

申請日期： <u>88.10.20</u>	案號： <u>88118093</u>
類別： <u>C08L25/09</u>	
(以上各欄由本局填註)	

發明專利說明書

467936

一、 發明名稱	中文	光可熟化聚合物組合物及含彼等之苯胺印刷板
	英文	PHOTO-CURABLE POLYMER COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATES CONTAINING THE SAME
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 拉瑞 麥克阿瑟 凱格利 2. 沙維爾 暮德曼斯 3. 杉山 慎吾 4. 塚越 幸之
	姓名 (英文)	1. LARRY MCARTHUR KEGLEY 2. XAVIER MUYLDERMANS 3. SHINGO SUGIYAMA 4. NOBUYUKI TSUKAKOSHI
	國籍	1. 美國 2. 比利時 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 美國德州同盟市企業路1813號 2. 比利時魯文-拉-紐夫市奧汀尼斯區珍莫內大道1號 3. 日本東京都港區大場2-3-2號 4. 日本東京都港區大場2-3-2號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 荷蘭商蜆殼國際研究所
	姓名 (名稱) (英文)	1. SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
	國籍	1. 荷蘭
	住、居所 (事務所)	1. 荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫30號
	代表人 姓名 (中文)	1. 瓊安尼斯 亞特 凡 朱帝芬
	代表人 姓名 (英文)	1. JOHANNES AART VAN ZUTPHEN

467936

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US



申請日期

案號

1998/06/29 60/091,145

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

本發明係關於光可熟化聚合物組合物。更特定言之，係關於供使用於印刷板之光可熟化聚合物組合物，其含有具有2或更多個聚合單乙烯基芳香族單體嵌段及1或多個聚合共軛二烯嵌段之嵌段共聚物；具有1個聚合單乙烯基芳香族單體嵌段與1或多個聚合共軛二烯嵌段之第二聚合物，含有1個聚合單乙烯基芳香族單體嵌段與1或多個聚合共軛二烯嵌段之低分子量嵌段共聚物，及光一起始劑。本發明進一步係關於含有該光可熟化聚合物組合物之苯胺印刷板先質，以及關於苯胺印刷板。

苯胺印刷板在本技藝中皆已熟知，且特別可使用在各種產物(例如，軟質塑膠容器，紙板，塑膠袋，盒子及信封)上面進行商業印刷。

就本說明書之目的而言，使用以製備(已熟化)苯胺印刷板之非熟化板被稱為苯胺印刷板先質。

一般而言，該苯胺印刷板先質含有自光可熟化聚合物組合物製成光可熟化層，及保護該光可熟化層免受陽光照射之保護層(群)。該苯胺印刷板先質視需要進一步含有載體。通常使用載體以提供該苯胺印刷板(先質)所需之強度。

或者，使與該印刷板之影像(印刷)側相反之該苯胺印刷板先質側經塾化以形成一種載體。一般而言，不含載體時，苯胺印刷板之製法為首先將自該印刷側移除之該FPP先質之光可熟化層熟化。因此該光可熟化層側可交聯，成為實質上不可溶之熱固層，且可作為該苯胺印刷板先質未

五、發明說明 (2)

熟化部份所需之載體。接著，使該光可熟化層順影像曝露至光線(例如，UV光線)下，以選擇性熟化印刷所使用之該側。然後在顯像劑浴(例如，具有溶劑或水)中移除該層之未曝露(未熟化)部份。乾燥後，該苯胺印刷板隨時可使用。

可知該FPP先質之順影像熟化步驟必須以精確方法完成。任何無意之熟化會在該苯胺印刷板上導致不清楚影像，因此，產生不清楚印刷。

為了避免不想要的光散射，重要的是該苯胺印刷板先質需儘可能透明，亦即不可以呈模糊狀。

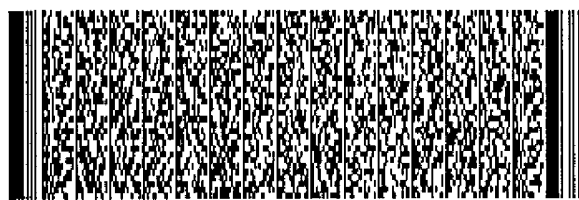
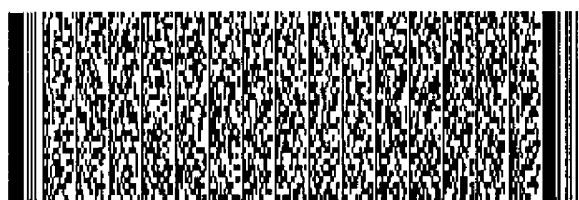
而且，有需要進一步改良供使用於苯胺印刷板(先質)之此種光可熟化聚合物組合物之總物理性質組合。

熟化後，印刷板必需具柔軟彈性。通常，可經由存在於該光可熟化聚合物組合物中之彈性體以獲得彈性。該彈性體通常是一種具有2或更多個聚合苯乙烯及1或多個聚合二烯嵌段之嵌段共聚物。

該FPP先質必須容易快速熟化，且必須容易移除該未熟化物質，且較佳不黏。在貯藏時，該苯胺印刷板必須具尺寸安定性；必須具足夠撓性以包住印刷圓筒；必須夠強硬以禁得起在印刷過程中碰到各種酷烈情況；必須夠軟以便在該印刷過程中可促進油墨轉移；並具足夠抗特定油墨溶劑性以避免模糊該影像。

可知很難達成全部這些物理性質之具吸引力的平衡。

較佳為當熟化時，仍具有良好耐磨耗性之光可熟化聚合



五、發明說明 (3)

物組合物，其並具有相當低便度，其可以輕易移除未熟化部份及/或並不模糊，因此可精確熟化，不會使光化輻射散射至不想要的部份。該光可熟化聚合物組合物較佳具有上述及其它相關性質之具吸引力平衡。

