



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91100894.2

[51] Int.Cl⁵

G03G 5/043

[43] 公开日 1991年10月2日

[22] 申请日 91.1.12

[30] 优先权

[32] 90.1.12 [33] US [31] 464,058

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 格拉谢拉·B·布朗谢-芬察
张德琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

G03F 7/027

说明书页数: 38 附图页数: 1

[54] 发明名称 含有光聚合抑制剂的具有改善了的分辨率的可光硬化组合物

[57] 摘要

具改善环境宽容度和网点形状的光致硬化静电主板, 含有 1) 导电基底和其上涂布层, 2) 光致硬化组合物, 所具感光速度为 3-90 毫焦耳/厘米² 的曝光能量, a) 至少两种不相容有机聚合物粘合剂, b) 至少一种具至少一个烯不饱和基的单体, c) 能在光化辐射曝光后活化烯不饱和单体聚合反应的光引发剂或光引发剂体系, d) 链转移剂, e) 至少一种聚合抑制剂, 按光致硬化组合物总重计用量至少 0.1%, 以及采用主板的静电复印方法, 该主板用于制图、复制印刷所得的影像的彩色校样、制备印刷电路、阻光层、锡焊掩膜等。

权 利 要 求 书

1. 一种光致硬化的静电主板，含有

(1) 一种导电基底，和在其上的涂层

(2) 一层光硬化组合物，它具有的感光速度是需要在 $3 - 90$ 毫焦耳/厘米² 范畴内的曝光能量的，基本上由以下成份组成

(a) 至少两种不相溶的有机聚合物粘合剂，

(b) 至少一种单体化合物，它具有至少一个乙烯不饱和基团，

(c) 一种光引发剂或光引发剂体系，它在对光化辐射曝光后能活化至少一种乙烯不饱和单体的聚合反应，

(d) 一种链转移剂，和

(e) 至少一种聚合反应抑制剂，其用量为基于光致硬化组合物的总重量而计算，为至少 0.1% (wt. %)。

2. 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板，其特征在于光致硬化组合物层具有的感光速度为需要在 $3 - 30$ 毫焦耳/厘米² 范围内的曝光能量的。

3. 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板，其特征在于聚合反应抑制剂是这样一种化合物，它选自由以下组成的一组，环状苯基酰肼，烷基和芳基取代的酚，醌，和氢醌，叔丁基 儿茶酚，1、2、3-三羟基苯， β -萘酚，吩噻嗪，硝基苯，二硝基苯，三硝基苄酮，对-亚苯基二胺，硝基甲基苯胺，羟基甲基苯胺，亚硝基二甲基苯胺，1-(2'-硝基-4', 5'-二甲氧基)苯基-1-(4-叔丁基苯氧基)乙烷和二亚硝基二聚体。

4. 根据权利要求 3 的光致硬化静电主板，其特征在于环状苯基

酰肼聚合反应抑制剂是 1 - 苯基吡唑烷 - 3 - 酮。

5 . 根据权利要求 3 的光致硬化静电主板, 其特征在于聚合反应抑制剂是 1 - 4 、 4 - 三甲基 - 2 、 3 - 重氮二环 - (3 , 2 , 2) - 壬 - 2 - 烯 - N , N - 二氧化物

6 . 根据权利要求 3 的光致硬化静电主板, 其特征在于聚合反应抑制剂是对 - 苯醌。

7 . 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于光致硬化层的各组份存在的量为以下重量百分数, 它是以该层的总重量为基础计算的, 所有粘合剂 (a) 4 0 - 7 0 % , 所有单体 (b) 1 0 - 4 0 % , 光引发剂或光引发剂体系 (c) 1 - 2 0 % , 链转移剂 (d) 0 . 0 5 - 1 0 % , 和聚合反应抑制剂 (e) 0 . 1 - 4 % 。

8 . 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于不相溶的一有机聚合物粘合剂是选自至少一种具有 T g 值高于 8 0 °C 的粘合剂和至少一种具有低于 7 0 °C 的 T g 值的粘合剂。

9 . 根据权利要求 8 的光致硬化静电主板, 其特征在于具有 T g 值高于 8 0 °C 的粘合剂是选自由以下组成的一组: 丙烯酸和甲基丙烯酸聚合物和共聚物, 乙烯基聚合物和共聚物, 聚乙烯醇乙缩醛, 聚碳酸酯, 聚砜, 聚醚酰亚胺, 和聚亚苯基氧化物。

1 0 . 根据权利要求 9 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物。

1 1 . 根据权利要求 1 0 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚 (苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯)

1 2 . 根据权利要求 1 0 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚 (甲基丙烯酸甲酯) 。

1 3 . 根据权利要求 9 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚碳酸酯。

1 4 . 根据权利要求 9 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚砒。

1 5 . 根据权利要求 8 的光致硬化静电主板, 其特征在于具有低于 7 0 ℃的 T g 值的粘合剂是由以下一组中选出的, 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物, 乙烯基聚合物和共聚物, 聚乙烯醇乙缩醛, 聚酯, 聚醚烷, 丁二烯共聚物, 纤维素酯和纤维素醚。

1 6 . 根据权利要求 1 5 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是甲基丙烯酸酯聚合物或共聚物。

1 7 . 根据权利要求 1 6 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚(甲基丙烯酸乙酯)。

1 8 . 根据权利要求 1 6 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚(甲基丙烯酸异丁酯)。

1 9 . 根据权利要求 1 6 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚(甲基丙烯酸环己酯)。

2 0 . 根据权利要求 1 6 的光致硬化静电主板, 其特征在于粘合剂是聚(丙烯酸叔丁酯)。

2 1 . 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于单体化合物 (b) 是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯化合物, 它们具有至少二个末端乙烯不饱和基团。

2 2 . 根据权利要求 2 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于单体化合物是丙氧基化的三丙烯酸甘油酯。

2 3 . 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于至少一

种单体化合物是丙氧基化的三丙烯酸甘油酯和三甲醇基丙烷的三丙烯酸酯的混合物。

24. 根据权利要求1的光致硬化静电主板，其特征在于光引发剂是2、4、5-三苯基咪唑基二聚体。

25. 根据权利要求24的光致硬化静电主板，其特征在于光引发剂是2、2'、4、4'-四(邻-氯苯基)-5、5'-双(间，对-二甲氧基苯基)二咪唑。

26. 根据权利要求24的光致硬化静电主板，其特征在于光引发剂是2，2'-双(邻-氯苯基)-5，5'-双(间-甲氧基苯基)-二咪唑。

27. 根据权利要求1的光致硬化静电主板，其特征在于链转移剂是选自由以下组成的一组，N-苯基甘氨酸，1，1-二甲基-3，5-二酮环己烷，2-巯基-苯并噻唑，2-巯基苯并噁唑，2-巯基苯并咪唑，季戊四醇四(巯基乙酸酯)，4-乙酰氨基苯硫酚，巯基琥珀酸，十二烷硫醇， β -巯基乙醇，2-巯基乙磺酸，1-苯基-4H-四唑-5-硫醇，6-巯基嘌呤一水化合物，双-(5-巯基-1，3，4-噻二唑-2-基)，2-巯基-5-硝基苯并咪唑，和2-巯基-4-硫代-6-氯苯并噁唑。

28. 根据权利要求27的光致硬化静电主板，其特征在于链转移剂是2-巯基苯并噁唑。

29. 根据权利要求27的光致硬化静电主板，其特征在于链转移剂是2-巯基苯并咪唑。

30. 根据权利要求1的光致硬化静电主板，其特征在于光引发剂是苯偶酰酮缩醇。

3 1 . 根据权利要求 3 0 的光致硬化静电主板, 其特征在于光引发剂是二甲氧基 - 2 - 苯基乙酰苯。

3 2 . 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于光引发剂是苯偶姻醚。

3 3 . 根据权利要求 3 2 的光致硬化静电主板, 其特征在于光引发剂是苯偶姻甲基醚。

3 4 . 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于存在有敏化剂化合物。

3 5 . 根据权利要求 3 4 的光致硬化静电主板, 其特征在于敏化剂化合物是 2 - { 9 ' - (2 ' , 3 ' , 6 ' , 7 ' - 四氢 - 1 H , 5 H - 苯并 [i , j] - 亚喹啉基) } - 5 , 6 - 二甲氧基 - 1 - 茚酮。

3 6 . 根据权利要求 1 的光致硬化静电主板, 其特征在于该光致硬化组合物层基本上是由以下成份所组成

(a) 聚 (苯乙烯 / 甲基丙烯酸甲酯) 和聚 (甲基丙烯酸乙酯) ,

(b) 一种选自由以下组成的一组, 的单体化合物, 丙氧基化的三丙烯酸甘油酯, 三甲醇基丙烷三丙烯酸酯和它们的混合物, 和

(c) 2 , 2 ' , 4 , 4 ' - 四 (邻 - 氯苯基) - 5 , 5 ' - 双 (间, 对 - 二甲氧基苯基) 二咪唑,

(d) 巯基苯并噁唑, 和

(e) 1 - 苯基吡唑烷 - 3 - 酮

3 7 . 根据权利要求 7 的光致硬化静电主板, 其特征在于聚合物粘合剂组份 (a) 存在 5 0 - 6 5 % (w t . %) , 单体化合物组份 (b) 存在 2 0 - 3 5 % (w t .) , 光引发剂组份 (c) 存在 2 -

