



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101663164 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 19

(21) 申请号 200880010861. 0

(22) 申请日 2008. 02. 08

(30) 优先权数据

102007006378. 6 2007. 02. 08 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 09. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/051534 2008. 02. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02008/095994 DE 2008. 08. 14

(73) 专利权人 富林特集团德国有限公司

地址 德国斯图加特

(72) 发明人 A·贝克尔 U·斯特巴尼 B·盖森

U·克劳斯 T·特尔瑟

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

B41C 1/05 (2006. 01)

G03F 7/027 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006/056413 A2, 2006. 06. 01,

EP 1516745 B1, 2007. 02. 14,

CN 1860412 A, 2006. 11. 08,

审查员 司军锋

权利要求书 2 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

可光聚合的柔性版印刷元件和由其生产的硬的柔性版印版

(57) 摘要

本发明涉及含有烯属不饱和的脂环族单体的可光聚合的柔性版印刷元件和可由其生产的硬的柔性版印版, 尤其是圆柱状连续无缝柔性版印版。

1. 一种用于生产硬的柔性版印版的可光聚合的柔性版印刷元件,其至少包含:
 - 尺寸稳定的基材
 - 可光聚合的凸版形成层,其在每种情况下基于凸版形成层的所有组分的总量含有如下物质:
 - 40-90 重量%粘合剂,其含有至少一种包含至少一个由链烯基芳烃形成的嵌段和至少一个由 1,3- 二烯烃形成的嵌段的热塑性弹性嵌段共聚物,
 - 0.1-20 重量%烯属不饱和单体 M,
 - 0.1-5 重量%光引发剂,和
 - 1-40 重量%增塑剂,
- 其特征在于可光聚合的凸版形成层含有至少一种通式 $H_2 = CR-C(O)O-R^2-O(O)C = CH_2$ 的二(甲基)丙烯酸酯 M1 作为单体 M,其中 R 表示 H 或甲基, R^2 为具有 10-20 个碳原子的二价脂环族烃基,并且
- 曝光的光聚合的凸版形成层具有至少 66° 肖氏 A 的硬度。
2. 根据权利要求 1 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于曝光的光聚合的凸版形成层不超过 1.2。
3. 根据权利要求 1 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述可光聚合的凸版形成层含有三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯作为二(甲基)丙烯酸酯单体 M1。
4. 根据权利要求 2 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述可光聚合的凸版形成层含有三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯作为二(甲基)丙烯酸酯单体 M1。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述凸版形成层含有 2-15 重量%二(甲基)丙烯酸酯单体 M1。
6. 根据权利要求 1-4 中任一项的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述可光聚合的凸版形成层含有其它单体 M2,其中单体 M1 : M2 的重量比例为至少 1 : 1。
7. 根据权利要求 5 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述可光聚合的凸版形成层含有其它单体 M2,其中单体 M1 : M2 的重量比例为至少 1 : 1。
8. 根据权利要求 1 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述可光聚合的凸版形成层含有苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物作为热塑性弹性嵌段共聚物。
9. 根据权利要求 1 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述可光聚合的凸版形成层含有苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物作为热塑性弹性嵌段共聚物。
10. 根据权利要求 1 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述未曝光的可光聚合的凸版形成层的未加工层塑性为 5-16%。
11. 根据权利要求 1 的可光聚合的柔性版印刷元件,其特征就在于所述未曝光的可光聚合的凸版形成层在 100°C 和 5kg 施加重量下的熔体流动指数为 5-50cm³/10min。
12. 一种可光聚合的圆柱状连续无缝的柔性版印刷元件,其包含中空滚筒,中空滚筒上的粘合促进层,任选弹性基材层,以及如权利要求 1 所定义的可光聚合的凸版形成层。
13. 一种用于生产可光聚合的圆柱状连续无缝的柔性版印刷元件的层合物,其包含可剥离的临时基材片、任选弹性基材层、如权利要求 1 所定义的可光聚合的凸版形成层以及可剥离的临时覆盖片。
14. 根据权利要求 13 的层合物在生产可光聚合的圆柱状连续无缝的柔性版印刷元件

或圆柱状连续无缝的柔性版印版中的用途。

15. 一种用于生产根据权利要求 12 的可光聚合的圆柱状连续无缝的柔性版印刷元件的方法,其包括如下步骤:

(a) 提供包含可剥离的临时基材片、任选弹性基材层、权利要求 1-11 中任一项所定义的可光聚合的凸版形成层和可剥离的临时覆盖片的层合物,

(b) 切割待接合的层合物的边缘至所需尺寸,

(c) 将中空滚筒推至能旋转安装的支撑圆柱体上并锁定,

(d) 将粘合促进层施加在中空滚筒的外表面,

(e) 在剥离掉具有可光聚合的凸版形成层或弹性基材片的临时基材片之后,将切割至所需尺寸且包含可光聚合的凸版形成层,任选弹性基材层和可剥离的覆盖片的层合物施加在配有粘合促进层的中空滚筒上,

(f) 从可光聚合材料层剥离覆盖片,

(g) 在低于可光聚合层熔点的温度下通过使中空滚筒上的可光聚合层的表面与旋转压延辊接触来接合切边,直到切边已相互接合,

(h) 从支撑圆柱体上取下经处理的中空滚筒。

16. 根据权利要求 15 的方法,其特征在于所用粘合促进层为双面粘合带。

17. 一种生产根据权利要求 1 的可光聚合的柔性版印刷元件或根据权利要求 13 的层合物的方法,其包括如下步骤:

I 使可光聚合的凸版形成层的组分在加热下在挤出机中完全混合,以产生熔融的可光聚合材料,

II 通过可任选涂有弹性基材层的基材片和覆盖片之间的狭缝模头排出熔融的可光聚合材料,和

III 压延所形成的层合物。

18. 一种生产圆柱状连续无缝的柔性版印版的方法,其包括根据权利要求 15 的步骤 a) -h) 且具有如下额外步骤:

i) 使可光聚合的凸版形成层成像曝光并使曝光的凸版形成层显影,或使可光聚合的凸版形成层均匀曝光并借助激光将印刷凸版雕刻入曝光的凸版形成层。

可光聚合的柔性版印刷元件和由其生产的硬的柔性版印版

[0001] 本发明涉及含有烯属不饱和的脂环族单体的可光聚合的柔性版印刷元件和可由其生产的硬的柔性版印版,尤其是圆柱状连续无缝柔性版印版。

[0002] 柔性版印版的硬度和厚度取决于印刷将在其上进行的印刷介质。当在软的印刷介质,如波纹纸板或纸板箱上印刷时,使用较厚和软的柔性版印版,较薄和硬的柔性版印版用于高质量的网目凸版印刷(halftone printing),如在塑料膜或纸上印刷。适合于高质量的网目凸版印刷的柔性版印版尤其应具有大的色调值范围和小的色调值增加。

[0003] 柔性版印版可以是板状或圆柱状的。圆柱状柔性版印版原则上是已知的。在圆柱状柔性版印版的情况下,在印刷机的压印滚筒的整个圆周上都提供有印刷层或印刷凸版(print relief)。圆柱状印版对于连续图案的印刷很重要并且例如用于印刷墙纸、装饰纸或礼物包装纸。然而,它们也用于印刷非连续图案,以借助多个样本的巧妙排列获得尽可能成本高效的印刷。

