



(10) 授权公告号 CN 111512231 B

(45) 授权公告日 2024.03.15

(21) 申请号 201880079482.0

(22) 申请日 2018.10.05

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111512231 A

(43) 申请公布日 2020.08.07

(30) 优先权数据  
17195719.4 2017.10.10 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.06.09

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/077096 2018.10.05

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/072701 DE 2019.04.18

(73) 专利权人 恩熙思德国有限公司  
地址 德国威尔斯泰特

(72) 发明人 M·拜尔 A·贝克尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 林柏楠 刘金辉

(51) Int.Cl.  
G03F 7/09 (2006.01)  
G03F 7/095 (2006.01)  
G03F 7/20 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 5262275 A, 1993.11.16  
US 4427759 A, 1984.01.24  
US 4460675 A, 1984.07.17  
JP S63143537 A, 1988.06.15  
JP S626223 A, 1987.01.13  
JP S61151197 A, 1986.07.09  
US 4343891 A, 1982.08.10  
CN 87100720 A, 1987.08.26  
US 4323636 A, 1982.04.06  
US 4753865 A, 1988.06.28

审查员 李彬

权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

具有低程度的杯形挤压和槽纹的凸纹前体

(57) 摘要

本发明涉及可数字成像的、可光聚合的凸纹前体,其至少包含按照以下顺序叠置排布的以下各层:(A)尺寸稳定性载体;(AH)任选地粘合促进层;(B)凸纹形成层,其至少包含可交联的弹性粘合剂、第一烯属不饱和单体和光引发剂;(C)至少一个中间层,其至少包含第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物;(D)可激光烧蚀的掩膜层,其至少包含第二种能按非自由基方式交联的弹性聚合物、UVA光吸收材料和IR光吸收材料;和任选地(E)可去除的覆盖层;其特征层(C)和任选地层(D)包含至少一种第二烯属不饱和单体。

1. 一种可数字成像的、可光聚合的凸纹前体,其至少包含按照以下顺序叠置排布的以下各层:

(A) 尺寸稳定性载体;

(AH) 任选地,粘合促进层;

(B) 凸纹形成层,其至少包含可交联的弹性粘合剂、第一烯属不饱和单体和光引发剂,其中第一烯属不饱和单体的浓度是基于层(B)的整个配制剂计的0.5-60重量%;

(C) 至少一个中间层;

(D) 可激光烧蚀的掩膜层,其至少包含第二种能按非自由基方式交联的弹性聚合物、UVA光吸收材料和IR光吸收材料;和任选地

(E) 可去除的覆盖层;

其特征在于所述层(C)至少包含第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物,且所述层(C)包含至少一种第二烯属不饱和单体,并且第一烯属不饱和单体在层(B)中的浓度与第二烯属不饱和单体在中间层(C)中的浓度相差不大于 $\pm 2$ 重量%,在每种情况下分别基于层(B)和(C)的所有组分计。

2. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于中间层(C)的层厚度S是0.1-30 $\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的凸纹前体,其特征在于第一烯属不饱和单体和第二烯属不饱和单体是相同的烯属不饱和单体。

4. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于第二烯属不饱和单体在中间层(C)中的浓度K是等于或低于第一烯属不饱和单体在凸纹形成层(B)中的浓度。

5. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于第二烯属不饱和单体在中间层(C)中的浓度K是0.1-25重量%,基于中间层(C)的所有组分计。

6. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于中间层(C)的以 $\mu\text{m}$ 计的层厚度S与第一烯属不饱和单体的以重量%计的浓度K之间的比率是30:0.1至0.1:25 $\mu\text{m}$ /重量%。

7. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于第一和第二烯属不饱和单体具有至少2个烯属不饱和基团,并具有小于600g/mol的分子量。

8. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物具有19-27(MPa)<sup>1/2</sup>的溶解度参数。

9. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于所述第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物选自下组:

具有水解度为30摩尔%到至多80摩尔%的部分水解的聚乙酸乙烯酯,

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,

乙烯-乙烯基醇共聚物,

乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯基醇共聚物,

聚乙烯醇的环状缩醛,或

具有乙烯基醇单元的共聚物。

10. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于在中间层(C)中的第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物具有小于或等于 $1.5 \times 10^5 \text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{巴})$ 的氧气渗透性。

11. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于在中间层(C)中的第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物具有大于 $1.5 \times 10^5 \text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{巴})$ 的氧气渗透性。

12. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于中间层(C)包含浓度为60-99重量%的第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物,基于中间层(C)的所有组分计。

13. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于中间层(C)包含粒径为0.2-30 $\mu\text{m}$ 的粒子。

14. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于中间层(C)包含浓度为0.5-35重量%的粒子,基于中间层(C)的所有组分计。

15. 根据权利要求13和14中任一项所述的凸纹前体,其特征在于粒子包含第二烯属不饱和单体。

16. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于在凸纹形成层(B)与中间层(C)之间或在中间层(C)与掩膜层(D)之间包含不能透过氧的额外的层(F)。

17. 根据权利要求16所述的凸纹前体,其特征在于层(F)包含第二烯属不饱和单体。

18. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其特征在于掩膜层(D)包含第二烯属不饱和单体。

19. 根据权利要求1所述的凸纹前体,其中在中间层(C)中的第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物是聚乙烯基缩醛。

20. 一种生产凸纹结构的方法,包括以下步骤:

i) 提供根据权利要求1-19中任一项所述的凸纹前体;

ii) 任选地,清洁凸纹前体;

iii) 任选地,从第一个侧面用电磁辐照进行辐照;

iv) 任选地,去除覆盖层(E);

v) 对掩膜层(D)进行图像式烧蚀;

vi) 用电磁辐照经由掩膜层(D)曝光凸纹前体;

vii) 去除层(C)、(D)和任选存在的(F)以及层(B)的未交联区域。

21. 根据权利要求1-19中任一项所述的凸纹前体用作移印印版、胶印印版、凸版印版、凹版印版、微流体组分、微反应器、原子间致导电性电池、光子晶体和光学部件的用途。

## 具有低程度的杯形挤压和槽纹的凸纹前体

[0001] 本发明涉及用于获得凸纹结构的凸纹前体,所述凸纹前体显示较低程度的不需要的效果例如杯形挤压(cupping)和/或槽纹(fluting)。本发明的凸纹前体具有中间层,此中间层包含能按非自由基方式交联的弹性聚合物和烯属不饱和单体。

[0002] 凸纹结构,例如印版,用于用低粘度的印刷油墨印刷各种不同的基底,例如纸、膜和卡纸。所用的印刷油墨大多数是基于水或醇的极性印刷油墨。因为印刷工艺,印版需要是挠性、弹性和能耐受极性印刷油墨的。

[0003] 用于凸纹结构的常规前体含有弹性的非极性粘合剂与单体、增塑剂和一种或多种光引发剂,所述粘合剂通常是基于苯乙烯-异戊二烯或苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物(例如参见US4,323,636)。这种辐照敏感层通常具有几毫米的厚度,并位于尺寸稳定性载体上,通常是PET膜。凸纹是通过经由掩膜暴露于电磁辐照产生的。在曝光时,暴露的区域发生交联,而前体的未暴露的区域保持可溶性或是可液化的,并通过合适的方法去除。

[0004] 除了膜曝光外,凸纹结构也可以经由通过激光产生的掩膜来曝光。在这种情况下,薄的可烧蚀的掩膜层带有所谓的数字凸纹前体,并直接位于辐照敏感层上(例如参见US5,262,275)。通过图像式烧蚀产生掩膜,然后通过电磁辐照经过掩膜进行曝光。

[0005] 与辐照敏感层是经由膜或经由激光产生的整体掩膜进行曝光无关,凸纹必须随后用合适的有机溶剂冲洗以产生凸纹;例如参见EP332070。

[0006] 在洗出凸纹期间,凸纹结构的交联区域也由于溶剂而溶胀。此溶剂必须在干燥步骤中再次被去除。因为载体膜的温度敏感性,胶印印版仅仅能在低温下进行干燥。

[0007] 所以,已经进行了研究以获得可更快速显影的凸纹结构。在这里,印版也可以加热方式显影,参见例如EP1239329或EP1170121。在这种情况下,在图像式曝光之后,凸纹结构被加热到熔融温度。凸纹结构的未暴露的区域由此变成部分液态和发粘的,然后通过使用能吸收液体材料的非织造或织造织物被连续地去除。

[0008] 如本领域技术人员所理解的,杯形挤压是这样的现象:其中在像元、尤其像素的边界处形成可检测的边缘。在EP 3 035 123A1中描述了形成这些升高的边缘的理论,其中交联剂在印版的未暴露区域和暴露区域之间的边界处扩散,导致材料的明显输送,这显著决定网点的形状和尤其网点的边缘。这种网点形状在印刷时导致印刷油墨向印刷介质的不均匀转移。在极端情况下,获得环而不是圆。

[0009] 槽纹也称为凹凸效果,是当印刷到波纹卡纸的最外层时观察到的不需要的效果。槽纹表现为交替的较深区域和较浅区域的条状外观。在最外层与波纹内层接触的地方出现较深的区域。特别是当正在复制的区域不是实心区域、而是具有低面积比例的色调值区域时,槽纹效果变得更加明显。经验表明这种效果在使用可数字成像的凸纹前体的情况下是特别显著的。

[0010] 本发明的目的是提供凸纹前体,其导致较少的杯形挤压和/或槽纹,由此获得较好的印刷效果。

[0011] 惊奇地发现,如果凸纹前体包含中间层、并且此中间层包含能按非自由基方式交联的聚合物和烯属不饱和单体时,能显著减少杯形挤压和槽纹。

[0012] 此目的能通过可数字成像的、可光聚合的凸纹前体实现,所述前体至少包含按照以下顺序叠置排布的以下各层:

[0013] (A) 尺寸稳定性载体;

[0014] (AH) 任选地,粘合促进层;

[0015] (B) 凸纹形成层,其至少包含可交联的弹性粘合剂、第一烯属不饱和单体和光引发剂;

[0016] (C) 至少一个中间层,其至少包含第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物;

[0017] (D) 可激光烧蚀的掩膜层,其至少包含第二种能按非自由基方式交联的弹性聚合物、UVA光吸收材料和IR光吸收材料;和任选地

[0018] (E) 可去除的覆盖层;

