸基和/或羧基的乙烯性不饱和化合物的乳液聚合物、含有磺酸基的聚氨酯等。另外,作为聚合物主链本身具有水溶胀性或水溶解性的聚合物,例如可以列举乙醇-丙烯酸钠共聚物、乙醇-甲基丙烯酸钠共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、含聚醚的聚酰胺、含叔氮原子的聚酰胺、聚醚、纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、淀粉、淀粉-聚丙烯酸钠接枝化物、淀粉-聚丙烯腈接枝化物的皂化物、纤维素聚丙烯酸接枝化物、部分交联聚丙烯酸钠、聚乙二醇、聚乙二醇衍生物等。可以含有它们中的2种以上。其中,从物理强度高、能够进一步提高印刷耐久性的方面、强度与在溶剂中的溶解性的平衡方面考虑,优选使用含叔氮原子的聚酰胺。

[0047] 所谓具有烯属双键的化合物,是指具有烯属双键且分子量小于10,000的化合物。具有烯属双键的化合物的分子量优选为2,000以下。

[0048] 作为具有烯属双键的化合物,例如可以列举国际公开第2017/038970号中记载的(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二缩水甘油醚的(甲基)丙烯酸加成物、(甲基)丙烯酸四氢糠酯等。可以含有它们中的2种以上。此处,(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的总称,(甲基)丙烯酸是丙烯酸和甲基丙烯酸的总称。

[0049] 感光性树脂层中的具有烯属双键的化合物的含量优选为10~60重量%。

[0050] 作为光聚合引发剂,优选使用具有通过光吸收、自分解、夺氢而生成自由基的功能的光聚合引发剂。例如,可以列举苯偶姻烷基醚类、二苯甲酮类、蒽醌类、苯偶酰类、苯乙酮类、二乙酰类等。可以含有它们中的2种以上。

[0051] 感光性树脂层中的光聚合引发剂的含量优选为0.1~10质量%。

[0052] 感光性树脂层中可以根据需要含有相容助剂、拒墨剂、阻聚剂、染料、颜料、表面活性剂、消泡剂、紫外线吸收剂、香料等。

[0053] 通过在感光性树脂层中含有相容助剂,可以提高构成感光性树脂层的成分的相容性,抑制低分子量成分的渗出,提高感光性树脂层的柔软性。作为相容助剂,可以列举例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、它们的衍生物等多元醇类。可以含有它们中的2种以上。感光性树脂层中的相容助剂的含量优选为30质量%以下。

[0054] 通过在感光性树脂层中含有拒墨剂,可以抑制印刷中油墨进入浮雕的凹部,提高再现性。作为拒墨剂,例如可以列举有机硅化合物、含氟化合物等。可以含有它们中的2种以上。感光性树脂层中的拒墨剂的含量优选为5%质量以下。

[0055] 通过在感光性树脂层中含有阻聚剂,可以提高热稳定性。作为阻聚剂,例如可以列举酚类、对苯二酚类、邻苯二酚类、羟基胺衍生物等。可以含有它们中的2种以上。感光性树脂层中的阻聚剂的含量优选为0.001~5质量%。

[0056] 接着,对支撑体进行说明。作为支撑体,例如可以列举由聚酯等形成的塑料片、由苯乙烯-丁二烯橡胶等形成的合成橡胶片、由钢、不锈钢、铝等形成的金属板等。从处理性及柔软性方面考虑,支撑体的厚度优选为100~350 μm 的范围。

[0057] 对于支撑体,优选进行易粘接处理,可以提高与浮雕、基底层(floor layer)的粘接性。作为易粘接处理方法,例如可以列举喷砂等机械处理、电晕放电等物理处理、基于涂布等的化学处理等。其中,从粘接性方面考虑,优选通过涂布来设置易粘接层。

