



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261965 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201180061739.8

G03F 7/36(2006.01)

(22) 申请日 2011.08.31

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2010-287856 2010.12.24 JP

EP 0741330 A1, 1996.11.06, 5页11-16行, 权利要求1,4,11, 实施例2,7 页35-54行.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.06.21

EP 1555572 A1, 2005.07.20, [0021], [0039], [0040], [0058], [0102], [0148], [0153], [0166], [0170], [0174], [0176].

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/069702 2011.08.31

EP 1306725 A1, 2003.05.02, [0024], [0025], [0057], [0062], [0097], 权利要求12,15.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/086266 JA 2012.06.28

US 2010167202 A1, 2010.07.01, [0006,] [0013], [0017], [0051], 权利要求1.

(73) 专利权人 住友理工株式会社

地址 日本爱知县

JP 2009288700 A1, 2009.12.10, 全文.

JP 2010237583 A, 2010.12.21, 全文.

审查员 李彬

(72) 发明人 井上大辅 松冈甲树 桥本英幸

(74) 专利代理机构 北京航忱知识产权代理事务

所(普通合伙) 11377

代理人 陈立航

(51) Int. Cl.

G03F 7/00(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/095(2006.01)

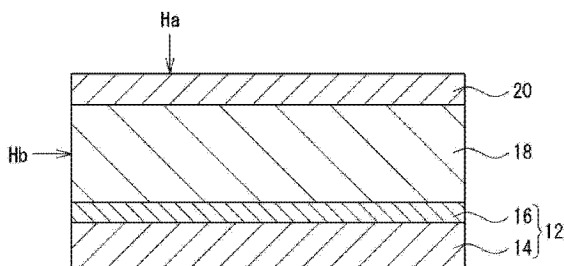
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

柔性印刷版原版

(57) 摘要

提供一种柔性印刷版原版,抑制红外线烧蚀层发生裂纹或起皱,并且提高其耐损伤性。该柔性印刷版原版按顺序层压有支撑体(12)、感光性树脂层(18)和红外线烧蚀层(20),红外线烧蚀层(20)的结合聚合物含有组分(A)和组分(B),组分(A)是具有与感光性树脂层(18)相同的结构单元的聚合物,组分(B)是丙烯酸类树脂,并且,组分(A)相对于组分(B)的质量比(A/B)在1/3~3/1的范围,红外线烧蚀层(20)在层压于感光性树脂层(18)上的状态下的塑性硬度(Ha)与感光性树脂层(18)的塑性硬度(Hb)之差为30mN/mm²以下。



1. 一种柔性印刷版原版,层压有支撑体、感光性树脂层和红外线烧蚀层,
所述红外线烧蚀层含有结合聚合物和红外线吸收物质,

所述红外线烧蚀层的结合聚合物含有组分(A)和组分(B),所述组分(A)是具有与所述感光性树脂层的结合聚合物相同的结构单元的聚合物,所述组分(A)是丁腈橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-异戊二烯共聚物中的一种以上,所述组分(B)是丙烯酸类树脂,并且所述组分(A)相对于所述组分(B)的质量比(A/B)在 $1/3 \sim 3/1$ 的范围,

所述组分(B)的玻璃化转变温度在 $48^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 的范围,

所述红外线烧蚀层在层压于所述感光性树脂层上的状态下的塑性硬度(Ha)与所述感光性树脂层的塑性硬度(Hb)之差为 $30\text{mN}/\text{mm}^2$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的柔性印刷版原版,其特征在于,所述组分(B)的储藏弹性模量在 $1.0 \times 10^9\text{Pa} \sim 4.1 \times 10^9\text{Pa}$ 的范围。

3. 根据权利要求1或2所述的柔性印刷版原版,其特征在于,所述红外线烧蚀层的结合聚合物与所述感光性树脂层所含有的低分子量组分相容。

4. 根据权利要求1或2所述的柔性印刷版原版,其特征在于,所述感光性树脂层由含有水分散性胶乳、橡胶、表面活性剂、光聚合性不饱和化合物和光聚合引发剂的组合物形成。

柔性印刷版原版

技术领域

[0001] 本发明涉及一种柔性印刷版原版,更具体地,涉及这样一种柔性印刷版原版,其具有红外线烧蚀层,通过使用红外线激光在红外线烧蚀层直接刻写数字化的负片图像信息来制作负片图案。

背景技术

[0002] 一直以来,使用印刷版对包装材料、标签、杂志等被印刷对象进行凸版印刷、凹版印刷或平版印刷。其中,凸版印刷使用凸版印刷版来进行。在该凸版印刷版中,有一种因材质柔软而不挑剔被印刷对象,从而可以适用于各种被印刷对象的柔性印刷版。

[0003] 柔性印刷版的原版通常在由聚酯膜等制成的支撑体上具有由感光性的树脂组合物制成的感光性树脂层。柔性印刷版通过以下方式来制版:在对上述原版的感光性树脂层的表面上的特定图像曝光后,除去未曝光部分的树脂。

[0004] 所谓“模拟形式”的柔性印刷版原版,是将已形成特定图像的负片放置在感光性树脂层上,通过该负片在感光性树脂层的表面对上述特定图像进行曝光。与之相对,激光烧蚀掩膜(Laser ablation mask, LAM)方式的柔性印刷版原版,是在感光性树脂层上预先设置红外线烧蚀层,使用红外线激光在红外线烧蚀层上直接刻写数字化的负片图像信息来制作预定负片图案,然后,通过该负片图案在感光性树脂层的表面对特定图像进行曝光。

[0005] 在柔性印刷版原版中,LAM方式的柔性印刷版原版由于在感光性树脂层上预先设置红外线烧蚀层,因此感光性树脂层与红外线烧蚀层的附着性变得重要。

[0006] 对于该课题,在例如专利文献1中,记载了通过在红外线烧蚀层使用与感光性树脂层的结合聚合物(binder polymer)具有相容性的结合聚合物,来提高感光性树脂层与红外线烧蚀层的附着性。

[0007] 专利文献1:日本特开2006-163284号公报

[0008] 这里,柔性印刷版原版由于由厚度为数毫米左右的非常薄的层构成,因此在其使用过程中可能会对柔性印刷版原版施加弯曲力。在以往的柔性印刷版原版中,当施加这种弯曲力时,存在红外线烧蚀层容易产生裂纹或起皱的问题。另外,在柔性印刷版原版的使用过程中,存在物理接触柔性印刷版原版的表面(即红外线烧蚀层)的情况。在以往的柔性印刷版原版中,存在由于这种接触而容易对红外线烧蚀层造成损伤的问题。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的问题在于提供一种可以抑制红外线烧蚀层产生裂纹或起皱、并且提高了其耐损伤性的柔性印刷版原版。

[0010] 为了解决上述课题,根据本发明的柔性印刷版原版层压有支撑体、感光性树脂层和红外线烧蚀层,所述红外线烧蚀层含有结合聚合物和红外线吸收物质,所述红外线烧蚀层的结合聚合物含有组分(A)和组分(B),所述组分(A)是具有与所述感光性树脂层的结合聚合物相同的结构单元的聚合物,所述组分(B)是丙烯酸类树脂,并且所述组分(A)相对于

所述组分(B)的质量比(A/B)在 $1/3 \sim 3/1$ 的范围,所述红外线烧蚀层在层压于所述感光性树脂层上的状态下的塑性硬度(Ha)与所述感光性树脂层的塑性硬度(Hb)之差为 30mN/mm^2 以下。

[0011] 此时,所述组分(B)的储藏弹性模量在 $1.0 \times 10^9\text{Pa} \sim 4.1 \times 10^9\text{Pa}$ 的范围。另外,所述组分(B)的玻璃化转变温度在 $48^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 的范围。

[0012] 此外,所述红外线烧蚀层的结合聚合物与所述感光性树脂层所含有的低分子量组分相容。此外,所述感光性树脂层由含有水分散性胶乳、橡胶、表面活性剂、光聚合性不饱和化合物和光聚合引发剂的组合物形成。

