



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1452731 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 01813938.8

(22) 申请日 2001.08.31

(85) PCT申请进入国家阶段日
2003.02.09

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2001/027057 2001.08.31

(87) PCT申请的公布数据
W002/21215 EN 2002.03.14

(73) 专利权人 加里·滕钢辉
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 加里·滕钢辉

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.
G03F 7/028 (2006.01)

(56) 对比文件
US 5491046 A, 1996.02.13, 全文.
EP 0987104 A1, 2000.03.22, 全文.

CN 1117921 A, 1996.03.06, 全文.

US 5807659 A, 1998.09.15, 全文.

JP 2000-187322 A, 2000.07.04, 全文.

JP 11-7125 A, 1999.01.12, 全文.

WO 0016987 A1, 2000.03.30, 全文.

审查员 孙瑞丰

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称
热敏性平版在印刷机上显影

(57) 摘要

本发明提供了可用油墨和 / 或润版液在印刷机上显影的平版, 所述平版的基材上具有热敏层, 该热敏层可在红外线激光照射下硬化或增溶。所述平版可用红外线激光曝光成像, 然后通过旋转印版滚筒并带动油墨和 / 或润版液辊, 用油墨和 / 或润版液使平版在印刷机上显影。然后, 显影的平版可将图纹直接印刷到承印片材上。曝光成像可以不在印刷机上进行, 或者在平版被安装在平版印刷机的印版滚筒上时进行。

1. 采用平版印刷方式在承印介质上印刷图纹的方法,该方法按顺序包括:

(a) 提供一个平版,所述平版包括 (i) 基材;和 (ii) 热敏层,该热敏层含有能阳离子或自由基聚合的单体或低聚体、能引发所述单体或低聚体聚合的阳离子或自由基引发剂和红外线吸收染料或颜料;其中所述热敏层能在红外线激光照射下硬化,并能溶解或分散于油墨和/或润版液中,以及能用油墨和/或润版液显影,并且所述热敏层对于选自由油墨和油墨的脱粘流体组成的组中的至少一种印刷液的亲合性或排斥性与所述基材对该印刷液的亲合性或排斥性相反;

(b) 用红外线激光照射使平版曝光成像,以便使所述热敏层的曝光区域硬化;和

(c) 将经过曝光的平版与油墨和/或润版液在平版印刷机上接触,以便去除未硬化区域的热敏层,从而以平版印刷的方式将所述平版上的图纹印刷到承印介质上。

2. 如权利要求1的方法,其中所述热敏层含有单体或低聚体、质子酸发生物和红外线吸收染料;所述单体或低聚体为具有至少一个环氧基的环氧化物或至少一个乙烯基醚官能团的乙烯基醚单体或低聚体。

3. 如权利要求1的方法,其中所述热敏层含有单体或低聚体、自由基引发剂和红外线吸收染料,所述单体或低聚体为具有至少一个烯键端基的能发生自由基聚合的烯键不饱和单体或低聚体。

4. 如权利要求1的方法,其中所述红外线吸收染料或颜料的含量为热敏层的0.02重量%到20重量%。

5. 如权利要求1的方法,其中所述基材是亲水的;所述热敏层是亲油的,并含有亲油聚合物、单体或低聚体、自由基引发剂和红外线吸收染料,所述亲油聚合物含有或不含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团,所述单体或低聚体具有至少一个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团。

6. 如权利要求1的方法,其中所述热敏层是亲油的,所述基材是亲水的,所述平版是湿版。

7. 如权利要求1的方法,其中所述热敏层是疏油的,所述基材是亲油的,所述平版是干版。

8. 如权利要求1的方法,其中所述平版进一步包括位于所述热敏层之上的保护涂层,所述保护涂层能溶解或分散于油墨和/或润版液中。

9. 如权利要求8的方法,其中所述平版是湿版,所述保护涂层含有水溶性聚合物并可溶解或分散于润版液中。

10. 如权利要求1的方法,其中所述平版被安装在平版印刷机的印版滚筒上,以便使用红外线激光曝光成像、用油墨和/或润版液在印刷机上显影以及进行平版印刷。

热敏性平版在印刷机上显影

技术领域

[0001] 本发明涉及平版印刷平版（平版）。更具体而言，本发明涉及用油墨和 / 或润版液使平版在印刷机上显影，所述平版的基材上具有热敏层，所述热敏层被红外线激光照射后可硬化或增溶。

背景技术

[0002] 平版（处理后）通常由受墨区（图纹区）和斥墨区（非图纹区）组成。在印刷操作中，图纹区而不是非图纹区选择性地接受油墨，然后油墨被转移到需要产生图纹的材料表面。通常将油墨转移到叫做印刷用毡的介质材料上，继而由该介质材料将油墨转移到需要产生图纹的材料表面。

[0003] 目前，平版（处理过的）通常由平版前体（一般也叫做平版）制备，所述平版前体包括基材和沉积在基材上的对照射敏感的涂层，所述基材和对照射敏感的涂层具有相反的表面特性。所述对照射敏感的涂层通常为对照射敏感的材料，该材料经受光化照射，或在照射后选择性地进行全面处理后，会增溶或硬化。在阳模制版系统中，照射区域变得更易溶，而且可经显影而暴露出其下面的基材。在阴模制版系统中，照射区域硬化，未照射区域可经显影而暴露出其下面的基材。平版经过照射后，通常用液体显影剂来使未硬化区域或增溶区域的基材裸露出来。

