



(10) 申请公布号 CN 117136336 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202280025843.X

(22) 申请日 2022.03.24

(30) 优先权数据

2021-060602 2021.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/014109 2022.03.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/210292 JA 2022.10.06

(71) 申请人 东洋纺MC株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目
13番1号大阪梅田双子塔南栋

(72) 发明人 渡边智子 芳本和也

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int.Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

柔性印刷原版用光敏树脂组合物及使用其制得的柔性印刷原版

(57) 摘要

本发明提供一种能保持高水显影性的同时,还能维持针对水性油墨的耐久性的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,以及由其制得的柔性印刷原版。一种柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,至少含有(a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物、(b)光聚合性不饱和化合物、(c)末端具有羧基的二烯系聚合物以及(d)光聚合引发剂成分,所述(c)末端具有羧基的二烯系聚合物的末端羧基为金属盐。

1. 一种柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,至少含有a由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物、b光聚合性不饱和化合物、c末端具有羧基的二烯系聚合物以及d光聚合引发剂的成分,所述c末端具有羧基的二烯系聚合物的末端羧基为金属盐。

2. 根据权利要求1所述的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,c成分含有丙烯腈骨架,c成分中的结合丙烯腈含量为15mol%以上。

3. 根据权利要求1或2所述的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,c成分的金属盐为碱金属盐。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,c成分的含有比例为光敏树脂组合物的总成分中的1~30质量%。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,a成分含有选自丁二烯胶乳、丙烯腈-丁二烯胶乳、苯乙烯-丁二烯胶乳以及异戊二烯胶乳中的1种以上的胶乳。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,a成分含有丁二烯胶乳以及丙烯腈-丁二烯胶乳。

7. 一种柔性印刷原版,其特征在于,在支撑体上设有光敏树脂层,所述光敏树脂层通过使用权利要求1~6任一项所述的柔性印刷原版用光敏树脂组合物制作而成。

柔性印刷原版用光敏树脂组合物及使用其制得的柔性印刷 原版

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水显影性优异且耐油墨性优异的柔性印刷原版用光敏树脂组合物及由其制得的柔性印刷原版。

背景技术

[0002] 通常,柔性印刷原版具有在支撑体上设有光敏树脂层的构造。形成光敏树脂层的光敏树脂组合物,通常作为必须成分含有弹性体等高分子化合物、光聚合性不饱和化合物以及光聚合引发剂,并根据需要,混合有稳定剂、塑化剂等添加剂。

[0003] 作为现有的柔性印刷用光敏树脂版,已知可使用有机溶剂进行显影,但这些印刷版存在毒性、易燃性等威胁人体及环境安全的问题。因此,作为替代它们的印刷版,提出一种可水显影的光敏树脂组合物。例如,在专利文献1中提出一种光敏树脂组合物,该光敏树脂组合物含有由2种以上的水分散胶乳制得的疏水性聚合物、亲水性重合体、光聚合性化合物以及不含交联剂的共轭二烯低聚物。

[0004] 然而,专利文献1的光敏树脂组合物存在显影花费时间较长、操作性下降的问题。此外,通过在显影工序中使用毛刷长时间擦拭凸版(relief)表面,存在微小凸版的图像再现性降低的问题。

[0005] 由此,为了提升水显影性,在专利文献2中,提出一种光敏树脂组合物,该光敏树脂组合物含有水分散胶乳、橡胶、表面活性剂、光聚合性单体、光聚合引发剂,使用磺酸系表面活性剂作为表面活性剂。此外,为了提升耐水性和耐印刷性,在专利文献3中,提出一种光敏树脂组合物,该光敏树脂组合物含有亲水性共聚物、弹性体、聚合性不饱和单体、塑化剂以及光聚合引发剂,所述塑化剂含有在来自于共轭二烯化合物的至少一个重复单元中具有羧基的聚合物。

[0006] 然而,这些光敏树脂组合物在当增加具有亲水性基成分的含量时,水显影性提升;另一方面,由于固化后的印刷版的亲水性也变高,当在柔性印刷中使用通常的水系油墨进行印刷时,印刷版通过水发生溶胀、软化,进行大量印刷时,在印刷途中存在印刷品的再现性、色调发生变化,招致显著的印刷品质下降的问题。