[0019] 其特征在于层(C)和任选地层(D)包含至少一种第二烯属不饱和单体。

[0020] 所用的尺寸稳定性载体(A)可以是尺寸稳定的载体材料,其可以任选地带有其它层。合适的尺寸稳定性载体的例子是由以下材料制成的板、膜以及锥形和圆柱形的套管:金属,例如钢、铝、铜或镍;塑料,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,聚酰胺和聚碳酸酯;织造或非织造的织物,例如玻璃纤维织造织物;以及玻璃纤维和塑料的复合材料。合适的尺寸稳定性载体特别包括尺寸稳定的载体膜或金属片,例如聚乙烯或聚酯膜,以及钢或铝片。这些载体膜或片通常具有50-1100 $\mu\text{m}$ 的厚度,优选75-400 $\mu\text{m}$ ,例如约250 $\mu\text{m}$ 。如果使用聚合物膜,则其厚度是100-200 $\mu\text{m}$ ,优选125-175 $\mu\text{m}$ 。如果钢用作载体材料,则优选厚度为0.05-0.3mm的钢片。为了防腐蚀,优选使用镀锡的钢片。这些载体膜或载体片可以在面向基底层的载体膜那侧上被薄的粘合促进层涂布,例如厚度为0.05-5 $\mu\text{m}$ 的层。这种粘合层可以例如由聚碳酸酯、苯氧基树脂和多官能异氰酸酯的混合物组成。

[0021] 这些载体膜或载体片可以已经涂有或带有薄的粘合促进层(AH)。可用的粘合清漆层可以例如是聚氨酯粘合剂清漆(例如根据DE3045516),其是基于多异氰酸酯交联的聚醚或聚酯清漆,层厚度为0.1-50 $\mu\text{m}$ ,更特别是2-30 $\mu\text{m}$ 。

[0022] 额外的粘合促进中间层(AH)可以位于粘合层的背离载体层的那侧上,并具有0.1-50 $\mu\text{m}$ 的厚度,特别是1-10 $\mu\text{m}$ ,和可以例如从部分皂化(例如至多80摩尔%)的聚乙烯基酯、苯基甘油醚单丙烯酸酯和乙二醛的稀释含水醇溶液通过干燥和烘烤得到。

[0023] 粘合促进层或中间层用于提高在各层之间的粘合力,并稳定层体系。在这方面所选择的材料是能与两层都相互作用的那些材料。优选的例子是表面活性剂,具有疏水性和亲水性区域的两亲性分子,以及嵌段共聚物,和含有能与两层相容或与在层中的聚合物相容的嵌段的低聚物。

[0024] 在尺寸稳定性载体(A)和凸纹形成层(B)之间的粘合力应当大于0.5N/cm,这是在剥离实验中在90°剥离角和30mm/min剥离速率下检测。

[0025] 凸纹前体包含至少一个可光聚合的凸纹形成层(B)。可光聚合的凸纹形成层可以直接施加到载体上。但是,在载体和凸纹形成层之间也可以存在其它层,例如粘合层或者弹性或可压缩的次层。

[0026] 凸纹形成层(B)也可以由多于一层组成,在这种情况下其通常包含2-20个层,优选2-5个层,特别优选2-3个层,非常优选2个层。所述层可以含有相同的组分或不同的组分,和可以按照相同和/或不同的比例包含。优选,这些层含有相同的组分。优选,距离载体层最近

的凸纹形成层已经被固定、交联和/或反应。在这些已固定、交联、反应的层上是至少一个凸纹形成层,后者也可以被固定、交联或反应。

[0027] 用于制备胶印印刷元件的凸纹形成层的弹性粘合剂是本领域技术人员公知的。例子包括苯乙烯-二烯嵌段共聚物,天然橡胶,聚丁二烯,聚异戊二烯,苯乙烯-丁二烯橡胶,腈-丁二烯橡胶,丁基橡胶,苯乙烯-异戊二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯-异戊二烯橡胶,聚降冰片烯橡胶,或乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)。优选使用疏水性粘合剂。这种粘合剂可溶于有机溶剂或其混合物中。

[0028] 弹性体优选是链烯基芳族化合物和1,3-二烯的热塑性弹性嵌段共聚物。嵌段共聚物可以是线性、支化或径向的嵌段共聚物。它们通常是A-B-A类型的三嵌段共聚物,但是也可以是A-B类型的二嵌段聚合物,或具有多个交替的弹性和热塑性嵌段的那些,例如A-B-A-B-A。也可以使用两种或多种不同的嵌段共聚物的混合物。可商购的三嵌段共聚物通常含有一定比例的二嵌段共聚物。二烯单元可以是1,2-或1,4-连接的。可以使用苯乙烯-丁二烯或苯乙烯-异戊二烯类型的嵌段共聚物和苯乙烯-丁二烯-异戊二烯类型的嵌段共聚物。例如,它们可以商品名 **Kraton**® 商购。另外也可以使用具有苯乙烯端嵌段和统计分布的苯乙烯-丁二烯中间嵌段的热塑性弹性嵌段共聚物。这些嵌段共聚物也可以完全或部分地被氢化,例如在SEBS橡胶中。优选的弹性粘合剂是A-B-A类型的三嵌段共聚物或(AB)<sub>n</sub>类型的径向嵌段共聚物,其中A是苯乙烯,B是二烯;以及苯乙烯和二烯的统计共聚物和无规共聚物。

[0029] 在本发明的一个优选实施方案中,热塑性弹性粘合剂包含至少一种苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物,更特别是苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物,其中聚合物也可以含有一定比例的苯乙烯-异戊二烯二嵌段共聚物。优选的苯乙烯-异戊二烯类型的粘合剂一般含有10-30重量%、优选12-28重量%、更优选14-25重量%的苯乙烯。这些嵌段共聚物通常具有100,000至300,000g/mol的平均分子量M<sub>w</sub>(重均)。当然,也可以使用不同的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的混合物。在本发明的第二个实施方案中,可以优选使用径向异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物。在聚异戊二烯嵌段中的异戊二烯单元可以是1,4-连接的,这表示保留的双键排布在链中;或是3,4-连接的,这表示保留的双键排布在侧面。可以使用基本上具有1,4-连接键的嵌段共聚物和具有特定比例的3,4-连接键的粘合剂。在具有3,4-连接的异戊二烯单元的粘合剂中,侧挂的乙烯基可以在可光聚合层的交联期间优先反应,并由此制得具有高交联度的印版。例如,可以使用具有20-70%的乙烯基含量的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物。

[0030] 在本发明的一个优选实施方案中,可以使用具有小于10%的乙烯基比例的径向苯乙烯-异戊二烯共聚物。在本发明的第二个优选实施方案中,使用两种不同的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的混合物。在这种情况下,优选这两种共聚物之一具有至少20%的乙烯基含量,更特别是20-70%,优选25-45%。另一种共聚物可以具有低的乙烯基含量,例如小于10%。进一步优选,可以使用两种苯乙烯-异戊二烯共聚物的混合物,其中一种具有高的大于40重量%的二嵌段比例,且另一种具有较低的小于30重量%的二嵌段比例。除了上述热塑性-弹性嵌段共聚物、特别是苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物之外,可光聚合的层也可以包含与所述嵌段共聚物不同的其它弹性粘合剂。通过使用这种额外的粘合剂,也称为次要粘合剂,可以改进可光聚合层的性能。次要粘合剂的一个例子是乙烯基甲苯- $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物。一般而言,这种次要粘合剂的量应当不超过25重量%,基于所用的所有粘合剂的总量

计。优选,这种次要粘合剂的量不超过15重量%,更优选不超过10重量%。基于凸纹形成层中的所有组分的总量计,粘合剂的总量通常是30-90重量%,优选40-85重量%,更优选60-85重量%。

[0031] 在可水性显影的凸纹前体的情况下,所用的聚合物是可在水中乳化、分散、溶胀或溶解的。与被完全或部分水解的聚乙酸乙烯酯一起,可以使用聚乙烯醇、聚乙烯基缩醛、聚苯乙烯磺酸盐、聚氨酯、聚酰胺(例如参见EP 0 085 472或DE 1522444),以及它们的任何所需的组合。这些聚合物的例子可以参见EP 0 079 514、EP 0 224 164或EP 0 059 988。这些聚合物可以是线性、支化、星形或树枝状的,并可以是均聚物、统计共聚物、嵌段共聚物或交替共聚物的形式。所提到的聚合物经常带有官能团,其可以提高溶解度和/或参与交联反应。这些基团包括例如羧基、 $\text{SO}_3$ 、OH、硫醇、烯属不饱和(甲基)丙烯酸酯和环氧化物基团,及其任何组合。

[0032] 在凸纹形成层(B)的情况下,基于凸纹形成层的所有成分的总量计,弹性粘合剂的总量通常是30-90重量%,优选40-85重量%,更优选45-85重量%。

[0033] 凸纹形成层(B)可以包含其它组分,其选自增塑剂,溶剂,其它粘合剂,着色剂,稳定剂,调节剂,UV吸收剂,分散助剂,交联剂,粘度改进剂,表面活性剂物质和它们的任何所需的组合。基于整个配制剂计,这些添加剂或助剂和次级试剂在辐照敏感性混合物中的总浓度是在0.001-60重量%的范围内,优选0.01-50重量%,特别是0.1-50重量%,尤其是1-50重量%。基于整个配制剂计,各添加剂的浓度是在0.001-40重量%的范围内,优选0.01-40重量%,特别是0.1-40重量%,尤其是0.1-35重量%。

[0034] 可光聚合的凸纹形成层(B)还通常包含至少一种能与一种或多种粘合剂相容的第一烯属不饱和单体。第一烯属不饱和单体也可以包含两种或更多种不同单体的混合物。合适的化合物具有至少一个烯属双键,并且是可聚合的。所以,它们在下文中被称为单体。证明特别有利的是丙烯酸或甲基丙烯酸与一元醇或多官能醇形成的酯或酰胺,胺,氨基醇,或羟基醚和羟基酯,富马酸酯或马来酸酯,乙烯基醚,乙烯基酯,以及烯丙基化合物。

[0035] 一般而言,这些单体是在室温下非气态的化合物。第一烯属不饱和单体优选含有至少2个烯属不饱和基团,更优选2-6个烯属不饱和基团,非常优选2个或更多个烯属不饱和基团。具有C-C三键的化合物也可以用于辐照敏感性混合物中。烯属不饱和基团优选是至少一种丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团,但是也可以使用苯乙烯衍生物、丙烯酰胺、乙烯基酯和乙烯基醚。烯属不饱和单体的分子量一般小于600g/mol,优选小于450g/mol,更优选小于400g/mol,非常优选小于350g/mol,更特别小于300g/mol。

