



(10) 授权公告号 CN 111065964 B

(45) 授权公告日 2023.08.11

(21) 申请号 201880057053.3

(22) 申请日 2018.08.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111065964 A

(43) 申请公布日 2020.04.24

(30) 优先权数据
2017-170178 2017.09.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/032375 2018.08.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/049786 JA 2019.03.14

(73) 专利权人 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 川岛涉 莲池准

(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 7/004 (2006.01)
B41N 1/12 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/037 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108780274 A, 2018.11.09
US 4716094 A, 1987.12.29
TW 588216 B, 2004.05.21
JP H1078657 A, 1998.03.24
US 5204223 A, 1993.04.20
US 4188221 A, 1980.02.12
US 6127094 A, 2000.10.03
CN 1751274 A, 2006.03.22
US 5284735 A, 1994.02.08

审查员 陈雄

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物、及由该组合物得到的柔性印刷用感光性树脂原版

(57) 摘要

本发明提供一种高品质柔性印刷原版用感光性树脂组合物,该柔性印刷原版是用于柔性印刷的低硬度版,同时不仅减少尘埃、纸粉对凸版的附着和满足UV油墨耐性,而且也能满足印刷原版的长期保存性。本发明是一种可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,是至少含有(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物、(b)具有1个以上的不饱和基团的交联剂、(c)光聚合引发剂以及(d)脂肪酸酯的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,其特征在于,(d)脂肪酸酯是在分子内具有2个以上的羟基和24个或25个碳原子的脂肪酸

酯,是选自碳原子数12~22的脂肪酸化合物的脂肪酸酯;以及感光性树脂组合物中的(d)脂肪酸酯的含量为0.2~6重量%。

1. 一种可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,其特征在于,是至少含有(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物、(b)具有1个以上的不饱和基团的交联剂、(c)光聚合引发剂以及(d)脂肪酸酯的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物;所述可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物还含有二乙二醇和/或1,2-丁二醇作为增塑剂;

(d)脂肪酸酯为在分子内具有2个以上的羟基和24个或25个碳原子的脂肪酸酯,是选自碳原子数12~22的脂肪酸的化合物的脂肪酸酯,以及感光性树脂组合物中的(d)脂肪酸酯的含量为0.2~6重量%。

2. 根据权利要求1所述的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,其特征在于,感光性树脂组合物含有40~60重量%的(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物、20~50重量%的(b)具有1个以上的不饱和基团的交联剂、0.1~10重量%的(c)光聚合引发剂;以及(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物在分子中以嵌段状含有50重量%以上的由酰胺键构成的结构单元。

3. 根据权利要求1或2所述的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,其特征在于,(d)脂肪酸酯是脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯或单山萘酸丙三醇酯。

4. 一种柔性印刷用感光性树脂原版,其特征在于,包含感光性树脂层、支撑体以及用于粘合感光性树脂层与支撑体的粘合层,所述感光性树脂层由权利要求1~3中的任一项所述的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物构成。

5. 根据权利要求4所述的柔性印刷用感光性树脂原版,其特征在于,所述感光性树脂原版用于采用了紫外线油墨或紫外线漆的柔性印刷。

可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物、及由该组合物得到的柔性印刷用感光性树脂原版

技术领域

[0001] 本发明涉及抑制尘埃、纸粉等附着在凸版、防止印刷物缺损的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物以及柔性印刷用感光性树脂原版。另外,本发明是与本申请同一申请人的在先申请PCT/JP 2017/005672的相关申请,鉴于该在先申请的国际调查报告中指出的支持性不足,意图取得在上述在先申请中权利范围之外的范围((d)脂肪酸酯是分子内具有2个以上羟基和24个或25个碳原子的脂肪酸酯,是选自碳原子数12~22的脂肪酸的化合物的脂肪酸酯的范围)的权利。

背景技术

[0002] 以往,一般的感光性树脂印刷版作为柔性印刷用版材如下所述地形成。首先,向作为原材料的感光性树脂照射活性光线,通过自由基聚合反应,仅凸版部分的感光层被固化(曝光工序)。接着,凸版部分以外的未固化树脂被规定的清洗液(显影液)溶解除去,或溶胀分散而被机械性除去(显影工序)。该形成方法是仅使固化部分作为凸版出现在版表面的方法。该形成方法由于可在短时间内形成微细凸版,因此适于使用。

[0003] 感光性树脂版中,使用了聚酰胺系感光性树脂组合物的高硬度版由于具有对通过紫外线照射而形成涂膜的油墨具有耐性,因此可用于采用了UV油墨、UV漆(UV varnish)的印刷用途中。但是,对于能用于柔性印刷的低硬度的凸版印刷版,存在被认为因柔软性而导致的表面粘着的问题,尘埃、纸粉等附着在印刷版表面逐成为问题。

[0004] 一般,在印刷工序中,若作业时产生的尘埃、纸粉附着于凸版的版表面时,会产生印刷不良(印刷丢失)。此处所谓的印刷丢失,是因为油墨没有转印到作为被印体的膜或纸上致油墨没有被涂布而丢失。此外,为了除去附着于版表面的纸片、纸粉,需要暂时停止印刷。这些问题会导致作业时间的增大、生产率的降低以及生产成本的增大。此外,近年来印刷品质在日益增高,因此需要在印刷中能减轻由尘埃、纸粉引起的问题的影响的感光性树脂印刷版。

[0005] 关于降低该尘埃、纸粉带来的影响,专利文献1中提出有含有聚氨酯预聚物的感光性树脂组合物,该组合物含有特定的安息香酸衍生物作为减少粘着添加剂。该文献中记载了通过对所涉及的感光性树脂组合物实施曝光显影处理后照射杀菌放射线由此使凸版表面非粘着化的内容。