[0004] 文献已经公开了可在印刷机上显影的平版。这类平版在曝光后可被直接安装在印刷机上，在预印过程中用油墨和 / 或润版液显影，然后印刷出正常的印张。将平版安装到印刷机上之前无需单独的显影步骤。美国专利 No. 5, 258, 263、5, 516, 620、5, 561, 029、5, 616, 449、5, 677, 110、5, 811, 220、6, 014, 929 和 6, 071, 675 描述了可在印刷机上显影的平版。

[0005] 习惯上，用光化光（通常为从灯射出的紫外光）透过独立的图纹掩膜曝光平版，该图纹掩膜置于光源和平版之间，其上有预设的图纹。虽然能使平版达到高的平印质量，这种方法既烦琐又费力。

[0006] 人们越来越多地采用激光源来使对相应激光波长敏感的印刷平版曝光成像。这种方法不需要光掩膜，节省了材料、设备和劳力。

[0007] 在可用激光成像的平版中，对红外线激光敏感的平版最为引人注目，因为这类平版可在白光下处理和加工。对红外线激光敏感的平版也称为热敏性平版或热版，因为红外线激光转变为热（尽管在某些系统中，可能也会发生特定电荷从红外染料到引发剂的转移），以促使发生制版中所需要的化学或物理变化（例如硬化、增溶、烧蚀、相变或热流动）。专利文献中已经公开了各种热敏性平版。下面描述一些热敏性平版的例子。

[0008] 美国专利 No. 5, 379, 698 描述了包括顶部聚合物层、金属薄层和基材的平版。该顶部聚合物层和基材具有相反的油墨亲合力。将该平版用红外线激光曝光，红外线激光的热量将金属薄层和顶部聚合物层烧蚀掉，从而使曝光区域的基材裸露出来，于是完成了平版的成像。尽管该平版不需光掩膜，但它的缺陷是在激光曝光过程中产生了有害的烧蚀残渣，

因而通常在曝光后需要清理步骤。

[0009] 美国专利 No. 5, 705, 309 描述了在基材上具有热敏层的平版, 该热敏层包括具有侧链乙烯基的可光致交联的聚合物、多叠氮化合物光引发剂和红外吸收化合物。可用红外线激光使该平版曝光, 然后用液体显影剂来形成阴图板。尽管该平版采用数字成像而不需光掩膜, 但它需要烦琐的液体显影步骤。

[0010] 美国专利 No. 5, 491, 046 描述了在基材上具有热敏层的平版, 该热敏层包括酚醛树脂 A、酚醛清漆树脂、卤代烷基取代的均三嗪和红外吸收剂。该平版对紫外和红外照射敏感, 并可应用于阳模制版法或阴模制版法。该平版可用红外线激光使平版曝光成像, 随后显影形成阳图板, 或者可用红外线激光使平版曝光成像, 然后高温焙烤, 继而显影形成阴图板。虽然该平版可数字成像并可形成阳图板和阴图板, 但它需要烦琐的碱性水溶液显影步骤。

[0011] 美国专利 No. 4, 132, 168 描述了一种平版, 该平版由基材上的紫外光 (UV) 敏感层和顶部光掩层组成, 所述顶部光掩层不能透过紫外光, 而且通过非光化的激光照射可被去除或变得可透过紫外光。虽然该平版可数字显影, 但它在曝光后需要两次烦琐的化学处理, 即光掩层的去除处理和显影处理。

[0012] 美国专利 No. 5, 674, 658 和 5, 677, 106 描述了在多孔亲水基材上具有亲油成像层的平版。该成像层含有聚合物和红外吸收颜料, 在照射产生的热流作用下, 成像层可粘合到多孔基材表面。通过与油墨接触或剥离可除去未曝光区域。尽管该平版是有用的, 但它的缺陷是印刷持久性差, 因为曝光区域的成像层未硬化 (交联), 于是在印刷操作中很快就被洗掉了。

[0013] 尽管常规的可在印刷机上显影的平版和可用数字激光显影的平版有所发展, 但是人们需要一种平版印刷平版, 该平版可用热激光 (红外线激光) 成像, 不产生烧蚀残渣, 而且不需要单独的液体显影处理。更具体而言, 人们需要可用油墨和 / 或润版液在印刷机上显影的热敏性平版。

发明内容

[0014] 本发明的目的是提供热敏性平版, 所述平版可用油墨和 / 或润版液在印刷机上显影。

[0015] 本发明的另一目的是提供使热敏性平版在印刷机上显影的方法, 所述平版包括在基材上的热敏层, 所述热敏层可用油墨和 / 或润版液在印刷机上显影。

[0016] 本发明的又一目的是提供使热敏性平版在印刷机上成像和显影的方法, 所述平版包括在基材上的热敏层, 所述热敏层可用油墨和 / 或润版液在印刷机上显影。

[0017] 通过对优选实施方式的详细描述, 本发明进一步的目的、特点和优点将变得明显。

[0018] 本发明提供了采用平版印刷方式在承印介质上印刷图纹的方法, 该方法按顺序包括:

[0019] (a) 提供一个平版, 所述平版包括 (i) 基材; 和 (ii) 热敏层, 该热敏层可在红外线激光照射下硬化或增溶, 所述热敏层上未硬化或已增溶的区域可溶解或分散于油墨中 (对于干版) 或油墨和 / 或润版液中 (对于湿版), 所述热敏层对于选自油墨和油墨的脱粘流体组成的组中的至少一种印刷液的亲合性或排斥性与所述基材对该印刷液的亲合性或排

斥性相反；

[0020] (b) 用红外线激光照射使平版曝光成像，以便使热敏层的曝光区域硬化或增溶；和

[0021] (c) 将经过曝光的平版与油墨和 / 或润版液在平版印刷机上接触，以便去除热敏层上未硬化或已增溶的区域，从而以平版印刷的方式将所述平版上的图纹印刷到承印介质上。

[0022] 在平版曝光装置上用红外线激光使平版曝光成像，然后将平版转移到平版印刷机上，通过旋转印平版滚筒并带动油墨和 / 或润版液辊，用油墨和 / 或润版液使平版在印刷机上显影。然后，显影的平版可将图纹直接印刷到承印片材（如纸张）上。替代地，可以在平版被安装在平版印刷机的印版滚筒上时，用红外线激光使平版曝光成像，在该印刷机的滚筒上用油墨和 / 或润版液使其显影，然后直接将图纹印刷在承印片材上。

具体实施方式

[0023] 本发明的平版所用的基材可以是任何可用于平版印刷的载体。例如基材可以是金属片材、聚合物薄膜或铜版纸。铝（包括铝合金）片材是优选的金属载体。特别优选经过起纹、阳极电镀和镀有隔离层的铝载体。聚酯薄膜是优选的聚合物薄膜载体。可涂敷表面涂层来获得所需的表面特性。对于湿版，根据热敏层表面特性的不同，基材表面应为亲水或亲油的；通常，湿版具有亲水的基材和亲油的热敏层。对于干版，根据热敏层表面特性的不同，基材表面可以是亲油的或疏油的。

[0024] 用于湿版的特别优选的亲水基材是铝载体，该铝载体经过了起纹、阳极电镀并涂敷有亲水隔离层。表面起纹（或糙化）的方法可以是机械起纹或磨毛、化学蚀刻和 / 或交流电电化学起纹。进而可采用酸性电解液如硫酸和 / 或磷酸对经过糙化的表面进行阳极电镀，从而形成耐久的氧化铝表面。进而可采用热涂敷或电化学镀膜方法，给经过糙化和阳极电镀的铝表面覆盖上硅酸盐或亲水性聚合物层，以便形成耐久的亲水层，所述亲水性聚合物的例子有聚乙烯基膦酸、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚碱性有机酸、乙烯基膦酸和丙烯酰胺的共聚物。聚乙烯基膦酸及其共聚物是优选的聚合物。在用于平版的铝上涂上亲水隔离层的方法是熟知的，例子可参见美国专利 No. 2, 714, 066、4, 153, 461、4, 399, 021 和 5, 368, 974。用于湿版的适当的聚合物薄膜载体包括涂有亲水层的聚合物薄膜，所述亲水层优选如美国专利 No. 5, 922, 502 所描述的交联的亲水层。

[0025] 在本发明的印刷平版的制备中，任何具有如下特性的热敏层均是适当的：所述热敏层经红外照射（波长在 750nm 以上）曝光后可硬化或增溶，而且其未硬化或已增溶的区域可溶解或分散于油墨中（对于干版）或油墨和 / 或润版液中（对于湿版）。此处硬化的含义是，变得不溶于或不分散于油墨和 / 或润版液中（阴模制版），增溶的含义是，变得可溶于或可分散于油墨和 / 或润版液中（阳模制版）。一般通过树脂（聚合物或单体）的交联或聚合来实现硬化，而通过树脂或其官能团的分解来实现增溶。热敏层中通常采用红外线吸收染料或颜料来将照射转化为热。热敏层的涂敷量优选从 100mg/m² 到 5000mg/m²，更优选从 400mg/m² 到 2000mg/m²。

[0026] 可采用含有红外线吸收染料或颜料的各種热敏材料来配制适用于本发明的热敏层。组成比（例如单体与聚合物的比）通常不同于习惯上用常规的液体显影剂显影的平

版。可以加入各种添加剂来达到某些目的,例如,使得可以在印刷机上显影,或增强在印刷机上显影的能力。这类添加剂包括表面活性剂、增塑剂、水溶性聚合物或小分子以及油墨可溶解的聚合物或小分子。在可分散于油墨和润版液或油墨和润版液的乳状液的热敏层的制备中,加入非离子表面活性剂尤其有益。也可以采用对传统的热敏层有益的各种添加剂。这类添加剂包括颜料、染料、曝光指示剂和稳定剂。

[0027] 专利文献中已经公开了多种红外线照射敏感材料。这类热敏材料的例子包括下列文献所描述的材料:美国专利 No. 5, 219, 709、5, 275, 917、5, 147, 758、5, 491, 046、5, 705, 308、5, 663, 037、5, 466, 557 和 5, 705, 309, 以及标题为《采用激光二极管热促进的光致聚合体系 (Photopolymerization System Thermally Accelerated by a Laser Diode)》(Urano 等,发表于《成像科学与技术杂志 (J. Imaging Sci. & Technol.)》(1997) 第 41 卷 4 期第 407 页)的技术论文。这些材料经过适当的改性(例如加入特定的增塑剂或表面活性剂),便可以用油墨和 / 或润版液来显影。本发明的热敏层可以采用这些材料。