目前已令人驚訝地發現此種光可熟化聚合物組合物。因此，本發明係關於一種光可熟化聚合物組合物，其含有：

- (a) 第一嵌段共聚物，其含有至少2個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，至少一個聚合共軛二烯單體之內嵌段B，及，視需要，一個二-或多-官能性偶合劑之殘基，其中該總聚合單-乙烯基芳香族單體含量佔該嵌段共聚物重量之5至25%，且其中該殘基(若存在)係衍生自含烷氧基或環氧官能基之二-或多-官能性偶合劑；
- (b) 以該總嵌段共聚物組合物(a)+(b)+(c)為基準，0至70重量%第二嵌段共聚物，該第二嵌段共聚物具有一個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，至少一個聚合共軛二烯單體之嵌段B，及，視需要，一個二-或多-官能性偶合劑之殘基，其中該總聚合單-乙烯基芳香族單體含量佔該嵌段共聚物重量之5至50%，且其中該殘基(若存在)係衍生自含烷氧或環氧官能基之二-或多-官能性偶合劑；
- (c) 以該總嵌段共聚物組合物(a)+(b)+(c)為基準，至少5重量%低分子量嵌段共聚物，其中該總嵌段共聚物組合物(a)+(b)+(c)為基準，該(b)及(c)之總量為15重量%至80重量%，該低分子量嵌段共聚物具有一個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，與至少一個聚合共軛二烯單體之嵌段B，

五、發明說明 (4)

且其重量平均分子量為1,000至35,000範圍內；及
(d)一種光起始物。

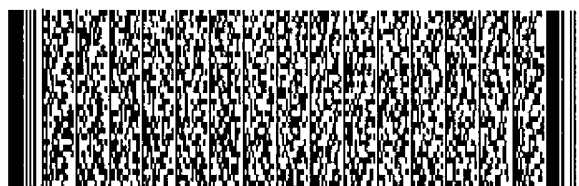
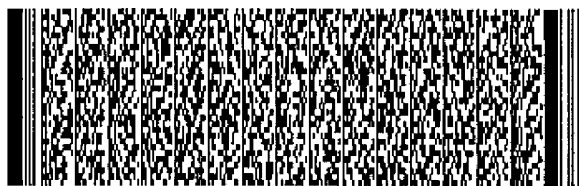
就本說明書目的而言，該總嵌段共聚物組合物被分成嵌段共聚物(a)，(c)，及，若存在，則(b)。

一般而言，該光可熟化聚合物組合物較佳尚含有一種乙烯系不能和加成可聚合交聯劑。

此種交聯劑通常是一種可以與該嵌段共聚物(群)相容之組份，例如單體或各單體之混合物。可以使用在該光可熟化聚合物組合物中之單體在本技藝中皆已熟知。此種單體之實例可以在以下專利中找到：美國專利4,323,636；4,753,865；4,726,877及4,894,315。

該名詞"可相容"係指該標題組份可以以分子分散體型式混合在該光可熟化組合物中，或該組份具有相同斷裂指數，其實質上並不會引起霧狀模糊，並不會很快自該光可熟化組合物分離，亦即不會在14天內分離，較佳不會在一個月內分離。

一般而言，於常壓下該乙烯系不飽和加成可聚合交聯劑之沸點至少100℃，且分子量至高3000，較佳至高2000。適合之乙烯系不飽和加成可聚合交聯劑實例包括丙烯酸或甲基丙烯之酯，苯乙烯及其衍生物，順丁烯二酸或反丁烯二酸之酯，丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺及烯丙基化合物。較佳使用丙烯酸或甲基丙烯酸酯。尤佳單體為1,6-己二醇二丙烯酸酯，1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯，及甲基丙烯酸羥乙酯。



五、發明說明 (5)

該第一嵌段共聚物較佳為線型共聚物，且，若使用偶合劑，該偶合劑較佳為二-官能性偶合劑。更佳不使用偶合劑。該第一嵌段共聚物最佳具有該A-B-A結構。

該第一嵌段共聚物之總重量平均分子量較佳範圍為50,000至300,000克/莫耳。該重量平均分子量更佳範圍為65,000至250,000。

可以利用聚苯乙烯校準標準(根據ASTMD 3536)以凝膠滲透色層分析法(GPC)測定該重量平均分子量。

從該已測定之視分子量(有時候稱為尖峰分子量)可以計算該(真)重量平均分子量。當使用聚苯乙烯校準標準時，若該聚合物為100%聚乙烯時，該視分子量為該分子量。該重量平均分子量為必須將該聚合物化學組成列入考慮之"真"分子量。

該第一嵌段共聚物之總聚(單-乙烯基芳香族單體)含量較佳範圍為10至22重量%，更佳為15至20重量%。

該第二嵌段共聚物較佳具有該A-B結構。該第二嵌段共聚物之總重量平均分子量較佳範圍為超過35,000至150,000。該重量平均分子量更佳範圍為40,000至150,000，又更佳範圍為45,000至120,000。

該第二嵌段共聚物之總聚(單-乙烯基芳香族單體)含量較佳範圍為5至25重量%，更佳為10至22重量%，又更佳為15至20重量%。

該單-乙烯基芳香族單體一般係選自苯乙烯， C_1 - C_4 烷基苯乙烯及 C_1 - C_4 二烷基苯乙烯，尤其苯乙烯， α -甲基苯乙



五、發明說明 (6)

烯，鄰-甲基苯乙烯或對-甲基苯乙烯，1,3-二甲基苯乙烯，對-第三丁基苯乙烯或其混合物，最佳為苯乙烯。

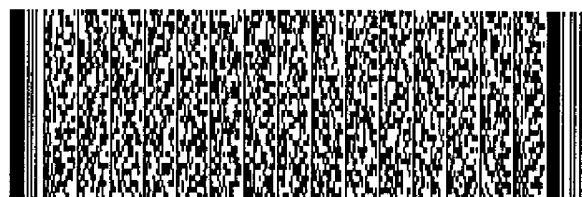
一般而言，該共軛二烯單體為含有4至8個碳原子之共軛二烯單體，例如，1,3-丁二烯，2-甲基-1,3-丁二烯(異戊間二烯)，2,3-二甲基-1,3-丁二烯，較佳為丁二烯或異戊間二烯或其混合物，最佳為異戊間二烯。

