



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102112924 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 200880130620. X

B41N 1/12 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 12. 05

G03F 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2008-152884 2008. 06. 11 JP

(56) 对比文件

US 6367381 B1, 2002. 04. 09,

US 2004/0197706 A1, 2004. 10. 07,

US 6245486 B1, 2001. 06. 12,

US 5719009 A, 1998. 02. 17,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 01. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/003613 2008. 12. 05

审查员 何彦东

(87) PCT申请的公布数据

W02009/150703 JA 2009. 12. 17

(73) 专利权人 东洋纺织株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 芳本和也 河上哲真 宗国康之

本井庆一 八和田雪美 和田通

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

G03F 7/095 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

感光性柔性印刷原版

(57) 摘要

本发明提供一种包含厚度薄且具有高的遮光性和耐损伤性的热敏掩模层的感光性柔性印刷原版。所述感光性柔性印刷原版的特征在于,至少依次层叠有 (A) 支撑体、(B) 感光性树脂层、(C) 保护层、(D) 热敏掩模层, (D) 热敏掩模层含有炭黑、作为其分散基料的丁醛树脂、以及选自含叔氨基的聚酰胺、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中的含极性基团的聚酰胺。

1. 一种感光性柔性印刷原版,其特征在于,其是至少依次层叠有(A)支撑体、(B)感光性树脂层、(C)保护层、(D)热敏掩模层的感光性柔性印刷原版,所述(D)热敏掩模层含有炭黑、作为其分散基料的丁醛树脂、以及选自含叔氨基的聚酰胺、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中的含极性基团的聚酰胺。

2. 如权利要求1所述的感光性柔性印刷原版,其特征在于,丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺的重量比为20~80:20~80。

3. 如权利要求1或2所述的感光性柔性印刷原版,其特征在于,炭黑和分散基料的重量比为25~50:20~75。

感光性柔性印刷原版

技术领域

[0001] 本发明涉及一种为了通过计算机制版技术制造柔性印刷版而使用的感光性柔性印刷原版,特别是涉及一种包含厚度薄且具有高遮光性和耐损伤性的热敏掩模层的感光性柔性印刷原版。

背景技术

[0002] 近年来,在柔性版印刷的领域中作为数字图像形成技术而周知的计算机制版技术(Computer to Plate、CTP 技术)成为非常普遍的技术。CTP 技术是将在计算机上进行了处理的信息直接输出在印刷版上而得到成为浮雕(relief)的凹凸图案的方法。利用该技术时,不需要底片的制造工序,可以减少成本和底片制作需要的时间。

[0003] 在 CTP 技术中,为了覆盖不应该聚合的区域,目前所使用的底片被在印刷版内整合形成的掩模所代替。作为获得该整合掩模的方法,广泛使用通过在感光性树脂层上设置对化学射线不透明的红外线感受层(热敏掩模层)并用红外线激光使该红外线感受层蒸发来形成图像掩模的方法(参照专利文献 1)。

[0004] 热敏掩模层一般使用由作为放射线不透明材料的炭黑和基料(binder)构成的材料。热敏掩模层因红外线激光而被去除,从去除效率方面考虑,优选更薄的层。另外,薄膜越薄,赋予浮雕的皱褶的影响也越小。但是,热敏掩模层为了阻止化学放射线对光聚合层的透射,一般要求 2.0 以上的透射光密度(遮光性)。理想的热敏掩模层是厚度薄且具有规定以上的透射光密度(遮光性)的层。

[0005] 热敏掩模层的光密度(遮光性)一般用以下的式子定义。

[0006] $\text{光密度} = \log(100/T) = \epsilon c l$

[0007] 在此, T 为透射率(%), c 为红外线吸收物质的浓度($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), l 为厚度(cm), ϵ 为分子吸光系数($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。由上述式可以理解,可以通过提高红外线吸收物质(炭黑)的浓度来提高光密度,但是此时膜会变得过脆,在加工工序中产生无数的损伤。在损伤处不能遮光,会在浮雕上形成不需要的图像。另外,也可以通过增加涂膜厚度来提高光密度,但此时去除过程需要高能量,另外,成为浮雕上产生皱褶的原因。浮雕的皱褶在感光性树脂层柔软的水显影版中成为特别显著的问题。

[0008] 另一方面,已知即使在相同的炭黑浓度、层厚的条件下,遮光性也因炭黑的分散状态而变化。一般而言,分散状态越良好,越可以实现高的光密度。炭黑的分散状态受基料树脂的影响很大。

