

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510077986.3

[51] Int. Cl.

G02F 1/1337 (2006.01)

B41N 1/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100510906C

[22] 申请日 2005.6.16

[21] 申请号 200510077986.3

[30] 优先权

[32] 2004.6.16 [33] JP [31] 177920/04

[73] 专利权人 东京応化工业株式会社

地址 日本川崎市

[72] 发明人 高木利哉 平井隆昭

[56] 参考文献

JP10-161124A 1998.6.19

CN1399661A 2003.2.26

JP10-193829A 1998.7.28

CN1204663A 1999.1.13

CN1422877A 2003.6.11

CN1214126A 1999.4.14

CN1146247A 1997.3.26

CN1135510A 1996.11.13

审查员 钟 杰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭 煜 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

凹版印刷版、感光性组合物和印刷原版积层体

[57] 摘要

提供具有对各种印刷液的耐受性，具有优异的印刷适性的印刷版制造用感光性组合物、以及使用了该组合物的印刷用感光性印刷原版积层体及印刷版。在至少含有粘合剂树脂、光聚合性单体、以及光聚合引发剂的印刷版制造用感光性组合物中，作为粘合剂树脂并用弹性体树脂和萜烯树脂，据此得到对各种印刷液、特别是取向膜液等印刷液具有优异的耐受性的感光性组合物。

1. 一种感光性取向膜印刷用凹版印刷版，其特征在于，在支持体上具有至少由弹性体树脂、氢化萘烯树脂、光聚合性单体、和光聚合引发剂形成的感光性树脂层从而构成。

2. 根据权利要求 1 所述的感光性取向膜印刷用凹版印刷版，其特征在于，上述弹性体树脂是苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。

3. 根据权利要求 1 所述的感光性取向膜印刷用凹版印刷版，其特征在于，相对于上述弹性体树脂和上述氢化萘烯树脂的总和 100 重量份，上述弹性体树脂为 30-90 重量份，上述氢化萘烯树脂为 70-10 重量份。

4. 一种取向膜印刷用凹版印刷版制造用感光性组合物，其特征在于，是至少含有粘合剂树脂、光聚合性单体、以及光聚合引发剂的取向膜印刷用凹版印刷版制造用感光性组合物，作为上述粘合剂树脂同时地含有弹性体树脂和氢化萘烯树脂，并在权利要求 1-3 的任 1 项所述的感光性取向膜印刷用凹版印刷版中使用。

5. 一种感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体，其特征在于，在支持体上具有至少由弹性体树脂、氢化萘烯树脂、光聚合性单体、和光聚合引发剂形成的感光性树脂层，并在权利要求 1-3 的任 1 项所述的感光性取向膜印刷用凹版印刷版中使用。

6. 根据权利要求 5 所述的感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体，其特征在于，在与上述支持体相反一侧的面上具有保护层。

凹版印刷版、感光性组合物和印刷原版积层体

技术领域

本发明涉及感光性取向膜印刷用凹版印刷版、以及其所用的取向膜印刷用凹版印刷版制造用感光性组合物、感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体，详细讲，涉及对液晶取向膜形成用的取向膜印刷液具有耐受性、具有优异的印刷适性的感光性取向膜印刷用凹版印刷版、以及其所用的取向膜印刷用凹版印刷版制造用感光性组合物、感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体。

背景技术

所谓取向膜印刷用凹版印刷版，是在液晶显示器等中为向显示板印刷取向膜而使用的凹版印刷版（专利文献1；特开平10-161124号公报）。

取向膜印刷版近年来使用感光性树脂。该感光性树脂一般地由弹性体性粘合剂、和至少一种光聚合性单体以及光引发剂构成。使用了该感光性树脂的印刷原版是在支持体之上至少设置了上述感光性树脂层的板状构件。