现有技术文献

专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-148588号公报

专利文献2:日本特开2011-203453号公报

专利文献3:日本特开2017-76059号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0008] 鉴于上述现有技术的现状而提出本发明,其目的在于,提供一种保持高水显影性

的同时,还能维持针对水性油墨的耐久性的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,以及由其制得的柔性印刷原版。

解决问题的技术手段

[0009] 本发明为达成上述目的,经过深入研究后,结果发现,通过使用除了由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物之外还含有在末端具有金属盐羧基的二烯系聚合物的光敏树脂组合物,能够具有比现有更高的水显影性的同时,还可以提升针对水系油墨的耐久性,从而完成本发明。

[0010] 即,本发明具有以下的(1)~(7)的构成。

[1]一种柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,至少含有(a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物、(b)光聚合性不饱和化合物、(c)末端具有羧基的二烯系聚合物以及(d)光聚合引发剂的成分,所述(c)末端具有羧基的二烯系聚合物的末端羧基为金属盐。

[2]根据所述[1]记载的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,(c)成分含有丙烯腈骨架,(c)成分中的结合丙烯腈含量为15mol%以上。

[3]根据所述[1]或[2]记载的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,(c)成分的金属盐为碱金属盐。

[4]根据所述[1]~[3]任一项记载的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,(c)成分的含有比例为光敏树脂组合物的总成分中的1~30质量%。

[5]根据所述[1]~[4]任一项记载的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,(a)成分含有选自丁二烯胶乳、丙烯腈-丁二烯胶乳、苯乙烯-丁二烯胶乳以及异戊二烯胶乳中的1种以上的胶乳。

[6]根据所述[1]~[5]任一项记载的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,(a)成分含有丁二烯胶乳以及丙烯腈-丁二烯胶乳。

[7]一种柔性印刷原版,其特征在于,在支撑体上设有光敏树脂层,所述光敏树脂层通过使用所述[1]~[6]任一项记载的柔性印刷原版用光敏树脂组合物制作而成。

发明的效果

[0011] 根据本发明的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其具有相较于现有公知的光敏树脂组合物更高的水显影性(显影速度等),且具有能够维持针对水性油墨的耐久性的特征,因此可以提供一种适用于高品质大量印刷的柔性印刷原版。

具体实施方式

[0012] 本发明的柔性印刷原版用光敏树脂组合物,其特征在于,含有(a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物、(b)光聚合性不饱和化合物、(c)末端具有羧基的二烯系聚合物以及(d)光聚合引发剂的成分,特别地,所述(c)成分的末端羧基为金属盐,优选为碱金属盐。

[0013] (a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物,可以使用用于柔性印刷原版的现有公知的合成高分子化合物。具体地可举出:将共轭二烯类烃聚合制得的聚合物、或将共轭二烯类烃和单烯类不饱和化合物进行共聚制得的共聚物。例如,可举出:丁二烯聚合物、异戊二烯聚合物、氯丁二烯聚合物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、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、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、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-异戊二烯-苯乙烯共聚物等。这些聚合物可以共聚羧基、磺酸基或聚亚烷基二醇等亲水性基团,或者也可以具有通过乳液聚合制得的亲水性官能基。(a)成分可以合用2种以上。从作为柔性印刷版的特性,即版面的回弹性、强伸长率物性、树脂版硬度、未曝光时的形态稳定性及水显影性等的观点出发,优选含有从丁二烯胶乳、丙烯腈-丁二烯胶乳、苯乙烯-丁二烯胶乳、异戊二烯胶乳构成的群中选择的1种以上的胶乳,从水显影性的观点出发,更优选含有丁二烯胶乳以及丙烯腈-丁二烯胶乳这两者。

[0014] (a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物,具有赋予印刷版强度的作用。作为具有该种作用的成分,除由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物之外,通常使用由溶液聚合合成的弹性体,但在本发明中,并非为由溶液聚合合成的弹性体,而是使用由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物。由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物,由于是通过乳液聚合合成,故其粒径相较于由溶液聚合合成的弹性体更小。因此,通过使用由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物,相较于由溶液聚合合成的弹性体,可以提升水显影性。

[0015] (a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物,优选分子内交联的共轭二烯系聚合物。此外,根据需要,可以使用(甲基)丙烯酸或羧基、硅酮(也称有机硅)、氟原子等进行改性。需要说明的是,基于水分散胶乳而言,由于多种各种各样的合成胶乳及天然胶乳在市场上销售,从它们当中适当选择即可。