[0006] 此外,专利文献2中提出了将通过含有清洗(显影)工序和后曝光工序的制造方法得到的许多柔性印刷版的表面非粘着化的方法。该方法是采用含有夺氢剂(例如二苯甲酮)的清洗液的方法。该方法中记载了:通过使用涉及的清洗液冲洗未固化树脂后,照射使夺氢剂活性化的放射线(例如用于二苯甲酮的杀菌光线等),从而使柔性印刷版凸版的表面非粘着化的内容。

[0007] 这些方法欲使感光性树脂组合物或清洗液含有减少粘着添加剂并通过紫外线照射来改善,但是根据紫外线的照射时间不同而有效果发生变化的担忧。此外,存在印刷时的

纸粉附着(印刷时油墨或印刷支撑体或在环境下存在的纸份等附着于凸版,在该部位产生印刷丢失的现象)左右曝光时间这样的问题。

[0008] 为消除这些问题,申请人提出了通过使感光性树脂组合物中含有具有特定范围的碳原子数的长链脂肪酸从而使柔性印刷版的凸版表面的粘着性降低的技术(专利文献3)。但是,已判明存在如下情况:专利文献3的技术虽然可以充分降低柔性印刷版的凸版表面的粘着性,但当长期保存具有由该感光性树脂组合物构成的感光性树脂层的柔性印刷原版时,存在感光性树脂组合物中的长链脂肪酸会渗出于感光性树脂层的表面的问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利特开2000-206677号公报

[0012] 专利文献2:日本专利特开平09-288356号公报

[0013] 专利文献3:国际专利PCT/JP2015/074140

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明为消除上述现有技术的技术问题、尤其专利文献3的技术问题而创造出,其目的在于提供一种高品质的柔性印刷原版用感光性树脂组合物,该柔性印刷原版是用于柔性印刷的低硬度版,同时不仅减少尘埃、纸粉对凸版的附着和具有UV油墨耐性,而且也能满足印刷原版的长期保存性。

[0016] 用以解决课题的手段

[0017] 本发明人为达到上述目的而专心研究的结果,发现:在专利文献3的技术中,通过将感光性树脂组合物中含有的脂肪酸酯化而改变成分子内含有羟基,从而可以以提高与感光性树脂组合物中的其他成分的亲和性、保持使柔性印刷原版的凸版表面的粘着性降低的能力的状态有效防止印刷原版在长期保存时的渗出现象,乃至完成了本发明。

[0018] 即,本发明具有以下的(1)~(5)的构成。

[0019] (1)一种可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,是至少含有(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物、(b)具有1个以上的不饱和基团的交联剂、(c)光聚合引发剂以及(d)脂肪酸酯的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,其特征在在于,(d)脂肪酸酯为在分子内具有2个以上的羟基和24个或25个碳原子的脂肪酸酯,是选自碳原子数12~22的脂肪酸化合物的脂肪酸酯,以及感光性树脂组合物中的(d)脂肪酸酯的含量为0.2~6重量%。

[0020] (2)根据(1)所述的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,其特征在在于,感光性树脂组合物含有40~60重量%的(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物、20~50重量%的(b)具有1个以上的不饱和基团的交联剂、0.1~10重量%的(c)光聚合引发剂;以及(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物在分子中以嵌段状含有50重量%以上的由酰胺键构成的结构单元。

[0021] (3)根据(1)或(2)所述的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物,其特征在在于,(d)脂肪酸酯是脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯或单山萘酸丙三醇酯。

[0022] (4)一种柔性印刷用感光性树脂原版,其特征在在于,包含感光性树脂层、支撑体以及用于粘合感光性树脂层与支撑体的粘合层,所述感光性树脂层由(1)~(3)的任一项所述

的可水显影的柔性印刷用感光性树脂组合物构成。

[0023] (5) 根据(4)所述的柔性印刷用感光性树脂原版,其特征在于,所述感光性树脂原版用于采用了UV油墨或UV漆(UV varnish)的柔性印刷。

[0024] 发明效果

[0025] 本发明的柔性印刷用感光性树脂组合物由于在分子内具有羟基并且以特定量含有具有特定数目的碳原子的长链脂肪酸酯,因此使用此物质形成的感光性树脂原版可以维持凸版再现性同时显著降低凸版表面的粘着性,结果尘埃、纸粉变得难以附着在凸版,不仅可以难以引起印刷丢失的缺点,而且还可以保持印刷原版的长期保存性。本发明的柔性印刷用感光性树脂组合物尤其适于采用了UV油墨或UV漆的柔性印刷原版。

具体实施方式

[0026] 以下,详述本发明的柔性印刷用感光性树脂组合物。本发明的柔性印刷用感光性树脂原版含有具有本发明的柔性印刷用感光性树脂组合物的感光性树脂层、粘合层以及支撑体,粘合层为提高支撑体和感光性树脂层的粘合性而设置于其间。

[0027] 用于本发明的感光性树脂原版的支撑体虽为可挠性,但优选尺寸稳定性优异的材料,例如可以举出钢、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。基于机械特性、形状稳定化或印刷制版时的操作性等观点,支撑体的厚度为50~350 μm ,优选100~250 μm 。

[0028] 用于本发明的感光性树脂原版的粘合层是为存在于支撑体和感光性树脂层之间结合两者而设置的。粘合层可以由1个层形成,也可以由多个层形成。此外,粘合层优选含有胶粘剂成分和颜料并进一步含有流平剂和固化剂。

[0029] 作为用于粘合层的胶粘剂成分,例如可以举出聚酯树脂、环氧树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、酚树脂、丁二烯树脂、聚氨酯树脂、聚苯乙烯-聚异戊二烯共聚物树脂等,可以将这些物质单独使用或混合使用。基于耐溶剂性观点,这其中特别优选的胶粘剂成分是聚酯树脂和聚氨脂树脂。