在使用了该印刷原版的印刷版的制造中，首先在该印刷原版的感光性树脂层上设置具有要印刷的文字和图形等图象的底片图案的膜（掩模），通过该掩模向上述感光性树脂层照射化学射线。受到化学射线照射的部分发生光聚合反应而固化。其后，用显象液冲洗未固化部分，与上述图象对应的图案残留。其结果，印刷版完成。在取向膜印刷中，使凹状图案的凹部分附着油墨，按压或者转印在显示器基板上，通过在印刷介质上按规定的图案涂布油墨，在基板上高效率地形成均质的取向膜。

发明内容

可是，以往的印刷版被指出下述问题：根据使用的取向膜液等的印刷液的种类，不具有充分的耐受性，连续印刷中印刷版的图案固化树脂层吸收印刷液中所含的成分而膨润。

在液晶显示元件的制造时，在基板上形成取向膜的场合，使用辊

涂法、旋涂法、印刷法等，但使用凹版印刷版的场合，由于取向膜液中所含的 N-甲基-2-吡咯烷酮、丁基溶纤剂、 γ -丁内酯等的成分的作用，有图案化固化树脂层膨润的问题。

本发明是鉴于上述情况完成的，其目的是，提供对各种印刷液、特别是取向膜液具有优异的耐受性的感光性取向膜印刷用凹版印刷版、以及其所用的取向膜印刷用凹版印刷版制造用感光性组合物、感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体。

本发明人为解决上述课题而刻苦研究的结果发现，通过向含有弹性体树脂、光聚合性单体及光聚合引发剂的以往的印刷版制造用感光性组合物添加萘烯树脂，能够得到具有优异的耐油墨性的印刷版，基于该知识见解以至于完成本发明。

即，本发明的印刷版制造用感光性组合物，其特征在于，含有弹性体树脂、萘烯树脂、光聚合性单体、和光聚合引发剂。

根据本发明的印刷版制造用感光性组合物的优选实施方案，作为萘烯树脂优选使用氯化萘烯树脂。另外，作为弹性体树脂优选使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。而且，相对于弹性体树脂和上述萘烯树脂的总和 100 重量份，优选含有 30-90 重量份的比率的上述弹性体树脂，含有 70-10 重量份的比率的上述萘烯树脂。

另外，本发明的感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体，其特征在于，在支持体上具有至少由弹性体树脂、萘烯树脂、光聚合性单体、和光聚合引发剂形成的感光性树脂层。根据本发明的凹版印刷用感光性积层印刷原版的优选实施方案，优选形成被覆与支持体相反一侧的面的保护层。

另外，本发明的感光性取向膜印刷用凹版印刷版，其特征在于，是在支持体上形成具有印刷用凹状图案的固化树脂层而成的印刷版，图案化固化树脂层，作为构成成分至少同时地含有弹性体树脂、和萘烯树脂。

使用本发明的印刷版制造用感光性组合物形成的感光性树脂层，通过曝光、显象处理变成具有印刷用凹状图案的固化树脂层，但该图案化固化树脂层对各种油墨、特别是取向膜液等印刷液具有优异的耐受性。因此，即使长时间持续印刷，图案化固化树脂层也不会因印刷液而膨润，能够得到高品质的印刷品。

过去，对取向膜液的耐受性不足，有图案化固化树脂层膨润的问题，要求图案化固化树脂层的对取向膜液的耐受性。本发明是基于通过向凹版印刷版制造用感光性组合物添加茛烯树脂来改善耐印刷液性这一新型发现的发明。

另外，在本发明的印刷版制造用感光性组合物中，通过作为茛烯树脂使用氢化茛烯树脂，获得具有优异的耐印刷液性的效果。另外，通过作为弹性体树脂使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物，能够确保为形成曝光图案所必需的透明性的同时，能够付与进一步优异的耐印刷液性。另外，相对于弹性体树脂和上述茛烯树脂的总和 100 重量份，通过以 30-90 重量份的比率含有上述弹性体树脂，以 70-10 重量份的比率含有上述茛烯树脂，能够付与对印刷液的充分的耐受性的同时，能够确保作为凹版印刷版而必需的充分的挠性。