[0058] 对于本发明的印刷版原版,可以根据需要在红外线敏感层上具有保护层。

[0059] 作为保护层,例如可以列举由聚酯、聚乙烯、聚丙烯等形成的塑料片。从处理性及柔软性方面考虑,保护层的厚度优选为10~150 μm 。

[0060] 接着,关于本发明的印刷版原版的制造方法,以在支撑体上具有感光性树脂层、中间层、红外线敏感层及保护层的情况为例进行说明。

[0061] 例如,将聚乙烯醇、具有烯属双键的化合物成分和其他添加剂加热溶解于溶剂中,得到感光性树脂组合物溶液。作为溶剂,可以列举水/醇混合溶剂等。

[0062] 根据需要,在具有易粘接层的支撑体上流延感光性树脂组合物溶液,进行干燥而形成感光性树脂层。接着,通过使形成有中间层及红外线敏感层的保护层密合于感光性树脂层上,可以得到印刷版原版。关于形成有中间层及红外线敏感层的保护层,例如可以举出在保护层上涂布含有上述红外线敏感层的成分的红外线敏感层组合物分散液并进行干燥之后,涂布含有上述中间层的成分的中间层组合物溶液并进行干燥的方法等。

[0063] 对使用了本发明的印刷版原版的印刷版的制造方法进行说明。优选具有使印刷版原版的感光性树脂层部分光固化的曝光工序、通过含水液体去除感光性树脂层的未固化部分的显影工序。

[0064] 在曝光工序中,在具有保护层的情况下,将剥离了该保护层的印刷版原版安装于具有光纤激光等红外线激光的数字成像器上,通过将红外线敏感层进行分解蒸发(烧蚀)来形成图像掩模。然后,优选经由由红外线敏感层形成的图像掩模,照射波长300~400nm的紫外线,使感光性树脂层的曝光部分光固化。作为曝光光源,例如可以列举高压汞灯、超高压

汞灯、金属卤化物灯、氙灯、碳弧灯、化学灯、UV-LED灯等。

[0065] 在显影工序中,优选利用包含水的液体去除未曝光部分的感光性树脂层。作为显影装置,可以列举喷雾式显影装置、刷式清洗机等。

[0066] 而且,根据需要,可以在显影后设置照射紫外线的后曝光工序。通过后曝光工序,通过未反应的具有烯属双键的化合物的反应,可以使浮雕更牢固。

[0067] 本发明的印刷版原版及使用其得到的印刷版可用于使用标签印刷用轮转印刷机、间歇式轮转印刷机等凸版印刷用途、干式胶版印刷用途、柔版印刷用途等。其中,更适合用于凸版印刷用途、干式胶版印刷用途。

[0068] 实施例

[0069] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明。

[0070] <感光性树脂层用聚合物的合成>

[0071] (合成例1)

[0072] 使三菱ケミカル(株)制造的部分皂化聚乙烯醇“ゴーセノール”(注册商标)KL-05(平均聚合度500,皂化度80摩尔%, M_w 38,000)在丙酮中溶胀,相对于100质量份的“ゴーセノール”KL-05,添加琥珀酸酐4.2质量份,在60℃下搅拌6小时,使羧基加成于分子链上。将该聚合物用丙酮清洗,除去未反应的琥珀酸酐后,进行干燥。将该聚合物100质量份在80℃下溶解于乙醇/水=30/70(重量比)的混合溶剂200质量份中。向其中添加甲基丙烯酸缩水甘油酯6质量份,向部分皂化聚乙烯醇中导入烯属双键,得到聚合物A的溶液。得到的聚合物A的烯属双键当量为5,611g/eq、重均分子量为40,000。另外,对于重均分子量,使用Wyatt Technology制造的凝胶渗透色谱-多角度光散射光度计,在柱温:40℃、流速:0.7mL/分钟条件下,使用聚环氧乙烷及聚乙二醇作为标准样品进行测定。另外,对于烯属双键当量,在添加了作为内标的3-(三甲基甲硅烷基)丙酸钠-2,2,3,3- d_4 的重水/氘代甲醇混合溶剂1mL中溶解30mg聚合物A,进行 1H -NMR测定,测定烯属双键的摩尔数。通过将分析中使用的试样中的聚合物A除以检测到的烯属双键的摩尔数,算出烯属双键当量。

[0073] (合成例2)

