

液体感光树脂版

(基础知识)

李仲杰 朱梅生 编 著

陕西科学技术出版社

工

液体感光树脂版

（第二版）

张德胜 张德胜 编 著

中国美术学院美术考级教材

,11413

液体感光树脂版

(基础知识)

李仲杰 朱梅生 编著

陕西科学技术出版社

61-25-211

液体感光树脂版

(基础知识)

李仲杰 朱梅生 编著

陕西科学技术出版社出版

陕西省新华书店发行 西安新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 7.5 字数 156,000

1979年6月第1版 1979年6月第1次印刷

印数 1—4,250

统一书号: 15202·1 定价: 0.78元

前 言

液体感光树脂版近年来在国内发展很快，其研制和推广应用的范围，已经基本上遍及全国各地，并已在生产上取得一定成效。

为了适应印刷工业技术改造的需要，我们参照国内外有关资料并结合自己的一些体会，编写了这本《液体感光树脂版（基础知识）》。本书曾作为西北大学化学系印刷感光版材进修班的专题参考教材。这次出版前，进行了适当的修改和充实。

本书的编写，是在国内有关科研、教学和生产使用单位的关怀支持下进行的。在具体的编写和出版过程中，曾得到韩晋普、杜鹏岳、田桂枝等同志的积极参与和支持。西北大学曹居久教授和陕西省出版局左立民同志在百忙中对本书进行了审订。这里一并表示感谢。

由于水平所限，内容难免有不当之处，恳请读者批评指正。

编 者

一九七九年二月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 感光树脂版的发明与发展.....	(1)
第二节 感光树脂凸版的意义和特点.....	(2)
第三节 国外液体感光树脂版.....	(6)
第四节 我国液体感光树脂版材的发展和应用.....	(13)
第五节 液体感光树脂版和固体感光版的比较.....	(16)
第二章 液体感光树脂的基本组成	(20)
第一节 树 脂.....	(21)
一、不饱和聚酯的基本概念	(22)
二、不饱和聚酯的结构和性能	(29)
原料醇和酸组份本身对树脂性能的影响 醇和	
酸的配料比 缩聚反应操作条件的影响 树脂	
结构与吸水性的关系	
三、国内几种常用于制版的不饱和聚酯树脂配方.....	(38)
四、其它液体树脂(不饱和聚氨基甲酸酯,改性脲醛	
树脂及改性环氧树脂).....	(40)
第二节 交联剂.....	(43)
一、交联剂的分类	(44)
二、交联剂结构与性能的关系	(47)
三、交联剂用量	(50)
第三节 光敏剂(增感剂)	(53)

一、光敏剂的一般概念	(53)
二、常用光敏剂分类	(54)
三、光敏剂的结构性能及影响因素	(57)
第四节 稳定剂和其它助剂	(62)
一、稳定剂分类	(63)
二、怎样选择热阻聚剂	(65)
三、阻聚剂作用原理	(66)
四、其它助剂	(68)
第五节 不饱和聚酯型液体感光树脂的 光固化原理	(69)
第三章 原材料制备方法	(76)
第一节 对苯型不饱和聚酯树脂	(76)
第二节 邻苯型不饱和聚酯树脂	(79)
第三节 不饱和聚酯聚酯树脂	(81)
第四节 脲醛树脂	(84)
第五节 丙烯酸和甲基丙烯酸	(85)
第六节 (甲基)丙烯酸 β -羟乙酯及环氧丙酯	(89)
第七节 多丙烯酸酯类	(93)
一、二缩三乙二醇双丙烯酸酯	(93)
二、邻一缩交联剂	(94)
三、季戊四醇三(或四)丙烯酸酯	(96)
第八节 丙烯酰胺类	(97)
第九节 醋酸乙烯和三聚氰酸三丙烯酸酯	(103)
第十节 苯乙烯和二乙烯基苯	(104)
第十一节 二苯甲酮及二苯羟乙酮	(107)
一、安息香	(107)