另外，本发明的感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体，包括在支持体上形成包含本发明的感光性组合物的感光性树脂层的构成，通过采取这样的构成，预先制造好，虽然有使用期限，但是贮存规定期间变得可能。因此，在制造印刷版的场合，能够立即使用，能够提高印刷版制造效率。另外，在本发明的感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体中，通过形成被覆与支持体相反一侧的面的保护层，能够使贮存、搬运、以及操作容易。

另外，本发明的印刷版，是在支持体上形成具有印刷用凹状图案的固化树脂层而成的印刷版，在上述图案化树脂层中同时含有弹性体树脂和茛烯树脂，因此对各种印刷液具有优异的耐受性。因此，即使持续长时间印刷，图案化固化树脂层也不因油墨成分而膨润，能够得到高品质的印刷品。本发明的印刷版能够很好地利用作为凹版印刷版、特别是作为取向膜用凹版印刷版。

具体实施方式

本发明的印刷版制造用感光性组合物，其特征在于，是至少含有粘合剂树脂、光聚合性单体、以及光聚合引发剂的印刷版制造用感光性组合物，作为粘合剂树脂同时地含有弹性体树脂、和茛烯树脂。

作为粘合剂树脂通过组合使用弹性体树脂和茛烯树脂，能够显著提高所得到的印刷版对印刷液的耐受性，付与优异的印刷适性。

以下按下述顺序详细说明本发明的印刷版制造用感光性组合物、

以及使用该组合物的印刷用感光性积层印刷原版及印刷版。

[A]取向膜印刷用凹版印刷版制造用感光性组合物

- (a) 萜烯树脂
- (b) 弹性体树脂
- (c) 光聚合性单体
- (d) 光聚合引发剂

[B]感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体

[C]感光性取向膜印刷用凹版印刷版

[A] 取向膜印刷用凹版印刷版制造用感光性组合物

- (a) 萜烯树脂

在本发明中，所谓“萜烯树脂”，是将萜烯类均聚、或者将萜烯类和可共聚的单体共聚而得到的聚合物。

作为成为萜烯树脂的原料的萜烯类，可列举出具有 $C_{10}H_{16}$ 分子式的烃、以及由该烃导出的含氧化合物（醇、醛、酮等）。

列举这样的萜烯类的具体例，可列举出 α -蒎烯、 β -蒎烯、月桂烯、罗勒烯、柠檬烯、萜品油烯、萜品烯、水茴香烯、枞萜、桉萜、萹烯、茨烯、三环萜、葑烯等烃类、香茅醇、香叶醇、橙花醇、里哪醇、薄荷醇、萜品醇、カルペオール、崔柏醇、松茨醇、フェナンチル醇、茨醇等醇类、シトネラル、柠檬醛、环柠檬醛、藏红花醛、水芹醛、ペリルアルデヒド等醛类、ダケトン、紫罗兰酮、薄荷酮、香芹蒎酮、香芹鞣酮、薄荷二烯酮、崔柏酮、长松针酮、樟脑等酮类、桉树脑、蒎脑、アスカリトール等氧化物类、香茅酸等酸类。其中，特别优选使用 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯。

这些萜烯类可使用1种或组合2种以上使用。

另外，作为可与萜烯类共聚的单体，可例举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、 α -乙基苯乙烯、甲基- α -甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、2,4-二异丙基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、叔丁氧基苯乙烯、乙烯基甲苯等。

萜烯类、和可与萜烯类共聚的单体的重量比，在单体比下相对于萜烯类1-10，可与萜烯类共聚的单体为0-5的范围，优选为萜烯类1-7、单体0-4，更优选为萜烯类2-5、单体0-3。

将茛烯类均聚、或者将茛烯类和可共聚的单体共聚而得到的茛烯树脂，有时在其分子结构内具有碳-碳间的不饱和键、或者氧-碳间的不饱和键。在本发明中，优选使用将这些不饱和键部分或完全氢化的氢化茛烯树脂，特别优选使用完全氢化茛烯树脂。通过使用氢化茛烯树脂，能够进一步提高优异的耐印刷液性。

