

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1054837A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101478.0

[51] Int.Cl⁵

G03C 1/805

[43] 公开日 1991 年 9 月 25 日

[22] 申请日 91.3.13

[30] 优先权

[32] 90.3.13 [33] US [31] 492,966

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 理查德·保罗·潘克拉茨

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 姜建成 黄家伟

说明书页数: 15 附图页数:

[54] 发明名称 光敏复制元件用的聚烯烃背面涂层

[57] 摘要

一种聚烯烃涂层使多层可剥离光敏元件具有清爽性和防粘连性。

<37>

权 利 要 求 书

1、一种多层的可剥离光敏元件，依次含有：

(1) 对光化辐射透明的可剥离盖片，它的一个表面上涂有一层交联的聚烯烃均聚物或共聚物，其中有涂层的表面不贴着(2)中的可光硬化层；

(2) 可光硬化层；

(3) 非光敏性弹性体层；

(4) 支承片。

2、权利要求1的元件，它在盖片和可光硬化层之间有一个光致脱粘层。

3、权利要求2的元件，其中光致脱粘层含有一种固体氧化乙烯均聚物光致脱粘剂，其化学式为 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，其中 n 为一个足以使均聚物的分子量大于 3000 的整数。

4、权利要求1的元件，其中交联的聚烯烃是不饱和的脂族烃。

5、权利要求4的元件，其中交联的聚烯烃的分子量至少为 2000，酸值为 10 至 50。

6、权利要求3的元件，其中交联的聚烯烃是不饱和的脂族烃。

7、权利要求6的元件，其中交联聚烯烃的分子量至少为 2000，酸值为 10 至 50。

光敏复制元件用的聚烯烃背面涂层

本发明涉及一种聚烯烃背面涂层，用于使多层的可剥离光敏元件具有滑爽性和防粘连性，这种光敏元件包括可剥离的盖片、光硬化层、弹性体层和支承片。在该多层元件中可以包括一个氧化乙烯均聚物光致脱粘层，以便使盖片和光硬化层之间的粘合性逆转。

在图象复制过程中可以使用的光敏元件在印刷工艺中是公知的。这类元件通过一个带图象的透明片（例如分色透明片）对光化辐射曝光，显影后得到相对于所用透明片是正性或负性的图象。正性元件形成的图象和用来使其曝光的透明片完全一样。负性元件形成的图象和用来使其曝光的透明片相反。在成象曝光之后，将光敏元件显影，作法是洗去可溶的图象区，用着色剂使粘着的图象区着色，剥离下光致粘附层，或是这些方法配合使用。可以将一系列这样的图象组合，形成彩色校样。

美国专利 4,489,154（1984年12月18日授予 Taylor）公开了一种使用成象式曝光的可剥离光敏元件制备套印校样的干燥方法，该元件包括可剥离的盖片、含着色剂的光致粘附层、粘性的非光敏弹性体层和支承体。在通过一个正性图象（例如正性分色透明片）进行光化辐射曝光并剥去盖片之后，在所支承的弹性体层上留下了彩色的光致粘附正象。然后将此图象粘附到载体上。用不同颜色的光致粘附层重复这一操作，可以在载体上形成多色的套印校样。如果通过一个负象（例如负性分色透明片）曝光，则在盖片上形成正

象。

共同转让的美国专利申请 07/357,849 (1989年5月30日提交)公开了一种多层的剥离光敏元件,它依次包含可剥离的盖片、氧化乙烯均聚物光致脱粘层、光硬化层(可含有着色剂)、粘性的非光敏弹性体层和支承体。光致脱粘层象前面 Taylor 专利中所述的一样使盖片和光硬化层之间的粘附关系逆转。在对光化辐射曝光并且剥去盖片之后,光敏层的未曝光区对盖片的粘附比对弹性体层的粘附更强,以致使未曝光的未硬化区与盖片一起去掉,而曝光的硬化区则留在弹性体层上。如果光敏层含有着色剂,则通过正性分色透明片曝光直接在盖片上形成彩色的正象。可以将许多个带不同颜色图象的盖片对齐叠合,以便形成多色的正性叠合校样。光敏元件最好是黄、品红、青和黑色。这种预着色的元件也可以用来制备负性多色套印校样,而无需使用调色剂,也避免了因使用图象转移步骤或加入粘附层而产生的额外复杂因素。