二、安息香乙醚·····	(107)
三、安息香丁醚·····	(110)
四、 α -羟甲基安息香·····	(111)
第十二节 酚类阻聚剂·····	(112)
第十三节 聚氨酯型片基粘合剂·····	(114)
第十四节 双百粘胶纸和粘胶液·····	(117)
第四章 制版工艺 ·····	(119)
第一节 感光制版的基本原理·····	(119)
第二节 感光制版的光源·····	(120)
第三节 制版机械·····	(124)
一、国外情况·····	(125)
二、国内情况·····	(133)
第四节 液体感光树脂版的原版·····	(141)
第五节 制版配方选择·····	(143)
一、树脂和交联剂的双键含量·····	(144)
二、原材料性能·····	(146)
三、吸水率问题·····	(148)
四、产品的不同要求和地区条件的差异·····	(151)
五、国内各地制版配方示例·····	(152)
第六节 液体感光树脂的配制方法·····	(152)
第七节 制版工艺程序·····	(160)
第八节 制版工艺的一些改进和探讨·····	(164)
一、关于平整度问题·····	(164)
二、关于去掉复盖膜问题·····	(165)
三、关于双液型感光树脂·····	(167)
四、关于单面曝光·····	(168)

五、关于粘合问题	(169)
六、浇铸法液体感光树脂版	(170)
七、关于耐热、耐压问题	(171)
第九节 印刷过程中应注意的一些问题	(171)
第五章 分析测试	(174)
第一节 外观及透明度测定法	(174)
第二节 粘度测定法	(177)
第三节 比重测定法	(181)
第四节 酸值测定法	(182)
第五节 平整度测定法	(185)
第六节 可曲性测定法	(186)
第七节 树脂版所含残余交联剂量的测定	(187)
第八节 环氧值的测定	(188)
第九节 折射率的测定	(191)
第十节 硬度测定法	(194)
第十一节 拉伸强度测定法	(196)
第十二节 吸水率测定法	(199)
第十三节 吸油率测定法	(201)
第十四节 羟基的测定	(204)
第十五节 双键含量测定法	(205)
附 录:	
一、液体感光树脂版常用原材料简明性能	(213)
二、常用缩写符号	(225)
三、国际原子量表	(227)
四、主要参考资料	(228)

第一章 绪 论

第一节 感光树脂版的发明与发展

感光性树脂是一种受光线作用在短时间内迅速发生物理和化学变化的高分子物质。按照光作用的效应，通常分为光分解、光交联、光聚合、光导电、光发色等类型。作为感光树脂凸版的制造，主要是运用光聚合和光交联反应。

从历史上来看，感光性树脂主要是从印刷领域中发展起来的。远在 1832 年，德国的 G.Suckow 就发现了重铬酸钾的感光性，十九世纪五十年代已经开始运用重铬酸盐加上高分子物质进行感光制版，这就是最早的感光性树脂和它的应用。重铬酸系感光性树脂属于光交联型，它是世界上最古老的而且目前仍然被广泛应用的印刷感光制版材料。

至于直接用于印刷的感光性树脂凸版，则是二十世纪五十年代以后才开始出现的。首先是美国开始研制，美国杜邦（Dupont）公司经过近八年的努力，于 1957 年试制成功以纤维素为主体的代克利尔（Dycril）感光树脂凸版。接着西德、日本等国也开始了感光树脂版的研究工作。1968 年西德巴登公司（BASF）的尼龙感光树脂凸版 Nyloprint 开始问世，1969 年美国 W.R.Grace 公司发明了 Letterflex 液体固化型感光树脂版，日本旭化成公司也在同年试制成功了 APR 液体感光树脂版。此后，新的感光树脂凸印版的发展更

为迅速，目前国外销售的品种已达20余种，且销售量日益增长，应用面逐渐扩大。据统计，西德BASF公司生产的Nyloprint 尼龙感光版月产量达15万平方米，日本的A PR树脂的月产量约为50吨左右，日本的KPM-2000日产在1000平方米以上，美国的Letterflex版年制版量约为1000万块左右，其他如NAPP版等也都有较大销售量。

