

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93109430.5

[51]Int.Cl⁵

G03F 7/11

[43]公开日 1994年4月6日

[22]申请日 93.6.28

[30]优先权

[32]92.6.29 [33]US[31]906,154

[71]申请人 格雷斯公司

地址 美国纽约

[72]发明人 T·J·威廉斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马铁良 肖掬昌

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 光固化的元件及其中使用的滑膜组合物

[57]摘要

本发明涉及光固化元件及其制备印刷凸板的方法。特别是,本发明涉及新型的可水性处理的光固化元件,它含有一种叠合在光固化层上的可水性处理的滑膜。该滑膜抗老化,排除表面粘结,并在去除元件覆盖层期间不会自光固化层上脱离。该滑膜含有可水性处理的聚合粘合剂和非迁移的表面活性剂,其用量足以使该滑膜对光固化组合物的粘附性优于对覆盖层的粘附性。



权利要求书

1. 一种组合物包含有可水性处理的聚合粘合剂和非迁移表面活性剂。

2. 权利要求1的组合物，其中所说的非迁移表面活性剂的亲水-亲油的平衡值为1.6-1.9。

3. 权利要求1的组合物，其中所说的非迁移表面活性剂在低于约60℃的温度下为固体。

4. 权利要求1的组合物，其中所说的非迁移表面活性剂在低于约30℃的温度下为固体。

5. 权利要求1的组合物，其中所说的非迁移表面活性剂是选自具有通式 $R_1 - B - O A_1 O (A_2 O)_r H$ 的烷基酚-多乙氧基化的醇类，其中 R_1 为含有6-18个碳原子的线型或支链的烷基， B 为 $C_6 - C_{10}$ 的亚芳基， A_1 和 A_2 各自分别为 $C_2 - C_3$ 亚烷基，而 r 为在室温下足以使该表面活性剂为固体的数值。

6. 权利要求5的组合物，其中 r 大于约70。

7. 权利要求5的组合物，其中 r 大于约90。

8. 权利要求5的组合物，其中 R_1 为壬基或辛基， B 为亚苯基。

9. 权利要求5的组合物，其中 R_1 为辛基或壬基， B 为亚苯基， A_1 和 A_2 为亚甲基， B 为在1和4位 分别被所说的 R_1 和所说的氧化亚甲基所取代的亚苯基。

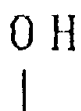
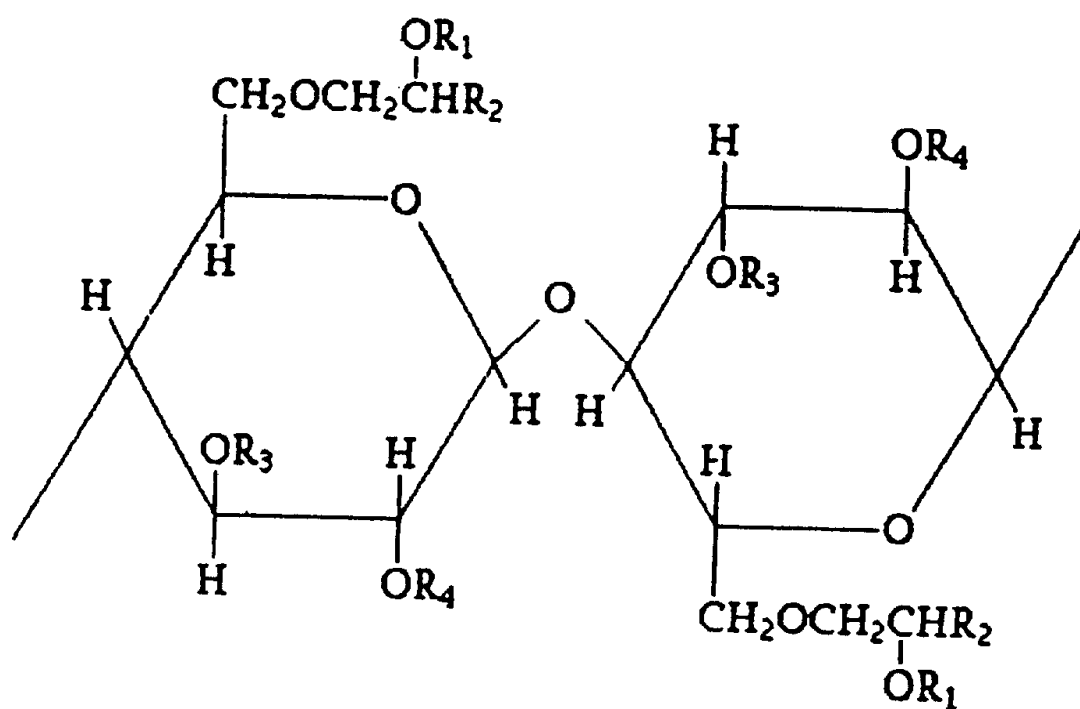
10. 权利要求1的组合物，其中所说非迁移表面活性剂和所说聚合粘合剂的重量比为1:3.5到1:6.6。

11. 权利要求1的组合物，其中所说非迁移表面活性剂和所说

聚合粘合剂的重量比为 1 : 40 到 1 : 60。

12. 权利要求 1 的组合物，其中所说聚合粘合剂选自羧基烷基纤维素，羟基烷基纤维素，烷基纤维素，聚乙烯醇，聚丙烯酸，聚亚乙基氧化物，聚乙烯基甲基醚，和含有至少 60% 的基本上羟基化的聚乙烯醇和至少 8% 的增塑剂（基于所说组合物总重量的）的组合物，以及它们的混合物。