[0028] 对于本发明的阴模湿版有用的热敏材料包括例如热敏组合物,该热敏组合物含有可聚合或可交联的单体或低聚体、热敏引发剂和红外光吸收染料或颜料。

[0029] 对于本发明的阳模湿版有用的热敏材料包括例如重氮氧化物,该重氮氧化物的例子有与红外线染料或颜料配合的苯醌二叠氮化物和萘醌二叠氮化物。

[0030] 对于本发明的干版有用的热敏疏油材料包括例如含有聚合物、热敏引发剂和红外线吸收染料或颜料的组合物,所述聚合物具有全氟烷基或聚硅氧烷基以及可交联的端基。

[0031] 对于本发明的热敏层有用的红外线吸收材料包括任何红外线吸收染料或颜料,条件是所述染料或颜料可有效地吸收波长为 750nm 到 1, 200nm 的红外线照射。优选最大吸收波长为 750nm 到 1, 200nm 的染料或颜料。美国专利 No. 5, 858, 604、5, 922, 502、6, 022, 668、5, 705, 309、6, 017, 677 和 5, 677, 106 描述了不同的红外线吸收染料或颜料,这些染料或颜料可用于本发明的热敏层。有用的红外线吸收染料包括斯夸鎗(squarylium)、克酮酸盐(酯)、花青、酞菁、部花青、硫代吡喃并芳(chalcogenopyryloarylidene)、羟基中氮茛、醌、中氮茛、吡喃鎗和金属二硫烯染料。花青染料是优选的红外线吸收染料。有用的红外线吸收颜料的例子包括黑颜料、金属粉颜料、酞菁颜料和炭黑。炭黑是优选的红外线吸收颜料。可以采用染料混合物、颜料混合物或染料和颜料的混合物。这些染料或颜料的加入量可占热敏层的 0.5 重量%到 40 重量%,优选 1 重量%到 20 重量%。

[0032] 可以在热敏层中加入各种表面活性剂,以便使其具有或增强用油墨和 / 或润版液在印刷机上显影的能力。可以采用聚合物和小分子表面活性剂。然而,优选低挥发或不挥发的表面活性剂,从而其不会在贮存和运输时从热敏层挥发出去。优选非离子型表面活性剂。本发明所用的非离子型表面活性剂应当具有足够比例的亲水链段(或基团),以及具有足够比例的亲油链段(或基团),从而其至少可部分溶于水(100g 水中可溶解 > 1g 的表面活性剂),而且至少部分溶于有机相(100g 光敏层中可溶解 > 1g 的表面活性剂)。优选的非离子表面活性剂为含有一种或多种聚醚(如聚乙二醇、聚丙二醇和乙二醇与丙二醇的共聚物)链段的聚合物和低聚物。优选的非离子表面活性剂的例子有:丙二醇与乙二醇的嵌段共聚物(如来自联合碳化物公司(Union Carbide)的 Tergitol MIMFOAM,和来自巴斯夫(BASF)的 Pluronic L43、L64、1107、P103 和 10R5);乙氧基化或丙氧基化丙烯酸酯低聚体(如聚乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯和聚丙氧基化

(6) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、SR415、SR610 和 SR510,它们均来自宾夕法尼亚州埃克斯顿(Exton) 的 Sartomer Company);以及聚乙氧基化烷基酚和聚乙氧基化脂肪醇(如 Triton X-100、Triton X-102、Triton X-165、TritonX-305、Triton X-405、Triton X-705、Triton X-45、Triton X-114、Triton CF-10、Triton CA 和 Triton DF-12,它们均来自联合碳化物公司)。所加入的非离子表面活性剂的量可占热敏层的 0.5 重量%到 30 重量%,优选 1 重量%到 15 重量%。

[0033] 可以在热敏层中加入颗粒分散体来增强平版的例如显影能力和不粘性,如美国专利 No. 6, 071, 675 所述,在此以参见的方式对其公开内容作完整的引述。

[0034] 在本发明的阴模制版湿法平版印刷平版的一个优选的实施方式中,热敏层包括:至少一种环氧基或乙烯基醚单体(或低聚体),该乙烯基醚单体具有至少一种环氧基或乙烯基醚官能团;至少一种质子酸发生物,其能够在高温下或由被照射活化的红外染料发生电荷转移而产生游离酸;以及至少一种红外线吸收染料或颜料,该染料或颜料选择性地带有一种或多种聚合物。可以加入其他添加剂如表面活性剂、染料或颜料、曝光指示染料(如无色结晶紫、偶氮苯、4-苯基偶氮二苯基胺和亚甲蓝染料)和酸中和剂(通常为碱性化合物,如氢氧化四丁基铵或三乙胺)。有用的多官能团环氧单体的例子有 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、双-(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、二官能团双酚 A/环氧氯丙烷环氧树脂和多官能团环氧氯丙烷/四苯酚基乙烷环氧树脂。有用的阳离子光引发剂的例子有六氟锑酸三芳基硫、六氟磷酸三芳基硫、六氟锑酸二芳碘鎓和卤代烷基取代的均三嗪。有用的聚合物的例子有聚丁基异丁烯酸酯、聚甲基异丁烯酸酯和乙酸丁酸纤维。有用的红外线吸收染料或颜料的例子包括花青染料、斯夸鎓染料、分散的金属颗粒和炭黑。