[0009] 迄今为止,作为热敏掩模层的基料树脂,已知有使用尼龙树脂(参照专利文献 2)、聚乙烯醇树脂(参照专利文献 3)、热分解性聚合物(参照专利文献 4)或多种聚合物的方法。使用尼龙树脂的情况下,热敏掩模层的耐损伤性良好,但炭黑的分散状态不良,为了实现规定的光密度,需要增加层厚。另一方面,使用聚乙烯醇树脂时,存在膜的耐损伤性差的缺点。使用热分解性聚合物时,也不能得到满意的去除效率。因此,实际情况为,目前不存在厚度薄且具有高的光密度(遮光性)且耐损伤性优异的热敏掩模层。

- [0010] 专利文献 1 :日本特表平 7-506201 号
[0011] 专利文献 2 :日本特开平 8-305030 号
[0012] 专利文献 3 :日本特开平 9-171247 号
[0013] 专利文献 4 :日本特开 2002-214792 号

发明内容

[0014] 发明欲解决的课题

[0015] 本发明是鉴于上述现有技术现状而立项的发明,其目的在于,提供一种感光性柔性印刷原版,其具有厚度薄且具有高的遮光性和耐损伤性的热敏掩模层。

[0016] 解决课题的方法

[0017] 本发明人等为了实现上述目的进行了潜心研究,结果发现,通过使用丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺作为使热敏掩模层的炭黑的分散性提高的基料,可得到期望的效果,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明提供一种感光性柔性印刷原版,其特征在于,其是至少依次层叠有(A)支撑体、(B)感光性树脂层、(C)保护层、(D)热敏掩模层的感光性柔性印刷原版,所述(D)热敏掩模层含有炭黑、作为其分散基料的丁醛树脂、以及选自含叔氨基的聚酰胺、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中的含极性基团的聚酰胺。

[0019] 在本发明的感光性柔性印刷原版的优选的方式中,丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺的重量比为 20 ~ 80 : 20 ~ 80,炭黑和分散基料的重量比为 25 ~ 50 : 20 ~ 75。

[0020] 发明效果

[0021] 本发明的感光性柔性印刷原版通过使用丁醛树脂作为热敏掩模层的炭黑的分散基料,实现炭黑的分散性的提高,同时,通过还使用含极性基团的聚酰胺,实现耐损伤性的提高和极性基团促成的分散性的提高。因此,根据本发明,可以提供一种感光性柔性印刷原版,其可以以薄膜的热敏掩模层实现高的遮光性,结果可以以低能量去除该掩模,因而在浮雕上不易残留皱褶。

具体实施方式

[0022] 下面,对本发明的感光性柔性印刷原版进行详细说明。

[0023] 本发明的柔性印刷原版具有至少依次层叠有(A)支撑体、(B)感光性树脂层、(C)保护层、(D)热敏掩模层的构成。

[0024] 本发明的原版中所使用的(A)支撑体优选为挠性但是尺寸稳定性优异的材料,可以列举例如:钢、铝、铜、镍等金属制支撑体;聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜或聚碳酸酯膜等热塑性树脂制支撑体。其中,特别优选尺寸稳定性优异、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、形状稳定性或印刷制版时的操作性等方面考虑,支撑体的厚度优选为 50 ~ 350 μm ,更优选为 100 ~ 250 μm 。另外,根据需要,为了使支撑体和感光性树脂层的粘接性提高,可以在它们之间设置粘接剂。

[0025] 本发明的原版中所使用的(B)感光性树脂层包含作为必需成分的合成高分子化合物、光聚合性不饱和化合物和光聚合引发剂,以及作为任意使用的添加剂的增塑剂、热聚

合抑制剂、染料、颜料、紫外线吸收剂、香料或抗氧化剂等。(B) 感光性树脂层可以用水系显影液进行显影,也可以用有机溶剂进行显影。作为可以进行水显影的合成高分子化合物,优选使用胶乳(latex)。

[0026] 作为可以使用的胶乳,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、聚硫橡胶聚合物胶乳、丙烯酸酯聚合物胶乳等水分散胶乳聚合物或者使这些聚合物与丙烯酸或甲基丙烯酸等其它成分进行共聚而得到的聚合物。其中,从硬度或橡胶弹性的方面考虑,优选使用在分子链中含有丁二烯骨架或异戊二烯骨架的水分散胶乳聚合物。具体优选聚丁二烯胶乳、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、聚异戊二烯胶乳。胶乳必须可以以独立的微粒形式确认其存在。