作为这样的氢化茛烯树脂的市售品，可例举出クリアロンP系列、クリアロンM系列、クリアロンK系列（均为ヤスハラ化学公司制）。

茛烯树脂的平均分子量是300-1500，优选是400-1000，更优选是500-800。茛烯树脂的平均分子量小于300的场合，树脂的合成是困难的，而大于1500的场合，挠性不充分，有时破坏印刷原版积层体，故不优选。

茛烯树脂的配合量，相对于后述的弹性体树脂和茛烯树脂的总和100重量份，优选茛烯树脂为1-90重量份。当茛烯树脂不足1重量份时，对印刷液的耐受性不充分，而当茛烯树脂为90重量份以上时，挠性不充分，有时破坏印刷原版积层体，故不优选。为了付与对印刷液的充分的耐受性的同时，确保作为凹版印刷版所必需的充分的挠性，相对于弹性体树脂和茛烯树脂的总和100重量份，茛烯树脂优选为10-70重量份。

（b）弹性体树脂

在本发明中弹性体树脂是茛烯树脂以外的树脂，是均聚物、共聚物或者它们的混合物，列举出具有弹性体性、且在水性或有机溶剂的显象液中可溶、膨润或分散，能够洗涤去除的聚合物。作为这类粘合剂，例如列举出：聚丁二烯、聚异戊二烯、聚二烯、乙烯基芳香族化合物/二烯的共聚物及嵌段共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物、苯乙烯/异戊二烯共聚物、二烯/丙烯腈共聚物、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/丙烯/二烯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、二烯/丙烯酸共聚物、二烯/丙烯酸酯/丙烯酸共聚物、乙烯/（甲基）丙烯酸/（甲基）丙烯酸酯共聚物、聚酰胺、聚乙烯醇、聚乙烯醇/聚乙二醇的接枝共聚物、两性共聚体、烷基纤维素、羟基烷基纤维素、硝基纤维素等的纤维素类、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙酸丁酸纤维素、聚缩丁醛、环状橡胶、苯乙烯/丙烯酸共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯的共聚物、氯丁二烯聚合物、苯乙烯-氯丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯

共聚物、丙烯腈-异戊二烯共聚物、丙烯腈-氯丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-异戊二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-氯丁二烯共聚物、丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、丙烯酸甲酯-异戊二烯共聚物、丙烯酸甲酯-氯丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-异戊二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-氯丁二烯-苯乙烯共聚物、表氯醇聚合物、表氯醇-环氧乙烷共聚物、表氯醇-环氧丙烷共聚物、表氯醇橡胶、氯化聚乙烯、氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯共聚物、氯化聚丙烯、氯化乙烯-丙烯橡胶、丙烯酸乙酯-丙烯腈共聚物、丙烯酸丁酯-丙烯腈共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物、丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物。上述聚合物可以单独使用或组合使用。此外，也可举出作为在水性显象液中可溶或可分散的粘合剂：美国专利第 3458311 号、美国专利第 4442302 号、美国专利第 4361640 号、美国专利第 3794494 号、美国专利第 4177074 号、美国专利第 4431723 号、美国专利第 4517279 号等的说明书中公开的树脂、和在有机溶剂显象液中可溶、膨润或可分散的美国专利第 4323636 号、美国专利第 4430417 号、美国专利第 4045231 号等的说明书中公开的树脂。

在本发明中，优选使用苯乙烯/异戊二烯共聚物、苯乙烯/丁二烯共聚物，特别优选使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。通过使用苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物，能够确保为形成曝光图案所必需的透明性的同时，能够更加提高对印刷液的耐受性。

弹性体树脂的配合量，相对于弹性体树脂和上述蒽烯树脂的总和 100 重量份，弹性体树脂为 10-99 重量份，优选为 30-90 重量份。

(c) 光聚合性单体

作为本发明所用的感光性树脂层中含有的 1 种以上的单体，需要使用与上述粘合剂有相溶性的单体，以便能形成透明且没有雾浊的感光性树脂层。作为上述单体，除了构成上述粘合剂的单体外，例如还列举出聚丁二烯二丙烯酸酯、聚丁二烯二甲基丙烯酸酯、聚异戊二烯二丙烯酸酯、聚异戊二烯二甲基丙烯酸酯、和 α -甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯等的芳香族乙烯基单体；丙烯腈和甲基丙烯腈等的 α , β -烯键式不饱和腈化合物；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯等的碳数 1-23 的烷基醇的丙烯酸酯类及对应的甲基丙烯酸酯类；丙烯酸 2-羟基乙