若使用1,3-丁二烯作為該共軛二烯單體時，大部份該1,3-丁二烯經由1,2加成(而非經由1,4加成)聚合。亦即，根據一項具體實例，該丁二烯嵌段之1,2乙烯基含量較佳至少25重量%，更佳為30至60重量%。

一般而言，嵌段共聚物係經由陰離子聚合反應製成。該嵌段共聚物之製法為熟悉本技藝的人所熟知，且已在以下資料中有描述：例如，美國專利3,265,765；3,231,635；3,149,182；3,238,173；3,239,478；3,431,323；參考資料27,145，及許多手冊，包括由N.R.Legge, G.Holden, H.E.Schroeder (Hanser Publishers)編輯之 "Thermoplastic Elastomers, a comprehensive review" (1987)。

可經由3種不同的方法合適地製備可視需要使用在本發明該光可熟化組合物中之該嵌段共聚物組合物(其兼含第一嵌段共聚物(a)與第二嵌段共聚物(b))。

(a)使單乙烯基芳香族單體之嵌段與官能性起始劑(例如第二-丁基鋰或第三-丁基鋰)進行聚合反應；添加一種共軛二烯以形成"活"二嵌段共聚物，然後使這些活二嵌段共聚



五、發明說明 (7)

物與含有烷氧基或環氧基(較佳為甲氧基或乙氧基)之二-或多-官能性(較佳為二-官能性)偶合劑偶合。

此種偶合劑之偶合效率並非100%，且可以將所要偶合效率調整至某程序。因此，一般而言，該產物為已偶合多嵌段共聚物與未偶合二嵌段共聚物之混合物。

(b)使用單官能性或二官能性起始劑連續合成線形三嵌段共聚物；使二嵌段共聚物各別進行聚合反應，然後以物理方法摻合這兩種嵌段共聚物。

(c)該方法在歐洲專利說明書第691991號中有揭示，其併於本文供參考。該方法包括(1)在有機鋰起始劑存在下，在惰性烴溶劑中聚合單-乙烯基芳香族單體，直到實質上完全轉化為止；(2)添加共軛二烯單體至該聚合混合物中，並使該共軛二烯單體聚合，直到實質上完全轉化為止；(3)添加第二部份有機鋰起始劑，繼而添加第二部份共軛二烯單體以進行聚合，直到實質上完全轉化為止(4)添加第二部份單-乙烯基芳香族單體，並使該單-乙烯基芳香族單體聚合，直到實質上完全轉化為止；及(5)添加終止劑。

"實質上完全轉化"係意指使該聚合反應進行直到至少90%(較佳至少95%，更佳至少98%)該已充填單體已聚合為止。

在上述方法中，在聚合反應後，使用終止劑以終止任何"活"聚合物之作用，並終止與適合偶合劑進行之偶合作用。該終止劑為質子給予化合物，較佳為烷醇，更佳為

五、發明說明(8)

C_1-C_4 烷醇，尤佳為甲醇。

就製備該含第一及第二嵌段共聚物之嵌段共聚物組合物而言，以方法(c)較佳。

若本發明組合物所使用之嵌段共聚物組合物含第一嵌段共聚物而非第二嵌段共聚物，則該第一嵌段共聚物通常為線型共聚物，且其係經由連續聚合反應製成。

一般而言，該低分子量嵌段共聚物係分別由陰離子聚合反應，並與第一嵌段共聚物或第一及第二嵌段共聚物摻合而製成。

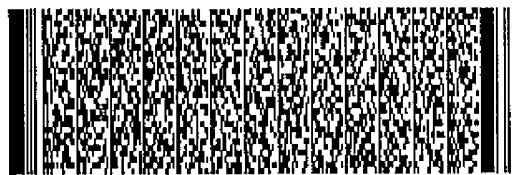
該低分子量嵌段共聚物之重量平均分子量較佳為5,000至32,000，更佳為10,000至30,000。該低分子量嵌段共聚物之總聚(單-乙烯基芳香族單體)含量較佳為5至25重量%，更佳為10至22重量%，又更佳為12至20重量%。

該低分子量嵌段共聚物之用量較佳不超過佔該總嵌段共聚物組合物重量之55%，更佳不超過50%。

若第二嵌段共聚物存在，該低分子量嵌段共聚物之用量較佳至少佔該總嵌段共聚物組合物重量之10%，更佳至少15%。若第二嵌段共聚物不存在，該低分子量嵌段共聚物之用量較佳佔該總嵌段共聚物組合物重量之至少20%。

一般而言，該第二嵌段共聚物(若存在)至少佔該總嵌段共聚物組合物重量之5%，較佳至少10%。該第二嵌段共聚物較佳至多佔該總嵌段共聚物組合物重量之60%，更佳至多50%，最佳至多40%。

光起始劑為熟悉本技藝的人所知，且適合之光起始劑實

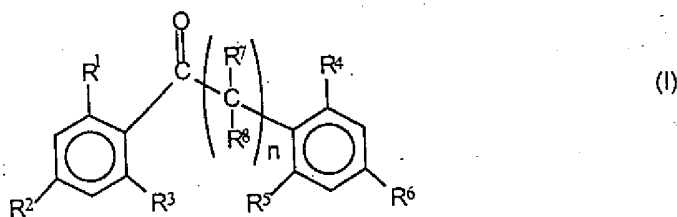


五、發明說明 (9)

例已經揭示在歐洲專利說明書第0 696 761號與美國專利第4,894,315號；4,460,675號及4,234,676號中。一般而言，該光起始劑係為選自視需要經取代之多核醌，芳香族酮，安息香及安息香醚與2,4,5-三芳基咪唑基二聚物。