[0013] 根据本发明的柔性印刷版原版,由于在红外线烧蚀层的结合聚合物中以特定比例使用特定的 2 种聚合物,并且限定红外线烧蚀层与感光性树脂层之间的塑性硬度的关系,因此,即便在对柔性印刷版原版施加弯曲力时,也可以抑制红外线烧蚀层产生裂纹或起皱,并且即便在柔性印刷版原版的表面发生物理接触时,也难以对红外线烧蚀层造成损伤,提高了红外线烧蚀层的耐损伤性。

[0014] 此时,当组分(B)的储藏弹性模量在特定范围时,能可靠地发挥上述效果。另外,当组分(B)的玻璃化转变温度在特定范围时,能可靠地发挥上述效果。

[0015] 此外,若红外线烧蚀层的结合聚合物与感光性树脂层所含的低分子量组分相容,则感光性树脂层与红外线烧蚀层的附着性提高。此外,若利用由特定组分构成的组合物来形成感光性树脂层,则感光性树脂层变得柔软,并且感光性树脂层与红外线烧蚀层的附着性提高。

附图说明

[0016] 图 1 是根据本发明一个实施方式的柔性印刷版原版的剖面图。

[0017] 图 2 是说明图 1 的柔性印刷版原版的塑性硬度的测量方法的剖面图。

[0018] 图 3 是示出图 1 的柔性印刷版原版的制造步骤的剖面图。

[0019] 图 4 是示出柔性印刷版的制造步骤的剖面图。

具体实施方式

[0020] 接下来,对本发明的实施方式进行详细说明。图 1 是根据本发明一个实施方式的柔性印刷版原版的剖面图。图 2 是说明图 1 的柔性印刷版原版的塑性硬度的测量方法的剖面图。图 3 是示出图 1 的柔性印刷版原版的制造步骤的剖面图。图 4 是示出柔性印刷版的制造步骤的剖面图。

[0021] 如图 1 所示,根据一个实施方式的柔性印刷版原版 10 层压支撑体 12、感光性树脂层 18、红外线烧蚀层 20 而构成。

[0022] 支撑体 12 支撑层压于其上的感光性树脂层 18 及红外线烧蚀层 20,支撑体 12 的结构为在基板 14 的表面涂布粘接剂 16。支撑体 12 的基板 14 可以列举树脂膜。从尺寸稳定性优异来看,树脂膜优选聚酯膜,例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜等。从获得足够的强度来支撑感光性树脂层 18 等层压层等的观点来看,基板 14 的厚度优选在 $50 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 的范围。基板 14 的厚度更优选在 $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 的范围。粘接剂 16 是进一步提高基板 14 与感光性树脂层 18 的附着性的粘接剂。在基板 14 与感光性树脂层 18 的附着性高时,可以

省略使用粘接剂 16。

[0023] 感光性树脂层 18 经由粘接剂 16 附着到支撑体 12。感光性树脂层 18 由含有结合聚合物(binder polymer)、光聚合性不饱和化合物、光聚合引发剂的感光性树脂层组合物构成。由于含有光聚合性不饱和化合物,因此,感光性树脂层 18 会因光(紫外光)而硬化。感光性树脂层 18 的厚度优选在 0.01mm ~ 10mm 的范围。若感光性树脂层 18 的厚度为 0.01mm 以上,则可以充分确保凸版(relief)深度。另一方面,若感光性树脂层 18 的厚度为 10mm 以下,则可以抑制柔性印刷版原版 10 的重量,使得柔性印刷版原版 10 能够被实际用作印刷版。

[0024] 从可以水显影等的观点来看,感光性树脂层 18 的结合聚合物优选同时含有疏水性橡胶与亲水性水分散后的胶乳(water-dispersed latex)。所谓水分散后的胶乳,是将聚合物粒子作为分散质而分散于水中。通过从该水分散后的胶乳中将水除去,可以获得聚合物。水分散后的胶乳可以赋予感光性树脂层 18 水显影性。

[0025] 水分散性胶乳的含量以相对于疏水性橡胶与水分散性胶乳的总质量的比例计,优选在 20 质量% ~ 90 质量%的范围,更优选在 30 质量% ~ 80 质量%的范围,尤其优选在 50 质量% ~ 70 质量%的范围。若水分散性胶乳为 20 质量%以上,则水性显影液对感光性树脂层 18 的渗透性高,因此水显影速度优异。另一方面,若水分散性胶乳为 90 质量%以下,则图像再现性优异。

[0026] 水分散性胶乳具体可以列举: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、聚氯乙烯胶乳、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、乙硫橡胶聚合物胶乳、丙烯酸酯聚合物胶乳等水分散性胶乳聚合物,或上述聚合物与丙烯酸或甲基丙烯酸等其他组分共聚合而得到的聚合物等。上述物质可以单独使用,也可以 2 种以上组合使用。

[0027] 其中,从硬度的观点等来看,优选在分子链中含有丁二烯骨架或异戊二烯骨架的水分散性胶乳聚合物。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、丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物胶乳、聚异戊二烯胶乳。

[0028] 疏水性橡胶可以增加感光性树脂层 18 的橡胶弹性。由此,具有例如能易于在各种被印刷对象上极性印刷等的效果。

[0029] 疏水性橡胶具体可以列举:丁二烯橡胶(BR)、丁腈橡胶(NBR)、丙烯酸类橡胶、表氯醇橡胶、聚氨酯橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-丙烯共聚物、氯化聚乙烯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)共聚物等。另外,还可以列举:上述橡胶中含有不饱和键的化合物的部分氢化物或完全氢化物等。上述物质可以单独使用,也可以 2 种以上组合使用。其中,当与水分散性胶乳组合使用时,从赋予感光性树脂层 18 在水显影性与干燥性之间优异的平衡等观点来看,优选丁二烯橡胶(BR)、丁腈橡胶(NBR)。

[0030] 光聚合性不饱和化合物是利用光(紫外光)来使感光性树脂层 18 硬化的化合物。光聚合性不饱和化合物的含量优选在 10 质量% ~ 80 质量%的范围,更优选在 20 质量% ~ 50 质量%的范围。若光聚合性不饱和化合物的含量为 10 质量%以上,则可防止交联密度不

足,从而可以获得良好的图像再现性与耐墨性。另一方面,若光聚合性不饱和化合物的含量为 80 质量%以下,则凸版不会发脆,并且可以确保作为柔性印刷版的特征的柔软性。

[0031] 光聚合性不饱和化合物可以列举烯属不饱和化合物。烯属不饱和化合物可以列举:(甲基)丙烯酸单体、(甲基)丙烯酸寡聚物、(甲基)丙烯酸改性聚合物等。(甲基)丙烯酸改性聚合物例如可以列举:(甲基)丙烯酸改性丁二烯橡胶、(甲基)丙烯酸改性丁腈橡胶等。

[0032] 烯属不饱和化合物可以是仅具有 1 个烯属不饱和键的化合物,也可以是具有 2 个以上的烯属不饱和键的化合物。

[0033] 仅具有 1 个烯属不饱和键的烯属不饱和化合物具体可以列举:(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羟丙酯、邻苯二甲酸 β -羟基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙酯等含有羟基的(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯等(甲基)丙烯酸烷基酯,(甲基)丙烯酸环己酯等(甲基)丙烯酸环烷酯,(甲基)丙烯酸氯乙酯、(甲基)丙烯酸氯丙酯等(甲基)丙烯酸卤代烷基酯,(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯,乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯等烷氧基烷二醇(甲基)丙烯酸酯,(甲基)丙烯酸 2,2-二甲氨基乙酯,(甲基)丙烯酸 2,2-二乙氨基乙酯,(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯,(甲基)丙烯酸 3-氯-2-羟基丙酯等。

