



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113227902 A

(43) 申请公布日 2021.08.06

(21) 申请号 202080007060.X

(22) 申请日 2020.01.02

(30) 优先权数据

16/238,007 2019.01.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.06.17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/012012 2020.01.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/142579 EN 2020.07.09

(71) 申请人 麦克德米德图像方案股份有限公司

地址 美国康涅狄格州沃特伯里市

(72) 发明人 R·维斯特 D·约翰逊

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 马爽 臧建明

(51) Int.Cl.

G03F 7/035 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G08F 291/00 (2006.01)

B41N 1/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

用于柔性版印刷的液体光致聚合物树脂组合物

(57) 摘要

一种液体光致聚合物树脂组合物,其包含:  
a) 至少一种烯键式不饱和预聚物;b) 至少一种烯键式不饱和单体;c) 至少一种光引发剂;和d) 至少一种多硫醇以及使用所述液体光致聚合物树脂组合物制备具有良好拉伸强度和伸长率的软凸纹图像印刷板的方法。

1. 一种液体光致聚合物树脂组合物,其包含:
  - a) 至少一种烯键式不饱和预聚物;
  - b) 至少一种烯键式不饱和单体;
  - c) 至少一种光引发剂;和
  - d) 至少一种多硫醇。
2. 根据权利要求1所述的液体光致聚合物树脂,其中所述烯键式不饱和预聚物包含下列中的一种或多种:不饱和聚酯树脂、不饱和聚氨酯树脂、不饱和聚酰胺树脂和不饱和聚(甲基)丙烯酸酯树脂。
3. 根据权利要求1所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述烯键式不饱和单体包含具有一个烯键式不饱和基团的单体和具有两个或更多个烯键式不饱和基团的单体的混合物。
4. 根据权利要求1所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述至少一种多硫醇为包含每分子具有两个或更多个硫醇基团的分子的化合物。
5. 根据权利要求4所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述至少一种多硫醇选自巯基乙酸、 $\alpha$ -巯基丙酸和 $\beta$ -巯基丙酸与多羟基化合物的酯。
6. 根据权利要求5所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述至少一种多硫醇选自乙二醇双(硫代乙醇酸酯)、乙二醇双( $\beta$ -巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(硫代乙醇酸酯)、三羟甲基丙烷三( $\beta$ -巯基丙酸酯)、季戊四醇四( $\beta$ -巯基丙酸酯)以及上述物质中一种或多种的组合。
7. 根据权利要求1所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述至少一种多硫醇以介于约0.10重量%和约3.0重量%之间的量存在于所述液体光致聚合物树脂组合物中。
8. 根据权利要求7所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述至少一种多硫醇以介于约0.25重量%和约2.0重量%之间的量存在于所述液体光致聚合物树脂组合物中。
9. 根据权利要求1所述的液体光致聚合物树脂组合物,其还包含添加剂,所述添加剂选自抗氧化剂、促进剂、染料、抑制剂、活化剂、填料、颜料、抗静电剂、阻燃剂、增稠剂、触变剂、表面活性剂、光散射剂、粘度调节剂、增量油、增塑剂、去粘剂以及上述物质中一种或多种的组合。
10. 根据权利要求9所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述添加剂包括抗氧化剂。
11. 根据权利要求10所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述抗氧化剂选自空间位阻一元酚、烷基化硫代双酚和亚烷基双酚、羟基苝基、三嗪、聚合的三甲基二氢醌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、硫代二丙酸二月桂酯、亚磷酸酯以及上述物质中一种或多种的组合。
12. 根据权利要求1所述的液体光致聚合物树脂组合物,其还包含性能增强添加剂。
13. 根据权利要求12所述的液体光致聚合物树脂组合物,其中所述性能增强添加剂包括高分子量脂肪酸。
14. 一种柔性版凸纹图像印刷板,其包含根据权利要求1所述的光化学反应产物。
15. 根据权利要求14所述的柔性版凸纹图像印刷板,其中所述印刷板具有小于约30的肖氏硬度A。
16. 根据权利要求15所述的柔性版凸纹图像印刷板,其中所述印刷板具有小于约25的