[0004] 原则上,印刷机的真正压印滚筒本身可配有完全包围它的印刷层。然而,该程序的缺点是在改变印版的某些情况下必须替换整个压印滚筒。这极其复杂且因此昂贵。

[0005] 因此通常使用所谓的套筒。套筒是已配有印刷层或印刷凸版的圆柱状中空体,也被称为套筒。套筒技术允许非常快速方便地更换印版。套筒的内径对应于压印滚筒的外径,因此套筒可被轻松地推过印刷机的压印滚筒。套筒的推入和推离实际上仅根据气垫原理工作:对于套筒技术,印刷机配有特殊的压印滚筒,即所谓的气缸。气缸在端面具有压缩空气收集器,借助于此,压缩空气可被通入气缸的内部。压缩空气可从那里经由排列在气缸外部的洞再出来。为安装套筒,将压缩空气通入气缸并在出口洞处再出来。现在可将套筒推至气缸上,因为套筒受气垫影响轻微膨胀并且气垫显著减小了摩擦。当停止供应压缩空气时,膨胀减弱并且套筒牢牢地安装在气缸的表面上。套筒技术的其它细节例如公开于“Technik des Flexodrucks[柔性版印刷技术]”,第73页及随后各页,Coating Verlag, St.Gallen, 1999中。

[0006] 然而,不可能仅仅通过用经处理的用于印刷的柔性版印版完全围绕压印滚筒或套筒而生产出高质量的圆印版。事实上,在印版的对接端留有真正连续图案或偏移样本的情况下也一直与版的印刷区域相互交叉的细缝隙。该缝隙导致印刷图像中有清晰可见的线。为避免这种线,仅非印刷凹陷(well)将存在于该区域;因此,不能印刷任何所需图案。此外,该技术中的危险是存在于印刷油墨中的溶剂可渗入缝隙中并且可使印版的端部脱离压印滚筒。这导致印刷图像中有甚至更大的缺陷。甚至当端部粘合时,在印刷图像中仍留有清晰可见的痕迹。

[0007] 为生产高质量的圆印版,因此必须借助合适技术使压印滚筒或套筒配有完全围绕的、形成凸版的可光聚合的层。这例如可通过溶液涂覆或环形挤压进行。然而,这两种技术都极其复杂并因此相应昂贵。特别地,在这些技术中,通常必须生产分开的高精度的模具并将其用于各新的外径。因此,广泛的操作是将预先制成的可热塑性加工的可光聚合材料层缠绕在压印滚筒或套筒上,并且借助合适的技术尽可能密封可光聚合层的对接边缘(也称作接缝)。仅在第二步中将圆柱状可光聚合的柔性版印刷元件进行加工得到最终的圆印版。

[0008] 在使用预制层生产可光聚合柔性版印刷元件时,特别重要的是完全且以极高精度密封接缝。该方法步骤的重要性近年来进一步增加。现代可光聚合柔性版印刷元件如可数字成像的柔性版印刷元件允许生产具有比过去明显高的分辨率的柔性版印版。因此柔性版印刷还逐渐地进入了以前由其它印刷方法占有的那些领域。然而,在更高的分辨率下,柔性版印版的印刷表面的缺陷也更快速可见。由于相同的原因,在应用可光聚合的凸版形成层的过程中,必须同样确保高精度。凸版形成层的厚度差对于压印滚筒的同心度(concentricity)和因此对印刷质量具有显著不利的影响。在高质量柔性版印版的情况下,厚度容许偏差通常应不超过 $\pm 10 \mu\text{m}$ 。如果套筒的可光聚合层的厚度公差不足,必须重整套筒表面。这种程序当然极其复杂、乏味且不经济。

[0009] WO 2004/092841 因此提出了一种生产圆柱状连续无缝的可光聚合柔性版印刷元件的改进方法,其确保缝闭合好于已知技术和非常良好的同心度。以这种方式,可以在短时间内高质量地生产圆柱状连续无缝的可光聚合柔性版印刷元件。可实现的缝闭合非常好并可省略通过复杂的打磨和平滑方法重整所得柔性版印刷元件。该方法包括如下步骤:

[0010] (a) 提供至少包含可光聚合材料层和可从该层上剥离的基材片的层合物,

[0011] (b) 借助斜切来切割待接合的层合物的边缘至所需尺寸,

[0012] (c) 将中空滚筒推至能旋转安装的支撑圆柱体上并锁定,

[0013] (d) 将粘合促进层施加在中空滚筒的外表面,

[0014] (e) 将切割至所需尺寸的层合物的背离临时基材片的那面安装在配有粘合促进层的中空滚筒上,其中有斜切的端部基本上是一个在另一个之上但不重叠,

[0015] (f) 从可光聚合材料层剥离基材片,

[0016] (g) 在低于可光聚合层熔点的温度下通过使中空滚筒上的可光聚合层的表面与旋转压延辊接触来接合切边,直到切边已相互接合,和

[0017] (h) 从支撑圆柱体上取下经处理的中空滚筒。

[0018] 总之,在所公开方法中,借助合适的粘合促进层将可光聚合材料层在无基材片下施加在中空滚筒的外表面,然后通过热作用下压延而将层端部无缝接合。

[0019] 省去基材片对于公开在 WO 2004/092841 中的方法而言是必不可少的,但也与关于使用所述柔性版印刷元件生产的柔性版印版的可实现的硬度的某些缺点有关。

[0020] 最终印版的硬度,即所谓的印版硬度事实上由实际固化的弹性印刷层的硬度和基材片的硬度决定。此处基材片的影响当然是弹性层越薄就越大。此处作为实例可以参考 **nyloflex**[®] ACE(购自 Flint Deutschland GmbH),对于高质量的网目凸版印刷尤其推荐。根据 DIN 53505,在 6mm 厚弹性材料上测量,固化的弹性层本身(即无基材下)的硬度为 62° 肖氏 A。包括基材片(厚度:175 μm)的印版硬度在 2.84mm 的印版厚度下为 64° 肖氏 A,在 1.14mm 下为 79° 肖氏 A,在 0.76mm 下为 88° 肖氏 A。如果从 1.14mm 厚印版上除去基材片,则剩余弹性层的硬度仅为 73.6° 肖氏 A。在印刷过程中,该减少的硬度导致与具有基材片的印版相比较小的色调值范围。特别是对于其中在无额外基材片下将弹性层施加至圆柱状基材的圆柱状印版而言,因此极其希望使用较硬的弹性层。为了能够补偿所述由于省去基材片而造成的硬度损失,希望可得到如下柔性版印版,其硬度(即在 6mm 层厚下测量的无基材片的最终印版的弹性层的硬度)根据 DIN 53505 为至少 66° 肖氏 A。

[0021] 然而,硬度增加绝非简单,因为同时必须确保柔性版印版的其它重要性能在用于

增加硬度的措施的过程中不变差。除了印版的足够硬度之外,必须满足其它边界条件,以实现非常好的印刷复制。

[0022] (1) 最终印版的各向同性行为

[0023] 最终的柔性版印版应显示各向同性行为,即机械性能和印刷性能应不受印刷方法中柔性版印刷元件的取向支配。各向异性程度的度量单位为各向异性因子 AF。因此,实现较硬的无各向异性的印版并非简单,因为印版各向异性行为的趋势随着硬度增加而增加。例如使用昂贵的苯乙烯和丁二烯或异戊二烯的嵌段共聚物,硬度通常可以通过使用具有较高苯乙烯含量的粘合剂而增加。然而,具有富含苯乙烯的粘合剂的印版具有强的各向异性倾向。这可能是因为,在具有较小量苯乙烯的嵌段共聚物中,苯乙烯相通常在聚链二烯烃相中以离散岛状排列,但在较大量的情况下以圆柱状或棒状相排列。在生产柔性版印刷元件的过程中,圆柱状或棒状苯乙烯相可成直线,引起各向异性行为。此外,增塑剂含量的减少导致硬的印版,而且快速导致各向异性行为。