10% (w t.), 链转移剂存在的量是 0.05 - 4% (w t.), 和聚合反应抑制剂存在的量是 0.1 - 2.5% (w t.), 这些重量百分比是基于光致硬化组合物的总重量计算的。

38. 一种静电复印方法, 包含有

(A) 将含有以下成份的光致硬化静电主板对光化辐射进行影像曝光

(1) 一种导电性基底, 和其上的涂层

(2) 一层光致硬化的组合物, 它具有的感光速度为需要在 3 - 90 毫焦耳/厘米² 范围内的曝光能量的, 其基本上由以下成份所组成

(a) 至少两种不相溶的有机聚合物粘合剂,

(b) 至少一种单体化合物, 具有至少一个乙烯不饱和基团,

(c) 光引发剂或光引发剂体系, 在对光化辐射曝光后, 它能活化至少一种乙烯不饱和单体的聚合反应,

(d) 一种链转移剂, 和

(e) 至少一种聚合反应抑制剂, 其用量为至少 0.1% 重量, 是以光致硬化组合物的总重量为基础的,

(B) 给光致硬化主板充以静电, 和

(C) 给已充电的光致硬化主板施用一种带相反电荷的静电调色剂。

39. 根据权利要求 38 的方法, 其特征在于曝光辐射是用数字化的方法来调制的。

40. 根据权利要求 39 的方法, 其特征在于数字化的方法是一种计算机控制的, 发射可见光的激光器。

41. 根据权利要求 38 的方法, 其特征在于曝光辐射是用模拟

方法来调制的。

4 2 . 根据权利要求 4 1 的方法, 其特征在于模拟方法是一种线状的或半色调的负像或图型被插入到辐射光源和光致硬化的静电主板之间的方法。

4 3 . 根据权利要求 3 8 的方法, 其特征在于静电充电是通过电晕放电完成的。

4 4 . 根据权利要求 3 8 的方法, 其特征在于带相反电荷的静电调色剂是存在于静电液体显影剂中。

4 5 . 根据权利要求 4 4 的方法, 其特征在于该静电液体显影剂基本上是由以下成份所组成

(a) 一种以大量存在的非极性液体

(b) 热塑性树脂颗粒, 该树脂颗粒所具有的平均颗粒尺寸为小于 $10\ \mu\text{m}$,

(c) 一种非极性液体可溶解的离子性的或两性离子性的电荷指示剂化合物。

4 6 . 根据权利要求 3 8 的方法, 其特征在于带相反电荷的静电调色剂是一种干燥的静电调色剂。

4 7 . 根据权利要求 4 4 的方法, 其特征在于已调色的影像是被转移到一个接受体上。

4 8 . 根据权利要求 4 7 的方法, 其特征在于该接受体是纸。

4 9 . 根据权利要求 4 7 的方法, 其特征在于该接受体是一种被覆盖以导体的绝缘板。

5 0 . 根据权利要求 4 6 的方法, 其特征在于已调色的影像是被转移到一接受体上。

5 1 . 根据权利要求 5 0 的方法，其特征在于该接受体是纸。

5 2 . 根据权利要求 5 0 的方法，其特征在于该接受体是一种被覆盖以导体的绝缘板。

5 3 . 根据权利要求 3 8 的方法，其特征在于光致硬化组合物层基本上是由以下成份构成

(a) 聚(苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯)和聚(甲基丙烯酸乙酯)；

(b) 一种选自由下列构成的一组中的单体化合物，丙氧基化的三丙烯酸甘油酯，三甲醇基丙烷三丙烯酸酯，和它们的混合物，

(c) 2 , 2 ' , 4 , 4 ' - 四(邻-氯苯基) - 5 , 5 ' - 双(间, 对-二甲氧基苯基)二咪唑，

(d) 2 - 巯基苯并噁唑，和

(e) 1 - 苯基吡唑烷 - 3 - 酮。

含有光聚合抑制剂的具有改善了的分辨率的可光硬化组合物

本发明涉及一种用于静电复印的光硬化静电主板。更确切地说，本发明涉及一种改善了的的光硬化静电主板，该主板在一导电基底上有一层光硬化组合物，该组合物含有至少两种非兼容的粘合剂，和一种聚合抑制剂化合物。

静电复印过程采用了一种印刷板，通常是相应于“主板”(master)，它是通过产生一个绝缘材料的图形来制备的，即一种影像，这种图形或影像是位于一个接地的导电基底的表面上。在静电复印过程中，一种静电荷被施于主板的表面上，如通过电晕放电。主板上载有绝缘材料的部分保持有电荷，而与此同时，在主板的其余部分上的电荷通过接地的导电基底而放电。这样，在绝缘材料上就形成了一种静电荷的潜影，该影像随后，或者是用通过给其充以带相反电荷的颗粒，通常是相应于“调色剂”，或者是通过用液体静电显影剂来显影。然后将调色剂转移，如通过静电的或其它的方法，转移到另一个表面上，如纸或聚合物膜，在这里使其中和放电，即“定影”，从而复制出了主板上的影像。因为主板上的影像是永久存在的，所以，通过重复充电，调色，和转移步骤可以制备出多个复制件。

Riesenfeld等人的美国专利U. S. 4, 732, 831公开了一种改善了的静电复印方法，它采用一种在一导电基底上具有可光聚合的或可光硬化的涂层的主板。该涂层含有有机聚合物粘合剂，乙烯

基不饱和单体，以及光引发剂体系。当主板对具有欲制图型的光化辐射曝光时（即合适波长的光），涂层的已曝光区域便聚合，并显示出比未曝光区域高出很多的电阻值。因此，当随后将主板用于静电复印方法中时，已聚合的区域将保持有电荷，它将被用调色剂显影，同时未聚合的区域将通过导电的背底向大地放电，并因此而不吸引调色剂。

已经发现可光聚合主板的静电性能随室温周围的环境温度的少量变化而发生可观的变化。这些静电性能随环境温度和湿度的变化会降低影像质量和网点数的获得。同时也发现了当具有明显不同 T_g 值的粘合剂的掺合物被引入到组份配方中时，感光聚合物静电主板的环境稳定性得到了显著的改善。一般地，一种高 T_g 值/高电阻的粘合剂，如聚（苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯）（70：30）被混合以一种较低 T_g 值的粘合剂，如高分子量的 Elvacite® 2024 或 Elvacite® 2045。加入多种粘合剂以扩大曝光区域和未曝光区域的玻璃化转变。他们将通过降低粘度的变化来改善整个主板的工作性能，而粘度的变化反过来又与放电速率的变化，与温度的波动相关联。在高温时，未曝光的主板放电很快，结果减少了获得的网点数，且最终失去了高照网点。相反地，在低温时的放电速率的减少伴随着阴影网点的损失，从而增加了网点的获得。虽然多种粘合剂体系显著地改善了对于环境的工作表现，特别是在 $30\% \leq \text{相对湿度} \leq 60\%$ 和 $60^\circ \text{F} (15.6^\circ \text{C}) \leq \text{温度} \leq 80^\circ \text{F} (26.7^\circ \text{C})$ 的范围内时，光散射相反地影响了网点范围和使用单一粘合剂体系时可获得的曝光强度。

一般地，大多数具有适当的分子量的聚合物粘合剂彼此之间都不相容。这一现象的结果是，在一典型的浓度下，人们可以观察到混合物中的两种粘合剂的相分离。检验相分离的一种标准方法是浊点法，

它是温度或浓度的函数。浊点法是这样的，在一种聚合物中存在有很多已形成的小体元，而同时在其它的聚合物中却存在很少，相应地其它体元具有相反的性质。这些体元的尺寸典型地大约相当于光的波长。这些具有大小波动的介电常数（或衍射指数）的小区域导致了大量的光散射，并因此而导致了混合物的雾状性质。

图像模糊和网点范围（或其不足）是相分离或粘合剂不相容的直接结果。在一种清晰的可光聚合体系中，在入射光的方向上，入射光子在大约 $1/\lambda$ 的距离内被吸收，其中 λ 是入射光的波长。在多种粘合剂的情况下，光在两相的界面上散射，所以在聚合反应发生之前光子向各个角度重新辐射。结果虽然光传播相同的距离 $1/\lambda$ ，但方向发生了改变，聚合反应可能在不希望的区域中发生。

现在已经发现可光聚合的静电主板具有改善了的解像力，其中复制半色调的网点的网点范围和曝光强度得到了控制，它可以通过向形成光硬化层的可光硬化组合物中加入以下示出的聚合反应抑制剂来制备，其用量也在下面给出。