肖氏硬度A。

17. 根据权利要求16所述的柔性版凸纹图像印刷板,其中所述印刷板具有小于约20的肖氏硬度A。

18. 一种由液体光树脂制备凸纹图像印刷板的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 将液体光树脂组合物浇铸在覆盖膜的顶部上至预定厚度,其中所述液体光树脂组合物包含:

i) 至少一种烯键式不饱和预聚物;

ii) 至少一种烯键式不饱和单体;

iii) 至少一种光引发剂;和

iv) 至少一种多硫醇;

b) 将背衬片层合在浇铸液体光致聚合物上;

c) 将所述光致聚合物暴露于光化辐射以选择性地交联和固化所述液体光致聚合物,其中未暴露于光化辐射的所述液体光致聚合物保持在液态;以及

d) 移除所述液体光致聚合物;

其中获得固化光致聚合物的凸纹图像。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述至少一种多硫醇为包含每分子具有两个或更多个硫醇基团的分子的化合物。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述至少一种多硫醇选自巯基乙酸、 $\alpha$ -巯基丙酸和 $\beta$ -巯基丙酸与多羟基化合物的酯。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种多硫醇选自乙二醇双(硫代乙醇酸酯)、乙二醇双( $\beta$ -巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(硫代乙醇酸酯)、三羟甲基丙烷三( $\beta$ -巯基丙酸酯)、季戊四醇四( $\beta$ -巯基丙酸酯)以及上述物质中一种或多种的组合。

22. 根据权利要求19所述的方法,其中所述至少一种多硫醇以介于约0.10重量%和约3.0重量%之间的量存在于所述液体光致聚合物树脂组合物中。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述至少一种多硫醇以介于约0.25重量%和约2.0重量%之间的量存在于所述液体光致聚合物树脂组合物中。

24. 根据权利要求19所述的方法,其还包含添加剂,所述添加剂选自抗氧化剂、促进剂、染料、抑制剂、活化剂、填料、颜料、抗静电剂、阻燃剂、增稠剂、触变剂、表面活性剂、光散射剂、粘度调节剂、增量油、增塑剂、去粘剂以及上述物质中一种或多种的组合。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述添加剂包括抗氧化剂。

26. 根据权利要求19所述的方法,其还包含性能增强添加剂。

27. 根据权利要求19所述的方法,其中所述印刷板具有小于约30的肖氏硬度A。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述印刷板具有小于25的肖氏硬度A。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中所述印刷板具有小于20的肖氏硬度A。

## 用于柔性版印刷的液体光致聚合物树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明整体涉及可用于通过光聚合制造凸纹图像印刷元件和涂层的液体光致聚合物组合物。

### 背景技术

[0002] 柔性版印刷是一种通常用于大容量运行的印刷方法。柔性版印刷被用于在多种基板(诸如纸材、纸板原料、瓦楞纸板、膜、箔和层压材料)上印刷。报纸和杂货袋是突出的示例。粗糙表面和拉伸膜仅可通过柔性版印刷进行经济印刷。

[0003] 光敏性印刷元件一般包括支撑层、一个或多个光敏性层、任选的滑膜剥离层、和任选的保护性覆盖片材。保护性覆盖片材由塑料或任何其他可移除材料形成,所述可移除材料可保护板或可光致固化的元件免受损坏直至其准备使用。如果使用,则滑膜剥离层通常设置在保护性覆盖片和可光致固化的层之间以保护板免受污染、增加易处理性、并且用作油墨接收层。在曝光和显影后,光致聚合物柔性版印刷板由通过底层支撑并锚定到背衬基底的各种图像元件组成。

[0004] 高度期望柔性版印刷板在各种各样的条件下作用良好。例如,印刷板应当能够将它们的凸纹图像赋予各种各样的基底,包括硬纸板、带涂层的纸、报纸、压光纸、和聚合物膜诸如聚丙烯。重要的是,图像应当被快速转移并具有保真性,以便获得印刷机期望进行的那样多的印刷。

[0005] 对柔性版印刷板的要求相当多。例如,柔性版印刷板必须具有足够的柔韧性以包裹在印刷滚筒周围,但也必须足够强以耐受在典型的印刷过程中所经历的严苛性。印刷板应当表现出低硬度以有利于印刷期间的油墨转移。还重要的是,印刷板的表面在储存期间在尺寸上是稳定的。此外,印刷板还必须具有凸纹图像,该凸纹图像对通常用于柔性版印刷的水基或醇基油墨具有耐化学性。最后,还高度期望印刷板的物理特性和印刷特性是稳定的并且在印刷期间保持不变。

