



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116324618 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 23

(21) 申请号 202180066222.1

(22) 申请日 2021.09.15

(30) 优先权数据

2020-161734 2020.09.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/033981 2021.09.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/065166 JA 2022.03.31

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 秋山弘贵 宫本慎二

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

G03F 7/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

柔性印刷版用感光性构成体和柔性印刷版的制造方法

(57) 摘要

一种柔性印刷版用感光性树脂构成体,其具有(a)支承体;(b)感光性树脂组合物层,其位于前述(a)支承体上,且包含具有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚部位的热塑性弹性体;以及(c)红外线烧蚀层,其层叠在前述(b)感光性树脂组合物层上,且包含树脂和炭黑,所述红外线烧蚀层是能够利用红外线激光进行切除且遮蔽除红外线之外的光线的层,前述(c)红外线烧蚀层中的树脂包含单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物,前述(c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的一次粒径为13nm以上且25nm以下。

1. 一种柔性印刷版用感光性树脂构成体,其具有:

(a) 支承体;

(b) 感光性树脂组合物层,其位于所述(a)支承体上,且包含具有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚部位的热塑性弹性体;以及

(c) 红外线烧蚀层,其层叠在所述(b)感光性树脂组合物层上,且包含树脂和炭黑,所述红外线烧蚀层是能够利用红外线激光进行切除且遮蔽除红外线之外的光线的层,

所述(c)红外线烧蚀层中的树脂含有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物,

所述(c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的一次粒径为13nm以上且25nm以下。

2. 根据权利要求1所述的柔性印刷版用感光性树脂结构体,其中,所述红外线烧蚀层中的树脂的90质量%以上为单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物。

3. 根据权利要求1或2所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,所述炭黑的一次粒径为15nm以上且20nm以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,所述炭黑的DBP吸收量为 $40\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上且 $80\text{cm}^3/100\text{g}$ 。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,所述炭黑的pH为6.0以上且8.5以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,根据所述红外线烧蚀层中的树脂的汉森溶解度参数值(HSP值)和所述炭黑的汉森溶解度参数值(HSP值),并利用下述式(1)而算出的R-为11.0以上且13.0以下,

$$R = (4\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)^{0.5} \quad \text{式(1)}$$

α = 树脂的 δ_d 与炭黑的 δ_d 之差的绝对值;

β = 树脂的 δ_p 与炭黑的 δ_p 之差的绝对值;

γ = 树脂的 δ_h 与炭黑的 δ_h 之差的绝对值;

δ_d : 基于分子间的色散力的能量;

δ_p : 基于分子间的偶极相互作用的能量;

δ_h : 基于分子间的氢键的能量。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,所述(c)红外线烧蚀层中的树脂含有苯乙烯含量为40质量%以上且80质量%以下的苯乙烯-共轭二烯共聚物。

8. 根据权利要求1~6中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,所述(c)红外线烧蚀层中的树脂含有苯乙烯含量为30质量%以上且70质量%以下的苯乙烯-共轭二烯共聚物的加氢产物。

9. 一种柔性印刷版的制造方法,其使用权利要求1~8中任一项所述的柔性印刷版用感光性构成体,且具有如下工序:

从所述(a)支承体侧进行紫外线照射的第一工序;

对所述(c)红外线烧蚀层照射红外线而对图案进行描画加工的第二工序;

对所述(b)感光性树脂组合物层进行紫外线照射而进行图案曝光的第三工序;以及

将所述(c)红外线烧蚀层和所述(b)感光性树脂组合物层的未曝光部去除的第四工序。

柔性印刷版用感光性构成体和柔性印刷版的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及柔性印刷版用感光性构成体和柔性印刷版的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,要求印刷图像的进一步高精细化。

[0003] 另一方面,一直以来在柔性印刷版的制造过程中,广泛使用如下方法:通过CTP(Computer To Plate)技术,直接利用激光来描画数字图像,而不使用底片。

[0004] 在前述CTP技术中,作为柔性印刷版制造用的原版,通常使用在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)树脂等基板上依次层叠有感光性树脂组合物层、能够利用红外线进行切除的红外线烧蚀层、覆盖薄膜的原版。

[0005] 能够利用前述红外线进行切除的红外线烧蚀层通常含有红外线吸收剂和粘结剂,所述红外线吸收剂是对于除红外线之外的辐射线而言不透明的材料。

[0006] 作为用于实现印刷图像的进一步高精细化、印刷时的油墨转印性的提高的技术,以往已知在印刷版的表面配置微量试池(microcell)的技术。另外,关于在柔性印刷版的制造过程中使用的激光描画装置,也实现了高分辨率化,激光分辨率也从以往的2540DPI发展到4000DPI,进而发展到5080DPI的高分辨率化。

[0007] 出于上述情况,为了形成更微小的微量试池而在柔性印刷版中进一步需要激光描画中的微细加工化。为此,在柔性印刷版的制造过程中,寻求用于获得红外线激光描画性优异的红外线烧蚀层的技术。

[0008] 例如,专利文献1中提出了使用聚酰胺来作为红外线烧蚀层的粘结剂的技术,专利文献2中提出了使用皂化度为60~100摩尔%的部分皂化聚乙酸乙烯酯和阳离子性聚合物来作为红外线烧蚀层的粘结剂的技术。

[0009] 另外,专利文献3中提出了下述技术:作为红外线烧蚀层的粘结剂,使用由单乙烯基取代芳香族烃和共轭二烯形成的共聚物或者对由单乙烯基取代芳香族烃和共轭二烯形成的共聚物进行加氢处理而得到的物质。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本专利第2916408号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2016-188900号公报

[0014] 专利文献3:日本专利第4080068号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 然而,使用专利文献1和2中公开的聚酰胺粘结剂、部分皂化聚乙酸乙烯酯和阳离子性聚合物得到的粘结剂欠缺与感光性树脂组合物层中通常使用的包含苯乙烯衍生物与共轭二烯单体的聚合物的热塑性弹性体之间的密合性,因此,在印刷版的制造工序中,具有

红外线烧蚀层与感光性树脂组合物层容易发生剥离的问题点。

[0017] 另外,若将专利文献3中公开的由单乙烯基取代芳香族烃和共轭二烯形成的共聚物或者对由单乙烯基取代芳香族烃和共轭二烯形成的共聚物进行加氢处理而得到的物质用于红外线烧蚀层的粘结剂,则具有红外线激光下的描画性得不到充分特性的问题。

[0018] 因而,在本发明中,鉴于上述现有技术的问题点,其目的在于,提供在柔性印刷版的制造过程中没有弊端,具有激光描画性优异的红外线烧蚀层的柔性印刷版用感光性树脂构成体。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本申请发明人等为了解决上述课题而反复进行深入研究,结果发现:通过具有支承体、感光性树脂组合物层和特定构成的红外线烧蚀层的柔性印刷版用感光性树脂构成体,能够解决上述课题,由此完成了本发明。

[0021] 即,本发明如下所述。

[0022] (1)一种柔性印刷版用感光性树脂构成体,其具有:

[0023] (a)支承体;

[0024] (b)感光性树脂组合物层,其位于前述(a)支承体上,且包含具有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚部位的热塑性弹性体;以及

[0025] (c)红外线烧蚀层,其层叠在前述(b)感光性树脂组合物层上,且包含树脂和炭黑,所述红外线烧蚀层是能够利用红外线激光进行切除且遮蔽除红外线之外的光线的层,

[0026] 前述(c)红外线烧蚀层中的树脂含有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物,

[0027] 前述(c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的一次粒径为13nm以上且25nm以下。

[0028] (2)根据前述(1)所述的柔性印刷版用感光性树脂结构体,其中,前述红外线烧蚀层中的树脂的90质量%以上为单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物。

[0029] (3)根据前述(1)或(2)所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,前述炭黑的一次粒径为15nm以上且20nm以下。

[0030] (4)根据前述(1)~(3)中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,前述炭黑的DBP吸收量为 $40\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上且 $80\text{cm}^3/100\text{g}$ 。

[0031] (5)根据前述(1)~(4)中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,前述炭黑的pH为6.0以上且8.5以下。

[0032] (6)根据前述(1)~(5)中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体,其中,根据前述红外线烧蚀层中的树脂的汉森溶解度参数值(HSP值)和前述炭黑的汉森溶解度参数值(HSP值),并利用下述式(1)而算出的R-为11.0以上且13.0以下。

[0033] $R = (4\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)^{0.5}$ 式(1)

[0034] α = 树脂的 δ_d 与炭黑的 δ_d 之差的绝对值;

[0035] β = 树脂的 δ_p 与炭黑的 δ_p 之差的绝对值;

[0036] γ = 树脂的 δ_h 与炭黑的 δ_h 之差的绝对值;

[0037] δ_d : 基于分子间的色散力的能量;

[0038] δ_p : 基于分子间的偶极相互作用的能量;