[0030] 用于本发明的感光性树脂原版的感光性树脂层由本发明的感光性树脂组合物构成。本发明的感光性树脂组合物含有(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物、(b)具有1个以上的不饱和基团的交联剂、(c)光聚合引发剂和(d)分子内具有羟基的脂肪酸酯。感光性树脂组合物中除了(a)~(d)成分以外,可以进一步含有其他添加剂,例如热聚合抑制剂、增塑剂、染料、颜料、香料或抗氧化剂。

[0031] 作为(a)聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物,可以是在分子中以嵌段状含有50重量%以上、优选70重量%以上的由酰胺键构成的结构单元的高分子化合物。例如可以举出聚醚酰胺、聚醚酯酰胺、含叔氮的聚酰胺、铵盐型含叔氮原子的聚酰胺、具有1个以上酰胺键的酰胺化合物与有机二异氰酸酯化合物的加成聚合物等。其中,优选铵盐型含叔氮原子的聚酰胺。此外,当含有含叔氮原子的聚酰胺以及铵盐型含叔氮原子的聚酰胺时,若含有有机酸,则显影性会提高。作为有机酸,可以举出乙酸、乳酸、甲基丙烯酸,但并不限于这些物质。

[0032] 本发明的聚酰胺嵌段共聚物除了具有酰胺键以外也可以具有脲键和/或氨基甲酸酯键。通常UV油墨由于使用与用于印刷原版的感光性树脂组合物类似的组成成分,因此感

光性树脂层的抗UV油墨性差,但是本发明中通过在感光性树脂层中使用分子内具有酰胺键的聚酰胺和/聚酰胺嵌段共聚物,由此可以提高对UV油墨的耐性。感光性树脂组合物中的(a)成分的比例优选是40~60质量%。此外,基于可以赋予柔软性的观点,聚酰胺嵌段共聚物优选聚亚烷基二醇。作为具体的亚烷基二醇,可以举出聚乙二醇或其共聚物等。

[0033] 作为(b)具有1个以上的不饱和基团的交联剂,可以举出二季戊四醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、甘油、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、邻苯二甲酸这些物质的环氧乙烷加成物、双酚A或双酚F的二缩水甘油醚丙烯酸加成物、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙三醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯这样的多元缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸的加成反应物、己二酸这样的多元羧酸与缩水甘油醚(甲基)丙烯酸酯的反应加成物、丙二胺这样的多元胺与缩水甘油醚(甲基)丙烯酸酯的反应加成物等,但并不限于这些物质。(b)成分不仅可以使使用单一种类的化合物,也可以将两种以上混合使用。感光性树脂组合物中的(b)成分的比例优选是20~50重量%。

[0034] 作为(c)光聚合引发剂,例如可以举出二苯甲酮类、苯偶姻类、苯乙酮类、苯偶酰类、苯偶姻烷基醚类、苯偶酰烷基缩酮类、蒽醌类、噻吨酮类等。具体地,可以举出二苯甲酮、氯二苯甲酮、苯偶姻、苯乙酮、苯偶酰、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻异丁醚、苯偶酰二甲基缩酮、苯偶酰二乙基缩酮、苯偶酰二异丙基缩酮、蒽醌、2-乙基蒽醌、2-甲基蒽醌、2-烯丙基蒽醌、2-氯蒽醌、噻吨酮、2-氯噻吨酮等。感光性树脂组合物中的(c)成分的比例优选是0.1~10重量%的范围。

[0035] (d)脂肪酸酯是在分子内具有2个以上的羟基和24个或25个碳原子的脂肪酸酯,是选自碳原子数12~22的脂肪酸化合物的脂肪酸酯,具体地,只要使用由含有2个以上的羟基的多元醇与碳原子数12~22的脂肪酸所得到的脂肪酸酯即可。专利文献3的技术中,将脂肪酸直接作为柔性印刷版的凸版表面的降粘剂使用,而本发明中通过将脂肪酸予以酯化变为在分子内具有羟基,由此以提高与感光性树脂组合物中其他成分的亲和性、保持使柔性印刷版的凸版表面的粘着性降低的能力的状态有效防止印刷原版在长期保存时的渗出现象。

[0036] 作为用于脂肪酸酯的多元醇,例如可以举出甘油、三羟甲基丙烷、脱水山梨糖醇、山梨糖醇、聚甘油等。多元醇所具有的羟基的个数的上限并无特别限定,但通常为10个以下。此外,用于脂肪酸酯的脂肪酸是选自碳原子数12~22的脂肪酸的化合物,具体地优选是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、花生酸、山萘酸,更优选是碳原子数16~22的棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、花生酸、山萘酸。碳原子数少于上述范围时,不能降低粘着性,此外碳原子数多于上述范围时,虽然可以降低粘着性,但丧失版的透明感,曝光、显影后的凸版的深度(狭缝图案的深度)变浅,显著损害凸版的再现性。感光性树脂组合物中的(d)成分的比例优选是0.2~6重量%,优选是0.4~5重量%。(d)成分的比例少于上述范围时,不能降低粘着性,此外(d)成分的比例多于上述范围时,虽然可以降低粘着性,但丧失版的透明感,曝光、显影后的凸版的深度(狭缝图案的深度)变浅,显著损害凸版的再现性。此外,多元醇以及脂肪酸各自不仅可以使使用单一种类,而且也可以将两种以上混合使用。

[0037] 作为由这些多元醇以及脂肪酸得到的脂肪酸酯,具体地可以举出单山萘酸丙三醇酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯等。

[0038] 热聚合抑制剂为提高感光性树脂层的热稳定性而使用。作为热聚合抑制剂,可以

举出对苯二酚类、苯醌类、酚类、儿茶酚类、芳香族胺化合物类、苦味酸类、吩噻嗪类、 α -萘醌类、蒽醌类、硝基化合物类、硫化物类等。热聚合抑制剂的使用量,优选是感光性树脂组合物的0.001~2重量%,更优选是0.005~1重量%。这些化合物不仅可以仅使用单一种类,而且也可以将两种以上混合使用。

