

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09D 11/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103973.8

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100383203C

[22] 申请日 2003.10.27

[21] 申请号 200380103973.8

[30] 优先权

[32] 2002.10.28 [33] DK [31] PA200201633

[86] 国际申请 PCT/DK2003/000724 2003.10.27

[87] 国际公布 WO2004/037934 英 2004.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.23

[73] 专利权人 格伦茨 & 延森公司

地址 丹麦灵斯泰兹

[72] 发明人 H-E·耶尔姆罗思

J·H·斯皮斯 S·豪恩思特洛普

A·罗贝克

[56] 参考文献

US6183923B1 2001.2.6

EP1088866A1 2001.4.4

US5973025A 1999.10.26

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 5 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

用于在印版的基底上喷墨的油墨组合物,其制备方法和制备平版印版的方法

[57] 摘要

一种包括油墨的平版印版,其中所述油墨包括含有酸性基团的聚合物或共聚物,其中至少一个所述基团已经转化成酰胺。一种制备平版印版的方法,包括以下步骤:采用包括前述聚合物的油墨在基底上印刷,并且干燥基底。一种油墨和一种制备包括带有酸性基团的聚合物或共聚物的油墨的方法,其中至少一个所述基团已经转化成相应的酰胺;任选地该油墨进一步包括脂肪酸、金属、金属络合物和/或染料。

1. 一种平版印版, 包括:

-基底, 和

-包括带有酸基团的聚合物的油墨,

其中聚合物由至少一种以下单体组成: 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、富马酸酐、苯乙烯、磺化苯乙烯, 和至少一个所述酸基团已经转化成由氨、烷基胺或二烷基胺制得的相应的酰胺。

2. 根据权利要求1的平版印版, 特征在于: 所述基底为金属板。

3. 根据权利要求1的平版印版, 特征在于: 将油墨干燥或者烘焙。

4. 根据权利要求1的平版印版, 特征在于: 聚合物的平均摩尔质量高于250g/mol。

5. 根据权利要求4的平版印版, 特征在于: 聚合物的平均摩尔质量高于10000g/mol。

6. 根据权利要求5的平版印版, 特征在于: 聚合物的平均摩尔质量高于14000g/mol。

7. 根据权利要求1的平版印版, 特征在于油墨进一步包括至少一种以下组分:

a) 0.1-20wt%的表面活性剂,

b) 0.1-20wt%的着色剂,

c) 0.001wt%至饱和的一种或多种脂肪酸、油或醇,

d) 0.001-10wt%的至少一种得自过渡金属族的金属或金属络合物,

e) 0.1-80wt%的表面张力/粘度改性剂,

f) 0.01-20wt%的亲水性添加剂,

g) 5-90wt%的水。

8. 根据权利要求7的平版印版, 特征在于所述的金属或金属络

合物选自：铬、钛、铁、钼、锰、钴、锆、钒和其络合物。

9. 根据权利要求 2 的平版印版，特征在于：基底是铝板。

10. 一种制备根据权利要求 1 的平版印版的方法，包括以下步骤：

-用包括带有酸基团的聚合物的油墨处理基底，其中聚合物由至少一种以下单体组成：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、富马酸酐、苯乙烯、磺化苯乙烯，和至少一个所述基团已经转变成由氨、烷基胺或二烷基胺制得的相应的酰胺；和