基酯、丙烯酸 2-羟基丙基酯等的羟基烷基醇的丙烯酸酯类及对应的甲基丙烯酸酯类；甲氧基乙二醇、甲氧基丙二醇等烷氧基亚烷基二醇的丙烯酸酯类及甲基丙烯酸酯类；马来酸单乙酯、富马酸单甲酯、衣康酸单乙酯等的不饱和多元羧酸的单酯类；马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、马来酸二辛酯、富马酸二乙酯、富马酸二丁酯、富马酸二辛酯、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、衣康酸二辛酯等的二酯类；丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N,N'-六亚甲基双丙烯酰胺等丙烯酰胺类及对应的甲基丙烯酰胺类；乙二醇二丙烯酸酯、聚亚烷基二醇（亚烷基二醇单元 2-23 个）的二醇的二丙烯酸酯类及对应的甲基丙烯酸酯类；丙三醇、季戊四醇、三羟甲基链烷烃、四羟甲基链烷烃（作为链烷烃，如甲烷、乙烷、丙烷）等的三元以上的多元醇类的二丙烯酸酯、三丙烯酸酯、四丙烯酸酯、低聚丙烯酸酯类及对应的甲基丙烯酸酯类；2-丙烯酰氧基乙基琥珀酸、2-丙烯酰基乙基六氢邻苯二甲酸、2-丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯等的具有酸性官能团的丙烯酸酯类及对应的甲基丙烯酸酯类；等等。这些光聚合性烯键式不饱和单体可以单独使用 1 种，也可以组合 2 种以上使用。另外，还可列举出美国专利第 4323636 号、美国专利第 4753865 号、美国专利第 4726877 号、美国专利第 4894315 号的各说明书中记载的单体。光聚合性单体可以单独使用还可以组合使用。特别优选的是聚丁二烯二丙烯酸酯、1, 6-己二醇二丙烯酸酯。

上述单体，当使弹性体树脂和蒽烯树脂的总和为 100 重量份时，为 5-30 重量份、优选为 10-20 重量份的范围。单体的含量小于上述范围时，曝光固化后的被膜的耐磨耗性和耐药品性降低，当超过上述范围时，感光性树脂层的弹性体性降低，作为柔性印刷版不优选。

(d) 光聚合引发剂

作为光聚合引发剂可使用一般知道的引发剂。作为这样的引发剂的一例，列举出二苯酮之类的芳香族酮类；苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、 α -羟甲基苯偶姻甲醚、 α -甲氧基苯偶姻甲醚、2, 2-二乙氧基苯基苯乙酮等的苯偶姻醚类；取代及非取代的多核醌类；1-羟基环己基苯基酮、2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2, 4,

6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯代噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、3,3-二甲基-4-甲氧基二苯酮、二苯酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮、4-苯甲酰-4'-甲基二甲基硫醚、4-二甲基氨基苯甲酸、4-二甲基氨基苯甲酸甲酯、4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸丁酯、4-二甲基氨基苯甲酸-2-乙基己酯、4-二甲基氨基苯甲酸-2-异戊酯、2,2-二乙氧基苯乙酮、苄基二甲基酮缩醇(ketal)、苄基- β -甲氧基乙基乙缩醛、邻苯甲酰苯甲酸甲酯、双(4-二甲基氨基苯基)酮、4,4'-双二乙基氨基二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、偶苯酰、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻正丁醚、苯偶姻异丁醚、对二甲基氨基苯乙酮、对叔丁基三氯苯乙酮、对叔丁基二氯苯乙酮、2-(邻氯代苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、二苯并环庚酮、 α , α -二氯-4-苯氧基苯乙酮、戊基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、9-苯基吡啶、1,7-双-(9-吡啶基)庚烷、1,5-双-(9-吡啶基)戊烷、1,3-双-(9-吡啶基)丙烷等。此外,还列举出美国专利第4460675号及美国专利第4894315号的说明书中公开的引发剂等。上述引发剂可以单独使用或组合使用。