[0035] 本发明的另一个优选实施方式是关于阴模制版湿法平版印刷的平版,在该实施方式中,热敏层包括:至少一种聚合物(含有或不含烯官能团);至少一种可光聚合的含有烯键的不饱和单体(或低聚体),其具有至少一个能够通过自由基聚合形成聚合物的烯端基;至少一种自由基引发剂,其可以在高温下或由被照射活化的红外染料转移电荷而产生自由基;以及至少一种红外线吸收染料或颜料。可以加入其他添加剂如表面活性剂、染料或颜料、曝光指示染料(如无色结晶紫、偶氮苯、4-苯基偶氮二苯基胺和亚甲蓝染料)和自由基稳定剂(如甲氧基氢醌)。适当的聚合物包括聚苯乙烯、丙烯酸聚合物和共聚物(如聚丁基异丁烯酸酯、聚乙基异丁烯酸酯、聚甲基异丁烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、丁基异丁烯酸酯/甲基异丁烯酸酯共聚物)、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、苯乙烯/丙烯腈共聚物、硝化纤维、乙酸丁酸纤维、乙酸丙酸纤维、氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、部分水解的聚乙酸乙烯酯、与乙醛部分缩合的聚乙烯醇,以及丁二烯/丙烯腈共聚物。适当的自由基聚合单体(包括低聚体)包括多官能丙烯酸酯单体或低聚体(如丙烯酸乙二醇酯和甲基丙烯酸乙二醇酯、三羟甲基丙烷、季戊四醇、乙氧基化乙二醇和乙氧基化三羟甲基丙烷、多官能尿烷化丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、以及环氧化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)以及低聚胺基二丙烯酸酯。适当的自由基引发剂包括各种可热分解的自由基引发剂,如偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰和过氧化月桂酰。也可采用各种光敏自由基引发剂来作为本发明的自由基引发剂,因为所有的光敏自由基引发剂均可在高温下或通过从某些红外染料转移电荷而产生自由基;这类光敏自由基引发剂包括:苯乙酮的衍生物(如 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,和 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮)、二苯酮、联苯酰、氧代香豆素(如 3-苯

甲酰基-7-甲氧基香豆素和7-甲氧基香豆素)、咕吨酮、噻吨酮、苯偶姻或烷基取代的蒽醌、卤代烷基取代的均三嗪(如2,4-双(三氯甲基)-6-(对甲氧基-苯乙烯基)-均三嗪、2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基萘-1-基)-均三嗪和2,4-双(三氯甲基)-6-[(4-乙氧基乙烯氧基)-萘-1-基]-均三嗪),以及钛烯(双(η^2 -2,4-环戊二烯-1-基),双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)钛)。适当的红外线吸收染料或颜料包括花青染料、斯夸鎢染料、分散的金属颗粒和炭黑。

[0036] 在本发明的另一个优选的实施方式中,其中所用平版包括(i)基材;和(ii)热敏层,该热敏层含有能阳离子或自由基聚合的单体或低聚体、能引发所述单体或低聚体聚合的阳离子或自由基引发剂和红外线吸收染料或颜料;其中所述热敏层能在红外线激光照射下硬化,并能溶解或分散于油墨和/或润版液中,以及能用油墨和/或润版液显影,并且所述热敏层对于选自自由油墨和油墨的脱粘流体组成的组中的至少一种印刷液的亲合性或排斥性与所述基材对该印刷液的亲合性或排斥性相反;所述红外线吸收染料或颜料的含量为热敏层的0.02重量%到20重量%。

[0037] 在本发明的另一个优选的实施方式中,其中所用平版包括(i)基材;和(ii)热敏层,该热敏层含有能阳离子或自由基聚合的单体或低聚体、能引发所述单体或低聚体聚合的阳离子或自由基引发剂和红外线吸收染料或颜料;其中所述热敏层能在红外线激光照射下硬化,并能溶解或分散于油墨和/或润版液中,以及能用油墨和/或润版液显影,并且所述热敏层对于选自自由油墨和油墨的脱粘流体组成的组中的至少一种印刷液的亲合性或排斥性与所述基材对该印刷液的亲合性或排斥性相反;其中所述基材具有包括峰和谷的糙化的表面,所述热敏层基本上顺应所述基材糙化的表面而涂敷,以使所述热敏层的表面具有与所述基材的显微表面上的主要的峰和谷相应的峰和谷;所述基材表面的平均粗糙度Ra为约0.2微米到约2.0微米,所述热敏层的平均覆盖量为约0.1g/m²到约2.0g/m²,所述热敏层表面的谷的平均深度低于所述基材表面的峰的平均高度至少0.1微米。

[0038] 当热敏层采用了光引发剂作为游离酸或自由基引发剂时,该光引发剂可以对紫外光(或者甚至是可见光)敏感,或者可以是只对波长较短(例如低于350nm)的光敏感。含有对紫外光(或可见光)敏感的光引发剂的热敏层还将允许用紫外光(或可见光)光化曝光。热敏层含有只对较短波长(例如低于350nm)的光敏感的光引发剂时,该热敏层具有良好的白光稳定性。每种类型的引发剂均具有其自身的优点,可以用其来设计特定的产品。在本发明中,可以采用任何类型的光引发剂。