-将基底干燥。

11. 根据权利要求 10 的制备平版印版的方法，特征在于：基底是金属板。

12. 根据权利要求 10 的制备平版印版的方法，特征在于：包括加热基底的步骤。

13. 根据权利要求 10 的制备平版印版的方法，特征在于：聚合物的平均摩尔质量高于 250g/mol。

14. 根据权利要求 13 的制备平版印版的方法，特征在于：聚合物的平均摩尔质量高于 10000g/mol。

15. 根据权利要求 14 的制备平版印版的方法，特征在于：聚合物的平均摩尔质量高于 14000g/mol。

16. 根据权利要求 10 的制备平版印版的方法，特征在于油墨进一步包括至少一种以下组分：

a) 0.1-20wt%的表面活性剂，

b) 0.1-20wt%的着色剂，

c) 0.001wt%至饱和的一种或多种脂肪酸、油或醇，

d) 0.001-10wt%的至少一种得自过渡金属族的金属或金属络合物，

e) 0.1-80wt%的表面张力/粘度改性剂，

f) 0.01-20wt%的亲水性添加剂，

g) 5-90wt%的水。

17. 根据权利要求 16 的制备平版印版的方法，特征在于所述的

金属或金属络合物选自：铬、钛、铁、钼、锰、钴、锆、钒和其络合物。

18. 根据权利要求 10 的制备平版印版的方法，特征在于：将基底加热至高于 150℃。

19. 根据权利要求 18 的制备平版印版的方法，特征在于：将基底加热至 170℃-220℃。

20. 根据权利要求 19 的制备平版印版的方法，特征在于：将基底加热至 190℃-210℃。

21. 根据权利要求 11 的制备平版印版的方法，特征在于：基底是铝板。

22. 根据权利要求 10 的制备平版印版的方法，特征在于：将油墨干燥到基底上或者将油墨烘焙到基底中。

23. 一种制备用于在根据权利要求 10 的方法中使用的油墨的方法，包括以下步骤：

-用胺处理含有酸基团的聚合物，其中聚合物由至少一种以下单体组成：丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、富马酸酐、苯乙烯、磺化苯乙烯，和胺是氨、烷基胺或二烷基胺，

-将 pH 调节至 7 以上。

24. 根据权利要求 23 的方法，特征在于：进一步包括以下步骤之一：

-加入脂肪酸、油或蜡，

-加入一种或多种过渡金属或金属络合物，

-加入着色剂，

-加热油墨。

25. 根据权利要求 23 的方法，特征在于：加入另外的碱以保持 pH 为 7.5-8.5。

26. 根据权利要求 23 的方法，特征在于：将混合物加热至 65℃-180℃。

27. 根据权利要求 26 的方法，特征在于：将混合物加热至 70℃

-150℃。

28. 根据权利要求 27 的方法, 特征在于: 将混合物加热为 80℃。

29. 根据权利要求 24 的方法, 特征在于脂肪酸选自: 月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、羊毛脂和羊毛脂醇。

30. 根据权利要求 24 的方法, 特征在于脂肪酸从羊毛脂中提取或衍生自羟基化的羊毛脂。

31. 根据权利要求 24 的方法, 特征在于: 所述金属或金属络合物是铬、钛、铁、钼、锰、钴、镉或钒。

32. 根据权利要求 24 的方法, 特征在于着色剂是选自以下物质的染料: 若丹明 B、倍花青、甲基绿、苏丹 IV、赤藓红 B 和结晶紫。

33. 一种包括带有酸基团的聚合物的含水油墨, 其中聚合物由至少一种以下单体组成: 丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、富马酸酐、苯乙烯、磺化苯乙烯, 和其中至少一个所述基团已经转化成由氨、烷基胺或二烷基胺制得的相应的酰胺, 特征在于该油墨进一步包括 0.001wt% 至饱和的一种或多种脂肪酸。

34. 根据权利要求 33 的油墨, 特征在于: 进一步包括一种或多种以下组分:

- 0.1-20wt% 的表面活性剂,
- 0.1-20wt% 的着色剂,
- 0.001-10wt% 的至少一种得自过渡金属族的金属或金属络合物,
- 0.1-80wt% 的表面张力/粘度改性剂,
- 0.01-20wt% 的亲水性添加剂。

35. 根据权利要求 33 的油墨, 特征在于: 所述脂肪酸从羊毛脂中提取或者衍生自羟基化的羊毛脂。

36. 根据权利要求 35 的油墨, 特征在于所述脂肪酸以羊毛脂油、羊毛脂酸或羊毛脂醇的形式提取。

37. 根据权利要求 34 的油墨, 特征在于所述金属或金属络合物选自: 铬、钛、铁、钼、锰、钴、镉和钒。

38. 根据权利要求 34 的油墨, 特征在于所述着色剂是选自以下物质的染料: 若丹明 B、倍花青、甲基绿、苏丹 IV、赤藓红 B 和结晶紫。

39. 根据权利要求 34 的油墨, 特征在于添加剂选自: 乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇单仲丁醚、乙二醇单异丁醚、乙二醇单叔丁醚、乙二醇单正戊醚、乙二醇单正己醚、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇二乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单异丙醚、丙二醇单正丁醚、丙二醇单仲丁醚、丙二醇单异丁醚、丙二醇单叔丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单正丙醚、二乙二醇单异丙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇单仲丁醚、二乙二醇单异丁醚、二乙二醇单叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙醚、二丙二醇单正丁醚、聚乙二醇单丙醚、聚乙二醇单丁醚、乙二醇、丙二醇。