[0039] δh : 基于分子间的氢键的能量。

[0040] (7) 根据前述(1)~(6)中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体, 其中, 前述(c)红外线烧蚀层中的树脂含有苯乙烯含量为40质量%以上且80质量%以下的苯乙烯-共轭二烯共聚物。

[0041] (8) 根据前述(1)~(6)中任一项所述的柔性印刷版用感光性树脂构成体, 其中, 前述(c)红外线烧蚀层中的树脂含有苯乙烯含量为30质量%以上且70质量%以下的苯乙烯-共轭二烯共聚物的加氢产物。

[0042] (9) 一种柔性印刷版的制造方法, 其使用前述(1)~(8)中任一项所述的柔性印刷版用感光性构成体, 且具有如下工序:

[0043] 从前述(a)支承体侧进行紫外线照射的第一工序;

[0044] 对前述(c)红外线烧蚀层照射红外线而对图案进行描画加工的第二工序;

[0045] 对前述(b)感光性树脂组合物层进行紫外线照射而进行图案曝光的第三工序; 以及

[0046] 将前述(c)红外线烧蚀层和前述(b)感光性树脂组合物层的未曝光部去除的第四工序。

[0047] 发明的效果

[0048] 根据本发明, 可提供在印刷版的制造过程中没有弊端, 且具有激光描画性优异的红外线烧蚀层的柔性印刷版用感光性树脂构成体。

具体实施方式

[0049] 以下, 针对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示, 并不意味着本发明限定于以下的内容。本发明可以在其主旨范围内适当变形来实施。

[0050] (柔性印刷版用感光性树脂构成体)

[0051] 本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体具有:

[0052] (a) 支承体;

[0053] (b) 感光性树脂组合物层, 其位于前述(a)支承体上, 且包含具有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚部位的热塑性弹性体; 以及

[0054] (c) 红外线烧蚀层, 其层叠在前述(b)感光性树脂组合物层上, 且包含树脂和炭黑, 所述红外线烧蚀层是能够利用红外线激光进行切除且遮蔽除红外线之外的光线的层,

[0055] 前述(c)红外线烧蚀层中的树脂含有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物,

[0056] 前述(c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的一次粒径为13nm以上且25nm以下。

[0057] ((a) 支承体)

[0058] 作为本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体中使用的(a)支承体, 不限于以下, 可列举出例如聚酯薄膜。

[0059] 作为支承体中使用的聚酯, 可列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等。

[0060] 支承体的厚度没有特别限定, 从强度和处理性的观点出发, 优选为50~300 μm 。

[0061] 另外,出于提高(a)支承体与后述(b)感光性树脂组合物层之间的粘接力这一目的,可以在(a)支承体上设置粘接剂层。作为该粘接剂层,可列举出例如国际公开第2004/104701号公报中记载的粘接剂层。

[0062] (b)感光性树脂组合物层)

[0063] 本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体在前述(a)支承体上具有(b)感光性树脂组合物层。

[0064] (b)感光性树脂组合物层可以直接层叠在(a)支承体上,也可以在它们之间形成规定的粘接剂层等。

[0065] (b)感光性树脂组合物层含有后述热塑性弹性体(b-1),优选含有烯属不饱和化合物(b-2)、光聚合引发剂(b-3)、液态二烯,可根据需要进一步含有辅助添加成分。

[0066] <热塑性弹性体(b-1)>

[0067] (b)感光性树脂组合物层包含热塑性弹性体(b-1),所述热塑性弹性体(b-1)具有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚部位。

[0068] 具有共聚部位是指如下含义:热塑性弹性体(b-1)可以具有由除单乙烯基取代芳香族烃和共轭二烯之外的其它单体形成的部位。

[0069] 通过包含具有单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚部位的热塑性弹性体(b-1),从而能够得到耐久性优异的(b)感光性树脂组合物层。

[0070] 前述热塑性弹性体(b-1)优选为如下的热塑性弹性体,其是具有由单乙烯基取代芳香族烃形成的聚合物嵌段和由共轭二烯的聚合物嵌段的嵌段共聚物。

[0071] 作为构成前述热塑性弹性体(b-1)的单乙烯基取代芳香族烃,不限于以下,可列举出例如苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基苯乙烯、N,N-二甲基对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基对氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1,1-二苯基乙烯等。

[0072] 从能够在较低温度下平滑地成型出(b)感光性树脂组合物层的观点出发,优选为苯乙烯。

[0073] 它们可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0074] 作为构成热塑性弹性体(b-1)的共轭二烯,不限于以下,可列举出例如丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、氯丁二烯等。

[0075] 它们可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0076] 从本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体的耐久性的观点出发,作为共轭二烯,优选为丁二烯。

[0077] 从常温下的粘稠性的观点出发,热塑性弹性体(b-1)的数均分子量优选为20000以上且300000以下、更优选为30000以上且250000以下、进一步优选为50000以上且200000以下。

[0078] 热塑性弹性体(b-1)的数均分子量可利用凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,用聚苯乙烯换算分子量来表示。

[0079] 热塑性弹性体(b-1)为具有由单乙烯基取代芳香族烃形成的聚合物嵌段和由共轭二烯形成的聚合物嵌段的嵌段共聚物时,构成热塑性弹性体(b-1)的嵌段共聚物包含例如

下述通式组 (I) 所示的直链状嵌段共聚物、和/或下述的通式组 (II) 所示的直链状嵌段共聚物或辐射嵌段共聚物。

[0080] $(A-B)_n-A-(B-A)_n-A-(B-A)_n-B-B-(A-B)_n \cdots$ (I)

[0081] $[(A-B)_k]_m-X, [(A-B)_k-A]_m-X, [(B-A)_k]_m-X, [(B-A)_k-B]_m-X \cdots$ (II)

[0082] 前述式 (I) 和式 (II) 中, A 表示源自单乙烯基取代芳香族烃的单体单元。B 表示源自共轭二烯的单体单元。X 表示四氯化硅、四氯化锡、环氧化大豆油、多卤代烃化合物、羧酸酯化合物、聚乙烯基化合物、双酚型环氧化合物、烷氧基硅烷化合物、卤代硅烷化合物、酯系化合物等偶联剂的残基或者多官能有机锂化合物等聚合引发剂的残基。

[0083] n、k 和 m 表示 1 以上的整数, 例如为 1~5。

[0084] 热塑性弹性体 (b-1) 中的源自共轭二烯的单体单元和源自单乙烯基取代芳香族烃的单体单元的含量可使用核磁共振装置 (1H -NMR) 进行测定。

[0085] 具体而言, 作为 1H -NMR 的测定设备, 可使用 JNM-LA400 (JEOL 公司制、商品名), 溶剂使用氘代氯仿, 将样品浓度设为 50mg/mL, 将观测频率设为 400MHz, 化学位移基准使用 TMS (四甲基硅烷), 将脉冲延迟设定为 2.904 秒, 将扫描次数设定为 64 次, 将脉冲宽度设定为 45° , 将测定温度设定为 $25^\circ C$ 来进行测定。

[0086] 在热塑性弹性体 (b-1) 中, 关于单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚比率 (质量比), 从构成本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体的 (b) 感光性树脂组合物层的硬度的观点出发, 优选为单乙烯基取代芳香族烃/共轭二烯 = 10/80 以上且 90/20 以下, 更优选为 10/90 以上且 85/15 以下, 进一步优选为 10/90 以上且 60/40 以下。

[0087] 对于前述质量比而言, 若单乙烯基取代芳香族烃的比例为 10 以上, 则 (b) 感光性树脂组合物层能够得到充分的硬度, 能够利用通常的印刷压力来进行适当的印刷。对于前述质量比而言, 若单乙烯基取代芳香族烃的比例为 90 以下, 则 (b) 感光性树脂组合物层能够得到适当的硬度, 能够在印刷工序中将油墨充分的转印至印刷对象。

[0088] 可以向热塑性弹性体 (b-1) 中根据需要而导入有其它官能团, 或者进行了加氢等化学修饰, 或者共聚有除单乙烯基取代芳香族烃和共轭二烯之外的其它成分。

[0089] 从使用本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体而得到的柔性印刷版的耐久性的观点出发, 在将感光性树脂组合物层的总量设为 100 质量% 时, (b) 感光性树脂组合物层中的热塑性弹性体 (b-1) 的含量优选为 40 质量% 以上、更优选为 40 质量% 以上且 80 质量% 以下、进一步优选为 45 质量% 以上且 80 质量% 以下、更进一步优选为 45 质量% 以上且 75 质量% 以下。

[0090] <烯属不饱和化合物 (b-2)>

[0091] (b) 感光性树脂组合物层优选如上所述地含有烯属不饱和化合物 (b-2)。

[0092] 烯属不饱和化合物 (b-2) 是指具有能够进行自由基聚合的不饱和双键的化合物。

[0093] 作为烯属不饱和化合物 (b-2), 不限于以下, 可列举出例如乙烯、丙烯、乙烯基甲苯、苯乙烯、二乙烯基苯等烯烃类; 乙炔类; (甲基) 丙烯酸和/或其衍生物; 卤代烯烃类; 丙烯腈等不饱和腈类; 丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺的衍生物; 马来酸酐、马来酸、富马酸等不饱和二羧酸及其衍生物; 乙酸乙烯酯类; N-乙烯基吡咯烷酮; N-乙烯基吡啶; N-取代马来酰亚胺化合物等。