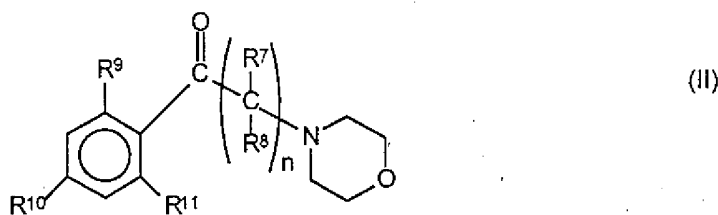
較佳之光起始劑係為選自包括：

(1) 該通式(I)二苯甲酮



其中 R^1 至 R^6 獨立表示氫或具有1至4個碳原子之烷基，較佳為甲基，且其中 R^7 及/或 R^8 如 R^1 至 R^6 之定義，或又可表示具有1至4個碳原子之烷氧基，且其中 n 值為0, 1, 或2, R^7 及/或 R^8 可視需要與至少一個第三胺組合，

(2) 一種含硫之羰基化合物，其中該羰基係直接與至少一個芳香族環結合，且較佳如以下通式II



其中 R^9 ， R^{10} ，及 R^{11} 各表示氫，具有1至4個碳原子之烷基，

五、發明說明 (10)

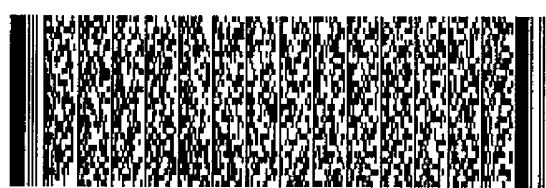
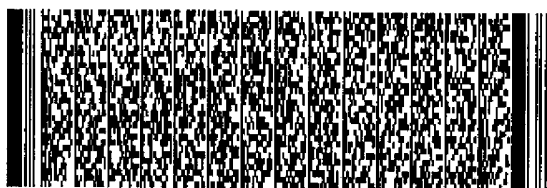
或具有1至4個碳原子之烷硫基，及

(3) (1)與(2)之混合物。

種類(1)之適合化合物實例為二苯甲酮，2,4,6-三甲基二苯甲酮，4-甲基-苯甲酮，及2,4,6-三甲基二苯甲酮與4-甲基二苯甲酮(ESACURE T2T)，或2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE 651) (ESACURE及IRGACURE為商標)之共晶混合物。這些化合物可以與第三胺(例如，UVECRYL 7100，UVECRYL是一種商標)一起使用。種類(2)包括例如，2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-嗎啉基丙酮-1，其在商業上係得自IRGACURE 907。適合混合物(種類(3))之實例為2-異丙基硫代二苯并吡喃酮與4-異丙基硫代二苯并吡喃酮混合物(15重量%)，及2,4,6-三甲基二苯甲酮與4-甲基二苯甲酮混合物(85重量%)之混合物。該混合物在商業上係得自品名ESACURE X15。上述種類(1)，(2)，及(3)當中任一種光起始劑亦可以與其它光起始物[例如，UVECRYL P115(一種二胺)]一起使用。二苯甲酮或IRGACURE 651及該UVECRYL P115之組合物尤其有用。

在本發明一項更佳具體實例中，該光起始劑係為選自包括(i)二苯甲酮，或2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(IRGACURE 651)，(ii)二苯甲酮或IRGACURE 651，及第三胺之混合物，與(iii)2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-嗎啉基丙酮-1。其中以2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-嗎啉基丙酮-1或2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮最佳。

以該總組合物為基準，該光可熟化聚合物組合物較佳含



五、發明說明 (11)

有0.01至5重量%光起始劑，更佳含有0.1至2.5重量%光起始劑。

以該總組合物為基準，該乙烯系不飽和加成可聚合交聯劑含量較佳為0至40重量%，尤佳為5至35重量%。

該光可熟化組合物尚可含有增塑劑，及/或一或多種安定劑(例如，抗氧化劑，UV安定劑及自由基清除劑)，以及熟悉本技藝的人已知在光可熟化組合物中所需之任何其它添加物。

增塑劑為熟悉本技藝的人所熟知。一般而言，可經由添加增塑劑至該光可熟化聚合物組合物中以減少印刷板之硬度。該增塑劑應該實質上可以與至少該彈性體之二烯嵌段相容。

一般使用之增塑劑實例包括油與液體聚烯烴(例如，聚異戊間二烯)。可以使用在本發明組合物中之其它增塑劑實例為無規聚合苯乙烯之寡聚物，與共軛二烯，聚丁烯，聚丁二烯，聚丁烯-1，及乙烯-丙烯-二烯橡膠，其重量分子量範圍皆為300至35,000，較佳為300至25,000，更佳為500至10,000。

一般而言，該增塑劑(若存在)佔該總光可熟化組合物重量之40%，較佳至少5%至35%。

頃發現由於該低分子量嵌段共聚物(c)可減少硬度，所以在本發明之光可熟化組合物中可作為增塑劑。因此，根據一項較佳具體實例，本發明該光可熟化組合物並不含增塑劑。

五、發明說明 (12)

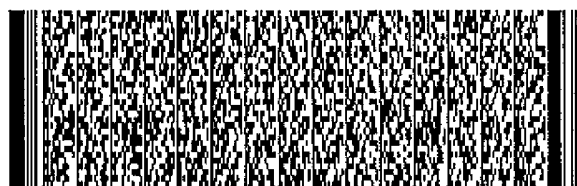
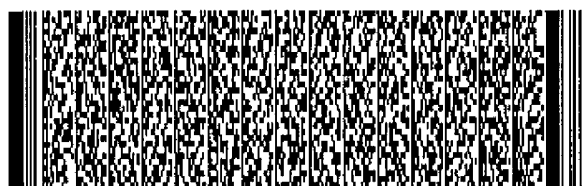
就本專利說明書而言，該名詞"增塑劑"並不包括該低分子量嵌段共聚物(c)。