[0039] 在本发明中,为了提高感光性树脂组合物的柔软性,优选在感光性树脂组合物中配合增塑剂。作为增塑剂,优选与聚酰胺树脂相容性良好的化合物。例如,可以举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷等多元醇类,N-乙基甲苯磺酰胺、N-丁基苯磺酰胺、N-甲基苯磺酰胺等。其中,多元醇类可以进一步提高感光性树脂组合物的柔软性,因此优选,多元醇类中,特别优选二乙二醇或1,2-丁二醇。增塑剂的使用量优选为感光性树脂组合物的30重量%以下。这些化合物不仅可以单独使用,也可以两种以上混合使用。

[0040] 感光性树脂层的厚度优选是0.1~10mm。感光性树脂层的厚度小时,不能得到用作印刷版材料所必需的凸版深度,厚度大时,印刷版材料的重量受到抑制,操作时可能会产生实用方面不完善之处。

[0041] 感光性树脂版组合物除了熔融成形法之外,可以通过例如热压、注射模塑成形、或熔融挤出、溶液浇注等公知的任意方法成形为感光性树脂层。

[0042] 感光性树脂原版可以通过将成形为片状的感光性树脂层隔着粘层层叠在支撑体上而制作。此外,当做成片状的感光性树脂层层叠在支撑体上的层叠体而供给时,优选感光性树脂层上进一步层叠有保护层(覆盖膜)。保护层使用在塑料膜上例如在125 μ m厚的聚酯膜上以1~3 μ m的厚度涂布没有粘着性的透明且分散或溶解于显影液中的高分子化合物的层。通过将该具有薄的高分子的膜的保护层设置于感光性树脂层上,从而即使在感光性树脂层的表面粘着性强时也能容易地进行在接下来的曝光操作时进行的保护层的剥离。

[0043] 这样的层叠构成的感光性树脂原版,在感光性树脂层上紧贴并重叠具有透明图像部的负片或正片,从其上方照射活性光线来进行曝光。由此仅曝光部不溶化以及固化。活性光线优选使用通常以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、氙气灯、化学用荧光灯等光源。

[0044] 接着,通过用适当的溶剂尤其用中性的水溶解除去非曝光部分,从而得到具有鲜明的图像部的印刷版。为此,优选使用喷雾式显影装置、刷式显影装置等。

[0045] 实施例

[0046] 通过以下实施例示出使用本发明的感光性树脂组合物的效果,但本发明不受这些实施例限定。此外,实施例中的份意味着重量份。此外,表示表中的组成比例的数值也意味着重量份。

[0047] (高分子化合物1的制作)

[0048] 向反应器中投入 ϵ -己内酰胺50份、N,N'-双(γ -氨基丙基)哌嗪己二酸酯56份、1,3-双氨基甲基环己烷己二酸酯6.3份以及水10份,进行充分的氮置换之后密闭,缓慢加热。从内压达到10kg/cm²的时刻开始使反应器内的水缓慢馏出,1小时内回复到常压,之后于常压反应1小时。最高聚合温度为220℃。得到比粘度1.5的透明淡黄色的醇可溶性的两末端实质上为伯氨基、酰胺键以嵌段状结合的数均分子量约为3000的低聚物。将该低聚物46份溶解于甲醇200份之后,于搅拌下缓慢添加有机二异氰酸酯9份,该有机二异氰酸酯是使聚丙

二醇(重均分子量:1000)1000份与六亚甲基二异氰酸酯369份反应而得到的、两末端上实质性地具有异氰酸酯基的化合物。两者的反应在65℃下约15分钟即结束。将该溶液取到涂布有特氟龙(注册商标)的浅底盘中,将甲醇蒸发除去之后,减压干燥而得到聚酰胺嵌段共聚物(高分子化合物1)。该聚酰胺嵌段共聚物是比粘度为2.0、含有82重量%的由酰胺键构成的结构单元的嵌段成分、并且含有酰胺键以外的脲键和氨基甲酸酯键的高分子化合物。

[0049] (高分子化合物2的制作)

[0050] 向反应器中投入ε-己内酰胺50份、N,N'-双(γ-氨基丙基)哌嗪己二酸酯56份、1,3-双氨基甲基环己烷己二酸酯6.3份以及水10份,进行充分的氮置换之后密闭,缓慢加热。从内压达到10kg/cm²的时刻开始使反应器内的水缓慢馏出,1小时内回复到常压,之后于常压反应1小时。最高聚合温度为220℃。得到比粘度1.5的透明淡黄色的醇可溶性的两末端实质上为伯氨基、酰胺键以嵌段状结合的数均分子量约为3000的低聚物。将该低聚物46份溶解于甲醇200份之后,于搅拌下缓慢添加有机二异氰酸酯5份,该有机二异氰酸酯是使聚乙二醇(重均分子量:400)400份与六亚甲基二异氰酸酯369份反应而得到的、两末端上实质性地具有异氰酸酯基的化合物。两者的反应在65℃下约15分钟即结束。将该溶液取到涂布有特氟龙(注册商标)的浅底盘中,将甲醇蒸发除去之后,减压干燥而得到聚酰胺嵌段共聚物(高分子化合物2)。该聚酰胺嵌段共聚物是比粘度为2.1、含有90重量%的由酰胺键构成的结构单元的嵌段成分、并且含有酰胺键以外的脲键和氨基甲酸酯键的高分子化合物。

[0051] (高分子化合物3的制作)