13. 权利要求 1 的组合物，其中所说聚合粘合剂是具有如下通式重复单元的羟基烷基纤维素：



其中 R_1 为氢或 $-\text{CH}_2\text{CHCHR}_2$ ；

R_2 为氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基；以及



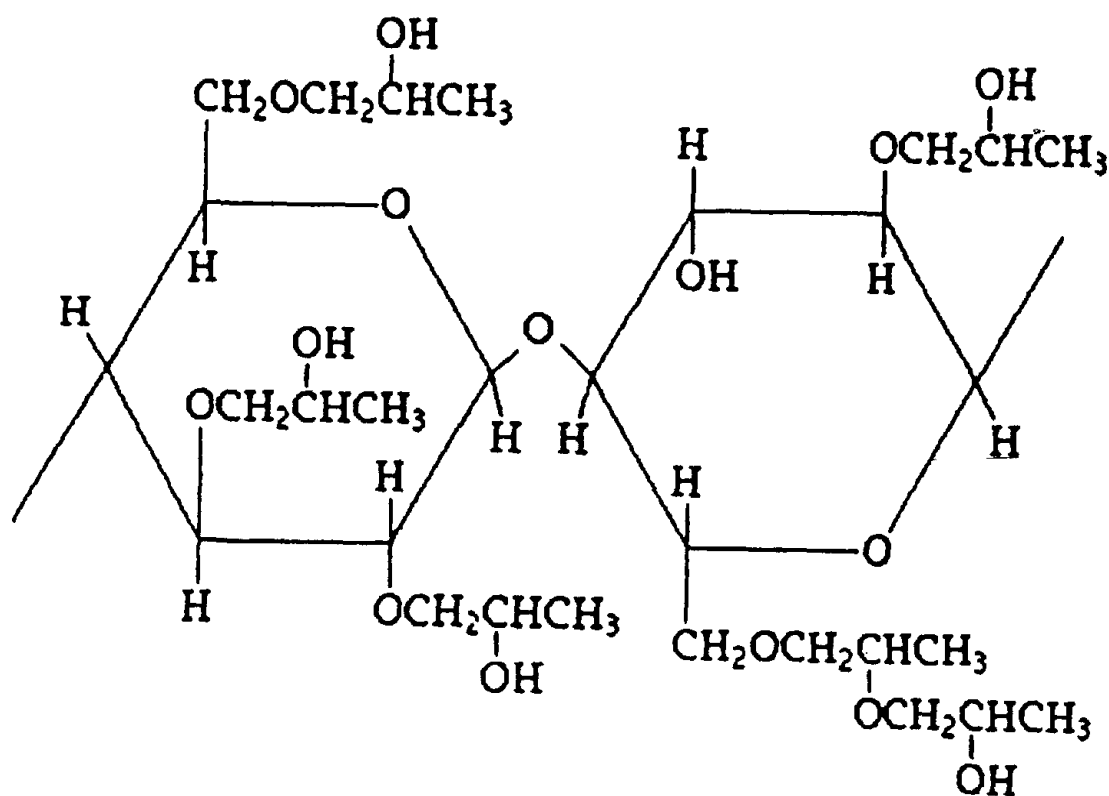
R_3 和 R_4 各自分别为氢或 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{R}_2$ 。

14. 权利要求13的组合物，其中所说的聚合粘合剂的取代度在2.0-3.0之间，摩尔取代度在2.0-5.0之间。

15. 权利要求13的组合物，其中所说的聚合粘合剂的分子量范围为约50,000-900,000。

16. 权利要求13的组合物，其中所说的聚合粘合剂的分子量范围为约50,000-100,000。

17. 权利要求1的组合物，其中所说的聚合粘合剂为具有如下通式的重复单元的羟基烷基纤维素：



18. 权利要求17的组合物，其中所说非迁移表面活性剂的通

式为 $R_1 - B - O A_1 O (A_2 O)_r H$ ，其中 R_1 为辛基和壬基， A_1 和 A_2 为亚甲基， B 为在 1 和 4 位分别被所说的 R_1 和所说的氧化亚甲基取代的亚甲基， r 的范围为约 90 - 150。

19. 一种可水性处理的光固化元件，它顺序含有：

- a. 一支撑层；
- b. 至少一层的可水性处理的光固化组合物；
- c. 一可水性处理的滑膜层；和
- d. 一复盖层。

其中所述滑膜含有 (1) 可水性处理的聚合粘合剂，和 (2) 非迁移表面活性剂，其使用量应使得所说的滑膜对于所说光固化组合物的粘附性优于对所说复盖层的粘附性。

20. 权利要求 19 的光固化元件，其中所说非迁移表面活性剂的亲水-亲油平衡值为约 16 - 19。

21. 权利要求 19 的光固化元件，其中所说非迁移表面活性剂在低于约 60 °C 温度下为固体。

22. 权利要求 19 的光固化元件，其中所说非迁移表面活性剂在低于约 30 °C 温度下为固体。

23. 权利要求 19 的光固化元件，其中所说非迁移表面活性剂选自具有这通式 $R_1 - B - O A_1 O (A_2 O)_r H$ 烷基苯基多乙氧基化的醇类，其中 R_1 为含有 6 - 8 个碳原子的线型或支链烷基， B 为 $C_6 - C_{10}$ 亚芳基， A_1 和 A_2 各自分别为 $C_2 - C_5$ 亚烷基， r 为足以使表面活性剂在室温下为固体的数值。

24. 权利要求 23 的光固化元件，其中 r 大于约 70。

25. 权利要求 23 的光固化元件，其中 r 大于约 90。

2 6 . 权利要求 2 3 的光固化元件, 其中 R_1 为壬基或辛基, B 为亚苯基。

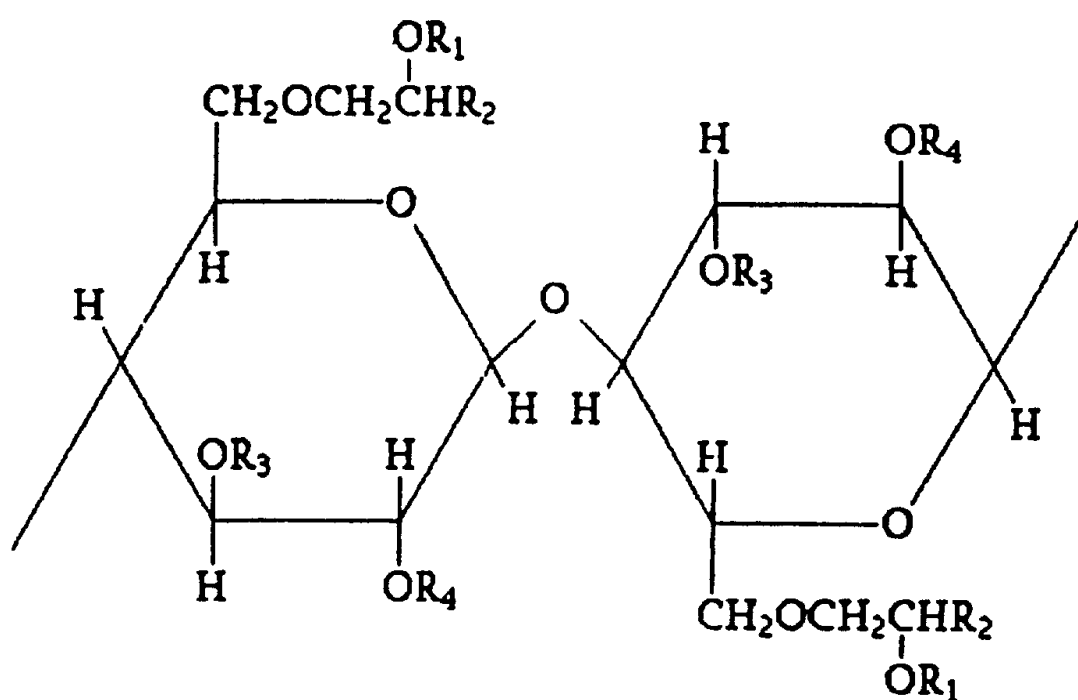
2 7 . 权利要求 2 3 的光固化元件, 其中 R_1 为辛基或壬基, B 为亚苯基, A_1 和 A_2 为亚甲基, B 为在 1 和 4 位分别被所说的 R_2 和所说的氧化亚甲基所取代的亚苯基, r 的范围为约 9 0 - 1 5 0 。