上述引发剂相对于本发明的印刷版制造用感光性组合物的总重量,优选以0.001-10重量%的范围含有。

而且,本发明的感光性树脂组合物根据需要添加染料、颜料、阻聚剂、抗氧化剂、抗光劣化剂等,也能够谋求其性能的改善。

[B]感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体

本发明的感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体,是具有支持体、和在该支持体上形成的至少含有弹性体树脂、萜烯树脂、光聚合性单体、及光聚合引发剂而成的感光性树脂层的积层体。

关于感光性树脂层的形成方法,没有特别限制,在制造感光性印刷原版积层体时,可从在支持体上层叠感光层所惯用的方法之中任意地选择。例如,将混合萜烯树脂、弹性体树脂、光聚合性单体、光聚合引发剂及其他成分制备的感光性树脂组合物成型为热熔体,将它压延使得达到所要求的厚度、或者利用挤出机将感光性树脂组合物熔

融、混合、脱气及过滤后，在支持体和暂时的覆面片之间挤出，压延制成所要求的厚度。或者是在模具中放置支持体和覆面片，向两者之间注射感光性树脂组合物等的方法，在支持体层之上形成感光性树脂组合物的涂膜，通过固化该涂膜形成感光性树脂层。

该感光性树脂层的厚度通常是 0.1-10.0mm、优选是 0.5-7.0mm 的范围。

作为构成本发明的印刷用感光性积层印刷原版的支持体层，可使用满足使用的印刷条件所必需的机械强度等物理性能的、通常的柔性印刷版所使用的公知的金属、塑料膜、纸及其复合形式的所有的支持体。它们中包括采用加成聚合物及线状缩聚物形成的聚合物性膜、透明的泡沫及织物、无纺布、例如玻璃纤维织物、及钢、铝等金属。支持体优选对曝光光透明，使得背面曝光容易。作为更优选的支持体，列举出聚乙烯、聚丙烯或者聚酯膜，特别优选聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。作为上述膜使用厚度 50-400 μm 的膜，优选使用厚度 75-300 μm 的膜。该支持体层还可以根据需要将感光性树脂层之间用薄的粘着层被覆。作为该粘着层，例如举出聚酯系树脂、聚氨酯系树脂、乙基纤维素，可优选使用包含聚碳酸酯、苯氧基树脂、和多元异氰酸酯的混合物的。

在本发明中，优选根据需要在与支持体层相反侧的表面设置保护层。作为保护层，优选涂覆或烧结硅氧烷的厚度 15-125 μm 左右的聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜等。该保护层是为使贮存、搬运、及操作容易而暂时粘贴的，在制造印刷版时，剥离该保护层使表面露出感光性树脂层，照射图案光。该保护层还可以根据需要将感光性树脂层之间用薄的防粘着层被覆。作为该防粘着层例如列举出聚丙烯、聚酯、聚苯乙烯、纤维素衍生物、聚酰胺树脂类。

在本发明中，优选在感光性树脂层之上根据需要设置掩模材料层。在感光性树脂层之上形成对曝光光不透明的掩模材料层，将该掩模材料层的一部分图案化使得曝光光透过，制成掩模图象层，通过从该掩模图象层的上面照射曝光光，能在感光性树脂层上形成印刷用图案，因此能够进一步提高印刷版制造的效率。

作为将掩模材料层的一部分图案化使得曝光光透过从而形成掩模

图象层的方法，主流方法是作为掩模材料层设置包含红外线感受性材料的红外线烧蚀层，通过用红外激光选择地烧蚀该红外线烧蚀层来形成底片图案的方法。关于红外线烧蚀层，例如可参照日本专利第2916408号公报、特开2003-35954号公报、特开2003-35955号公报、特开平11-153865号公报、特开平9-166875号公报、特开2001-324815号公报、日本专利第2773981号公报的记载。