[0094] 尤其是从种类的丰富度的观点出发, 优选为 (甲基) 丙烯酸和/或其衍生物。

[0095] 作为前述衍生物,不限于以下,可列举出例如具有环烷基、双环烷基、环烯基、双环烯基等的脂环族化合物;具有苣基、苯基、苯氧基或萘骨架、蒽骨架、联苯骨架、菲骨架、芴骨架等的芳香族化合物;具有烷基、卤代烷基、烷氧基烷基、羟基烷基、氨基烷基、缩水甘油基等的化合物;与亚烷基二醇、聚氧亚烷基二醇、聚亚烷基二醇、三羟甲基丙烷等多元醇形成的酯化合物;聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷等具有聚硅氧烷结构的化合物等。另外,可以为含有氮、硫等元素的杂芳香族化合物。

[0096] 作为前述(甲基)丙烯酸和/或其衍生物,不限于以下,可列举出例如己二醇、壬二醇等烷烃二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯;乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、丁二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸异冰片酯;苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。

[0097] 它们可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0098] 从使用本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体而得到的柔性印刷版的机械强度的观点出发,作为烯属不饱和化合物(b-2),优选使用至少1种以上的(甲基)丙烯酸酯,更优选使用至少1种以上的二官能(甲基)丙烯酸酯。

[0099] 关于烯属不饱和化合物(b-2)的数均分子量(Mn),从确保不挥发性的观点出发,优选为100以上,从与感光性树脂组合物层中的树脂等其它成分的相容性的观点出发,优选小于1000、更优选为200以上且800以下。

[0100] 从使用本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体而得到的柔性印刷版的耐刷性的观点出发,在(b)感光性树脂组合物层的制造工序中,将感光性树脂组合物的总量设为100质量%时,(b)感光性树脂组合物层中的烯属不饱和化合物(b-2)的含量优选设为2质量%以上且30质量%以下,更优选设为2质量%以上且25质量%以下,进一步优选设为2质量%以上且20质量%以下。

[0101] <光聚合引发剂(b-3)>

[0102] (b)感光性树脂组合物层优选含有光聚合引发剂(b-3)。

[0103] 光聚合引发剂(b-3)是指吸收光能而产生自由基的化合物。作为光聚合引发剂(b-3),可列举出崩解型光聚合引发剂、脱氢型光聚合引发剂、在同一分子内具有作为脱氢型光聚合引发剂而发挥功能的部位和作为崩解型光聚合引发剂而发挥功能的部位的化合物等。

[0104] 作为光聚合引发剂(b-3),可以使用各种有机羰基化合物,特别适合为芳香族羰基化合物。

[0105] 从使用本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体而制造的柔性印刷版的耐刷性的观点出发,在(b)感光性树脂组合物层的制造工序中,将感光性树脂组合物总量设为100质量%时,(b)感光性树脂组合物层中的光聚合引发剂(b-3)的含量优选设为0.1质量%以上且10质量%以下,更优选设为0.1质量%以上且5质量%以下,进一步优选设为0.5质量%以上且5质量%以下。

[0106] 作为光聚合引发剂(b-3),不限于以下,可列举出例如二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸酐、3,3',4,4'-四甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮类;叔丁基蒽醌、2-乙基蒽醌等蒽醌类;2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮等噻吨酮类;米蚩酮;二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-苯基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基

丙烷-1-酮、联苯酰二甲基缩酮、1-羟基环己基-苯基酮、2-甲基-2-吗啉基(4-硫代甲基苯基)丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基噻吩基)-2-吗啉基-丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮、三氯苯乙酮等苯乙酮类;苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻醚类;2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等酰基氧化膦类;苯甲酰甲酸甲酯;1,7-双吡啶基庚烷;9-苯基吡啶;偶氮双异丁腈、重氮化合物、四氮烯化合物等偶氮化合物类。

[0107] 它们可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0108] <液态二烯>

[0109] (b)感光性树脂组合物层优选含有液态二烯。

[0110] 液态二烯是指液态的具有碳-碳双键的化合物。

[0111] 此处,本说明书中,“液态二烯”的“液态”是指:具有容易发生流动变形且通过冷却而能够固化成变形的形状这一性质的性状,表示如下性质:在施加有外力时,根据其外力而瞬间变形,且在卸除外力时在短时间内恢复原有形状。

[0112] 作为液态二烯,不限于以下,可列举出例如液态聚丁二烯、液态聚异戊二烯、液态聚丁二烯的改性物、液态聚异戊二烯的改性物、液态丙烯腈-丁二烯的共聚物、液态苯乙烯-丁二烯共聚物。液态二烯是二烯成分为50质量%以上的共聚物。

[0113] 另外,关于液态二烯的数均分子量,只要在20℃下为液态,就没有特别限定,从使用本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体而得到的柔性印刷版的机械强度、处理性的观点出发,优选为500以上且60000以下、更优选为500以上且50000以下、进一步优选为800以上且50000以下。

[0114] 从本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体和使用其得到的柔性印刷版的机械物性的观点出发,作为液态二烯,优选为液态聚丁二烯。

[0115] 另外,从使本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体和使用其得到的柔性印刷版的硬度为适当的观点出发,液态二烯、优选液态聚丁二烯的1,2-乙烯基键量优选为1%以上且80%以下,更优选为5%以上且70%以下,进一步优选为5%以上且65%以下。

[0116] 前述1,2-乙烯基键量是指:在以1,2-键、3,4-键和1,4-键的键合形式而组入的共轭二烯单体之中,以1,2-键的形式组入的物质的比例。

[0117] 需要说明的是,具有前述1,2-乙烯基键的液态聚丁二烯、即1,2-聚丁二烯因作为双键的乙烯基成为侧链,因此自由基聚合的反应性高,从提高(b)感光性树脂组合物层的硬度的观点出发是优选的。

[0118] 另外,前述液态聚丁二烯通常为具有1,2-乙烯基键的1,2-聚丁二烯与具有1,4-乙烯基键的1,4-聚丁二烯的混合物,但为了提高本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体和使用其得到的柔性印刷版的柔软性,在液态二烯中含有1,4-聚丁二烯是有效的。1,4-聚丁二烯有顺式型的1,4-聚丁二烯和反式型的1,4-聚丁二烯。关于1,4-聚丁二烯,其顺式型和反式型均在内部存在作为双键的乙烯基,因此自由基聚合中的反应性低,最终能够制造柔软的树脂。

[0119] 将多种具有不同1,2-乙烯基键量的液态聚丁二烯混合使用时,将其平均值作为前述1,2-乙烯基键含量。

[0120] 从能够容易地调整(b)感光性树脂组合物的反应性的观点出发,优选将1,2-乙烯基键量为10%以下的液态聚丁二烯与1,2-乙烯基键量为80%以上的液态聚丁二烯加以混合,并调整整体的1,2-乙烯基键量。更优选将5%以下的1,2-乙烯基键量的液态聚丁二烯与80%以上的1,2-乙烯基键量的液态聚丁二烯加以混合,并调整整体的1,2-乙烯基键量。

[0121] 1,2-乙烯基键量可根据液态聚丁二烯的¹H-NMR(磁共振光谱)的峰比来求出。

[0122] 从本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体和使用其得到的柔性印刷版的机械强度的观点出发,将感光性树脂组合物的总量设为100质量%时,(b)感光性树脂组合物层中的液态二烯的含量优选为10质量%以上且40质量%以下,更优选为15质量%以上且40质量%以下,进一步优选为20质量%40质量%以下。

[0123] <辅助添加成分>

[0124] 作为辅助添加成分,没有特别限定,可列举出例如含有极性基团的聚合物、除液态二烯之外的增塑剂、除稳定剂之外的抗热聚合剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、染料/颜料等。

[0125] 作为前述含有极性基团的聚合物,不限于以下,可列举出例如具有羧基、氨基、羟基、磷酸基、磺酸基等亲水性基团和它们的盐等极性基团的水溶性或水分散性共聚物。更具体而言,可列举出含有羧基的NBR、含有羧基的SBR、含有羧基的脂肪族共轭二烯的聚合物、具有磷酸基或羧基的烯属不饱和化合物的乳液聚合物、含有磺酸基的聚氨酯、含有羧基的丁二烯胶乳等。

[0126] 从使使用本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体得到的柔性印刷版获得高分辨率的观点出发,作为前述含有极性基团的聚合物,优选为含有羧基的丁二烯胶乳。