2 8 . 权利要求 1 9 的光固化元件, 其中所说非迁移表面活性剂和所说聚合粘合剂之重量比为 1 : 3 5 到 1 : 6 6 。

2 9 . 权利要求 1 9 的光固化元件, 其中所说非迁移表面活性剂和所说聚合粘合剂之重量比为 1 : 4 0 到 1 : 6 0 。

3 0 . 权利要求 1 9 的光固化元件, 其中所说聚合粘合剂选自羧基烷基纤维素, 羟基烷基纤维素, 烷基纤维素, 聚乙烯醇, 聚丙烯酸, 聚亚乙基氧化物, 聚乙烯基甲基醚, 和含有至少 6 0 % 基本上羟基化的聚乙烯醇和至少 8 % 增塑剂的组合物 (基于所说组合物的总重量), 以及它们的混合物。

3 1 . 权利要求 1 9 的光固化元件, 其中所说的聚合粘合剂为具有如下通式重复单元的羟基烷基纤维素:



$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_2 \end{array}$$

其中 R_1 为 H 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{R}_2$
 R_2 为 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基；和

$$\begin{array}{c} \text{OR}_1 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_2 \end{array}$$

R_3 和 R_4 各自分别为 H 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{R}_2$ 。

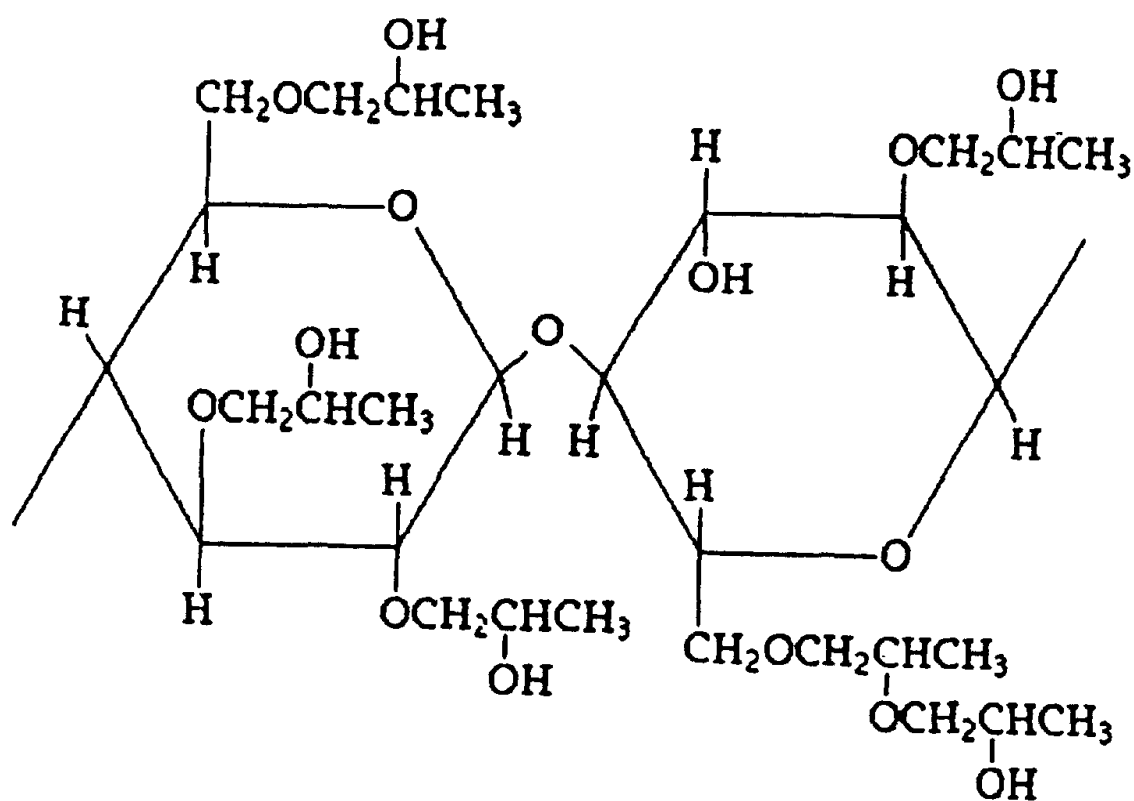
32. 权利要求 31 的光固化元件，其中所说聚合粘合剂的 DS 在 2.0 - 3.0 之间，MS 在 2.0 - 5.0 之间。

33. 权利要求 31 的光固化元件，其中所说的聚合粘合剂的分子量范围为约 50,000 - 900,000。

34. 权利要求 31 的光固化元件，其中所说聚合粘合剂的分子

量范围为约 50,000 - 100,000。

35. 权利要求 19 的光固化元件，其中所说聚合粘合剂为具有如下通式重复单元的纤维素的羟基烷基醚：



36. 权利要求 35 的光固化元件，其中所说非迁移表面活性剂具有通式 $R_1 - B - O A_1 O (A_2 O)_r H$ ，其中 R_1 为辛基或壬基， B 为亚苯基， A_1 和 A_2 为亚甲基， B 为在 1 和 4 位置分别被所说的 R_1 和所说的氧化甲基所取代的亚苯基， r 的范围为 90-150。

37. 一种由光固化元件制备印刷凸板的方法，它包括如下步骤：

(1) 使如下所述的可水性处理的光固化元件曝光成像，它依次含有：

(a) 一支撑层；

(b) 至少一层可水性处理的光固化组合物；

(c) —可水性处理的滑膜层；和

(d) —柔软复盖层，

其中所说滑膜含有(1)可水性处理的聚合粘合剂，和(2)非迁移性表面活性剂，其用量足以使得所说滑膜对所说光固化组合物的粘附性优于对所说复盖层的粘附性；以及

(II)通过用水性的或基本上水基的溶剂洗涤，除去所说的滑膜和所说的光固化组合物的未曝光部分。

38. 权利要求37的方法，其中所说水性或基本上水基的溶剂含有水和通式为 $R-NH(OCH_2CH_2)_nOH$ 的含胺基表面活性剂，其中R为H或C₁—C₈烷基，n为2—18的数。

说明书

光固化的元件及其中使用的滑膜组合物

本发明涉及可光固化元件及由其制备印刷凸板的方法。特别地，本发明涉及新型的含水溶剂显影的光固化元件，它含有一层可水性处理的滑膜，它抗老化，消除表面粘结、并在除去覆盖膜时不会从光固化元件上脱离下来。

光固化元件通常含有一层基层或支撑层，在其上涂敷上至少一层可光固化的组合物，在可光固化的最上层上，对着支撑层，铺着一层覆盖层，它在贮存、运输和处理期间保护着该光固化组合物。在由该元件制备印刷凸板时，该覆盖层由元件上剥离，并在光固化组合物上铺上一层承载影像的透明层。然后，光固化元件透过承载影像的透明层暴露在光化辐射下，通过光化学反应使得透过承载影像的透明层而暴露在辐射区域下的光固化组合物固化。而未暴露的光固化组合物保持未固化状态，后者通过用显影溶剂洗涤或者物理方法（例如刷涂）而被除去。洗涤之后，对其进行后显影处理，例如干燥和去除粘性。

