

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

G03F 7/095
G03F 7/11 G03F 7/115
G03F 7/32

[21] 申请号 99801947. X

[43] 公开日 2001 年 3 月 14 日

[11] 公开号 CN 1287631A

[22] 申请日 1999. 8. 27 [21] 申请号 99801947. X

[30] 优先权

[32] 1998. 9. 4 [33] US [31] 09/148, 728

[86] 国际申请 PCT/US99/19829 1999. 8. 27

[87] 国际公布 WO00/14605 英 2000. 3. 16

[85] 进入国家阶段日期 2000. 4. 30

[71] 申请人 保利飞龙科技公司

地址 美国佐治亚州亚特兰大市

[72] 发明人 罗纳德·J·孔普夫米勒

马丁·L·卡特 荣格·H·曹

威廉·K·戈斯

迈克尔·W·杨

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

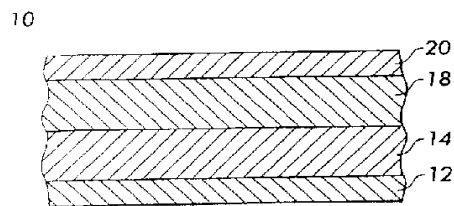
代理人 朱登河 顾红霞

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

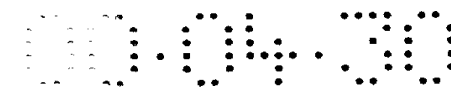
[54] 发明名称 具有固体盖层的液体光聚合物印刷元件

[57] 摘要

具有不同介质的多层印刷板, 通过摄像底板曝光多层制成, 所述 多层包括固体光固化盖层(14) 和至少一液体光可固化层(18)。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种制造光聚合物印刷元件的方法，包括步骤：

5 形成一个由一层固体光可固化树脂层构成的盖层，所述层具有第一和第二相反主面；

在邻接着所述固体层的第一主面放置一个摄象底板；

在邻接着所述层的第二主面上放置一个液体光聚合物，从而形成多层复合体；及

10 在有效地使所述复合体选择部分聚合的条件下，通过摄像底板在光化光中曝光所述复合体。

2. 根据权利要求 1 所述方法，其特征在于，还包括下列步骤：
在曝光步骤后，除去所述复合体的未聚合部分。

15 3. 根据权利要求 1 所方法，其特征在于，所述盖层是通过：
在一个盖膜上施加一层溶剂化的固体光固化树脂层；
并除去溶剂，而形成所述盖层。

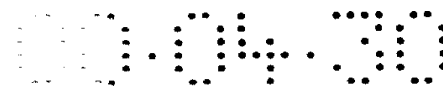
20 4. 根据权利要求 1 所方法，其特征在于，所述盖层包括一个固体光固化树脂层和一个相邻所述树脂层一面的盖膜层。

5. 根据权利要求 4 所述方法，其特征在于，固体光固化树脂层包括聚乙烯吡咯烷酮。

25 6. 根据权利要求 5 所述方法，其特征在于，所述聚乙烯吡咯烷酮具有约 360,000 的平均分子量。

7. 根据权利要求 4 所述方法，其特征在于，固体光固化树脂层包括重量比为约 1：1 的聚乙烯吡咯烷酮和固体光固化树脂。

30



8. 根据权利要求 4 所述方法，其特征在于，固体光固化树脂层包括聚氨酯。

5 9. 根据权利要求 4 所述方法，其特征在于，所述聚氨酯是平均分子量约 360,000 的。

10. 根据权利要求 1 所述方法，其特征在于，固体光固化树脂在水溶性介质中是可溶解的。

10 11. 根据权利要求 10 所述方法，其特征在于，所述水溶性介质包括表面活性剂。

12. 一种根据权利要求 2 所述方法制备的固体盖层的液体光聚合物印刷板。

15

13. 一种元件，包括：

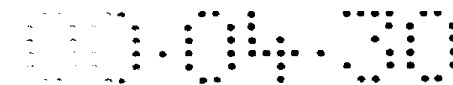
一个盖层，它包括一个固体光固化树脂，具有第一和第二相对的主面；

一个第一液体光聚合物层，邻接着所述盖层的第一面；和

20

一个盖薄层，邻接着所述盖层的第二面。

14. 根据权利要求 12 所述印刷元件，其特征在于，包括一个邻接着所述第一液体光聚合物层的第二液体光聚合物层。



说明书

具有固体盖层的液体光聚合物印刷元件

5 本发明涉及具有固体和液体层的复合印刷元件，特别涉及，包括固体光聚合盖层和至少一个液体光聚合层的感光印刷元件。本发明也涉及制造和使用所述感光印刷元件的方法。

10 印刷的立体图像板广泛使用在各种基片上，包括纸、折皱板料、膜、箔和层压板。立体板一般包括衬层和固化光聚合物的一层或多层。众所周知，在每层具有不同硬度，即弹性模量时，产生更好的印刷质量。