根据本发明，这里提供了一种可光硬化的静电主板，含有：

（1）一种导电性基底，然后在其上涂布

（2）一种可光硬化的组合物层，它具有的感光速度是需要 3 - 90 毫焦耳/平方厘米范围内的曝光能量，其基本上由以下物质组成

（a）至少两种不相溶的有机聚合物粘合剂，

（b）至少一种单体化合物，它具有至少一个乙烯不饱和基团，

（c）一种光引发剂或光引发剂体系，在对光化辐射曝光时它可以活化至少一个乙烯不饱和单体的聚合反应，

（d）一种链转移剂，和

(e) 至少一种聚合反应抑制剂，其用量是基于可硬化组合物总重量的至少 0 . 1 %。

根据本发明的一个实例，这里提供了一种静电复印方法，包括

(A) 将含有以下成份的一种可光硬化静电主板对光化辐射进行影像曝光

(1) 一种导电基底，然后在其上涂布

(2) 一种可光硬化组合物层，它具有的感光速度需要 3 - 9 0 毫焦耳/平方厘米范围内的曝光能量，基本上由以下物质组成

(a) 至少两种不相溶的有机聚合物粘合剂，

(b) 至少一种单体化合物，它具有至少一个乙烯不饱和基团，

(c) 一种光引发剂或光引发剂体系，在对光化辐射曝光后它能够活化至少一个乙烯不饱和单体的聚合反应，

(d) 一种链转移剂，和

(e) 至少一种聚合反应抑制剂，其用量是基于可光硬化组合物的总重量而计算，为至少 0 . 1 %。

(B) 给可光硬化主板充以静电，和

(c) 向已充电的可光硬化主板上施加带有相反静电荷的调色剂。

在伴随本发明并且成为本发明的一部分材料的图中：

图 1 示出的是先有技术中可光硬化层对于给定的光子密度的聚合百分度 (曲线 A)，和本发明的可光硬化层的聚合百分度 (曲线 B)。

贯穿整个说明书，下面列出的术语具有以下含意：

在后面附加的权利要求中，“基本上由…组成”的意思是可光硬化层的组合物不排除那些未指明的组份，从已认识的角度看，它们并不妨碍该层的优越性。例如，除下面描述的基本组份外，还可以存在

添加的组份，如敏化剂，包括可见光敏化剂，抗晕剂，紫外光吸收剂，剥离助剂，着色剂，表面活性剂，增塑剂，电子授体，电子受体，电荷载体，等等，同样描述如下。

可光硬化与可光聚合在本发明中可以互换使用。

玻璃化转变温度 (T_g) 是主要的特征温度，在高于此温度时，无定型的聚合物吸收了足够的热能，由玻璃态向橡胶态变化，并伴有物理性质上的很大变化，这种变化是由于分子运动变得容易了。

单体的意思是简单的单体，以及聚合物，通常具有低于 1500 的分子量，具有至少一个，优选的是两个或多个，能够进行交联或加成聚合的乙烯基团。

具有改善了的环境宽容度以及改善了的分辨率的可光聚合层，与只有一种粘合剂的这样的涂层相比，在未曝光的状态下，具有扩展了的玻璃化转变温度。玻璃化转变范围通过向配方中加入一种粘合剂的掺合物而被扩展，这种粘合剂掺合物具有至少一种高 T_g 值的粘合剂和至少一种低 T_g 值的粘合剂。在这些配方中的单体掺合物也同样被发现能够进一步改善环境宽容度。粘合剂混合物至少由两种具有不同的玻璃化转变温度的材料组成。一般地，已经发现优选的是一种高 T_g 值的粘合剂（大约在 $80 - 110^\circ\text{C}$ 的范围内）和一种低 T_g 值的粘合剂（大约在 $50 - 70^\circ\text{C}$ 的范围内）。低 T_g 值的粘合剂的分子量被发现对于可光硬化组合物的温度稳定性没有显著的影响，主要是调变涂布性能。

现在已经发现通过向配方中加入聚合反应抑制剂可以改善网点范围和曝光宽容度。聚合反应抑制剂延长了聚合反应开始前的诱导期，诱导期的长短正比于抑制剂的浓度。如以下所描述的那样，聚合反应

抑制剂在改善含有不相溶粘合剂的配方的网点范围方面是很有效的。在可光聚合的组合物不相溶粘合剂配方中，简单的诱导作用对于网点范围的影响效果可以从图 1 中得到理解。

图 1 中，说明先有技术的曲线 A 显示出，一些曝光量为 I_0 的光子产生 $X\%$ 的聚合度，而同时，一些曝光量为 αI_0 的光子散射到周围的区域中，而在这个区域中并不希望聚合反应，产生了 $\alpha X\%$ 的聚合度。在说明本发明的曲线 B 中，一些曝光量为 I_1 的光子产生 $Y\%$ 的聚合度，但曝光量为 βI_1 的光子散射到了周围的区域中，而在这个区域中并不发生聚合反应，实际上也就是没有产生聚合反应，因为这些光子的强度太低，不足以克服已被抑制了的光硬化组合物的聚合反应诱导期。

基本的组份包括：

粘合剂

适合的粘合剂包括：丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物和共三元聚合物，乙烯基聚合物和共聚物，聚乙烯醇乙缩醛，聚酯，聚碳酸酯，聚氨酯，聚砜，聚醚酰亚胺，聚亚苯基氧化物，丁二烯共聚物，纤维素酯，纤维素醚，等等。对于能够改善环境宽容度的组合物配方，聚合物粘合剂的选择依赖于它们的 T_g 值。一种聚合物的 T_g 值受主链和侧链基团的化学结构的影响。具有刚性结构的聚合物一般显示出高的 T_g 值，同时较为柔性的聚合物显示出低的 T_g 值。具有所希望的 T_g 值的聚合物可以通过刚性和柔性单体的适当结合的共聚反应来获得。下面的出版物在这里引作参考，它总结了文献中已知的均聚物的玻璃化转变温度，"Polymer Handbook"，J.Brandrup & E.H.Immergut

编辑, John Wiley & Sons 公司, 1975。所述出版物的 III-140-192 部分列出了大多数已知聚合物的 T_g 值。

具有大于 80°C 的 T_g 值的有效粘合剂的例子包括:

商标名称或代码	化学组份	T_g 值($^\circ\text{C}$)
---------	------	-----------------------------

乙烯基聚合物和共聚物

PSMMA	聚(苯乙烯(70)/甲基丙烯酸甲酯(30))	95
Cycolac® CTB	丙烯腈/丁二烯/苯乙烯	80-84
(Borg-Warner)	聚苯乙烯	100
	聚 α -甲基苯乙烯	168
	聚氯乙烯	80
	聚氯亚乙烯	100
	聚丙烯腈	96

甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物

聚甲基丙烯酸甲酯	110
聚甲基丙烯酸异冰片酯	147
聚甲基丙烯酸苯酯	110
聚甲基丙烯酸叔丁酯	107
聚甲基丙烯酸异丙酯	81

缩合聚合物

Lexan® 101 (G.E.)	聚碳酸酯	150
	聚砒	190
ULTEM® (G.E.)	聚醚酰亚胺	215
	聚亚苯基氧化物	210
	聚(1,4-环己烷二甲醇对苯二酸酯)	85

聚乙烯基乙缩醛

聚(乙烯基乙缩醛)	83
Formvar® (Monsanto) 聚(乙烯基缩甲醛)	92-113

具有小于70℃Tg值的有效粘合剂的例子包括:

商标名称或代码	化学组份	Tg值(℃)
---------	------	--------

丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯聚合物和共聚物

	聚(甲基丙烯酸乙酯)	70
Elvacite® 2042	聚(甲基丙烯酸乙酯)	65
Elvacite® 2045	聚(甲基丙烯酸异丁酯)	55
Elvacite® 2014	甲基丙烯酸甲酯共聚物	40
Elvacite® 2044	聚(甲基丙烯酸正丁酯)	15
Elvacite® 2046	聚(甲基丙烯酸正丁酯/异丁酯)	35
(E.I. du Pont de Nemours & Co.)	聚(甲基丙烯酸环己基酯)	66
	聚(丙烯酸叔丁酯)	41

乙烯基酯和共聚物

聚(乙酸乙烯酯)	32
----------	----

乙烯基聚合物和共聚物

氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物	63
--------------	----

聚乙烯基乙缩醛

Butvar® (Monsanto)	聚(乙烯基乙缩醛)	62-68
--------------------	-----------	-------

聚脲烷

Estane® 5715	聚脲烷	16
(B.F. Goodrich)		

聚酯

聚对苯二酸四亚甲基二醇酯 45

丁二烯共聚物

苯乙烯/丁二烯共聚物 <70

纤维素酯和醚

乙基纤维素 43

优选的粘合剂包括Elvacite® 树脂，因为它们的T_g值范围是从15℃到105℃。低T_g值树脂包括聚甲基丙烯酸乙酯（T_g70℃），Elvacite® 2045或2042，它们与高T_g值的树脂聚（甲基丙烯酸甲酯）（T_g110℃）或聚（苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯）相结合是特别优选的。粘合剂聚（甲基丙烯酸乙酯）（T_g70℃）和聚（苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯）的结合能够给出具有好的环境响应和涂布性质的可光聚合的组合物。

混合起来的粘合剂应该具有在 $10^{13} - 10^{20}$ ohm-cm范围内的电阻率，优选的范围是 $10^{13} - 10^{18}$ ohm-cm。

单体

任何适合与六芳基二咪唑引发剂体系一起使用的乙烯不饱和和可光致聚合的或可光致交联的化合物都可在实施本发明的过程中使用。

具有至少两个末端乙烯不饱和基团的优选的单体是二，三，四丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，如二丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸二亚乙基二醇酯，二丙烯酸三亚乙基二醇酯，二丙烯酸甘油酯，三丙烯酸甘油酯，丙氧基化的三丙烯酸甘油酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸1，2-丙二醇酯，三甲基丙烯酸1，2，4-丁三醇酯，二丙烯