[0127] 这些含有极性基团的聚合物可以仅单独使用1种,也可以组合2种以上。

[0128] 作为除前述液态二烯之外的增塑剂,不限于以下,可列举出例如环烷烃油、链烷烃油等烃油;以液态丙烯腈-丁二烯共聚物、液态苯乙烯-丁二烯共聚物等液态二烯为主体的共轭二烯橡胶;数均分子量为2000以下的聚苯乙烯、癸二酸酯、邻苯二甲酸酯等。它们可以在末端具有羟基、羧基。另外,可以对它们赋予(甲基)丙烯酰基等光聚合性反应基团。

[0129] 这些增塑剂可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0130] 作为前述抗热聚合剂和抗氧化剂,可以使用在树脂材料或橡胶材料的领域中通常使用的物质。

[0131] 具体而言,可列举出酚系材料。

[0132] 作为前述酚系材料,不限于以下,可列举出例如维生素E、四-(亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯)甲烷、2,5-二叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基对甲酚、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯等。

[0133] 这些抗热聚合剂和抗氧化剂可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0134] 作为前述紫外线吸收剂,可列举出例如公知的二苯甲酮系、水杨酸酯系、丙烯腈系、金属络盐系、受阻胺系的化合物。另外,可以将下述所示的染料/颜料用作紫外线吸收剂。

[0135] 作为紫外线吸收剂,不限于以下,可列举出例如2-乙氧基-2'-乙基草酸双酰替苯胺、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮等。

[0136] 前述染料/颜料作为用于提高观察性的着色手段是有效的。

[0137] 作为染料,不限于以下,可列举出例如作为水溶性的碱性染料、酸性染料、直接

染料等；作为非水溶性的硫化染料、油溶染料、分散染料等。尤其是优选为蒽醌系、靛青系、偶氮系结构的染料，更优选为偶氮系油溶染料等。

[0138] 作为颜料，不限于以下，可列举出例如天然颜料、合成无机颜料、合成有机颜料等，作为合成有机颜料，可列举出偶氮系、三苯基甲烷系、喹啉系、蒽醌系、酞菁系。

[0139] 将(b)感光性树脂组合物层的总量设为100质量%时，(b)感光性树脂组合物层中的上述辅助添加成分全部成分的添加量优选为0质量%以上且10质量%以下，更优选为0质量%以上且5质量%以下，进一步优选为0质量%以上且3质量%以下。

[0140] ((c)红外线烧蚀层)

[0141] 本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体中，在上述(b)感光性树脂组合物层上层叠有(c)红外线烧蚀层。

[0142] (c)红外线烧蚀层含有树脂和炭黑，能够利用红外线激光进行切除，且具有作为遮蔽除红外线之外的光线的层的功能。

[0143] 为了高精细地对(c)红外线烧蚀层进行加工，需要提高(c)红外线烧蚀层相对于激光的灵敏度。此处，激光灵敏度是指：在利用相同的激光能量进行描画时，朝着进一步会被烧蚀的体积、尤其是深度方向大幅烧蚀。

[0144] 为了提高(c)红外线烧蚀层的激光灵敏度，减小炭黑的一次粒径是有效的。这是因为：因炭黑的一次粒径变小而导致炭黑的表面积增大。在炭黑表面接受从树脂中透射过来的红外线激光，将能量转化成热而使树脂的温度提高。因炭黑的表面积增加而使接受激光的炭黑的面积增大，且树脂/炭黑界面的面积也增加，能够将激光的能量以热的形式高效地传导至树脂，激光灵敏度提高。

[0145] 另一方面，仅减小炭黑的一次粒径时，对于激光灵敏度而言的效果不充分，为了如后所述那样地最大限度地发挥效果，树脂的种类也是重要的。

[0146] 本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体中，(c)红外线烧蚀层中的炭黑的一次粒径设为13nm以上且25nm以下。

[0147] 如上所述那样，基本上存在炭黑的一次粒径越小则激光灵敏度越会上升的倾向，通过使炭黑的一次粒径为13nm以上，从而能够防止炭黑之间的自聚集力变得过大，能够得到良好的分散性，能够得到更高的激光灵敏度。另外，通过使一次粒径为25nm以下，从而能够得到期望的高激光灵敏度，能够得到高精细的图像。

[0148] 为了更简便且稳定地获得(c)红外线烧蚀层，优选炭黑的一次粒径不会过小，炭黑的一次粒径优选为15nm以上且25nm以下。

[0149] 另外，从激光烧蚀后的与(b)感光性树脂组合物层之间的界面处的红外线烧蚀层的去除性优异的观点出发，炭黑的一次粒径更优选为15nm以上且23nm以下、进一步优选为15nm以上且20nm以下。通过使(b)感光性树脂组合物层界面处的红外线烧蚀层的去除性优异，从而除红外线之外的光线的遮蔽性没有不均，能够得到具有更优异形状的柔性印刷版用感光性树脂构成体和使用其得到的柔性印刷版。

[0150] (c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的一次粒径可通过利用电子显微镜进行观察来求出。可通过实施例记载的方法来求出。

[0151] (c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的一次粒径可通过从各种市售品中选择适当粒径的物质而控制至上述数值范围。

[0152] 另外,炭黑优选结构(structure)小。因结构小而使炭黑与树脂的接触面积增大,通过提高分散性而实现红外线激光灵敏度的提高,进而实现(c)红外线烧蚀层与(b)感光性树脂组合物层的密合性的提高。

[0153] 具体而言,炭黑的DBP吸收量优选为 $40\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上且 $80\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下、更优选为 $50\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上且 $80\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下、进一步优选为 $55\text{cm}^3/100\text{g}$ 以上且 $80\text{cm}^3/100\text{g}$ 以下。在该范围内可观察到上述效果。

[0154] DBP吸收量是指炭黑100g所吸收的DBP(邻苯二甲酸二丁酯)量,可通过JIS K6217-4中规定的方法进行测定。具体而言,可通过实施例记载的方法进行测定。结构越大则DBP吸收量的值越大,结构越小则值越小。

[0155] (c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的DBP吸油量可通过从各种市售品中选择适当值的物质而控制至上述数值范围。

[0156] 另外,(c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的pH优选为6.0以上且8.5以下。在该范围内,与树脂的相容性优异,炭黑的分散性提高,红外线激光灵敏度提高。

[0157] 炭黑的pH更优选为6.5以上且8.0以下、进一步优选为7.0以上且8.0以下。

[0158] 炭黑的pH可通过制作炭黑与蒸馏水的混合液,并使用具备玻璃电极的pH计来进行测定。具体而言,可按照ASTM D1512进行测定。

[0159] (c)红外线烧蚀层中含有的炭黑的pH可通过从各种市售品中选择适当pH值的物质而控制至上述数值范围。

[0160] 炭黑根据其制造方法而被分类为例如炉黑、槽法炭黑、热炭黑、乙炔黑、灯黑等,为了获得期望的特性而优选为炉黑。

[0161] 炉黑是向高温气体中吹入作为原料的石油系、煤系的油,使其不完全燃烧而得到的炭黑,可使用广为人知的方法进行制造。

[0162] 炭黑可以在满足上述各种条件的范围内使用以往为了形成黑色矩阵而使用的炭黑。具体而言,可列举出三菱化学公司制的#44、#45L、#47、MCF88、#850、#900、#950、#960、#980、#2300、#2600等TOKAI CARBON CO.,LTD.制的SEAST 600、TOKABLACK#8300、#7550等。

[0163] 另外,从高度保持炭黑的分散性、得到高激光灵敏度的观点出发,(c)红外线烧蚀层的树脂包含单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物。

[0164] 从获得上述效果的观点出发,前述树脂中的单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物、或者单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物的含量优选为30质量%以上且100质量%以下,更优选为50质量%以上且100质量%以下,进一步优选为70质量%以上且100质量%以下,更进一步优选为90质量%以上且100质量%以下。

[0165] 炭黑在树脂中的分散性在他们的极性过近或过远时均存在恶化的倾向。本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体中,前述树脂中的前述炭黑的分散性优异,红外线激光灵敏度也比使用其它树脂的情况高。可认为这是因为:前述树脂与前述炭黑的极性处于适当的距离。

[0166] 从该观点出发,(c)红外线烧蚀层中使用的前述树脂与前述炭黑的组合是重要的。

[0167] 作为(c)红外线烧蚀层中使用的前述树脂与前述炭黑的组合的指标,可以使用汉森溶解度参数。

[0168] 为了提高炭黑在树脂中的分散性,前述树脂和前述炭黑的HSP(汉森溶解度参数(Hansen solubility parameter)(以下有时记作“HSP”)的距离是重要的。

[0169] 前述汉森溶解度参数(HSP)是指Charles M.Hansen在1967年发表的用于预测物质溶解性的值,其是基于“分子间的相互作用相似的两种物质容易相互溶解”这一考量的参数。

[0170] HSP由以下的3个参数(单位:MPa^{0.5})构成。

[0171] δ_d :基于分子间的色散力的能量;