[0034] 具有 2 个以上的烯属不饱和键的烯属不饱和化合物具体可以列举:烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯,如 1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯等;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,如二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等;聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯,如二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;甘油三(甲基)丙烯酸酯;乙二醇二缩水甘油醚与具有烯属不饱和键及活性氢的化合物如不饱和羧酸或不饱和醇等加成反应而得到的多价(甲基)丙烯酸酯;不饱和环氧化合物,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等与具有活性氢的化合物如羧酸或胺加成反应而得到的多价(甲基)丙烯酸酯;多价(甲基)丙烯酰胺,如亚甲基双(甲基)丙烯酰胺等;多价乙烯类化合物,如二乙烯基苯等等。

[0035] 光聚合引发剂无特别限定,只要能引发光聚合性不饱和化合物的光聚合即可,例如可以列举:烷基苯酮型、苯乙酮型、安息香醚型、二苯甲酮型、硫杂蒽酮型、蒽醌型、苝基型、联乙酰型等光聚合引发剂。具体而言,例如可以列举:苯偶酰二甲基缩酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、邻苯甲酰基苯甲酸甲酯、1-羟基环己基苯基甲酮等。

[0036] 光聚合引发剂的含量优选在 0.3 质量%~5 质量%的范围,更优选在 0.5 质量%~3 质量%的范围。若光聚合引发剂的含量为 0.3 质量%以上,则能使光聚合性不饱和化合物的光聚合反应充分进行,可以形成良好的图像。另一方面,若光聚合引发剂的含量为 5 质量%以下,则感光度不会过高,因此容易调节曝光时间。

[0037] 感光性树脂层 18 除了上述这些组分外,还可以含有各种添加剂。这些添加剂可以

列举：表面活性剂、增塑剂、热聚合抑制剂(稳定剂)、紫外线吸收剂、染料、颜料、消泡剂、香料等。

[0038] 表面活性剂可以提高感光性树脂层 18 的水显影性。表面活性剂的含量以相对于水分散性胶乳与疏水性橡胶及表面活性剂的总质量的比例计,优选在 0.1 质量%~20 质量%的范围,更优选在 0.1 质量%~15 质量%的范围,尤其优选在 0.1 质量%~10 质量%的范围。若表面活性剂的含量为 0.1 质量%以上,则水性显影液对感光性树脂层 18 的渗透性高,水显影速度优异。另一方面,若表面活性剂的含量为 20 质量%以下,则干燥性也优异。

[0039] 表面活性剂可以列举:阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂。在这些表面活性剂中,特别优选阴离子表面活性剂。

[0040] 阴离子表面活性剂具体可以列举:脂族羧酸盐,如月桂酸钠、油酸钠等;高级醇的硫酸酯盐,如十二烷基硫酸钠、十六烷基硫酸钠、油基硫酸钠等;聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐,如十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠等;聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸酯盐,如辛基苯基聚氧乙烯醚硫酸钠、壬基苯基聚氧乙烯醚硫酸钠等;烷基磺酸盐,如烷基二苯醚二磺酸盐、十二烷基磺酸钠、二烷基磺基琥珀酸钠等;烷基芳基磺酸盐,如烷基二磺酸盐、十二烷基苯磺酸钠、二丁基萘磺酸钠、三异丙基萘磺酸钠等;高级醇的磷酸酯盐,如月桂醇磷酸酯二钠、磷酸双十二酯钠等;聚氧乙烯烷基醚的磷酸酯盐,如十二烷基聚氧乙烯醚磷酸二钠(disodium polyoxyethylene lauryl ether phosphate)、双十二烷基聚氧乙烯醚磷酸钠(sodium polyoxyethylene dilauryl ether phosphate)等;等等。它们可以单独使用,也可以 2 种以上组合使用。另外,尽管作为具体例子列举了钠盐,但并不特别限定于钠盐,钙盐、铵盐等也可以获得同样的效果。其中,从感光性树脂层组合物的水显影性更优异等的观点来看,优选烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐等磺酸类表面活性剂。

[0041] 增塑剂可以赋予感光性树脂层 18 柔软性。另外,赋予感光性树脂层 18 柔软性可以使感光性树脂层 18 硬度降低,结果可以增加光聚合性不饱和化合物的含量,因此也具有可以提高耐墨性的效果。增塑剂的含量优选在 0.1 质量%~30 质量%的范围,更优选在 5 质量%~20 质量%的范围。若增塑剂的含量为 0.1 质量%以上,则赋予感光性树脂层 18 柔软性的效果优异。由此,感光性树脂层 18 对于溶剂墨的耐性(耐溶剂墨膨润性)提高。另一方面,若增塑剂的含量为 30 质量%以下,则可以确保感光性树脂层 18 的强度。

[0042] 增塑剂可以列举:液状橡胶、油、聚酯、磷酸类化合物等。特别优选与水分散性胶乳或疏水性橡胶相容性良好的增塑剂。液状橡胶例如可以列举:液状聚丁二烯、液状聚异戊二烯、或利用马来酸或环氧基团对它们进行改性而成的液状橡胶等。油可以列举:石蜡、环烷、芳烃等。聚酯可以列举己二酸类聚酯等。磷酸酯化合物可以列举磷酸酯等。

[0043] 热聚合抑制剂(稳定剂)可以提高混炼时的热稳定性,或者提高储存稳定性。热聚合抑制剂可以列举:苯酚型、对苯二酚型、邻苯二酚型等。热聚合抑制剂的含量通常在 0.001 质量%~5 质量%的范围。

[0044] 从感光性树脂层 18 与所接触的红外线烧蚀层 20 的附着性优异等的观点来看,感光性树脂层 18 优选由更柔软的材料形成。从该观点来看,优选由含有水分散性胶乳、疏水性橡胶、表面活性剂、光聚合性不饱和化合物及光聚合引发剂的感光性树脂层组合物形成。另外,更优选含有增塑剂。

[0045] 形成感光性树脂层 18 的感光性树脂层组合物可以通过一边将各组分混炼一边脱水来制备。或者,可以先将水分散后的胶乳(water-dispersed latex)脱水,然后,通过将水分散后的胶乳脱水得到的聚合物与该聚合物以外的组分进行混炼来制备。混炼时所用的混炼机可以列举:双轴挤出机、单轴挤出机、混炼机、班伯里(Banbury)混炼机等。

[0046] 红外线烧蚀层 20 是成为覆盖感光性树脂层 18 的表面的掩膜的部分。红外线烧蚀层 20 可以利用红外线激光来除去,红外线烧蚀层 20 中未被除去的部分阻挡(吸收)紫外光而对其下方的感光性树脂层 18 进行遮蔽。红外线烧蚀层 20 配置为相对于感光性树脂层 18 位于支撑体 12 的相反侧,与感光性树脂层 18 接触,并附着到感光性树脂层 18。从遮蔽紫外光等的观点来看,红外线烧蚀层 20 的厚度优选在 $0.1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 的范围。该红外线烧蚀层 20 由含有结合聚合物及红外线吸收物质的树脂组合物构成。

[0047] 红外线烧蚀层 20 的结合聚合物含有聚合物(A)和丙烯酸类树脂(B),其中,聚合物(A)具有与感光性树脂层 18 的结合聚合物相同的结构单元。

[0048] 组分(A)的聚合物含有与感光性树脂层 18 的结合聚合物的分子结构中的单体单元或嵌段单元相同的单体单元或相同的嵌段单元。例如,当感光性树脂层 18 的结合聚合物为 NBR、SBR、BR、SBS 时,具有源自丁二烯的结构单元作为共用的单体单元。另外,此时,若 NBR、SBR、SBS 为嵌段共聚物,则具有源自聚丁二烯的结构单元作为共用的嵌段单元。在这些情况下,作为组分(A)的聚合物,例如可以列举:具有源自丁二烯的结构单元作为单体单元的聚合物、或者具有源自聚丁二烯的结构单元作为嵌段单元的聚合物。上述聚合物更具体而言可以列举 NBR、SBR、BR、SBS 等。

