

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B41D 5/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99103418.X

[43]公开日 1999年11月10日

[11]公开号 CN 1234338A

[22]申请日 99.3.11 [21]申请号 99103418.X

[30]优先权

[32]98.3.12 [33]US[31]09/041,548

[32]98.7.24 [33]US[31]09/122,261

[71]申请人 压缩技术公司

地址 美国新罕布什尔州

[72]发明人 T·E·刘易斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

权利要求书4页 说明书12页 附图页数3页

[54]发明名称 降解碎屑减少的平版印刷成像方法和有关结构

[57]摘要

通过使接受油墨的表面不受来自印刷元件表面层的碎屑的影响或通过完全防止有害碎屑的形成,克服烧蚀型平版印刷印版热降解性能缺陷。在一个解决方案中,接受油墨的表面是高度交联的聚合物。制成的固化基质具有足够强的三维键合抵抗因成像过程所致的熔化、软化或化学降解。或者,位于成像层和表面层之间的插入层防止表面层因成像辐射或下面成像层的烧蚀而发生明显的热降解,以及形成不产生碎屑或产生的碎屑具有类似于基质的——例如不降低下面的接受油墨表面的亲油性的、对油墨和/或水源液的亲合力。成像之后,绝缘层的残余部分和印版接受成像辐射的地方的表面层一起被除去。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

- 1、一种平版印刷元件成像的方法，该方法包括以下步骤：
 - a、提供一种有印刷表面的印刷元件，包括第一固体层，位于第一层下面的第二固体层和位于第二层下面的耐热层，第一层和耐热层对油墨的亲合力不同，第二层而不是第一层由经受成像辐射烧蚀吸收的材料制成；
 - b、选择印刷表面相应于成像图案的地方暴露于成像辐射以便烧蚀第二层而不使耐热层发生物理变化，从而避免从上层落下碎屑；和
 - c、除去第一和第二层在印刷元件接受辐射的地方的残余部分。
- 10 2、权利要求 1 的方法，其中的耐热层是高度交联的聚合物。
- 3、权利要求 1 的方法，其中印刷元件的第二层是金属。
- 4、权利要求 3 的方法，其中的金属包括钛。
- 5、权利要求 1 的方法，其中的印刷元件进一步包括位于耐热层下面的基质。
- 6、权利要求 2 的方法，其中的耐热层是聚丙烯酸酯。
- 15 7、权利要求 6 的方法，其中的聚丙烯酸酯是多官能丙烯酸酯。
- 8、权利要求 6 的方法，其中的聚丙烯酸酯是以蒸汽沉积然后固化涂覆上的单官能和多官能丙烯酸酯混合物。
- 9、权利要求 1 的方法，其中的耐热层是 T—树脂。
- 10、权利要求 1 的方法，其中的耐热层是梯形聚合物。
- 20 11、一种平版印刷元件，包括：
 - a、第一固体层；
 - b、位于第一层下面的第二固体层；和
 - c、位于第二层下面的耐热层，其中
 - d、第一层和耐热层对油墨的亲合力不同；
 - 25 e、第二层而不是第一层是由经受成像辐射烧蚀吸收的材料制成的；和
 - f、耐热层不因成像辐射而发生物理变化。
- 12、权利要求 11 的元件，其中的耐热层是高度交联的聚合物。
- 13、权利要求 11 的元件，其中印刷元件的第二层是金属。
- 14、权利要求 13 的元件，其中的金属包括钛。
- 30 15、权利要求 11 的元件，其中的耐热层是聚丙烯酸酯。

16、权利要求 15 的元件，其中的聚丙烯酸酯是多官能丙烯酸酯。

17、权利要求 11 的元件，其中的耐热层是 T—树脂。

18、权利要求 11 的元件，其中的耐热层是梯形聚合物。

19、一种平版印刷元件成像的方法，该方法包括以下步骤：

5 a、提供一种有印刷表面的印刷元件，包括第一固体层，位于第一层下面的绝缘层，成像层和位于成像层下面的基质，第一层和基质对油墨的亲合力不同，成像层而不是第一层由经受成像辐射烧蚀吸收的材料制成；

b、选择印刷表面相应于成像图案的地方暴露于成像辐射以便烧蚀成像层，绝缘层防止第一层因成像辐射而发生明显热降解，绝缘层热降解产生的碎屑具有与基质类似的对至少一种印刷液体的亲合力；和