[0006] 柔性版印刷元件可以各种方式制造,包括用片材聚合物和通过液体光致聚合物树脂的加工。由液体光致聚合物树脂制成的柔性版印刷元件具有以下优点:可以从印刷元件的非图像区域回收未固化的树脂,并将其用于制备附加的印刷板。与片材聚合物相比,液体光致聚合物树脂在柔韧性方面具有另外的优点,这使得能够简单地通过改变机器设置来制备任何所需的板规。

[0007] 已经开发出由液体光致聚合物树脂制备印刷板的各种方法,如例如在授予 Battisti 等人的美国专利公布 2012/0082932、授予 Maneira 的美国专利公布 2014/0080042、授予 Kojima 等人的美国专利 5,213,949、授予 Strong 等人的美国专利 5,813,342、授予 Long 等人的美国专利公布 2008/0107908 和授予 Gush 的美国专利 3,597,080 中所述,每个文献的主题全文以引用方式并入本文。

[0008] 液体制版过程中的典型步骤包括:

[0009] (1) 浇铸和曝光;

[0010] (2) 回收;

[0011] (3) 冲洗;

[0012] (4) 后曝光;

[0013] (5) 干燥;以及

[0014] (6) 去粘。

[0015] 在浇铸和曝光步骤中,将照相负片放置在底部玻璃台板上,并且将覆盖膜放置在曝光单元中的负片上方。曝光单元通常包括在其下方具有UV光源(下部光)的底部玻璃台板和具有平坦顶部玻璃台板的封盖,在所述平坦顶部玻璃台板上方具有UV光源(上部光)。

[0016] 通过真空移除所有空气,使得可以消除负片或覆盖膜的任何褶皱。此外,底部玻璃台板可带有凹槽以进一步去除覆盖膜和负片之间的任何空气。然后,将液体光致聚合物层和背衬片(即,聚酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯薄层)浇注到覆盖膜和负片的顶部上至预定厚度。将可涂覆在一侧上以与液体光致聚合物粘结的背衬片层合在浇注的液体光致聚合物层上方,以在曝光之后用作板的背面。

[0017] 使用上部和/或下部的光化辐射源(即,上部光和下部光)以使光致聚合物暴露于光化辐射,以选择性地交联和固化未被负片覆盖的区域中的液体光致聚合物层。上部光用于形成印刷板的底层(即,背面曝光),然而下部光用于通过负片使光致聚合物正面曝光于光化辐射,从而形成凸纹图像。在将液体光致聚合物分配在受保护的底部曝光玻璃上之后,可通过将顶部曝光玻璃定位在距底部曝光玻璃的期望距离处来设定板规。

[0018] 将上部光打开规定时间量以使邻近基底的光致聚合物在板的整个表面上均匀交联,从而形成底层。此后,将待成像的区域暴露于来自下部光的光化辐射(即,通过底部玻璃台板)。光化辐射穿过负片的透光区域照射,这导致光致聚合物在那些区域中交联,从而形成粘结到底层的凸纹图像。未暴露于下部光的液体光致聚合物(即,未固化的光致聚合物)保持在液态,并且可被回收和重复使用。

[0019] 在曝光完成后,将印刷板从曝光单元移除。在所有未曝光于紫外线辐射的区域中,树脂在曝光之后仍保持为液体,并且可被回收。在典型的过程中,在工艺步骤中将未固化树脂物理地从板移除,使得未固化树脂可以在制作附加板的过程中被再利用。该“回收”步骤通常涉及橡皮扫帚扫动、抽真空或以其他方式移除保留在印刷板表面上的液体光致聚合物,并且不仅节省了光致聚合物树脂的材料成本,而且还降低了显影化学物质的使用 and 成本,并且使得较轻的板更安全且更易于处理。

[0020] 可通过使用冲洗溶液的喷嘴洗涤或刷子洗涤来移除回收步骤之后剩余的液体树脂的任何残余痕量,以获得经冲洗的板,留下经固化的凸纹图像。通常,将板置于冲洗单元中,其中使用包含皂和/或洗涤剂的水性溶液以冲洗掉任何残余的未曝光的光致聚合物。显影后,获得由固化的可光致聚合树脂形成的凸纹图像。固化树脂同样不溶于某些油墨,并且可用于柔性版印刷。