[0052] 向反应器中投入ε-己内酰胺55份、N,N'-双(γ-氨基丙基)哌嗪己二酸酯40份、1,3-双氨基甲基环己烷己二酸酯7.5份以及水100份,进行充分的氮置换之后密闭,缓慢加热。从内压达到10kg/cm²的时刻开始使反应器内的水缓慢馏出,1小时内回复到常压,之后于常压下反应1小时,得到聚酰胺(高分子化合物3)。该聚酰胺是比粘度为2.4、仅由酰胺键构成的高分子化合物。

[0053] (支撑体的制作)

[0054] 将二氢硫代对甲苯胺0.5份溶解于二甲基氨基乙酰胺3.6份作为紫外线吸收剂,将“バイロン30SS”(东洋纺株式会社制品,固体成分浓度30%,分子量20000~25000)100份作为聚酯树脂溶液、将“U-CAT SA102”(サンアプロ株式会社制品,DBU-辛酸盐组合物)0.2份溶解于0.7份二恶烷作为催化剂予以混合。接着,将“コロネートL”(日本聚氨酯工业株式会社制品)10.2份用乙酸乙酯1.4份溶解并混合而作为多官能异氰酸酯,得到粘合剂组合物溶液。将该溶液均匀涂布于188μm厚的透明聚酯膜支撑体上,用120℃热风干燥机干燥1分钟,得到具有20μm涂膜的透明粘合层的支撑体。

[0055] (覆盖膜的制作)

[0056] 在125μm的聚酯膜上涂布厚2μm的聚乙烯醇(AH-26,日本合成化学株式会社制)的膜,制作覆盖膜。

[0057] 实施例1

[0058] (感光性树脂版组合物的制作)

[0059] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加单山萸酸丙三醇酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1

份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。

[0060] (感光性树脂版的制作)

[0061] 使上述感光性树脂组合物邻接上述支撑体的粘合层而流延,使上述覆盖膜的膜侧与感光性树脂组合物相接触,制作了层压总厚度为1390 μm 、感光性树脂层的厚度为932 μm 的片状层叠体的感光性树脂版。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0062] 实施例2

[0063] (感光性树脂版组合物的制作)

[0064] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0065] 实施例3

[0066] (感光性树脂版组合物的制作)

[0067] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单油酸酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0068] 实施例4

[0069] (感光性树脂版组合物的制作)

[0070] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加单山萘酸丙三醇酯1份、脱水山梨糖醇单油酸酯1份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0071] 实施例5

[0072] (感光性树脂版组合物的制作)

[0073] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯0.3份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二

甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物29.7份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0074] 实施例6

[0075] (感光性树脂版组合物的制作)

[0076] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯0.6份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物29.4份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0077] 实施例7

[0078] (感光性树脂版组合物的制作)

[0079] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯1份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物29份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0080] 实施例8

[0081] (感光性树脂版组合物的制作)

[0082] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺7份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯5份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物27份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0083] 实施例9

[0084] (感光性树脂版组合物的制作)

[0085] 将55份上述高分子化合物2于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进

行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0086] 实施例10

[0087] (感光性树脂版组合物的制作)

[0088] 将55份上述高分子化合物3于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0089] 实施例11

[0090] (感光性树脂版组合物的制作)

[0091] 将50份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯5份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的甘油二缩水甘油醚的丙烯酸加成物30份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0092] 实施例12

[0093] (感光性树脂版组合物的制作)

[0094] 将50份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的二乙二醇9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯4份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的甘油二缩水甘油醚的丙烯酸加成物31份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0095] 实施例13

[0096] (感光性树脂版组合物的制作)

[0097] 将50份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的1,2-丁二醇9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯6份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的甘油二缩水甘油醚的丙烯酸加成物29份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0098] 比较例1

[0099] (感光性树脂版组合物的制作)

[0100] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺11份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0101] 比较例2

[0102] (感光性树脂版组合物的制作)

[0103] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加硬脂酸3份、乳酸4份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0104] 比较例3

[0105] (感光性树脂版组合物的制作)

[0106] 将55份上述高分子化合物2于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加エキセパール(excepar1)MY-M(花王株式会社制:肉豆蔻酸肉豆蔻醇酯)3份、乳酸4份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0107] 比较例4

[0108] (感光性树脂版组合物的制作)

[0109] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加单木蜡酸丙三醇酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0110] 比较例5

[0111] (感光性树脂版组合物的制作)

[0112] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之

后,添加单癸酸丙三醇酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0113] 比较例6

[0114] (感光性树脂版组合物的制作)

[0115] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺6份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加脱水山梨糖醇单硬脂酸酯8份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物25份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0116] 比较例7

[0117] (感光性树脂版组合物的制作)

[0118] 相对于水100份、甲苯10份,添加NBR胶乳(日本瑞翁制:Nipol LX531B)至固体成分成为55份为止,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9.0份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯2份、乳酸5份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,使用捏合机,进行混炼以及除去水分,得到固体感光性树脂组合物。

[0119] 参考例1

[0120] (感光性树脂版组合物的制作)

[0121] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加单硬脂酸丙三醇酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0122] 参考例2

[0123] (感光性树脂版组合物的制作)

[0124] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加单棕榈酸丙三醇酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0125] 参考例3

[0126] (感光性树脂版组合物的制作)

[0127] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加单月桂酸丙三醇酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0128] 参考例4

[0129] (感光性树脂版组合物的制作)

[0130] 将55份上述高分子化合物1于65℃下加热溶解于甲醇100份中,并添加作为增塑剂的N-乙基甲苯磺酰胺9份、1,4-萘醌0.001份、对苯二酚单甲醚0.1份,搅拌溶解30分钟。之后,添加单肉豆蔻酸丙三醇酯2份、乳酸5份、水18份、作为光聚合引发剂的苯偶酰二甲基缩酮1份、作为光聚合性不饱和化合物的丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物28份,搅拌溶解30分钟。接着,慢慢升温,使甲醇和水馏出,浓缩至釜内的温度达到110℃为止。在该阶段得到具有流动性的粘稠的感光性树脂组合物。感光性树脂版的制作与实施例1同样地进行。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0131] (感光性树脂版的制作)