[0016] 本发明的光敏树脂组合中(a)成分的混合量优选为10~80质量%,进一步优选为20~75质量%。当混合量低于上述范围时,作为印刷版的强度不足;当超过上述范围时,存在所需水显影时间较长的担忧。

[0017] (b)光聚合性不饱和化合物可以使用用于柔性印刷原版的现有公知的光聚合性不饱和化合物,但优选含有数均分子量100以上且600以下的(甲基)丙烯酸酯等光聚合性单体,进一步地,除此之外还优选含有数均分子量大于600且为20000以下的(甲基)丙烯酸酯等光聚合性低聚物。在此,光聚合性单体通过光聚合引发剂进行交联固化而形成致密的交联网络;光聚合性低聚物通过光聚合引发剂进行交联固化而形成宽松的交联网络。

[0018] 基于光聚合性单体而言,只要是数均分子量在100以上且600以下的范围内就没有特别限制,例如可举出:(甲基)丙烯酸己基酯、(甲基)丙烯酸壬基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、2-乙基,2-丁基丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基六氢邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基邻苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸二聚体、ECH改性丙烯酸烯丙酯、丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸己内酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯等直链、支链、环状的单官能单体。此外,也可以举出:己二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、ECH改性二(甲基)丙烯酸邻苯二甲酸酯、二(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、ECH改性甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷苯甲酸(甲基)丙烯酸酯、EO(P0)改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等直链、支链、环状的多官能单体。这些化合物,可以单独使用1种,也可以出于使其具有目标树脂物性的目的,合用2种以上。

[0019] 基于光聚合性低聚物而言,只要是数均分子量在600以上且20000以下的范围内就没有特别限制,例如可举出:丁二烯低聚物、异戊二烯低聚物上加成了(甲基)丙烯酸酯基的低聚物、氨基(甲基)丙烯酸酯。这些化合物可以单独使用1种,也可以出于使其具有目标树脂物性的目的,合用2种以上。

[0020] 本发明的光敏树脂组合物中的(b)成分的混合量优选为5~45质量%,进一步优选为8~35质量%。当混合量低于上述范围时,强韧性恶化;当超过上述范围时,存在显影性恶化的担忧。

[0021] (c)末端具有羧基的二烯系聚合物是在末端具有-COOM基(M表示金属)的、与(a)成分相异的二烯系聚合物,通过具有二烯系聚合物结构,能够获得版面的回弹性、强伸长率物性、树脂版硬度、未曝光时的形态稳定性、针对印刷时水系油墨的耐久性。除此之外,通过在末端具有羧基,可以没有空间位阻,增大亲水性,在水显影时强力吸引水分子,能够获得良好的水显影性。这种效果通过将末端羧基进行金属盐化中和来进一步提升。作为金属盐,优选锂、钠、钾等的碱金属盐。作为为了将羧基的至少一部分进行金属盐化而使用的化合物,优选使用现有公知的碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物。作为相关的化合物,例如可举出:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物等。基于碱金属盐而言,相较于碱土金属盐等的盐化,可以获得良好的水显影性。需要说明的是,当使用金属盐进行盐化时,相较于使用胺、氨基化合物中和末端羧基的化合物,针对水系油墨的耐久性提高。这被认为是由于通过金属离子形成了拟交联。

[0022] 作为在末端上具有羧基的二烯系聚合物,具体地可举出:聚合共轭二烯系烃而得到的聚合物、或将共轭二烯系烃与单烯烃系不饱和化合物共聚而得到的共聚物的共轭二烯共聚物的末端用具有羧基的单体改性而得到的化合物。例如可举出:将丁二烯聚合物、异戊二烯聚合物、氯丁二烯聚合物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、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-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-异戊二烯-苯乙烯共聚物的末端,通过具有羧基的单体进行改性后的化合物等。其中,从通过具有极性,提高亲水性、得到良好的水显影的观点考虑,优选将含有丙烯腈骨架的共轭二烯共聚物的末端通过具有羧基的单体进行改性的化合物。末端具有羧基的二烯系聚合物中的结合丙烯腈含量,从极性引起的亲水性的观点出发,为15mol%以上,期待进一步优选为25mol%以上。结合丙烯腈含量的上限优选为40mol%。当结合丙烯腈含量超过40mol%时,存在凸版的耐水性恶化的担忧。此外,从版面的回弹性、强伸长率物性、树脂版硬度等的观点出发,末端具有羧基的二烯系聚合物优选具有丁二烯骨架。此外,末端具有羧基的二烯系聚合物的数均分子量优选为约1000~30000,进一步为1000~20000、特别期待为1000~6000。末端具有羧基的二烯系聚合物可以单独或根据需要组合几种,也可以根据需要进行改性。