[0172] δ_p :基于分子间的偶极相互作用的能量;

[0173] δ_h :基于分子间的氢键的能量。

[0174] 这三个参数可以视为三维空间(汉森空间)中的坐标,将两种物质的HSP置于汉森空间内时,两点之间的距离越近则表示越容易相互溶解。如化学工业2010年3月号(化学工业公司)等中说明的那样,通过使用个人电脑用软件“HSPiP:Hansen Solubility Parameters in Practice”等,能够得到各种物质的汉森溶解度参数。

[0175] 本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体中,采取使用前述个人电脑用软件“HSPiP:Hansen Solubility Parameters in Practice”而得到的汉森溶解度参数。

[0176] 本实施方式中,设为式(1): $R = (4\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)^{0.5}$ 时,R优选为11.0以上且13.0以下、更优选为11.0以上且12.5以下、进一步优选为11.0以上且12.5以下。

[0177] 前述式(1)中, α 、 β 、 γ 如下述所示那样。

[0178] α =树脂的 δ_d 与炭黑 δ_d 之差的绝对值;

[0179] β =树脂的 δ_p 与炭黑的 δ_p 之差的绝对值;

[0180] γ =树脂的 δ_h 与炭黑的 δ_h 之差的绝对值。

[0181] 通过使根据前述式(1)而求出的R成为前述范围,从而炭黑的分散性提高,尤其是能够良好地保持粒径小的炭黑的分散性,能够提高激光灵敏度。

[0182] 红外线烧蚀层中的树脂的汉森溶解度参数(HSP值)、炭黑的汉森溶解度参数(HSP值)可通过选择树脂的组成、炭黑的种类来控制。关于炭黑,可通过调整表面的极性来控制HSP值。具体而言,若对炭黑进行氧化处理而制成高极性(低pH),则炭黑的HSP值向高极性侧偏移。另外,存在如下倾向:炭黑的粒径越小,则炭黑的HSP值与高极性的物质相比极性变得更高,与低极性的物质相比极性变得越低。

[0183] 通过调整这些树脂和炭黑的HSP值,从而能够将上述式(1)的R值控制至上述数值范围。

[0184] 作为前述红外线烧蚀层中的树脂所含有的单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物(以下有时记作共聚物)中使用的乙烯基芳香族烃化合物,不限于以下,可列举出例如苯乙烯、叔丁基苯乙烯、二乙烯基苯、1,1-二苯基苯乙烯、N,N-二甲基对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基对氨基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、对甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、1,1-二苯基乙烯等单体。

[0185] 尤其是,从能够在较低温度下平滑地成型出柔性印刷版用感光性树脂构成体的方面出发(以下记作高成型性),优选为苯乙烯。

[0186] 这些单体可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0187] 作为前述共聚物中使用的共轭二烯,不限于以下,可列举出例如1,3-丁二烯、异

戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、氯丁二烯的单体,尤其是从耐磨耗性的观点出发,优选为1,3-丁二烯。

[0188] 这些单体可以仅单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0189] 需要说明的是,共聚物中的单乙烯基取代芳香族烃的含量、比率可使用核磁共振装置($^1\text{H-NMR}$)进行测定。

[0190] 此处,在单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物中,在单乙烯基取代芳香族烃为苯乙烯的情况下,即前述共聚物为苯乙烯-共轭二烯共聚物时的苯乙烯的含量优选为40质量%以上且80质量%以下。一般来说,单乙烯基取代芳香族烃的比率越高则红外线激光灵敏度越会上升,共轭二烯的比率越高则挠性越优异。

[0191] 在上述范围内,红外线激光灵敏度与挠性的平衡变得优异。

[0192] 作为(c)红外线烧蚀层中的树脂,在使用单乙烯基取代芳香族烃与共轭二烯的共聚物的加氢产物的情况下,该加氢共聚物中的单乙烯基取代芳香族烃为苯乙烯时、即前述加氢共聚物为苯乙烯-共轭二烯共聚物的加氢产物时的苯乙烯的含量优选为30质量%以上且70质量%以下。一般来说,单乙烯基取代芳香族烃的比率越高则激光灵敏度越会上升。在上述范围内,存在激光灵敏度与挠性的平衡优异的倾向。

[0193] 需要说明的是,加氢共聚物中的单乙烯基取代芳香族烃的含量、比率可使用核磁共振装置($^1\text{H-NMR}$)进行测定。

[0194] 在(c)红外线烧蚀层中,前述树脂与前述炭黑的质量比优选为树脂/炭黑=90/10以上且50/50以下、更优选为85/15以上且55/45以下、进一步优选为75/35以上且60/40以下。

[0195] 在上述范围内,红外线激光灵敏度与挠性的平衡变得优异。

[0196] 从确保对柔性印刷版用感光性树脂构成体进行曝光处理的工序时相对于紫外线而言的遮光性的观点出发,本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体的(c)红外线烧蚀层的膜厚可以较厚,从提高烧蚀性的观点出发可以较薄。

[0197] 从上述观点出发,(c)红外线烧蚀层的膜厚优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0198] 作为(c)红外线烧蚀层的非红外线遮蔽效果,(c)红外线烧蚀层的光学浓度优选成为2以上,光学浓度更优选成为3以上。

[0199] 光学浓度可使用D200-II透射浓度计(GretagMacbeth公司制)进行测定。另外,光学浓度是所谓的观感(ISO visual),测定对象的光为 $400\sim 750\text{nm}$ 左右的波长区域。

[0200] (c)红外线烧蚀层可出于辅助炭黑分散的目的而含有分散剂。

[0201] 作为分散剂,优选为例如具有能够与红外线吸收剂的表面官能团发生相互作用的吸附部以及能够与树脂相容的树脂相溶部的化合物。

[0202] 作为分散剂的吸附部,不限于以下,可列举出例如氨基、酰胺基、氨基甲酸酯基、羧基、羰基、磺基、硝基,优选为氨基、酰胺基、氨基甲酸酯基。

[0203] 作为树脂相容部,不限于以下,可列举出例如饱和烷基、不饱和烷基、聚醚、聚酯、聚(甲基)丙烯酸类、多元醇。

[0204] 作为(c)红外线烧蚀层的形成方法,不限于以下,有例如下述方法等:首先使用

规定的溶剂来制备树脂溶液,向其中添加炭黑和分散剂,在使炭黑分散至树脂溶液中后,涂布在聚酯薄膜等覆盖薄膜上,其后,将该覆盖薄膜层压或加压压接于(b)感光性树脂组合物层,并转印能够利用红外线激光进行切除的非红外线遮蔽层。

[0205] 作为使炭黑分散于树脂溶液的方法,不限于以下,有基于搅拌叶片的强制搅拌、利用超声波、各种磨机进行的搅拌等,将它们组合使用的方法是有效的。或者,使用挤出机、捏合机对树脂、炭黑和分散剂进行预混后将其溶解于溶剂的方法也会获得炭黑的良好分散性,故而有效。另外,可以使炭黑强制分散在溶液状态的树脂中。

[0206] 用于制膜出红外线烧蚀层的溶液、分散液等的溶剂可考虑所使用的树脂、炭黑的溶解性来适当选择。溶剂可以仅使用一种,也可以混合使用两种以上的溶剂。

[0207] 另外,若将例如低沸点的溶剂与高沸点的溶剂加以混合,并控制溶剂的挥发速度,则能够提高(c)红外线烧蚀层的膜质,因此是有效的。

[0208] 作为用于制膜出(c)红外线烧蚀层的溶剂,不限于以下,可列举出例如甲苯、二甲苯、环己烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、甲乙酮、丙酮、环己酮、乙二醇、丙二醇、乙醇、水、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、正丙醇、异丙醇、1,4-二氧杂环己烷、四氢呋喃、二乙醚、正己烷、正庚烷、正戊烷、乙腈或其类似物等。

[0209] 为了制膜出本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体的(c)红外线烧蚀层,可以使用覆盖薄膜。作为覆盖薄膜,优选为尺寸稳定性优异的薄膜,优选为例如聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜等。

[0210] 作为覆盖薄膜,可使用根据需要进行脱模处理、抗静电处理等而赋予了功能的覆盖薄膜。

[0211] 关于使用覆盖薄膜进行的红外线烧蚀层的制膜方法,可以应用后述实施例中记载的方法。

[0212] (柔性印刷版的制造方法)

[0213] 关于本实施方式的柔性印刷版的制造方法,作为适合方法,可列举出以下的方法。

[0214] 其使用上述本实施方式的柔性印刷版用感光性树脂构成体,并具有如下工序:首先,从前述(a)支承体侧进行紫外线照射的第一工序;对前述(c)红外线烧蚀层照射红外线而对图案进行描画加工的第二工序;对前述(b)感光性树脂组合物层照射紫外线而进行图案曝光的第三工序;以及将前述(b)红外线烧蚀层和未曝光的(c)感光性树脂组合物层去除的第四工序。