酸 1, 4-环己二醇酯, 二甲基丙烯酸 1, 4-苯二酚酯, 三丙烯酸季戊四醇酯, 三甲基丙烯酸季戊四醇酯, 四甲基丙烯酸季戊四醇酯, 二丙烯酸 1, 3-丙二醇酯, 二甲基丙烯酸 1, 5-戊二醇酯, 三丙烯酸三甲醇基丙烷酯, 三丙烯酸乙氧基化的三甲醇基丙烷酯, 分子量为 100-500 的聚亚乙基二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯, 三-(2-羟乙基)异氰尿酸酯的三丙烯酸酯, 等等。含有芳香结构的单体, 如乙氧基化的双酚 A 的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯也是有效的。特别优选的单体是丙氧基化的三丙烯酸甘油酯, 三丙烯酸三甲醇基丙烷酯和三-(2-羟乙基)异氰尿酸酯的三丙烯酸酯。

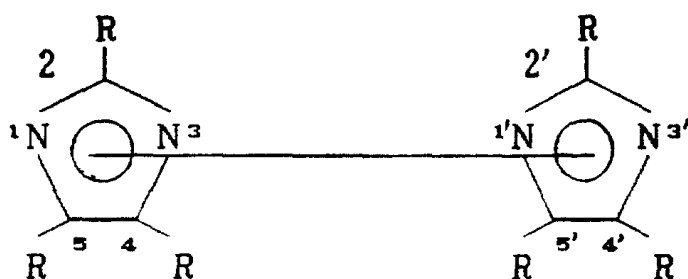
电阻率在大约 $10^3 - 10^9$ ohm-cm 范围内的单体是特别有效的。单体的混合物也已经被发现能够增进对可光硬化主板的环境稳定性的改善。丙氧基化的三丙烯酸甘油酯和三甲醇基丙烷的三丙烯酸酯以 2:1 的比例的掺合物被发现能给出最好的整体工作性能。其它的单体掺合物, 如三-(2-羟乙基)异氰尿酸酯的三丙烯酸酯和三甲醇基丙烷的三丙烯酸酯显示出良好的温度稳定性。

引发剂和/或引发剂体系

大量能够产生自由基的化合物可以被应用在可光致聚合的组合物中。优选的引发剂体系是 2, 4, 5-三苯咪唑基二聚体, 它带有氢授体, 同时也为人们所知的另一种名称是 2, 2', 4, 4', 5, 5'-六芳基二咪唑, 或 HABI'S, 和它们的混合物, 它们在对光化辐射曝光后能分解形成相应的三芳基咪唑基自由基。HABI's 和 HABI 引发的可光致聚合的体系的使用对于除静电用途外其它方面的应用, 在先有的大量专利中已有公开。这些专利包括: Chambers 的

美国专利 U . S . 3 4 7 9 1 8 5 , Chang 等人的美国专利 US3549367, Baum 和 Henry 的美国专利 US3652275, Cescon 的美国专利 US3784557, Dueber 的美国专利 U S 4 1 6 2 1 6 2 , Dessauer 的美国专利 U S 4 2 5 2 8 8 7 , Chambers 等人的美国专利 U S 4 2 6 4 7 0 8 , Wada 等人的美国专利 U S 4 4 1 0 6 2 1 , 和 Tanaka 等人的美国专利 U S 4 4 5 9 3 4 9 , 这些专利公开的内容在这里被引作参考。有效的 2 , 4 , 5 - 三芳基咪唑基二聚体公开于 Baum 和 Henry 的美国专利 U S 3 6 5 2 2 7 5 的第 5 栏 4 4 行至第 7 栏 1 6 行, 其公开内容在这里引作参考。任何公开在先有专利中的 2 - 邻 - 取代的 H A B I 都可以在本发明中使用。

可以用下列通式来表示 H A B I ' S :



其中 R 代表芳基, 如苯基, 萘基, 等基团。2 - 邻 - 取代的 H A B I 是这样一些基团, 即在这些基团中在 2 - 和 2' - 位置上的芳香基团是邻位取代的, 或是具有多环稠合的芳香基团。芳香基团的其它位置上可以是未被取代的或是载有任何满足下面条件的取代基, 即在曝光后这些取代基不影响 H A B I 的分解, 或者是不会不利地影响光致聚合物体系的电学或其它特性。

优选的HABI'S是2-邻-氯取代的六苯基二咪唑，在其中苯基上的其它位置是没有被取代的或是被氯，甲基，或甲氧基取代的。最为优选的引发剂包括：2-(邻-氯苯基)-4,5-二(间-甲氧苯基)咪唑二聚体，2-(邻-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体，和2,5-二(邻-氯苯基)-4-(间,对-二甲氧苯基)咪唑二聚体，以上每一种都典型地与一种以下描述的链转移剂一起使用。

在可光致硬化的组合物中代替HABI类型光引发剂，且同样也有效的光引发剂包括：取代的或未取代的多核醌，芳香酮，和苯偶姻醚。这些其它的光引发剂的例子是醌，例如，9,10-蒽醌，1-氯蒽醌，2-氯蒽醌，2-甲基蒽醌，2-乙基蒽醌，2-叔丁基蒽醌，八甲基蒽醌，1,4-萘醌，9,10-菲醌，1,2-苯并蒽醌，2,3-苯并蒽醌，2-甲基-1,4-萘醌，2,3-二氯萘醌，1,4-二甲基蒽醌，2,3-二甲基蒽醌，2-苯基蒽醌，2,3-二苯基蒽醌，3-氯-2-甲基蒽醌，蒽烯醌，7,8,9,10-四氢并四苯醌，1,2,3,4-四氢苯并蒽-7,12-二酮；芳香酮，例如，二苯酮，4,4'-二(二甲基氨基)二苯酮；4,4'-二(二乙基氨基)二苯酮，4-丙烯酰氧基-4'-二乙基氨基二苯酮，4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯酮，咕吨酮，噻吨酮；和苯偶姻醚，例如，苯偶姻甲基和乙基醚，苯甲基酮缩醇，例如，二甲氧基-2-苯基-苯乙酮。在美国专利US 2 760 863中还描述了另外一些同样也有效的光引发剂，它们包括连位酮醛缩合的(ketaldehyl)醇如苯偶姻，新戊偶姻，偶姻醚， α -烃基-取代的芳香偶姻，包括 α -甲基苯偶姻， α -烯丙基苯偶姻，和 α -苯基苯

偶姻。加合体系包括在Chang的美国专利U S 3 7 5 6 8 2 7中公开的 α -二酮与胺的结合，及在Barzynski等人的美国专利U S 4113593中公开的二苯酮与对-二甲基氨基苯甲醛或与对-二甲基氨基苯甲酸酯的结合。

氧化还原体系，特别是那些包含染料的，如，Rose Bengal® 2-二丁基氨基乙醇，在实施本发明的过程中也同样是有有效的。可光致还原的染料和还原剂，如那些公开在美国专利U S 2 8 5 0 4 4 5；US 2 8 7 5 0 4 7；U S 3 0 9 7 0 9 6，U S 3 0 7 4 9 7 4，U S 3 0 9 7 0 9 7；U S 3 1 4 5 1 0 4；和U S 3 5 7 9 3 3 9，中的；以及吩噻，噻吩，和醌系列染料也可以被用来引发光致聚合反应，这些公开内容在这里被引作参考。关于染料敏化的光致聚合反应的有益的讨论可在“Dye Sensitized Photopolymerization” by D.F. Eaton in Adv. in Photochemistry, Vol. 13, D.H.Volman, G.S. Hammond, 和 K. Gollinick, eds., Wiley-Interscience, New York, 1986, pp. 427-487中找到。

链转移剂 / 共引发剂

在先有专利中确定的，与H A B I引发的可光致聚合体系一起使用的链转移剂 / 共引发剂可以被采用。例如，Baum和Henry的美国专利U S 3 6 5 2 2 7 5公开了N-苯基甘氨酸，1，1-二甲基-3-5-二酮代环己烷，和有机硫醇，如2-巯基苯并噻唑，2-巯基苯并噁唑，2-巯基苯并咪唑，季戊四醇四（巯基乙酸酯），4-乙酰氨基硫代苯酚，巯基琥珀酸，十二硫醇， β -巯基乙醇，1-苯基-4-H-四唑-5-硫醇，6-巯基嘌呤-水合物，双-（5-巯基-1，

3, 4-噻二唑-2-基), 2-巯基-5-硝基苯并咪唑, 和 2-巯基-4-巯基-6-氯代苯并噻唑, 这些些公开内容在这里引作参考。本领域已知的各种叔胺也是有用的, 如无色染料。在光致聚合物组合物中能够用作链转移剂的其它化合物包括各种其它类型的化合物, 如 (a) 醚, (b) 酯, (c) 醇, (d) 含有烯丙基的或苯甲基的氢枯烯的化合物, (e) 乙缩醛和 (f) 醛, 如在MacLachlan的美国专利US 3 390 996第12栏18行至48行中公开的那样, 其公开的内容在这里引作参考。优选的化合物是 2-巯基苯并恶唑 (2-MBO), 2-巯基苯并咪唑 (2-MBI) 和 2-巯基苯并噻唑 (2-MBT)。