[0023] 本发明的光敏树脂组合物中的(c)成分的混合量,优选为1~30质量%,进一步优选为5~28质量%。当混合量低于上述范围时,存在无法充分发挥由含有(c)成分引起的效果的担忧;当超过上述范围时,存在凸版的耐水性恶化的担忧。此外,本发明的光敏树脂组合物中的(a)成分和(c)成分的混合比例,以质量比计,优选为(a)成分:(c)成分=1.2:1~10:1,进一步优选为1.5:1~9:1。当(c)成分相对于(a)成分的混合比例过低时,存在无法充分发挥(c)成分的水显影性的提升效果的担忧;另一方面,当该混合比例过高时,存在凸版

的耐水性恶化的担忧。

[0024] (d) 光聚合引发剂只要可以通过光使聚合性碳-碳不饱和基团进行聚合,就没有特别限制。其中,优选使用具有通过光吸收,依靠自我分解、脱氢生成自由基的功能的光聚合引发剂。作为这样的光聚合引发剂,例如可具体举出:安息香烷基醚类、二苯甲酮类、蒽醌类、联苯酰类、苯乙酮类、二乙酰类等。本发明的光敏树脂组合物中的(d)成分的混合量优选为0.1~10质量%,进一步优选为0.3~5质量%。当混合量低于上述范围时,引发效率减少,图像再现性变差;当超过上述范围时,灵敏度变高,存在控制曝光时间困难的担忧。

[0025] 本发明的光敏树脂组合物除了上述的(a)~(d)成分,在不阻碍本发明效果的范围内,以提升各种特性为目的,可以适当地含有塑化剂、紫外线吸收剂、热聚合抑制剂(稳定剂)、热塑性树脂弹性体、固体橡胶、染料、颜料、消泡剂、防凝聚剂、硅酮(也称有机硅)化合物、氟化合物等的其他成分。

[0026] 塑化剂是针对光敏树脂层赋予柔软性的添加剂,作为塑化剂,可举出液状橡胶、油、聚酯、磷酸系化合物等。作为液状橡胶,可举出具有共轭二烯类结构的液状化合物,或者对它们加成了羟基、羧基、磺酸基的化合物等。作为油,可举出石蜡、环烷烃、芳香油等。作为聚酯,可以举出己二酸系聚酯等。作为磷酸系化合物,可举出磷酸酯等。其中,从与将共轭二烯聚合制得的聚合物的相溶性的观点出发,优选液状的聚丁二烯、加成了羟基、羧基的液状聚丁二烯。使用水系显影液进行显影时,特别优选为加成了羟基、羧基的液状聚丁二烯。本发明的光敏树脂组合物中的塑化剂的混合量最大为15质量%。

[0027] 紫外线吸收剂用于扩大光敏树脂层的曝光时间的容许范围的添加剂。作为紫外线吸收剂,可举出:二苯甲酮系、水杨酸酯系、苯并三唑系、丙烯腈系、金属络盐系、受阻胺系、蒽醌系、偶氮系、香豆素系、呋喃系化合物。其中,从曝光范围的观点出发,优选苯并三唑系。本发明的光敏树脂组合物中的紫外线吸收剂的混合量最大为0.1质量%。

[0028] 热聚合抑制剂(稳定剂)是能够提升混炼时的热稳定性、贮藏稳定性的添加剂,可举出酚类、对苯二酚类、儿茶酚类。本发明的光敏树脂组合物中的热聚合抑制剂(稳定剂)的混合量最大为5质量%。