[0215] 其后,根据需要进行后曝光处理的工序,利用感光性树脂组合物层的固化物来获得柔性印刷版(凸版印刷版)。

[0216] 需要说明的是,从赋予剥离性的观点出发,可以使柔性印刷版的表面接触含有有机硅化合物和/或氟化合物的液体。

[0217] 本实施方式的柔性印刷版的制造方法不限于上述方法。尤其是,第一工序~第三工序可以适当更换顺序或者同时进行。

[0218] 从前述(a)支承体侧进行紫外线照射的第一工序可使用惯用的照射单元来进行。

[0219] 作为紫外线,可以使用波长150~500nm的紫外线,可特别优选使用300~400nm的紫外线。

[0220] 作为光源,可以使用例如低压汞灯、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。

[0221] 需要说明的是,该紫外线照射的第一工序可以在对(c)红外线烧蚀层描画加工出图案的第二工序之前进行,也可以在描画加工出图案的第二工序之后进行。

[0222] 如上所述那样,在(c)红外线烧蚀层的制膜时使用覆盖薄膜的情况下,通过将该(c)红外线烧蚀层与感光性树脂组合物层进行层叠而得到柔性印刷版用感光性树脂构成体,因此,作为柔性印刷版用感光性树脂构成体的层构成,成为覆盖薄膜/红外线烧蚀层/感光性树脂组合物层。

[0223] 像这样在红外线烧蚀层上具有覆盖薄膜的情况下,在描画加工之前,首先将覆盖薄膜剥离。

[0224] 其后,对(c)红外线烧蚀层进行红外线图案照射,在(b)感光性树脂组合物层上形成掩模。

[0225] 作为适合的红外线激光,可列举出例如ND/YAG激光(例如1064nm)或二极管激光(例如830nm)。

[0226] 适合于CTP制版技术的激光系统已有销售,可以使用例如二极管激光系统CDI Spark(ESKO GRAPHICS公司)。

[0227] 该激光系统包括对柔性印刷版用感光性树脂构成体加以保持的旋转圆筒鼓轮、红外线激光的照射装置和设计电脑,图像信息从设计电脑直接被输送至激光装置。

[0228] 如上所述那样,对红外线烧蚀层描画加工出图案后,隔着掩模对(b)感光性树脂组合物层整面照射紫外线。

[0229] 紫外线的照射可通过在将柔性印刷版用感光性树脂构成体安装于激光轴件的状态下进行,通常将柔性印刷版用感光性树脂构成体从激光装置中卸除,并使用惯用的照射单元来进行。

[0230] 照射单元可以使用与从(a)支承体侧进行的紫外线照射中使用的单元相同的单元。

[0231] 接着,进行显影工序。

[0232] 在显影工序中,可以应用现有公知的方法。

[0233] 具体而言,可列举出:通过使用溶剂显影用的溶剂或水显影用的清洗液对未曝光部分进行冲洗来显影的方法;将未曝光部分加热至40℃以上且200℃以下,使经加热的未曝光部分接触能够加以吸收的吸收层,利用吸收层来吸收去除未曝光部分,由此去除未曝光部分来进行显影的方法(以下记作热显影)等。

[0234] 其后,通过根据需要进行后曝光处理来制造柔性印刷版。

[0235] 需要说明的是,在红外线烧蚀层与感光性树脂组合物层之间具有粘接层、阻氧层等中间层的情况下,在显影工序中同时加以去除。

[0236] 作为用于通过冲洗未曝光部来进行显影的显影用溶剂,不限于以下,可列举出例如乙酸庚酯、3-甲氧基乙酸丁酯等酯类;石油馏分、甲苯、十氢萘等烃类;向四氯乙烯等氯系有机溶剂中混合丙醇、丁醇、戊醇等醇类而得到的物质。对未曝光部进行冲洗时,可通过例如从喷嘴喷射溶剂来进行冲洗,也可以进行刷洗(brushing)。

[0237] 作为水显影用的清洗液,可以使用例如碱性水溶液或中性水溶液。

[0238] 前述水显影用的清洗液可适当地使用表面活性剂。

[0239] 表面活性剂可列举出阴离子系表面活性剂、两性表面活性剂、非离子系表面活性剂等。它们可以仅单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0240] 作为阴离子系表面活性剂,不限于以下,可列举出例如硫酸酯盐、高级醇硫酸酯、高级烷基醚硫酸酯盐、硫酸化烯烃、烷基苯磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、磷酸酯盐、二硫代磷酸酯盐等。

[0241] 作为两性表面活性剂,不限于以下,可列举出例如氨基酸型两性表面活性剂、甜菜碱型两性表面活性剂等。

[0242] 作为非离子系表面活性剂,不限于以下,可列举出例如高级醇环氧乙烷加成物、烷基苯酚环氧乙烷加成物、脂肪酸环氧乙烷加成物、多元醇脂肪酸酯环氧乙烷加成物、高级烷基胺环氧乙烷加成物、脂肪酸酰胺环氧乙烷加成物、聚丙二醇环氧乙烷加成物等聚乙二醇型表面活性剂;甘油脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、山梨糖醇和脱水山梨糖醇的脂肪酸酯、多元醇的烷基酯、烷醇胺类的脂肪酸酰胺等多元醇型表面活性剂等。

[0243] 另外,可以使用pH调节剂来制备碱性水溶液。

[0244] 作为pH调节剂,有机材料、无机材料均可,优选能够将pH调节至9以上的物质。作为pH调节剂,不限于以下,可列举出例如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、硅酸钠、偏硅酸钠、琥珀酸钠等。

[0245] 作为进行前述热显影时使用的吸收未曝光部分的吸收层,不限于以下,可列举出例如无纺布材料、纸原材料、纤维纺织物、纤维针织物、连续气泡发泡体和多孔材料。

[0246] 作为优选的吸收层,是包含尼龙、聚酯、聚丙烯或聚乙烯的无纺布材料;以及将这些无纺布材料组合得到的物质。

[0247] 作为特别优选的吸收层,是尼龙或聚酯的无纺布连续纤维网。

[0248] 实施例

[0249] 以下,列举出具体的实施例和比较例,更具体地说明本发明,但本发明不受以下实施例的任何限定。

[0250] (汉森溶解度参数(HSP)的测定方法)

[0251] 使用个人电脑用软件HSPiP,进行汉森溶解度参数的测定。

[0252] 在红外线烧蚀层中的树脂的HSP测定中,使用丙酮、2-丁醇、环己酮、乙醇、乙酸乙酯、己烷、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、MEK(甲乙酮)、丙二醇1-单甲基醚2-乙酸酯(PMA)、THF(四氢呋喃)、甲苯、二甲苯作为溶剂,将10g各种溶剂投入至20mL小瓶中,向其中混合0.1g的树脂。并且,在经过24小时后确认有无溶解残留,将没有溶解残留的情况作为溶解状态。接着,使用Sphere程序并输入上述结果,通过利用软件进行计算来求出HSP。

[0253] 在炭黑的HSP测定中,使用与前述红外线烧蚀层中的树脂测定相同的溶剂,将10g各种溶剂投入至20mL小瓶中,向其中混合炭黑0.1g,用手轻轻振荡。并且,在静置30分钟后确认黑浊的有无,将观察到浑浊的情况作为分散状态。接着,与树脂的情况同样地求出HSP。

[0254] 通过下述式(1)来计算R的值。

[0255] $R = (4\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2)^{0.5}$ 式(1)

[0256] α = 树脂的 δ_d 与炭黑 δ_d 之差的绝对值;

[0257] β = 树脂的 δ_p 与炭黑的 δ_p 之差的绝对值;