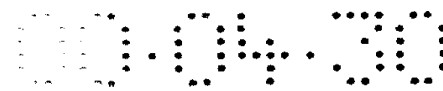
15 例如，将不同液体光聚合物成份的多层通过摄象底板在光化光曝光，能制造多层光聚合物印刷板，以致固化后，不同层有不同模量。但多层液体光可固化印刷元件具有几个缺点。这些缺点的例子是粘性，它引起基片或基片颗粒粘到印刷板上，和板对板的图像变比，这两项均造成印刷质量低。

20 因此，有必要能够从液体光聚合物稳定生产无粘性多层印刷板。

 本发明满足了所有这些目的，本发明提供从固体和液体光可固化材料制造多层印刷板的方法。

25 本发明的方法基本包括下列步骤：形成一个由一层固体光可固化树脂构成的盖层层，所述层具有相对的第一和第二主面；在邻接着固体层的第一主面放置一个摄象底板；在层的第二主面上放置一个液体光聚合物，从而限定固体和液体层；通过摄象底板在光化光曝光所述层而使所述层的选择部分聚合；在固体和液体层在光化学曝光后，除去固体和液体层的未聚合部分。

30



在本发明的优选实施例中，通过在一个盖膜上均匀施加一种溶剂化的固体光聚树脂，例如，溶解在溶剂中的聚氨酯，并从上面除去溶剂，从而制造固体光聚合物盖层。制成的盖层由包括着盖薄层的一个第一主面和一个在第一主面相反侧的第二主面限定。使制成的盖层包含摄象底板上放置的盖薄层，从而通过消除一个工艺步骤，增加多层液体光聚合物印刷板制造过程的效率。一旦含盖膜的盖层置于一个底板上，就可根据在多层液体光聚合物印刷板技术中的常规操作制出这种可弯曲的象印刷板。

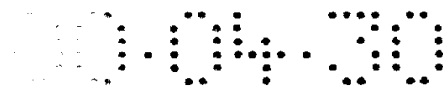
另外，在本发明的优选实施例中，选择盖层层的固体光聚合物，以便能在进行光化辐射时与相邻液体光可固化树脂成份交联，从而形成整体结构。但在固化后所有层保持分明。

参照示意性附图，业内人士会理解本发明的几个目的和优点。

图 1 是一个本发明带固体光聚合物盖层液体光聚合物可弯曲图像印刷元件的剖面图。

本发明涉及将一种固体光聚合物盖层结合到一个液体光固化印刷元件上（即，光固化印刷板）的技术。

具体是，本发明涉及一种从光固化件制造一印刷板的方法，所述光固化件具有其中一个是固体的至少两个不同层，包括：通过一个底板将光固化件在光化光中曝光的步骤。本发明要用的光固化件可包括一个或多个液体层。在优选实施例中，所述光化件的厚度在约 0.025-0.25 英寸之间变化，具有约 52-80 英寸以下的尺寸。如图 1 所示，优选的光固化件 10 包括一个衬层 20、至少一个液体光固化层 18、一个作为盖层的固体光固化层 14 和一个保护底板的可有可无的复盖薄层 12。



根据本发明的方法，一个在底板上设置固体光固化盖层。固体光固化盖层包括一个具有至少一固体光聚树脂的固体光聚合树脂层，其厚度大致为约 0.003-0.014 英寸。最好是，固体光聚合树脂层的化学成份是这样的，未固化固体聚合物能冲洗掉，即用包括表面活性剂的水溶液除去。这种聚合物一般是含胺的，如聚氨酯-甲基丙烯酸酯，在本文参引的 Huynh-Tran 等的美国专利 5,554,712； 5,364,741 和 5,328,805 中说明过。