[0036] 特别合适的是丙烯酸和/或甲基丙烯酸的衍生物,例如其与一元醇或多元醇形成的酯,例如具有1-20个碳原子的链烷醇的丙烯酸或甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲基酯,丙烯酸乙基酯,(甲基)丙烯酸丙基酯,(甲基)丙烯酸异丙基酯,(甲基)丙烯酸正丁基酯,(甲基)丙烯酸异丁基酯,(甲基)丙烯酸叔丁基酯,(甲基)丙烯酸己基酯,(甲基)丙烯酸环己基酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯,(甲基)丙烯酸月桂基酯;具有2-20个碳原子的多元醇的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯,(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,3-甲基戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,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,二、三和四甘醇二(甲基)丙烯酸酯,三丙甘醇二(甲基)丙烯酸酯或季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,以及聚氧乙烯二(甲基)丙烯酸酯,间-甲基聚氧乙烯基-(甲基)丙烯酸酯,丙烯酸N,N-二乙基氨基乙基酯,1摩尔甘油、1摩尔表氯醇和3摩尔丙烯酸的反应产物,以及甲基丙烯酸缩水甘油基酯和双酚A-二缩水甘油醚丙烯酸酯。

[0037] 也合适的是丙烯酰胺的衍生物和甲基丙烯酰胺的衍生物,例如它们的N-羟甲基衍生物与一元醇和多元醇的醚,所述醇例如是乙二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷,低聚或聚合的环氧乙烷衍生物。当聚酰胺或聚乙烯基醇用作粘合剂时,这些是特别合适的。

[0038] 所谓的环氧基(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯也是合适的,例如可以通过双酚-A-二缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸反应得到,或通过二异氰酸酯与(甲基)丙烯酸烷基烷基酯或含羟基的聚酯或聚醚反应得到。此外,可用的烯属不饱和化合物是丙烯酸或甲基丙烯酸的酯,尤其具有低蒸气压的那些以及用增容剂改性的那些,例如用羟基、酰氨基、磺基酯或磺酰胺基团改性。也可使用上述可共聚的烯属不饱和有机化合物的混合物。

[0039] 优选的第一烯属不饱和单体是1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,3-甲基戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,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,二-、三-和四甘醇二(甲基)丙烯酸酯,三丙甘醇二(甲基)丙烯酸酯,和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0040] 在一个实施方案中,第一烯属不饱和单体的浓度是基于整个配制剂计的0.5-60重量%,优选1-50重量%,更优选1-40重量%,非常优选2-40重量%。

[0041] 凸纹形成层(B)还包含一种或多种引发剂,或含有至少两种组分的引发剂体系,其在用电磁辐射辐照时产生能引起聚合和/或交联的自由基。这些引发剂是本领域技术人员已知的,例如参见以下文献:Bruce M.Monroe等,Chemical Review,93,435(1993),R.S.Davidson,Journal of Photochemistry and Biology A:Chemistry,73,81(1993),J.P.Faussier,光引发聚合—理论和应用:Rapra Review,第9卷,Report,RapraTechnology(1998),M.Tsunooka等,25Prog.Polym.Sci.,21,1(1996),F.D.Saeva,Topics in Current Chemistry,156,59(1990),G.G.Maslak,Topics in Current Chemistry,168,1(1993),H.B.Shuster等,JAGS,112,6329(1990),和I.D.F.Eaton等,JAGS,102,3298(1980),P.Fouassier和J.F.Rabek,聚合物科学和应用中的辐照固化,第77-117页(1993),或K.K.Dietliker,用于自由基和阳离子性聚合的光引发剂,用于涂料、油墨和漆料的UV&EB配方化学和技术,第3卷,Sita Technology LTD,伦敦1991;或R.S.Davidson,探索U.V.和E.B.固化的科学、技术和应用,Sita Technology LTD,伦敦1999。其它引发剂可以参见JP45-37377、JP44-86516、US3567453、US4343891、EP109772、EP109773、JP63138345、JP63142345、JP63142346、JP63143537、JP4642363、JP59152396、JP61151197、JP6341484、JP2249和JP24705、JP626223、JP6314340、JP1559174831、JP1304453和JP1152109。

[0042] 优选的引发剂或由引发剂组成的引发剂体系通常来自Norrissh类型I或Norrissh类型II引发剂,它们是基于H夺取或电子转移。Norrissh类型I引发剂包括例如形成苯甲酰基自由基的引发剂, $\alpha$ -羟基酮, $\alpha$ -氨基酮,酰基氧化膦,二酰基氧化膦,三嗪,和六芳基二咪唑,其可以另外与染料或敏化剂组合以提高敏感性。在Norrissh类型II引发剂中,特别应当提到酮或醛与H-转移剂的组合,H-转移剂例如是胺或硫醇。所述引发剂优选选自:苄基二甲基缩

醛,二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦,2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸酯,二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦,二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,1,4-三甲基戊基氧化膦,米蚩酮,以及二苯酮,它们单独使用和/或与敏化剂、胺或硫醇组合使用,和它们的任何组合。其它可用的引发剂是~~翁~~盐,有机过氧化物,硫代化合物,酮肟,硼酸酯,香豆素,酮基香豆素,吡嗪~~翁~~化合物和偶氮化合物,金属茂和具有碳-卤素基团的化合物,它们也可以组合使用或与敏化剂、胺或硫醇一起使用。可用的敏化剂例如是咕吨酮,硫代咕吨酮,葱,茈,吩噻嗪,二苯酮,乙酰苯,香豆素,酮基香豆素,以及染料。对于敏化的要求是敏化剂的三重态能量高于待敏化的引发剂,或可以从敏化剂的激发态发生电子转移。

[0043] 根据一个上述实施方案,凸纹形成层一般包含浓度为0.1-20重量%的引发剂或引发剂体系,基于整个配制剂计。优选的引发剂浓度是在1-10重量%的范围内,特别优选1-8重量%,非常优选1-6重量%。

[0044] 凸纹形成层(B)可以包含增塑剂。也可以使用不同的增塑剂的混合物。合适的增塑剂的例子包括改性和未改性的天然油和天然树脂,例如高沸点的链烷烃、环烷烃或芳族的矿物油,合成的低聚物或树脂,例如低聚苯乙烯,高沸点酯,低聚的苯乙烯-丁二烯共聚物,低聚的 $\alpha$ -甲基苯乙烯/对-甲基苯乙烯共聚物,液体低聚丁二烯,特别是具有500-5000g/mol的分子量的那些,或液体低聚的丙烯腈-丁二烯共聚物或低聚的乙烯-丙烯-二烯共聚物。优选的是聚丁二烯油(液体低聚丁二烯),特别是具有500-5000g/mol的分子量的那些,高沸点脂族酯,例如特别是单和二羧酸烷基酯,例如硬脂酸酯或己二酸酯;以及矿物油。特别优选的是高沸点的、基本上链烷烃和/或环烷烃类的矿物油。例如,可以使用所谓的链烷烃基础溶剂合物和专用油。关于矿物油,本领域技术人员可以区分工业白油,其可以仍然具有极低的芳族含量,以及医用白油,其基本上不含芳族化合物。它们可以商购,都是同样合适的。特别广泛使用的增塑剂是白油或低聚物增塑剂,例如特别是聚丁二烯油、羧酸酯和邻苯二甲酸酯。这里例如可以提到EP992849和EP2279454。任选存在的增塑剂的量可以由本领域技术人员根据所需的层性能来确定。一般而言,此量不超过基于可光聚合的凸纹形成层(B)层所有组分总量计的60重量%,通常是0-60重量%,优选0-50重量%。

[0045] 凸纹形成层(B)可以另外包含其它功能添加剂,参见US 8,808,968,例如少量的亚磷酸酯、膦、硫醚和氨基官能化合物。这使得可以消除或减少也存在于层中或扩散进入的氧气的不良影响,并达到甚至更高的分辨率。

[0046] 在其它实施方案中,凸纹形成层(B)可以含有其它成分,其选自溶剂,稳定剂,染料,颜料,添加剂,表面活性剂物质,UV吸收剂,调节剂,增塑剂,粘合剂,以及它们的任何组合。

[0047] 凸纹形成层(B)可以还包含界面活性物质,例如疏水性蜡,或硅氧烷化或全氟化的化合物,参见US 8,114,566。这些物质在胶印印版的干燥期间从凸纹层迁移到表面,起到排斥印刷油墨的作用,并且在印刷过程中减少精细网目的结垢,并降低印版必须进行清洁的频率。

[0048] 也可以向凸纹形成层(B)的辐照敏感性混合物中加入针对热聚合的抑制剂,其本身在光引发剂吸收的光化范围内不显示明显的吸收,例如是2,6-二叔丁基-对-甲酚,氢醌,对-甲氧基苯酚, $\beta$ -萘酚,吩噻嗪,吡啶,硝基苯,间二硝基苯或氯醌;噻嗪染料,例如硫氨酸蓝G(C.I.52025),亚甲基蓝B(C.I.52015)或甲苯胺蓝(C.I.52040);或N-亚硝基胺,例如N-

亚硝基二苯基胺,或N-亚硝基环己基羟基胺的盐,例如钾盐、钙盐或铝盐。此外,也可以使用其它抑制剂或稳定剂,例如参见A.Valet,Lichtschutzmittel für Lacke,33页起,Vincentz Verlag Hannover 1996,尤其是位阻酚和胺。

[0049] 在凸纹形成层(B)的辐照敏感性混合物中也可以存在合适的着色剂,例如染料、颜料或光致变色添加剂,其用量是基于混合物总量计的0.0001-2重量%。它们用于控制曝光性能,用作调节剂,用于确认,用于直接控制曝光结果,或用于审美目的。选择这些添加剂及其用量的前提是它们对混合物的光聚合的干扰程度像对热引发聚合的抑制剂那样低。合适的例如是可溶性的吩嗪~~翁~~、吩噻嗪~~翁~~、吡啶~~翁~~和吩噻嗪~~翁~~染料,例如中性红(C.I.50040),藏红T(C.I.50240),绕丹宁(rhodanil)蓝,若丹明D的盐和/或酰胺(碱性紫10,C.I.45170),亚甲基蓝B(C.I.52015),硫堇蓝G(C.I.52025),吡啶黄素(C.I.46000),吡啶橙(C.I.46005)以及溶剂黑3(C.I.26150)。这些染料也可以与足量的还原剂一起使用,还原剂在不存在光化光的情况下不能还原染料,但在曝光时能还原处于激发电子态的染料。这种温和还原剂的例子是抗坏血酸,茴香脑,硫脲,例如二乙基烯丙基硫脲,特别是N-烯丙基硫脲,以及羟基胺衍生物,特别是N-亚硝基环己基羟基胺的盐,优选钾盐、钙盐和铝盐。如上所述,后者也能用作针对热引发聚合反应的抑制剂。还原剂的添加量一般可以是基于混合物计的0.005-5重量%,并在许多情况下发现合适的是一起使用的染料用量的3-10倍。