[0024] (2) 柔性版印刷元件的未加工层 (raw layer) 塑性:

[0025] 仍未曝光的可光聚合的柔性版印刷元件的未加工层塑性(冷流)应尽可能低,因为过高的未加工层塑性使储存、处理和加工柔性版印刷元件明显复杂化。在未加工层塑性太高的情况下,柔性版印刷元件上例如由于不当处理柔性版印刷元件的微小压力可足以导致层的不可逆变形,以致于因此获得完全不可使用的柔性版印版。尤其是如果印版的硬度将要通过可光聚合层内较高的单体浓度而实现时,则该导致未加工层塑性明显增加的较高单体浓度应该是精确的。

[0026] (3) 可光聚合层的圆面加工性 (round processability)

[0027] 未曝光的可光聚合的柔性版印刷元件应能够通过 WO 2004/092841 中所述的方法圆面加工。好的圆面加工性与加工温度下可光聚合柔性版印刷元件的熔体流动指数相关。该指数越高,则印版的圆面加工性越好。可光聚合层在 100°C 的温度和 5kg 的施加重量下的熔体流动指数被用作圆面加工性的度量单位。

[0028] 本发明的目的为提供改进的可光聚合的柔性版印刷元件,其可加工为具有较大硬度的柔性版印版,尤其是根据 DIN 53505 对无基材片的 6mm 厚的层测量的其中弹性层的肖氏 A 硬度为至少 66° 肖氏 A 的柔性版印版,并且未由其得到各向异性的柔性版印刷元件。

[0029] 本发明的目的尤其为提供一种可光聚合的圆柱状连续无缝柔性版印刷元件,其可通过 WO 2004/092841 中所述的方法生产且通过其实现非常好的印刷复制。所生产的柔性版印版尤其应在印刷过程中产生小的色调值增加和大的色调值范围,且应不具各向异性。可光聚合的凸版形成层应具有好的圆面加工性和可接受的未加工层塑性。

[0030] 令人惊讶的是,已经发现,通过将特定单体用于可光聚合的凸版形成层提供了较硬,然而基本无各向异性的柔性版印刷元件,其具有光聚合层的可接受的未加工层塑性以及好的圆面加工性。

[0031] 因此,本发明涉及一种用于生产硬的柔性版印版的可光聚合的柔性版印刷元件,其至少包含:

[0032] - 尺寸稳定的基材

[0033] - 可光聚合的凸版形成层,其在每种情况下基于凸版形成层的所有组分的总量含有如下物质:

[0034] ■ 40-90 重量%粘合剂,其含有至少一种包含至少一个由链烯基芳烃形成的嵌段和至少一个由 1,3-二烯烃形成的嵌段的热塑性弹性嵌段共聚物,

[0035] ■ 0.1-20 重量%烯属不饱和单体 M,

[0036] ■ 0.1-5 重量%光引发剂,和

[0037] ■ 1-40 重量%增塑剂,

[0038] 其特征在于可光聚合的凸版形成层含有至少一种通式 E_n-R^n 的烯属不饱和单体 M1 作为单体 M,且此外可任选含有一种或多种其它单体 M2,其中 E 表示烯属不饱和基团, n 表示 1-3 的自然数, R^n 表示具有至少 6 个碳原子且可任选由其它脂族的线性或支化烃基取代的脂环族的饱和或不饱和烃基。

[0039] 本发明的可光聚合的柔性版印刷元件可为板状柔性版印刷元件和圆柱状,优选连续无缝的柔性版印刷元件。在本发明的优选实施方案中,柔性版印刷元件为圆柱状柔性版印刷元件。

[0040] 本发明进一步涉及一种用于生产圆柱状柔性版印刷元件的层合物,其包含可剥离的临时基材片,任选弹性基材层,可光聚合的凸版形成层和可剥离的临时覆盖片。

[0041] 合适的尺寸稳定的基材为柔性版印版技术已知的基材,如板、片或圆柱状管。基材的材料例如可为金属,如钢或铝,或塑料如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯 (polyethylenenaphthalate) 或聚碳酸酯。基材可任选用常规粘合促进层处理。

[0042] 存在于可光聚合的凸版形成层中的可光聚合材料包含至少一种热塑性弹性嵌段共聚物,至少一种烯属不饱和单体,至少一种光引发剂和至少一种增塑剂和任选其它组分。

[0043] 热塑性弹性嵌段共聚物包含至少一个由链烯基芳烃形成的嵌段和一个由 1,3-链二烯烃形成的嵌段。链烯基芳烃例如可为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或乙烯基甲苯。优选苯乙烯。可使用苯乙烯-丁二烯类型(中间嵌段:丁二烯相)、苯乙烯-异戊二烯类型(中间嵌段:异戊二烯相)或苯乙烯-丁二烯-异戊二烯类型(中间嵌段:丁二烯-异戊二烯相)的嵌段共聚物。嵌段共聚物可以是线性、支化或星形嵌段共聚物。它们通常为 A-B-A 型三嵌段共聚物,但它们也可为 A-B 型两嵌段聚合物,或为具有多个交替的弹性和热塑性嵌段的那些,如 A-B-A-B-A。也可使用两种或更多种不同嵌段共聚物的共混物。市售三嵌段共聚物经常含有一定比例的两嵌段共聚物。二烯单元可以是 1,2- 或 1,4- 键接的。此外,也可使用可以以 **Styroflex**[®] 得到的具有苯乙烯末端嵌段和无规的苯乙烯-丁二烯中间嵌段的热塑性弹性嵌段共聚物。当然也可使用多种热塑性弹性粘合剂的混合物,其条件是凸版形成层的性能不会因此受到不利影响。

[0044] 在优选实施方案中,使用苯乙烯-丁二烯类型的粘合剂。特别优选的粘合剂为苯乙烯-丁二烯类型的线性、星型或支化嵌段共聚物。这些嵌段共聚物的平均分子量 M_w (重均) 为 80000-250000g/mol, 优选 80000-150000g/mol, 特别优选 90000-130000g/mol, 且它们的苯乙烯含量为 20-40 重量%, 优选 20-35 重量%, 特别优选 20-30 重量%。

[0045] 在本发明的另一优选实施方案中,粘合剂为苯乙烯-异戊二烯类型。优选的苯乙烯-异戊二烯类型的粘合剂通常含有 13-40 重量%, 优选 13-35 重量%, 特别优选 14-30 重量%苯乙烯。

[0046] 除了所述嵌段共聚物之外,可光聚合层也可包含不同于嵌段共聚物的其它弹性粘

合剂。使用这类也称作第二粘合剂的额外粘合剂可以改变可光聚合层的性能。通常而言,所述第二粘合剂的量基于所用所有粘合剂的总量不应超过 25 重量%。优选该量不超过 15 重量%,特别优选不超过 10 重量%,非常特别优选仅存在所述的链烯基芳烃和 1,3-二烯烃的嵌段共聚物。