- [0258] γ = 树脂的 δ_h 与炭黑的 δ_h 之差的绝对值;
- [0259] δ_d : 基于分子间的色散力的能量;
- [0260] δ_p : 基于分子间的偶极相互作用的能量;
- [0261] δ_h : 基于分子间的氢键的能量。
- [0262] (炭黑的pH的测定方法)
- [0263] 按照ASTM D1512来测定炭黑的pH。
- [0264] (树脂的苯乙烯含量)
- [0265] 如下那样操作来测定构成红外线烧蚀层的树脂的苯乙烯含量。
- [0266] 使用核磁共振装置($^1\text{H-NMR}$)“JNM-LA400”(JEOL公司制), 利用下述条件进行测定。
溶剂使用氘代氯仿, 将树脂的浓度制备成50mg/mL。
- [0267] 观测频率: 400MHz、
- [0268] 化学位移基准: TMS(四甲基硅烷)
- [0269] 脉冲延迟: 2.904秒
- [0270] 扫描次数: 64次
- [0271] 脉冲宽度: 45°
- [0272] 测定温度: 26°C
- [0273] (炭黑的一次粒径评价)
- [0274] 将柔性印刷版用感光性树脂构成体切割成适当大小后, 使用紫外线固化树脂进行树脂包埋。在树脂包埋后, 利用冷冻切片法来制作截面, 作为SEM观察试样。
- [0275] <截面加工条件>
- [0276] 使用装置: 切片机UC6(LEICA公司制)
- [0277] 设定温度: -80°C
- [0278] 设定切削厚度: 100nm
- [0279] <SEM观察条件>
- [0280] 测定装置: 扫描型电子显微镜S4800(日立公司制)
- [0281] 加速电压: 1.0kV
- [0282] 观察倍率: 5000倍
- [0283] 根据所得截面SEM观察图像, 测定炭黑之中的任意10个粒径的短轴直径的长度, 并将其平均值(数均)作为炭黑的一次粒径。
- [0284] (炭黑的DBP吸油量)
- [0285] 通过JIS K6217-4中规定的方法来测定炭黑的DBP吸油量。
- [0286] (柔性印刷版用感光性树脂构成体的制造)
- [0287] 在以下的实施例和比较例中, 制造柔性印刷版用感光性树脂构成体。
- [0288] ((1) 支承体与感光性树脂组合物层的层叠体的制造)
- [0289] 利用加压捏合机对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(旭化成公司制、商品名: TUFPRENE A) 60质量份、液态聚丁二烯(日本石油化学公司制、商品名: B-2000) 30质量份、1,9-壬二醇二丙烯酸酯7质量份、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮2质量份和2,6-二叔丁基对甲酚0.3质量份进行混炼, 制备感光性树脂组合物。
- [0290] 接着, 向挤出成型机中投入前述感光性树脂组合物, 在从T型模具中挤出成型的感

光性树脂组合物的单面上粘贴基础薄膜(支承体),在感光性树脂组合物层的与支承体层叠侧相反的面上粘贴脱模薄膜(三菱化学公司制、商品名:DIAFOIL MRV100),得到支承体与感光性树脂组合物层的层叠体。

[0291] (2)红外线烧蚀层层叠体的制造)

[0292] <红外线烧蚀层层叠体1的制造例>

[0293] • 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物弹性体的加氢产物(旭化成公司制、商品名:TUFTEC H1051):7.8质量份

[0294] • 甲苯:70.4质量份

[0295] • 丙二醇1-单甲基醚-2-乙酸酯(PMA):17.6质量份

[0296] 将上述材料混合,使树脂发生溶解,其后投入炭黑(三菱化学公司制、商品名:#850)。其后,利用珠磨机混合4小时而得到炭黑分散液。

[0297] 将前述炭黑分散液以干燥后的膜厚成为10 μ m的方式涂布在成为覆盖薄膜的厚度100 μ m的PET薄膜上,在90℃下实施2分钟的干燥处理,得到红外线烧蚀层层叠体1,所述红外线烧蚀层层叠体1为红外线烧蚀层与覆盖薄膜的层叠体。

[0298] 在下述表1中示出红外线烧蚀层层叠体1的构成材料和物性。

[0299] <红外线烧蚀层层叠体2~21、25、26的制造例>

[0300] 如下述表1那样地变更所使用的树脂、炭黑的种类和各自的配混比,除此之外,与前述红外线烧蚀层层叠体1同样操作,得到红外线烧蚀层层叠体2~21、25、26。

[0301] 在下述表1中示出构成材料和物性。

[0302] <红外线烧蚀层层叠体22的制造例>

[0303] • 聚酰胺(HENKEL公司制、商品名:Macromelt 6900):7.8质量份

[0304] • 甲苯:44.0质量份

[0305] • 2-丙醇:44.0质量份

[0306] 将上述材料混合,使树脂发生溶解,其后投入炭黑(三菱化学公司制、商品名:#40)。其后,利用珠磨机混合4小时而得到炭黑分散液。

[0307] 将前述炭黑分散液以干燥后的膜厚成为10 μ m的方式涂布在成为覆盖薄膜的厚度100 μ m的PET薄膜上,在90℃下实施2分钟的干燥处理,得到红外线烧蚀层层叠体22,所述红外线烧蚀层层叠体22为红外线烧蚀层与覆盖薄膜的层叠体。

[0308] 在下述表1中示出构成材料和物性。

[0309] <红外线烧蚀层层叠体23的制造例>

[0310] 将皂化度为78~82摩尔%的聚乙酸乙烯酯(日本合成化学工业公司制、商品名:GOHSENOL KL-05)10质量份、 ϵ -己内酰胺10质量份、N-(2-氨基乙基)哌嗪、己二酸的尼龙盐90质量份和水100质量份投入至不锈钢制高压釜中,将内部的空气用氮气置换后,在180℃下加热1小时,制备水溶性聚酰胺。

[0311] 接着,使去除水分而得到的水溶性聚酰胺10质量份溶解于水40质量份、甲醇20质量份、正丙醇20质量份和正丁醇10质量份,得到溶液。

[0312] 向前述溶液中混合炭黑(三菱化学公司制、商品名:#40),使用三辊磨使其混炼分散,得到炭黑分散液。

[0313] 将前述炭黑分散液以干燥后的膜厚成为10 μ m的方式涂布在成为覆盖薄膜的厚度

100 μ m的PET薄膜上,在90℃下实施2分钟的干燥处理,得到红外线烧蚀层层叠体23,所述红外线烧蚀层层叠体23为红外线烧蚀层与覆盖薄膜的层叠体。

[0314] 在下述表1中示出构成材料和物性。

[0315] <红外线烧蚀层层叠体24的制造例>

[0316] 关于炭黑,变更为炭黑(三菱化学公司制、商品名:MA100),除此之外,与前述红外线烧蚀层层叠体23的制造例同样操作,得到红外线烧蚀层层叠体24,所述红外线烧蚀层层叠体24为红外线烧蚀层与覆盖薄膜的层叠体。

[0317] 在下述表1中示出构成材料和物性。

[0318] [表1]

[0319]

	树脂		炭黑				树脂/炭黑质量比	R
	种类	苯乙烯含量 (质量%)	HSP ($\delta_d, \delta_p, \delta_h$)	种类	一次粒径 (nm)	DBP吸油量 ($\text{cm}^3/100\text{g}$)	pH	HSP ($\delta_d, \delta_p, \delta_h$)
红外线烧蚀层层叠体1	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#R50	17	77	8.0	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体2	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	MCF88	19	55	8.0	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体3	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#2600	13	69	6.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体4	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#45L	24	45	8.0	(14.9,8.0,13.0)
红外线烧蚀层层叠体5	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体6	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#40	24	110	7.5	(14.9,8.0,13.0)
红外线烧蚀层层叠体7	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#1000	18	56	3.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体8	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	DENKABE FX-35	23	150	9.0	(18.4,11.3,13.3)
红外线烧蚀层层叠体9	ASAFLX 815	77	(16.6,3.8,2.7)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体10	TUFPRENE A	40	(16.6,3.8,2.7)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体11	ASAPRENE T411	30	(16.6,3.8,2.7)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体12	TUFTEC H1043:4.2份 H1051:3.6份	56	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体13	TUFTEC H1043	67	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体14	TUFTEC H1041	30	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体15	TUFTEC H1052	20	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体16	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体17	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体18	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体19	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体20	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体21	TUFTEC H1051	42	(17.7,2.3,2.6)	#950	16	79	7.5	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体22	Macromelt 6900	-	(16.9,4.9,4.1)	MCF88	19	55	8.0	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体23	聚乙烯/丙烯酸 水溶性聚氨酯	-	(16.7,8.8,12.2)	MCF88	19	55	8.0	(17.9,8.6,12.9)
红外线烧蚀层层叠体24	聚乙烯/丙烯酸 水溶性聚氨酯	-	(16.7,8.8,12.2)	MA100	24	100	3.5	(18.4,11.3,13.3)
红外线烧蚀层层叠体25	TUFTEC H1052	20	(17.7,2.3,2.6)	#10	75	86	7.0	(14.9,8.0,13.0)
红外线烧蚀层层叠体26	TUFTEC H1052	20	(17.7,2.3,2.6)	#30	30	113	8.0	(14.9,8.0,13.0)

[0320] ((3) 柔性印刷版用感光性树脂构成体的制造)

[0321] <柔性印刷版用感光性树脂构成体1的制作>

[0322] 从前述支承体与感光性树脂组合物层的层叠体中剥离脱模薄膜,将前述红外线烧蚀层层叠体1以红外线烧蚀层接触感光性树脂组合物层的方式在温度25℃、湿度40%的环境中进行层压,得到柔性印刷版用感光性树脂构成体1。

[0323] <柔性印刷版用感光性树脂构成体2~6、9~20、25、26的制作>

[0324] 分别将红外线烧蚀层层叠体的种类变更为红外线烧蚀层层叠体2~6、9~20、25、26,除此之外,与柔性印刷版用感光性树脂构成体1同样操作,得到柔性印刷版用感光性树脂构成体2~6、9~20、25、26。