[0050] 在凸纹形成层(B)中添加UV吸收剂也可以是有利的,并可以对凸纹的形成具有有利的影响。适合用作UV吸收剂的化合物例如是在A.Valet,Lichtschutzmittel für Lacke,20ff,Vincentz Verlag Hannover 1996中描述的那些。例子是羟基苯基苯并三唑,羟基二苯酮,羟基苯基-s-三嗪,N,N'-二苯基乙酰胺,羟基苯基嘧啶,水杨酸衍生物,和氰基丙烯酸酯,以及它们的任何组合。

[0051] 表面活性物质包括在特定组合物中倾向于在组合物表面上累积的化合物。这些特别包括表面活性剂,具有疏水性和亲水性区域的两亲性分子,以及含有具有较低表面能的嵌段的嵌段共聚物和低聚物。但是,也可以使用低至高分子量的物质,其是与配制剂不相容的,和/或因为其特别低的表面能而迁移到表面,例如蜡、硅氧烷、硅烷和氟化化合物。优选使用蜡,例如石蜡,聚乙烯蜡,聚丙烯蜡,和它们的任何所需的混合物。在一个优选实施方案中,凸纹形成层(B)包含浓度为0.1-10重量%的至少一种蜡,基于凸纹形成层(B)的总重量计。优选,蜡浓度是在0.2-5重量%的范围内,更优选0.5-5重量%,非常优选0.5-4重量%。

[0052] 这些表面活性物质、尤其蜡可以起到对于氧的移动式阻隔层的作用。结果,抑制氧的固定反应更快地进行,并且细节精度更大。使用较低分子量的蜡和表面活性物质的一个优点是它们总是倾向于迁移到新产生的表面。优选,对于弹性粘合剂例如苯乙烯-丁二烯橡胶、腈-丁二烯橡胶、丁基橡胶、苯乙烯-异戊二烯橡胶和苯乙烯-丁二烯-异戊二烯橡胶而言,使用蜡,例如石蜡、聚乙烯蜡或聚丙烯蜡。

[0053] 凸纹形成层(B)的厚度通常是0.1-7mm,优选0.5-4mm,更优选0.7-3mm,非常优选0.7-2.5mm。在某些情况下,层厚度优选是2-7mm,更优选2.5-7mm,非常优选2.8-7mm。

[0054] 本发明的中间层(C)的层厚度S通常是0.1-30 $\mu\text{m}$ ,优选0.5-25 $\mu\text{m}$ ,更优选0.7-20 $\mu\text{m}$ ,非常优选0.7-15 $\mu\text{m}$ 。

[0055] 本发明的中间层(C)包含至少一种第一弹性聚合物以及至少一种第二烯属不饱和单体,后者优选带有至少两个烯属不饱和基团。第二烯属不饱和单体可以是与第一烯属不

饱和单体相同或不同的。也可以使用两种或更多种不同的烯属不饱和单体的混合物。优选，第一和第二烯属不饱和单体是相同的烯属不饱和单体，或是相同的两种或更多种烯属不饱和单体的混合物。所以，上文中关于第一烯属不饱和单体所述的所有烯属不饱和单体都适合用作第二烯属不饱和单体。

[0056] 优选的第二烯属不饱和单体是1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,3-甲基戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,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,二-、三-和四甘醇二(甲基)丙烯酸酯,三丙甘醇二(甲基)丙烯酸酯,以及季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0057] 在一个实施方案中,第二烯属不饱和单体在中间层(C)中的浓度K等于或低于第一烯属不饱和单体在层(B)中的浓度。更优选,K是低于第一烯属不饱和单体在层(B)中的浓度。另外,第一烯属不饱和单体在层(B)中的浓与第二烯属不饱和单体在中间层(C)中的浓度相差 $\pm 2$ 重量%,在每种情况下分别基于层(B)或(C)的总质量计,优选相差 $\pm 1.5$ 重量%,更优选相差 $\pm 1$ 重量%。第二烯属不饱和单体在中间层(C)中的浓度K一般是0.1-25重量%,优选0.2-20重量%,更优选0.2-15重量%,非常优选0.2-10重量%,基于中间层(C)的总质量计。

[0058] 第二烯属不饱和单体在层中的浓度可以通过本领域技术人员已知的所有分析技术确定。为此,可以有利的是使得各层分开并研究所得的溶液。这可以使用例如气相色谱(任选地与质谱联合)进行。另一种技术在不使用溶剂的情况下通过次级离子质谱法(SIMS或ToF SIMS)分析这些层。

[0059] 已经证明有利的是,以 $\mu\text{m}$ 计的层厚度S与以重量%计的浓度K之间的比率是在30:0.1至0.1:25 $\mu\text{m}$ /重量%的范围内,优选25:0.2至0.5:20 $\mu\text{m}$ /重量%,更优选20:0.2至0.7:15 $\mu\text{m}$ /重量%。

[0060] 中间层(C)可以是透明的层,从而确保凸纹形成层(B)的曝光。为了检测透明度,将该层成分溶解在合适的溶剂混合物中,并将溶液施加到透明PET膜(125 $\mu\text{m}$ 厚度)上。然后,将组合体在干燥箱中于110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥30分钟。透明度的检测可以使用UV-VIS光谱仪Varian Cary 50Conc进行,其配备Cary Win UV软件2.00版(25),并减去作为参比/基线的不含层的PET膜的透明度。此检测是在500-350 $\mu\text{m}$ 的范围内进行。厚度为3-5 $\mu\text{m}$ 的中间层(C)在光化辐照(350-500nm)区域内的透明度应当是在40-100%范围内,优选60-100%,更优选65-100%。

[0061] 中间层(C)可以是能透过氧气或不能透过氧气的。在另一个实施方案中,中间层(C)是不能透过氧气的。这降低或完全抑制由随后氧气扩散导致的自由基链反应。结果,网目具有扁平的表面。在中间层(C)能透过氧气的实施方案中,相比之下,倾向于产生具有圆形表面的网目。这在特定条件下可以是有利的。

[0062] 如果中间层(C)是不能透过氧气的,用作第一种弹性聚合物的聚合物是具有小于或等于 $1.5 \times 10^5 \text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{巴})$ 的氧气渗透性的那些聚合物。氧气渗透性是通过载气技术按照ASTM D3985使用来自Mocon Inc.的配备电量传感器的仪器在23 $^{\circ}\text{C}$ 和0%相对湿度下检测的。这些样品是在自立情况下检测的,检测面积为 $5\text{cm}^2$ 或 $10\text{cm}^2$ ,并且样品厚度是75-108 $\mu\text{m}$ 。如果中间层(C)是能透过氧气的,则用作第一种弹性聚合物的聚合物是具有大于 $1.5 \times 10^5 \text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{巴})$ 的氧气渗透性的那些聚合物。

[0063] 第一种弹性聚合物的结构使得其不含会在自由基反应中导致交联的基团。这确保了使用溶剂或通过熔融和随后尽可能完全地吸附到显影材上去以去除中间层。第一种弹性聚合物可以是线性、支化、星形、梳形或树枝状的均聚物或共聚物。共聚物可以是统计共聚物和/或嵌段共聚物的形式。第一种弹性聚合物也可以是不同聚合物的混合物,这些聚合物例如在结构、单体组成、嵌段长度、分子量、官能团、其数目和/或分布方面是不同的。

[0064] 在另一个实施方案中,第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物具有 $15-27$  (MPa)<sup>1/2</sup>的 $\delta$ 溶解度参数,从而允许第二烯属不饱和单体以足够的量溶解。能按非自由基方式交联的弹性聚合物优选具有 $\delta$ 溶解度参数为 $17-27$  (MPa)<sup>1/2</sup>,非常优选 $\delta$ 溶解度参数为 $19-27$  (MPa)<sup>1/2</sup>。溶解度参数包含三个因素:来自分子之间的分散力的能量,来自在分子之间的双极性-分子间力的能量,以及在分子之间的氢键的能量。这三个参数可以作为在三维上的点的坐标来处理,也称为Hansen空间。对于聚合物而言,溶解度参数在经验上从在不同溶剂中的溶解试验确定。对于具体聚合物的数值可以参见“聚合物手册”,J.Brandrup, E.H.Immergut和E.A.Grulke,第4版,Wiley-Interscience,1999。

[0065] 合适的第一种弹性聚合物具有低于 $230^{\circ}\text{C}$ 的软化点或熔点,优选低于 $180^{\circ}\text{C}$ ,更优选低于 $160^{\circ}\text{C}$ 。

[0066] 能以热方式显影和/或能溶于有机溶剂中、并对于氧气具有足够阻隔作用的第一种弹性聚合物的合适例子是具有水解度为30摩尔%到至多80摩尔%的部分水解的聚乙烯酯,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯-乙烯基醇共聚物,以及乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯基醇共聚物。十分合适的也是聚乙烯醇的环状缩醛,例如聚乙烯基缩丁醛,聚乙烯基缩乙醛,聚乙烯基缩甲醛,聚乙烯基缩丙醛,以及含有两种或更多种不同的乙烯基缩醛单元的共聚物,所述乙烯基缩醛单元是选自乙烯基缩甲醛、乙烯基缩乙醛、乙烯基缩丙醛和乙烯基缩丁醛单元。聚乙烯基缩醛总是具有乙烯基醇单元的共聚物,这是因为聚乙烯醇生成完全缩醛的反应由于统计和位阻原因是不完全的。所以,实际上,聚(乙烯基缩丁醛)是聚(乙烯基缩丁醛-乙烯基醇)。所述聚乙烯基缩醛的残余OH含量通常是10-30重量%。例如,乙烯基缩乙醛-乙烯基缩丁醛-乙烯基醇共聚物(聚(乙烯基缩乙醛-乙烯基缩丁醛))是非常合适的。