[0047] 在该情况下,粘合剂的总量基于凸版形成层所有组分的总和为 40-90 重量%,优选 45-75 重量%,特别优选 50-70 重量%。

[0048] 可光聚合的凸版形成层进一步包含至少一种烯属不饱和单体 M。所用单体 M 与粘合剂相容且具有至少一个可聚合的烯属不饱和基团。除了烯属不饱和单体 M1 外,其它烯属不饱和单体 M2 也可存在。

[0049] 单体 M1 与粘合剂的聚链二烯烃嵌段,即与三嵌段共聚物情况下的中间嵌段相容。合适的单体 M1 具有通式 E_n-R^n , 其中 R^n 表示 n 价烃基, E 表示烯属不饱和基团, n 表示 1-3, 优选 1 或 2 的自然数。烯属不饱和基团优选为丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团。优选使用至少一种包含两个烯属不饱和基团 E, 尤其是两个(甲基)丙烯酸酯基团的单体 M1。

[0050] 根据本发明,烃基 R^n 为具有至少 6 个碳原子且任选也可由其它脂族线性或支化烃基取代的脂环族的饱和或不饱和烃基。就本发明而言,术语脂环族以通用意义使用,即用于具有环状结构单元的饱和或不饱和脂族烃基。为此,它们不是芳族烃基。脂环族基团可为单环基团或多环基团,尤其是二-或三环基团。优选饱和的脂环族基团。优选的基团包含至少一个五元环和/或一个六元环作为结构单元。

[0051] 优选的单体 M1 选自如下单体:

[0052] M1a: 具有通式 $H_2 = CR-C(O)O-R^1$ 的单(甲基)丙烯酸酯,其中 R 表示 H 或甲基, R^1 为具有 6-20, 优选 6-16 个碳原子的单价脂环族烃基,

[0053] 和

[0054] M1b: 具有通式 $H_2 = CR-C(O)O-R^2-O(O)C = CH_2$ 的二(甲基)丙烯酸酯,其中 R 表示 H 或甲基, R^2 为具有 10-20, 优选 12-20 个碳原子的二价脂环族烃基。

[0055] 合适单体 M1a 的实例为(甲基)丙烯酸环己酯,取代的(甲基)丙烯酸环己酯,如(甲基)丙烯酸 4-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯和(甲基)丙烯酸二环戊二烯基酯。

[0056] 合适单体 M1b 的实例为三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯和三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯。

[0057] 单体 M1 特别优选为三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯。

[0058] 由于其与聚链二烯烃相的相容性,本发明所用单体 M1 表现为优先在聚链二烯烃相中聚集且因此增加了聚链二烯烃相的体积。这在效果上表现为增加了柔性版印版的价值且同时抑制了苯乙烯相产生圆柱状或棒状相的倾向。

[0059] 当然,也可使用不同单体 M1 的混合物。通常而言,单体 M1 的量基于凸版形成层的全部组分的总和为 0.1-20 重量%,优选 0.5-18 重量%,特别优选 2-15 重量%,非常特别优选 4-13 重量%,例如为 6-13 重量%。

[0060] 除了本发明所用单体 M1 之外,也可使用不同于 M1 的其它共聚单体 M2。可使用的共聚单体 M2 尤其为丙烯酸或甲基丙烯酸与单-或多官能醇、胺、氨基醇或羟基醚和羟基酯的酯或酰胺,富马酸或马来酸和烯丙基化合物的酯,其中优选丙烯酸或甲基丙烯酸的酯或

酰胺。优选 1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、富马酸二辛酯和 N-十二烷基马来酰亚胺,特别优选 1,6-己二醇二丙烯酸酯。通常而言,共聚单体 M2 的量基于凸版形成层所有组分的总和为 0-10 重量%,优选 0-8 重量%,特别优选 0-6 重量%。

[0061] 如果其它单体 M2 存在于可光聚合的凸版形成层中,则单体 M1 : M2 的重量比例应为至少 1 : 1,优选至少 1.5 : 1,特别优选至少 2 : 1,非常特别优选至少 3 : 1。优选其不超过 10 : 1。层中所有单体 M1 和 M2 的总量基于凸版形成层所有成分的总和为 0.1-20 重量%,优选 0.5-18 重量%,特别优选 2-15 重量%,非常特别优选 4-18 重量%,如 8-15 重量%。

[0062] 在本发明优选实施方案中,可光聚合的凸版形成层包含至少一种单体 M1b 和至少一种单体 M2 作为单体 M,其中比例 M1 : M2 为至少 3 : 1,优选不超过 10 : 1,其中 M2 优选为具有两个(甲基)丙烯酸酯基团的单体。

[0063] 在本发明特别优选的实施方案中,可光聚合的凸版形成层以至少 3 : 1,优选 10 : 1 的比例包含作为单体 M1 的至少三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯和它单体 M2,其中三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯和其它单体 M2 的总量优选为 10-15 重量%。在该实施方案中,M2 优选为 1,6-己二醇二丙烯酸酯。

[0064] 可光聚合的凸版形成层进一步包含至少一种光引发剂或光引发剂体系。合适引发剂的实例为苯偶姻或苯偶姻衍生物,如甲基苯偶姻或苯偶姻醚,苄基衍生物如苄基缩酮,酰基芳基膦氧化物,酰基芳基膦的酸酯,多核醌或二苯甲酮。光引发剂在凸版形成层中的量基于凸版形成层的所有成分的量通常为 0.1-5 重量%,优选 0.5-4 重量%,特别优选 1-3 重量%。

[0065] 根据本发明,凸版形成层进一步包含增塑剂。也可使用不同增塑剂的混合物。合适的增塑剂的实例包括改性和未改性的天然油和天然树脂,如高沸点链烷烃、环烷烃或芳族矿物油,合成低聚物或树脂如低聚苯乙烯,高沸点酯,低聚苯乙烯-丁二烯共聚物、低聚 α -甲基苯乙烯 / 对甲基苯乙烯共聚物,液体低聚丁二烯,尤其是分子量为 500-5000g/mol 的那些,或液体低聚丙烯腈-丁二烯共聚物或低聚乙烯-丙烯-二烯共聚物。聚丁二烯油、高沸点脂族酯和矿物油或液体异戊二烯橡胶优选具有 500-5000g/mol 的分子量和在 25°C 下 500-200000mPa·s 的粘度。特别优选的增塑剂为具有高比例 1,2-乙烯基的聚丁二烯油,因为这些导致与具有低含量 1,2-乙烯基的聚丁二烯油相比较高的交联密度和因此较硬的印版。通常而言,1,2-乙烯基的比例基于乙烯基的总含量为 > 10%,优选 > 25%,特别优选 > 40%。通常而言,增塑剂含量为 0-40 重量%,优选 10-35 重量%,特别优选 15-30 重量%。

[0066] 可光聚合的凸版形成层可进一步含有典型的添加剂。这类添加剂的实例为染料、热聚合抑制剂、填料和抗氧化剂。然而,这类添加剂的量基于凸版形成层所有组分的量通常应不超过 10 重量%,优选 5 重量%。

[0067] 可光聚合的凸版形成层的未加工层塑性(在聚合 / 显影 (development) 之前)通常为 5-16,优选 8-15。未加工层塑性是可光聚合的凸版形成层的初始层厚度与负荷 50g 重量一分钟后的层厚度的差值,其中所述差值表述为初始值的 %。

[0068] 可光聚合的凸版形成层的熔体流动指数 (MVR) (在聚合 / 显影 (development) 之

前)通常为 5-50cm³/10min, 优选 8-50cm³/10min。如 DINISO 1133 中所述, 熔体流动指数 (MVR) 在 100°C 的温度下, 施加 5kg 重量测定。