安定劑(例如，抗氧化劑/UV安定劑/自由基清除劑)亦為熟悉本技藝的人所熟知。

就此目的而言，受遮蔽酚，有機金屬化合物，芳香族胺，芳香族亞磷酸鹽特別有用。較佳安定劑包括酚系抗氧化劑，硫化合物及三(烷基-苯基)亞磷酸鹽。

商業上可得之抗氧化劑/自由基清除劑實例為異戊四醇基-四(3,5-二-第三-丁基-4-羥基-氫化肉桂酸酯)(IRGANOX 1010)；3,5-雙(1,1-二-甲基乙基)-4-羥基苯丙酸之十八烷基酯(IRGANOX 1076)；2,4-雙(正-辛基硫代)-6-(4-羥基-3,5-二-第三-丁基苯胺基)-1,3,5-三吡啶(IRGANOX 565)；2-第三-丁基-6-(3-第三-丁基-2'-羥基-5-甲基苯基)-4-甲基苯基丙烯酸酯(SUMILIZER GM)；三(壬基苯基)亞磷酸鹽；三(混合單-與二-苯基)-亞磷酸鹽；雙(2,4-二-第三-丁基苯基)異戊四醇二亞磷酸鹽(ULTRANOX 626)；二硬脂基異戊四醇二亞磷酸鹽(WESTON 618)；苯乙烯化二苯基胺(NAUGARD 445)；N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-對苯二胺(SUMILIZER 116 PPD)；三(2,4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸鹽(IRGAFOS 168)；4,4-亞丁基-雙-(3-甲基-6-第三-丁基酚)(SUMILIZER BBMS)(IRGANOX, SUMILIZER, ULTRANOX, WESTON, NAUGARD及IRGAFOS皆為商標)。

一般而言，以該總光可熟化組合物為基準，存在於該光



五、發明說明 (13)

可熟化組合物中之安定劑(群)含量為0.01至5重量%，較佳為0.2至3重量%。

可存在之其它眾所皆知組份包括聚合抑制劑，抗臭氧劑，著色劑，填料或強化劑。熟悉本技藝的人可以選擇適含量之額外組份。

根據另一方面，本發明係關於一種苯胺印刷板先質，其含有一種光可熟化層夾在兩個脫模薄膜之間，或一種脫模薄膜及載體，其中該脫模薄膜(群)及任一種載體可實質上防止光化輻射到達該光可熟化層，且其中該光可熟化層含有如文中所述之光可熟化聚合物組合物。

根據又另一方面，本發明係關於一種已熟化聚合物組合物，其係經由以光化輻射熟化如文中所述之光可熟化組合物而獲得。

一般而言，係使該光可熟化組合物接受光化輻射以進行熟化。通常，所使用該光起始劑在紫外線範圍內最靈敏。因此，該輻射源較佳可提供有效量之此種輻射，更佳具有自200至500毫微米範圍內之輸出光譜，又更佳自230至450毫微米範圍內。尤其適合之UV源為輸出最大值為260-270毫微米，320毫微米及360毫微米("H"燈泡)，350-390毫微米("D"燈泡)或400-430毫微米("V"燈泡)之FUSION燈泡燈(FUSION為商標)。亦可以使用這些FUSION燈泡燈之組合。H與D燈泡燈尤其有用，且D燈泡與H燈泡之組合亦適合應用。

UV輻射適合源之另一項實例為水銀燈，例如，在商業上

五、發明說明 (14)

得自美國UV公司之300瓦/英寸(300瓦/2.5厘米)UV汞中壓燈。

本發明進一步係關於一種含有如文中所述該熟化聚合物組合物之苯胺印刷板。

一般而言，根據熟悉本技藝的人已知之程序(例如，在EP-A-0 474 178中所述)以溶劑移除該苯胺印刷板之未熟化部份，繼而乾燥該印刷板。

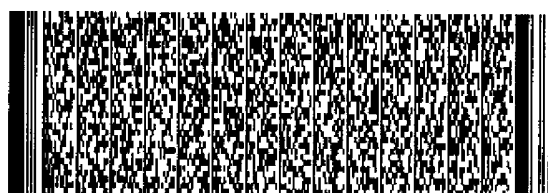
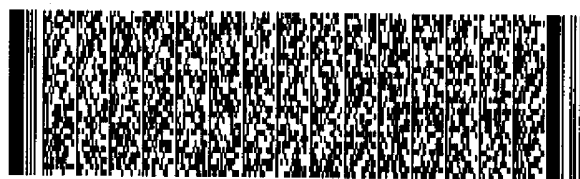
主要基於環境保護之緣故，亦可以使用水以移除該印刷板之未熟化部份。然而就如文中所述之該(疏水性)嵌段共聚物組合物而言，水為不好的溶劑。因此，一般而言，添加親水性聚合物至該光可熟化組合物中，如EP-A-0 513 493所述，該聚合物之酸或胺值為2-至200，較佳為5至120，更佳為20至80。

大部份苯胺印刷板經均勻地後曝露，以確保完成該光交聯方法，且視需要根據此等熟悉本技藝的人已知之程序(例如，在EP-A-0 474 178中所述)使其進行去膠黏性處理。

此外，本發明係關於一種在基材上印刷之方法，其包括將油墨印刷如文中所述該苯胺印刷板影像側之突出部份上，然後使該含油墨之苯胺印刷板與該基材接觸，藉以將該苯胺印刷板上之油墨轉移至該基材上，並自該基材移除該苯胺印刷板。

本發明可經由以下各實例更詳細地說明。

實例1(比較)



五、發明說明 (15)

一種光可熟化聚合物組合物之製法為在25%甲苯溶液中混合100份KRATON D1107嵌段共聚物與12重量份數1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDODA)，0.5重量份數抗氧化劑IRGANOX 1010(四-乙烯-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基-氫化內桂酸酯)甲烷)，及1.5重量份數光起始劑(KRATON為商標)。