在叠合不同颜色的图象时,各种颜色的未光聚合的聚合物是放在与下一种颜色的盖片相接触的位置。光聚合物会与相邻的盖片粘结(或粘连),当分开盖片时,光聚合物图象可能会毁坏。另外,带图象的盖片滑爽性差,这就使得在形成多色叠合校样期间很难准确地对齐。

本发明发现,在光敏元件盖片的背面涂上聚烯烃涂层,可以得到具有必要的滑爽性和防粘连性的多层剥离光敏元件。

本发明提供一种多层的剥离光敏元件,它依次包含:

(1) 一个对光化辐射透明的可剥离盖片,其背面涂有一层交联的聚烯烃均聚物或共聚物;

(2) 一个可有可无的光致脱粘层，它含有一种氧化乙烯均聚物固体光致脱粘剂，其化学式为 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，分子量大于 3000；

(3) 一个光硬化层，其中可含有一种着色剂；

(4) 一个非光敏性弹性体层；

(5) 一个支承片。

本发明涉及在所述美国专利 4,489,154 和共同转让的美国专利申请 357,849 号中描述的一类多层剥离光敏元件，它另外含有下面描述的交联聚烯烃均聚物或共聚物的背面涂层，用以提供清爽和防粘连性质。上述美国专利和美国专利申请的公开内容均在这里引用作为参考。

该元件的盖片必须能从元件的其余部分剥离下来（即，可以剥离取下），不透氧，并且对光化辐射透明，以使元件可以通过盖片曝光。优选的盖片材料是聚合物膜，特别是聚酯膜，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯。盖片的表面也可以用例如放电或火焰处理，以便改善对光硬化层曝光区的粘附性。

将可交联的聚烯烃以水基乳液的形式用已知的涂布方法，例如用浸涂法、逆辊涂布法或缝形模头涂布法，涂敷到光敏元件盖片的背面，即，涂到与光硬化层相反的一面。涂料可以涂在聚酯流延膜上，然后双轴拉伸；或涂在单向拉伸的聚酯膜上，然后在同一方向或不同方向上单轴拉伸。可以用在聚酯膜生产中常用的任何拉伸比对薄膜进行拉伸，一般是每个方向最长达 4.5 倍。方便的拉伸比是每个方向约 3.6 倍。然后将涂过的薄膜在 210°C 热固定，使涂层交联。最后的干燥涂层重量优选在 0.01—2 毫克/平方分米的范围内，最优

选的是在 0.1—0.3 毫克/平方分米的范围内，涂层的厚度优选约 200 埃。

本发明中所用的可交联聚烯烃是不饱和的脂族烃，例如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、丁二烯、己二烯等，它们含有活泼氢基团，为以后的交联提供了交联部位。优选的聚烯烃包括经氧化改性而引入了酸基的聚乙烯和聚丙烯均聚物，以及乙烯或丙烯与最高达 5%（重量）的可共聚单体的共聚物，这些单体包括丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的含有羟基、羧基、酰胺基或环氧乙烷基等官能基的酯。聚烯烃聚合物的分子量最好是至少为 2000，酸值为 10 到 50。

涂料组合物还包含一种交联剂，例如胺（如三聚氰胺、尿素和二噁或其衍生物）与甲醛（可以烷基化）的缩合产物。还含有一种交联催化剂（例如硫酸铵）以便使聚烯烃交联。

涂到盖片上的涂料组合物还可以含有抗氧化剂、润滑剂、表面活性剂等，只要它们不干扰本发明的赋予滑爽性和防粘连性的效果。

然后如美国专利 4,489,154 所述，将光硬化层由适当的溶剂中涂布到涂了交联聚烯烃的聚酯盖片的另一面上。也可以象共同转让的美国专利申请 357,849 所述的那样，将光硬化层涂在氧化乙烯均聚物光致脱粘层上。将弹性体层涂在支承片上，在溶剂蒸发之后，将所支承的弹性体层层压在光硬化层上形成多层的剥离光敏元件，该元件依次含有：涂有交联聚烯烃的聚酯盖片、光致脱粘层（如果有的话）、光硬化层、弹性体层、支承片。在上述美国专利和美国专利申请中有形成多层光敏元件的进一步的细节。