[0074] 将 ϵ -己内酰胺20质量份、N-(2-氨基乙基)哌嗪和己二酸的尼龙盐80质量份及水100质量份放入不锈钢制高压釜中,将内部的空气用氮气置换后,在180℃下加热1小时,接着除去水分,得到作为水溶性聚酰胺树脂的具有叔氨基的聚酰胺树脂(聚合物B)。对于得到的聚合物B,与合成例1同样地测定的重均分子量为72,000。

[0075] <具有易粘接层的支撑体的制作>

[0076] 将“バイロン”(注册商标)31SS(不饱和聚酯树脂的甲苯溶液,东洋纺(株)制)260质量份和PS-8A(苯偶姻乙基醚,和光纯药工业(株)制)2质量份的混合物在70℃下加热2小时后,冷却至30℃,加入乙二醇二缩水甘油醚二甲基丙烯酸酯7质量份并混合2小时。进而,添加“コロネート”(注册商标)3015E(多异氰酸酯树脂的乙酸乙酯溶液,東ソー(株)制)25质量份及EC-1368(工业用粘接剂,住友スリーエム(株)制)14质量份并进行混合,得到易粘接层用涂布液。

[0077] 在厚度为250 μm 的“ルミラー”(注册商标)T60(聚酯薄膜,東レ(株)制)上,使用棒涂机以干燥后膜厚成为30 μm 的方式涂布易粘接层用涂布液,使用180℃的烘箱加热3分钟而去除溶剂,得到具有易粘接层的支撑体。

[0078] <感光性树脂层组合物溶液的调制>

[0079] 在安装有搅拌用刮刀和冷却管的3口烧瓶中添加表1所示的聚合物,加入“ソルミックス”(注册商标)H-11(醇混合物,日本アルコール(株)制)50质量份和水50质量份的混合溶剂,一边搅拌一边在90℃下加热2小时,使聚合物溶解。将得到的混合物冷却至70℃后,添加表1所示的其他成分,搅拌30分钟,得到感光性树脂层组合物的溶液。

[0080] 表1

			感光性树脂 层组合物
[0081]	混配量 (质量份)	聚合物 A	45
		聚合物 B	5
	具有烯属双键的 化合物	丙烯酸-2-羟基-3-苯氧基丙酯	5
		二甲基丙烯酸甘油酯	15
		聚亚烷基二醇(PEG200)二丙烯酸酯	15
	光聚合引发剂	2,2-二甲氧基-1,1-二苯基乙烷-1-酮	1.3
	增塑剂	季戊四醇聚氧乙烯醚	10
	阻聚剂	N-亚硝基-β-苯胺铵	0.2
	紫外线吸收剂	2,4-二叔丁基-6-(5-氯-2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)苯酚	0.02

[0082] <红外线敏感层组合物分散液的调制>

[0083] 在室温下混合表2所示的聚乙烯醇的5质量%水溶液、炭黑10质量%的水分散液、“ソルミックス”(注册商标)H-11(醇混合物,日本アルコール(株)制)5质量份,得到红外线敏感层组合物1~6的分散液。红外线敏感层组合物1~6的分散液中的炭黑的分散性均良好,通过研磨细度计(grind gauge)未确认到2μm以上的凝集物。

[0084]

表2

		制品名特性	红外线敏感层组合物					
			1	2	3	4	5	6
混配量 (质量份)	聚乙醇醇	1	AL-06(三菱ケミカル(株)制, 皂化度93摩尔%,平均聚合度600)	20	—	—	—	—
		2	JL-18E(日本酢ビ・ポパール(株)制, 皂化度84摩尔%,平均聚合度1800)	—	20	20	—	—
		3	JL-13Y(日本酢ビ・ポパール(株)制, 皂化度93摩尔%,平均聚合度1300)	—	—	—	20	—
		4	JL-22E(日本酢ビ・ポパール(株)制, 皂化度80摩尔%,平均聚合度2200)	—	—	—	—	20
		5	KL-03(三菱ケミカル(株)制, 皂化度80摩尔%,平均聚合度300)	—	—	—	—	20
炭黑	1	BONJET BLACK CW-1(オリエント化学工业(株)制, 含有羧基及内酯基)	10	10	—	10	10	10
	2	CAB-O-JET (tm) 200(キャボットコーポレーション制, 含有磷基)	—	—	10	—	—	—