[0049] 另外,当例如感光性树脂层 18 的结合聚合物为 NBR(丙烯腈-丁二烯共聚物)时,除了源自丁二烯的结构单元外,还具有源自丙烯腈的结构单元。而且,若 NBR 为嵌段共聚物,则具有源自聚丙烯腈的结构单元。因此,可以列举:具有源自丙烯腈的结构单元作为单体单元的聚合物,或具有源自聚丙烯腈的结构单元作为嵌段单元的聚合物。这些聚合物更具体而言可以列举:NBR、丙烯腈-异戊二烯共聚物等。

[0050] 另外,当例如感光性树脂层 18 的结合聚合物为 SBR(苯乙烯-丁二烯共聚物)、SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物)时,除了源自丁二烯的结构单元外,还具有源自苯乙烯的结构单元。而且,若 SBR、SBS 为嵌段共聚物,则具有源自聚苯乙烯的结构单元。因此可以列举:具有源自苯乙烯的结构单元作为单体单元的聚合物,或者具有源自聚苯乙烯的结构单元作为嵌段单元的聚合物。这些聚合物更具体而言可以列举:SBR、SBS、SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物)等。

[0051] 这样,因为组分(A)的聚合物含有与感光性树脂层 18 的结合聚合物相同的结构单元,因此,可以提高红外线烧蚀层 20 与感光性树脂层 18 的附着性。

[0052] 丙烯酸类树脂(B)由选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯的 1 种以上的单体的聚合物或共聚物形成。

[0053] 组分(A)相对于丙烯酸类树脂(B)的质量比(A/B)在 $1/3 \sim 3/1$ 的范围。通过将 A/B 质量比控制在上述范围,可以同时满足防止红外线烧蚀层 20 产生裂纹、起皱,以及耐损伤性。在 A/B 质量比小于 $1/3$ (组分(A)少)时,在对红外线烧蚀层 20 施加弯曲力时,会产生裂纹、起皱。另一方面,在 A/B 超过 $3/1$ (组分(A)多)时,在红外线烧蚀层 20 发生物理接触时,其表面容易造成损伤,耐损伤性降低。A/B 质量比优选在 $1/2 \sim 2/1$ 的范围。

[0054] 丙烯酸类树脂(B)的储藏弹性模量(storage elastic modulus)优选在 $1.0 \times 10^9 \text{Pa} \sim 4.1 \times 10^9 \text{Pa}$ 的范围。当储藏弹性模量小于 $1.0 \times 10^9 \text{Pa}$ 时,因为过于柔软,因此红外线烧蚀层 20 的耐损伤性容易降低。另一方面,当储藏弹性模量超过 $4.1 \times 10^9 \text{Pa}$ 时,因为过硬,因此红外线烧蚀层 20 容易产生裂纹、起皱。丙烯酸类树脂(B)的储藏弹性模量更优选在 $1.0 \times 10^9 \text{Pa} \sim 3.5 \times 10^9 \text{Pa}$ 的范围,尤其优选在 $1.0 \times 10^9 \text{Pa} \sim 2.5 \times 10^9 \text{Pa}$ 的范围。另外,储藏弹性模量是使用动态粘弹性测量装置测量的 25°C 时的值。动态粘弹性测量装置可以列举:ユーピーエム社制造的“Rheogel-E4000F”。

[0055] 另外,丙烯酸类树脂(B)的玻璃化转变温度(glass transition temperature)(T_g)优选在 $48^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 的范围。当T_g小于 48°C 时,红外线烧蚀层 20 过于柔软,因此耐损伤性容易降低。另一方面,当T_g超过 85°C 时,红外线烧蚀层 20 过硬,因此容易产生裂纹、起皱。丙烯酸类树脂(B)的T_g更优选在 $48^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 的范围,尤其优选在 $50^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 的范围。另外,T_g是依据 JIS K7121“塑料的转变温度测量方法(プラスチックの転移温度測定方法)”测量的值。

[0056] 红外线烧蚀层 20 的结合聚合物更优选与感光性树脂层 18 所含的低分子量组分相容。感光性树脂层 18 所含的低分子量组分可以列举:作为必要组分的光聚合性不饱和化合物,作为非必要组分的增塑剂、表面活性剂。红外线烧蚀层 20 的结合聚合物可以与全部低分子量组分相容,也可以与一部分低分子量组分相容。

[0057] 可以仅是红外线烧蚀层 20 的结合聚合物中的组分(A)与感光性树脂层 18 所含的低分子量组分相容,也可以仅组分(B)与感光性树脂层 18 所含的低分子量组分相容,还可以是组分(A)和组分(B)两者都与感光性树脂层 18 所含的低分子量组分相容。

[0058] 为了与感光性树脂层 18 所含的低分子量组分相容,红外线烧蚀层 20 的结合聚合物可以列举:结合聚合物的分子结构中具有与低分子量组分的结构相同或相近的结构。另外可以列举:结合聚合物的分子结构中含有极性与低分子量组分的极性接近的结构。另外可以列举:结合聚合物的分子结构中具有与低分子量组分亲和性高的结构。

[0059] 例如,当感光性树脂层 18 的光聚合性不饱和化合物包含(甲基)丙烯酸类单体时,由于包含丙烯酸类树脂(B)作为红外线烧蚀层 20 的结合聚合物,因此红外线烧蚀层 20 的结合聚合物与感光性树脂层 18 所含的低分子量组分可以相容。

[0060] 另外,当包含液状 BR、液状 NBR、液状 SBR 等作为感光性树脂层 18 的低分子量组分时,若红外线烧蚀层 20 的结合聚合物为 BR、NBR、SBR 等丁二烯类聚合物或丁二烯类共聚物,则因为它们具有相同的结构单元,因此可以相容。

[0061] 另外,当红外线烧蚀层 20 的结合聚合物为 BR、NBR、SBR 等丁二烯类聚合物或丁二烯类共聚物时,它们都含有丁二烯类结构,脂族烃类增塑剂由于具有与丁二烯类结构的极性相似的极性而与这些结合聚合物相容。上述增塑剂可以列举石蜡或环烷油等。

[0062] 红外线吸收物质并无特别限定,只要是能吸收红外线并将红外线转变为热的物质即可。红外线吸收物质具体而言可以列举:黑色颜料如碳黑、苯胺黑、花青黑(cyanine black)等,酞菁、萘酞菁类绿色颜料,罗丹明染料,萘醌类染料,多甲川菁染料,二亚铵盐(diimonium salt),偶氮亚铵类染料,硫属元素类染料,碳石墨,铁粉,二胺金属配合物,二硫酚金属配合物(dithiol metal complex),苯硫酚类金属配合物(phenylthiol metal complex),巯基苯酚类金属配合物,芳基铝金属盐类,含结晶水的无机化合物,硫酸铜,金属

氧化物如氧化钴或氧化钨等,这些金属的氢氧化物、硫酸盐,铋、锡、碲、铝的金属粉等。其中,从具有紫外线吸收功能等的观点来看,优选碳黑、碳石墨等。

[0063] 红外线吸收物质的含量为只要使得红外线烧蚀层 20 具有能被所使用的红外线激光除去的灵敏度即可。红外线吸收物质的含量优选在 0.1 质量%~75 质量%的范围,更优选在 1 质量%~50 质量%的范围。

[0064] 红外线烧蚀层 20 除了上述组分外,还可以含有各种添加剂。这些添加剂可以列举:表面活性剂、增塑剂、紫外线吸收物质、脱模剂、染料、颜料、消泡剂、香料等。表面活性剂可以列举上述用于感光性树脂层 18 的表面活性剂。另外,增塑剂可以列举上述用于感光性树脂层 18 的增塑剂。

[0065] 紫外线吸收物质优选在 300nm~400nm 的波长范围具有吸收性的物质。这些物质可以列举:苯并三唑类化合物、三嗪类化合物、二苯甲酮类化合物、碳黑、上述红外线吸收物质中所示出的金属或金属氧化物等。