由于大多数用于该元件中的未固化的可光固化组合物的粘结性，使得与光固化层相接触的承载影像的透明层与固化相粘结。这导致了除去或恢复透明层产生困难，另外在曝光之后除去透明层时会损坏可光固化层（和透光层），并使得一定量的光固化材料粘结在透明光层上。

滑膜通过在承载影像的透明层和光固化元件之间提供一层不粘结

的能透过照射的载体防止了这个问题的产生。一种好的滑膜能很好地粘结在光固化组合物上，并在曝光之后，最好在洗涤该元件以去除未固化组合物时能很容易地除去。同时，该滑膜应在它的面对覆盖层并粘结到其上的表面有足够的粘结性，以防止覆盖层过早地脱层，但当覆盖层剥离时仍能与之相分离。如果需要的话，在曝光之前该滑膜还应允许承载影像的透光层置于其上，并和光固化层一起弯曲，这样就不会产生裂缝（裂缝影响了光线透过滑膜）。然而很难找到一种能兼顾这些性能的滑膜。

在用水基显影剂显影的光固化元件中，该显影剂也必须能去除滑膜。因此滑膜是由各种水溶性或水分散性的组合物组成的，其例子有羧甲基纤维素，聚乙烯醇，糊精和纤维素。然而，由这些组合物制得的滑膜很难具有上述的理想性能。因此，依然需要一种具有上述优点的光固化元件用的可水性处理的滑膜。

本发明涉及一种可用于光固化元件滑膜的可水性处理的组合物。该滑膜具有如下优点，较之与该滑膜叠合的复盖层它更优先粘附到曲面印刷光固化组合物上。本发明组合物含有（1）一种聚合粘结剂，和（2）一种非迁移表面活性剂。

本发明还涉及一种可水性处理的光固化元件，它依次含有（a）支撑层，（b）至少一层可水性处理的光固化组合物，（c）可水性处理的滑膜和（d）柔软的复盖层，其中的滑膜含有（1）一种聚合粘结剂和（2）一种非迁移表面活性剂，其量应满足如下条件：相对于复盖层，该滑膜更优先粘附到光固化组合物上。

本发明也涉及一种由该光固化元件制备一种曲面印刷凸板的方法，它包括如下步骤：（1）成像曝光，以便光化辐射一种可水性处理的

光固化元件，和（II）用水性或半水性溶剂洗涤该元件以除去未曝光部分的光固化组合物，该光固化元件依次含有（a）支撑层，（b）至少一层可水性处理的光固化组合物，（c）可水性处理的滑膜，和（d）柔软的复盖层，其中的滑膜含有（1）一种聚合粘结剂，和（2）一种非迁移表面活性剂，其量应满足如下条件：相对于复盖层，该滑膜更优先粘附光固化组合物。

图1描述本发明的光固化元件（横截面）。

图2、3和4描述了由本发明的光固化元件制得的曲面印刷板。

图5以横截面描述了一种液体光固化元件曝光的方法，该元件使用一种薄聚酯复盖层，并具有涂敷在它上面的一种本发明的滑膜。

根据本发明已发现非迁移表面活性剂可用于可水性处理的滑膜，以提供改进的工艺特性。该滑膜更易于溶解或分散于水性显影剂中。也已发现该表面活性剂可用于改进滑膜的粘结性，这样在光固化元件中，该滑膜可被制成更优先粘附光固化层（相对于复盖层），同时对复盖层又保留足够粘结性，以防止不希望有的过早脱落和保持元件的整体结构。这种结果是意料不到的，并且是特别有用的，因为可水性处理的光固化材料对于传统的滑膜材料常表现出很差的粘结性。

本发明者也已发现在含有迁移表面活性剂的滑膜中可以得到所需要的优先粘附性，但是这种优先的粘附性会随时间而失去。这样该滑膜反转聚合粘合剂的粘附性，在大多数的情况下优先粘附到复盖层上。这样在曝光前剥去复盖层的同时也除去了滑膜。这一问题可通过使用本发明的非迁移表面活性剂而得以避免，已经发现这不仅提供了所需的加工性和优先粘结性，而且也防止了这些性能的降低，至少在正常的贮存期。

本发明的水性或半水性处理的滑膜含有非迁移的表面活性剂，它基本上均匀地分布在整个的可水性处理的聚合粘合剂中。术语“表面活性剂”，这里使用了它的通常含义，意指可减小表面张力的任何表面活性物质。“非迁移表面活性剂”意指在固体的聚合粘合剂基质中基本上不流动的任何表面活性剂。其结果，该表面活性剂不能从聚合粘合剂的基质中扩散或迁移出来，因而不能从滑膜层迁移到邻近层（例如光固化元件的光固化层）中。这种表面活性剂优选在室温下为固体，并以固体形式存在于滑膜中。其它类型的表面活性剂，尤其是液体形态的，将会从滑膜中迁移到光固化层，例如，在该板存放在仓库或印刷商店中时，在含有这种迁移表面活性剂的滑膜中，生成了优先粘附复盖层的滑膜，其结果，当在剥离复盖层时会将滑膜自光固化组合物上剥下。此外，这滑膜也会从光固化层上分层。

这里所用的“可水性处理的”是指溶于或分散于水中的能力或性能或是一种基本上水基的溶剂体系。“基本上水基的”意指至少约40%（重量）的溶剂体系是水，用于加工滑膜材料的该体系的其余部分优选为醇类或其它非卤化的溶剂或添加剂（例如促进除去滑膜和未固化的光固化组合物的）。这样可水性处理的滑膜和光固化组合物是那些可用水或基本上水基的溶剂洗涤而从光固化元件上除去的。

优选的非迁移表面活性剂的亲水-亲油平衡值（HLB）约为16-19。这些优选的非迁移表面活性剂的例子有具有如下通式的烷基酚-多乙氧基化的醇类： $R_1-B-OA_1O(A_2O)_rH$ ，其中 R_1 为含有6-18个碳原子的线型或支链的烷基， B 为 C_6-C_{10} 的亚芳基， A_1 和 A_2 各自分别为 C_2-C_3 的亚烷基， r 是一个足以使该表面活性剂在室温下，即低于约30℃下呈固体（优选在

低于 60℃ 的温度下呈固体) 的数值, 优选 r 值大于约 70, 更优选大于约 90。特别优选的非迁移表面活性剂为上述通式中的一种, 其中 R_1 为壬基或辛基, B 为亚苯基。其它具体的上述通式的非迁移表面活性剂的例子为以商品名 TERGITOL NP 40 (Union Carbide), IGEPAL CO 990, IGEPAL CA 950, IGEPAL CO 8880 (GAF Corporation), 以及优选的 T-DET 100 (Thompson-Hayward Chemical Corporation) 出售的产品, 在后者化合物中 A_1 和 A_2 为亚甲基, R_1 为壬基, B 为亚苯基, 以及 r 约为 100。