KRATON D1107是一種已偶合聚(苯乙烯)-聚(異戊間二烯)-聚(苯乙烯)三嵌段基聚物與未偶合聚(苯乙烯)-聚(異戊間二烯)二嵌段共聚物之混合物。使用含鹵根之偶合劑(二溴乙烷)。該偶合效率為83重量%。因此，該二嵌段共聚物含量為17重量%。該總聚苯乙烯含量為15重量%。

將該溶液倒在板上，並於室溫下蒸發該溶劑。接著，將該組合物加熱至140℃，並維持於該溫度下5分鐘，繼而於140℃下維持5分鐘，同時在Schwabenthane壓機內施加1兆帕(MPa)壓力。因此獲得約2毫米厚之光可熟化板。由於HDODA之存在使該板很容易在日光下熟化，且在該情況下並未塗敷日光保護層，所以需將該板保持在黑暗中。

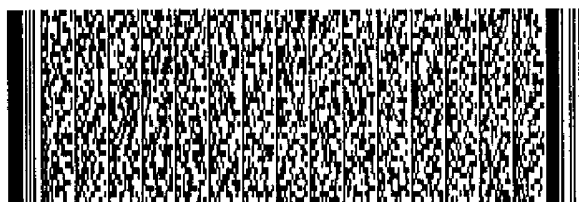
以300瓦/2.5英寸(300瓦)2.5厘米/UV汞中壓燈(得自美國UV公司)使該板熟化。於該燈下以10米/分鐘之速率使各試樣通過3次。

進行以下實驗。

混濁度

根據ASTM D1003使用Colorquest II裝置測定不含載體之未熟化試樣之混濁度。

結果係示於表1中。



五、發明說明 (16)

實例2(比較)

除了使用嵌段共聚物組合物A不同外，如實例1製成光可熟化組合物。嵌段共聚物組合物A是一種83重量%聚(苯乙烯)-聚(異戊間二烯)-聚(苯乙烯)三嵌段共聚物與17重量%聚(苯乙烯)-聚(異戊間二烯)二嵌段共聚物之混合物。該三嵌段共聚物並未含有偶合劑。該總聚苯乙烯含量為15重量%，且該三嵌段共聚物之總視分子量為210,000。該總重量平均分子量為144,000。該二嵌共聚物重量平均分子量為72,000。嵌段共聚物組合物A係根據歐洲專利說明書第0691991號中所揭示之程序，經由再起始作用而製成。

就該光可熟化組合物而言，該硬度及凝膠含量亦使用以下程序測定。

硬度

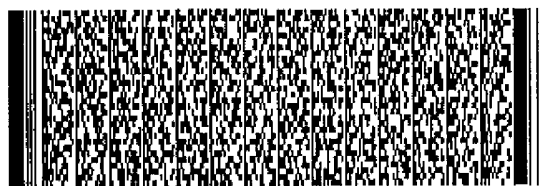
將該針穿透入該試樣中24小時後，根據ASTM D2240測度蕭氏(Shore)A硬度。

凝膠含量

該凝膠含量是一種測度熟化後交聯程度之方法。為了測定該凝膠含量，須將已知含量之該熟化板浸泡在甲苯中一小時。於70℃下利用真空使未溶解物料乾燥，直到不再有重量損失為止。可經由下式計算凝膠含量：

$$\text{凝膠含量(\%)} = w(\text{已乾燥}) / w(\text{初重}) * 100$$

其中w(初重)為溶解在甲苯中之前，該已熟化板之重量，而w(已乾燥)為溶解在甲苯中並乾燥後，該已熟化板之重量。



五、發明說明 (17)

另外，亦測定不含載體之已熟化且已顯色之2毫米厚印刷板試樣之混濁度。

結果係示於表1中。

實例3(比較)

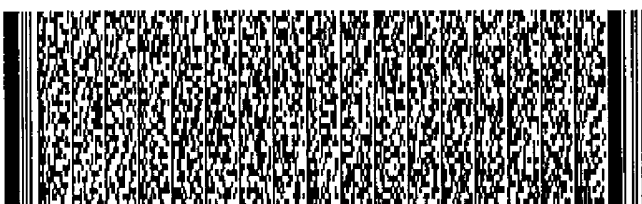
除了使用嵌段共聚物組合物B不同外，如實例1製成光可熟化組合物。嵌段共聚物組合物B是一種44重量%聚(苯乙烯)-聚(異戊間二烯)-聚(苯乙烯)三嵌段共聚物與56重量%聚(苯乙烯)-聚(異戊間二烯)二嵌段共聚物之混合物。該三嵌段共聚物並未含有偶合劑。該總聚苯乙烯含量為16重量%，且該三嵌段共聚物之總重量平均分子量為160,000。該二嵌段共聚物之重量平均分子量為約80,000。嵌段共聚物組合物B係根據歐洲專利說明書第0691991號中所揭示之程序經由再起始作用而製成。

實例4

除了在該調配物中，以具有13重量%聚苯乙烯含量，且重量平均分子量為30,000之低分子量苯乙烯-異戊間二烯嵌段共聚物取代10重量%嵌段共聚物組合物B不同外，如實例3製成光可熟化組合物。

實例5

除了在該調配物中，以具有13重量%聚苯乙烯含量，且重量平均分子量為30,000之低分子量苯乙烯-異戊間二烯嵌段共聚物取代20重量%嵌段共聚物組合物B不同外，如實例3製備光可熟化組合物。

實例6-8

五、發明說明 (18)

除了以該低分子量苯乙烯-異戊間二烯嵌段共聚物分別取代30, 40及50重量%該嵌段共聚物組合物不同外, 重覆實例5之程序。

表1

實例號數:	1	2	3	4	5	6	7	8
混濁度(%)								
不含載體	72	34 (41)	40					
顯像板		24	33	24	24	43	30	36
硬度(Sh A)								
UV9, 24s		49	49					
顯像板		51	49	38	30	[24]	17	20
凝膠含量(%) (UV9)		98	97	95	92	89	86	83