[0021] 在冲洗步骤已完成之后,印刷板可经受各种后曝光和去粘步骤。后曝光可涉及将板浸没在水和盐溶液中,并且执行印刷板对光化辐射(UV光)的附加曝光以完全固化印刷板并增加板强度。然后可将印刷版冲洗并通过将热空气吹到该板上、通过使用红外加热器或通过将印刷板置于后曝光烘箱中来干燥。

[0022] 如果使用,则去粘步骤可涉及使用杀菌单元(光整饰器)来确保完全无粘性的板表

面。并非对所有板都需要执行该步骤，因为某些树脂可能无粘性，并且因此不需要进行去粘步骤即可使用印刷机。

[0023] 液体光致聚合物组合物描述于例如授予Plambeck的美国专利2,760,863、授予Ibata等人的美国专利3,960,572和4,006,024、授予Pohl的美国专利4,137,081、4,174,218和4,442,302、授予Klinger的美国专利4,857,434以及授予Huang的美国专利公布2003/0152870中，这些文献中的每一个的主题均全文以引用方式并入本文。

[0024] 用于由液体光致聚合物材料制备软印刷板的常规配制策略通常涉及在光致聚合物组合物中使用软预聚物，这继而需要对预聚物中的多元醇和异氰酸酯的化学计量量进行修改，如例如授予Huang的美国专利公布2003/0152870中所述，该文献的主题以引用方式全文并入本文。然而，该方法可能需要开发完全新的预聚物，或可能由于所得板的柔软性以及较低的拉伸强度而导致物理特性的降低。其他配制策略涉及减少多官能单体，例如二官能或三官能单体。然而，这也可影响所得树脂的物理强度。

[0025] 用于柔性版印刷的一种重要基底为具有沟槽状背衬的衬板，例如，在两个平坦片材之间具有沟槽层的瓦楞纸板。由于下面的沟槽的不均匀支撑，期望在其上进行印刷的平坦片材通常具有轻微的压痕。为了在波纹基底上印刷时获得良好的结果，期望具有尽可能软的印刷板，使得印刷板可更容易地适形于瓦楞纸板的表面。然而，同时，板还必须表现出其他重要的特性，包括耐久性和弹性。

[0026] 本领域仍然需要由液体光致聚合物树脂制备的改善的软凸纹光致聚合物印刷元件，其中此类印刷板尤其适用于在波纹基底上印刷，并且满足或超过印刷行业所要求的印刷质量和耐久性。

## 发明内容

[0027] 本发明的一个目的是提供一种改善的液体光致聚合物树脂组合物。

[0028] 本发明的另一个目的是提供一种能够制备表现出良好耐久性的软凸纹图像印刷板的改善的液体光致聚合物树脂组合物。

[0029] 本发明的另一个目的是提供一种能够制备表现出足够弹性的软凸纹图像印刷板的改善的液体光致聚合物树脂组合物。

[0030] 本发明的另一个目的是提供一种能够制备适用于在波纹基底上印刷时产生良好结果的软凸纹图像印刷板的改善的液体光致聚合物树脂组合物。

[0031] 本发明的另一个目的是提供一种能够制备满足或超过印刷质量和耐久性标准的软凸纹图像印刷板的改善的液体光致聚合物树脂组合物。

[0032] 为此，在一个实施方案中，本发明整体涉及一种液体光致聚合物树脂组合物，其包含：

[0033] a) 至少一种烯键式不饱和聚氨酯预聚物；

[0034] b) 至少一种烯键式不饱和单体；

[0035] c) 至少一种光引发剂；和

[0036] d) 至少一种多硫醇。

[0037] 在另一个实施方案中，本发明整体涉及一种由液体光树脂制备凸纹图像印刷板的方法，该方法包括以下步骤：

[0038] a) 将液体光树脂组合物浇铸在覆盖膜的顶部上至预定厚度,其中所述液体光树脂组合物包含:

[0039] i) 至少一种烯键式不饱和预聚物;

[0040] ii) 至少一种烯键式不饱和单体;

[0041] iii) 至少一种光引发剂;和

[0042] iv) 至少一种多硫醇;

[0043] b) 将背衬片层合在浇铸液体光致聚合物上;

[0044] c) 将所述光致聚合物暴露于光化辐射以选择性地交联和固化所述液体光致聚合物,其中未暴露于光化辐射的所述液体光致聚合物保持在液态;以及

[0045] d) 移除所述液体光致聚合物;