[0085] 以下列出实施例和比较例中的评价方法。

[0086] <保护层/红外线敏感层叠层体中的红外线敏感层的耐损伤性>

[0087] 从通过各实施例及比较例获得的作为中间体的红外线敏感层/保护层叠层体上切出25cm×2cm大小的试样。在牢固度试验机(大荣科学精器制作所制RT-300)的自重500g的摩擦子上安装地毯材料布(#4008, (株)新ニッセン制),将上述试样往复摩擦20次后,使用显微镜(KEYENCE制VHX2000透镜100倍透射光),放大观察试样表面的红外线敏感层。算出观察

视野中的各损伤面积,算出所有损伤的合计面积在观察视野面积中所占的比例,并根据下述标准评价保护层/红外线敏感层叠层体中的红外线敏感层的耐损伤性。

[0088] A:损伤面积小于1%

[0089] B:损伤面积为1%以上~小于5%

[0090] C:损伤面积为5%以上~小于10%

[0091] D:损伤面积为10%以上。

[0092] <保护层/红外线敏感层叠层体中的红外线敏感层的缺陷个数>

[0093] 关于来自通过各实施例及比较例得到的作为中间体的红外线敏感层/保护层叠层体的30cm×30cm的范围,使用放大镜进行放大观察,对红外线敏感层的200μm以上的涂敷缺陷(表面涂布不匀(Crawling)缺陷)的个数进行计数。个数越少越好。

[0094] <印刷版原版中的红外线敏感层的耐损伤性>

[0095] 从通过各实施例及比较例得到的印刷版原版剥离保护层,在25℃、80RH%的环境下保存1小时之后,切下25cm×2cm的大小的试样。在牢固度试验机(大荣科学精器制作所制RT-300)的自重500g的摩擦子上安装地毯材料布(#4008,(株)新ニッセン制),将上述试样往复摩擦2次后,使用显微镜(KEYENCE制VHX2000透镜100倍透射光),放大观察试样表面的红外线敏感层。算出观察视野中的各损伤面积,算出所有损伤的合计面积在观察视野面积中所占的比例,根据下述标准,评价印刷版原版中的红外线敏感层的耐损伤性,将C以上判定为合格。

[0096] A:损伤面积小于1%

[0097] B:损伤面积为1%以上且小于5%

[0098] C:损伤面积为5%以上~小于10%

[0099] D:损伤面积为10%以上。

[0100] <凹部图像的再现性>

[0101] 从通过各实施例及比较例得到的印刷版原版剥离保护层,并以支撑体侧成为内侧的方式安装于数字成像器CDI Spark2530(エスコグラフィックス(株)制)的旋转圆筒滚筒上。在4.0J/cm²的条件下照射光纤激光,通过红外线敏感层的烧蚀,形成包含线宽300μm的细线的图像掩模,经由所形成的图像掩模,进行22W、360秒钟的UV-LED曝光。然后,使用刷式显影装置DX-A3((株)タカノ机械制作所制),利用25℃至30℃的水显影100秒,在60℃下干燥10分钟,得到印刷版。

[0102] 对于得到的印刷版,使用超深度彩色3D形状测定显微镜VK-9500((株)キーエンス制),以25倍的观察倍率放大观察线宽300μm的凹部图像,对各5点测定深度,算出其平均值。若深度为50μm以上,则判定为凹部图像的再现性优异。如果深度为70μm以上,则判定为更优异,如果为80μm以上,则判定为极其优异。

[0103] [实施例1]

[0104] 在通过上述方法得到的具有易粘接层的支撑体的易粘接层上流延感光性树脂层组合物溶液,在60℃下干燥2小时,形成厚度650μm的感光性树脂层。对于感光性树脂层的厚度,通过在具有易粘接层的支撑体上放置规定厚度的间隔物,并用水平的金属尺刮出溢出的部分的感光性树脂层组合物溶液来调整。

[0105] 在作为保护层的厚度为100μm的“ルミラー”(注册商标)S10(聚酯薄膜,東レ(株))