40. 根据权利要求 34 的油墨, 特征在于添加剂选自具有 1-6 个碳原子的任何醇。

41. 根据权利要求 40 的油墨, 特征在于: 添加剂是甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇。

42. 根据权利要求 33 的油墨, 特征在于: 其表面张力为 0.01-0.10N/m。

43. 根据权利要求 42 的油墨, 特征在于: 其表面张力为 0.02-0.06N/m。

44. 根据权利要求 43 的油墨, 特征在于: 其表面张力为 0.03-0.05N/m。

用于在印版的基底上喷墨的油墨组合物，其制备方法和制备平版印版的方法

发明领域

本发明涉及一种用于在制备印刷板（printing plate）和由此得到的平版印版（printing form）中使用的油墨。更特别地，本发明涉及一种包括聚合物化合物的组合物，其适用于在通常是金属板但不限于此的基底上喷墨，该基底在处理后可以用作平版印刷中的印版。

发明背景

有几种类型的油墨，例如印刷油墨和用于制备印刷板的油墨。印刷油墨通常被用于在最终的基底上印刷，生成最终的产品。用于制备印刷板的油墨在印刷工艺中的不同阶段使用并且具有不同的要求。用于制备印刷板的油墨在基底上使用，产生图像区域和非图像区域。这些区域稍后与印刷油墨接触以将印刷油墨转移到最终的基底上。本发明涉及用于制备印刷板的油墨。

在胶印平版印刷方法中，已经长久使用所开发的具有亲油性图像区域和亲水性非图像区域的平版印刷板。当水应用于该板时，水将在亲水性区域即板的非图像区域上形成薄膜，并且水将以微小的液滴接触亲油性板区域。当基于油的油墨组合物应用于该板时，其将不会给非图像的水膜印上油墨，但其将乳化憎水性图像区域上的水滴，该图像区域然后吸收油墨。所得的图像转移或者“胶印”到胶板（rubber blanket）上，该胶板然后被用来印刷到介质例如纸上。

用来制备印刷板的板可以是，但不限于，具有不同的表面处理的铝板。这些表面可以被阳极化处理、粒化的或者硅化的，以获得具有例如酸性、两性或碱性性质的表面。哪一个板是可用的取决于后来用于生成亲油性区域的方法和/或组合物。该亲油性区域可以通过采用油墨、树脂、蜡等表面处理而生成。然后将印刷板干燥、固化、加热、

清洗或者进行其他处理以制备最终的板。

已知使用喷墨技术，例如压喷、热喷、泡喷、按要求滴落或者连续的喷墨而采用不同种类的油墨在这些板上印刷。出于该目的，油墨必须具有某些特性。其必须具有在一定限度内的表面张力。只要在板到油墨的界面上的表面张力 σ 小于在板与空气之间的界面平面上的表面张力 σ ，则油墨将扩散。如果表面能太高，则由杨氏方程给出的接触角将大于 90° ，这将造成水滴弹回。另外，板必须具有用于生成亲油性区域的强制性部分。

US 2002/0109763 A1 披露了使用硼酸和硼酸酯作为粘接到板表面上的油墨的组分。这些油墨适用于氧化的金属表面，特别是阳极化的铝表面。

EP 1157825 A1 披露了使用磷酸酯作为使得印刷板亲油性的组分。这些油墨还限于在优选已经被阳极化的氧化的金属表面上使用。

EP 1157827 A1 披露了使用杂环化合物作为油墨中的亲油剂。这些油墨还主要限于在优选已经被阳极化的氧化的金属表面上使用。

W00046038 披露了使用某些聚合物和共聚物作为油墨组合物的亲油性组分。其披露了使用部分或完全中和的酸性聚合物用于在碱性板上使用。其进一步披露了使用含有多个叔胺基团作为聚合物主链一部分的部分或完全中和的碱性聚合物用于在酸性板上使用。