最好，向固体光可固化树脂（溶液）中加入聚乙烯吡咯烷酮（PVP），吡咯烷酮与光可固化树脂的固含量重量比约为 1：1。最好是，加到固体光可固化树脂中的 PVP 具有一个按凝胶渗透色谱法测定的平均分子量 360,000，并且吡咯烷酮与光可固化树脂的固含量重量比约是 1：1。

添加 PVP 显著增强未固化固体盖层在水/表面活性剂溶液中的可水洗涤性。在不向固体光可固化树脂加 PVP 时，制成的板另外要在弱有机酸如乙酸或乳酸的稀释溶液中冲洗。

在优选实施例中，固体光固化盖层包括一个任选的透明盖膜层，它可夹在盖层和底板间。最好，盖膜是柔软的，由聚酯造的。典型盖膜有乔治亚州亚特兰大的保利飞龙科技公司(Polyfibron Technologies, Inc.)出售的 FLEXCOVER 和 FLEXCOVER M 产品。

一旦有盖膜的盖层盖在有图像的底板上，根据多层液体光聚合物印刷板技术中的常规方法制造苯胺印刷板。根据常规方法，然后在固体盖层上以所需的厚度加至少一层液体光聚合物，衬薄层置于最外液体层（如果有一层以上）上而形成所述印刷元件。

具体上说，一般选择厚约 0.030-0.250 英寸的液体光固化层，以

便与固体光固化树脂层可相容，使得在固化后，液体和固体层保持明显分隔（不需用胶）但足够紧密地粘在一起而在印刷中不分开或破裂。

5 合适的液体光固化材料包括不饱和聚合物，如聚酯、聚醚、多烯-硫醇组合物、聚氨酯、末端不饱和均聚物和丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯、苯乙烯、异丁烯和乙烯的共聚物，其中，通过与光敏引发剂结合使用的至少两种醚、硫醚、酯、酮，或酰胺基的结合，将末端不饱和基团连接到所述聚合物上。本文参引的 Ketley 等的美国专利 3,661,575; Hughes 等的 4,332,873; Hughes 等的 4,266,007 中公开了例示的液体光固化材料。

10

如果使用附加的液体光固化层，例如，取得带特定硬度特征的印刷板（如达到弹性模量的特定梯度），这样的层一般设置在前者上面。

15 本发明的光固化材料应交联（固化），从而在至少某些光化波长段中硬化。如在本文所使用的，光化辐射是能在曝光部分中实现化学变化的辐射。例如，光化辐射包括：放大（如激光）和非放大光，特别在紫外和红外波长段。本发明光固化材料的优选的光化波长段是约 250-400nm，300-400nm 更好，320-380nm 最佳。

20 最好是，固体光固化树脂层和邻近的液体光固化层的化学成份相同，仅平均分子量不同。例如，构成固体光固化树脂盖层的固体光聚合物可以是平均分子量约 5,000-60,000 的聚氨酯（最好 5,000-30,000），而构成液体光固化层 18 的液体光聚合物可以是平均分子量约 1500 或更小的聚氨酯。

25

最好是，固体和液体光聚合物具有相同不饱和末端基，例如甲基丙烯酸酯，或二异氰酸酯，紫外线可固化以保证在固体和液体层 14 和 18 之间的紧密粘结。在 Huynh-Tran 等的美国专利 5,554,712; 5,364,741 和 5,328,805 中说明了适合的末端基。

30



通过调整每层的成份取得固体和液体层的硬度，以使在固化后，各层具有希望的相对硬度。业内人士通过控制在光聚合中发生的交联量一般可达到此目的。在聚合物成份中交联的量直接与硬度成比例。业内人士一般通过选择或制成带有不同不饱合度的聚合物控制交联量。在聚合物成份中的不饱合度越大，一次固化的聚合物交联越多，因此硬度越高。在本文参引的美国专利、Hushes 等的 4,332,873; Zuerger 等的 3,990,897 中详细说明了，取得构成立体图像苯胺印刷板的固化聚合物树脂的不同硬度和其它希望物化特性的各种方法。硬度值一般是按 ASTM 标准 D 2240-91（橡胶性能标准测试方法-丢洛硬度）测定。