[0029] 本发明的柔性印刷原版具有在支撑体上设有光敏树脂层的结构,该光敏树脂层通过使用含有上述成分的光敏树脂版组合物而制得,可通过熔融成形法以外的,例如热压、注塑或熔融挤出、溶液浇铸等公知的任意方法在光敏树脂层上成形,介由粘接层将该成形的光敏树脂层层叠至支撑体上制作而成。此外,作为将光敏树脂层层叠于支撑体上的层叠体而进行供给时,优选在光敏树脂层之上进一步层叠有保护层(覆盖膜)。作为支撑体,可以使用钢、铝、玻璃、聚酯薄膜等塑料膜等现有公知的材料,通常使用50~500 μm 范围厚度的膜。基于保护层而言,可以使用塑料膜,例如在125 μm 厚的聚酯薄膜上设有主要由聚乙烯醇构成的增滑涂层或者涂布红外烧蚀层的塑料膜。此外,可在红外烧蚀层和光敏树脂层之间设有保护层。

[0030] 基于本发明的柔性印刷原版而言,剥离最上层的聚酯薄膜,在光敏树脂层上残留聚乙烯醇膜,再在之上将具有图像的负片进行密合或通过图像装置在红外烧蚀层上描画出图像后,再从上方照射活化光线进行曝光。通过这些,仅将曝光部进行不溶化和固化。活化光线通常优选使用以300~450nm的波长为中心的高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、氙灯、化学灯等光源。接着,通过适当的溶剂或添加有表面活性剂的水,溶解除去非曝光

部分,得到具有鲜明的图像部的印刷版。为此,优选使用喷雾型显影装置、刷型显影装置等。

实施例

[0031] 使用本发明的光敏树脂组合物的柔性印刷原版的效果如以下实施例所示,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,表中表示组成比例的数值是指溶剂挥发后的固体成分的质量份。

[0032] (实施例1)

(c) 末端具有羧基的二烯系聚合物的金属盐化物的制作

将两末端羧基改性的丙烯腈-丁二烯低聚物(Hypro 1300X13 CTBN、结合丙烯腈含量26mol%、蝶理GLEX株式会社制造)25质量份溶解于等量的四氢呋喃,搅拌并添加相对于所含羧基量的等摩尔量的氢氧化锂,通过进一步地搅拌30分钟,得到(c)末端具有羧基的二烯系聚合物的金属盐化物。

[0033] 光敏树脂组合物的制作

将作为(a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物的丁二烯胶乳(Nipol LX111NF、非挥发性成分55%、日本瑞翁株式会社制造)39质量份、羧基改性丙烯腈-丁二烯胶乳(Nipol SX1503、非挥发性成分42%、日本瑞翁株式会社制造)6质量份、作为(b)光聚合性不饱和化合物的低聚丁二烯丙烯酸酯(ABU-4S、共荣社化学株式会社制造)17质量份、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(Light Ester TMP、共荣社化学株式会社制造)6.4质量份、上述的(c)末端具有羧基的二烯系聚合物的金属盐化物25质量份、(d)光聚合引发剂(Irgacure651)1质量份、作为其他成分的丁二烯低聚物(LBR-352、KURARAY株式会社制造)5.5质量份、热稳定剂(4-甲氧基苯酚)0.1质量份在容器中混合,制作涂料。将涂料投入加压捏合机,在80℃下减压除去四氢呋喃和水,得到光敏树脂组合物。

[0034] 柔性印刷原版的制作

在涂布有共聚聚酯系粘接剂的PET膜支撑体(东洋纺株式会社,E5000,厚度125μm)上,配置上述的光敏树脂组合物,在其上将涂布了保护层涂布液的膜层叠体(干燥后的涂膜厚度为2.0μm)进行层叠。使用热压机在100℃下进行层压,得到由PET支撑体、粘接层、光敏树脂层、保护层以及覆盖膜构成的柔性印刷原版。版的总厚度为1.70mm。

[0035] 由柔性印刷原版制作柔性印刷版

从柔性印刷原版剥离覆盖膜,在版的一半上载有负片,并进行10分钟的化学射线照射(光源Philips10R,365nm中照度为8mW/cm²)。之后,使用A&V株式会社制造的显影机(Stuck System,1%清洗皂水溶液,40℃)进行7分钟显影,使用除水棒将版面水滴除去。接着,使用60℃的干燥机进行10分钟干燥,进行10分钟的化学射线照射,最后用杀菌灯照射5分钟来去除表面粘着性,从而得到柔性印刷版。

[0036] (实施例2~12)、(比较例1~5)