[0066] 脱模剂是在红外线烧蚀层 20 的表面设置后述保护用覆盖膜时,用于提高覆盖膜的剥离性的组分。该脱模剂可以列举:烷基化合物或含硅化合物。

[0067] 红外线烧蚀层 20 可以通过以下方式形成:将形成红外线烧蚀层 20 的树脂组合物的各组分溶解在溶剂中来制备涂布液,将该涂布液涂布在基板上后,进行干燥来除去溶剂。溶剂可以列举:酮类溶剂如甲基异丁基酮、甲乙酮等,或芳烃溶剂如甲苯、二甲苯等,或醇类溶剂如甲醇、异丙醇等,或酯类溶剂如乙酸甲酯等,或二醇类溶剂,或非质子极性溶剂如 N-甲基吡咯烷酮等,等等。它们可以单独使用,也可以 2 种以上组合使用。可以用于涂布涂布液的基底可以列举:覆盖红外线烧蚀层 20 的表面的覆盖膜等。

[0068] 在柔性印刷版原版 10 中,在红外线烧蚀层 20 上可以设置覆盖膜,用于保护红外线烧蚀层 20 的表面不受损伤等。在后述柔性印刷版原版 10 的制造方法中,覆盖膜也可以在压制前用作支撑红外线烧蚀层 20 的基底。

[0069] 当使用柔性印刷版原版 10 时将覆盖膜从红外线烧蚀层 20 剥离,因此优选剥离性优异的覆盖膜。上述覆盖膜优选树脂制的膜。具体可以列举:聚酯膜如 PET 膜等,聚碳酸酯膜,聚酰胺膜,聚烯烃膜如聚乙烯膜、聚丙烯膜等,聚苯乙烯膜,等等。覆盖膜的与红外线烧蚀层 20 接触的表面可以涂布硅酮树脂等剥离剂。从使用性优异、保护红外线烧蚀层 20 不受损伤等的观点来看,覆盖膜的厚度优选在 25 μm ~200 μm 的范围,更优选在 50 μm ~150 μm 的范围。

[0070] 在具有上述结构的柔性印刷版原版 10 中,红外线烧蚀层 20 的塑性硬度(Ha)与感光性树脂层 18 的塑性硬度(Hb)的差(Hc)为 30mN/mm²以下。由此,在对红外线烧蚀层 20 施加弯曲力时,可以防止产生裂纹、起皱。塑性硬度的差(Hc)更优选 17mN/mm²以下,尤其优选 12mN/mm²以下。

[0071] 各层的塑性硬度可以使用显微硬度计进行测量。由于红外线烧蚀层 20 的厚度小于显微硬度计的压入量(位移量),因此,如图 2 所示,在感光性树脂层 18 上层压红外线烧蚀层 20 的状态下,在红外线烧蚀层 20 的表面测量红外线烧蚀层 20 的塑性硬度(Ha)。另一方面,感光性树脂层 18 的塑性硬度(Hb)如图 2 所示在感光性树脂层 18 的侧表面进行测量。

[0072] 柔性印刷版原版 10 可以通过以下方式来制造。即,如图 3(a)所示,首先,将形成感光性树脂层 18 的感光性树脂层组合物夹在支撑体 12 的涂布粘接剂 16 的面与层压体 24

的形成红外线烧蚀层 20 的面之间,其中,支撑体 12 通过在基板 14 涂布粘接剂 16 来形成,层压体 24 通过在覆盖膜 22 涂布用于形成红外线烧蚀层 20 的树脂组合物来形成,通过以感光性树脂层组合物的厚度为预定厚度的方式在预定温度下进行挤压,来制造柔性印刷版原版 10。从确保感光性树脂层 18 与红外线烧蚀层 20 的粘接性等的观点来看,上述预定温度优选在 70℃~120℃的范围。

[0073] 图 3 (b) 示出在红外线烧蚀层 20 上有覆盖膜 22 的状态下的柔性印刷版原版,通过将覆盖膜 22 剥离,获得如图 3 (c) 所示的层压支撑体 12、感光性树脂层 18 及红外线烧蚀层 20 的柔性印刷版原版 10。

[0074] 接下来,对使用本发明的柔性印刷版原版 10 制造柔性印刷版的方法进行说明。柔性印刷版 30 是在根据本发明的柔性印刷版原版 10 的感光性树脂层 18 上形成凸版像的柔性印刷版。

[0075] 首先,如图 4 (a) 所示,从柔性印刷版原版 10 的支撑体 12 侧照射紫外线(背面曝光步骤)。由此,如图 4 (b) 所示,感光性树脂层 18 的下侧部 18a 硬化,形成所谓的用于凸版像的“底板”。

[0076] 接着,如图 4 (c) 所示,从柔性印刷版原版 10 的红外线烧蚀层 20 侧照射红外线激光,将红外线烧蚀层 20 的特定部分除去,由此在感光性树脂层 18 上制作预定的负片图案 20a (刻写步骤)。由此,在感光性树脂层 18 上形成预定的图像掩膜。另外,根据情况,背面曝光步骤与刻写步骤的顺序可以相反。

[0077] 接着,如图 4 (d) 所示,从图像掩膜的上方对感光性树脂层 18 照射紫外线(主曝光步骤)。从而,使感光性树脂层 18 的上侧部 18b 中未被图像掩膜覆盖的部分 18c 硬化。这样,在感光性树脂层 18 中产生硬化部分 18a、硬化部分 18c、以及未硬化部分(18b 中除 18c 以外的部分)。

[0078] 接着,在显影液中将图像掩膜及感光性树脂层 18 的未硬化部分(18b 中除 18c 以外的部分)除去(显影步骤)。由此,如图 4 (e) 所示,获得形成了凸版像 26 的柔性印刷版 30。然后,根据需要可以实施:使柔性印刷版 30 干燥的干燥步骤;以及对干燥后的整个柔性印刷版再次照射紫外线的后曝光步骤。

[0079] 在背面曝光步骤及主曝光步骤中,可以通过使用能照射 300nm~400nm 波长的光的高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、氙灯、碳弧灯、化学灯等,来照射紫外线。红外线激光器可以列举:固体激光器如红宝石激光器、翠绿宝石激光器、钙钛矿激光器(perovskite laser)、Nd-YAG 激光器、翡翠玻璃激光器等,半导体激光器如 InGaAsP 激光器、InGaAs 激光器、GaAsAl 激光器等,染料激光器如罗丹明染料激光器等。

[0080] 显影液可以使用水性显影液。水性显影液由水和必要时添加的表面活性剂或 pH 调节剂等形成。感光性树脂层 18 的未硬化部分(18b 中除 18c 以外的部分)可以通过例如以下方式除去:使用喷显式显影装置或刷显式冲洗机等,将未硬化部分(18b 中除 18c 以外的部分)洗去。

[0081] 本发明的柔性印刷版原版 10 由于红外线烧蚀层 20 与感光性树脂层 18 的附着性优异,因此在显影步骤中从柔性印刷版原版 10 除去的红外线烧蚀层 20 的碎片容易很好地分散于显影液中,从而可以抑制红外线烧蚀层 20 的碎片再附着在所得到的柔性印刷版 30 上,或堵塞显影液循环过滤时的过滤器。

[0082] 如上所述,本发明的柔性印刷版原版 10 是用于所谓的 LAM(Laser ablation mask) 方式的柔性印刷版原版,在 LAM 方式中,在感光性树脂层 18 上预先设置红外线烧蚀层 20,使用红外线激光在红外线烧蚀层 20 直接刻写数字化的负片图像信息来制作希望的负片图案 20a,然后,通过该负片图案 20a 对感光性树脂层 18 表面的特定图像进行曝光。

[0083] 根据本发明的柔性印刷版原版 10,红外线烧蚀层 20 与感光性树脂层 18 的附着性优异,并且对红外线烧蚀层 20 施加弯曲力时,可以防止红外线烧蚀层 20 产生裂纹、起皱,并且即使红外线烧蚀层 20 发生物理接触,也难以对其表面造成损伤,从而耐损伤性优异。因此,在制版的操作性优异的同时,可以获得稳定的图像再现性。

[0084] 实施例

[0085] 以下,通过实施例来对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些实施例。

[0086] (实施例 1)