聚合反应抑制剂

聚合反应抑制剂是这样一些化学物质, 它们可以与自由基反应, 延长诱导期, 和/或实际上减小聚合反应的速率。诱导期代表这样一个阶段, 在该阶段中, 在抑制剂消耗掉之前聚合反应不会向前进行。一些抑制剂在改变聚合反应的历程上比其它的更为有效, 这依赖于抑制剂的化学结构, 抑制剂的反应性, 抑制剂与自由基的反应性, 单体的性质, 其它抑制剂的存在, 如氧, 以及在其中进行聚合反应的介质。因此, 抑制剂的有效浓度可以变化很大。很多有机的和无机的化合物已知是在自由基引发的聚合反应中作抑制剂。(参考: G.F.D'Alelio, *Fundamental Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, London, P.323-330, 1952; P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, P. 161-177, 1953)。有效的聚合反应抑制剂包括含有醌型, 硝基, 亚硝基, 氨基,

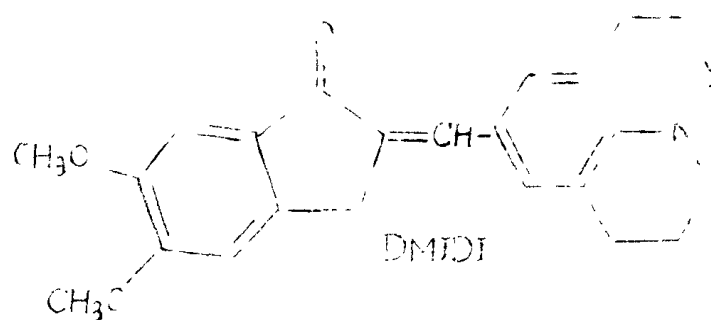
或酚结构的芳香化合物，如环状苯基酰肼，如1-苯基吡唑烷-3-酮（菲尼酮），1-苯基-4-甲基吡唑烷-3-酮（菲尼酮B），1-苯基-4，4-二甲基吡唑烷-3-酮（dimezone）和其它化合物，它们公开在Dessauer和Firmani的专利第5栏第20至52行中，其公开内容在这里引作参考；烷基和芳基取代的酚类，如对-甲氧基苯酚，2，6-二-叔丁基对-甲苯酚；氢醌和醌，如氢醌，对-甲苯醌，对-苯醌，等等，叔-丁基儿茶酚，1，2，3-三羟基苯， β -萘酚，吩噻嗪，硝基化合物，如硝基苯，二硝基苯，三硝基苄酚，等等。在Pazos的美国专利US 4 1 6 8 9 8 2中描述的二亚硝基二聚体也是有效的，其公开内容在这里引作参考；芳香胺抑制剂，对-亚苯基二胺，硝基二甲基苯胺，羟基甲基苯胺，和亚硝基二甲基苯胺，等等。优选的抑制剂是TAOBN，即1，4，4-三甲基-2，3-重氮二环-(3，2，2)-壬-2-烯-N，N-二氧化物，1-苯基吡唑烷-3-酮和对苯醌。其它的聚合反应抑制剂公开于Pazos的美国专利US 4 1 9 8 2 4 2中，其公开内容在这里引作参考。一种特殊的聚合反应抑制剂是1-(2'-硝基-4'，5'-二甲氧基)苯基-1-(4-叔丁基苯氧基)乙烷。这些抑制剂可以单独使用，也可以结合起来使用。

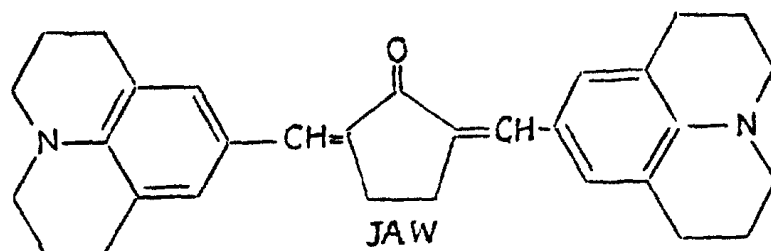
添加组份

可光致硬化的组合物也可以含有其它通常用于光致聚合体系中的组份。这些组份包括：敏化剂，抗光晕剂，紫外吸收剂，剥离助剂，着色剂，表面活性剂，增塑剂，电子授体，电子受体，电荷载体，等等。

可以与这些光引发剂一起使用，且有效的敏化剂包括那些公开于美国专利U S 3 5 5 4 7 5 3；U S 3 5 6 3 7 5 0；U S 3563751；U S 3 6 4 7 4 6 7；U S 3 6 5 2 2 7 5；U S 4 1 6 2 1 6 2；U S 4 2 6 8 6 6 7；U S 4 3 5 1 8 9 3；U S 4 4 5 4 2 1 8；U S 4 5 3 5 0 5 2；和U S 4 5 6 5 7 6 9中的，其公开内容在这里引作参考。

优选的一组可见光敏化剂包括：双-（对-二烷基氨基亚苄基）酮，它们公开于Baum和Heury的美国专利U S 3 6 5 2 2 7 5中，和公开在Dueber的美国专利U S 4 1 6 2 1 6 2，以及U S 4 2 6 8 6 6 7和U S 4 3 5 1 8 9 3中的亚芳基（arylydene）芳基酮，每一种公开内容在这里都被引作参考。这些化合物增加了引发剂体系对可见光波长的敏感性，而在这个波长范围内可发射出激光。特别优选的敏化剂是DMJDI：2- { 9' - (2' , 3' , 6' , 7' - 四氢 - 1 H , 5 H - 苯并 [i , j] - 亚喹啉基) - 5 , 6 - 二甲氧基 - 1 - 茚酮，和JAW：2 , 5 - 双 { 9' - (2' , 3' , 6' , 7' - 四氢 - 1 H , 5 H - 苯并 [i , j] - 亚喹啉基) } 环戊酮，它们的结构分别如下：





在光致硬化的组合物中有效的抗光晕剂包括已知的抗光晕染料。

减少光学效应如光散射，在本发明中有效的紫外辐射吸收材料公开于美国专利US 3 8 5 4 9 5 0中，其公开内容在这里引作参考。

存在于组合物中作为剥离助剂的化合物已在Bauer的美国专利US 4 3 2 6 0 1 0中有描述，其公开内容在这里引作参考。一种特殊的剥离助剂是聚己酸内酯。

适合的增塑剂包括：三亚乙基二醇、三亚乙基二醇二丙酸酯，三亚乙基二醇二辛酸酯、三亚乙基二醇双（2-乙基己酸酯）、四亚乙基二醇二庚酸酯、聚亚乙基二醇、己二酸二乙酯、磷酸三丁酯、邻苯二甲酸酯和苯甲酸酯化合物、等等。能够产生相当效果的其它增塑剂对于熟悉本领域的人是显而易见的。

适合的电子授体和受体公开于Blanchet Fincher等人的美国专利US 4 8 4 9 3 1 4中，其公开内容在这里引作参考。

适合的电荷载体公开于Blanchet-Fincher等人的美国专利US 4 8 1 8 6 6 0中，其公开内容在这里引作参考。

比 例

一般地，各组份应采用下列大致的比例：总粘合剂 40—70%，优选的是 50—65%；总单体 10—40%，优选的是 20—35%；光引发剂 1—20%，优选的是 2—10%，链转移剂 0.05—10%，优选的是 0.05—4%；和聚合反应抑制剂 0.1—4%，优选的是 0.1—2.5%。这些都是重量百分数，基于整个光致聚合或光致硬化体系的重量而计算的。

优选的比例依赖于对每一种组份所选的特定的化合物，和光致硬化组合物预期的用途。链转移剂和聚合反应抑制剂的量应该是这样的，即所获得的感光度需要在 3—90，优选的是 3—30 毫焦耳/平方厘米范围内的曝光能量。同时，高电导的单体采用的量可以少于低电导单体的使用量，因为前者在由未曝光区域上消除电荷上将更为有效。

光引发剂的量，如 H A B I，将取决于曝光膜感光度的需要。加有超过 10% 的 H A B I 成份的光致硬化组合物能够提供高敏度（高感光速度）的膜，并且可与激光成像一起应用于记录数字化的信息，如用在数字式彩色校样上。这样的膜是 Legere 的美国专利申请序号 07/284,861，1988 年 12 月 13 日申请的发明的主题。对于相似的应用，如通过一个负片曝光，膜的感光速度要求依赖于曝光的方式。具有较慢的感光速度的膜对于相似的应用是可以接受的。

涂布/基底

光致硬化层是通过将光致聚合组合物各种成份在一溶剂中混合来制备的，如二氯甲烷，通常采用的重量比例是大约 15：85 至 25：75（固体比溶剂），在一个基底上涂布，并蒸发掉溶剂。涂层应该是均一的，而且在干燥后，应该具有的厚度是 3—20 μm ，

优选的是 $7 - 12 \mu m$ 。干燥涂层的重量应该是大约 30 至 $200 mg / dm^2$ ，优选的是 80 至 $150 mg / dm^2$ 。一种覆盖层，如聚乙烯，聚丙烯，聚乙二醇对苯二酸酯，等等，在溶剂蒸发后，优选地置于光致硬化层的上面，以便起保护作用。