感光树脂版的发展为照相排字技术的应用和改革十一世纪40年代发明的活字排版工艺开辟了广阔的前景。目前，由照相排字机械和感光树脂版等工艺组成的冷排系统（CTS系统）在一些国家已较广泛的用于新闻印刷和书刊印刷等方面，而且正在逐渐取代铅字排版的热排系统（HTS系统）。据统计，在美国，已有上百种报纸采用感光树脂凸版印刷，日本和欧洲的冷排及感光树脂版的应用也已占有一定的比重。

感光性树脂除了在印刷工业中得到了日益广泛的应用外，在电子工业、涂料工业、照相复制、粘合剂、油墨及其他许多领域也都得到了广泛的应用和发展。

第二节 感光树脂版的意义和特点

印刷工业长期以来一直以铅、铜、锌等金属作为印刷版材。由于这些版材笨重，制版工艺繁杂，生产效率低和铅公害严重等原因，已不能满足印刷工业向机械化、自动化、高速化发展的要求。随着高分子化学工业的发展和以合成材料代替金属的日益广泛，以及照相排字机械和制版、印刷等技术的进展，使感光树脂凸版在印刷工业中得到了迅速的发展和应用，已成为印刷工业中的新型版材。据认为，它与高速

自动照相排字机械相配合，将导致凸版印刷制版划时代的技术变革。在当今平版印刷高速发展的时代，它还有助于相应的巩固凸版印刷的地位。

运用感光性树脂凸版或平印版材取代热铅制版等金属制版工艺，目前已成为历史发展的必然趋势。采用照相排字、感光树脂版工艺和旧的制版工艺相比较，具有明显的优越性。

首先我们可以对比一下凸版制版的新旧工艺。

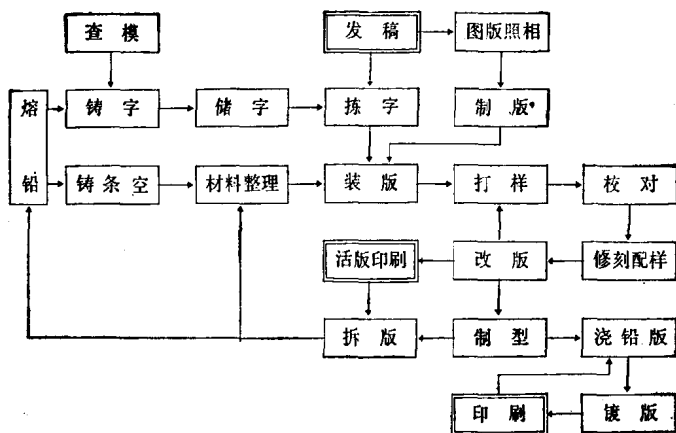


图 1—1 手工拣字排版生产工艺流程

图1—1和图1—2是热排和冷排工艺的典型对比，按照目前国内使用情况，也可以作出图1—3和图1—4的对比。

根据上述工艺流程对比和国内外感光树脂凸版的生产实践，我们可以看到感光树脂凸版具有以下几个特点：

1. 可以促进凸印制版特别是手工排版向机械化、自动化方向发展。它与照相排字机械相结合，可以逐步取代手工

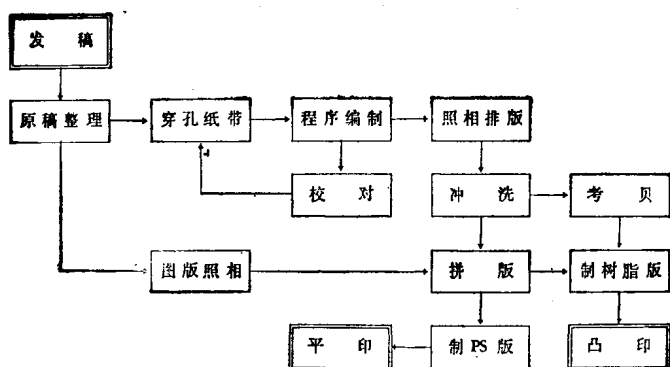


图 1—2 自动照相排版生产工艺流程

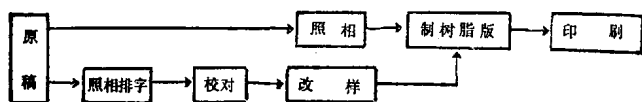


图 1—3 感光树脂凸版生产流程

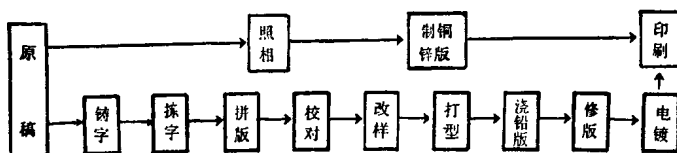


图 1—4 金属凸版生产流程

活字排版，它与照排平印一起最终将结束我国已经沿用了近千年的活字排版的历史。

2. 可以取代铅、锌、铜等有色金属，实现以“冷”代“热”和以“轻”代“重”（一块四开聚酯片基的感光树脂版约重150—200克左右，而一块四开铅版的重量则达18公斤左右，为树脂版的近百倍）。采用感光树脂版可以消除熔铅、铸字、纸型及浇版等工序作业中的高温和铅毒危害及