[0087] <感光性树脂层组合物(1)的制备>

[0088] 将 45.5 质量份的水分散性胶乳(含有作为固体组分的聚合物 25 质量份)、15 质量份的丙烯酸类改性液状 BR、5 质量份的丙烯酸类单体混合,在加热至 120℃的干燥机中蒸发水分 2 小时,获得由水分散性胶乳得到的聚合物与光聚合性不饱和化合物的混合物。将该混合物与 30 质量份的 BR、2 质量份的表面活性剂、15 质量份的增塑剂在混炼机中混炼 45 分钟。然后,在混炼机中加入 0.2 质量份的热聚合抑制剂、1 质量份的光聚合引发剂、0.03 质量份的紫外线吸收剂,混炼 5 分钟,从而制备感光性树脂层组合物(1)。

[0089] <红外线烧蚀层组合物的制备>

[0090] 对于含有 75 质量份丙烯酸类树脂 A 及 25 质量份 NBR 的 100 质量份结合聚合物,添加 100 质量份的碳黑及 3 质量份的增塑剂,接着添加 812 质量份的甲基异丁基酮作为溶剂,利用叶片搅拌混合。使用三辊磨(triple roll mill)将所得到的混合液分散后,进一步添加固体组分为 15 质量%的甲基异丁基酮,由此制备红外线烧蚀层组合物。

[0091] <柔性印刷版原版的制作>

[0092] 在厚度为 125 μm 的涂布有硅酮类脱模剂的 PET 膜(覆盖膜)上,利用棒涂机涂布红外线烧蚀层组合物,使得干燥后的涂膜厚度为 1 μm,在 120℃干燥 5 分钟,由此获得包含红外线烧蚀层/覆盖膜的层压体。

[0093] 接着,将感光性树脂层组合物(1)夹在上述层压体的形成有红外线烧蚀层的面与在 125 μm 厚 PET 膜(基板)表面涂布粘接剂而形成的支撑体的粘接剂涂布面之间,利用加热至 120℃的挤压机进行挤压,使感光性树脂层组合物(1)的厚度为 1.5mm,由此制作实施例 1 的柔性印刷版原版,该柔性印刷版原版按顺序层压有支撑体、感光性树脂层、红外线烧蚀层、覆盖膜。

[0094] (实施例 2 ~ 11、比较例 1 ~ 7)

[0095] 除了表 1 示出的红外线烧蚀层组合物中的结合聚合物的组分及调配比(质量比)以外,以与实施例 1 相同的方式制作实施例 2 ~ 11、比较例 1 ~ 7 的柔性印刷版原版。

[0096] (实施例 12)

[0097] <感光性树脂层组合物(2)的制备>

[0098] 除了使用 30 质量份的 NBR 代替 BR 以外,以与实施例 1 的感光性树脂层组合物(1)的制备相同的方式,来制备感光性树脂层组合物(2)。

[0099] < 柔性印刷版原版的制作 >

[0100] 除了使用感光性树脂层组合物(2)代替感光性树脂层组合物(1),并且由表 1 示出的红外线烧蚀层中的结合聚合物的组分及调配比(质量比)以外,以与实施例 1 相同的方式制作实施例 12 的柔性印刷版原版。

[0101] 以下,具体示出本实施例中所用的组分。

[0102] < 感光性树脂层组合物的组分 >

[0103] (结合聚合物)

[0104] • 水分散性胶乳:从日本ゼオン株式会社制的“ニポール LX111NF”得到的聚合物

[0105] • BR:日本ゼオン株式会社制的ニポール BR1220

[0106] • NBR:日本ゼオン株式会社制的ニポール 1042

[0107] (低分子量组分)

[0108] • 丙烯酸类改性液状 BR:大阪有機化学株式会社制的 BAC-45

[0109] • 丙烯酸类单体:日油株式会社制的 1,9- 壬二醇二甲基丙烯酸酯

[0110] • 表面活性剂:花王株式会社制的エマール 0

[0111] • 热聚合抑制剂:精工化学株式会社制的 MEHQ (对苯二酚单甲基醚)

[0112] • 光聚合引发剂:チバ・ジャパン株式会社制的イルガキュア 651

[0113] • 紫外线吸收剂:チバ・ジャパン株式会社制的チヌピン 326

[0114] • 增塑剂:エッソ石油株式会社制的クリストール 70

[0115] < 红外线烧蚀层组合物的组分 >

[0116] (结合聚合物)

[0117] • 丙烯酸类树脂 A:根上工業(株)社制的“プレコート 200”, $E' = 4.1 \times 10^9 \text{Pa}$, $T_g = 85^\circ\text{C}$

[0118] • 丙烯酸类树脂 B:根上工業(株)社制的“ハイパール M5000”, $E' = 2.5 \times 10^9 \text{Pa}$, $T_g = 65^\circ\text{C}$

[0119] • 丙烯酸类树脂 C:根上工業(株)社制的“ハイパール M0603”, $E' = 1.0 \times 10^9 \text{Pa}$, $T_g = 48^\circ\text{C}$

[0120] • 丙烯酸类树脂 D:根上工業(株)社制的“ハイパール M0603”, $E' = 4.0 \times 10^8 \text{Pa}$, $T_g = 20^\circ\text{C}$

[0121] • NBR:日本ゼオン株式会社制的ニポール DN101

[0122] • SBR:旭化成社制的タフデン 2100R, 苯乙烯含量为 25 质量%

[0123] • BR:日本ゼオン株式会社制的ニポール BR1220

[0124] • SBS:クレイトン社制的 D1116, 苯乙烯含量为 23 质量%

[0125] (红外线吸收剂)

[0126] • 碳黑:三菱化学株式会社制的 MA8

[0127] (其他组分)

[0128] • 增塑剂:和光純薬工業(株)社制的乙酰柠檬酸三丁酯

[0129] 对于所制作的柔性印刷版原版,根据下述测量方法,测量红外线烧蚀层的塑性硬度(Ha)及感光性树脂层的塑性硬度(Hb),并求出这些塑性硬度之差($H_c = H_a - H_b$)。

[0130] (塑性硬度)

[0131] 使用显微硬度计(Fischer 公司制的マイクロスコープ H100)进行测量。由于红外线烧蚀层的厚度小于显微硬度计的压入量(位移量),因此,如图 2 所示,在将覆盖膜剥离后,在感光性树脂层上层压有红外线烧蚀层的状态下,在红外线烧蚀层的表面测量红外线烧蚀层的塑性硬度(Ha)。另外,感光性树脂层层压于由在基板的表面涂布粘接剂而形成的支撑体上。另一方面,如图 2 所示,在感光性树脂层的侧表面测量感光性树脂层的塑性硬度(Hb)。在测量中,所使用的压头是对面角为 136° 的四角锥型金刚石压头,初始负荷为 0mN,压入最大负荷为 0.5mN(恒定负荷),最大负荷到达时间为 5 秒,卸荷时间为 5 秒。

[0132] 另外,制作后,对柔性印刷版原版在常温下静置 24 小时,对其产生裂纹及起皱的情况、耐损伤性、图像再现性等进行评价。

[0133] (裂纹、起皱)

[0134] 剥离所制作的柔性印刷版原版的覆盖膜,以红外线烧蚀层位于外侧的方式在 ESCO 公司制的“CDI Spark2120”的鼓(直径为 170mm)上卷绕固定 10 分钟,然后将柔性印刷版原版从鼓上移走,在平坦的地方放置 10 分钟。然后,目测观察红外线烧蚀层的表面。观察到有裂纹、起皱的原版评价为“×”,稍残有起皱的原版记评价“△”,未观察到裂纹、起皱的原版评价为“○”。对评价为“○”的原版,使用圆筒状的筒(直径为 130mm)代替上述鼓,与上述检测方式相同地进行进一步评价。在该条件下,将未观察到裂纹、起皱的原版评价为“◎”。

[0135] (耐损伤性)