[0132] 与上述支撑体的粘合层接触地配置上述感光性树脂组合物,使上述覆盖膜的涂层膜侧与感光性树脂组合物相接触,通过加热至100℃的热压,使之成为层压总厚度为1390μm、感光性树脂层的厚度为932μm的片状层叠体,从而制作感光性树脂版。感光性树脂组合物的详细情况和评价结果示于表1。

[0133] (显影性评价)

[0134] 在没有进行曝光的版中,用刷式洗涤器(120μmφ尼龙刷、日本电子精机株式会社制作JW-A2-PD型)将自来水用作显影液,以30℃下的显影时间为指标评价显影性。

[0135] 评价结果用以下基准表示。

[0136] ○:能在3分钟以内显影的版

[0137] △:能在超过3分钟、5分钟以内显影的版

[0138] ×:不能在7分钟以内显影的版

[0139] ××:不能用自来水显影的版

[0140] (凸版显影再现性评价)

[0141] 将生版于25℃的环境下保管7天以上后,剥离125μm的聚酯膜,真空贴合检查负片,使用活性光线(光源Philips10R,365nm中的照度9mW/cm²)从比感光性树脂表面高5cm之处以灰梯尺显示16段的曝光时间进行照射。

[0142] 检查负片的图像使用如下的负片。

[0143] 网点:150线2%~95%

[0144] 独立点:直径200μm、300μm的点

[0145] 独立细线:40μm、50μm的线

[0146] 凸版深度:狭缝宽度300 μm 的线

[0147] 灰梯尺:感光度测定用灰梯负片

[0148] 接着,用刷式洗涤器(120 $\mu\text{m}\phi$ 尼龙刷、日本电子精机株式会社制作JW-A2-PD型)将自来水用作显影液,30 $^{\circ}\text{C}$ 下显影得到凸版图像。此外,在上述显影性评价中不能用自来水显影的版,使用肥皂粉(自然丸的肥皂粉)将pH11的肥皂水用作显影液,40 $^{\circ}\text{C}$ 下显影得到凸版图像。如此进行得到凸版图像后,进一步对在70 $^{\circ}\text{C}$ 下热风干燥10分钟,用同一化学射线曝光2分钟得到的凸版图像进行评价。评价结果以凸版的上述部分图像没有缺少、扭曲地得到再现的网点、独立点、独立细线进行评价。

[0149] ○:图像没有缺少、扭曲的情况下,网点、独立点、独立细线得到再现,并且狭缝宽度300 μm 的狭缝深度能再现50 μm 以上的版

[0150] ×:图像没有缺少、扭曲的情况下,网点、独立点、独立细线没有得到再现,并且狭缝宽度300 μm 的狭缝深度在50 μm 以下再现的版

[0151] (滚球评价)

[0152] 将生版保管7天以上后,剥离125 μm 的聚酯膜,真空贴合具有150 \times 100mm的实地图像(能150 \times 100mm整面曝光的图像)的负片,使用活性光线(光源Philips10R,365nm中的照度9mW/cm²)从比感光性树脂表面高5cm之处以灰梯尺显示16段的曝光时间进行照射。接着,用刷式洗涤器(120 $\mu\text{m}\phi$ 尼龙刷、日本电子精机株式会社制作JW-A2-PD型)将自来水用作显影液,30 $^{\circ}\text{C}$ 下显影得到凸版图像。此外,在上述显影评价中为×的版,将用于感光性树脂组合物的制作的甲醇作为显影液使用,使用120 $\mu\text{m}\phi$ 尼龙刷在20 $^{\circ}\text{C}$ 下进行显影。之后,70 $^{\circ}\text{C}$ 下热风干燥10分钟之后,制作用同一活性光线曝光2分钟得到的印刷用凸版。进一步,对于在上述显影评价中为××的版,将用于感光性树脂组合物的制作的甲苯作为显影液使用,使用120 $\mu\text{m}\phi$ 尼龙刷在20 $^{\circ}\text{C}$ 下进行显影。之后,70 $^{\circ}\text{C}$ 下热风干燥10分钟之后,制作用同一活性光线曝光2分钟得到的印刷用凸版。

[0153] 将制作的凸版的粘合层膜表面用双面胶粘贴在铁板上,倾斜设置凸版以使倾斜角度成为5 $^{\circ}$ 。之后,将直径11mm、重5.5g的钢铁制球体置于凸版上部的表面,计量测定滚动120mm的时间进行评价。

[0154] 评价结果用以下基准表示。

[0155] ○:3秒以内滚动的版

[0156] △:在超3秒、10秒以内滚动的版

[0157] ×:滚动耗时10秒以上的版

[0158] (印刷性评价)

[0159] 将生版保管7天以上后,剥离125 μm 的聚酯膜,真空贴合具有150 \times 100mm的实地图像(能150 \times 100mm整面曝光的图像)的负片,使用活性光线(光源Philips10R,365nm中的照度9mW/cm²)从比感光性树脂表面高5cm之处以灰梯尺显示16段的曝光时间进行照射。接着,用刷式洗涤器(120 $\mu\text{m}\phi$ 尼龙刷、日本电子精机株式会社制作JW-A2-PD型)将自来水用作显影液,30 $^{\circ}\text{C}$ 下显影得到凸版图像。此外,对于在上述显影评价中为×的版,将用于感光性树脂组合物的制作的甲醇作为显影液使用,使用120 $\mu\text{m}\phi$ 尼龙刷在20 $^{\circ}\text{C}$ 下进行显影。之后,70 $^{\circ}\text{C}$ 下热风干燥10分钟之后,制作用同一活性光线曝光2分钟得到的印刷用凸版。