[0069] 根据本发明, 由于使用了特定单体, 柔性版印版的凸版层, 即通过聚合由可光聚合层得到的光聚合凸版层的硬度根据 DIN 52505 为至少 66° 肖氏 A。测量方法详细描述在实验部分中。通常而言, 光聚合层的肖氏 A 硬度为 66-90° 肖氏 A, 优选 66-85° 肖氏 A, 特别优选 68-85° 肖氏 A。

[0070] 通常而言, 柔性版印版的凸版形成层的各向异性因子小于 1.2, 优选小于 1.1。各向异性因子 AF 如下所定义:

[0071] 如果 $\sigma_{MD}(125\%) > \sigma_{TD}(125\%)$, 则 $AF = \sigma_{MD}(125\%) / \sigma_{TD}(125\%)$

[0072] 如果 $\sigma_{TD}(125\%) > \sigma_{MD}(125\%)$, 则 $AF = \sigma_{TD}(125\%) / \sigma_{MD}(125\%)$ 其中,

[0073] $\sigma_{MD}(125\%)$ 为在 125% 伸长率下挤出方向上的拉伸应力, 和

[0074] $\sigma_{TD}(125\%)$ 为在 125% 伸长率下与挤出方向横向的方向上的拉伸应力。

[0075] 弹性基材层可任选存在于任选涂覆有非粘性剥离层的基材片上。在加工条件下, 甚至在从背面曝光或预曝光之后, 弹性基材层具有可熔性和可流动性且对施加在中空滚筒的粘合促进层或粘合带具有足够高的粘合力。基材层可任选为可光化学交联的。

[0076] 弹性基材层就其机械性能而言也可替代不存在的基材片。因此, 尽管不存在硬质基材片, 在印刷中不存在较大的起始边缘的形成。然而, 与基材片相反, 其在加工条件下可熔融和可流动。此外, 基材层也比可光聚合的凸版形成层具有更高的对施加至中空滚筒的粘合促进层的粘合力。由于基材层的硬度和刚性, 粘合带被桥连。可光聚合的凸版形成层存在于弹性基材层上。

[0077] 如同可光聚合的凸版形成层, 弹性基材层也含有至少一种弹性粘合剂。

[0078] 非常特别优选存在于弹性基材层中的弹性粘合剂为 A-B-A 型三段共聚物或 (AB)_n 型星形嵌段共聚物, 其中 A 为苯乙烯和 B 为二烯, 以及苯乙烯和二烯的统计共聚物和无规共聚物。在弹性基材层的情况下, 弹性粘合剂的总量可高达 100 重量%。其通常为 75-100 重量%, 优选 85-100 重量%, 特别优选 90-100 重量%。

[0079] 本发明可光聚合的柔性版印刷元件可通过本领域熟练技术人员原则上已知的方法生产, 如以一段或多段生产方法熔融挤出、浇铸、层压。优选借助熔融挤出生产, 其中首先使凸版形成层的组分在加热下在挤出机中相互混合。为生产片状柔性版印刷元件, 可将来自挤出机的可光聚合的材料通过狭缝模头 (slot die) 施加在两片之间, 且可压延层合物, 其中片的类型取决于所需用途。此处, 它们可为对可光聚合层或可轻易剥离 (临时) 的片具有良好粘合力的片。为生产片状柔性版印刷元件, 通常使用强粘性的基材片和可剥离的覆盖片。如果意欲使层通过下述方法进行进一步加工以产生圆柱状柔性版印刷元件, 则使用两个可剥离片。为生产可光聚合的圆柱状柔性版印刷元件, 则也可借助环形挤出将无缝层直接施加在圆柱状基材上。可光聚合层的厚度通常为 0.4-7mm, 优选 0.5-4mm, 特别优选 0.7-2.5mm。

[0080] 生产圆柱状连续无缝的柔性版印刷元件和将其进一步加工以生产连续无缝印版可基于 WO 2004/092841 中所述的方法而进行。

[0081] 因此, 圆柱状连续无缝的可光聚合的柔性版印刷元件如下生产:

[0082] (a) 提供包含可剥离的临时基材片, 任选弹性基材层, 如权利要求 1-11 中任一项

所定义的可光聚合的凸版形成层和可剥离的临时覆盖片的层合物，

[0083] (b) 切割待接合的层合物的边缘至所需尺寸，

[0084] (c) 将中空滚筒推至能旋转安装的支撑圆柱体上并锁定，

[0085] (d) 将粘合促进层施加在中空滚筒的外表面，

[0086] (e) 在剥离掉具有可光聚合的凸版形成层或弹性基材片的临时基材片之后，将切割至所需尺寸且包含可光聚合的凸版形成层，任选弹性基材层和可剥离的覆盖片的层合物施加在配有粘合促进层的中空滚筒上，

[0087] (f) 从可光聚合材料层剥离覆盖片，

[0088] (g) 在低于可光聚合层熔点的温度下通过使中空滚筒上的可光聚合层的表面与旋转压延辊接触来接合切边，直到切边已相互接合，

[0089] (h) 从支撑圆柱体上取下经处理的中空滚筒。

[0090] 然而，圆柱状柔性版印刷元件也可通过其他技术生产。

[0091] 根据 WO 2004/092841 生产可光聚合材料的预制层作为用于方法的原料。可光聚合层可任选在施加到中空滚筒上之前，从背面在光化光下预曝光。通常应在步骤 (b) 中将层合物切割至所需尺寸之前进行预曝光，以确保甚至在边缘区域也均匀一致地预曝光。如果使用 UV-透明套筒，则也可在将层合物安装至套筒上之后从套筒内部进行预曝光。然后将所提供的待接合的层合物的边缘切割至所需尺寸。

[0092] 将待接合的边缘切割至所需尺寸优选借助斜切进行。

[0093] 用作基材的中空滚筒为适合安装在气缸上的常规中空滚筒，即在压缩空气影响下可略微膨胀的那些中空滚筒。这种中空滚筒也称作套筒、版基套筒 (base sleeve) 或类似物。

[0094] 然后将所用中空滚筒推至能旋转安装的支撑圆柱体上并锁定，以使中空滚筒牢牢地连接在支撑圆柱体上。对于随后的压延工艺，支撑圆柱体牢固地保持中空滚筒。

[0095] 然后将粘合促进层施加到中空滚筒的外表面。粘合促进层还应即使在高温如在压延工艺中盛行的温度下也赋予优良的粘合性。粘合促进层尤其应该赋予非常好的剪切强度，从而使可光聚合层在压延工艺中不在中空滚筒的表面上滑动。粘合促进层可为施加在中空滚筒的表面的合适的粘合促进涂层。然而优选粘合促进层为双面粘合片。粘合片尤其可为额外具有阻尼泡沫层的泡沫粘合片。

[0096] 然后将可光聚合层施加到配有粘合促进层的中空滚筒上。如果借助斜切将待接合的层合物的边缘切割至所需尺寸，则由斜切提供的端部基本上一个在另一个之上但不重叠。施加层后，从可光聚合材料层上剥离掉临时覆盖片，包括存在的任何非粘性的剥离层。