以前提及的油墨都具有这样的阻碍：它们仅仅适用于某些板，例如酸性聚合物用于碱性板和碱性聚合物用于酸性板。如果一种油墨可以在任何类型的印刷板上使用，则这将会是大的优势。

另外，以前的油墨具有相对长的干燥时间。迅速干燥和硬化的油墨将有助于印刷板的处理，因为它们将较小地对震动敏感。

US6183923B1 披露了在金属基底上使用的基于油的油墨。披露了另外的油溶性染料。

US5973025 披露了一种包括作为盐存在的、具有酰胺官能度和中和的酸官能度的聚合物的油墨。在该专利中没有提及苯乙烯单体并且另外没有指出在制备平版印刷板中使用这种油墨。

EP1088866A1 披露了一种包括具有酰胺官能度和中和的酸官能度的聚合物的油墨。在该申请中没有披露使用脂肪酸和金属络合物。

最后三篇文献披露了不能与制备印刷板相关的印刷油墨。

发明概述

本发明的目的是提供一种流体组合物，其可以用作用于在所有类型的板上喷墨的油墨以制得可印刷的介质。此外，本发明的目的是提供一种在其已经被涂覆到印刷板上之后迅速干燥和硬化的油墨。

本发明基于这样的发现：酰胺化的酸性聚合物和共聚物可以粘接所有类型的板，并且它们在喷射到板上和进行加热之后非常迅速地干燥并且较快地形成完整的结构。如果酰胺化的酸性聚合物与脂肪酸和任选地优选以络合物形式的一种或多种过渡金属混合，则获得甚至更好的油墨。通过将脂肪酸和金属离子加入含有酰胺化的酸性聚合物的油墨组合物，获得特别合适的油墨。

根据本发明，提供一种平版印版，其包括：

- 基底，优选为金属板，和

- 包括带有酸基团的聚合物或共聚物的油墨，

其中至少一个所述基团已经转化成相应的酰胺。

进一步提供一种制备平版印版的方法，包括以下步骤：

- 用包括带有酸基团的聚合物或共聚物的油墨处理基底，优选为金属板，其中至少一个所述基团已经转化成相应的酰胺；

- 将基底干燥，

- 任选地加热基底。

进一步提供一种制备用于在本方法中使用的油墨的方法，包括以下步骤：

- a) 用胺处理含有酸基团的聚合物或共聚物，

- b) 将 pH 调节至 7 以上，

- c) 任选地加入脂肪酸、油或蜡，

- d) 任选地加入一种或多种过渡金属或金属络合物，

- e) 任选地加入着色剂，

f) 任选地加热油墨。

最后提供一种包括带有酸基团的聚合物或共聚物的含水油墨，其中至少一个所述基团已经转化成相应的酰胺，并且其特征在于该油墨进一步包括 0.001wt%至饱和的一种或多种脂肪酸和任选地一种或多种以下组分：

- 0.1-20wt%的表面活性剂，
- 0.1-20wt%的着色剂，
- 0.001-10wt%的至少一种得自过渡金属族的金属或金属络合物，
- 0.1-80wt%的表面张力/粘度改性剂，
- 0.01-20wt%的亲水性添加剂。

该油墨适用于喷墨。

本发明进一步包括使用根据本发明的油墨以制备印刷板。

本发明的油墨适用于以其所有的形式喷墨，例如泡喷、压喷、热喷、按要求滴落或者连续的喷墨。

本发明的优点在于：本发明的油墨可以在几乎任意的金属板上并且至少在任意的铝板上使用。该油墨迅速干燥并且具有对在油墨中产生气泡较小的倾向性，因此特别适用于印刷工业。

在一个实施方案中该油墨是水溶性的，由于所得到的较干净的印刷方法，这是所希望的。

发明详述

本申请人已经发现：包括带有酸基团的聚合物的油墨组合物，其中至少一个所述基团已经转化成相应的酰胺，可以足够牢固地粘接到可用于制备平版印版的酸性和碱性金属表面上。用于酰胺的胺可以是，但不限于，氨、烷基胺、二烷基胺和芳族胺。