[0046] 其中获得固化光致聚合物的凸纹图像。

### 具体实施方式

[0047] 如本文所述,在一个实施方案中,本发明整体涉及一种液体光致聚合物树脂组合物,其包含:

[0048] a) 至少一种烯键式不饱和预聚物;

[0049] b) 至少一种烯键式不饱和单体;

[0050] c) 至少一种光引发剂;和

[0051] d) 至少一种多硫醇。

[0052] 本发明利用典型的配制方法,所述方法不需要特殊的预聚物结构,并且不需要故意去除或显著降低交联密度。因此,所得的光致聚合物的强度也没有显著的降低。

[0053] 在存在丙烯酸酯/甲基丙烯酸酯单体的情况下,在组合物中使用硫醇导致交联机制的调整,这导致较低肖氏硬度A的材料,其中所得光致聚合物的物理韧性几乎没有变化或没有变化。本文所述的光树脂为液体光致聚合物树脂,这意指未固化的光树脂在室温下为液体。因此,一旦液体光树脂的部分交联并固化,剩余的光树脂就可被回收和重复使用。

[0054] 烯键式不饱和预聚物可包括(例如) 不饱和聚酯树脂、不饱和聚氨酯树脂、不饱和聚酰胺树脂和不饱和聚(甲基)丙烯酸酯树脂(例如聚醚氨基甲酸酯聚合物)或聚醚聚酯氨基甲酸酯共聚物(诸如聚醚聚酯氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯光致聚合物)。

[0055] 通常,烯键式不饱和预聚物以按所述光敏性树脂组合物的重量计约60%至约80%之间,更优选地按所述光敏性树脂组合物的重量计约65%至约75%的浓度存在于所述液体光敏性组合物中。

[0056] 烯键式不饱和单体可以为任何常用的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,诸如丙烯酸或甲基丙烯酸的异冰片酯、叔丁酯、月桂酯、单酯或二酯,和/或三羟甲基丙醇或丙氧基化三羟甲基丙醇的三酯。然而,使用在单体中具有两个或更多个烯键式不饱和基团的单体增加了所得印刷板的硬度。因此,必须控制具有两个或更多个烯键式不饱和基团的单体的量。

[0057] 合适的单体包括例如丙烯酸和/或甲基丙烯酸与一元醇或多元醇的酯,例如但不限于丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸苯酚乙氧酯、二丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸-2-羟乙酯、己烷-1,6-二醇二丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯和二丙烯酸四乙二醇酯、二丙烯酸三

丙二醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基化三羟甲基丙烷单丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷二丙烯酸酯和丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以及丙烯酸的低聚聚丁二烯,即,具有活化的可光致聚合的烯属双键的低聚聚丁二烯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸苯酚乙氧酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸-2-羟乙酯、己烷-1,6-二醇二甲基丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯和二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸三丙二醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷单甲基丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯和丙氧基化的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯以及丙烯酸的低聚聚丁二烯,即具有活化的可光致聚合的烯属双键的低聚聚丁二烯。

[0058] 优选的是,烯键式不饱和单体包括其中一些具有一个烯键式不饱和基团并且一些具有两个或更多个烯键式不饱和基团的单体的混合物。混合物的最佳比率将部分地由所得印刷板的期望硬度来确定。单体或单体混合物的量也将对光敏性树脂的粘度具有影响。单体或单体混合物的量越大,光敏性树脂的所得粘度就越低。光敏性树脂的粘度在室温下优选地介于10,000cps和100,000cps之间,并且更优选地介于20,000cps和50,000cps之间。

[0059] 通常,一种或多种烯键式不饱和单体以按所述光敏性树脂组合物的重量计约10%至约40%,更优选地按所述光敏性树脂组合物的重量计约15%至约30%的总量存在于所述液体光敏性组合物中。