[0039] 应当指出,当阳离子或自由基引发剂被加入到红外线染料或颜料的配方中时,该阳离子或自由基引发剂在红外线照射的作用下发生热分解,产生游离酸或自由基,对于某些红外染料来说,可能有一定量的电荷从红外染料转移到引发剂,因而产生了游离酸或自由基。然而,即便红外染料作为敏化剂而通过电荷转移激活了引发剂,但来自红外染料的热能将显著增加硬化或增溶的反应速度。在本发明中,含有引发剂和红外吸收染料或颜料的任何热敏引发体系,只要在红外线照射下,可产生游离酸或自由基,均可用于本发明的平版的热敏层,而不论该游离酸或自由基产生的机理如何。

[0040] 至少对于一种印刷液来说,热敏层对它的亲合性或排斥性与基材对它的亲合性或排斥性基本上相反,所述印刷液选自自由油墨和油墨的脱粘流体组成的组。例如,湿版可以具有亲水基材和亲油热敏层,或可具有亲油基材和亲水热敏层;干版可具有亲油基材和疏油

热敏层,或可具有疏油基材和亲油热敏层。油墨的脱粘流体是排斥油墨的流体。润版液是最广泛使用的油墨的脱粘流体。湿版在同时装有油墨和润版液的湿法印刷机上进行印刷,而干版在装有油墨的无水印刷机上进行印刷。

[0041] 可以将热敏层薄(例如,小于 $1.0\text{g}/\text{m}^2$)而均匀地涂敷到经过糙化的基材(例如,平均粗糙度大于 0.4mm)上,从而使平版上涂敷的热敏层表面具有显微可见的峰和谷,并具有低的粘度和良好的抗粘着性,如美国专利申请 09/605,018(美国专利 No. 6,242,156)所述,在此以参见的方式对该公开做完整的引用。

[0042] 可溶解或分散于油墨和/或水的保护性涂层可被沉积在光敏层的上部,其作用是例如在处理时保护光敏层不受氧化腐蚀、污染和机械损伤。具有粗糙和/或多孔表面的平版能够与沉积于其上的涂层以物理方式咬合,对于这种平版,可以将可释出的薄的夹层沉积在基材和热敏层之间,所述夹层可溶解于或分散于油墨中(对于干版)或油墨和/或润版液中(对于湿版)。此时,基材表面足够粗糙和/或多孔,而且该夹层足够薄,于是热敏层和基材可通过物理方式咬合在一起。美国专利 No. 6,014,929 描述了这种平版结构,在此以参见的方式对该公开做完整的引用。

[0043] 本申请所用的油墨可以是任何适合于平版印刷的油墨。最常用的平版印刷油墨包括:“油基油墨”,其在空气中接触氧可发生交联;和“橡胶基油墨”,其在空气中不发生交联。特种油墨包括,例如,可照射固化的油墨和可热固化的油墨。油墨是一种亲油的液体或粘性物质,通常含有分散于载体中的颜料,所述载体例如植物油、动物油、矿物油和合成树脂。为了获得某些所需性能,可以加入各种添加剂,例如增塑剂、表面活性剂、干燥剂、干燥延缓剂、交联剂和溶剂。《平版印刷手册(The Manual of Lithography)》(Vicary, Charles Scribner's Sons, 纽约)和《照射固化的理论和技术(The Radiation Curing: Science and Technology)》(Pappas, Plenum Press, 纽约, 1992) 的第 8 章描述了典型的平版印刷油墨组合物。

[0044] 本发明所用的润版液可以是能够用于平版印刷的任何润版液。湿法平版印刷机采用润版液来润湿亲水区域(非图纹区),从这些区域驱除油墨(疏水性的)。润版液主要含有水,通常会加入某些添加剂如阿拉伯树胶和表面活性剂。也可以在润版液中加入少量的醇如异丙醇。水是最简单的一种润版液。润版液通常从中性到微酸性。然而,某些平版需采用微碱性的润版液。润版液的类型取决于平版基材和平版的类型。美国专利 No. 4,030,417 和 4,764,213 描述了各种润版液组合物。

[0045] 油墨和润版液的乳状液是在湿法平版印刷中由油墨和润版液形成的。因为润版液(主要含水)和油墨不易混合,所以它们不能形成稳定的乳状液。然而,在湿法平版印刷中,在辊子和滚筒尤其是着墨辊和印版滚筒的剪切、压缩和减压作用下,油墨和润版液可形成乳状液。对于采用综合输墨系统的湿法印刷机来说,着墨辊上的油墨和润版液在被转移到平版上之前经过了乳化。

[0046] 可使本发明的热敏平版成像曝光的红外线激光包括在红外区发射的激光源,即在波长大于 750nm ,优选 $750\text{--}1500\text{nm}$ 范围内发射的激光源。特别优选的红外光源发射波长约为 830nm 的激光二极管,或发射波长约为 1060nm 的钕钇铝石榴石(NdYAG)激光。激光对平版的照射剂量应足以使被照射区域硬化或增溶,但该剂量不能高到导致热烧蚀。根据热敏层要求的不同,照射剂量优选从约 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 到 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$,更优选约 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 到 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

cm²。

[0047] 目前可购得多种红外线激光成像设备。可以采用任意红外线激光成像设备,只要该设备可根据数字成像信息进行红外线成像曝光即可。常用的成像设备包括平台式成像仪、内鼓式成像仪和外鼓式成像仪。优选内鼓式成像仪和外鼓式成像仪。