[0160] 实地印刷丢失评价通过柔性印刷机(株式会社MCK制:FPR302)使用Bestcure(株式会社T&K TOKA制)作为油墨、使用雷鳥コート(中越纸浆公司制)作为印刷纸实施。关于印刷条件,网纹辊使用800线的网纹辊、缓冲片使用SA3120LL18(ROGERS CORPORATION制),调整印压(将凸版挤推到纸的距离)至实地油墨浓度成为1.6abs,使印刷速度为40m/分,评价印刷1000次时刻的印刷物的印刷丢失的数目。

[0161] 评价结果用以下基准表示。

[0162] ○:丢失数小于5个

[0163] △:丢失数为5个以上小于10个

[0164] ×:丢失数为10个以上

[0165] (保存稳定性评价)

[0166] 准备将生版于25℃的环境下保管7天的样品A和将生版于55℃的环境下保管90天后于25℃的环境下保管7天的样品B,进行保存稳定性评价。

[0167] 首先,关于样品B,确认剥离125μm的聚酯膜时表层有无渗出。

[0168] 评价结果用以下基准表示。

[0169] ○:没有渗出者

[0170] ×:有渗出者

[0171] 进一步,为确认粘合性能,对于各自的保管样品,在与凸版图像再现性评价相同的条件下制作凸版。制作后,于溶剂(丁酮)中浸渍6小时,确认凸版图像是否产生剥离。此外,当凸版图像再现性差时,由于不能进行评价,因此为不能评价。

[0172] 评价结果用以下基准表示。

[0173] ○:A和B都没有确认到在凸版图像产生剥离者

[0174] ×:在A未确认到凸版图像产生剥离,但在B确认了凸版图像的剥离者

[0175] ××:A和B都在凸版再现性评价中为×者、或A和B都确认了凸版图像的剥离者

[0176] (凸版硬度评价)

[0177] 将上述感光性树脂组合物以用厚度125μm的2片聚酯膜夹持的方式配置,通过加热至100℃以形成总厚度为1250μm、感光性树脂层的厚度为1000μm的片状层叠体的热压,制作感光性树脂片。然后,使用活性光线(光源Philips10R、365nm下的照度9mW/cm²),从距感光性树脂片的表面高度5cm的距离开始,以灰梯尺显示16段的曝光时间照射各个聚酯膜面。然后,剥离聚酯膜,将光固化的感光性树脂层切成3cm见方的样品片,将这些样品片重叠6片,制作硬度测定用样品。用德国兹韦克公司制造的肖氏硬度计(肖氏A型),在室温下(25℃)测定肖氏A硬度。

[0178] [表1]

[0179]

感光性树脂组合物	成分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
(a) 高分子化合物	高分子化合物 1	55	55	55	55	55	55	55	55
	高分子化合物 2								
	高分子化合物 3								
(b) 交联剂	NBR 胶乳								
	丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物	28	28	28	28	29.7	29.4	29	27
(c) 光聚合引发剂	甘油二缩水甘油醚的丙烯酸加成物								
	苯偶酰二甲基缩酮	1	1	1	1	1	1	1	1
脂肪酸酯	脱水山梨糖醇单油酸酯		2	2	1	0.3	0.6	1	5
	脱水山梨糖醇单硬脂酸酯								
	单癸酸丙三醇酯								
	单肉豆蔻酸丙三醇酯								
	单月桂酸丙三醇酯								
	单棕榈酸丙三醇酯								
	单硬脂酸丙三醇酯								
	单山萘酸丙三醇酯	2			1				
	单木蜡酸丙三醇酯								
	肉豆蔻酸肉豆蔻醇酯								
脂肪酸	硬脂酸								
	N-乙基甲苯磺酰胺	9	9	9	9	9	9	9	7
增塑剂	二乙二醇								
	1, 2-丁二醇								
酸	乳酸	5	5	5	5	5	5	5	5
	显影性 (显影时间)	○ (120 秒)							
版性能评价	凸版图像再现性	○ (1 秒)	○ (3 秒)	△ (4 秒)	△ (4 秒)	△ (9 秒)	○ (6 秒)	△ (4 秒)	△ (2 秒)
	滚球评价	○ (1 个)	○ (2 个)	△ (3 个)	△ (3 个)	△ (8 个)	○ (4 个)	△ (3 个)	△ (2 个)
粘着性评价	印刷性评价	○	○	○	○	○	○	○	○
	有无渗出	○	○	○	○	○	○	○	○
保存稳定性评价	粘着性能	○	○	○	○	○	○	○	○
	肖氏 A 硬度	83	83	83	83	84	84	83	84

[0180]

感光性树脂组合物中的成分		实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
(a) 高分子化合物	高分子化合物 1			50	50	50
	高分子化合物 2	55				
	高分子化合物 3		55			
	NBR 胶乳					
(b) 交联剂	丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物	28	28			
	甘油二缩水甘油醚的丙烯酸加成物			30	31	29
(c) 光聚合引发剂	苯偶酰二甲基缩酮	1	1	1	1	1
	脱水山梨糖醇单油酸酯					
	脱水山梨糖醇单硬脂酸酯	2	2	5	4	6
	单癸酸丙三醇酯					
	单肉豆蔻酸丙三醇酯					
	单月桂酸丙三醇酯					
	单棕榈酸丙三醇酯					
	单硬脂酸丙三醇酯					
	单山萘酸丙三醇酯					
	单木蜡酸丙三醇酯					
脂肪酸酯	肉豆蔻酸肉豆蔻醇酯					
脂肪酸	硬脂酸					
增塑剂	N-乙基苯磺酰胺	9	9	9		
	二乙二醇				9	
酸	1, 2-丁二醇					9
	乳酸	5	5	5	5	5
版性能评价	显影性 (显影时间)	○ (120 秒)				
	凸版图像再现性	○	○	○	○	○
粘着性评价	球体滚动评价	△ (3 秒)	△ (3 秒)	△ (2 秒)	○ (3 秒)	○ (2 秒)
	印刷性评价	△ (2 个)	△ (2 个)	△ (3 个)	○ (2 个)	○ (2 个)
保存稳定性评价	有无渗出	○	○	○	○	○
	粘着性能	○	○	○	○	○
凸版硬度	肖氏 A 硬度	84	85	83	79	78