制)上,使用棒涂机涂布通过上述方法获得的红外线敏感层组合物1的分散液,并在120℃下干燥30秒钟,形成红外线敏感层而获得保护层/红外线敏感层叠层体。对于红外线敏感层的厚度,以使用了将保护层的值设定为零的正色滤光片的光密度(Macbeth透射浓度计“TR-927”(コルモルゲン イン スツル メン ツ即Kollmorgen Instruments公司制)的透射模式)成为3.0的方式进行调整。

[0106] 在水45质量份/甲醇20质量份/正丙醇20质量份/正丁醇10质量份的混合溶剂中,于70℃下溶解聚乙烯醇1(JL-18E(日本酢ビ・ポパール(株)制,皂化度84摩尔%,平均聚合度1,800))5质量,将得到的中间层组合物溶液使用棒涂机以干燥后膜厚成为0.1 μ m的方式涂布于保护层/红外线敏感层叠层体的红外线敏感层上,在120℃下干燥30秒钟,形成中间层,得到中间层/红外线敏感层/保护层叠层体。

[0107] 在通过上述方法形成的感光性树脂层上涂布水50质量份/乙醇50质量份的混合溶剂,将中间层/红外线敏感层/保护层叠层体以中间层侧位于感光性树脂层上的方式进行层压,得到印刷版原版。将通过上述方法评价的结果示于表3中。

[0108] [实施例2~5]

[0109] 将中间层的厚度变更为如表3所示,除此以外,以与实施例1相同的方式得到印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0110] [实施例6]

[0111] 如表3所示那样变更中间层的聚乙烯醇,除此以外,以与实施例3相同的方式得到印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0112] [实施例7~9]

[0113] 由表3所示的红外线敏感层组合物形成红外线敏感层,除此以外,以与实施例2相同的方式获得印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0114] [实施例10]

[0115] 将中间层的聚乙烯醇变更为如表3所示,除此以外,以与实施例9相同的方式得到印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0116] [实施例11]

[0117] 由表3所示的红外线敏感层组合物形成红外线敏感层,除此以外,以与实施例10相同的方式获得印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0118] [实施例12]

[0119] 由表3所示的红外线敏感层组合物形成红外线敏感层,除此以外,以与实施例11相同的方式获得印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0120] [比较例1]

[0121] 未形成中间层,除此以外,以与实施例9相同的方式得到印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0122] [比较例2]

[0123] 将中间层的聚乙烯醇变更为如表3所示,除此以外,以与实施例9相同的方式得到印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0124] [比较例3]

[0125] 如表3所示那样变更中间层的聚乙烯醇,除此以外,以与实施例2相同的方式得到

印刷版原版。将评价结果示于表3中。

[0126]

表3

		实施例												比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
红外线敏感层组合物		1	1	1	1	1	1	2	3	4	4	5	6	4	4	1
中间层	种类※1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	3	3	1	—	4	2
	聚乙烯醇	84	84	84	84	84	79	84	84	84	79	79	84	—	72	88
	皂化度/摩尔%	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	2,500	1,800	1,800	1,800	2,500	2,500	1,800	—	700	1,000
平均聚合度		1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	2,500	1,800	1,800	1,800	2,500	2,500	1,800	—	700	1,000
厚度/μm		0.1	0.5	1.0	3.0	3.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	3.0	0.5
保护层/热敏感掩模层叠层体中的红外线敏感层的耐损伤性		B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	C	A	A	B
保护层/热敏感掩模层叠层体中的红外线敏感层的缺陷个数		0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0
印刷版原版中的红外线敏感层的耐损伤性		C	B	B	B	B	B	B	B	A	A	B	C	D	D	C
凹部图像的再现性深度/μm		98	88	75	55	45	80	87	88	90	85	84	89	110	56	84

※1: 聚乙烯醇 1: JL-18E(日本酢ビ・ポバール(株)制, 皂化度84摩尔%, 平均聚合度1, 800)
聚乙烯醇 2: JP-10(日本酢ビ・ポバール(株)制, 皂化度88摩尔%, 平均聚合度1, 000)
聚乙烯醇 3: JL-25E(日本酢ビ・ポバール(株)制, 皂化度79摩尔%, 平均聚合度2, 500)
聚乙烯醇 4: KP-08R(三菱ケミカル(株)制, 皂化度72摩尔%, 平均聚合度700)