[0048] 在本发明的一个实施方式中,在平版成像设备中通过红外线激光照射对平版进行成像曝光,然后将曝光的平版用油墨(对于干版)或油墨和/或润版液(对于湿版)在印刷机上显影。习惯上将待印的平版安装在印刷机的滚筒上。然后印刷机开始用油墨(对于干版)或油墨和/或润版液(对于湿版)接触平版,以便使平版显影,并将所述平版上的图纹以平版印刷方式印刷到承印介质(例如纸张)上。所得到的优质的印刷品优选在最初的20份以内,更优选10份以内,最优选5份以内。

[0049] 在本发明的另一个实施方式中,平版在印刷机的滚筒上曝光,将曝光的平版在印刷机上用油墨和/或润版液直接显影,然后印刷出合格的印张。

[0050] 如果需要,用油墨和/或润版液在印刷机上显影之前,可以选择性地采用加热设备如炉子或红外线射灯,对曝光的平版进行全面的烘烤或加热。可以在将该平版安装到平版印刷机的印版滚筒上时,对该平版进行加热(例如,采用红外线射灯)。对于阴模制版平版来说,全面的烘烤或加热有助于促进曝光区域的硬化。

[0051] 对于传统的湿法平版印刷机来说,通常首先涂敷润版液(使润版液与平版接触),然后使油墨与辊子接触。采用综合输墨系统进行印刷时,在将油墨和润版液转移到平版上之前,用印刷机的各个辊子将油墨和润版液乳化成乳状液。然而,在本发明中,可以根据平版的需要将油墨和润版液以任意方式混合或先后涂敷,对此没有特别的限制。也可以采用单流体油墨来对本发明的平版在印刷机上进行显影和印刷,所述单流体油墨由Flink Ink Company生产,该油墨可用于湿法平版印刷平版而无须采用润版液。

[0052] 对于湿法平版印刷平版来说,在用油墨和/或润版液在印刷机上显影之前,可以选择性地给平版涂敷水溶液,以便润湿平版而不使平版显影,所述水溶液包括水和润版液。

[0053] 下面通过实施例的操作来对本发明作进一步的阐述。如无特别说明,所有的数值均以重量为单位。

[0054] 实施例1

[0055] 在经过了电化学糙化、阳极电镀和聚乙烯基膦酸处理的铝板上,采用#6迈耶(Meyer)棒涂敷热敏层配方TS-1,随后在70℃的炉内干燥5分钟。

[0056] TS-1

[0057]

组分	重量比
Epon 1031(来自壳牌化学公司的环氧树脂)	2.114
Cyracure UVR-6110(来自联合碳化物公司的环氧树脂)	3.442
Cyracure UVI-6990(来自联合碳化物公司的阳离子引发剂)	1.387

Microlith Black C-K(来自汽巴 -Geigy 公司的分散于聚合物粘合剂的炭黑)	3. 750
乙酸乙酯	78. 590
丙酮	10. 717

[0058] 红外线激光平版成像装置 (ThermalSetter™, 来自 OptronicsInternational) 使上述平版曝光, 所述平版成像装置上安装有激光二极管 (8 波道, 每个约 500mW), 发射波长为 830nm, 激光尺寸约为 15 微米。将所述平版置于成像鼓 (周长为 1 米的外鼓) 并施加真空将平版固定 (如果需要还可用粘合胶带)。通过鼓速来控制曝光剂量。平版接受的激光剂量 (约 300-500mJ/cm²) 足以使曝光区域硬化, 但不致发生热烧蚀。在曝光区域看到了图纹 (不同色泽的黑色)。

[0059] 手工测试曝光平版在印刷机上的显影能力。用蘸有润版液 (由 Superlene 牌多功能润版液的浓缩液制备, 来自 Varn, 新泽西州奥克兰) 和油墨 (Sprinks 700 丙烯酸黑油墨, 来自 Sprinks Ink, 佛罗里达州) 的布将平版来回擦拭 10 次, 以便检验在印刷机上的显影能力和着墨能力。来回擦拭次数低于 8 次的平版完全显影。热敏层的未曝光区域被完全清除掉了, 而热敏层的曝光区域保留在了基材上。平版的曝光区域显影后, 图纹的着墨良好, 未曝光区域为干净的背景。

[0060] 实施例 2

[0061] 在经过了电化学糙化、阳极电镀和聚乙烯基膦酸处理的铝板上, 采用 #6 迈耶棒涂敷热敏层配方 TS-2, 随后在 70℃ 的炉内干燥 5 分钟。

[0062] T S-2

[0063]

组分	重量比
Epon 1031(来自壳牌化学公司的环氧树脂)	2. 326
Cyracure UVR-6110(来自联合碳化物公司的环氧树脂)	3. 786
Cyracure UVI-6974(来自联合碳化物公司的阳离子引发剂)	0. 852
CD-1012(来自 Sartomer 公司的阳离子引发剂)	0. 252
Neocryl B-728(来自 Zeneca 公司的聚合物)	2. 520
IR-140(来自伊斯门 - 柯达公司的红外染料)	0. 654
FC120(来自 3M 公司的表面活性剂)	0. 036
乙酸乙酯	78. 825
丙酮	10. 749