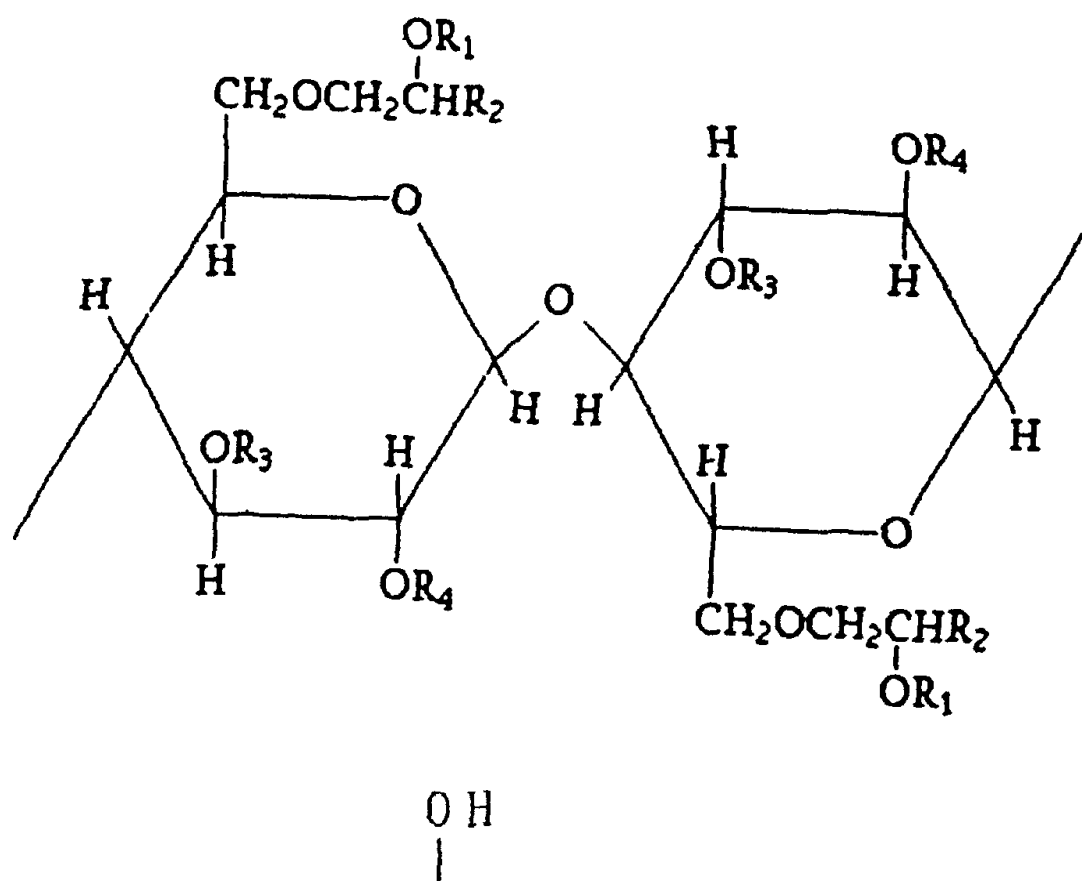
在滑膜中非迁移表面活性剂对聚合粘合剂的比值是至关重要的, 它确保合适的粘附关系。如果本发明的滑膜中存在的非迁移表面活性剂太少, 那么复盖层对滑膜的粘附性太大; 如果该表面活性剂太多, 那么将不能吸附复盖层, 而使其在贮存中由滑膜上脱落。合适的非迁移表面活性剂的比例将确保有足够的粘附性使得复盖层在使用之前保持在光固化元件之上。当非迁移表面活性剂对聚合粘合剂的精确比值取决于特定的粘合剂和该元件所用的光固化组合物时, 一般的优选的表面活性剂对聚合粘合剂的重量比范围为约 1 : 3.5 - 1 : 6.6, 更优选为约 1 : 4.0 - 1 : 6.0。

在该滑膜中使用的聚合粘合剂可为任何一种具有此处所述的所需的粘附性, 柔软性和在水基溶剂中的加工性的粘合剂。这种粘合剂包括碳烷基纤维素(如碳甲基纤维素), 羟烷基纤维素(如 2-羟丙基纤维素), 烷基纤维素(如甲基纤维素和乙基纤维素), 聚乙烯醇, 聚丙烯酸, 聚亚乙基氧化物, 聚乙烯基甲基醚, 以及以注册商品名 FICOLL 出售的合成蔗糖产品。Fryd 等人的美国专利号

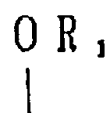
5, 077, 175 (1991, 12, 31 出版) 中所述的聚合防粘组合物也可用于该滑膜中, 引用其中所披露的内容在此作为参考。该防粘组合物含有至少 60% 基本上羟基化的聚乙烯醇和至少 8% 的增塑剂 (所有百分比基于防粘剂的总重量)。该粘合物也可以为上述的任一种或所有的化合物的混合物。

优选用于滑膜中的粘合剂为具有如下通式重复单元的羟烷基纤维素:

(1)

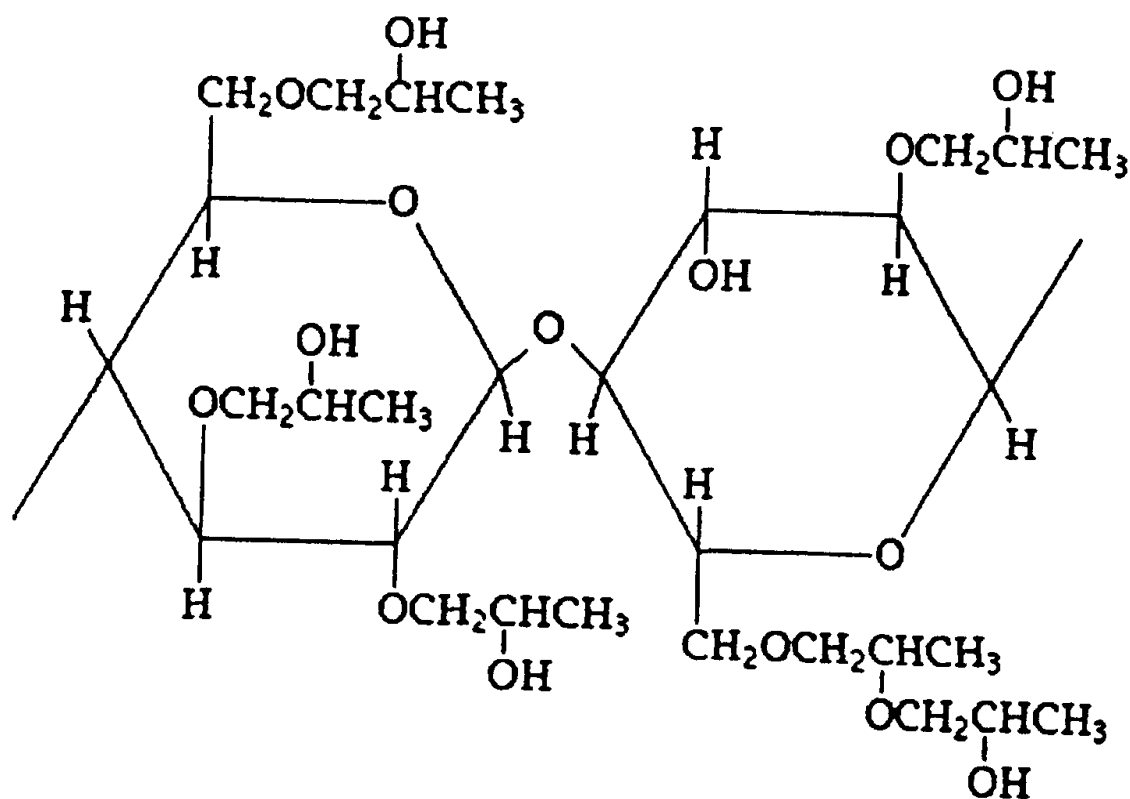


其中 R_1 为 H 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, R_2 为 H 或 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基,