参照以下实施例可以看出本发明的优点，这些实施例说明了本发明，但不限制本发明。除非另外指明，所有的份数和百分数均按重量

计。

实 施 例

词 汇

Cymel 301

美国氰胺公司 (Wayne , N.J.)
制造的六甲氧基三聚氰胺甲醛树脂

Duponol WAQE

杜邦公司 (Wilmington ,
D.E.) 制造的 30 % 的硫酸氧
金钠水溶液

E-535

GAF 公司 (New York , N.
Y.) 制造的 50 / 50 乙烯基
吡咯烷酮 / 乙酸乙烯酯的 50 %
醇溶液

Aerosol OT-75

美国氰胺公司制造的二辛基磺化
琥珀酸钠的 75 % 活性溶液

Valsof PE 26

Valchem Polymers 公司
(Langley , S.C.) 制造的
含 26 % 固体的乳液, 其中含有
20 % Epolene E-10 聚乙烯。
Epolene E-10 是由伊
斯曼化学产品公司 (Kingsport ,
TN) 制造的聚乙烯, 密度
0.942 , 酸值 15 , 分子量
3000 。

Michel 43043

Michelman Chemicals 公司 (Cincinnati , Ohio) 制造的固体含量 40% 的聚丙烯 (Epolene E-43) 乳液, Epolene E-43 是伊斯曼化学产品公司制造的聚丙烯, 密度 0.934 , 酸值 47 , 分子量 4500。

Chemcor 2-67A

含有双酰胺的固体含量为 25% 的聚乙烯乳液, 双酰胺由 Chemical Corporation of America 公司 (East Rutherford , N.J.) 制造, 聚乙烯由 American Hoescht 公司 (Somerville , N. J.) 制造, 密度 0.98 , 酸值 25 , 分子量 1500。

Chemcor 316 N30

Chemical Corporation of America 用 Allied Chemical 公司 (Morristown , N.J.) 的氧化聚乙烯制造的固体含量 30% 的聚乙烯乳液。氧化聚乙烯的密度为 0.98 , 酸值 16 ,

149°C的熔体粘度为

30,000 (布氏粘度)。

可交联的聚烯烃涂料由市售水基聚烯烃乳液与表面活性剂和固化剂配制而成。酸改性的聚烯烃的酸值和分子量数据由厂家提供。

实施例 1 至 4

1. 由以下物质制备水基聚乙烯乳液: 692克 Valsol PE 26、13.5克 Cymel 301、12克 Duponol WAQE、4.35克 E-535、1.2克 Aerosol OT-75、22.3克异丙醇、0.675克硫酸铵、3毫升浓氢氧化铵,加蒸馏水至3600克。

将此涂料用辊涂法涂在流延聚酯膜的一面上。流延膜在涂布前须经电晕处理以改进表面粘附性。将涂层在70°C干燥4秒,随后将涂过的薄膜以3.6×3.6的拉伸比依次双轴拉伸。将薄膜在210°C热固定。最终的涂层厚度为200埃。

2. 重复实施例1,不同之处是用410克 Michem 43043代替692克 Valsol PE 26,而且所有其它成分的用量均按91.1%的比例缩小,使最终的涂料为3280克。

3. 重复实施例1,不同之处是用600克 Chemcor 2-67A代替692克 Valsol PE 26。

4. 重复实施例1,不同之处是用720克 Chemcor 316N 30代替692克 Valsol PE 26。

与一个未涂布的聚酯对照膜对比评价了实施例1到4的防粘连和滑爽性能。

粘连试验: 光聚合物——每个涂布过的样品均贴上一个黑色的未光聚合的聚合物膜在53°C于5磅/平方英寸下放置24小时。

冷却后剥开该结构进行评价。

聚氧乙烯——每个样品均贴上涂有聚氧乙烯的 Mylar 聚酯膜（涂布量为 0.08 克/平方米）在 53℃ 于 5 磅/平方英寸下放置 24 小时。冷却后剥开该结构进行评价。

粘连试验

实施例	光聚合物	聚氧乙烯
1	1	0
2	1	0
3	1	0
4	1	0
未涂布样品	4	3

- 等级：
- 0 样品自发剥离
 - 1 样品剥开时无损害
 - 2 样品剥开时涂层有轻微（< 2%）损害
 - 3 样品剥开时涂层有明显（2—50%）损害
 - 4 样品剥开时涂层有 50% 损害
 - 5 样品剥不开