基底应该是均一的，而且无缺陷，如小孔，撞痕，和刮痕存在。它可以是一个支持体，如纸，玻璃，合成树脂及类似物，在它的一面或两面，通过蒸发沉积或溅镀化学沉积的方法，已经被涂以金属，导电金属氧化物，或金属卤化物，如涂过铝的聚乙二醇对苯二酸酯；或导电的纸或聚合物膜。直接置于导电支持体上的已涂布过的基底可以被直接置于印刷装置上。

另一方面，基底可以是一种非导电的膜，优选的是一种可剥离的膜，如聚乙烯，或聚丙烯。在保护性的覆盖层除去后，可将光致硬化层层压到印刷装置上的导电支持体上，且将粘性的，光致硬化层与支持体相邻。然后基底就起到了覆盖层的作用，并且在曝光后将其除去，但要在充电之前。

再一方面，导电支持体可以是金属板，如铝，铜，锌，银或其它类似物；或者是一种支持体，它已被涂以含有以下成份的聚合物粘合剂，它们是：金属，导电金属氧化物，金属卤化物，导电聚合物，碳，或其它导电填充剂。

电特性

为了评价光致硬化的组合物，采用充电和测量的标准条件来测量未曝光的光致硬化层上的电压，将其作为时间的函数。

希望得到的光致硬化元件的电性质取决于沉积到光致硬化表面上

的电荷，和所采用的特定的调色剂体系的电性质。理想地，在接触的时候，如用显影剂分散体，在已曝光区域的电压（ V_{exp} ）应该至少为 10 V，优选的是至少为 100 V，并且甚至可高达 400 V 或更高，大于在未曝光区域的电压值（ V_{unexp} ）。已曝光区域的电阻率应该在大约 10^{-14} 和 10^{-17} ohm-cm 之间。在未曝光区域的电阻率应该在 10^{12} - 10^{15} ohm-cm 之间，而且已曝光区域的电阻率与未曝光区域的电阻率之比应该至少为 100。充电后施用调色剂或显影剂的典型的时间是在 1 秒和 5 秒之间。

曝光 / 充电 / 调色 / 转移

为了提供要求的电导差异，曝光必须是足够充分的，以便使已曝光区域基本上聚合。可以通过或者是数字的方法或者是模拟的方法来调制曝光辐射线。模拟曝光利用线状或半色调负性的或者其它的图形插入到辐射源和膜之间。对于模拟曝光，紫外光源是优选的，因为光致聚合的体系对较短波长的辐射是很敏感的。可以通过电计算和控制的发光激光器来完成数字化曝光，激光以光栅的形式来扫描该膜。对于数字化曝光，一种高感光速度的膜，即含有高水平量的 H A B I 的膜，而且它已被用增感染料对较长波长的光敏化过，这种膜是优选的。电子束曝光也可以被使用，但不是优选的，因为这需要昂贵的曝光仪器。

优选的静电充电方法是电晕放电。其它的充电方法包括：电容放电，负性电晕放电，屏蔽的电晕充电装置（corotron, scorotron），等等。

可以使用任何静电调色剂或显影剂，以及任何施用显影剂的方法

。液态调色剂，即颜料化的树脂调色剂颗粒在以大量存在的非极性液体分散体中的悬浮体，是优选的。通常使用的液体是Isopar[®]支链脂肪烃（由Exxon公司销售），它具有小于30的贝壳杉脂丁醇值。这些是高纯度的异链烷烃部分的窄馏份，具有以下的沸点范围，Isopar[®]-G, 157-176℃, Isopar[®]-H 176-191℃, Isopar[®]-K 177-197℃, Isopar[®]-L 188-206℃, Isopar[®]-M 207-254℃, Isopar[®]-V 254-329℃。液体显影剂可以含有各种添加剂，它们在以下专利中有描述，Mitchell的美国专利US 4 631 244，US 4 663 264，和US 4 734 352；Taggi的美国专利US 4 670 370；El-Sayed和Taggi的美国专利US 4 702 984；Larson的美国专利US 4 702 985；Trout的美国专利US 4 707 429；Larson和Trout的美国专利US 4681831。液体静电显影剂可以按Larson的美国专利US 4760009中描述的方法来制备。这些专利中公开的内容在这里引作参考。

在液体静电显影剂中还可以存在的有热塑性树脂，它们具有小于10 μm的平均颗粒尺寸，它们是，例如，乙烯（80-99.9%）与丙烯酸，甲基丙烯酸，或丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯（20-0.1%）的共聚物，其中烷基是1-5个碳原子的，如乙烯/甲基丙烯酸（89:11），在190℃时具有的熔体指数为100的共聚物。优选的非极性液体能够溶解这样的显影剂中存在的离子性或两性离子性的组份，例如，卵磷脂和Basic Barium Petronate[®]油溶性石油磺酸酯，Witco Chemical Corp., New York, NY。

在以上描述的光致硬化组合物中有效的许多单体在这些Isopar[®]烷烃中是可溶的，尤其是在Isopar[®]-L中。因此，用以Isopar[®]为基

础的显影剂重复调色来制取多个拷贝，会导致通过将单体由未曝光区域中提取出来而使光致硬化主板的电性质退化。优选的单体是相对来说在Isopar® 烷烃中不溶解的，从而过多地用这些液体接触不会导致由这些单体制备成的光致硬化层的过度退化。由其它的更易溶的单体制成的光致硬化静电主板仍然可以用于制备多个拷贝，只是得采用具有较少溶剂作用的分散体的液体显影剂。

可以采用的具有代表性的干燥的静电调色剂包括：Kodak Ektaprint K, Hitachi HI-调色剂HMT-414, Canon NP-350F调色剂, Toshiba T-50p调色剂，等等。

在显影后，已调色的影像被转移到一接受体表面上，如纸，用于制备校样。其它的接受体是聚合物膜，或布。对于制备集成电路板，转移体的表面可以是一绝缘板，在其上通过转移来印得导电电路线，或者是该表面为被覆盖以导体的绝缘板，如被覆盖以铜层的纤维玻璃板，在其上通过转移来印得光该胶。

转移可以通过静电的或其它的方法来完成，如通过与粘附性的接受体表面相接触。静电转移可以用任何已知的方法来完成，如通过将接受体表面，如纸，与已调色的影像相接触。粘合辊或电晕，当带有负电压时，将会使两表面压在一起，保证了紧密地接触。粘合后，将一种正性电晕放电施加到纸的背面，使调色剂颗粒离开静电主板转移到纸上。

工业实用性

具有改善了的解像力的光致硬化静电主板在图表工艺领域特别有用，尤其是在彩色校样领域，在此领域中已制备好的校样通过印刷可

出多个重复的图像。这是通过控制光致硬化静电主板的曝光和未曝光区域中的电导，从而来控制复制半色调网点的获得来完成的。因为保持在半色调网点上的电压几乎是线性地与网点面积百分比相关，所以影像上各处的液体静电显影剂的厚度将是常数，不依赖于被显影的特定的网点图像。含有聚合反应抑制剂的二重不相溶粘合剂的组合物具有这样的高照网点，它可以被由 3 - 4 % 改善到 1 - 2 % 网点，同时阴影网点可以被由 93 % - 95 % 改善到 98 - 99 % 网点。光致硬化主板的其它用途包括：制备印刷电路板，光刻胶，焊接掩膜，光致硬化涂层等等。

实施例

通过参考下列的实施例可以观察到本发明的优越性能。它们说明，但并不限制本发明。用重量来表示份数的百分比。

粘合剂

B₁ 聚甲基丙烯酸甲酯

$n = 1.25$ ，其中 n 是比浓对数粘度

$T_g = 110^\circ\text{C}$ ，其中 T_g 是玻璃化转变温度

B₂ 聚苯乙烯 甲基丙烯酸甲酯 (70 : 30)， $T_g = 95^\circ\text{C}$

B₃ 聚碳酸酯， $T_g = 150^\circ\text{C}$

B₄ 甲基丙烯酸乙酯树脂， $n = 1.50$ 和 $T_g = 70^\circ\text{C}$

B₅ 甲基丙烯酸异丁酯树脂， $n = 0.64$ ， $T_g = 55^\circ\text{C}$

B₆ 甲基丙烯酸乙酯树脂， $n = 0.83$ ， $T_g = 63^\circ\text{C}$

B₇ 甲基丙烯酸甲酯树脂， $n = 0.18$ ， $T_g = 105^\circ\text{C}$

单体

M₁ 乙氧基化的三甲醇基丙烷三丙烯酸酯

M₂ 三甲醇基丙烷三丙烯酸酯

M₃ 丙氧基化的三丙烯酸甘油酯

M₄ 乙氧基化的双酚 A 的二甲基丙烯酸酯

链转移剂

CT₁ 2-巯基苯并噻唑

CT₂ 2-巯基苯并咪唑

引发剂

I₁ 2, 2', 4, 4' - 四(邻-氯苯基) - 5, 5' - 双(间, 对-二甲氧基苯基)二咪唑

I₂ 苯偶姻甲基醚

I₃ 2, 2' - 双(邻-氯苯基) - 5, 5' - 双(间-甲氧基-苯基)二咪唑

I₄ 2, 2' - 双(邻-氯苯基) - 4, 4', 5, 5' - 四苯基 - 二咪唑

抑制剂

IN₁ 1-苯基吡唑烷-3-酮(菲尼酮)