[0097] 然后接合切边。为接合切边，使中空滚筒上的可光聚合层的表面与旋转压延辊接触直到切边相互接合。支撑圆柱体和压延辊以相反方向旋转。所需的压延压力由本领域技术人员根据可光聚合层的类型通过调节支撑圆柱体和压延辊间的距离确定。压延温度取决于可光聚合层的类型和所需性能。然而根据本发明设定压延辊的温度，以使可光聚合层的温度在任何情况下低于其熔点。有利的是，通过使用从内部加热的压延辊、IR 辐射器或热气流提供热量。当然，也可将热源组合。压延过程中的温度通常为 80-140°C，优选 90-130°C，其在每种情况下在可光聚合层的表面测量。完全的接缝闭合所需的时间通常为 15 分钟，当然所述时间也取决于所选温度和压力。

[0098] 在将接缝闭合和任选冷却之后,再次从支撑圆柱体上取下经处理的中空滚筒/最终套筒。

[0099] 可光聚合柔性版印刷元件可通过各种技术进行进一步处理以得到最终的柔性版印版。柔性版印刷元件例如可以原则上已知方式成像曝光,然后可借助合适的显影方法将凸版形成层的未曝光区域除去。成像曝光原则上可通过用照相掩膜覆盖可光聚合的柔性版印刷元件并通过掩膜曝光而进行。

[0100] 然而,成像优选借助数字掩膜进行。这种掩膜还已知为原位掩膜。为此首先将可数字成像层施加到可光聚合的凸版形成层上。可数字成像层优选为 IR- 烧蚀 (ablative) 层、喷墨层或热敏可刻层。

[0101] IR- 烧蚀层或掩膜对于光化光的波长是不透明的且通常包含粘合剂和至少一种 IR 吸收剂如炭黑。炭黑也确保了所述层不透明。可借助 IR 激光将掩膜刻入 IR- 烧蚀层中,即层分解并从激光束攻击区域除去。使用 IR- 烧蚀掩膜的柔性版印刷元件成像的实例例如公开于 EP-A 654150 或 EP-A1069475 中。

[0102] 在喷墨层的情况下,施加可使用喷墨油墨雕刻并对光化光透明的层如明胶层。借助使用不透明油墨的喷墨印刷机将掩膜施加至所述层中。实例公开于 EP-A 1072953 中。

[0103] 热敏层为包含在热的影响下变黑的物质的层。这类层例如包含粘合剂和有机银盐并可借助具有热印刷头的印刷机成像。实例公开于 EP-A 1070989 中。

[0104] 可数字成像层可通过将相应层的所有组分溶解或分散于合适的溶剂中并将溶液施加到圆柱状柔性版印刷元件的可光聚合层上,然后蒸发溶剂而生产。可数字成像层的施加例如可通过喷雾或借助描述在 EP-A 1158365 中的技术进行。

[0105] 施加可数字成像层之后,借助相应的合适技术成像,然后使光化光通过所得掩膜以原则上已知的方式对可光聚合层曝光。合适的光化光,即化学“活性”光尤其为 UVA 或 UV/VIS 辐照。用于板状柔性版印刷元件的曝光单元和用于使圆柱状柔性版印刷元件均匀曝光的旋转的圆柱状曝光单元可市购。

[0106] 经成像曝光的层的显影可借助溶剂或溶剂混合物以常规方式进行。将凸版层的未曝光区域,即由掩膜覆盖的区域通过溶于显影剂而除去,而保留经曝光的,即交联的部分。如果掩膜或掩膜剩余物中的组分可溶于显影剂,则所述组分同样通过显影剂除去。如果掩膜不溶于显影剂,则任选在显影之前借助第二溶剂除去。

[0107] 显影也可通过热进行。在热显影的情况下,不使用溶剂。而是在成像曝光后使凸版形成层与吸收材料接触并加热。吸收材料例如可为多孔非织造物,例如尼龙、聚酯、纤维素或无机材料。将其加热至使凸版形成层的未聚合部分变成液体并可被非织造物吸收的温度。然后除去饱和的非织造物。热显影的细节例如公开于 US 3,264,103、US 5,175,072、WO 96/14603 或 WO 01/88615 中。任选可借助合适的溶剂或同样用热预先除去掩膜。

[0108] 根据本发明,准备用于印刷的柔性版印版,即光聚合层的凸版层的硬度根据 DIN 53505 为至少 66° 肖氏 A。通常而言,光聚合层的肖氏 A 硬度为 66-90° 肖氏 A,优选 66-85° 肖氏 A,非常特别优选 68-85° 肖氏 A。

[0109] 由可光聚合的柔性版印刷元件生产柔性版印版也可借助直接激光雕刻而进行。在该方法中,首先借助光化光、电子束或 γ - 射线使可光聚合层以整个体积完全交联而不施加掩膜。然后借助一个或多个激光器将印刷凸版刻入交联层。

[0110] 如上所述,均匀交联可使用用于柔性版印版的常规曝光单元进行。然而尤其有利的是其还可以类似于 WO 01/39897 中所述的方法进行 - 尤其是在圆柱状连续无缝的柔性版印版的情况下。这里,曝光在比空气重的惰性气体如 CO₂ 或 Ar 的存在下进行。为此将可光聚合的圆柱状柔性版印刷元件下放到充满惰性气体且其壁优选衬有反射材料如铝箔的浸渍桶内。然后借助光化光进行曝光。为此原则上可使用常规的 UV 或 UV/VIS 光化光源。优选使用基本上发射可见光,不发射 UV 光或仅少量发射 UV 光的辐照源。优选发射波长大于 300nm 的光的光源。例如可使用常规的卤素灯或 UVA 管。

[0111] 在直接激光雕刻的情况下,凸版层吸收激光辐照的程度使得凸版层被除去或至少在足够强度激光束下曝光的那些部分脱离。优选使该层蒸发或热分解或氧化分解而不进行预先熔融,从而以热气体、蒸气、烟或小颗粒形式从层中除去分解产物。

[0112] 波长为 9000-12000nm 的激光尤其适合雕刻根据本发明使用的凸版形成层。此处尤其可提及 CO₂ 激光器。在凸版形成层中使用的粘合剂吸收这类激光器的辐照至足以进行雕刻的程度。

[0113] 有利的是可将所得柔性版印版在激光雕刻之后在另一方法步骤中清洁。在某些情况下,这可通过简单地用压缩空气吹掉或刷掉而进行。然而,优选使用液体清洁剂进行随后清洁,从而甚至能够完全除去聚合物碎片。例如,合适的是基本包含水和任选少量醇,且可包含助剂如表面活性剂、乳化剂、分散剂或碱以促进清洁工艺的含水清洁剂。公开于 EP-A 463016 中的“油包水”乳液也是合适的。优选使用的清洁剂为具有至少一种有机组分的那些,其能够除去在激光雕刻过程中聚集在柔性版印刷元件的凸版上的分解产物,且在清洁工艺中凸版层基本不溶胀。这类清洁剂例如公开在 W02005/113240 中。

[0114] 根据本发明,使用单体 M1 可获得较硬,然而不各向异性的柔性版印版。关于性能的其它细节描述在下文实施例中。

[0115] 令人惊讶的是,柔性版印版的耐溶胀性也增加了。好的耐溶胀性对于高质量的印刷是重要的,以使在印刷工艺中柔性版印版不被印刷油墨中存在的溶剂过分溶胀。印版的溶胀导致印版硬度降低和随印刷运行时间增加印刷图像的不希望的变化:单个成像元件或印版,尤其是单个点变宽并因此使色调值范围增加。本发明柔性版印刷元件导致具有降低了的可溶胀性,即较高的耐溶胀性的柔性版印版。