[0136] 用 1cm×1cm 的正方形不锈钢制压头以 20g 的负荷在所制作的柔性印刷版原版的红外线烧蚀层的表面施压,以 2.5mm/s 的速度沿着水平方向 1 次 1cm 距离地往复移动,目测观察由于压头移动而产生的擦痕。红外线烧蚀层破裂而露出内侧感光性树脂层的原版评价为“×”,红外线烧蚀层未破裂露出内侧感光性树脂层的原版评价为“○”。对评价为“○”的原版进行进一步评价,将负荷变更为 40g,与上述检测方式相同地进行评价。在该条件下,红外线烧蚀层未破裂的原版评价为“◎”。

[0137] (图像再现性)

[0138] 使用 ESCO 公司制的“CDI Spark2120”在红外线烧蚀层上形成具有 2% 的 1751pi 网点的负片图案。接着,利用排列有 15 个 20W 化学灯的曝光装置,从 15cm 的距离在支撑体侧对原版曝光 10 秒钟(背面曝光)。然后,利用上述曝光装置从 15cm 的距离在红外线烧蚀层侧曝光 5 分钟(主曝光)。接着,在加入了表面活性剂的水性显影液中在 50℃ 下洗 5 分钟,然后,利用 60℃ 的热风干燥 5 分钟。利用显微镜(キーエンス社制的 VH8000)观察网点部分,再现了 2% 的 1751pi 网点负片图案的原版评价为“○”,未再现的原版评价为“×”。

[0139] 表 1 示出了各实施例及各比较例的柔性印刷版原版的红外线烧蚀层中结合聚合物的组分和调配比、各塑性硬度(Ha、Hb)及塑性硬度之差(Hc)、以及对原版产品的评价结果。另外,各组分的调配比例以质量份表示。

[0140] [表 1]

[0141]

	实施例												比较例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7
红外线烧蚀层的结合聚合物																			
丙烯酸类树脂A	75	50	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	90
丙烯酸类树脂B	-	-	-	75	50	25	-	-	-	50	50	50	-	100	-	-	-	-	-
丙烯酸类树脂C	-	-	-	-	-	-	75	50	25	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
丙烯酸类树脂D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
NBR	25	50	75	25	50	75	25	50	75	-	-	50	-	-	-	-	100	-	10
SBR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
SBS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
感光性树脂层的构成	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
塑性硬度(Ha) [mN/mm ²]	64	82	55	59	54	53	55	52	51	53	53	108	89	79	67	60	50	53	86
塑性硬度(Hb) [mN/mm ²]	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	78	47	47	47	47	47	47	47
塑性硬度的差(Hc) [mN/mm ²]	17	15	8	12	7	6	8	5	4	6	6	30	42	32	20	13	3	6	39
对产品的评价																			
裂纹、皱纹	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	◎	◎	◎	×
耐损伤性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	◎
图像再现性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	○	○	○	○	-

[0142] 在比较例 1 ~ 2 中,单独使用相对较硬的丙烯酸类树脂作为红外线烧蚀层的结合聚合物。因此,红外线烧蚀层与感光性树脂层的塑性硬度之差过大。在比较例 1 ~ 2 中,由于红外线烧蚀层过硬,目测能观察到由于负片图案制作时所施加的弯曲力而产生的裂纹。因此,无法评价比较例 1 ~ 2 的图像再现性。在比较例 3 中,单独使用与比较例 1 ~ 2 相比更柔软的丙烯酸类树脂。在比较例 3 中,在红外线烧蚀层残留有由于负片图案制作时所施加的弯曲力而产生的起皱。另一方面,在比较例 4 中,单独使用相对柔软的丙烯酸类树脂作为红外线烧蚀层的结合聚合物。在比较例 4 中,虽然未观察到红外线烧蚀层的裂纹、起皱,但由于过于柔软,耐损伤性差。在比较例 5 ~ 6 中,单独使用橡胶作为红外线烧蚀层的结合聚合物。在比较例 5 ~ 6 中,由于过于柔软,因此耐损伤性差。比较例 7 混合使用相对较硬的丙烯酸类树脂与橡胶,但由于橡胶的比例少,因此与感光性树脂层的塑性硬度的差过大,在红外线烧蚀层产生裂纹。因此,无法评价图像再现性。