滑动角度

实施例	光聚合物	聚氧乙烯
1	13	29
2	28	26
3	13	21
4	14	20
未涂布样品	28	58

这些结果表明，聚氧乙烯脱粘层不与涂了交联聚烯烃涂层的聚酯膜的背面粘连。聚烯烃背涂层也防止了成象的未光聚合聚合物与相邻的聚酯膜层粘连。最后，聚烯烃背涂层使光聚合物图象和相邻聚酯膜之间的滑爽性大大改善。

实施例 5

此实施例基本上象共同转让的美国专利申请 357,849 中所述的一样，说明了用带有本发明不粘连层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜制备一种不粘连的、预着色的四色正性叠合校样。

“涂布溶液”是指所涂布的溶剂与添加剂的混合物，即使某些添加剂可能是悬浮而不是溶解在溶液中；“固体总量”是指涂布溶液中不挥发物的总量，虽然某些添加剂在室温下可能是不挥发的液体。

词 汇

Carbaset 525	聚(丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸) 56.6/37.6/7 共聚物, B.F. Goodrich 公司
O-C1-HABI	2, 2' -双[邻氯苯基] - 4, 4', 5, 5' -四苯基 - 1, 1' -二咪唑, CA 登记号 1707-68-2。
青颜料	单星蓝 G (BT 284D); 色素索引编号: 颜料蓝 15; 酞青铜
Elvacite 2051	聚甲基丙烯酸甲酯, 分子量 350,000; 杜邦公司

Goodrite K-732	49. 5%的聚丙烯酸水溶液， 分子量5100；B.F. Goodrich 公司
Hetron 912	环氧丙烯酸树脂；Ashland 化学公司
Kraton D 1107	苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段 共聚物；壳牌化学公司
品红颜料	Quindo 品红 RV 6803； Harmon 公司
2-MBO	2-巯基苯并噁唑；2-苯并噁 唑硫醇；CA 登记号 2382-96-9
甲基丙烯酸酯	Elveron 6037；聚(甲基丙 烯酸甲酯/丙烯酸2-乙基己基 酯)分散剂，Desmodur 加合 物；分子量9000
Pluronic L92	辛基酚环氧乙烷；BASF公司
Polyox WSRN 3000	聚氧乙烯，分子量 400,000；联合碳化物公司
PVP K-90	聚乙烯吡咯烷酮，分子量 350,000；GAF公司
Raven 450	碳黑，色素索引编号为颜料黑7； Cities Service 公司
Raven 1035	碳黑，色素索引编号为颜料黑7；

猩红颜料

Tinopal SFG

黄颜料

Zonyl FSN

Cities Service 公司

Indofast 亮猩红 R 6300,

色素索引编号为颜料红 123。

3-苯基-7-[2'-(4'-N, N-二乙氨基-6'-氯-1', 3', 5'-三嗪基氨基)]

-香豆素; Ciba-Geigy 公司

Cromophthal 黄 3G; 色素索

引编号为颜料黄 93; Ciba-

Geigy 公司

非离子型含氟表面活性剂; 纳基尔杜邦公司, CA 登记号

65545-80-4

供预着色可光聚合层用的色片的成分列在表 1。

表 1

	黄	品红	青	黑
黄颜料	40			
品红颜料		31.59		
猩红颜料		8.94		
青颜料			30	
Raven 450				20
Raven 1035				20
甲基丙烯酸酯分散剂	10	20.53	10	20
Elvacite 2051	50	38.94	60	40

注：列出的成分为重量百分数。

步骤1 盖片和光致脱粘层

为制备光致脱粘层，在一个带有如实施例1所述制备的防粘连层的2密耳（50微米）厚聚对苯二甲酸乙二醇酯透明薄膜盖片上，涂布成分如下的溶液：Polyox WSRN-3000（占固体总重量的87.0%）、PVP K-90（2.7%）、Goodrite K-732（10.3%）和Pluronic L92（0.1%）在水中（99.2%水；固体总量0.8%；用2号转子测得布氏粘度为12厘泊）。将光致脱粘涂层涂在盖片不带防粘连层的一面上，以得到组成如下的元件：防粘连层、盖片和光致脱粘层。用挤压模以40英尺/分（20厘米/秒）的涂布速度涂布上述溶液。使涂过的薄膜通过一个三段干燥机将溶剂蒸发掉。涂布量为1.3毫克/平方分米。光致脱粘层在涂布后不用防粘膜保护。