[0060] 光引发剂可为常用于光树脂组合物中的多种光引发剂中的任一种以及它们的组合。合适的光引发剂的示例包括例如下列中的一种或多种:苊醌、酰基氧化膦、 $\alpha$ -氨基苯乙酮、苯并蒽醌、安息香甲醚、安息香异丙醚、安息香正丁醚、安息香异丁基醚、二苯甲酮、苯甲酰二甲基缩酮、二苯甲酮、苯偶酰二甲基缩醛、苯偶酰1-甲基1-乙基缩醛、樟脑醌、氯苯乙酮、2-氯噻吨酮、二苯并环庚酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(即,Irgacure<sup>®</sup>651)、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、2-乙基蒽醌、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯、苯己酮、羟基苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-2-甲基-4'-异丙基异苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、3-香豆素酮、邻甲氧基二苯甲酮、(甲基)苯甲酰基苯甲酸酯、甲基苯甲酰基甲酸酯、米氏酮、4'-吗啉代脱氧苯偶姻(4'-morpholinodeoxybenzoin)、4-吗啉代二苯甲酮、 $\alpha$ -苯基苯丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸钠、噻吨酮(thioxanone)、硫代咕吨酮、10-硫咕吨酮、硫咕吨-9-酮、四甲基秋兰姆单硫化物、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧羰基)-二苯甲酮、三氯苯乙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、苯戊酮、axanethone、对二乙酰基苯、4-氨基二苯甲酮、4'-甲氧基苯乙酮、苯甲醛、 $\alpha$ -四氢萘酮、9-乙酰基菲、2-乙酰基菲、3-乙酰基菲、3-乙酰基茛满酮、9-茛酮、1-茛满酮、1,3,5-三乙酰基苯、氧杂蒽-9-酮、7-H-苯并[de]蒽-7-酮、1-萘醛、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、茛-9-酮、1'-萘乙酮、2'-萘乙酮、2,3-丁二酮、乙酰萘并[a]蒽7.12二烯等等。膦诸如三苯基膦和三邻甲苯基膦在本文中也可作为光引发剂操作。

[0061] 本文所述的光引发剂可单独使用或与共引发剂组合使用,例如乙基蒽醌与4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、苯偶姻甲醚与三苯基膦、二酰基氧化膦与叔胺或酰基二芳基氧化膦与苯偶酰二甲基缩醛。

[0062] 光引发剂的量可为任何有效浓度,所述有效浓度将允许经由适当时间长度的背面曝光和具有所需图像分辨率的凸纹图像的形成而形成柔性版印刷板的底层。该时间与所形成的图像类型以及期望的柔性版印刷板的厚度有关。光引发剂的有效量取决于所选引发剂的类型。然而,通常优选约0.1重量%至约10重量%、更优选地约0.5重量%至约5重量%的光引发剂的浓度范围。

[0063] 特别优选的光引发剂包括2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮和二苯甲酮中的一种或多种。

[0064] 为了防止光致聚合物混合物通过热氧化和大气氧的氧化而分解,还可将有效量的抗氧化剂添加到光致聚合物混合物中,所述抗氧化剂包括(例如)空间位阻一元酚诸如丁基化羟基甲苯(BHT),烷基化硫代双酚和亚烷基双酚,诸如2,2-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和2,2-双(1-羟基-4-甲基-6-叔丁基苯基)硫化物,羟基苄基诸如1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯,三嗪诸如2-(4-羟基-3,5-叔丁基苯胺基)-4,6-双-(正辛基硫代)-1,3,5-三嗪,聚合的三甲基二氢醌,二丁基二硫代氨基甲酸锌,硫代二丙酸二月桂酯和亚磷酸酯诸如三(壬基苯基)亚磷酸酯。在一个实施方案中,抗氧化剂为BHT。

[0065] 如本文所述,本发明的组合物还包含多硫醇,所述多硫醇使得能够开发软液体光致聚合物树脂,所述软液体光致聚合物树脂能够在环境条件下制备具有小于约30、更优选地小于约25并且最优选地小于约20的肖氏硬度A的凸纹图像印刷板,同时保持树脂强度。

[0066] 在一个优选的实施方案中,多硫醇是平均每分子具有多个侧接或末端定位的-SH官能团的简单或复杂的有机化合物。适宜的多硫醇具有约100至约20,000或更大、更优选地约100至约10,000的分子量。

[0067] 多硫醇通常可以是包含每分子具有两个或更多个硫醇基团的分子的任何化合物。由于其相对低的气味水平而优选的多硫醇化合物的示例包括但不限于巯基乙酸(HS-CH<sub>2</sub>COOH)、 $\alpha$ -巯基丙酸(HS-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH)和 $\beta$ -巯基丙酸(HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)与多羟基化合物诸如二醇、三醇、四醇、五醇、六醇等的酯。优选的多硫醇的具体示例包括但不限于乙二醇双(硫代乙醇酸酯)、乙二醇双( $\beta$ -巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(硫代乙醇酸酯)、三羟甲基丙烷三( $\beta$ -巯基丙酸酯)、季戊四醇四( $\beta$ -巯基丙酸酯),所有这些均可商购获得。优选聚- $\alpha$ -巯基乙酸酯或聚- $\beta$ -巯基丙酸酯,具体地讲三羟甲基丙烷三酯或季戊四醇四酯。可适宜采用的其他多硫醇包括烷基硫醇官能化合物,诸如1,2-二巯基乙烷、1,6-二巯基己烷等。也可采用硫醇封端的聚硫化物树脂。