除了将印刷原版中的光敏树脂层(光敏树脂组合物)的组成变更为表1所记载的成分以外,按照与实施例1相同的方式制作光敏树脂组合物、柔性印刷原版、柔性印刷版。需要说明的是,在实施例中作为(a)由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物而使用的苯乙烯-丁二烯胶乳的详细信息如下所示:Nipol LX110、非挥发性成分41%、日本瑞翁株式会社制造。

[0037] 表1中的(c)末端具有羧基的二烯系聚合物以及在末端不具有羧基的二烯系聚合物的详细信息如下所示。需要说明的是,用于将(c)末端具有羧基的二烯系聚合物中的羧基

进行金属盐化而使用的金属(氢氧化锂、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钙),相对于(c)末端具有羧基的二烯系聚合物的羧基含量进行等摩尔量的添加。

(c)末端具有羧基的二烯系聚合物

两末端羧基改性丙烯酸腈-丁二烯共聚物I:Hypro 1300X13 CTBN、结合丙烯酸腈含量26mol%、蝶理GLEX株式会社制造

两末端羧基改性丙烯酸腈-丁二烯共聚物II:Hypro 1300X8 CTBN,结合丙烯酸腈含量18mol%,蝶理GLEX株式会社制造

两末端羧基改性丙烯酸腈-丁二烯共聚物III:Hypro 1300X31 CTBN,结合丙烯酸腈含量10mol%,蝶理GLEX株式会社制造

两末端羧基改性丁二烯聚合物:在末端羟基改性丁二烯低聚物(G1000,日本曹达株式会社制造)的末端羟基上加成有马来酸酐的化合物

两末端羧基改性异戊二烯聚合物:在末端羟基改性聚异戊二烯(Poly ip,出光兴产株式会社制造)的末端羟基上加成有马来酸酐的化合物

末端不具有羧基的二烯系聚合物

末端氨基改性丙烯酸腈-丁二烯共聚物:Hypro 1300X16 ATBN、结合丙烯酸腈含量18mol%、蝶理GLEX株式会社制造

重复单元中含有羧基的丙烯酸腈-丁二烯共聚物:PFT-4、非挥发性成分25%、共荣社化学株式会社制造

重复单元中含有羧基的异戊二烯聚合物:LIR-410、可乐丽公司制造

[0038] (比较例6)

除了使用末端具有羧基的二烯系聚合物的胺化物代替末端具有羧基的二烯系聚合物的金属盐化物之外,按照与实施例7相同的方式制作光敏树脂组合物、柔性印刷原版、柔性印刷版。需要说明的是,作为末端具有羧基的二烯系聚合物的胺化物,使用通过二正丁胺将两末端羧基改性丙烯酸腈-丁二烯共聚物II(Hypro 1300X8 CTBN,结合丙烯酸腈含量18mol%,蝶理GLEX株式会社制造)的末端羧基进行中和的胺化物。

[0039] 关于实施例1~12及比较例1~6的柔性印刷版,使用以下方式评价其针对水系油墨的耐久性、水显影性。其结果如表1所示。

[0040] (1) 针对水系油墨的耐久性

以2cm×5cm大小切出凸版的凸部,测定重量(溶胀前的重量),将其浸渍至25℃的水中。1天后擦拭附着的水,直接测定重量(溶胀后的重量),根据式(I)求得吸水率。以此作为针对水系油墨的耐久性的指标。

式(I):吸水率(%)=(溶胀后的重量-溶胀前的重量)/溶胀前的重量×100

吸水率越低,针对水系油墨的耐久性越优异。

[0041] (2) 水显影性

将制作的柔性印刷版的凸部设定为0mm,测定由显影而切削的深度,求得凸版深度。以此作为水显影性的指标。凸版深度越深,水显影性越优异。

[0042]

[表 1]