IN₂ 1, 4, 4-三甲基-2, 3-重氮二环-(3, 2, 2) - 壬-2-烯-N, N-二氧化物

IN₃ 对-苯醌

I N₄ 氢脲

I N₅ 1 - (2' - 硝基 - 4' , 5' - 二甲氧基) 苯基 - 1 -
(4 - 叔丁基苯氧基) 乙烷

添加剂

A₁ 三苯基胺

A₂ 对 - 甲苯磺酸

A₃ 三 - (对 - 二乙基氨基 - 邻 - 甲苯基) 甲烷

A₄ C . I . Solvent Red #109

A₅ 1 - 烯丙基 - 2 - 硫脲

除非另有说明, 所有的实施例中都采用下列过程。

含有大约 80 份二氯甲烷和 20 份固体的溶液被涂到 0 . 004 英吋 (0 . 0012cm) 的铝处理过的聚乙二醇对苯二酸酯支持体上。在该膜于 60 - 95 °C 干燥以除去二氯甲烷后, 一个 0 . 00075 英吋 (0 , 0019 cm) 的聚丙烯覆盖层被层压到已干燥的层上。涂层重量在 80 - 150 mg / dm² 之间变化。然后将该膜卷到辊子上, 直到进行曝光和显影。

测试调配出的组合物以确定其感光速度和网点范围。为了测试每一种光致聚合组合物的影像质量, 将光致聚合层曝光, 充电, 并用品红调色剂给其调色, 用以下所述的方法将影像转移到纸上。影像质量级的评价是基于网点范围对已调色出的光楔阶梯级数的关系, 这些阶梯级数是在一 UGRA 靶的转移影像上观察到的。采用的标准纸是 60 lbs, Solitaire[®] 纸, 具有上光的衬物, Plainwell Paper Co., Plainwell, MI。然而, 该过程可以用任何类型的纸。代表性地, 网点范围可以用

UGRA靶容易的检测，由Graphic Arts Technical Foundation, Pittsburgh, PA, 制造，它在133线/毫米的屏上包括0.5%的高照网点到99.5%的阴影网点，该屏包含有4 μ m的微斜长石。该UGRA靶上也包含有一连续的色调阶梯光楔，它带有13种不同的阶梯级。理想的是最终的影像在阶梯光楔上具有大约5条，优选地是6条，已调色的级数。典型地，在光楔上对于这些已调色的级数，理想的网点范围是2%到97%或98%的网点。

光致硬化静电主板首先是通过一种分离的负片来曝光，采用NuArc 2500瓦氙弧光源631型（NuArc Company, Inc., Chicago, IL 制造）。通过以下描述步骤来确定感光速度。每一种组合物在5种不同的曝光时间曝光， t_0, t_1, t_2, t_3, t_4 。这些曝光系列将被用 $t_i, 0 \leq i \leq 4$ 代表。选择最短的曝光时间 t_0 ，根据的是聚合反应抑制剂的类型和在每一种特定的光致硬化组合物中所用的浓度。曝光时间依每种组合物而由2至512秒的范围之间变化。作为感光膜的标准，曝光系列被选择成 $t_i = 2^i t_0$ 。然后将已曝光的主板安置于鼓轮的表面上。通过在100V和350V之间给静电主板充电来获得固体区域中的SWOP（Specification Web Offset Publications）密度，并在UGRA靶的99.5%的区域中测量。然后用有两个辊子的调色装置，通过施用品红液体静电调色剂来将已充电的潜影显影，而且显影剂层也适当地进行计量。显影和计量装置被分别安放在5点钟和6点钟的位置上。调色剂影像被经由一个液体间隙，通过电晕转移到纸表面上，采用30—100微安培的转移电晕电流和-2.5至-4.0KV的粘合辊电压，采用的速度是2.2英寸/秒（5.59厘米/秒），并在110℃时融合10秒钟。

从该影像上，用一种直接的方式可确定出膜的感光速度和解像力数据。对每一次曝光和所有的组合物，记录已调色阶梯的数目和阴影网点的解像力。假设至少 5 条，优选的是 6 条已调色的阶梯（S W）代表具有理想感光特性的膜。E 是用秒表示的曝光时间，S 是曝光能量，用毫焦耳/厘米² 来表示，E 和 S 是达到 U G R A 靶上 5 或 6 条已调色的阶梯所需要的量。在所有的实施例 中，曝光能量和阴影网点，S D，如特殊指明的那样。

实施例 1 - 6

通过在二氯甲烷中溶解 20 至 30 份固体组份来制备光致聚合组合物的溶液。固体含有单体或单体组合物，粘合剂组合物，引发剂和链转移剂。该溶液被涂到 0.004 英吋（0.0102 厘米）的铝处理过的聚乙二醇对苯二甲酸酯支持体上，并在其上放置 0.00075 英吋（0.0019 厘米）的聚丙烯覆盖层。涂层重量在 80-150 毫克/厘米² 之间变化，或者是样品的厚度具有大约 7 μ-12 μ 范围内的厚度。每一种元件的光致聚合层含有在下表 1 中列出的份数的组合物。

表 1

对照或 实施例	M 3	I 1	C T 1	B 2	B 4	I N 1
C1	30	5	3	43	19	0
C2	29.975	5	3	43	19	0.025
C3	29.95	5	3	43	19	0.05
C4	29.925	5	3	43	19	0.075

续 表 1

对照或 实施例	<u>M 3</u>	<u>I 1</u>	<u>C T 1</u>	<u>B 2</u>	<u>B 4</u>	<u>I N 1</u>
C5	29.915	5	3	43	19	0.085
E1	29.9	5	3	43	19	0.1
E2	29.85	5	3	43	19	0.15
E3	29.8	5	3	43	19	0.2
E4	29.7	5	3	43	19	0.3
E5	29.6	5	3	43	19	0.4
E6	29.5	5	3	43	19	0.5

表 2

对照或 实施例	<u>E (set)</u>	<u>S (mJ/cm²)</u>	<u>SW</u>	<u>SD (%)</u>
C1	4	0.73	6	95
C2	8	2.06	6	95
C3	8	2.06	6	96
C4	8	2.06	5	97
C5	16	4.74	6	98
E1	16	4.74	5	98
E2	32	10.1	6	98
E3	32	10.1	6	98
E4	32	10.1	5	98
E5	60	19.47	5	98
E6	60	19.47	6	99

这些实施例说明了含有较高浓度的聚合反应抑制剂的，在其中带有混合的不相溶粘合剂的光致聚合的组合物取得了 5 - 6 条已调色的光楔阶梯数，并带有至少 98 % 的阴影网点。

实施例 7

按在实施例 1 - 6 中描述的方法来制备和测试光致聚合的元件，只有下列的不同：光致聚合的元件含有在下列表 3 中示出的份数的组合物。结果被示于下列表 4 中。固体的重量是 23.9 %。

表 3

<u>B 2</u>	<u>B 4</u>	<u>M 3</u>	<u>I 1</u>	<u>CT 1</u>	<u>A 3</u>	<u>A 5</u>	<u>IN 5</u>
43	21.5	28	4	0.1	2.2	0.5	0.7

表 4

<u>E(sec)</u>	<u>S(mJ/cm²)</u>	<u>SW</u>	<u>HD(%)*</u>	<u>SD(%)</u>
2.1	4.2	5	2	98

* HD 的意思是高照网点

实施例 8 - 12

按在实施例 1 - 6 中描述的方法来制备和测试光致聚合的元件，只有下列的不同：光致聚合的元件含有在下列表 5 中示出的份数的组合物。结果被示于下列表 6 中。

表 5

对照或 实施例	M 3	I 1	C T 1	B 2	B 4	IN2	IN4	IN5
C6	30	5	3	43	19			
E8	29.9	5	3	43	19	0.1		
E9	29.5	5	3	43	19	0.5		
E10	29	5	3	43	19	1.0		
E11	31	5	3	41.5	19		0.5	
E12	27.5	5	3	43	19			2.5

表 6

对照或 实施例	E(sec)	S(mJ/cm ²)	SW	SD(%)
C6	4	0.73	6	95
E8	40	12.78	6	99
E9	40	12.78	6	98
E10	60	19.47	6	98
E11	64	20.81	6	99
E12	80	26.66	6	99

实施例 13 - 15

按实施例 1 - 6 中描述的方法来制备和测试光聚合元件，只有下列的不同：光致聚合的元件含有在下列表 7 中示出的组份的组合物。结果被示于下列的表 8 中。

表 7

<u>对照或 实施例</u>	<u>M1</u>	<u>I1</u>	<u>I2</u>	<u>I3</u>	<u>CT1</u>	<u>CT2</u>	<u>B2</u>	<u>B4</u>	<u>IN1</u>
C7	27		5		3		46	19	
E13	26.5		5		3		46	19	0.5
C8	28			3	3		46	20	
E14	27.5			3	3		46	20	0.5
C9	29	5				3	44	19	
E15	28.5	5				3	44	19	0.5