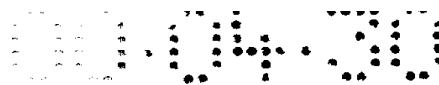
最后，一般是作为支撑加上衬薄层 20。这个衬层可由透明或不透明材料，如纸、纤维膜、塑料或金属制成。在一个优选实施例中，它是具有约 0.005 英寸厚的聚邻苯二甲酸乙二酯。所述支撑可选用粘合剂，以便更牢固贴在光固化层上。一般，用紫外线透明膜作衬层 20，使得在显像时可二次背面曝光。

这样制成的印刷元件的曝光一般包括对通过支撑层的光化辐射进行背面曝光，然后通过承像底板对光化辐射进行前面曝光。前面曝光一般产生立体图像，因为光使光可穿过底板的这些区中的聚合物硬化。然后通过含表面活性剂的溶液中清洗除去盖层和过多（未固化）的光聚合物，任选地在紫外线中附加曝光来冲洗印刷板。

在研究下述非限定性例中，业内人士会明了本发明的其它目的、优点和特征。

例 1

加入约 360 克甲苯和约 640 克甲基-乙基酮来改性约 1000 克的 Flexlight Splash IIF 原溶液(乔治亚州，亚特兰大，保利飞龙科技公司；含 440 克（44%）固体聚合物、420 克（42%）甲苯、和 140 克（14%）



甲基-乙基酮), 达到一个最终成分, 在甲苯对甲基-乙基酮 1: 1 的溶液中有约为 22%固体聚合物。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个改性溶液的 10 密耳湿膜, 浇注 4 密耳干膜。

5 用一个 Merigraph100 型曝光装置从这个膜制成试样板。含有固体盖层的盖膜置于一个载像底板上。然后在固体盖层的顶上加 Letterflex 32C (乔治亚州, 亚特兰大, 保利飞龙科技公司) 聚合物基底。将一片 Flexback (乔治亚州, 亚特兰大, 保利飞龙科技公司) 基片置于 32C 基底上, 把整个板组成压缩到 110 密耳。所述板先是通过
10 聚酯 Flexback 基片经 1.6 分钟的背面曝光, 然后通过底板和固体盖层经 8 分钟正面曝光。在 35 加仑旋转清洗装置中把板清洗 10 分钟。所用的刷洗液是含 0.75 加仑的 FlexowashX-100 (乔治亚州, 亚特兰大, 保利飞龙科技公司) 和二分之一品脱的硅除泡沫剂。把板干燥好和并
经 10 分钟的后曝光。制成的板在带有细逆转区的板的区域未冲洗掉。

15

例 2

 向例 1 的约 10 克 Flexlight Splash IIF 改性原溶液中加约 2.2 克 360,000 克分子量的 PVP, 使得在溶液中的固物为 1 份 PVP 和 1 份 Splash IIF。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上加上一个 10 密耳湿膜,
20 浇注 4 密耳干膜。

 用一个 Merigraph100 型曝光装置从这个膜制成试样板。把一个含有固体盖层的盖膜置于载像底板上。然后在固体盖层的顶上加 Letterflex 32C 聚合物基底。把一片 Flexback 基片置于 32C 基底上,
25 用有 110 密耳的填隙膜 (shim stock) (填隙模的尺寸为 0.110" x0.5" x18") 把整个板组合压缩到 110 密耳。所述板先是通过聚酯 Flexback 基片经 1.6 分钟的背面曝光, 然后通过底板和固体盖层经 8 分钟正面曝光。在 35 加仑旋转清洗装置中把板清洗 10 分钟。所用的洗液含 0.75 加仑 Flexowashx-100 和二分之一品脱硅除泡沫剂。
30 干燥并经 10 分钟的后曝光。



此例的盖层在细逆转区得到显影（冲洗），不粘手，在板本身折叠时显出微裂纹。

5 例 3

10 把约 1.6 克 Letterflex XLF 230 Red(乔治亚州，亚特兰大，保利飞龙科技公司)加到，溶在 8.4 克异丙醇中的、分子量为 360,000 的 1.6 克聚乙烯吡咯烷酮（PVP）构成的约 10 克的溶液中，使在溶液中的固含量包括 1 份 PVP 和 1 份 XLF230 Red。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥成固体，呈乳白色。膜可在水和 Flexowash 100 溶液中溶解。