[0325] <柔性印刷版用感光性树脂构成体7、8、21~24的制作>

[0326] 首先,分别将红外线烧蚀层层叠体的种类变更为红外线烧蚀层层叠体7、8、21~24,与红外线烧蚀层层叠体1同样操作来进行层压。由于红外线烧蚀层与感光性树脂组合物层的密合性不充分,因此,进一步在设定为120℃的加热板上以接触加热板的加热部的方式配置覆盖薄膜面,加热1分钟而得到柔性印刷版用感光性树脂构成体7、8、21~24。

[0327] (实施例1)

[0328] 如下那样地评价如上操作而制作的柔性印刷版用感光性树脂构成体1。将评价结果示于下述表2。

[0329] 需要说明的是,评价通过将柔性印刷版用感光性树脂构成体切成10cm×15cm,并剥掉覆盖薄膜来进行。

[0330] (评价方法)

[0331] <激光灵敏度的评价>

[0332] 将柔性印刷版用感光性树脂构成体1设置于Esko CDI SPARK2530,在分辨率为4000dpi、激光强度为3.0J的条件下,用具有会形成2×2像素的共计4像素的图像图案的测试图像来进行激光描画。

[0333] 其后,使用激光显微镜(KEYENCE CORPORATION制、商品名:VK-X100、物镜:100倍)对烧蚀部进行观察,将被激光削掉的最大深度作为激光灵敏度的指标值,按照下述基准进行评价。

[0334] A:最大深度为4.9μm以上

[0335] B:最大深度为4.6μm以上且小于4.9μm

[0336] C:最大深度为4.3μm以上且小于4.6μm

[0337] D:最大深度为4.0μm以上且小于4.3μm

[0338] E:最大深度小于4.0μm

[0339] <感光性树脂组合物层界面的红外线烧蚀层去除性的评价>

[0340] 将柔性印刷版用感光性树脂构成体1设置于数码柔性成像仪(Esko公司制、商品名:CDI SPARK2530),在分辨率为4000dpi、激光强度为5.0J的条件下,用具有会形成2×2像素的共计4像素的图像图案的测试图像进行激光描画。

[0341] 其后,使用激光显微镜(VK-X100、KEYENCE CORPORATION制;物镜:100倍)对烧蚀部进行观察。测定红外线烧蚀层表面的被激光削掉的部分的长度以及其与感光性树脂组合物层的界面处的被激光削掉的部分的长度,将其与感光性树脂组合物层的界面/红外线烧蚀层表面的被激光削掉的部分长度之比作为感光性树脂组合物层界面的红外线烧蚀层去除性的指标,如下所述地进行评价。

[0342] A:与感光性树脂组合物的界面/红外线烧蚀层表面的、被激光削掉的部分的长度之比为0.55以上

[0343] B:与感光性树脂组合物的界面/红外线烧蚀层表面的、被激光削掉的部分的长度之比为0.50以上且小于0.55

[0344] C:与感光性树脂组合物的界面/红外线烧蚀层表面的、被激光削掉的部分的长度之比为0.45以上且小于0.50

[0345] D:与感光性树脂组合物的界面/红外线烧蚀层表面的、被激光削掉的部分的长度之比为0.40以上且小于0.45

[0346] E:与感光性树脂组合物的界面/红外线烧蚀层表面的、被激光削掉的部分的长度之比小于0.40

[0347] <针孔(PH)评价>

[0348] 将前述红外线烧蚀层层叠体1以红外线烧蚀层接触感光性树脂组合物层的方式在120℃的温度下进行层压,得到样品。

[0349] 去除该样品中的红外线烧蚀层的覆盖薄膜后,放置在测光台上,从样品下方用测光台照亮,将看上去发光的部位判断为针孔。

[0350] 在红外线烧蚀层中数出长径为20 μm 以上这一尺寸的针孔的个数,计算平均值,计算(个/ m^2)的值,如下所述地进行评价。

[0351] A:针孔的数量平均少于2(个/ m^2)。

[0352] B:针孔的数量平均为2(个/ m^2)以上且少于5个(个/ m^2)。

[0353] C:针孔的数量平均为5(个/ m^2)以上且少于10(个/ m^2)。

[0354] D:针孔的数量平均为10(个/ m^2)以上且少于20(个/ m^2)。

[0355] E:针孔的数量平均为20(个/ m^2)以上。

[0356] <红外线烧蚀层与感光性树脂组合物层的密合性的评价>

[0357] 如上所述那样,将前述红外线烧蚀层层叠体1以红外线烧蚀层接触感光性树脂组合物层的方式在温度为25℃、湿度为40%的环境中进行层压,得到柔性印刷版用感光性树脂构成体1。

[0358] 评价仅利用前述层压时红外线烧蚀层与感光性树脂组合物层是否充分密合,或者,在所述层压后通过进一步加热而是否充分密合。

[0359] 另外,以中央附近作为起点,将柔性印刷版用感光性树脂构成体1以红外线烧蚀层成为内侧的方式折弯90°。进而,其后以支承体成为内侧的方式折弯90°。将该操作反复三次,观察红外线烧蚀层是否自感光性树脂组合物层剥离,如下那样地进行评价。

[0360] A:通过在温度25℃、湿度40%的环境中的层压而发生充分密合,即便进行折弯试验也未发生剥离。

[0361] C:在层压后通过进一步加热而得到充分的密合性,即便进行折弯试验也未发生剥离。

[0362] E:因折弯试验而发生剥离。

[0363] <挠性的评价>

[0364] 以中央附近作为起点,将柔性印刷版用感光性树脂构成体1以支承体成为内侧的方式折弯180°,即折弯成支承体彼此接触的状态。其后,观察是否在红外线烧蚀层表面产生

褶皱,并如下那样地进行评价。

[0365] A:未产生褶皱。

[0366] B:产生褶皱,但仅在柔性印刷版用感光性树脂构成体的端部略微产生褶皱。

[0367] C:在柔性印刷版用感光性树脂构成体的端部产生多个褶皱。

[0368] D:在柔性印刷版用感光性树脂构成体的端部和中央部附近产生褶皱。

[0369] E:在柔性印刷版用感光性树脂构成体的整面产生褶皱。

[0370] (实施例2~21)

[0371] 与前述实施例1同样地评价柔性印刷版用感光性树脂构成体2~21。将评价结果示于下述表2。

[0372] (比较例1~5)

[0373] 与前述实施例1同样地评价柔性印刷版用感光性树脂构成体22~26。将评价结果示于下述表2。

[0374] [表2]

[0375]

柔性印刷版用感光性树脂构成体		激光灵敏度	红外线烧蚀层去除性	PH评价	密合性	挠性
实施例 1	1	A (4.9 μ m)	A(0.57)	B	A	A
实施例 2	2	B (4.8 μ m)	B(0.52)	B	A	A
实施例 3	3	B (4.7 μ m)	A(0.55)	B	A	A
实施例 4	4	B (4.6 μ m)	C(0.46)	B	A	A
实施例 5	5	A (5.0 μ m)	A(0.58)	B	A	A
实施例 6	6	C (4.4 μ m)	D(0.41)	B	A	A
实施例 7	7	C (4.5 μ m)	B(0.50)	B	C	A
实施例 8	8	D (4.2 μ m)	D(0.42)	B	C	A
实施例 9	9	A (5.1 μ m)	A(0.59)	A	A	B
实施例 10	10	B (4.7 μ m)	A(0.56)	B	A	A
实施例 11	11	C (4.4 μ m)	B(0.54)	C	A	A
实施例 12	12	A (5.1 μ m)	A(0.59)	A	A	A
实施例 13	13	A (5.3 μ m)	A(0.60)	A	A	B
实施例 14	14	B (4.6 μ m)	A(0.55)	B	A	A
实施例 15	15	C (4.3 μ m)	B(0.53)	C	A	A
实施例 16	16	A (4.9 μ m)	A(0.56)	B	A	A
实施例 17	17	B (4.7 μ m)	A(0.55)	B	A	A
实施例 18	18	C (4.5 μ m)	B(0.52)	B	A	A
实施例 19	19	A (4.9 μ m)	A(0.55)	B	A	B
实施例 20	20	B (4.8 μ m)	B(0.52)	B	A	C
实施例 21	21	C (4.5 μ m)	C(0.48)	B	C	C
比较例 1	22	E (3.5 μ m)	E(0.39)	C	E	A
比较例 2	23	E (3.6 μ m)	E(0.38)	E	E	A
比较例 3	24	E (3.8 μ m)	D(0.41)	C	E	A
比较例 4	25	E (2.1 μ m)	E(0.31)	C	A	A
比较例 5	26	E (3.9 μ m)	F(0.37)	C	A	A

[0376] 本申请基于2020年9月28日在日本特许厅申请的日本专利申请(日本特愿2020-161734),并将其内容作为参考而援引至此。

[0377] 产业上的可利用性

[0378] 本发明的柔性印刷版用感光性树脂构成体在广泛的一般商业印刷领域中具有产业上的可利用性。