[C]感光性取向膜印刷用凹版印刷版

本发明的印刷版是在支持体上具有有印刷用凹凸图案的固化树脂层而成的凹版印刷版，上述图案化固化树脂层，其特征是，作为构成成分至少同时含有弹性体树脂成分和萜烯树脂成分。该图案化固化树脂层，优选通过使本发明的凹版印刷版制造用感光性组合物光固化反应而形成。图案化固化树脂层中的弹性体树脂成分和萜烯树脂成分的存在形态因光固化反应条件而不同，考虑到通过光固化反应被光聚合性单体交联的状态、和未交联而保持未反应而存在的状态。在本发明中，弹性体树脂成分和萜烯树脂成分可以以任意的状态在图案化固化树脂层中含有。

使用了上述感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体的本发明的印刷版，通过下述过程来制造：通过掩模对上述感光性树脂层曝光，由此使图案部分的感光性树脂层固化，通过利用显象液去除未照射上述曝光光而处于未固化状态的上述感光性树脂层的曝光光非照射区域，将上述感光性树脂层制成图案化固化树脂层。

根据优选的实施方案，对于感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体根据需从支持体层侧进行背面曝光后，剥离感光性取向膜印刷用凹版印刷原版积层体的保护层（滑片），使表面露出感光性树脂层。接着，通过掩模进行主曝光，由此使图案部分的感光性树脂层固化。通过该主曝光，对感光性树脂层照射顺应掩模图案的图案光，照射了曝光光的区域产生交联反应，固化。

在感光性树脂层上设置红外线烧蚀层等掩模材料层的场合，通过使用红外激光去除红外线烧蚀层，形成掩模图象，以该掩模图象层为掩模进行主曝光。

接着，通过利用显象液去除未照射曝光光的未固化部分，使印刷用图案显现，使之干燥。干燥后可以根据需要进行后曝光。

作为在曝光中使用的曝光装置，可使用在柔性版的制造中一般使用的化学射线照射装置等。作为辐射线，可使用具有 150nm-800nm 波长的紫外线及可见光线，但优选具有 320nm-450nm 波长的紫外线。作为上述光源例如可使用低压水银灯、高压水银灯、重氢灯、金属卤化物灯、氩共振灯、氙灯、激光器等。

另外，作为在显象处理中使用的显象液，如果是具有溶解感光性树脂层的性质的，则可以是有有机溶液、水、水性或半水性溶液的任意一种，显象液的选择依赖于待去除的树脂的化学性质。作为适当的有机溶剂显象液，列举出芳香族或脂肪族烃以及脂肪族或芳香族卤代烃溶剂或那些溶剂与适当的醇的混合物。另外，作为半水性显象液，含有水或可混合在水中的有机溶剂以及碱性材料。作为该水性显象液，列举出水、和例如乙酸庚酯、3-甲氧基丁基乙酸酯等酯类、石油馏分、甲苯、十氢化萘等烃类、四氯乙烷等的氯系溶剂、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等胺类、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨等的水溶液。另外，也可使用在这些溶剂中混合了丙醇、丁醇、戊醇等醇类的显象液，冲洗可采用浸渍、从喷嘴喷射、用刷子刷等任意的的方法。

在制造本发明的印刷版时，将印刷原版积层体圆筒状地安装在鼓上，通过曝光、显象处理，印刷用版材的生产性更加提高。

[实施例]

以下基于实施例进一步详细说明本发明。本发明并不被下述实施例限定。

<实施例 1-3、比较例 1、2>

(柔性印刷版的制作)