以及 R_3 和 R_4 各自分别为 H 或 $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{R}_2$ 。特别优选的是由纤维素和环氧丙烷或环氧乙烷（和环氧丙烷更为优选）在提高的温度和压力下衍生而制得的羟烷基纤维素，其比例足以制得取代度（“DS”）为 2.0—3.0，摩尔取代度（“MS”）在 2.0—5.0，优选在 2.0—3.0 之间，更优选为 3.0。（DS 为纤维素链的每个脱水蔗糖单体单元上被取代的羟基平均数。MS 为每一脱水蔗糖单体单元衍生的亚烷基氧化物的摩尔平均数）。衍生过程的反应条件为本专业领域熟练人员所公知的。必须注意的是 MS 值必须高于 DS 值。这是由于最初的醚化反应生成了仲羟基，它可以进一步与氧化物反应，并产生侧链出来。一个例子为如下通式所示的理想结构：

(II)



结构式 II 所示的理想化合物是纤维素和环氧丙烷的反应产物，其比例足以生成 DS 为 2.0 - 3.0，MS 为 3.0。

这些优选粘合剂的分子量通常在约 50,000-900,000 范围内。有关分子量的唯一限制是粘合剂的分子量越高，越难以使粘合剂溶解涂敷到复盖层上，不用溶液则粘度太大难以操作。更优选的分子量范围为约 50,000 - 100,000。一种特别优选的粘合剂为 K L U C E L · L (Aqualon, Inc.) 一种平均分子量为约 75,000 的羟丙基纤维素，其理想结构如上结构式 II 所示。

用于本发明的最优选的滑膜含有一种平均分子量为约 75,000，且其理想结构如上结构式 II 所示的羟丙基纤维素和一种通式为 $R_1 - B - O A_1 O (A_2 O)_r H$ 的非迁移表面活性剂，其中 R_1 为辛基或壬基， A_1 和 A_2 为亚甲基，B 为在 1 和 4 位分别由 R_1 和氧代亚甲基取代的亚苯基，以及 r 值范围为约 90 - 150。

该滑膜是通过使聚合粘合剂和非迁移表面活性剂以所需的比例在水基溶剂中生成一种均质的涂料溶液而制得的。该涂料溶液被涂敷到复盖层上，并使之干燥。任何类型的涂敷设备，例如帘流涂布，挤出涂布，透印，双辊刮涂，或照相凹板印刷型都可使用。该复盖层可以是聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜，例如 M E L I N E X 3 7 7 (I C I Americas)，M Y L A R (E. I. du Pont de Nemours & Co.)，或其它的本专业领域熟练人员所公知的柔性聚合薄膜。在一优选实施方案中，复盖层约为 5 密耳厚，滑膜层厚约为 0.05 - 5 密耳。

涂敷的溶液干燥之后，该涂在复盖层表面上的滑膜可与未固化的柔性光固化组合物层叠合起来形成一光固化元件。参照附图 1，它描述了一以这样方式制备的光固化元件 10 的横截面。元件 10 包括一

复盖层 11，一滑膜 12，光固化层 13，粘合剂层 14 和支撑层 15。元件 10 也可以通过如下方法制得：将未固化的柔性光固化组合物直接挤入到涂敷到复盖层的滑膜上，并将支撑层加热叠合到该光固化组合物的背面上，制得该元件。该制备方法可与自动修整设备配合使用，以便快而有效地制得印刷元件。

水性光固化组合物是本技术领域公知的。可以使用的光固化组合物的类型为含有腈橡胶和羧基化腈橡胶的组合物，它可在含有少量水可混溶的溶剂（如丁基溶纤剂或丁基卡必醇）的水性碱溶液中显影，这些如美国专利 4,517,279（1985,5,14 公开）和 4,689,290（1987,8,25 公开）中所述，这里引证披露内容供作参考。另一种光固化组合物为基于马来酸化的聚丁二烯高聚物，这些如欧洲专利 456380A3 中所述，这里引证其披露内容供作参考。再一种可用于本发明的组合物为上述美国专利 5,077,175 中所述的。光固化组合物，除了含有上述聚合粘合剂和低聚物之外，一般还含有一种或多种光聚合单体和一种或多种光引发剂。这些单体和光引发剂及其在光固化组合物中的使用是本技术领域中公知的。在任何情况下，柔性光固化组合物的类型对于本发明的操作不是关键的，只要它具有必需的水性工艺性能。本发明的光固化元件可使用任何目前可用的方法，例如下面非限定例子所述的方法而制得。

一种曲面印刷板可用附图 1 所描述的水处理光固化元件按如下所述而制得。现在参见描述该工艺的附图 2,3 和 4，图 2 表示该方法中的复盖层 11 自印刷元件 10 上剥离，而滑膜 12 留在光固化层 13 的表面上。在图 3 中，承载影像的透明层 17 已经放在滑膜 12 上，

一玻璃平板 1 8 已放到承载影像的透明层 1 7 的上面，压住透明层使之与滑膜 1 2 紧密接触。如果需要，可以使用抽真空以确保承载影像的透明层 1 7 与滑膜 1 2 之间的紧密接触。光化辐射源照射整个玻璃板 1 8，直射光穿过承载影像的透明层 1 7，使光固化层 1 3 固化生成潜在的凸影像 2 0。然后，将玻璃板 1 8 和承载影像的透明层 1 7 自滑膜 1 2 上除去。而后用水性或水基溶剂洗涤和刷洗该印刷元件，溶解和除去滑膜 1 2 和光固化组合物层 1 3，制得具有显影凸图像 22 的印刷平板 2 1，如图 4 所示。