评价	实施例												比较例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6		
光敏树脂层的组成	(a) 由水分散胶乳制得的共轭二烯系聚合物	丁二烯胶乳	39.0	42.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	
		丙烯酸-丁二烯胶乳	6.0	7.0	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7	9.7
		苯乙烯-丁二烯胶乳										45.0								
	(b) 光聚合性不饱和化合物	低聚丁二烯丙烯酸酯	17.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
		三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	6.4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
		两末端羧基改性丙烯酸-丁二烯共聚物 I	25.0	13.7	7.0	7.0	7.0	7.0				7.0	7.0	7.0						
	(c) 末端具有羧基的二烯系聚合物	两末端羧基改性丙烯酸-丁二烯共聚物 II						7.0												7.0
		两末端羧基改性丙烯酸-丁二烯共聚物 III							7.0											
		两末端羧基改性丁二烯共聚物								7.0										
	末端不具有羧基的二烯系聚合物	两末端羧基改性异戊二烯共聚物																		
		末端氨基改性丙烯酸-丁二烯共聚物													7.0					
		重复单元中含有羧基的丙烯酸-丁二烯共聚物														25.0	7.0			
(d) 光聚合引发剂	重复单元中含有羧基的异戊二烯共聚物																			
	重复单元中含有羧基的异戊二烯共聚物																			
为将 (c) 末端具有羧基的二烯系聚合物中的羧基进行金属盐化而使用的金属	LiOH	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	LiOH																			
	LiOH																			
评价	塑化剂	5.5	9.7	1.5%	10.7	1.5%	10.7	1.2%	10.7	1.3%	10.7	1.4%	10.7	1.0%	10.7	1.4%	10.7	1.0%	10.7	
	吸水率 (针对水系油墨的耐久性)	1.7%	1.5%	1.5%	1.7%	1.5%	1.6%	1.2%	1.3%	1.7%	1.1%	1.4%	1.0%	0.8%	3.0%	1.8%	1.6%	2.8%		
	凸版深度 (水显影性)	1.6mm	1.5mm	1.5mm	1.5mm	1.4mm	1.1mm	1.3mm	1.0mm	1.0mm	1.1mm	1.0mm	0.4mm	0.3mm	1.4mm	0.8mm	0.2mm	1.1mm		

LiOH: 氢氧化锂, NaOH: 氢氧化钠, CaCO₃: 碳酸钙, X: 无金属中和

[0043] 由表1可知,满足本发明条件的实施例1~12均实现吸水率较低(换言之,针对水系油墨的耐久性优异),且凸版深度较深(换言之,水显影性优异)。当二烯系聚合物在末端具

有羧基时,保持针对水系油墨的耐久性的同时,显示出优异的水显影性(实施例3和比较例4、实施例10和比较例5的对比)。另外,末端具有羧基的二烯系聚合物,即使增加含量,也能保持对水系油墨的耐久性,同时显示出优异的水显影性(实施例1~3和比较例3~4的对比)。进一步地,当增加结合丙烯腈含量时,水显影性提升(实施例3和实施例7~8的对比)。进一步地,将末端具有羧基的二烯系聚合物的金属盐制为碱金属盐时,水显影性提升(实施例3~5和实施例6的对比)。另外,(a)由水分散胶乳得到的共轭二烯系聚合物同时含有丁二烯胶乳和丙烯腈-丁二烯胶乳,则水显影性提高(与实施例3和实施例11~12对比)。

[0044] 与此相对,在比较例1中,由于未将末端羧基进行金属盐化,因此亲水性下降,水显影性大幅变差。在比较例2中,由于末端不具有羧基,相较于比较例1,亲水性进一步下降,水显影性进一步变差。基于比较例3~5而言,使用的是在重复单元中而非在末端具有羧基的二烯系聚合物。基于比较例3、4而言,二烯系聚合物均为丙烯腈-丁二烯共聚物,但含量不同。对于比较例5,二烯系聚合物为异戊二烯聚合物。从比较例3和比较例4的对比来看,可以得知,当增加在重复单元中含有羧基的丙烯腈-丁二烯共聚物的含量时,水显影性提升,但针对水系油墨的耐久性极大恶化。此外,从比较例4和比较例5的对比来看,可以得知,二烯系聚合物为异戊二烯聚合物的比较例5,相较于二烯系聚合物为丙烯腈-丁二烯共聚物的比较例4,水显影性极大恶化。在比较例6中,由于使用胺中和代替将末端羧基进行金属盐化,因此相较于实施例7,针对水系油墨的耐久性较差。

工业上的可利用性

[0045] 由本发明的光敏树脂组合物制得的柔性印刷原版,由于具有维持针对水系油墨的耐久性、水显影性优异的特征,因此能够高品质地大量印刷。因此,本发明在本领域中极其有用。