[0067] 能以热方式显影和/或能溶于水和/或有机溶剂中、并对于氧气具有极少或没有阻隔作用的第一种弹性聚合物的合适例子是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,柔性弹性聚酰胺,聚氯乙烯,聚酯,柔性弹性聚氨酯,硝基纤维素,改性聚烯烃,及其任何组合。柔性弹性聚酰胺包含长链的双官能脂肪酸作为单体单元,其向聚酰胺赋予柔性弹性的性能。尤其合适的是**Makromelt®**6900(Henkel AG)。也合适的是苯乙烯-二烯嵌段共聚物,天然橡胶,聚丁二烯,聚异戊二烯,苯乙烯-丁二烯橡胶,腈-丁二烯橡胶,丁基橡胶,苯乙烯-异戊二烯橡胶,苯乙烯-丁二烯-异戊二烯橡胶,聚降冰片烯橡胶,或乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM),尤其是在氢化之后。

[0068] 在一个实施方案中,中间层(C)包含浓度为60-99重量%的第一种能按非自由基方式交联的弹性聚合物,优选70-99重量%,更优选80-99重量%。

[0069] 在另一个实施方案中,中间层(C)包含粒径为 $0.2-30\mu\text{m}$ 的粒子,优选 $0.3-20\mu\text{m}$ ,更优选 $0.5-15\mu\text{m}$ ,非常优选 $1-10\mu\text{m}$ 。在这种情况下,粒径分布可以是非常宽的,但优选是窄的。这些粒子可以导致凸纹形成层(B)的表面的结构化,由此可以获得粗糙度和增加表面积,这证明在油墨转移方面是有利的。这种结构化可以通过模制粒子以及使粒子永久粘附到凸纹

形成层(B)的表面来完成。

[0070] 所述粒子可以是无机粒子或有机,或混合的无机-有机粒子。粒子可以是无定形的、结晶的或半结晶的形式。它们可以是圆形和规则的,或者不规则的。粒子的形状可以是对称的,例如对于结晶材料而言。它们可以是中空的、多孔的或密实的,以及可以使用核-壳结构或洋葱状结构。

[0071] 合适的粒子包括无机填料,例如硅酸盐、石英粉、玻璃粒子、氧化硅或氧化铝或氧化钛,或者天然矿物,例如羟基磷灰石、滑石、硫酸钙或碳酸钙,或者颜料,例如氧化铁或氧化铬。粒子可以经过表面处理或表面功能化以确保粒子在中间层(C)中的均匀分散。优选使用硅酸盐或二氧化硅。

[0072] 在一个具体实施方案中,也可以使用有机材料的粒子,例如聚乙烯、聚碳酸酯和聚(甲基)丙烯酸酯。这些粒子可以是交联的或未交联的,和也可以被有机官能团官能化。如果使用有机粒子,则有利的是这些材料不会溶解在用于制备层的组合物中,或者是与其中所用的聚合物不相容的,从而形成离散相和粒子。

[0073] 根据所述粒子的表面官能度,在凸纹形成层(B)上模制阻隔层(C)的拓扑图案的方法可以是不同的。例如,如果粒子在表面上被烯属不饱和基团官能化,则粒子在区域UVA曝光下与凸纹形成层的可交联的成分反应。结果,粒子被转移到凸纹形成层中,然后从表面凸出。另一方面,未官能化的粒子通常被去除,但是在表面中留下凹痕。

[0074] 另外,粒子也可以预先被单体溶胀/负载,这可以使得粒子固定在层(B)的表面上。此外,以此方式,烯属不饱和单体可以被引入中间层(C)中。

[0075] 为了对中间层(C)的透明性没有过大的影响,所用的粒子应当具有与在中间层(C)中所用聚合物相似的折射率。折射率之间的差异一般应当不大于 $\pm 0.09$ ,优选不大于 $\pm 0.06$ ,更优选不大于 $\pm 0.05$ ,非常优选不大于 $\pm 0.04$ 。

[0076] 中间层(C)可以包含浓度为0.5-35重量%的粒子,优选1-25重量%,更优选1.5-20重量%。

[0077] 中间层(C)可以包含其它成分,其能促进层的加工或赋予额外性能。其它成分可以例如是添加剂,稳定剂,粘合促进剂,消泡剂,表面活性物质,乳化剂,分散剂,蜡和染料。在这方面,合适的粘合促进剂特别是对于相邻层具有亲和性的低聚物、聚合物和嵌段共聚物,以及统计共聚物。如果相邻层具有酸性官能度,则特别可以使用碱性粘组合分,以及相反。也可以使用离子性聚合物,在这种情况下,相邻层之一包含阳离子聚合物,且另一层包含阴离子聚合物。

[0078] 中间层(C)的另一个性能是在掩膜层(D)的成像期间,中间层的大部分没有被去除,而是保留在凸纹形成层上。结果,没有使用这样的材料和物质:它们会吸收在烧蚀中所用的电磁辐照,是高度挥发性的,并在加热时分解和/或产生气体,或促进烧蚀。

[0079] 本发明的凸纹前体包含可激光烧蚀的掩膜层(D),其位于中间层(C)之上,并另外可以用溶剂去除或通过加热和吸附/吸收被去除。通过使用高能电磁辐照进行选择性的辐照,此层被加热并挥发,由此产生具有图形结构的掩膜,后者用于将此结构转移到凸纹前体。为此目的,此层必须在UV范围内是不能透过的,并必须在VIS-IR范围内吸收辐照,这导致此层的加热及其烧蚀。

[0080] 在这里,在330-420nm的UV范围内,掩膜层的光密度是在1-5的范围内,优选1.5-4,

更优选2-4。此光密度是用X-rite 361TX密度仪在UV滤光器中在“密度”设定下检测的。

[0081] 在340-660nm的VIS-IR范围内,掩膜层的光密度OD(VIS IR)是在1-5的范围内,优选1.5-4,更优选2-4。此光密度是用X-rite 361TX密度仪在“密度”设定下检测的。

[0082] 可激光烧蚀的掩膜层(D)的层厚度M通常是0.1-5 $\mu\text{m}$ 。在层厚度小于0.1 $\mu\text{m}$ 的情况下,难以达到足够的光密度。在层厚度大于5 $\mu\text{m}$ 的情况下,元件的激光敏感性过低,并且成像所需的激光时间过长。优选,层厚度是0.3-4 $\mu\text{m}$ ,更优选1-3 $\mu\text{m}$ 。掩膜层的激光敏感性(作为烧蚀1 $\text{cm}^2$ 层所需的能量检测)应当是0.1-10 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,优选0.3-5 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,更优选0.5-5 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0083] 掩膜层(D)也可以任选地包含第二烯属不饱和单体。任选地,在掩膜层中也可以存在至少一种与第一和第二烯属不饱和单体不同的其它单体。在烯属不饱和单体能溶于层(A,AH,B,C,D,E和F)中并且具有足够高的扩散速率的前提下,它们可以存在于所有层中。

[0084] 掩膜层(D)包含至少一种第二种能按非自由基方式交联的弹性聚合物,其能均匀地分布那些能吸收电磁辐照的组分,并且所述组分在加热时能在最大效率下被烧蚀。第二种弹性聚合物可以是与第一种弹性聚合物相同或不同的聚合物。第二种弹性聚合物可以是线性、支化、星形、梳形或树枝状的均聚物或共聚物。共聚物可以作为统计共聚物和/或嵌段共聚物存在。第二种弹性聚合物也可以是不同聚合物的混合物,这些聚合物例如在结构、单体组成、嵌段长度、分子量、官能团、其数目和/或分布方面是不同的。也可以使用聚合物的混合物。

[0085] 在另一个实施方案中,第二种能按非自由基方式交联的弹性聚合物具有15-26(MPa)<sup>1/2</sup>的溶解度参数,从而允许第二烯属不饱和单体以足够的量溶解。在另一个实施方案中,第一种和第二种能按非自由基方式交联的弹性聚合物具有15-26(MPa)<sup>1/2</sup>的溶解度参数。在另一个实施方案中,第一种和第二种能按非自由基方式交联的弹性聚合物也可以具有15-26(MPa)<sup>1/2</sup>的溶解度参数。对于具体聚合物的数值可以参见“聚合物手册”,J.Brandrup,E.H.Immergut和E.A.Grulke,第4版,Wiley-Interscience,1999。

[0086] 用于掩膜层(D)的能按非自由基方式交联的弹性聚合物的非常合适的例子是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,柔性弹性的聚酰胺,柔性弹性的聚氨酯,硝基纤维素,聚乙烯基缩醛,例如聚(乙烯基缩丁醛-乙烯基醇)共聚物,或聚(乙烯基缩丁醛-乙烯基缩乙醛-乙烯基醇)共聚物。其它柔性弹性的材料当然也可以用作粘合剂,例如部分水解的聚乙酸乙烯酯。优选用于掩膜层(D)的粘合剂是柔性弹性的聚酰胺,聚乙烯醇,部分水解的聚乙酸乙烯酯或部分水解的聚乙烯基缩醛。

[0087] 掩膜层(D)可以是能透过氧气或不能透过氧气的;在中间层(C)不能透过氧气的情况下,优选掩膜层(D)是能透过氧气的。这两层(C)和(D)也可以都是不能透过氧气的。

[0088] 凸纹形成层(B)、中间层(C)和可烧蚀的掩膜层(D)的关键性能是它们能溶于常规的可商购的液体(冲洗介质)中,所述液体一般由溶剂混合物或水溶液组成。这些冲洗介质包含一种或多种的非极性烃溶剂作为主要成分,次级成分是具有温和极性的醇的形式,例如苯甲醇、正戊醇、环己醇、乙基己醇或庚基醇。水溶液通常包含表面活性剂和/或絮凝剂,并一般具有pH>7。凸纹形成层(B)可以在这些冲洗介质中按照常规的时间进行处理。在至少5重量%的固体比例下,观察到没有出现伴随的冲洗装置结垢现象,并且没有出现固体在冲洗溶液中的沉降现象。

[0089] 另外,凸纹形成层(B)、中间层(C)和可烧蚀的掩膜层(D)也可以进行热显影或被去

除(参见例如EP 1 239 329或EP 1 170 121)。在这种情况下,在图形曝光之后,凸纹结构被加热到软化温度或熔融温度。这使得凸纹结构的未暴露和未交联的区域成为部分液态和发粘的,然后它们通过用非织造或织造的织物吸取(吸收)而被连续地去除。