本发明滑膜的另一种应用是制备使用液体光聚合系统的凸图像。在该系统中，典型必须让承载影像的薄膜与液体光聚物用 1 - 3 密耳厚的聚乙烯层分隔开来，由这样系统获得的凸图像的质量不如由底片与光聚物紧密相邻接（如固体光聚合系统的情况）所获得的凸图像好。使用较薄的聚乙烯膜不能避免这一问题，这是因该膜粘附在固化的光聚物上，当剥去薄膜时损坏了潜在凸影像。然而，一种非常薄的（例如约 0.5 密耳）涂有本发明滑膜的聚酯薄膜，在曝光之后不会粘附在硬化的光聚物上，因而提供质量好的潜像。如图 5 所示，它显示成像工艺中的液体光聚物系统 3 0。一个光照射源 3 1 放在含有未固化液体光聚物系统的装置下面。聚酯支撑层 3 6 盖住了液体光聚物层 3 5，该光聚物层涂敷在滑膜 3 4 上，而滑膜又被涂在薄的透明的聚酯 3 3 上。聚酯膜 3 3 放在承载影像的透明层 3 2 上，并防止它与液体光聚物 3 5 接触。当曝光系统由成影装置上拿走时，该聚酯薄膜 3 3 自印刷元件的已固化的光聚物层上被剥离而不会损坏潜在的凸影像。虽然某些区域的滑膜 3 4 会粘住硬化的光聚物，但该聚酯薄膜依然易于剥离，且留在光聚物上的滑膜，在大量的液体光聚物用空气

刮刀除去之后，在用水性显影剂洗涤期间将自光聚物上除去。

与使用有机的溶剂例如卤代烃溶剂相反，使用水性或半水性溶剂对商业和环境是有益的，因为在平板加工完了之后不需要昂贵或有害的废残渣处理，以除去印刷商店的溶剂。这类水性或半水性溶剂常含有促进去除滑膜和未固化光固化组合物的添加剂。这类添加剂的例子有含氨基表面活性剂，如 T R I T O N R W 1 5 0 (Rehm & Haas, Inc.)，它是通式为 $R - NH (OCH_2 CH_2)_n OH$ 的乙氧基化胺，其中 R 为 H 或 $C_1 - C_8$ 烷基，n 为 2 - 15 的数；T O M A H E 1 4 - 2，E 1 7 - 2 和 E 1 8 - 5 (Tomah 的产品)，正是同一通式的乙氧基化胺，其中 n 分别为 14，17 和 18；P E G A M O N T 1 5，T 5 和 T 2 (G A F Corporation)；和 E T H O X T A M 1 5 (Ethox Chemical)。

实施例 1

对含有和不含有非迁移表面活性剂的滑膜之间进行对比试验，以显示本发明滑膜组合物的优异性。可水性处理的光固化元件制备如下。一种滑膜其制备过程如下：10% (重量) 的 K L U C E L L (Aqualon, Inc.) 在 1 : 1 $H_2 O$: 异丙醇 (V / V) 的混合物中被制得，将一部分该制取物均匀地涂敷在 5 密耳厚的 M E L I N E X 3 7 7 薄膜上，经干燥得 0.07 密耳厚薄膜，这些被指定为“滑膜 N A”。其余的上述制取物被加到 70% (重量) T - D E T 1 0 0 表面活性剂在水的溶液中 (提供一种基于最终的溶液总重量的浓度为 0.25% (重量) 的 T - D E T 1 0 0)；在滑膜制取物中的 Klucel L 对 T - D E T 1 0 0 的重量比为 40 : 1。以同样的方法将该制取物涂敷在 M E L I N E X 3 7 7 上，并被指定为“滑膜 A”。

使用连续循环的涂敷机，将马来酸化的聚丁二烯高聚物（35%（重量），在3：1甲苯：甲乙酮溶剂中）涂敷到聚对苯二甲酸乙二醇酯支撑膜上，而制得含有光固化层的印刷元件底层结构。该底层结构在105°-150°F下干燥2天。然后，在环境温度下使用标准双辊叠合机，将各自涂有滑膜A和NA的复盖层分别叠合到各底层结构的光聚合物层上，并在修边之前在125°F下退火4小时。在修边之后，将复盖层自各种类型印刷元件上除去。带有滑膜A（含有非迁移表面活性剂）的印刷元件的复盖膜较之带有薄膜NA的印刷元件的复盖膜更易于剥离。

将带有两种类型的光固化元件进行老化试验，以显示本发明的非迁移表面活性剂的效能。为了再生典型的贮存条件，将每种类型的印刷元件在室温下老化1个月。当复盖层自各印刷元件上剥离时，大约有20-25%的滑膜NA自印刷元件的光固化层上除去。这使得该曝光的元件表面不能用。相反地，所有的滑膜A依然保留在印刷元件的光固化层上。

每一种印刷元件在60°C下经历了“加速老化”4小时。然后将复盖层自各印刷元件上剥离下来，所有的滑膜NA都自印刷元件的光固化层上剥落，而基本上所有的滑膜A仍保留在印刷元件的光固化层上。

实施例2

将一种含有迁移表面活性剂的滑膜与本发明的滑膜做对比性能试验。如实施例1，制备5个10%（重量）KLUCEL L（Aqualon, Inc.）在1：1H₂O：异丙醇（V/V）混合物中的滑膜制品。将TRITON X-100液体表面活性剂（Rohm &

Haas, Inc.) (其通式为 $R - C_6H_4 - OCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$, 其中 R 为辛基, X 为 9-10) 加入到每一种滑膜制品中, 加入量为 0.0625%, 1.25%, 2.5%, 5.0% 和 10.0% (基于最终溶液的重量), 滑膜制品分别指定为 T-1, T-2, T-3, T-4 和 T-5 型。然后, 按实施例 1, 将每一种滑膜组合物涂敷到每个复盖层上, 并与印刷元件底层结构叠合形成光固化元件。在修边带有滑膜 T-5 (含有 10.0% TRITON X-100) 的固化元件期间, 复盖层自光固化元件底层结构上分层, 同时带有滑膜。

只是在修边之后, 复盖层自各带有 T-1, T-2, T-3 和 T-4 型的光固化元件上除去。滑膜粘在光固化层表面上, 而不与复盖层一起被除去。然后, 按实施例 1 所述将每一种光固化元件进行加速老化试验。当复盖层自每一种光固化元件上去除时, 滑膜粘在复盖层的表面上, 暴露出不合格的光固化层粘表面。

实施例 3

按实施例 1 制得的含有本发明非迁移表面活性剂的滑膜的一种曲面印刷光固化元件, 在紫外光曝光单元下成像, 并按如下方式显影。该元件的整个背面先通过支撑层在 23 mJ/cm^2 强度的光下曝光 15 秒钟。该过程固化了印刷平板的大多数底面区域, 提供一种“底板”凸影像。然后, 将元件翻转过来, 除去复盖层, 留下滑膜作为保护层原封不动地附在光固化层上。将一承载影像的透明层复盖在整个光固化层上, 即滑膜之上, 并将一透明盖膜放在承载影像的透明层上, 为了确保薄膜完全与滑膜接触, 使用了抽真空。

使元件透过承载影像的透明层进行曝光, 时间应足以使光固化材

料固化，并生成一潜在的凸影像。曝光之后，该元件自曝光单元取下，放入带有旋转筒刷洗单元中，用含有4%（重量）的乙氧基化胺（TRITON RW150）的水溶液，并在溶液温度150°F下刷洗20分钟。该元件自刷洗单元中取出，进行吸干后处理，在大约150°F的干燥炉内干燥1小时，再将它放进脱粘单元，暴露在光辐射下约10分钟。该方法制得了具有高质量凸影像的曲面印刷平板。