[0027] 本发明的原版中所使用的(C)保护层是为了防止感光性树脂层和热敏掩模层之间的物质移动和因感光性树脂层的氧引起的聚合障碍而设置的。(C)保护层没有特别限制,使用在水中为可溶性或不溶性的任一种聚合物都可以构成。作为构成(C)保护层的聚合物,可列举例如:可溶性聚酰胺、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚氧乙烯、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)、醋酸丁酸纤维素、聚缩丁醛、丁基橡胶、NBR橡胶、丙烯酸橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、胶乳、可溶性聚酯。这些聚合物不限于使用一种,也可以组合使用两种以上的聚合物。作为(C)保护层,优选热分解温度比热敏掩模层高的保护层。这是因为,如果保护层的热分解温度比热敏掩模层低,则在去除热敏掩模层时,有时保护层也会被热分解。

[0028] 作为保护层的层厚,优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.2\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ 的范围。当其低于上述下限时,有可能氧屏障性不充分,浮雕的版面会产生破裂。当其大于上述上限时,有可能发生细线重现不良。

[0029] 本发明的原版中所使用的(D)热敏掩模层含有作为具有吸收红外线激光并变换为热的功能和遮断紫外光的功能的材料的炭黑和其分散基料。另外,作为这些之外的任意成分,可以在不损害本发明的效果的范围内含有颜料分散剂、填料、表面活性剂或涂敷助剂等。

[0030] 本发明的特征在于,作为炭黑的分散基料,并用丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺。丁醛树脂可以提高炭黑的分散性,可以有助于获得高的遮光性,但单独使用丁醛树脂时,热敏掩模层的被膜变脆,耐损伤性差。因此,在本发明中,为了克服较差的耐损伤性,使用含极性基团的聚酰胺。含极性基团的聚酰胺因含有极性基团的效果所以炭黑的分散性也优异,即使取代一部分丁醛树脂,也不使分散性降低。另外,丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺均溶解于醇及水,因此,并用它们作为分散基料时,可以容易地制作膜形成时的处理性或溶剂及水中的显影性优异的热敏掩模层。包含丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺的热敏掩模层容易分散于水中,因此,可以特别适合用作水显影版的热敏掩模层。

[0031] 用作分散基料的丁醛树脂也称为聚乙烯醇缩丁醛,为在酸催化条件下使聚乙烯醇和丁醛反应而生成的聚乙烯醇缩醛的一种。

[0032] 用作分散基料的含极性基团的聚酰胺从含叔氨基的聚酰胺、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中选择。

[0033] (D) 热敏掩模层的分散基料中的丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺的重量比优选为 20 ~ 80 : 20 ~ 80。两者的重量比不在上述范围时,有可能不能平衡性良好地实现炭黑的分散性和热敏掩模层的被膜的耐损伤性。

[0034] (D) 热敏掩模层中的炭黑和分散基料的重量比优选为 25 ~ 50 : 20 ~ 75。两者的重量比不在上述范围时,有可能不能实现以薄层利用炭黑而获得的遮光性。

[0035] (D) 热敏掩模层优选相对于化学射线为 2.0 以上的光密度,进一步优选为 2.0 ~ 3.0 的光密度,特别优选为 2.2 ~ 2.5 的光密度。

[0036] (D) 热敏掩模层的层厚优选为 0.5 ~ 2.5 μm ,更优选为 1.0 ~ 2.0 μm 。如果为上述下限以上,则不需要高的涂敷技术,即可以得到规定以上的光密度。另外,如果为上述上限以下,则在热敏掩模层的蒸发中不需要高能量,在成本方面是有利的。

[0037] 优选在 (D) 热敏掩模层上设置可剥离的挠性覆膜来保护印刷原版。作为优选的可剥离的挠性覆膜,可以列举例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜。但是,这种保护膜并不是绝对需要。