以下述表 1 记载的配合比混合作为热塑性弹性体的苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(商品名 D-1107, KRATON 公司制)、和氯化萘烯树脂(商品名 クリアロン P-125, ヤスハラ化学公司制), 将该混合物 75 重量%、8.7 重量%的 1, 6-己二醇二丙烯酸酯、15 重量%的聚丁二烯末端丙烯酸酯(商品名 BAC-45 大阪有机化学公司制)、1.3 重量%的苄基甲基酮缩醇(商品名 Irgacure651, チバ・スペシャルティ・ケミカルズ公司制)添加至 2 轴捏和机中, 使用 T 模头作成 2mm 厚的片, 层压在 125 μm 厚的聚酯片(支持体层)上, 将另一面层压在设置有包含聚酰胺树脂层的防粘着层的聚酯片(保护层)上, 制作了顺序层叠

支持体层-感光性树脂层-防粘着层-保护层这4层从而一体化的印刷原版积层体。

表 1

实施例	配合比 (重量%)	
	D-1107	クリアロン P-125
实施例 1	90	10
实施例 2	50	50
实施例 3	30	70
比较例 1	100	0
比较例 2	0	100

接着, 将这些印刷原版积层体圆筒状地安装在鼓上, 通过顺次进行背面曝光、主曝光、显象、干燥、后曝光, 加工成印刷版。关于比较例 2 的印刷原版积层体, 挠性不充分, 在安装在鼓上时印刷原版积层体破坏, 因此关于以下的柔性印刷版的性能评价只对实施例 1-3 及比较例 1 进行。

(印刷版的评价)

(1) 取向膜液耐受性评价

从实施例 1-3 及比较例 1 的印刷版分别切取 3cm×3cm 尺寸的版, 在作为取向膜液的溶剂的 γ -丁基内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、以及丁基溶纤剂中分别浸渍 48 小时, 评价对取向膜液的耐受性。表 2-4 表示出版面硬度值的降低量 (采用依据 JIS K 6301A 型标准的硬度测定仪测定各种取向膜液溶剂浸渍前后的硬度之差)、和感光层膜厚的增加量。

表 2
γ-丁基内酯

实施例	配合比 (重量%)		版表面硬度 降低量 (°)	感光层膜厚 增加量 (μm)
	D-1107	クリアロン P-125		
实施例 1	90	10	0	0
实施例 2	50	50	0	0
实施例 3	30	70	0	0
比较例 1	100	0	2	15
比较例 2	0	100		

表 3
N-甲基-2-吡咯烷酮

实施例	配合比 (重量%)		版表面硬度 降低量 (°)	感光层膜厚 增加量 (μm)
	D-1107	クリアロン P-125		
实施例 1	90	10	1.5	15
实施例 2	50	50	0.5	5
实施例 3	30	70	0	0
比较例 1	100	0	8	150
比较例 2	0	100		

表 4
丁基溶纤剂

实施例	配合比 (重量%)		版表面硬度 降低量 (°)	感光层膜厚 增加量 (μm)
	D-1107	クリアロン P-125		
实施例 1	90	10	2	40
实施例 2	50	50	1	10
实施例 3	30	70	0.5	5
比较例 1	100	0	15	300
比较例 2	0	100		

由以上结果知道，关于使用了萜烯树脂的实施例 1-3，实质上未观察到版面硬度值的降低量、以及感光层膜厚的增加量，或即使有变化也非常微小，对各种取向膜液溶剂具有优异的耐受性。

另一方面，关于未使用萜烯树脂的比较例 1，对各种取向膜液溶剂的耐受性不充分，版面硬度值的降低、以及感光层膜厚的增加是显著的。关于未使用弹性体树脂的比较例 2，挠性不充分，在安装在鼓上时印刷原版积层体破坏。

产业实用性

如以上所述，本发明的印刷版制造用感光性组合物的特征是，至少含有粘合剂树脂、光聚合性单体、以及光聚合引发剂，在该印刷版制造用感光性组合物中，作为粘合剂树脂并用弹性体树脂和萜烯树脂。通过并用弹性体树脂和萜烯树脂，能够显著提高所得到的印刷版对印刷液的耐受性。

通过使用具有上述特征构成的本发明的印刷版制造用感光性组合物，能够制造具有优异的印刷适性的印刷用感光性印刷原版积层体、印刷版，能够很好地用作为取向膜液用的印刷版。