正是未酰胺化的酸基团的酸碱平衡和酰胺基团的酸碱平衡允许了油墨粘接到酸性和碱性金属表面上。在 pH 高于 7 下，同时存在至少 3 种以下形式的取代基： COO^- 、 COOH 、 CONR_2 、 CONR_2H^+ ，

其中 R 独立地可以是氢、烷基（支化或未支化的）、环烷基或者芳族基团；每一基团任选地含有另外的取代基。

该油墨适用于喷墨，例如泡喷、压喷、热喷、按要求滴落或者连续的喷墨。该油墨可以通过采用脂肪酸、染料和/或任选地一种或多种得自过渡金属族、优选以络合物形式的金属将其处理而进一步改进。

染料实质上用于在印版上显示图像区域。但某些染料例如若丹明另外改进了图像区域的性能。

金属或金属络合物提高了染料在水中的溶解度并且它们稳定了染料粘接到印版的表面。并不是所有的染料需要金属或金属络合物以令人接受地粘接到印版的表面上，而是有不借助于金属或金属络合物而不足够牢固地粘接到版上的染料的例子。

脂肪酸提高了图像区域的亲油性并且由此将印刷油墨转移到最终的基底上的能力，导致了印版增加的运转长度。

优选地，该聚合物或共聚物进一步包括优选带有一个或多个双键的烃部分，例如由苯乙烯和甲基丙烯酸酯制得的共聚物。

油墨

根据本发明的油墨包括带有酸基团的聚合物或共聚物。带有酸性基团的单体可以选自，但不限于，丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、富马酸酐。用于共聚物的另外单体包括，但不限于，苯乙烯、磺化苯乙烯、乙烯基等。聚合物可以是，但不限于，嵌段、接枝、无规嵌段或无规接枝聚合物。

用于与酸基团反应以生成酰胺的合适的碱是氨、甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、甲基乙基胺、丙胺、二丙胺、异丙胺、二异丙胺等。然而还可使用具有至多 C20 烷基链的胺。

特别合适的聚合物是 Joncryl 聚合物，其是苯乙烯-丙烯酸酯聚合物。摩尔质量高于 250g/mol 的聚合物或共聚物是合适的。在本发明的一个实施方案中，优选聚合物的平均摩尔质量高于 10000g/mol，最佳为高于 14000g/mol，一种这样的聚合物是 Joncryl 690。

正如所提及的那样，油墨可以任选地包括脂肪酸、蜡或者粘附酰胺的任意种类的类似材料。当使用时，脂肪酸或脂肪酸醇以 0.001wt% 至饱和而存在。脂肪酸可以任选地基于部分或 100%皂化的聚合物。脂

肪酸可以是含有 4-26 个碳原子的任意脂肪酸。脂肪酸可以是饱和或者不饱和的。其除了酸基团之外还可以含有一个或多个另外的官能团。这些官能团可以是，但不限于，选自下列的这些：胺、亚胺、酯、醚、酮、醛、硫酸盐、砒、硫化物、磷酸盐和磷酸酯。脂肪酸可以是，但不限于：月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸和亚麻酸。特别合适的脂肪酸是从羊毛脂中提取或者衍生自羟基化的羊毛脂，优选以羊毛脂油、羊毛脂酸或羊毛脂醇的形式

的脂肪酸。

在另一个实施方案中，蜡被用作脂肪酸的补充物或替代物。这种合适的蜡的例子是 Ritaalfa™ 和 Ritawax™，其包括有羊毛脂。

油墨还可以包括任何形式的有机或非有机的油，其或者在酰胺键上或者在聚合物的另一个位置上粘接到酰胺化的聚合物上。所述的油可以选自，但不限于，硅酮油或醚油。

在优选的实施方案中，油墨还包括一种或多种过渡金属。当使用时，过渡金属/金属以 0.001-10wt% 的浓度存在。

油墨可以进一步含有 5-90% 的水。

在另一个实施方案中，起始材料即聚合物或共聚物，可以作为酰胺购买。然后用碱处理聚合物或共聚物以保持溶液碱性。然后将一种或多种在前提及的添加剂应用于如对酸性聚合物或共聚物所述的混合物。