[0143] 与之相对地,根据实施例的柔性印刷版原版,未观察到红外线烧蚀层产生裂纹、起皱,并且图像再现性优异。而且,红外线烧蚀层的耐损伤性优异。

[0144] 以上,对本发明的实施方式进行了详细说明,但本发明并不限于上述实施方式,在不脱离本发明的主旨的范围内,可以进行各种改变。

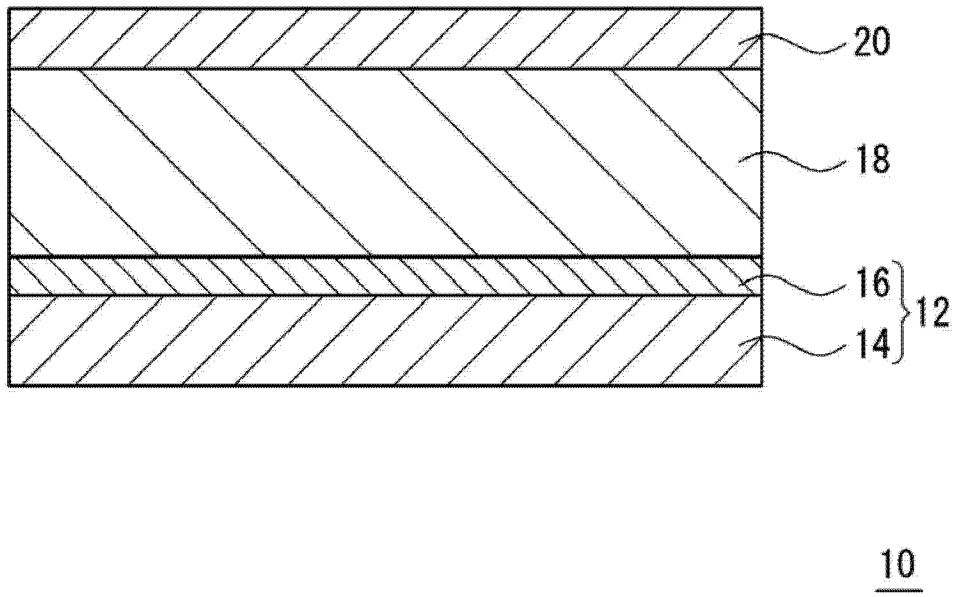


图 1

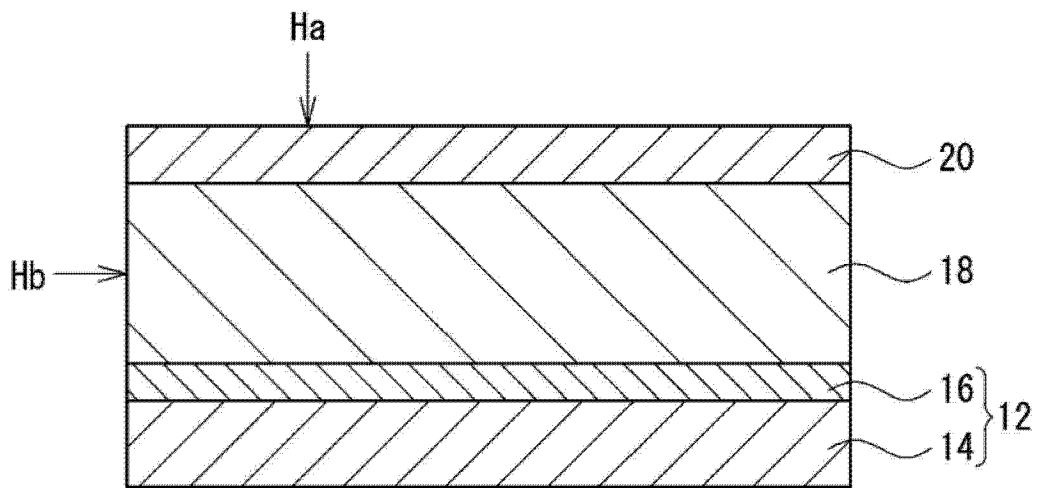


图 2

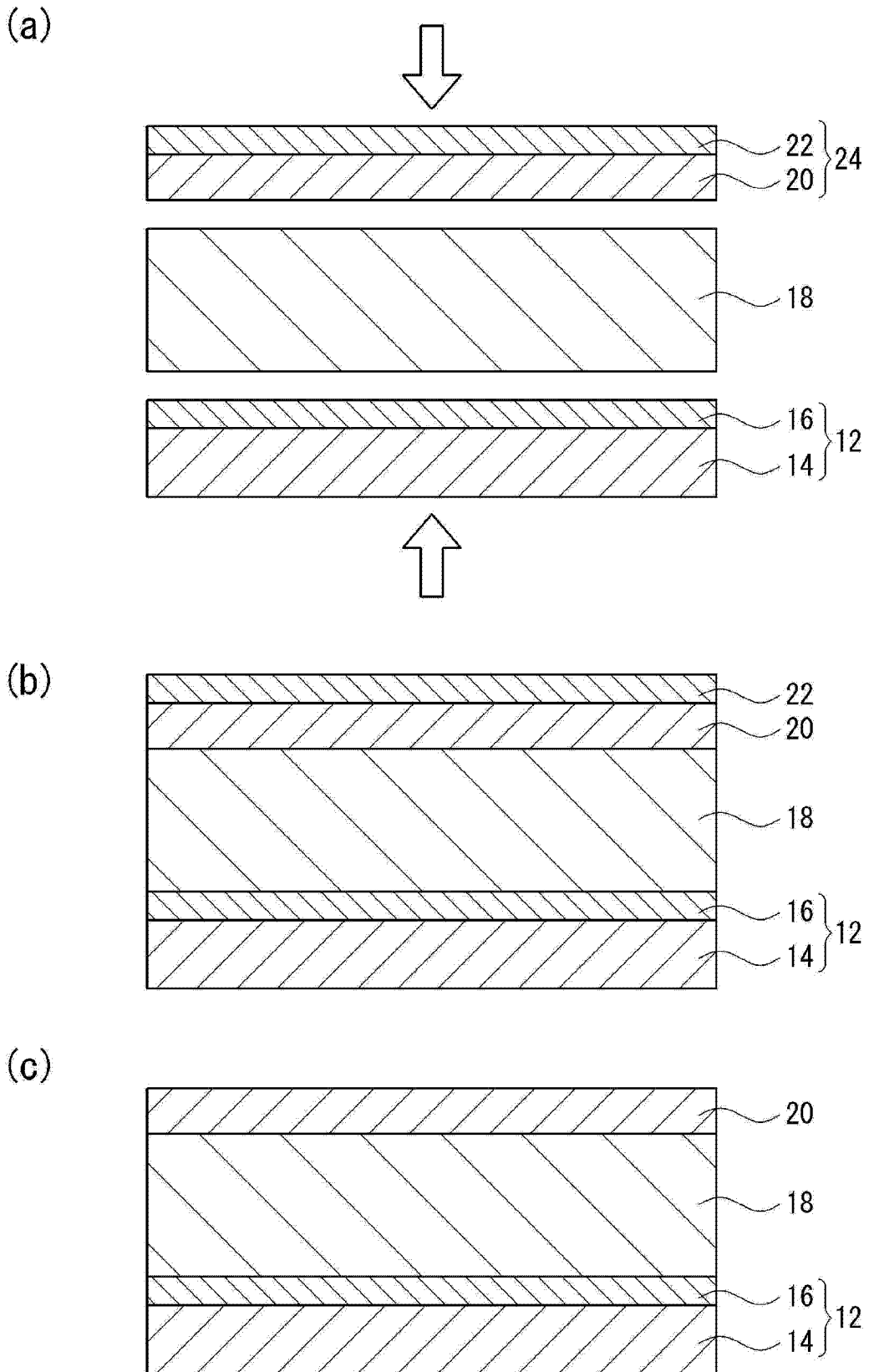


图 3

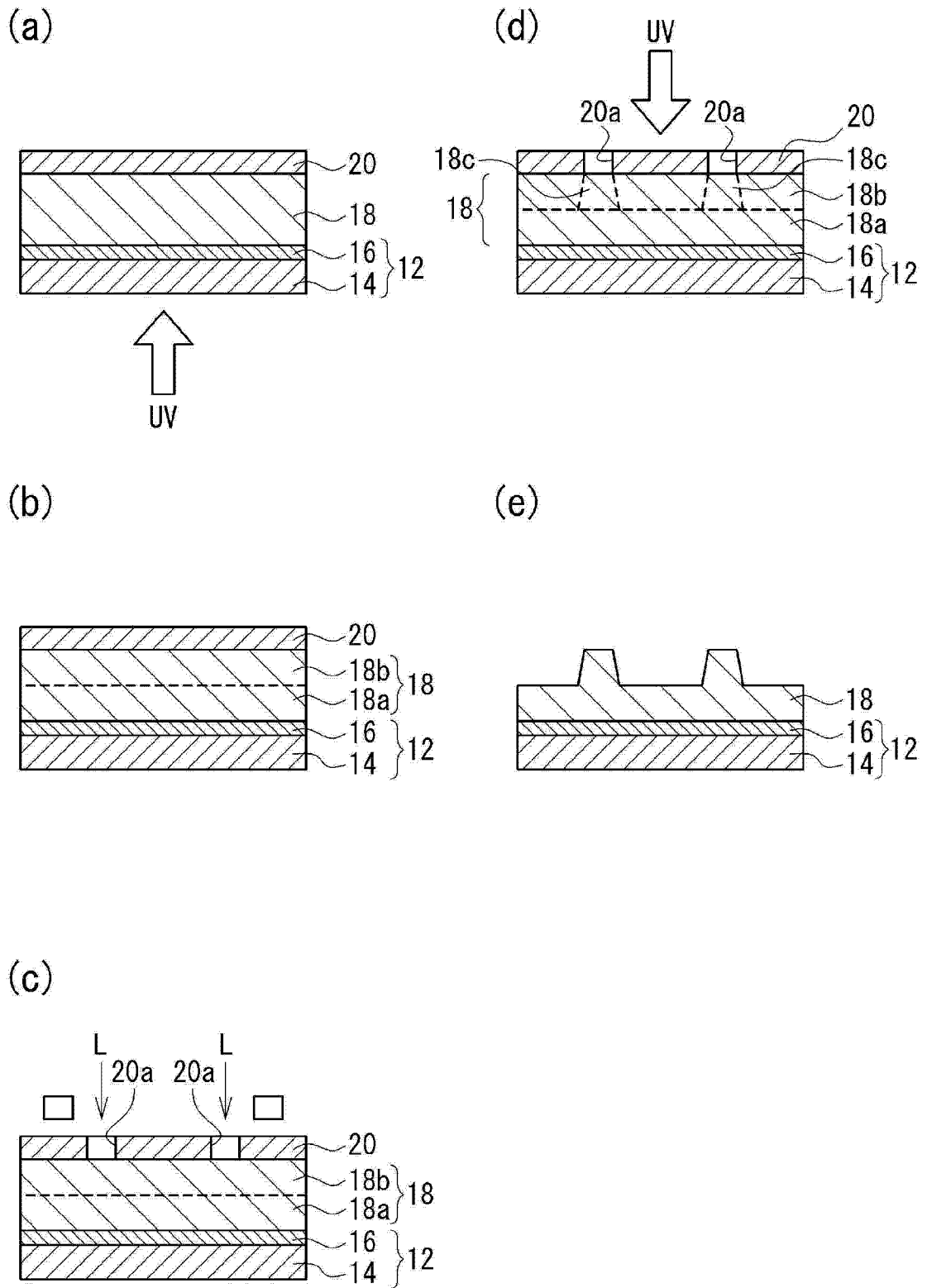


图 4