例 4

15 把约 3.2 克 Letterflex XLF 230 Red，加到溶在 8.4 克异丙醇中的、分子量为 360,000 的 1.6 克聚乙烯吡咯烷酮（PVP）构成的约 1.6 克的溶液中，使在溶液中的固含量包括 0.5 份 PVP 和 1 份 XLF230 Red。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥后是粘的但比例 3 更清晰。膜可在水和 Flexowash 100 溶液中溶解。

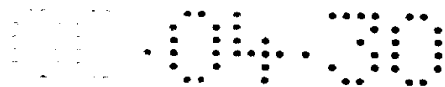
20

例 5

25 把约 2.2 克 Letterflex XLF 230 Red 加到，约 10 克例 1 的 Flexlight Splash IIF 的改性原溶液中，使在溶液中的固含量包括 1 份 Splash IIF 和 1 份 XLF230 Red。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥后很粘且透明。

例 6

30 把约 11 克 Letterflex XLF 230 Red 加到，约 100 克例 1 的 Flexlight Splash IIF 的改性原溶液中，使在溶液中的固含量包括 1 份 Splash IIF 和 0.5 份 XLF230 Red。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一



个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥后粘和稍不透明。

例 7

向约 2.8 克 Letterflex XLF 230 Red(乔治亚州，亚特兰大，保利飞龙科技公司)中加入，约含 28%固含量的 10 克 Diaformer ZSM (Sandoz)，使在溶液中的固含量包括 1 份 Diaformer ZSM 和 1 份 XLF230 Red。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成的 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥凸凹不平，很脆，在表面活性剂溶液中不溶或胶溶。

10

例 8

向约 100 克例 1 的 Flexlight Splash IIF 的改性原溶液中，加入约 5.5 克 Letterflex XLF 230 Red(乔治亚州，亚特兰大，保利飞龙科技公司)，使在溶液中的固含量包括 1 份 Splash IIF 和 0.25 份 XLF230 Red。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥后比例 6 较不粘并稍不透明。该样膜可胶溶于水中。

15

例 9

向约 1.6 克 Letterflex Newspress RSA 原溶液(乔治亚州，亚特兰大，保利飞龙科技公司)加约 10 克下列溶液，它由在 8.4 克异丙醇中溶解的、分子量为 360,000 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的 1.6 克组成，使在溶液中的固含量包括 1 份 PVP 和 1 份 Newspress RSA。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥不粘，并透明且脆。该膜在水和 Flexowash 100 溶液中溶解。

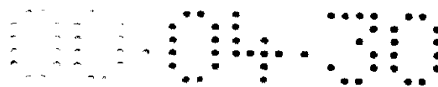
20

25

例 10

向约 10 克 Letterflex Newspress RSA 原溶液加约 1.0 克乙基纤维素，使在溶液中的固含量包括 1 份乙基纤维素和 4 份 Newspress RSA。

30



用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥不粘，并透明，易弯曲。该膜在水和 Flexowash 100 浴中不溶解。

5 例 11

按重量把例 9 的 1 份与例 10 的 1 份混合。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜涂层，浇注 4 密耳干膜。制成的膜干燥不粘，并透明且易弯曲。该膜在水和 Flexowash 100 溶液溶解。

10

例 12

向约 100 克例 1 的 Flexlight Splash IIF 的改性原溶液中，加入约 22 克 10,000 分子量的 PVP，使在溶液中的固含量包括 1 份 PVP 和 1 份 Splash IIF。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。

15

用一个 Merigraph100 型曝光装置，通过一般液体板技术，从这个膜制成试样板。把含有固体盖层的盖膜置于一个载像底板上。然后在固体盖层的顶上加 Letterflex 32C 聚合物基底（乔治亚州，亚特兰大，保利飞龙科技公司）。把一片 Flexback 基片置于 32C 基底上，整个板组合用 110 密耳的填隙模（填隙模的尺寸为 0.110” x0.5” x18”）压缩到 110 密耳。所述板先是通过聚酯 Flexback 基片经 1.6 分钟的背面曝光，然后通过底板和固体盖层经 8 分钟的正面曝光。在 35 加仑旋转清洗装置中把板清洗 10 分钟。洗液含 0.75 加仑 Flexowashx-100 和二分之一品脱硅除泡沫剂。将板干燥并后曝光 10 分钟。