UV9= 於UV燈下, 經由9次通過而熟化

(Sh A)= 蕭氏(Shore) A 硬度

[24]= 未確定資料之可靠性

(41)=duplo

比較實例1與其它實例比較, 證明含有二溴乙烷偶合劑殘基之嵌段共聚物組合物混濁性大的多。將低分子量嵌段共聚物導入該嵌段共聚物組合物中並不會明顯影響混濁程度。

比較實例2與3證明該嵌段共聚物組合物中, 高分子量二嵌段共聚物之增加並不會明顯減少該硬度。將低分子量嵌段共聚物導入該嵌段共聚物組合物並不會有利地減少該硬



五、發明說明 (19)

度。

實例9

嵌段共聚物組合物C之製法為使79重量%實例2之嵌段共聚物組合物A與具有重量%聚苯乙烯含量，且重量平均分子量為30,000之13重量%低分子量苯乙烯-異戊間二烯嵌段共聚物混合。

在適於水顯像之苯胺印刷板組合物中試驗嵌段共聚物組合物C。可以經水顯像者被評為特佳。

該苯胺印刷板之耐磨性明顯地比含苯胺印制板組合物之KRATON D1112還佳。KRATON D1112與實例1之KRATON D1107類似，不同的是含有40重量%未偶合二嵌段共聚物。

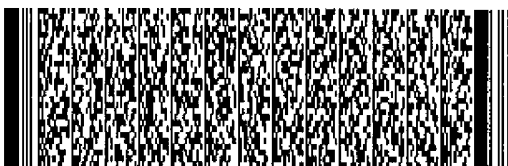
實例10

嵌段共聚物組合物D之製法為使81重量%完全連續之苯乙烯-異戊間二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(其具有19重量%聚苯乙烯含量，且重量平均分子量約116,000)與19重量%低分子量苯乙烯-異戊間二烯嵌段共聚物(其具有13重量%聚苯乙烯含量，且重量平均分子量為30,000)混合。

在適於水顯像之苯胺印刷板組合物中試驗嵌段共聚物組合物D。該印刷板可以經水顯像者被評為尚可。

實例11及12

除了分別使用23重量%與26重量%該低分子量苯乙烯-異戊間二烯嵌段共聚物不同外，重覆實例10。在適於水顯像之苯胺印刷板組合物中試驗該嵌段共聚物組合物，對於這兩種嵌段共聚物組合物而言，該苯胺印刷板可以經水顯像



五、發明說明 (20)

者被評為特佳。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：光可熟化聚合物組合物及含彼等之苯胺印刷板)

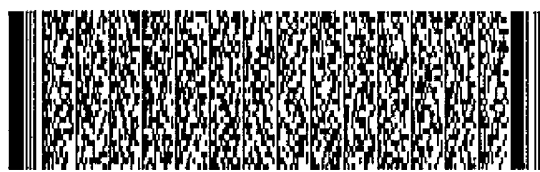
本發明係關於一種光可熟化聚合物組合物，其含有：

- (a) 第一嵌段共聚物，其含有至少2個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，至少一個聚合共軛二烯單體之嵌段B，及，視需要含有一個二-官能性偶合劑之殘基，其中該總聚合單-乙烯基芳香族單體含量佔該嵌段共聚物重量之5至25%，且其中該殘基(若存在)係衍生自含有烷氧基或環氧官能基之二-官能性偶合劑；
- (b) 0至70重量%第二嵌段共聚物，其具有一個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，至少一個聚合共軛二烯單體之嵌段B，及，視需要含有一個二-或多-官能性偶合劑之殘基，其中該總聚合單-乙烯基芳香族單體含量佔該嵌段共聚物重量之5至50%，且其中該殘基(若存在)係衍生自含有

英文發明摘要 (發明之名稱：PHOTO-CURABLE POLYMER COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATES CONTAINING THE SAME)

The present invention relates to a photo-curable polymer composition comprising:

- (a) a first block copolymer comprising at least two blocks A of polymerised mono-vinyl aromatic monomer, at least one block B of polymerised conjugated diene monomer, and, optionally, a residue of a di-functional coupling agent, wherein the total polymerised mono-vinyl aromatic monomer content is in the range from 5 to 25%wt of the block copolymer, and wherein the residue, if,



四、中文發明摘要 (發明之名稱：光可熟化聚合物組合物及含彼等之苯胺印刷板)

烷氧基或環氧官能基之偶合劑；

(c) 至少5重量%低分子量嵌段共聚物，其中該(b)與(c)總含量為15重量%至80重量%，該低分子量嵌段共聚物具有一個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，與至少一個聚合共軛二烯單體之嵌段B，且其重量平均分子量之範圍為1,000至35,000；及

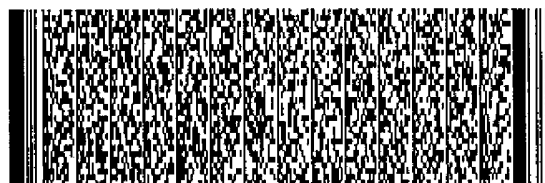
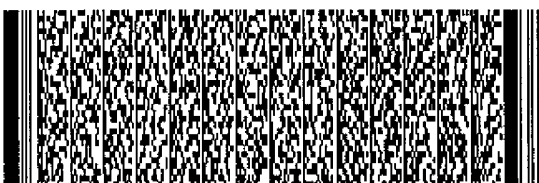
(d) 光-起始劑。

本發明進一步係關於一種含有光可熟化層夾在2個脫模薄膜間或夾在脫模薄膜及載體間之苯胺印刷板先質。此外，本發明係關於一種經由熟化該光可熟化組合物所獲得之已熟化聚合物組合物；關於一種含有該已熟化聚合物組合物之苯胺印刷板，並關於一種使用該苯胺印刷板在基材