[0038] 制造本发明的柔性印刷原版的方法没有特别限定,一般如下制造。

[0039] 首先,使热敏掩模层的炭黑以外的基料等成分溶解于适合的溶剂,使炭黑分散在其中,制作分散液。接下来,将这种分散液涂敷在热敏掩模层用支撑体(例如 PET 膜)上,使溶剂蒸发。随后,在其上涂敷保护层成分,制作一个层叠体。而且,与其不同地在支撑体上利用涂敷形成感光性树脂层,制作另一个层叠体。将由此得到的二个层叠体在压力和/或加热下,以感光性树脂层邻接于保护层的方式进行层叠。需要说明的是,热敏掩模层用支撑体在印刷原版完成后作为其表面的保护膜起作用。

[0040] 作为由本发明的印刷原版制造印刷版的方法,在存在保护膜的情况下,首先,从感光性印刷版除去保护膜。然后,利用 IR 激光照射热敏掩模层使其为图像状,在感光性树脂层上形成掩模。作为优选的 IR 激光的例子,可以列举 ND/YAG 激光(1064nm)或二极管激光(例如 830nm)。市售有适合于计算机制版技术的激光系统,可以使用例如 CDI Spark(Esko-graphics 公司)。该激光系统包含保持印刷原版的旋转圆柱筒鼓、IR 激光的照射装置及排版计算机,图像信息从排版计算机直接转移至激光装置。

[0041] 将图像信息写入热敏掩模层后,在感光性印刷原版上经由掩模整面照射活性光线。其也可以在将版安装于激光圆筒(laser cylinder)的状态下进行,但从可以对应于规格外的版尺寸方面考虑,从激光装置上卸下版、用常用的平板的照射单元照射的方法是有利的,故通常使用。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。其后,将照射的版进行显影,得到印刷版。显影工序可以用常用的显影单元实施。

实施例

[0042] 下面,利用实施例具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0043] 分散基料的准备

[0044] 作为分散基料,准备丁醛树脂、含叔氨基的聚酰胺、含醚基的聚酰胺、含季铵盐基的聚酰胺、含磺酸基的聚酰胺、不含极性基团的聚酰胺及聚乙烯醇。作为丁醛树脂,使用积

水化学工业(株)制的BM-5。作为含叔氨基的聚酰胺、含醚基的聚酰胺、含季铵盐基的聚酰胺及含磺酸基的聚酰胺,使用以下合成的物质。作为不含极性基团的聚酰胺,使用汉高公司制的Macromelt 6900。作为聚乙烯醇,使用日本合成化学(株)制的GH23。

[0045] 含叔氨基的聚酰胺的合成

[0046] 在高压釜中加入 ϵ -己内酰胺 50 重量份、N,N-二(γ -氨基丙基)哌嗪己二酸酯 40 重量份、3-二氨基甲基环己烷己二酸酯 10 重量份和水 100 重量份,进行氮气置换后,密闭并缓慢地进行加热。从内压达到 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 的时刻开始使水馏出,直至不能保持该压力,用约 2 小时返回到常压,其后在常压下反应 1 小时。最高聚合反应温度为 255°C 。由此,得到熔点 137°C 、比粘度 1.96 的含叔氨基的聚酰胺。

[0047] 含醚基的聚酰胺的合成

[0048] 在数均分子量 600 的聚乙二醇的两末端加成丙烯腈,将其进行氢还原,得到 α , ω -二氨基聚氧乙烯,将该 α , ω -二氨基聚氧乙烯和二己二酸的等摩尔盐 60 重量份、 ϵ -己内酰胺 20 重量份及六亚甲基二胺和己二酸的等摩尔盐 20 重量份进行熔融聚合,得到相对粘度(将聚合物 1g 溶解于水合氯醛 100ml,在 25°C 下进行测定的粘度)为 2.50 的含醚基的聚酰胺。

[0049] 含季铵盐基的聚酰胺的合成

[0050] 使以上合成的含叔氨基的聚酰胺 100g 溶解于甲醇 1000cc 中。接着,添加己二酸 4.4g。在 30°C 下搅拌 3 小时后,馏出甲醇,得到含季铵盐基的聚酰胺。

[0051] 含磺酸基的聚酰胺的合成

[0052] 在高压釜中加入 ϵ -己内酰胺 4270g、己二酸六亚甲基二铵盐 2990g、间苯二甲酸二甲酯 1397g、间苯二甲酸二甲酯-5-磺酸钠 1397g、六亚甲基二胺 1253g、水 2500g,在 $130^\circ\text{C}\sim 270^\circ\text{C}$ 下进行缩聚 10 小时,得到含磺酸基的聚酰胺。