繁重的体力劳动，改善职工劳动条件。

3. 可以大大简化现有生产工序和缩短工艺流程。感光树脂凸版设备简单，操作方便，制版迅速。与金属凸版制版相比，它可以提高生产效率、节约劳动力和制版车间的工作场地。

4. 有利于提高产品质量。和金属凸版相比，感光树脂凸版具有较高的分辨率，亲墨性能好，耐印率高。据资料介绍，国外一般液体感光树脂版的耐印率可达50万印左右，国内近年来试制的液体感光树脂版一般耐印率也已达到20—30万印左右。

作为液体感光树脂版，它更有着可以在制版过程中制出任意厚度的版材，成本相对来说比较低，操作简便，便于土法上马等特点。

当然，任何事物都是一分为二的，液体感光树脂版虽然有许多优点，但也还存在一些不足之处，有待进一步改进。液体感光树脂版与传统的热铅制版相比，目前尚未解决回收和反复使用或综合利用的问题，所以与铅版相比成本还比较高；它与固体感光树脂版相比，在分辨率、平整度以及油墨转移性能方面略有差距；与铜锌制版相比，目前在适应耐热、耐压等特殊要求方面也还存在一些问题。

就国内目前液体感光树脂版的研制和生产情况来看，首先必须在提高质量和降低成本方面狠下功夫。在感光原材料生产的定型和稳定，制版工艺的机械化，配套生产体系的研究，特别是在基础理论和测试手段的研究等方面都还要作出艰苦的努力和大量的工作，才有可能使液体感光树脂版在广泛的印刷领域里发挥更大的作用。

第三节 国外液体感光树脂版

国外液体感光树脂版和固体型的感光树脂版一样，目前还处于发展阶段。由于液体感光树脂版具有成本低和制版速度快的特点，所以首先被广泛应用于新闻报刊印刷方面，一般商业印刷和书刊印刷亦已逐渐采用。近年来国外生产供书版印刷用的大型印刷装订联动机，也是以液体感光树脂版作为印刷版材的。

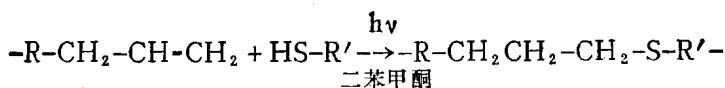
美国、日本、西德等许多国家都不同程度的使用着液体感光树脂版。目前在国际市场上液体感光树脂版的品种并不多，主要有美国 W.R.Grace 公司的莱脱弗莱克斯 (Letterflex)，日本旭化成公司的 APR，日本关西油漆公司的 KPM-1040，日本帝人耐纶公司的太维斯塔 (Tevista) 和西德 BASF 公司 1974 年以后才开始生产的 LD 型和 LM 型液体感光树脂版等品种。

下面摘要介绍几种国外液体感光树脂版的情况和性能：

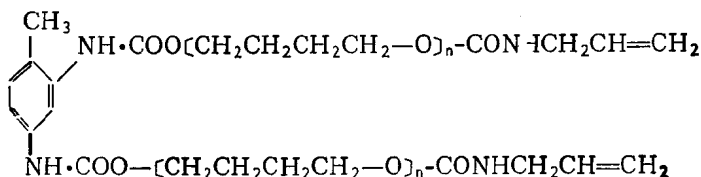
1. 莱脱弗莱克斯 (Letterflex)