[0181]

感光性树脂组合物	成分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
(a) 高分子化合物	高分子化合物 1	55	55	55	55	55	55		55	55	55	55
	高分子化合物 2			55								
	高分子化合物 3											
(b) 交联剂	NBR 胶乳							55				
	丙二醇二缩水甘油醚的丙烯酸加成物	28	28	28	28	28	25	28	28	28	28	28
	甘油二缩水甘油醚的丙烯酸加成物											
(c) 光聚合引发剂	苯偶酰二甲基缩酮	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	脱水山梨糖醇单油酸酯											
	脱水山梨糖醇单硬脂酸酯						8	2				
脂肪酸酯	单癸酸丙三醇酯					2						
	单肉豆蔻酸丙三醇酯											2
	单月桂酸丙三醇酯										2	
	单棕榈酸丙三醇酯									2		
	单硬脂酸丙三醇酯								2			
	单山萘酸丙三醇酯											
	单木蜡酸丙三醇酯			3								
	肉豆蔻酸肉豆蔻醇酯											
	硬脂酸		3									
	N-乙基苯磺酰胺	11	9	9	9	9	6		9	9	9	9
增塑剂	二乙二醇											
	1, 2-丁二醇											
酸	乳酸	5	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5
	显影性 (显影时间)	O (120 秒)										
版性能评价	凸版图像再现性	O	O	X	X	X	X	O	O	O	O	O
	球体滚动评价	X (50 秒)	O (1 秒)	O (1 秒)	O (1 秒)	X (16 秒)	O (1 秒)	X (90 秒)	O (1 秒)	△ (4 秒)	△ (7 秒)	△ (9 秒)
粘着性评价	印刷性评价	X (60 个)	O (1 个)	O (1 个)	O (1 个)	X (20 个)	O (1 个)	X (90 个)	O (1 个)	O (3 个)	O (4 个)	△ (7 个)
	有无渗出	O	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O
保存稳定性评价	粘着性能	O	X	不能评价	不能评价	O	不能评价	XX	O	O	O	O
	肖氏 A 硬度	81	83	84	83	83	85	70	83	83	83	83
凸版硬度												

[0182]

(d) 脂肪酸酯的详细情况

[0183]

化合物名	羟基的数目	碳原子数目
------	-------	-------

脱水山梨糖醇单油酸酯	3	24
脱水山梨糖醇单硬脂酸酯	3	24
单癸酸丙三醇酯	2	13
单肉豆蔻酸丙三醇酯	2	17
单月桂酸丙三醇酯	2	15
单棕榈酸丙三醇酯	2	19
单硬脂酸丙三醇酯	2	21
单山萘酸丙三醇酯	2	25
单木蜡酸丙三醇酯	2	27

[0184] 从表1可知,在本发明的范围内的实施例1~13,无论哪一个在版性能(显影性、凸版图像再现性)、粘着性评价(滚球评价、印刷性评价)、保存稳定性评价(有无渗出、粘合性能)都优异。而不含(d)成分脂肪酸酯的比较例1,其粘着性评价(滚球评价、印刷性评价)较差。与专利文献3同样地含有脂肪酸代替(d)成分脂肪酸酯的比较例2,其保存稳定性评价(有无渗出、粘合性能)较差。含有分子内不具有羟基且碳原子数过多的脂肪酸酯代替(d)成分脂肪酸酯的比较例3,其保存稳定性评价(有无渗出、粘合性能)较差。(d)成分脂肪酸酯的碳原子数过多的比较例4,凸版图像再现性以及保存稳定性评价(有无渗出、粘合性能)较差。(d)成分脂肪酸酯的碳原子数过少的比较例5,粘着性评价(滚球评价、印刷性评价)较差。(d)成分脂肪酸酯的含量过高的比较例6,凸版图像再现性以及粘合性能较差。含有胶乳代替(a)成分聚酰胺和/或聚酰胺嵌段共聚物的比较例7,显影性、粘着性评价(滚球评价、印刷性评价)、粘合性能较差。此外,从凸版硬度的角度来看,使用二乙二醇或1,2-丁二醇作为增塑剂的实施例12、13,与使用这些增塑剂以外的增塑剂的实施例1~11相比,肖氏A硬度低,柔软性优异。另外,参考例1~4分别相当于与本申请相同的申请人的在先申请PCT/JP 2017/005672的说明书的实施例2~5。参考例1~4分别相当于(d)脂肪酸酯是分子内具有2个以上羟基和21、19、15或17个碳原子的脂肪酸酯,是选自碳原子数18、16、12或14的脂肪酸化合物的脂肪酸酯的情况。参考例1~4也与实施例1~11同样,版性能(显影性、凸版图像再现性)、粘着性评价(滚球评价、印刷性评价)、保存稳定性评价(渗出的有无、粘合性能)均优异。本发明针对由于上述在先申请的国际调查报告中指出的支持性不足而意图在上述在先申请的权利范围中排除的范围((d)脂肪酸酯是分子内具有2个以上羟基和24个或25个碳原子的脂肪酸酯,是选自碳原子数为12~22的脂肪酸化合物的脂肪酸酯的范围),取得权利。

[0185] 产业上的利用可能性

[0186] 根据本发明,可以制作作为具有长期保存稳定性的树脂版的同时降低了表面的粘着性的凸版,可以进一步降低印刷时的缺陷,提高印刷品位也非常容易。因此,可以期待本发明对产业界大大做出贡献。