油墨可以是包括一种或多种液体的乳液或溶液。在优选实施方案中，其中一种液体是水。

在酰胺化之后，将碱加入混合物以保持混合物碱性，即 pH 在 7 以上，即在其中酸性化合物加入混合物的情况下。优选地，将 pH 保持在 7.5-8.5。所加入的碱可以是任意种类的碱，但优选氨，例如优选 30% 的氨的水溶液。

所得的油墨将具有 1.0-15mPa·s，优选 1.5-4.5mPa·s，最佳为 2.5-4.5mPa·s 的动态粘度。优选地，油墨将具有 0.01-0.10N/m，优选为 0.02-0.06N/m，最优选为 0.03-0.05N/m 的表面张力。通过加入

具有不同表面张力的液体或者通过加入表面活性剂调节表面张力和动态粘度以将数值精确到所述限度内。所述液体可以是，但不限于，得自以下列表的一种或多种液体：

乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二乙醚、乙二醇单正丙醚、乙二醇单异丙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇单仲丁醚、乙二醇单异丁醚、乙二醇单叔丁醚、乙二醇单正戊醚、乙二醇单正己醚、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇二乙醚、丙二醇单正丙醚、丙二醇单异丙醚、丙二醇单正丁醚、丙二醇单仲丁醚、丙二醇单异丁醚、丙二醇单叔丁醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇单正丙醚、二乙二醇单异丙醚、二乙二醇单正丁醚、二乙二醇单仲丁醚、二乙二醇单异丁醚、二乙二醇单叔丁醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇单正丙醚、二丙二醇单正丁醚、聚乙二醇单丙醚、聚乙二醇单丁醚、乙二醇、丙二醇、具有 1-6 个碳原子的任何醇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、2-丙醇等。从文献中得知这些化合物将改变水溶液的表面张力和粘度。该液体可以以 0.1-80wt% 的数量存在。

表面活性剂可以是，但不限于，季铵盐、铵盐、磺酸盐和磺酸。它们可以以 0.1-20wt% 的数量存在。

在其所有实施方案中，油墨在干燥并且加热至超过 120℃，优选加热至 170℃-220℃，最佳加热至 190℃-210℃ 之后形成斑点。这些斑点形成亲油性的，并且优选为憎水性的结构，其粘附到印版的基底上。所干燥和硬化的油墨变成所得印版的印刷油墨接受层。油墨是亲油性的，并且因此印刷油墨粘附到其中油墨沉积在金属表面上的区域（图像区域）。在未图像区域上，表面保持亲水性，并且仅有水将粘附到那些区域上。在本申请中，“图像”是用于平版印版的字母和图像的术语。印刷油墨正是吸附在该图像上。

油墨优选具有 15°-80°，更优选为 15°-65° 的润湿角。

在优选实施方案中，油墨还含有 0.1-20wt% 的着色剂，并且最佳地着色剂是可溶于该混合物的染料。其他合适的着色剂是金属络合物

染料，最优选为过渡金属络合物。

阴离子染料可溶于水或者可以被制成可溶于水，因此适用于本发明。当可以任选地通过少量非极性液体制成水溶性时，可以使用另外的阳离子染料。更优选的是与聚合物和/或基底形成键接和/或携带强的憎水性部分的那些染料。尤其优选的染料是若丹明 B、倍花青、甲基绿、苏丹IV、赤藓红 B 和结晶紫。

所使用的染料、脂肪酸、金属络合物和蜡的数量或种类取决于已经转化成酰胺基团的酸基团的数量。因此通过改变酰胺化的程度可以使用在其它情况不可能使用的所特别希望的染料或脂肪酸。

所得的印版应该能够进行许多次运行，优选其应该能够实现超过 50000 页，最佳为超过 100000 页复印的运行长度。

制备油墨的方法

通过采用由先前提及的单体制备的聚合物或共聚物，优选 N-对-苯乙烯-N-对-丙烯酰基类型，最优选为 Joncryl690，并且将其与 NH_3 的水溶液混合而制备油墨。将混合物加热至 65°C - 180°C ，优选 70°C - 150°C ，最佳约 80°C 。任选地将先前提及的种类的脂肪酸、蜡和/或油与强碱一起加入。将混合物保持加热并且该方法可以任选地在 0.1 - 150atm 的压力下进行。可以另外将得自过渡金属族的一种或多种金属加入混合物。