[0068] 脂族和脂环族二硫醇的适宜示例包括1,2-乙二硫醇、丁二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,5-戊二硫醇、2,3-二巯基-1-丙醇、二硫赤藓糖醇、3,6-二氧杂-1,8-辛二硫醇、1,8-辛二硫醇己二硫醇、二硫代二甘醇、戊二硫醇、癸二硫醇、2-甲基-1,4-丁二硫醇、双巯基乙基苯基甲烷、1,9-壬二硫醇(1,9-二巯基壬烷)、二巯基乙酸乙二醇酯、3-巯基- $\beta$ ,4-二甲基-环己烷乙硫醇、环己烷二甲烷二硫醇和3,7-二硫杂-1,9-壬二硫醇。

[0069] 芳族二硫醇的合适示例包括1,2-苯二硫醇、1,3-苯二硫醇、1,4-苯二硫醇、2,4,6-三甲基-1,3-苯二甲硫醇、杜烯- $\alpha$ .1, $\alpha$ 2-二硫醇、3,4-二巯基甲苯、4-甲基-1,2-苯二硫醇、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、4,4'-硫代双苯二硫醇、双(4-巯基苯基)-2,2'-丙烷(双酚二硫醇)和[1,1'-联苯]-4,4'-二硫醇以及对二甲苯- $\alpha$ , $\alpha$ -二硫醇。

[0070] 低聚二硫醇的适宜示例包括衍生自羟乙基硫醇、羟丙基硫醇、二巯基丙烷、二巯基

乙烷的封端部分的双官能巯基官能氨基甲酸酯低聚物。适宜的三硫醇官能化合物的示例包括三羟甲基乙烷三巯基丙酸酯、三羟甲基丙烷三巯基丙酸酯、三羟甲基乙烷三巯基乙酸酯和三羟甲基丙烷三巯基乙酸酯甘油三(1,1-巯基十一酸酯)、三羟甲基丙烷三(1,1-巯基十一酸酯)。一种优选的三硫醇为三羟甲基丙烷三(2-巯基丙酸酯)。

[0071] 合适的四官能硫醇的示例包括季戊四醇四巯基丙酸酯、季戊四醇四巯基乙酸酯和季戊四醇四(1,1-巯基十一酸酯)

[0072] 多官能硫醇可通过使硫代烷基羧酸(例如巯基乙酸、巯基丙酸)与高官能醇、胺和硫醇反应而获得。此外,多官能硫醇可通过使巯基烷基三烷氧基硅烷与硅烷醇反应而获得,所述硅烷醇可为聚合物型硅烷醇或基于二氧化硅的硅烷醇。

[0073] 其他优选的多官能硫醇使用硫醇羧酸(HS-R-COOH)来获得,其中R为烷基或芳基基团,例如硫代十一酸,其中COOH基团与多官能的反应性烯、醇、硫醇或胺反应。

[0074] 用于本文所述组合物中的特别优选的多硫醇包括三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和季戊四醇四( $\beta$ -巯基丙酸酯)。

[0075] 多硫醇优选地以按所述光敏性树脂组合物的重量计约0.10%至约3.0%、更优选地按所述光敏性树脂组合物的重量计约0.25%至约2.0%的量用于所述液体光敏性组合物中。

[0076] 液体光树脂组合物还可任选地但优选地包含多种滑爽添加剂、染料、稳定剂和通常添加到光敏性树脂组合物中的具有类似性质的其他添加剂。

[0077] 因此,以举例且非限制的方式,液体光致聚合物树脂可包括例如下列中的一种或多种:抗氧化剂、促进剂、染料、抑制剂、活化剂、填料、颜料、抗静电剂、阻燃剂、增稠剂、触变剂、表面活性剂、光散射剂、粘度调节剂、增量油、增塑剂和去粘剂。这些添加剂可与待聚合的一种或多种单体或其他化合物预共混。各种填料,包括(例如)天然和合成树脂、炭黑、玻璃纤维、木粉、粘土、二氧化硅、氧化铝、碳酸盐、氧化物、氢氧化物、硅酸盐、玻璃片、玻璃珠、硼酸盐、磷酸盐、硅藻土、滑石、高岭土、硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、氧化铈等也可以不干扰或以其他方式抑制制版工艺中的光致固化反应或其他步骤的量包含在光致聚合物组合物中。