如上所述可以看出根据本发明制备和成像的水性或半水性处理的光固化元件表现出与现有技术不同的优点。应注意的是上述发明的实施例和具体实施方案是用来解析本发明的，而不意味着对它的限制。在附属的权利要求的范围内可以对本发明加以改进和变化。

图 1

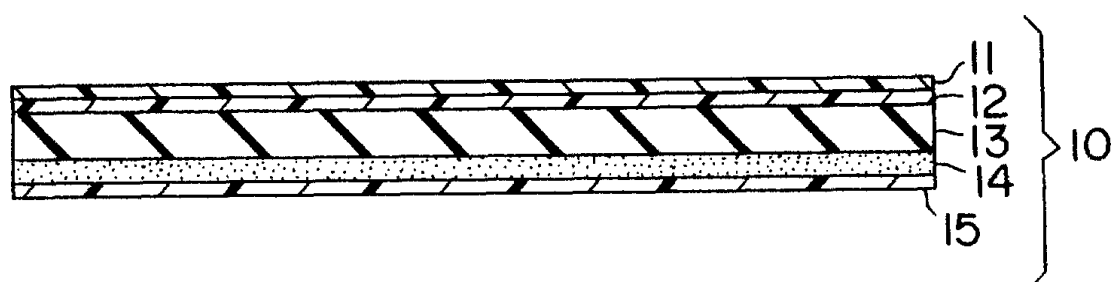
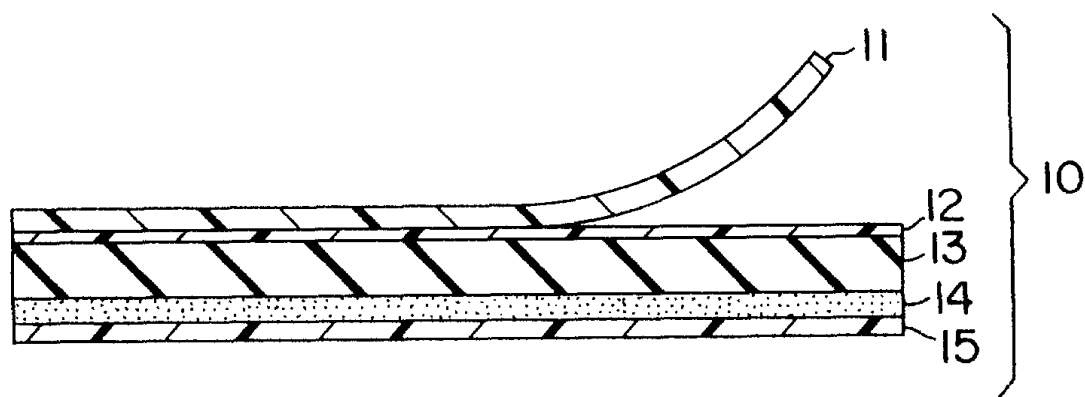


图 2



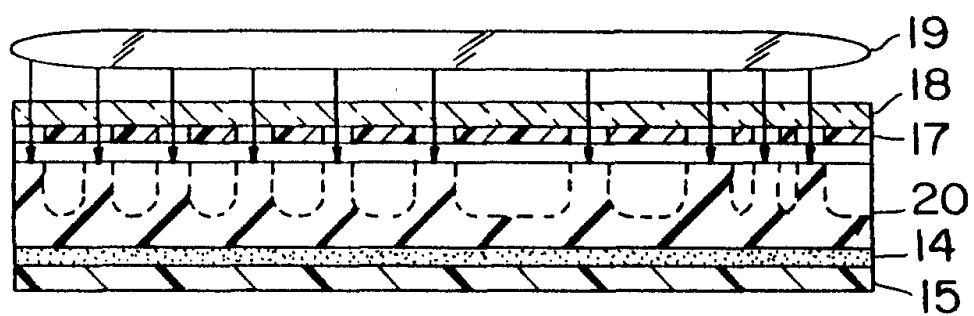


图 3

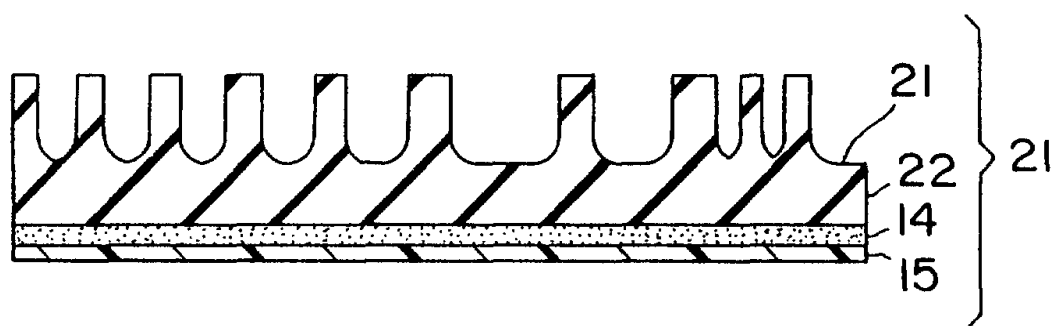


图 4

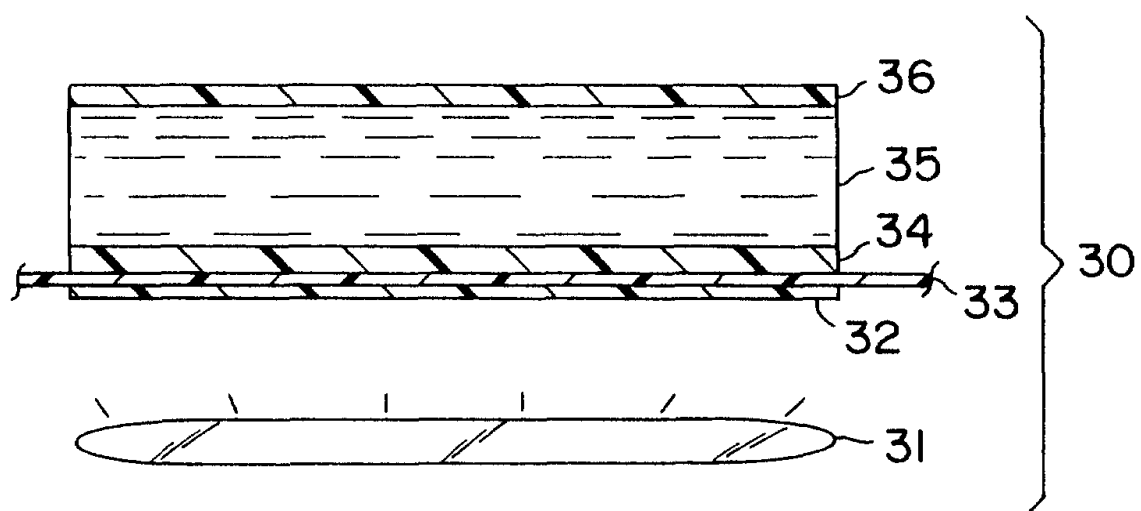


图 5