[0090] 在另一个实施方案中,在去除所述层和未交联区域之后,凸纹的表面具有小于 $20\mu\text{m}$ 的粗糙度 $R_z$ ,优选小于 $18\mu\text{m}$ ,更优选小于 $15\mu\text{m}$ 。在这里,粗糙度是使用来自Mahr的MarSurf M 300移动式粗糙度检测仪测量的,其配备“MarWin XR20”软件(V 4.26)。其中使用 $0.5\text{mm/s}$ 的接触速度和 $0.00075\text{N}$ 的测量力。

[0091] 另外,在一个实施方案中,完成的凸纹结构(在去除层C、层D和未交联区域之后,和任选地在再次曝光之后)显示硬度为 $20-100^\circ$ 的微-肖氏A,优选 $30-90^\circ$ ,更优选 $40-90^\circ$ ,非常优选 $50-85^\circ$ 。

[0092] 在另一个实施方案中,在本发明的凸纹前体中在层(B)和(C)之间或在层(C)和(D)之间,存在额外的层(F),其是不能透过氧气的。如果存在不能透过氧气的层(F),则层(B)、(C)和/或(D)优选是能透过氧气的。在这里,层(F)的层厚度是 $3-5\mu\text{m}$ 。除了助剂之外,此层主要包含一种或多种具有低氧气渗透性的弹性聚合物,其氧气渗透性的数值是小于或等于 $1.5 \times 10^5 \text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{巴})$ 。在层(F)中的聚合物也优选是能按非自由基方式交联的。

[0093] 能热显影和/或能溶于有机溶剂中、并对于氧气具有足够阻隔作用的弹性聚合物的合适例子是具有水解度为30摩尔%到至多80摩尔%的部分水解的聚乙酸乙烯酯,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和乙烯-乙烯基醇共聚物,以及乙烯-乙酸乙烯酯-乙烯基醇共聚物。十分合适的也是聚乙烯醇的环状缩醛,例如聚乙烯基缩丁醛,聚乙烯基缩乙醛,聚乙烯基缩甲醛,聚乙烯基缩丙醛,以及含有两种或更多种不同的乙烯基缩醛单元的共聚物,所述乙烯基缩醛单元是选自乙烯基缩甲醛、乙烯基缩乙醛、乙烯基缩丙醛和乙烯基缩丁醛单元。聚乙烯基缩醛总是具有乙烯基醇单元的共聚物,这是因为聚乙烯醇生成完全缩醛的反应由于统计和位阻原因是不完全的。所以,实际上,聚(乙烯基缩丁醛)是聚(乙烯基缩丁醛-乙烯基醇)。所述聚乙烯基缩醛的残余OH含量通常是10-30重量%。例如,乙烯基缩乙醛-乙烯基缩丁醛-乙烯基醇共聚物(聚(乙烯基缩乙醛-乙烯基缩丁醛))是非常合适的。

[0094] 在一个优选实施方案中,层(D)和任选存在的(F)也包含至少一种第二烯属不饱和单体;在这两层中,所存在的一种或多种单体可以是相同或不同的。所述烯属不饱和单体是关于层(C)所述的那些,和可以按照关于层(C)所述的浓度存在。

[0095] 本发明的另一个主题是生产本发明凸纹前体的方法,其包括向载体施加上述层。此方法一般包括以下步骤:

[0096] a) 提供尺寸稳定性载体(A),

[0097] b) 任选地清洁载体(A),

[0098] c) 施加凸纹形成层(B)、中间层(C)、掩膜层(D)和任选的层(F),

[0099] d) 任选地进一步处理所述层组合体,

[0100] e) 任选地施加覆盖层(E),

[0101] f) 任选地进一步处理所述层结构体。

[0102] 在步骤a)中,提供尺寸稳定性载体(A),其可以任选地具有额外的层,例如粘合促进剂层(AH)。

[0103] 在任选的步骤b)中,对载体的表面进行清洁。在此操作中,尤其去除灰尘和外来颗

粒以及表面污垢,它们可能不利地影响粘合性(例如指纹)。在这里,可以使用本领域技术人员公知的所有技术,例如刷洗、吹走、擦拭(用和不用溶剂)、洗除及其任何所需的组合。一般而言,进行这种清洁操作。

[0104] 在步骤c)中,施加层(B)、(C)和(D)和任选的层(F);在施加各层之间,可以进行额外的操作步骤,例如干燥、辐照或喷涂以及它们的合适组合。可以在(B)和(C)之间或在(C)和(D)之间施加层(F)。这些层通常以液体形式施加,并且不仅可以使用溶液,而且可以使用熔体。对于各个层,也可以有利的是将它们施加到额外的载体上,和以干燥或固体形式施加这种组合体。这些层可以使用本领域技术人员公知的所有技术施加,例如层合、加衬、倾倒、浸渍、喷涂以及它们的合适组合方式。在这里,可以必要的是对溶液、熔体和/或层进行加热或冷却。

[0105] 根据施加技术,可以必要的是在步骤d)中对层结构进行进一步处理。尤其是,如果施加含液体或溶剂的混合物,则可以必要的是通过加热层组合体或蒸发溶剂来进行干燥步骤。也可以必要的是对层结构体进行机械处理,例如通过滚动或压制方式进行。另外,可以有利的是在此阶段使用电磁波从至少一个侧面辐照该层结构体,此侧面具有相应的透明性。

[0106] 在步骤e)中,任选地施加保护层(E),并且上述技术可以用于此目的。在步骤f)中,可以随后任选地进一步处理,这有利于进一步加工。这些处理包括例如使层结构的两侧中的至少一个侧面(其具有相应的透明性)用电磁辐照进行曝光,对缺陷和/或污染物的光质量控制,切割成预定形式,热处理,包装,储存,以及它们的任何所需的组合。

[0107] 本发明的另一个主题是是使用本发明的凸纹前体生产凸纹结构的方法,包括以下步骤:

[0108] i) 提供本发明的凸纹前体;

[0109] ii) 任选地,清洁凸纹前体;

[0110] iii) 任选地,从第一个侧面用电磁辐照进行辐照;

[0111] iv) 任选地,去除覆盖层(E);

[0112] v) 对掩膜层(D)进行图像式烧蚀;

[0113] vi) 用电磁辐照经由掩膜层(D)曝光凸纹前体;

[0114] vii) 去除层(C)、(D)和任选地(F)以及层(B)的未交联区域;和

[0115] viii) 任选地,进一步处理步骤。

[0116] 在第一个步骤i)中,提供上述凸纹前体。其可以任选地在步骤ii)中清洁,在这种情况下可以使用本领域技术人员公知的所有技术,例如刷洗、吹走、擦拭(用和不用溶剂)、洗除及其任何所需的组合。

[0117] 在任选的步骤iii)中,凸纹前体可以用电磁辐照从至少一个侧面进行宽范围的辐照。这种辐照优选从凸纹前体的与掩膜层相反的那一侧进行,从而锚定要产生的凸纹结构(背面曝光)。这种背面曝光优选经由作为载体材料的透明的尺寸稳定性材料进行,例如聚合物膜,尤其是聚酯膜。在不透明的载体材料的情况下,省略此步骤iii)。

[0118] 电磁辐照的波长是在200-2000nm的范围内,优选在UV范围内,更优选200-550nm,非常优选300-450nm。除了电磁波的宽带辐照之外,可以有利的是使用窄带或单色的波长区域,例如可以使用相应的滤光片、激光或发光二极管(LEDs)产生的那些。在这些情况下,优

选的波长是在350nm、365nm、385nm、395nm、400nm、405nm、532nm、830nm、1064nm(以及这些数值以上和/或以下的约5-10nm)范围内,这些可以单独或作为组合。

[0119] 当存在覆盖层(E)时,其可以在任意的步骤iv)中被去除,这可以通过机械方式和化学方式通过用溶剂、水或水溶液处理来进行。优选,覆盖层是保护膜并且被剥离。

[0120] 在步骤v)中,掩膜层是通过去除该层和/或通过吸收和反射性能的定位分辨变化而成像的,从而使得掩膜层在用于成像的波长范围内变成至少部分透明的。掩膜层优选通过高能激光被烧蚀,其中激光束在计算机控制下引导经过掩膜层。在这种情况下主要使用IR激光,其具有在500-20,000nm范围内的波长,优选800-10,000nm,更优选1000-2000nm。尤其优选的是约830nm、980nm、1064nm和10.6 $\mu$ m的波长或其组合。

[0121] 本发明的凸纹前体在步骤vi)中经由层(C)和(D)以及任选(F)进行电磁辐照的曝光操作引发了在位于层(D)的暴露区域之下的那些层(B)区域中的反应,这导致在该层中存在的成分发生交联。由于这种交联,这些区域被稳定化,且不能在随后的显影步骤中被去除。辐照通常是宽范围的,但是也可以另外在小区域内通过引导的激光束或电磁辐照的定位分辨投影进行(实际上是点式的)。用于曝光的电磁辐照具有如上所述在200-2000nm范围内的波长。

[0122] 在这里,辐照可以连续地进行,或以脉冲方式进行,或在连续辐照下按照多个短时段进行。在这里,辐照的强度可以在宽范围内变化,这确保了所用剂量足以使层(B)交联以便于进行后续的显影工艺。辐照诱导的反应,可能在进一步热处理之后,必须充分进行以使得暴露的区域变成至少部分不可溶的,所以不能在显影步骤vii)中被去除。辐照的强度和剂量取决于配制剂的反应性以及显影的时间和效率。辐照的强度是在1-15 000mW/cm<sup>2</sup>范围内,优选5-5000mW/cm<sup>2</sup>,更优选10-1000mW/cm<sup>2</sup>。辐照的剂量是在0.3-6000J/cm<sup>2</sup>的范围内,优选3-100J/cm<sup>2</sup>,更优选6-20J/cm<sup>2</sup>。对能量源的暴露也可以在惰性气氛中进行,例如在稀有气体、CO<sub>2</sub>和/或氮气中,或在不会损害多层元件的液体中进行。

[0123] 在步骤vii)中,层(C)、(D)和任选存在的层(F)以及层(B)的未交联区域被去除,从而产生凸纹。这些层可以单独或成组或全部一起和同时被去除。优选的是,所有层以及层(B)的未交联区域在单个步骤中被去除。根据层的性质,这可以通过机械方式和化学方式通过用冲洗介质处理来完成,冲洗介质例如有机溶剂、有机溶剂混合物、水、水溶液或含水的有机溶剂混合物,它们能溶解、乳化和/或分散在层(B)中的未交联区域。