Letterflex 是美国 W.R.Grace 公司在美国报业协会的协助支持下开发的一种液体感光树脂版。目前在美国、欧洲及日本都有不少印刷工厂使用 Letterflex 版，瑞典及美国的印刷装订联动机也采用 Letterflex 版。

Letterflex 版是用经过特殊处理的薄铝板作为版基，以不饱和聚氨酯为主体的版材。其主要组成为含丙烯基的聚氨基甲酸酯，以多元硫醇为交联剂。基本反应为：



Letterflex 的化学组成, 根据专利资料介绍, 其不饱和聚氨酯是由分子量 1000 和分子量为 2000 的聚丁二醇各一个克分子, 与一个克分子的甲苯二异氰酸酯及一个克分子的异氰酸丙烯酯合成得到的末端丙烯基聚氨酯。



其感光组份系用上述不饱和聚氨酯 102.3g, 加入四(β-巯基丙酸)季戊四醇酯 C-[CH₂·O·CO·CH₂CH₂·SH]₄ 7.7g, 二苯甲酮 1.5g 和 2.6 二叔丁基对甲苯酚 0.1g 组成

Letterflex 版具有下列一些特点:

- (1) 版基: 铝底版 (特殊加工) 0.4mm
- (2) 厚度: 0.8mm—1.0mm
- (3) 浮雕深度: 0.5毫米
- (4) 硬度: 室温时约为肖氏硬度 D80
- (5) 分辨率: 133线 (5%—95%)
- (6) 感光度: 对波长约 350 毫微米的紫外线感光。
- (7) 最适印压: 0.15~0.2毫米
- (8) 版保存期限: 三年以内
- (9) 版的最大尺寸: 370×520毫米
- (10) 耐印率: 据称为 70 万印
- (11) 制版速度:

半自动的“Letterflex135”型制版机每小时制版35块。

全自动的“Letterflex290”型制版机每小时制版90块。

(12) 冲洗：可以在肥皂水中利用超声波进行冲洗显影，也可以在版材以每秒钟2.5公分的速度运转时，用扁形空气喷头喷出80℃左右的热风，进行空气显影。

Letterflex版的制版过程如图所示

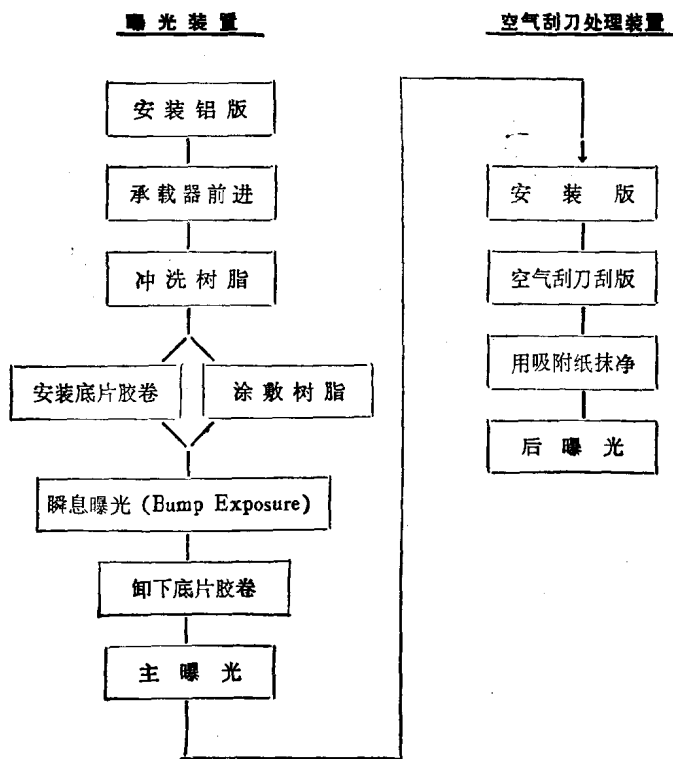


图 1—5