步骤2 预着色可光聚合层涂布液

将表2品红栏内所示的各组分加到二氯甲烷中，制备品红预着色的可光聚合层的涂布溶液。先加入单体和粘合剂（Hetron 912和Elvacite 2051）并溶解之，接着加入色片，然后加入所有的其它成分。所有溶液均在黄光下制备。用适量的二氯甲烷制得涂布溶液，其中二氯甲烷占77%（重量），固体总量为23%（重量）。

表 2

	黄	品红	青	黑
黄色片	25.00	--	--	--
品红色片	--	24.50	--	--
青色片	--	--	16.20	--
黑色片	--	--	--	30.00
Hetron® 912	53.50	53.50	53.50	53.50
Evacite® 2051	15.40	15.90	24.20	10.40
Carbaset® 525	2.00	2.00	2.00	2.00
Polyox® WSRN-3000	0.60	0.60	0.60	0.60
Tinopal® SFG	1.00	1.00	1.00	1.00
o-C1 HABI	1.50	1.50	1.50	1.50
2-MBO	1.00	1.00	1.00	1.00
Zonyl® FSN	0.01	0.01	0.01	0.01

注：成分为重量百分数

步骤3 预着色光敏元件

为制备弹性体层，配制Kraton D 1107在二氯甲烷中的溶液（含16%（重量）Kraton D 1107）。将步骤2中制备的品红预着色光聚合层的涂布溶液和Kraton D 1107溶液用一个双缝模同时涂布在步骤1中制备的元件的光致脱粘层上。涂布速度为50英尺/分（25厘米/秒）。预着色可光聚合层的涂布量为36毫克/平方分米，弹性体层的涂布量为110毫克/平方分米。

当弹性体层刚刚离开干燥机时，在它上面层压一个3密耳（75微米）厚的半透明聚对苯二甲酸乙二醇酯支承片，形成结构如下的元件：防粘连层；2密耳（50微米）厚聚对苯二甲酸乙二醇酯透明盖

片；光致脱粘层；品红预着色可光聚合层；弹性体层，3密耳（75微米）厚聚对苯二甲酸乙二醇酯半透明支承片。

步骤4 图象制备

将步骤3中制得的品红预着色光敏元件放在一个真空晒板机中，使防粘连层朝上（即面对光源）。在防粘连层的顶上放置一个品红半色调正性分色透明片，以乳剂面与防粘连层相接触，在曝光前先抽真空。经过分色透明片、防粘连层和盖片进行辐照。样品用一盏在样品与积分仪上方约54英寸（约137厘米）的5千瓦高压汞蒸汽灯（Violux 5002S，Exposure Systems公司，Bridgeport，Conn.，装有一个光聚合物灯泡）曝光30秒。将样品自真空晒板机中取出，放在真空原稿架上。以平滑而连续的动作，在大约800英尺/分（400厘米/秒）的速度下利用180°的剥离（“脱壳式”）将盖片去掉。未曝光的区域粘附在盖片上形成一个叠合图象，它是用来曝光的分色透明片的正象，结果形成了一个品红正性叠合图象，其组成为：防粘连层、盖片和成象的预着色可光聚合层。

步骤5 四色叠合校样

为了得到黄、青和黑色正性叠合图象，重复步骤2—4中的程序，不同的是分别用表2的黄、青和黑各栏中给出的成分代替表2中品红栏中给出的成分加到二氯甲烷中，而且用于预着黑色的可光聚合层的涂布溶液含总重为27%的固体和73%的二氯甲烷。在每个预着色的光敏元件经过各自相应的分色透明片曝光并且剥脱下来之后，得到了黄、青和黑色的正性叠合图象。

为了得到预着色的四色叠合校样，将黄、品红、青和黑色图象按

照从底到顶的次序叠合对齐。对于各个图象，盖片的合成象的预着色可光聚合层的一面朝下（即远离观察者），防粘连层则朝上（即面对观察者）。

将这种预着色的四色叠合校样（大约12英寸×20英寸，或30.5厘米×50.8厘米）荷重265克，贮存在40℃和相对湿度70%的烘箱中。贮存21天后未发现有粘连。在这些条件下，盖片没有防粘连层的类似叠合校样仅仅约3天后就观察到严重的粘连。