表 8

<u>对照或 实施例</u>	<u>E(sec)</u>	<u>S(mJ/cm²)</u>	<u>SW</u>	<u>SD(%)</u>
C7	32	10.1	6	95
E13	128	43.23	7	98
C8	8	2.06	6	96
E14	256	85.07	6	98
C9	4	0.73	6	95
E15	64	20.81	5	98

实施例 16 - 20

按在实施例 1 - 6 中描述的方法来制备和测试光致聚合的元素，只有下列的不同：光致聚合的元素含有在下列表 9 中示出的组份的组合物。结果被示于下列的表 10 中。

表 9

对照或

<u>实施例</u>	<u>M3</u>	<u>M2</u>	<u>I1</u>	<u>CT1</u>	<u>B1</u>	<u>B2</u>	<u>B3</u>	<u>B4</u>	<u>B5</u>	<u>B6</u>	<u>B7</u>	<u>IN1</u>
C10	18	10	5	3		44			20			
E16	17.75	10	5	3		44			20			0.25
C11	20	14	5	3			38		20			
E17	19.75	14	5	3			38		20			0.25
C12	20	10	5	3		42				20		
E18	19.75	10	5	3		42				20		0.25
C13	20	14	5	3		38					20	
E19	19.75	14	5	3		38					20	0.25
C14	16	10	5	3	46			20				
E20	15.75	10	5	3	46			20				0.25

表 10

对照或

<u>实施例</u>	<u>E(sec)</u>	<u>S(mJ/cm²)</u>	<u>SW</u>	<u>SD(%)</u>
C10	8	2.06	6	96
E16	64	20.8	5	98
C11	8	2.06	7	96
E17A	32	10.1	5	98
E17B	64	20.81	7	98
C12A	8	2.06	5	97
C12B	16	4.73	7	93

续 表 1 0

<u>对照或 实施例</u>	<u>E(sec)</u>	<u>S(mJ/cm²)</u>	<u>SW</u>	<u>SD(%)</u>
E18	64	20.81	6	98
C13	8	2.06	7	96
E19A	64	20.81	4	99
E19B	128	42.23	8	98
C14	8	2.06	7	96
E20	64	20.81	6	98

实施例 2 1 - 2 2

按在实施例 1 - 6 中描述的方法来制备和测试光致聚合的元件，只有下列的不同：光致聚合的元件含有在下列表 1 1 中示出的组份的组合物。结果被示于下列的表 1 2 中。固体的重量是 3 0 %。

表 1 1

<u>实施例</u>	<u>B2</u>	<u>B4</u>	<u>B7</u>	<u>M3</u>	<u>M4</u>	<u>I1</u>	<u>CT1</u>	<u>A1</u>	<u>A2</u>	<u>A3</u>	<u>A4</u>	<u>IN3</u>
21	37.8	15	1	15.5	10.7	8	0.1	3.1	3	5.7	0.1	0.15
22	36.8	15	3	17.0	8.0	8	0.1	3.1	3	5.7	0.1	0.15

表 1 2

对照或 实施例	E(sec)	S(mJ/cm ²)	SW	HD*(%)	SD(%)
21	40	20.7	5	2	98
22	34	17.9	5	2	98

* HD 是高照网点的意思

实施例 2 3

按照以下描述的步骤可以制得一种四色的校样。首先在曝光之前，将补加的定位标志刻入到静电主板的光致聚合层中。用于四种彩色分离片的每一种的主板是通过将四种光致聚合的元件曝光来制备的，这些元件上具有相应于四种彩色分离负片中的每一种的覆盖层，分别相应于青，黄，品红，和黑色。四种光致聚合层中的每一种都用以上描述的Douthitt Option X Exposure Unit 来曝光大约 4 5 秒钟。由此光源发射出的可见光辐射被一种紫外光透射的，可见光吸收的Kokomo[®]玻璃滤光器所抑制 (No. 400, Kokomo Opalescent Glass Co., Kokomo, IN)。将覆盖层移去，每一种主板都被安放在相应彩色模数的鼓上，放置在这样一种位置上，当四种影像被相继地由每一主板转移到接受纸上时，能确保四种影像的准确定位。铅制的周边夹子也被采用以便使光致聚合物的铝处理过的背板连接到鼓上。通过弹性地抬起拖曳边缘来展开主板以确保每一层对于其鼓都铺平。

每一模数组件都含有一个充电scorotron在 3 点钟的位置上，一个显影装置在 6 点钟的位置上，一个计量装置在 7 点钟的位置上和一个清洁装置在 9 点钟的位置上。充电，显影，和计量过程相似于以上实

施例之前描述的那样。转移装置由一个粘合辊，一个转移电晕，纸张载负器，和一个定位装置所组成，该定位装置能够固定所有四个转移操作中的纸和主板的相对位置。

在四色校样的制备中，四种显影剂，或调色剂，具有下列的组份

组 份	量 (克)
黑色	
乙烯 (8 9 %) 和甲基丙烯酸 (1 1 %) 的共聚物， 熔体指数在190℃时为100，牌号是66	2193.04
Sterling NF 碳黑	527.44
Heucophthal 蓝，G XBT-583D Heubach, Inc., Newark, NJ	27.76
Basic Barium Petronate® , Witco Chemical Corp., New York, NY.	97.16
三硬脂酸铝，Witco 132 Witco Chemical Corp., New York, NY	27.76
Isopar® -L，非极性液体，具有的贝壳杉脂 丁醇值为27，Exxon Corporation	188670

青色

乙烯(89%)和甲基丙烯酸(11%)的共聚物, 熔体指数在190℃时为100, 酸号是66	3444.5
Ciba-Geigy Monarch 蓝 X3627	616.75
Dalamar® 黄 YT-858D Heubach, Inc., Newark, NJ	6.225
三硬脂酸铝, 如在黑色显影剂中描述的	83.0
Basic Barium Petronate® (Witco Chemical Corp.)	311.25
Isopar® -L, 如在黑色显影剂中所描述的 品红色	293000
乙烯(89%)和甲基丙烯酸(11%)的共聚物, 熔体指数在190℃时为100, 酸号是66	4380.51
Mobay RV-6700, Mobay Chemical Corp , Haledon, NJ	750.08
Mobay RV-6713, Mobay Chemical Corp , Haledon, NJ	750.08
三硬脂酸铝, 如在黑色显影剂中描述的	120.014
三异丙醇胺	75.008

Basic Barium Petronate® (Witco Chemical Corp.)	720.08
Isopar® -L, 如在黑色显影剂中描述的	446270
黄色	
乙烯(89%)和甲基丙烯酸(11%)的共聚物, 熔体指数在190℃时为100, 酸号是66	1824.75
Yellow 14 polyethylene flush, Sun Chemical Co., Cincinnati, OH	508.32
三硬脂酸铝, 如在黑色显影剂中描述的	46.88
Basic Barium Petronate® (Witco Chemical Corp.)	59.5
Isopar® -L, 如在黑色显影剂中描述的	160190

首先, 青色主板被充电, 显影, 和测试。转移装置被安置好, 然后已调青色的影像转移到纸上。在青色影像的转移完成后, 品红色主板被电晕充电, 显影和测试, 并且品红色的影像被转移, 按固定标志, 转移到青色影像的上面。随后, 黄色主板被电晕充电, 显影, 和测试, 并且黄色影像被转移到前两层影像的上面。最后黑色主板被电晕充电, 显影, 测试, 并且已调黑色的影像被转移, 按固定标志, 转移到前面三层已转移影像的上面。在这个步骤完成之后, 纸被仔细地由转移装

置上移去，然后影像在 100℃ 下融合 15 秒钟。

制备校样所采用的参数是：鼓速度，2.2 英寸/秒 (5.588 厘米/秒)；栅极 scorotron 电压，100—400 V；scorotron 电流 200—1000 微安培 (5.11—6.04 KV)；测试辊电压，20—200 V；粘合辊电压，-1.5 至 -5.0 KV；转移电晕电流，50—150 微安培 (4.35—4.88 KV)；测试辊速度，4—8 英寸/秒 (10.16—20.32 厘米/秒)；测试辊间隙，0.002—0.005 英寸 (0.051—0.127 毫米)；显影剂电导 12—30 皮姆欧/厘米；显影剂浓度，1%—2% 的固体。

下面的组合物是由用份数指示出的组份来制备的：

M 3	M 2	I 1	B 2	B 4	CT1	A1	A2	A3	IN1
15.5	8	8	41.5	15	0.15	3.175	3	5.7	0.1

在溶液被搅拌 24 小时以使所有的组份都适当地溶解后，将其以 150 英尺/分钟 (45.7 米/分钟) 的涂布速度涂布到铝处理过的聚乙二醇对苯二甲酸酯的表面上。涂布重量是大约 130 毫克/分米²。在干燥处理后马上将一层聚丙烯覆盖层放置于光聚合物表面上。由此形成的材料被切成 4 片，尺寸大约为 30 英寸乘 40 英寸 (76.2 厘米乘 101.6 厘米)，用于制备四色校样。

按照以上概括出的制备四色校样的一般方法来操作，采用青色，品红色，黄色，和黑色的光致硬化的静电主板可以制得四色校样。

这个实施例说明了利用光致硬化的静电主板来制备四色校样的方法。