20

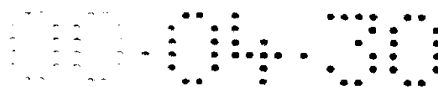
25

根据此例的盖层在细反向区不显影。但板不粘，折叠未显微裂。

例 13

向约 100 克例 1 的 Flexlight Splash IIF 的改性溶液中，加入约 22

30



克 40,000 分子量的聚乙烯吡咯烷酮 PVP，使在溶液中的固含量包括 1 份 PVP 和 1 份 Splash IIF。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜，浇注 4 密耳干膜。

5 用一个 Merigraph100 型曝光装置，通过一般液体板技术，从这个膜制成试样板。把含有固体盖层的盖膜置于一个载像底板上。然后在固体盖层的顶上加 Letterflex 32C 聚合物基底。把一片 Flexback 基片置于 32C 基底上，整个板组合压缩到 110 密耳。所述板先是通过聚酯 Flexback 基片经 1.6 分钟的背面曝光，然后通过底板和固体盖层经
10 8 分钟的正面曝光。在 35 加仑旋转清洗装置中把板清洗 10 分钟。洗液含 0.75 加仑 Flexowashx-100 和二分之一品脱硅除泡沫剂。把板干燥并后曝光 10 分钟。

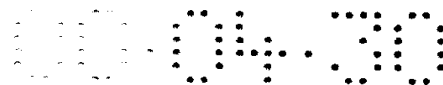
 根据此例的盖层在细反向区未显影。但板不粘，折叠未显微裂。

15

例 14

 向约 100 克例 1 的 Flexlight Splash IIF 的改性溶液中，加入约 22 克 KLUCEL L（得克萨斯州，Wilmington，Hercules 公司），使在溶液中的固含量包括 1 份 KLUCEL L 和 1 份 Splash IIF。用刮刀在硅氧烷涂层解除的聚酯盖膜上形成一个 10 密耳湿膜涂层，浇注 4 密耳干膜。
20

 用一个 Merigraph100 型曝光装置，通过一般液体板技术，从这个膜制成试样板。把含有固体盖层的盖膜置于一个载像底板上。然后在固体盖层的顶上加 Letterflex 32C 聚合物基底（乔治亚州，亚特兰大，保利飞龙科技公司）。把一片 Flexback 基片置于 32C 基底上，整个板合成用 110 密耳的填隙模（填隙模的尺寸为 0.110” x0.5” x18”）压缩到 110 密耳。所述板先是通过聚酯 Flexback 基片经 1.6 分钟的背面曝光，然后通过底板和固体盖层经 8 分钟的正面曝光。在 35 加仑旋
25 转清洗装置中把板清洗 10 分钟。洗液含 0.75 加仑 Flexowashx-100 和
30



二分之一品脱硅除泡沫剂。将板干燥并后曝光 10 分钟。根据此例的盖层在细反转区未显影。但板不粘，在盖层上见到纹理。板在折叠时未显微裂。

领域内一般技术人员应理解，不离开本发明的精神可对本发明的优选实施例做出改变。权利要求将包括本发明范围内的这些变化。

说明书附图

10

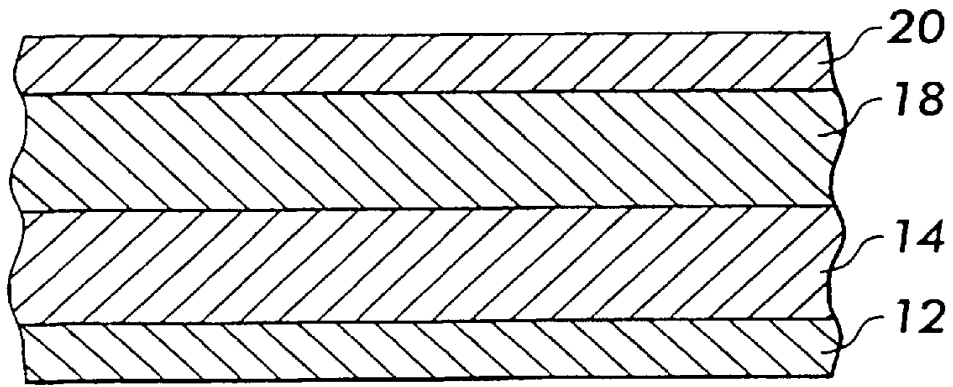


图1