英文發明摘要 (發明之名稱：PHOTO-CURABLE POLYMER COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATES CONTAINING THE SAME)

present, is derived from a di-functional coupling agent containing alkoxy or epoxy functional groups;

(b) 0 to 70% by weight of a second block copolymer having one block A of polymerised mono-vinyl aromatic monomer, at least one block B of polymerised conjugated diene monomer, and, optionally, a residue of a di- or multi-functional coupling agent, wherein the total polymerised mono-vinyl aromatic monomer content is



四、中文發明摘要 (發明之名稱：光可熟化聚合物組合物及含彼等之苯胺印刷板)

上印刷之方法。

英文發明摘要 (發明之名稱：PHOTO-CURABLE POLYMER COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATES CONTAINING THE SAME)

in the range from 5 to 50%wt of the block copolymer, and wherein the residue, if present, is derived from a coupling agent containing alkoxy or epoxy functional groups;

(c) at least 5% by weight of a low molecular weight block copolymer, wherein the total of (b) and (c) is from 15% by weight to 80% by weight, the low molecular weight block copolymer having one block A of polymerised mono-vinyl aromatic monomer, and at least one block B of polymerised



四、中文發明摘要 (發明之名稱：光可熟化聚合物組合物及含彼等之苯胺印刷板)

英文發明摘要 (發明之名稱：PHOTO-CURABLE POLYMER COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATES CONTAINING THE SAME)

conjugated diene monomer, and having a weight average molecular weight in the range of from 1,000 to 35,000; and
(d) a photo-initiator.

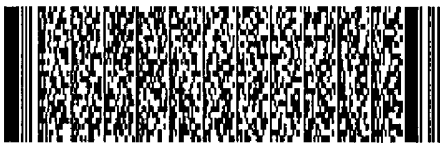
The present invention further relates to a flexographic printing plate precursor comprising a photo-curable layer sandwiched between two release films or a release film and a support. In addition, the present invention relates to a cured polymer composition, obtainable by curing the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：光可熟化聚合物組合物及含彼等之苯胺印刷板)

英文發明摘要 (發明之名稱：PHOTO-CURABLE POLYMER COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATES CONTAINING THE SAME)

photo-curable composition; to a flexographic printing plate containing the cured polymer composition, and to a process for printing on a substrate with the flexographic printing plate.



六、申請專利範圍

1. 一種光可熟化聚合物組合物，其包括：

(a) 第一嵌段共聚物，其至少含有2個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，至少一個聚合共軛二烯單體之內嵌段B，及，視需要，含有一個二-或多-官能性偶合劑之殘基，其中該總聚合單-乙烯基芳香族單體含量佔該嵌段共聚物重量之5至25%，且，其中該殘基(若存在)係衍生自含有烷氧基或環氧官能基之二-或多-官能性偶合劑；

(b) 0至70重量%第二嵌段共聚物，該第二嵌段共聚物具有一個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，至少一個聚合共軛二烯單體之嵌段B，及，視需要，含有一個二-或多-官能性偶合劑之殘基，其中該總聚合單-乙烯基芳香族單體含量佔該嵌段共聚物重量之5至50%，且，其中該殘基(若存在)係為衍生自含有烷氧基或環氧官能基之二-或多-官能偶合劑；

(c) 至少5重量%低分子量嵌段共聚物，其中該(b)與(c)總計為15重量%至80重量%，該低分子量嵌段共聚物具有一個聚合單-乙烯基芳香族單體之嵌段A，及至少一個聚合共軛二烯單體之嵌段B，且其重量平均分子量範圍為1,000至35,000；及

(d) 一種光-起始劑。

2. 根據申請專利範圍第1項之光可熟化聚合物組合物，其尚含有一種乙烯系不飽和加成可聚合交聯劑。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之光可熟化聚合物組合物，其中該第一嵌段共聚物具有該A-B-A結構，且其總重



六、申請專利範圍

量平均分子量範圍為50,000至300,000。

4. 根據申請專利範圍第1項之光可熟化聚合物組合物，其中該第二嵌段共聚物具有該A-B結構。

5. 根據申請專利範圍第4項之光可熟化聚合物組合物，其中該第二嵌段共聚物之總重量平均分子量範圍為40,000至150,000克/莫耳。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之光可熟化聚合物組合物，其中該(b)與(c)總計為至少20重量%。

7. 根據申請專利範圍第1或2項之光可熟化聚合物組合物，其含有0.01至5重量%光起始劑。

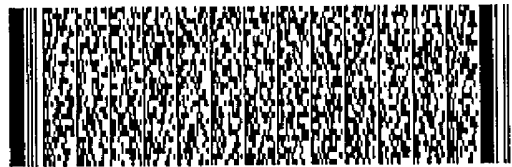
8. 根據申請專利範圍第1或2項之光可熟化聚合物組合物，其含有5至35重量%該乙烯系不飽和加成可聚合交聯劑。

9. 一種苯胺印刷板先質，其含有一種光可熟化層夾在2個脫模薄膜之間，或一種脫模薄膜及載體，其中該脫模薄膜(群)及任何載體可實質上防止光化輻射到達該光可熟化層，且其中該光可熟化層含有根據申請專利範圍第1項之光可熟化聚合物組合物。

10. 一種已熟化聚合物組合物，其係使用光化輻射熟化根據申請專利範圍第1項之光可熟化組合物而獲得。

11. 一種苯胺印刷板，其含有根據申請專利範圍第10項之已熟化聚合物組合物。

12. 一種印刷在基材上之方法，其包括將油墨印在根據申請專利範圍第11項之該苯胺印刷板影像側之突出部份



六、申請專利範圍

上，並使該含油墨之苯胺印刷板與該基材接觸，藉以自該苯胺印刷板將油墨轉移至該基材上，然後自該基材移除該苯胺印刷板。