[0053] 热敏掩模层涂敷液的制备

[0054] 按照表 1 的热敏掩模层组成中记载的组成(重量比)使分散基料溶解于溶剂,使炭黑分散在其中,制备分散液,作为热敏掩模层涂敷液。需要说明的是,就使用的溶剂而言,实施例 1~6 及比较例 1~3 中,为甲醇和乙醇的重量比 70 : 30 的混合液,比较例 4 中,为正丁醇和甲苯的 80 : 20 的重量比例的混合液,比较例 5 中,为水。

[0055] 热敏掩模层的制作

[0056] 在两面实施了脱模处理的 PET 膜支撑体(东洋纺(株)、E5000、厚度 $100\mu\text{m}$)上使用适当选择的棒涂机以层厚为 $1.5\mu\text{m}$ 的方式涂敷热敏掩模层涂敷液,进行 $120^\circ\text{C}\times 5$ 分钟干燥,制作热敏掩模层。

[0057] 性能评价

[0058] 对上述得到的各热敏掩模层的性能进行以下评价。

[0059] 遮光性:使用白黑透射光密度计 DM-520(大日本 Screen 制造(株)),测定在 PET 膜支撑体上制成的热敏掩模层的光密度。

[0060] 耐损伤性:将在 PET 膜支撑体上制成的热敏掩模层切成 $20\text{cm}\times 20\text{cm}$ 的正方形,使其层面与其它 PET 膜(东洋纺(株)、E5000、厚度 $100\mu\text{m}$)重叠,维持该状态,不施加力地沿左右方向摩擦各 1 次后,使用 10 倍放大镜检查在热敏掩模层的表面上形成的损伤。

[0061] ○:没有损伤。

- [0062] \triangle :50 μm 以上的损伤有 1 ~ 4 个。
- [0063] \times :50 μm 以上的损伤有 5 个以上。
- [0064] 将这些性能评价的结果示于以下的表 1。
- [0065]

表1 实施例1-6及比较例1-5的热敏掩模层组成及其评价结果

	实施例						比较例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	
热敏掩模层组成												
炭黑	34	34	48	34	34	34	34	34	34	34	34	34
分散基料	27	19	22	27	27	27	66	66	27			
缩丁醛树脂												
含叔氨基的聚酰胺	39	47	30									
含醚基的聚酰胺				39								
含季铵碱的聚酰胺					39							
含磺酸基的聚酰胺						39						
不含极性基团的聚酰胺										36	66	
聚乙炔醇												66
遮光性	2.4	2.3	2.8	2.4	2.4	2.1	1.7	2.3	1.6	1.5	2.3	
耐损伤性	○	○	△	○	○	○	○	×	○	○	×	×
评价结果												

[0066] 由表1得知,并用丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺作为热敏掩模层的炭黑的分散基料的实施例1~6,为层厚1.5μm的薄膜且遮光性、耐损伤性均优异。但是,并用丁醛树

脂和不含极性基团的聚酰胺的比较例 3,耐损伤性优异,但遮光性格外差。因此,使用了比较例 3 的热敏掩模层的印刷原版的情况下,为了具有作为底片发挥作用的水平的遮光性,必须增加热敏掩模层的层厚。结果,需要高的去除能量,另外,印刷原版中的感光性树脂层柔软的情况下,也成为感光性树脂层的皱褶的原因。另外,单独使用丁醛树脂作为分散基料的比较例 2 及单独使用聚乙烯醇的比较例 5,遮光性优异,但耐损伤性差。另外,单独使用含极性基团的聚酰胺作为分散基料的比较例 1 及单独使用不含极性基团的聚酰胺的比较例 4 的耐损伤性优异,但遮光性差。因此,使用比较例 1 及 4 的热敏掩模层的印刷原版的情况与使用比较例 3 的热敏掩模层的印刷原版同样,必须增加热敏掩模层的层厚,由此,可能会产生高的去除能量的问题及感光性层的皱褶的问题。

[0067] 由以上的结果,可以认为,如果并用丁醛树脂和含极性基团的聚酰胺作为热敏掩模层的炭黑的分散基料,则可得到具有厚度薄且具有高的遮光性和耐损伤性的热敏掩模层的印刷版。

[0068] 工业上应用的可能性

[0069] 在本发明的感光性柔性印刷原版中,即使为薄膜的热敏掩模层,也具有高的遮光性和耐损伤性,因此,特别作为用红外线激光去除的 CTP 版是非常有用的。