[0124] 在此显影步骤中所用的技术可以是本领域技术人员公知的所有技术。溶剂或其混合物、水溶液以及含水的有机溶剂混合物可以包含助剂,其能稳定配制剂和/或提高未交联区域的组分的溶解度。这种助剂的例子是乳化剂,表面活性剂,盐,酸,碱,稳定剂,腐蚀抑制剂,以及它们的合适组合。为了用这些溶液显影,可以使用本领域技术人员公知的所有技术,例如用显影介质浸渍、洗涤或喷涂,在显影介质的存在下刷洗,以及它们的合适组合。优选中性水溶液或水显影,同时在旋转刷或毛绒网的帮助下去除。另一种影响显影的方式是控制显影介质的温度和例如通过升高温度来促进显影。在此步骤中,也可以去除在辐照敏感层上仍存在的其它层,如果这些层可以在显影期间被脱除并能在显影剂介质中被充分溶解和/或分散的话。

[0125] 当使用有机溶剂时,优选使用具有高闪点的那些,所述闪点在40°C的温度以上,更优选在60°C以上。在特定情况下,闪点也可以在100°C以上。

[0126] 常规的冲洗介质可以例如参见EP 332 070。一般而言,它们包括脂族、环脂族或芳族的烃,以及一种或多种醇。市场上使用的大部分冲洗介质包含非极性烃作为其主要组分,以及10-30重量%的具有中等极性的醇。可商购的冲洗介质包括含有约40重量%高沸点烃溶剂、约40重量%十氢化萘和约20重量%正戊烷的混合物,含有约50重量%高沸点烃、约20重量%二异丙基苯和约30重量%环己醇的混合物,含有约56重量%十氢化萘、约27重量%脂族烃溶剂、约12重量%苄基醇和约2重量%乙基己醇的混合物,以及含有约70重量%芳族烃和约30重量%庚醇的混合物。在特定情况下,另外使用萘烯和其它组分,例如参见US 2016/0054656。

[0127] 在含水冲洗介质的情况下,除了作为主要组分的水之外,使用还包含其它成分的水溶液,其它成分例如是分散剂、乳化剂、酸、碱、絮凝剂以及盐,其通常具有 $\text{pH}>7$ 。所用的分散剂和/或乳化剂是阳离子性、阴离子性或非离子性物质或其组合。阴离子性化合物的例子是羧酸盐,例如月桂酸钠或油酸钠,硫酸酯盐例如月桂基硫酸钠、鲸蜡基硫酸钠和油基硫酸钠,烷基磺酸盐,磷酸酯,或具有极性和非极性嵌段的嵌段共聚物。

[0128] 可用的有机酸和无机酸的例子是硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、羧酸、草酸、柠檬酸、马来酸或对甲苯磺酸。碱的例子是碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物,例如LiOH、KOH、NaOH或CaOH。

[0129] 也常用的是水-溶剂混合物,其允许使用具有水溶解度的聚合物。溶剂的例子是甲醇、乙醇、异丙醇、苄基醇、环己醇、溶纤剂、甘油、聚乙二醇、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和丙酮。

[0130] 在另一个实施方案中,层(C)、(D)和任选存在的层(F)以及层(B)的未交联区域在步骤vii)中的去除操作通过加热方式进行,换句话说,是通过引入热量并去除这些层中的被软化或部分液化的材料。暴露的凸纹前体的加热可以通过本领域技术人员已知的所有技术进行,例如通过用IR光辐照,热气体的作用(例如空气),使用热辊筒,或它们的任何所需的组合方式。为了去除(粘性)液体区域,可以使用本领域技术人员已知的所有技术和方法,例如吹出,吸出,擦除,冲出(用粒子和/或液滴),刮去,擦掉,转移到显影介质,和它们的任何所需的组合。优选,液体材料被连续地与凸纹前体的热表面接触的显影介质吸取(吸收和/或吸附)。重复进行此操作直到达到所需的凸纹高度。可用的显影介质是纸,织造织物,非织造织物,以及能吸取液化材料的膜,其可以由天然纤维和/或聚合物纤维组成。优选,使用在显影期间所用的温度下稳定的聚合物的非织造织物或非织造纤维网,例如纤维素、棉、聚酯、聚酰胺、聚氨酯和它们的任何所需的组合。

[0131] 在上述步骤之后,可以任选地进行其它处理步骤(viii)。这些包括例如热处理,干燥,用电磁射线、用等离子体、用气体或用液体处理,附接标记特征,切割成型,涂覆,和它们的任何所需的组合。热处理可以例如用于引发和/或完成反应,用于提高凸纹结构的机械稳定性和/或热稳定性,和用于去除挥发性成分。为了进行热处理,可以使用已知的技术,例如使用热的气体或液体加热,IR辐照,和它们的任何所需的组合。在这些方面,可以使用烘箱、鼓风机、灯和它们的任何所需的组合。除了脱离粘合之外,表面改性也可以通过用气体、等离子体和/或液体进行处理来完成,尤其是在另外还存在反应性物质的情况下。

[0132] 用电磁辐照处理的操作可以例如用于使凸纹结构的表面脱粘,并引发和/或完成聚合反应和/或交联反应。在这种情况下,照射的电磁波的波长是在200-2000nm的范围内,

如上文所述。

[0133] 在另一个实施方案中,产生的凸纹结构可以用作印刷印版,更特别用作胶印印版、凸版印版、移印印版和凹版印版。凸纹结构也可以用作光学部件,例如用作Fresnel透镜。

[0134] 如果向所产生的凸纹结构施加至少一个额外层、且这种额外层具有的韧性使得其不会遵循凸纹的形状,则制得具有通道和/或空隙的组分,它们可以彼此分开或连接。为此目的,额外层可以是坚硬或非柔性的,从而其不会沉到凹处中;但是也可以使用柔性层,前提是采取合适的措施以确保额外层不会沉到凹处中(例如通过用液体和/或气体填充凹处,然后去除它们)。可以任选地向这些通道和/或空隙提供其它材料和/或流体。这些组分可以用作微流体组分(例如用于微分析和/或用于高通量筛分),用作微反应器,用作光学部件,例如用作原子间致导电性电池(例如参见W02004/015491),用作显示颜色的光控元件(例如参见W02003/062900),或用作光子晶体。例如在根据步骤viii)的后处理过程中可以施加所述额外层。上述组分和结构部件可以在构造方面是坚硬和/或柔性的。在用于穿着和/或在身体中和/或用于织造织物中和/或用于衣物中的情况下,柔性的实施方案是尤其优选的。

[0135] 所以,本发明的另一个主题是本发明的凸纹前体用作移印印版、胶印印版、凸版印版、凹版印版、微流体组分、微反应器、原子间致导电性电池、光子晶体和光学部件的用途。

[0136] 下面通过实施例更详细地说明本发明。

## 实施例

[0137] 检测微-肖氏硬度A:

[0138] 微-肖氏硬度A是用厚度为1.7mm的样品并在曝光、显影、干燥和再曝光之后采用数字检测II-M Shore A分析仪(Bareiss **Prüfgerätebau** GmbH)检测的,此仪器安装在BS09试验床(Bareiss **Prüfgerätebau** GmbH)中,并用DTAA控制单元(Bareiss **Prüfgerätebau** GmbH)控制。为了检测,将检测头(具有35°角度的穿透体)施加到实心区域,并用数字检测II分析仪在235mN的压制力下压制,在3s后读取硬度值。此检测进行两次,得到算术平均值。这些检测是基于DIN ISO 7619进行的。

[0139] 用粗糙度仪检测粗糙度:

[0140] 用来自Mahr的配备“MarWin XR20”软件(V4.26)的MarSurf M 300移动式粗糙度仪检测粗糙度。其中使用0.5mm/s的接触速度和0.00075N的测量力。

[0141] 检测氧气渗透性:

[0142] 根据ASTM D3985,在来自Mocon Inc.的配备电量传感器的仪器中用载气技术在23℃和0%相对湿度下检测氧气渗透性。这些样品是在自立情况下检测的,检测面积为5cm<sup>2</sup>或10cm<sup>2</sup>,并且样品厚度是75-108μm。

[0143] UV-VIS检测:

[0144] 为了检测透明性,将各层成分溶解在合适的溶剂混合物中,并将溶液施加到透明PET膜(125μm厚度)上。然后,将组合体在干燥箱中于110℃干燥30分钟。使用UV-VIS光谱仪Varian Cary 50Conc检测透明性,其配备Cary Win UV软件2.00版(25)。这是通过减去作为参比/基线的未被涂布的PET膜的值进行。此检测是在500-350μm的波长范围内进行。

[0145] 检测杯形挤压:

[0146] 为了检测杯形挤压,使用来自Mahr的配备“MarWin XR20”软件(V4.26)的MarSurf M 300移动式粗糙度仪器检测在1461pi下的50%网目。使用0.5mm/s的接触速度和0.00075N的测量力。随后分析各个网点的形状,并且检测在网点边缘和中间的高度之间的差异,此差异值表示为杯形挤压,报告单位为 $\mu\text{m}$ 。在每种情况下检测三个网点,并获取算术平均值。

[0147] 分析槽纹:

[0148] 为了分析槽纹,在Bobst FFG 1228NTRS Rapidset上使用厚度类型394的不同印刷前体在110m/min的速度下印刷所选择的分辨率为2540dpi的图形,其中使用转移体积为 $15\text{cm}^3/\text{m}^2$ 的网纹辊。所用的油墨是来自Siegwerk(黑色)并具有21s的粘度。评价在这些图形上的凹凸效应,并分成不同的级别。具有严重槽纹的图形评级为“-”,具有中等槽纹的那些图形评级为“0”,并且具有很少槽纹的那些图形评级为“+”。

[0149] 检测在中间层中的烯属不饱和单体的存在量:

[0150] 为了检测烯属不饱和单体的存在量,例如HDDA含量,将中间层在没有可激光烧蚀的掩膜层的情况下通过挤出施加到光聚合物上,并静置4星期。随后将中间层与覆盖膜一起剥离。将 $318\text{cm}^2$ 的带有所述层的膜置于100g乙醇中,从而溶解HDDA和层粘合剂。从带有中间层的覆盖膜与不带中间层的膜之间的重量差异得到中间层的表面重量。随后,通过GC分析,检测具有给定HDDA含量(在20ml乙醇中1.009g)的标准溶液的不同浓度以得到校准曲线,并检测溶液的HDDA含量。采用溶液的HDDA含量和中间层的表面重量,按照下式计算在中间层中的HDDA含量:

[0151]  $\frac{\text{在样品溶液中的HDDA比例}[\text{g/ml}] \times \text{样品量的尺寸}[\text{ml}]}{\text{所得的表面重量}[\text{g/m}^2] \times \text{所用的面积}[\text{m}^2]}$

[0152] 所得的表面重量 $[\text{g/m}^2] \times$ 所用的面积 $[\text{m}^2]$

[0153] 在配备TurboMatrix 40样品收集器和TotalChrom软件(Version 6.3.2)的Perkin Elmer Clarus 500上进行GC分析。为了检测样品,将所制得的 $1\mu\text{l}$ 提取溶液按照常规速率注入。检测器的温度是 $200^\circ\text{C}$ 和 $310^\circ\text{C}$ 。检测在12.5pts的数据速率下进行28.5分钟。使用Perkin Elmer Elite Series柱(Perkin Elmer;PE17-HT,N931-6264,长度为30m,内直径为0.25mm,并具有 $0.15\mu\text{m}$ 膜)分离各成分。所用的载气是压缩空气和氢气。气体流速对于压缩空气是 $450\text{ml}/\text{min}$ ,对于氢气是 $45\text{ml}/\text{min}$ 。

[0154] 实施例1:

[0155] 制备印版形式的材料:光聚合混合物含有73.75份的SIS嵌段共聚物(SIS三嵌段,具有苯乙烯含量为14-15%,并且二嵌段比例为约26%,乙烯基比例为约7-8%)作为粘合剂、9.3份的己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、3.3份的己二醇二甲基丙烯酸酯、5份的环己烷-1,2-二羧酸二异壬基酯作为增塑剂和5份的乙烯基甲苯-甲基苯乙烯基共聚物作为挤出助剂、以及2.5份的苯偶酰二甲基缩酮作为光引发剂、和1.25份的其它成分例如抑制剂和染料,将该光聚合混合物在升温( $120-180^\circ\text{C}$ )下在挤出机中熔融,并在厚度为 $100\mu\text{m}$ 的覆盖膜和厚度为 $125\mu\text{m}$ 的载体膜之间经由狭缝式模头进行压延,所述覆盖膜带有可激光烧蚀的掩膜层和任选的中间层,所述中间层含有71份的聚乙烯基缩丁醛(OH比例为18-21%, $14-20\text{mPas}$ ,作为10%乙醇溶液检测)、15份的无机二氧化硅填料和5份的粘合促进组分和烯属不饱和单体(HDDA),由此得到厚度为 $1855\mu\text{m}$ 的凸纹前体(光聚合物+膜)。中间层的氧气渗透性是 $6 \times 10^4 \text{cm}^3 \times \mu\text{m}/(\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{巴})$ 。

[0156] 通过激光烧蚀在所述前体上产生具有1-100%覆盖率和网目宽度为1461pi的各种

色调值区域。烧蚀是使用ThermoFlexx激光(Xeikon)进行的,其配备Multiplate软件(Version 5.0.0.309)并具有以下参数:波长为1064nm,10.5转/秒,激光功率为35W。用Combi FIII曝光单元(Flint Group)进行UV曝光,其中使用强度为13mW/cm<sup>2</sup>的管灯进行15分钟(溶剂显影)或强度为24mW/cm<sup>2</sup>的管灯进行10分钟(热显影)。然后,在FIII冲洗单元(Flint Group)在35℃下用溶剂进行显影,其中使用Nylosolv A(Flint Group)作为显影溶液。在60℃下干燥2小时,同时在Combi FIII曝光单元(Flint Group)中用UVA再曝光10分钟和用UVC再曝光5分钟。作为另一种方案,一部分样品用nyloflex Xpress FIV装置(Flint Group)在163℃(325°F)的温度下和在4.13巴(60psi)的压制压力和0.7"/s的速度下14转的情况下进行热显影,同时在Combi FIII曝光单元(Flint Group)中用UVA再曝光10分钟和用UVC再曝光6分钟。

[0157] 从所得凸纹结构获取来自50%网目的样品,并检测杯形挤压(表1a)。

实施例	中间层	在中间层中的HDDA比例	杯形挤压的深度,溶剂显影(标准化到实施例 a1)	杯形挤压的深度,热显影(标准化到实施例 a1 热)	微-肖氏 A	中间层的厚度(μm)
[0158] 实施例 1a	无	0%	1	1	65.4	
实施例 1b	有	7±2	0.87	0.59	65.8	4±1
实施例 1c	有	9±1%	0.82	0.43	65.1	4±1
实施例 1d	有	0	1	1	65.4	4±1

[0159] 从上表可见,在中间层中的单体减少了杯形挤压。在中间层中具有9%HDDA和热显影的情况下得到最好的结果,但是甚至更低的浓度也实现了显著的减少。认为杯形挤压的减少是由于所述单体不仅能从侧面经由未暴露的区域、而且能从上方经由中间层扩散到暴露的区域中。

[0160] 实施例2:

[0161] 制备印版形式的材料:光聚合混合物含有65份的SBS嵌段共聚物(SBS三嵌段,具有苯乙烯含量为31%,并且二嵌段比例为约17%)作为粘合剂、6.5份的己二醇二丙烯酸酯和2.5份的苯偶酰二甲基缩酮作为光引发剂、1份的其它成分例如抑制剂和染料、以及25份的聚丁二烯油(乙烯基含量为2%, $M_n = 5000\text{g/mol}$ )作为增塑剂,将该光聚合混合物在升温(120-180℃)下在挤出机中熔融,并在厚度为100μm的覆盖膜和厚度为125μm的载体膜之间经由狭缝式模头进行压延,所述覆盖膜带有可激光烧蚀的掩膜层和任选的中间层,所述中间层含有90份的聚乙烯基缩丁醛(OH比例为18-21%,14-20mPas,作为10%乙醇溶液检测)、4份的粘合促进剂和任选地6份单体(HDDA),由此得到厚度为4100μm的凸纹前体(光聚合物+膜)。中间层的氧气渗透性是 $5.8 \times 10^4 \text{cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{巴})$ 。

[0162] 通过激光烧蚀在所述前体上产生具有1-100%覆盖率和网目宽度为146lpi的各种色调值区域,以及各种图像。烧蚀是使用ThermoFlexx激光(Xeikon)进行的,其配备Multiplate软件(Version 5.0.0.309)和具有以下参数:波长为1064nm,10.5转/秒,激光功率为35W。用Combi FIII曝光单元(Flint Group)进行曝光,使用强度为24mW/cm<sup>2</sup>的管灯进行10分钟。在FIII冲洗单元(Flint Group)中在35℃下进行显影,其中使用Nylosolv A(Flint Group)作为显影溶液。干燥在60℃下进行2小时,同时在Combi FIII曝光单元

(Flint Group) 中平行地用UVA再曝光10分钟和用UVC再曝光4分钟。

[0163]	实施例	中间层	HDDA(重量%)	评价槽纹
	实施例2a	有	0	-
	实施例2b	有	$7 \pm 2$	+
	实施例2c	无	-	-

[0164] 印刷结果表明通过使用含单体的中间层,可以显著减少槽纹。认为由于在中间层中的HDDA,在印版表面上实现了更好和更均匀的交联,这能弥补在瓦楞卡纸情况下在基底中的波动。

[0165] 实施例3:

[0166] 按照上述方法(实施例1)用 $7 \pm 2\%$ 的HDDA含量制备凸纹前体,并通过溶剂冲洗进行显影。对于此实施例中的实验,使用不同的聚合物作为中间层的粘合剂:

[0167] • PVA:OH比例为71.5-73.5摩尔%,5.6-6.6mPas,作为4%水溶液;

[0168] • PVB:OH比例为18-21摩尔%,14-20mPas,作为10%乙醇溶液;

[0169] • PA:软化点为130-155°C,在175°C下的MFR是5-15g/10min,低温挠性是-40°C。

	在中间层中的聚合物	聚合物的溶解度参数((MPa) <sup>1/2</sup> )	中间层的O <sub>2</sub> 渗透性(cm <sup>3</sup> *μm/(m <sup>2</sup> *d*巴))	粒子(类型和尺寸)	中间层的厚度(μm)	杯形挤压
[0170]	<b>PVA</b>	<b>21-26</b>	<b><math>8.5 \cdot 10^2</math></b>	---	<b>5±1</b>	<b>0</b>
	<b>PVB</b>	<b>23</b>	<b><math>8.5 \cdot 10^4</math></b>	二氧化硅, 4-6 μm	<b>5±1</b>	<b>+</b>
	<b>PA</b>	<b>19-27</b>	<b><math>2.0 \cdot 10^5</math></b>	--	<b>4±1</b>	<b>+</b>
	<b>PA</b>	<b>19-27</b>	<b><math>3.7 \cdot 10^5</math></b>	二氧化硅, 4-6 μm	<b>5±1</b>	<b>+</b>

[0171] 实施例4:

[0172] 按照上述方法(实施例2)用 $7 \pm 2\%$ 的HDDA含量制备凸纹前体。对于此实施例中的实验,使用不同的聚合物作为中间层的粘合剂:

[0173] • BUNA S:苯乙烯比例为30摩尔%(对比例,可交联的聚合物);

[0174] • PU:芳族多异氰酸酯,基于甲苯二异氰酸酯,NCO含量为12摩尔%,当量重量为约350;

[0175] • PVB:OH比例为18-21摩尔%,14-20mPas,作为10%乙醇溶液;

[0176] • PA:软化点为130-155°C,在175°C下的MFR是5-15g/10min,低温挠性是-40°C;

[0177] • 乙基纤维素:乙氧基比例为48-49.5摩尔%,90-110mPas,作为在80%甲苯和20%乙醇中的5%溶液。

[0178]

	在中间层中的聚合物	聚合物的溶解度参数 ((MPa) <sup>1/2</sup> )	中间层的 O <sub>2</sub> 渗透性 (cm <sup>3</sup> *μm/(m <sup>2</sup> *d*巴))	粒子 (类型和尺寸)	中间层的厚度 (μm)	槽纹
实施例 4a	BUNA S	17		---	4±1	-
实施例 4b	PU	23		二氧化硅, 4-6 μm	5±1	0
实施例 4c	PVB	23	8.5*10 <sup>4</sup>		5±1	+
实施例 4d	PA	19-27	2.0*10 <sup>5</sup>	--	4±1	+
实施例 4e	PA	19-27	3.7*10 <sup>5</sup>	二氧化硅, 4-6 μm	5±1	+
实施例 4f	乙基纤维素	20-21		---	4±1	+