[0078] 另外,液体光致聚合物树脂组合物可包含一系列另外的性能增强添加剂中的一种或多种,包括(例如)丙烯酸或甲基丙烯酸的酯、稳定剂、消泡剂、染料和高分子量脂肪酸(诸如肉豆蔻酸),以在经洗涤板的后固化之后确保干燥、无粘性的表面。

[0079] 液体光致聚合物树脂可在液体制版工艺中加工以制备具有肖氏硬度A、伸长率和拉伸强度的期望特性的凸纹图像印刷元件,从而产生良好的印刷结果,尤其是当在波纹基底上印刷时。

[0080] 在通过制版工艺加工液体光致聚合物树脂组合物之后,所得凸纹图像印刷板在环境条件下优选具有小于约30、更优选地小于约25并且最优选地小于约20的肖氏硬度A。凸纹图像印刷板还具有在150%至300%的范围内、更优选地在约200%至约250%的范围内的伸长率,以及在约375psi至约700psi、更优选地在约450psi至约600psi的范围内的拉伸强度(如在Instron系统上以2英寸/分钟的样本速度所测量的)。

[0081] 实施例1:

[0082] 下表1中提供的以下制剂展示出根据本发明的用于制备凸纹图像印刷元件的一种示例性液体光致聚合物制剂。

## [0083] 表1.液体光致聚合物制剂

元素	重量%
EU1预聚物	70.2
BHT	0.18
2,2-二甲基氧基-2-苯基-苯乙酮	0.25
二苯甲酮	0.72
肉豆蔻酸	1.51
聚丙二醇单甲基丙烯酸酯	10.97
甲基丙烯酸月桂酯	8.40
二甲基丙烯酸二乙二醇酯	3.38
甲基丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯	1.90
三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯	1.47

[0085] 除了上述成分之外,还将三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)以0.50重量%、1.0重量%和1.5重量%的含量添加到光树脂组合物中。使厚度为0.25英寸的块体交联并固化,并且使用肖氏S1数字硬度计测量制剂中每一种的肖氏硬度A值。结果汇总于下表2中。

## [0086] 表2.肖氏硬度A值汇总

多硫醇的重量%	肖氏硬度A
0	35
0.5	28.1
1.0	23.5
1.5	20.3

[0088] 如表2所示,由包含多硫醇的液体光树脂组合物制得的印刷板表现出期望的肖氏硬度特性。

[0089] 本发明还整体涉及一种具有小于约30的肖氏硬度A的印刷板,所述印刷板包含以下物质的光化学反应产物:

[0090] a) 至少一种烯键式不饱和预聚物;

[0091] b) 至少一种烯键式不饱和单体;

[0092] c) 至少一种光引发剂;和

[0093] d) 至少一种多硫醇。

[0094] 在另一个实施方案中,本发明整体涉及一种由液体光树脂制备凸纹图像印刷板的方法,该方法包括以下步骤:

[0095] a) 将液体光树脂组合物浇铸在覆盖膜的顶部上至预定厚度,其中所述液体光树脂组合物包含:

[0096] i) 至少一种烯键式不饱和预聚物;

[0097] ii) 至少一种烯键式不饱和单体;

[0098] iii) 至少一种光引发剂;和

[0099] iv) 至少一种多硫醇;

[0100] b) 将背衬片层合在浇铸液体光致聚合物上;

[0101] c) 将所述光致聚合物暴露于光化辐射以选择性地交联和固化所述液体光致聚合

物,其中未暴露于光化辐射的所述液体光致聚合物保持在液态;以及

[0102] d) 移除所述液体光致聚合物;

[0103] 其中获得固化光致聚合物的凸纹图像。

[0104] 当在波纹基底上印刷时,根据本发明制备的凸纹图像印刷板提供良好的结果。所得印刷板具有期望的柔软性以产生良好的印刷结果,但也具有必要的物理韧性和必要的聚合物强度以减少印刷机磨损和损坏。