用等量的水稀释该碱-混合物。另外，加入 0.1 - 5% 含水的 NH_3 溶液，优选 30% 的溶液，优选地为色料。即使该色料是酸性的，也加入足够的氨以保持溶液碱性，即将溶液保持在 $\text{pH}>7$ ，并且优选地 pH 为 7.5 - 8.5 。

在选择的方法步骤中，在聚合物与氨之间直接将脂肪酸和/或油的皂或聚皂和/或皂类似物加入该方法。这些皂与酰胺的酰基部分连接或者与聚合物的其他官能团连接。由此形成胶束状的聚合物-酰胺-皂-络合物，其部分溶于水。在被置于基底例如优选由铝制成的金属板上并且在高于 120°C 的温度，优选为 170°C - 220°C ，最佳为 190°C - 210°C 下干燥和烘焙之后，所得的混合物产生互相连结的交叉粘接的网状结

构。该网状结构牢固地粘接到基底表面，并且所得的产品就是平版印版。在加热期间，将油墨烘焙到基底表面中。

合适的油墨组合物在下表中给出：

油墨号	1	2	3	4	5	6	7
苏丹IV	1.3	1.3			1.5		
Chromidye 乙基红				4.3		4.3	
Chromidye 若丹明 B			25				25
乙醇	10	8	25	23	10	23	25
蒸馏水	57.9	47.5	16	62.9	57.9	62.9	15.9
Dowanol	14	12	25		14		25
氨	2	1.6	2	3.3	2	3.3	2
“Joncryl®690”	14.7	12	7	6.4	14.5	6.4	7
羊毛脂		15.2	5				
NaOH		2.4					
中性的羊毛脂皂	0.1			0.1	0.1	0.1	0.1

数量是 wt%。所使用的碱可以被任何碱代替，并且皂可以被任何皂代替。优选中性皂。

制备印版的方法

通过任何种类的喷墨将根据本发明的油墨涂覆到基底上。然后在高于 120℃ 的温度，优选为 170℃-220℃，最佳为 190℃-210℃ 下将基底干燥和烘焙。所干燥的油墨就是印版的印刷图像。

实施例 1

酰胺化的 Joncryl 690 通过以下方式制备：在 80℃ 下伴随着搅拌将 50gH₂O 中的 25g 得自 Johnson Polymers Inc. 的不含水的结晶无规聚-苯乙烯-丙烯酰基与 9g 30% 的氨混合大约 30 分钟。随后，采用相同数量的水和至少足够的氨稀释该混合物，以即使加入酸性组分也保持混合物碱性 (pH>7)。

实施例 2

油墨如实施例 1 所述，其中在搅拌之前将 14gDowanol 与聚合物和铵混合。

实施例 3

将羟基化的羊毛脂、羊毛脂油、羊毛脂酸或羊毛脂醇加入到得自

实施例 1 的酰胺化的 Joncryl 中至饱和。由此生成苯乙烯-丙烯酰基-酰胺-脂肪酸的络合物。在这些络合物中,羊毛脂油仅仅部分可溶于碱性的水溶液,并且因此形成小的胶束。然后将该混合物喷射到板上,此后在高于 150℃ 的温度下将板干燥并且烘焙。在加热期间,该混合物形成交联的网状结构,其粘接到铝板上。该粘接足够地牢固以使得将铝板用作平版印刷的印版。

实施例 4

以至多 5wt% 铬的数量将铬 (III) 络合物加入实施例 2 的混合物。将该混合物喷射到如前所述那样干燥和烘焙的铝板上。金属-苯乙烯-丙烯酰基-酰胺-脂肪酸的网状结构现在甚至更牢固地粘接到铝板上。所得的印版因此可以被用于延长的运行长度,超过 100000 页。

实施例 5

优选的油墨组合物是 100g 酰胺化的 Joncryl 690 与 20g EtOH 和 2g 苏丹 IV 混合。

实施例 6

已经将得自 permanent penol markers 777 和 750 的油墨涂在铝表面上。所述的油墨包括丙烯酸酯、Fe-、Zi-、Va-、Mn-、Mb-、Co-、Cr-和 Ti-络合物。丙烯酸酯和金属的络合物特别牢固地粘接到铝表面上,丙烯酸酯的烷基部分于是提供了用于制备印版所必需的亲油性和憎水性区域。