[0116] 本发明通过如下实施例详细说明。

实施例

[0117] 在实施例和对比例中,生产不同的圆柱状连续无缝的柔性版印刷元件,它的可光聚合层在每种情况下具有不同组成。然后加工柔性版印刷元件以产生圆柱状连续无缝印版并对其进行研究。

[0118] 1) 生产所用可光聚合的凸版形成层的通用方法:

[0119] 在下列实施例中,在每种情况下挤出可光聚合材料、通过狭缝模头将其排出并在如下物质之间压延:

[0120] (1) 一方面为基材元件,其由如下组成:涂有 5 μm 厚弹性聚酰胺 (**Makromelt**[®] 6900) 层的可剥离的 PET 基材片作为非粘性剥离层和额外的 125 μm 厚的含 94 重量%苯乙烯,5 重量%己二醇二甲基丙烯酸酯和 1 重量%苄基二甲醛缩苯乙酮

(benzil dimethyl ketal) 的基材层,和

[0121] (2) 另一方面为作为可剥离的覆盖片的 PET 片,其涂有非粘性剥离层 **Makromelt**[®] 6900。

[0122] 不包括 PET 片,基材层和可光聚合层的复合物的总厚度为 1.14mm。

[0123] 2) 生产无缝连续的可光聚合柔性版印刷元件的通用方法:

[0124] 为生产无缝 / 连续印版,首先将待覆盖的套筒推至装配装置的气缸上。然后在装配台上将粘合片切割至所需尺寸,使气缸旋转并将片慢慢推入辅助辊和配有套筒的气缸之间的缝隙中。通过旋转携带粘合片,辅助辊将片均匀压至套筒上,以使粘合片没有气泡地牢固粘合在套筒上。然后从粘合片上剥离掉保护片。现在向套筒提供粘合促进层。在下一步中,在除去基材片之后,通过辅助辊将切割至所需尺寸的可光聚合材料推入缝隙中、被携带并压紧。任何存在于可光聚合材料上的基材层保持在可光聚合材料上并朝向套筒。在安装光聚合材料之后,将覆盖的套筒推至压延单元的气缸上。在剥离掉覆盖片之后,接着使压延辊和配有套筒、粘合促进层和可光聚合层的气缸相互接触并旋转,缝隙通过在压力和热作用下压延而闭合。

[0125] 3) 进一步加工无缝连续的可光聚合柔性版印刷元件以产生最终的无缝 / 连续印版的通用方法

[0126] 使用环涂布机向在前面步骤中生产的无缝 / 连续印版涂覆可数字成像层 (DSL II 80 溶液, Flint Group 印版) 并借助激光 (ESKO CDI COMPACT) 成像。然后使成像印版在旋转的圆柱状曝光单元 (Flint Group 印版) 中曝光,在旋转洗涤剂 (Flint Group 印版) 中借助洗涤剂 (**nylosolv**[®] A, Flint Group 印版) 洗涤,在 45°C 下在干燥器 (Flint Group 印版) 中干燥 1 小时,然后在旋转的圆柱状曝光单元中预曝光。

[0127] 4) 所用原料:

[0128] **Kraton**[®] D-1102 :SBS 嵌段共聚物 (Kraton Polymers),其苯乙烯含量为 29.5 重量%,硬度为 70° 肖氏 A(两嵌段比例为 17%);

[0129] **Kraton**[®] D-1192 :SBS 嵌段共聚物 (Kraton Polymers),其苯乙烯含量为 30 重量%,硬度为 70° 肖氏 A(两嵌段比例为 < 1%);

[0130] **Kraton**[®] D-1101 :SBS 嵌段共聚物 (Kraton Polymers),其苯乙烯含量为 31 重量%,硬度为 72° 肖氏 A(两嵌段比例为 16%);

[0131] **Polyöl**[®] 130 :聚丁二烯油 (Degussa),其分子量为约 3000g/mol,粘度在 20°C 下为 2700-3300mPa · s,1,2- 乙烯基比例为约 1%;

[0132] **Nisso**[®] PB B-1000 :聚丁二烯油 (Nippon Soda),其分子量为约 900-1300g/mol,1,2- 乙烯基比例 > 85%,粘度在 45°C 下为 5-15 泊;

[0133] **Laromer**[®] HDDA :1,6- 己二醇二丙烯酸酯 (BASF);

[0134] **Sartomer**[®] 833S :三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (Sartomer)。

[0135] 5) 测量值的测定

[0136] 5.1) 熔体流动指数的测定:

[0137] 根据 DIN ISO 1133,在 100°C 的温度和 5kg 的施加重量下测定未曝光的可光聚合

层的熔体流动指数 (MVR)。

[0138] 5.2) 肖氏硬度的测定:

[0139] 肖氏硬度的测定根据 DIN 53505 进行。为此,以 1mm 的厚度生产对应于实施例的层并通过均匀曝光于 UVA 光(曝光单元 F III, Flint Group Germany GmbH) 15 分钟而交联。在每种情况下,将 6 个 1mm 厚的各层类型的层一个在另一个之上层叠以获得 6mm 的总层厚。使用硬度测量装置 (U72/80E 型, Heinrich Bareiss **Prüfgerätebau** GmbH) 根据 DIN 53505 测量 6mm 厚的层叠的硬度。

[0140] 5.3) 未加工层塑性的测定:

[0141] 为测定未加工层塑性,使一块未曝光的板负荷 50g 重量(直径 4mm) 1 分钟。未加工层塑性是初始层厚度和负荷 50g 重量 1 分钟后层厚度的差,其中所述差值表述为初始重量的%。

[0142] 5.3) 各向异性因子的测定:

[0143] 计算各向异性因子 AF 所需的拉伸应力使用 Zwick Z2.5/TNIS 型拉伸强度测试仪 (Zwick GmbH & Co. KG) 测定,计算根据如下进行:如果 $\sigma_{MD}(125\%) > \sigma_{TD}(125\%)$, 则 $AF = \sigma_{MD}(125\%) / \sigma_{TD}(125\%)$ 和如果 $\sigma_{TD}(125\%) > \sigma_{MD}(125\%)$, 则 $AF = \sigma_{TD}(125\%) / \sigma_{MD}(125\%)$, 其中 $\sigma_{MD}(125\%) =$ 在 125% 伸长率下挤出方向上的拉伸应力, 和 $\sigma_{TD}(125\%) =$ 在 125% 伸长率下与挤出方向横向的方向上的拉伸应力。

[0144] 如果各向异性因子满足条件 $AF \leq 1.2$, 则应认为柔性版印刷元件实际上基本是各向同性的。

[0145] 根据通用方法,生产下述可光聚合的柔性版印刷元件,且在每种情况下进一步将其加工以得到柔性版印版。层的组成和所得测量值列在表 1 和 2 中。

[0146] 对比例 C1:

[0147] 生产用于高质量网目凸版印刷的典型的硬的柔性版印版

[0148] 如通用方法所述,以不包括 PET 片为 1.14mm 厚度生产柔性版印刷元件。根据 DIN, 所生产印版的硬度为 62° 肖氏 A。各向异性因子为 1, 未加工层塑性为 10.7%。

[0149] 对比例 C2 和 C3:

[0150] 在对比例 C2 和 C3 中,由对比例 C1 开始,尝试通过改变粘合剂实现柔性版印刷元件的硬度。使用苯乙烯含量比 Kraton D-1102 (苯乙烯含量:29.5%) 高的两种橡胶:Kraton D-1192 (苯乙烯含量:30%) 和 Kraton D-1101 (苯乙烯含量:31%)。

[0151] 对比例 C4-C6:

[0152] 在对比例 C4-C6 中,尝试通过改变单体含量实现凸版形成层的硬度。由对比例 C1 开始,单体含量从 8% 逐步增加至 15%。

[0153] 对比例 C7-C10:

[0154] 在对比例 C7-C10 中,由对比例 C4 开始,尝试通过降低增塑剂含量(对比例 C7 和 C8) 或使用乙烯基含量高的增塑剂来增加柔性版印刷元件的硬度。

[0155] 实施例 1-4:

[0156] 在实施例 1-4 中,除了作为单体的 HDDA (在所有情况下为 2%) 外,还以 8 重量% 或 13 重量% 的量使用另一种单体 Sartomer 833S (三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯)。

[0157]

表 1: 对比例 C1-C10 的可光聚合层的配方(数据为重量%)和所得测量值: 可光聚合柔性版印刷元件的熔体流动指数和未加工层塑性; 最终的柔性版印版的硬度和各向异性因子

组分	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
粘合剂	59%			57%	54.5%	52%	62%	67%	57%	62%
		59%								
			59%							
单体	8%	8%	8%	10%	12.5%	15%	10%	10%	10%	10%
引发剂	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
增塑剂	15%	15%	15%	15%	15%	15%	12.5%	10%	0%	0%
	15%	15%	15%	15%	15%	15%	12.5%	10%	30%	25%
添加剂	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
测量值	62.2	67.7	64.0	63.5	65.5	67.4	69.3	72.6	65	73.5
根据 DIN 的硬度(肖氏 A)										
各向异性因子	1.0	4.2	2.7	1.0	1.1	1.0	1.3	2.0	1.0	1.5
未加工层塑性(1min), 以%表示	10.7	8.7	9.3	14	25	48	11.9	10.7	13	11.2
100°C下的 MVR(cm ³ /10min)	9.7	9.2	7.1	13.7	16.3	>25	8.8	4.9	10.5	7.3

[0158]

表 2: 实施例 1-4 和对比例 C4 的可光聚合层的配方(数据为重量%)和测量值: 可光聚合柔性版印刷元件的熔体流动指数和未加工层塑性; 最终的柔性版印版的硬度和各向异性因子

组分	C4	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
粘合剂					
Kraton D-1102	57%	57%	52%	57%	52%
Kraton D-1192					
Kraton D-1101					
单体					
乙二醇二丙烯酸酯	10%	2%	2%	2%	2%
三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯		8%	13%	8%	13%
引发剂					
苄基二甲醛缩苯乙酮	2%	2%	2%	2%	2%
增塑剂					
Polyöl 130	15%	15%	15%	0%	0%
Nisso PB B-1000	15%	15%	15%	30%	30%
添加剂					
	1%	1%	1%	1%	1%
测量值					
根据 DIN 的硬度(肖氏 A)	63.5	68.1	75.1	72	79.3
各向异性因子	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
未加工层塑性(1min), 以%表示	14	9.9	14.7	9.8	14.3
100°C 下的 MVR(cm ³ /10min)	13.7	9.9	17.7	12.2	16.2

[0159] 表 2 中结果显示实施例 1-4 中生产的凸版形成层明显硬于对比例 C1 的层。所生产印版无各向异性且显示可接受的未加工层塑性。由于熔体流动指数 > 5cm³/10min, 可光

聚合层具有根据 W02004/092841 中所述方法的圆面加工性。

[0160] 与之相反,包含具有较高苯乙烯含量的粘合剂的配方(C2-C3;参见表1)导致硬的光聚合层,但由于其各向异性行为,它们不能使用。

[0161] 如果尝试通过较高单体含量实现光聚合层的硬度(C4-C6,表1),则印版的未加工层塑性的增加与单体比例增加不成比例。在14%的未加工层塑性下,10重量%的单体含量导致正好仍可接受的未加工层塑性,但该光聚合层的硬度仅略高于63.5°肖氏A。在较高的单体含量下,未曝光的可光聚合层的未加工层塑性和因此的冷流变得太高。总之,未从这些实验中得到用于明显较硬层的配方。

[0162] 通过降低增塑剂含量(C7-C10,表1)实现较硬印版的尝试导致较硬的光聚合层,但它们甚至在增塑剂含量少量降低下也是各向异性的。使用乙烯基含量高的增塑剂导致略硬的光聚合层,但此处该增塑剂比例的降低也导致各向异性层。总之,未从这些实验中得到用于明显较硬层的配方。

[0163] 印刷实验

[0164] 对比例 C11 :

[0165] 如通用方法所述,加工对比例 C4 中生产的可光聚合层以产生连续无缝印版。所用粘合促进层为泡沫粘合带 Rogers SA 2520(购自 Rogers Corporation)。用所生产印版校样印刷 (proof printing) 在 Primaflex 印刷机 (购自 **Windmüller & Hölscher**) 上进行。

[0166] 实施例 5 和 6 :

[0167] 如通用方法所述,加工实施例 1 和 3 中生产的可光聚合层以产生连续无缝印版。所用粘合促进层为泡沫粘合带 Rogers SA 2520(购自 Rogers Corporation)。用所生产印版校样印刷在 Primaflex 印刷机 (购自 **Windmüller & Hölscher**) 上进行。

[0168] 结果:评估校样印刷过程中生产的印刷图案(具有色调值变化的试验图案),并将关于网点面积百分数(=全色调密度=对印刷油墨转移到印刷基材上的完成程度的量度;借助密度计根据 DIN 16600 测定)、色调值范围和在 30%屏上色调值增加列在表 3 中。

[0169] 表 3:印刷试验的结果

[0170]

印刷试验编号	C11	E5	E6
所用柔性版印刷元件	C4	实施例 1	实施例 3
硬度 (DIN), ° 肖氏 A	63.5	68.1	72
网点面积百分数	1.38	1.49	1.61
色调值范围	3-97%	1-98%	1-99%
在 30%屏上色调值增加	+12.3%	+12.8%	+12.5%

[0171] 如表 3 所能得出的,使用实施例 (E5 和 E6) 和对比例 (C11) 的印版实现相当的色

调值的小增长。然而,在色调值的恒定小增长下,实施例 E5 和 E6 的网点面积百分数明显较高。实施例 E5 和 E6 的色调值范围也比对比例 C11 高。

[0172] 溶胀实验

[0173] 对溶胀实验而言,在每种情况下将 $2 \times 2 \text{cm}^2$ 的无基材和基材片的最终凸版层(即涂层)放入 10ml 溶胀液体中。溶胀时间在每种情况下为 60 分钟。在每种情况下在溶胀之前和溶胀 60 分钟后测定层厚。所用溶胀液体(1)为乙醇、乙氧基丙醇和乙酸乙酯的混合物(50/45/5)。这些混合物为用于柔性版印刷油墨的典型溶剂。所用溶胀液体(2)为己二醇二丙烯酸酯。其为可 UV 固化的印刷油墨的典型组分。结果显示在表 4 中。

[0174] 表 4:溶胀实验的结果(溶胀实验之前的层厚,100%)

[0175]

	相对层厚	
如下凸版层	C4	实施例 1
溶胀介质		
(1)乙醇/乙氧基丙醇/乙酸乙酯(50/45/5)	103%	101%
(2)己二醇二丙烯酸酯	107%	105%

[0176] 结果显示本发明和实施例 1 的柔性版印版在溶胀介质 1 和溶胀介质 2 中均比对比例 4 的柔性版印版的溶胀程度低。