[0064] 按照实施例 1 的方法将平版曝光并手工显影。曝光平版的图纹区域呈现出暗蓝色。来回擦拭次数低于 8 次的平版完全显影,热敏层的非图纹区域被完全清除掉了。平版的图纹区域显影后图纹着墨良好,背景干净。

[0065] 实施例 3

[0066] 在该实施例中,除了在基材和热敏层之间插入一可释出的中间薄层(水溶性聚合物)之外,所用的平版与实施例 2 的相同。

[0067] 在经过电化学糙化、阳极电镀和聚乙烯基膦酸处理的铝片上,首先用 #6 迈耶棒涂敷 0.1% 的聚乙烯醇 (Airvol 540, 来自 Air Products and Chemicals) 水溶液,然后在 70℃ 的炉内干燥 8 分钟。将聚乙烯醇涂敷的基材再用 #6 迈耶棒涂敷热敏层配方 TS-2,随后在 70℃ 的炉内干燥 5 分钟。

[0068] 按照实施例 1 的方法将该平版曝光并手工显影。来回擦拭次数低于 4 次的平版完全显影,热敏层的非图纹区域被完全清除掉了。平版的图纹区域显影后图纹着墨良好,背景干净。

[0069] 实施例 4

[0070] 在经过电化学糙化、阳极电镀和硅酸盐处理的铝片上,用 #6 迈耶棒涂敷热敏层配方 TS-3,然后在 70℃ 的炉内干燥 5 分钟。

[0071] T S-3

[0072]

组分	重量比
Neocryl B-728 聚合物 (来自 Zeneca 公司)	2.637
Ebecryl RX8301 (来自 UCB 化学公司)	0.704
Sartomer SR-399 单体 (来自 Sartomer)	4.396
Irgacure 907 引发剂 (来自汽巴-Geigy)	0.351
异丙基噻吨酮 (敏化剂)	0.175
2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯-1-基)-均三嗪	0.219
无色结晶紫 (曝光指示剂)	0.070
Pluronic L43 (来自巴斯夫)	0.351
IR-140 (来自伊斯门-柯达公司的红外线吸收染料)	1.097
2-丁酮	90.000

[0073] 用 #6 迈耶棒给涂有热敏层的平版再涂敷水溶性涂层 OC-1,然后在 70℃ 的炉内干燥 8 分钟。

[0074] OC-1

[0075]

组分	重量比
Airvol 205(来自 Air Products and Chemicals)	2.0
Fluorad FC-120(来自 3M 公司的全氟代表表面活性剂)	0.02
水	100

[0076] 按照实施例 1 的方法将该平版曝光并手工显影。曝光平版的图纹区域呈现出紫蓝色。来回擦拭次数低于 6 次的平版完全显影,热敏层的非图纹区域被完全清除掉了,而热敏层的图纹区域保留在基材上。

[0077] 实施例 5

[0078] 在经过电化学糙化、阳极电镀和聚乙烯基膦酸处理的铝片上,按次序涂敷 0.1%的聚乙烯醇 (Airvol 540,来自 Air Products and Chemicals) 水溶液、2%的 IR-125(水溶或醇溶性红外染料,来自伊斯门 - 柯达公司) 的乙醇溶液、光致聚合物配方 PS-4 和 2%的 IR-125 乙醇溶液。每次涂敷均采用 #5 迈耶棒,然后用强力热空气干燥。因为 IR-125 和 PS-4 涂层 (干燥后) 均可溶于乙醇,所以,在涂敷第二层 2%的 IR-125 乙醇溶液时,据信两层 IR-125 涂层和 PS-4 涂层基本上 (或至少部分地) 混合在一起。

[0079] PS-4

[0080]

组分	重量比
Neocryl B-728 聚合物 (来自 Zeneca 公司)	3.006
Ebecryl RX8301 低聚体 (来自 UCB 化学公司)	0.803
Sartomer SR-399 单体 (来自 Sartomer)	5.011
Irgacure 907 引发剂 (来自汽巴 -Geigy)	0.400
异丙基噻吨酮 (敏化剂)	0.200
甲氧基醚氢醌 (抗氧化剂)	0.010
Irganox 1035 抗氧化剂 (来自汽巴 -Geigy)	0.010
Orasol 蓝色 GN 染料 (来自汽巴 -Geigy)	0.080
无色结晶紫 (曝光指示剂)	0.080
Pluronic L43(非离子表面活性剂,来自巴斯夫)	0.400
环己酮	10.000

2- 丁酮	80.000
-------	--------

[0081] 按照实施例 1 的方法将平版曝光。曝光的平版的曝光区域呈现出紫蓝色，而未曝光区域呈现出蓝色。将该平版切为两片。将第一片按照实施例 1 的方法直接用油墨和润版液手工显影，将第二片先在 100℃下烘烤 5 分钟，然后用油墨和润版液以同样的方法手工显影。来回擦拭次数低于 6 次的两个平版均完全显影，热敏层的非图纹区域被完全清除掉了，而热敏层的图纹区域保留在基材上。进一步采用蘸有油墨和润版液的布擦拭平版，以便检验其牢固性。结果显示未经烘烤的平版牢固性差，而经过烘烤的平版牢固性较好。