c、除去第一层、绝缘层和成像层在印刷元件接受辐射的地方的剩余部分。

20、权利要求 19 的方法，其中印刷元件的绝缘层是聚硅烷。

21、权利要求 19 的方法，其中印刷元件的绝缘层是丙烯酸酯。

22、权利要求 19 的方法，其中的绝缘层是亲水的，去除步骤包括向印刷元件
15 施以含水液体。

23、权利要求 22 的方法，其中的绝缘层选自羟基乙基纤维素和聚乙烯醇化学种类 (chemical species)。

24、权利要求 19 的方法，其中印刷元件的成像层是金属。

25、权利要求 24 的方法，其中的金属包括钛。

26、权利要求 19 的方法，其中的绝缘层是 T—树脂。

27、权利要求 19 的方法，其中的绝缘层是梯形聚合物。

28、一种平版印刷元件，包括：

a、第一固体层；

b、位于第一层下面的绝缘固体层；

c、位于第一层下面的成像固体层；和

d、位于成像层下面的基质，其中

e、第一层和基质对选自由油墨和脱墨液体的至少一种印刷液体的亲合力不

同；

f、成像层而不是第一层由经受成像辐射烧蚀吸收的材料制成；和

30 g、绝缘层防止第一层因成像辐射而发生明显热降解，绝缘层热降解产生的

碎屑具有与基质类似的对至少一种印刷液体的亲合力。

- 29、权利要求 28 的元件，其中的绝缘层是聚硅烷。
- 30、权利要求 28 的元件，其中印刷元件的绝缘层是丙烯酸酯。
- 31、权利要求 28 的元件，其中印刷元件的绝缘层是水溶性的。
- 5 32、权利要求 28 的元件，其中的绝缘层是亲水的。
- 33、权利要求 32 的元件，其中的绝缘层选自羟基乙基纤维素和聚乙烯醇化学种类 (chemical species) 。
- 34、权利要求 28 的元件，其中印刷元件的成像层是金属。
- 35、权利要求 34 的元件，其中的金属包括钛。
- 10 36、权利要求 28 的方法，其中的绝缘层是 T—树脂。
- 37、权利要求 28 的元件，其中的绝缘层是梯形聚合物。
- 38、一种平版印刷元件成像的方法，该方法包括以下步骤：
 - a、提供一种有印刷表面的印刷元件，包括第一固体层，位于第一层下面的中间层，金属成像层和位于成像层下面的基质，第一层和基质对选自油墨和脱墨液体的至少一种印刷液体的亲合力不同，成像层而不是第一层由经受成像辐射烧蚀吸收的材料制成；
 - b、选择印刷表面相应于成像图案的地方暴露于成像辐射以便烧蚀成像层，中间层热降解产生的碎屑对不溶解第一层的清洗液具有亲合力；和
 - c、除去第一层、中间层和成像层在印刷元件接受辐射的地方的残余部分。
- 20 39、权利要求 38 的方法，其中的中间层是二氧化硅材料。
- 40、权利要求 38 的方法，其中的中间层对成像辐射是透明的。
- 41、权利要求 38 的方法，其中的中间层不因成像辐射而降解。
- 42、权利要求 38 的方法，其中的基质反射未吸收的成像辐射。
- 43、一种平版印刷元件，包括：
 - a、第一固体层；
 - b、位于第一层下面的中间固体层；
 - c、位于第一层下面的成像固体层；和
 - d、位于成像层下面的基质，其中
 - e、第一层和基质对选自油墨和脱墨液体的至少一种印刷液体的亲合力不
- 30 同；

f、成像层而不是第一层由经受成像辐射烧蚀吸收的材料制成；和
g、中间层热降解产生的碎屑对不溶解第一层的清洗液具有亲合力。

44、权利要求 43 的元件，其中的中间层是二氧化硅材料。

45、权利要求 43 的元件，其中的中间层对成像辐射是透明的。

5 46、权利要求 43 的元件，其中的中间层不因成像辐射而降解。

47、权利要求 43 的元件，其中的基质反射成像辐射。

说 明 书

降解碎屑减少的平版印刷成像方法和有关结构

5 这是 1998 年 3 月 12 日申请、序列号为 09/041548 的美国专利申请的部分继续。

本发明涉及数字式印刷设备及方法，更具体地说涉及由数控激光输出加压或不加压的平版印刷印版结构的成像。

胶版印刷技术中，在印刷元件上可印图像呈可接受油墨（亲油）的图案和拒 10 绝油墨（疏油）的平面区域。油墨一旦施加在这些区域上，油墨能被有效地在图 像图案处以相当的保真度转印到记录元件上。干法印刷系统所用印刷元件的疏墨 部位对油墨的排斥足以允许直接施加油墨。均匀施加在印刷元件上的油墨只在图 15 像图案处转印到记录元件上。一般印刷元件首先与被称为毯（blanket）滚筒的适 宜中间表面接触，然后该中间表面再将图像施加在纸或其他记录元件上。在典型的 喂纸印刷系统中，记录元件被加压滚筒压住，加压滚筒使其与毯滚筒接触。

在湿法平版印刷系统中，无图像的区域是亲水的，通过在加油墨之前向版上 先施加回潮（或“水源”）溶液获得所需要的疏墨性。脱墨水溶液可防止油墨粘 在无图像的区域而不影响有图像区域的亲油墨特性。

为了避开传统印刷技术中麻烦的摄影显影、印版安装和印版定位操作，从业 20 人员开发出能够以数字方式存储图像图案并把图案直接压印到印版上的电子替代 产品。电脑控制的印版成像设备包括多种形式的激光。例如，US 5351617 和 US 5385092（这两篇文献全文在此引作参考文献）描述了一种烧蚀记录系统，用低功 率激光输出去除图像图案处的一层或多层平版印刷空白，从而得到不需要摄影显 影的、印好的印刷元件。根据这些系统，激光输出由二极管指向印刷表面并集中 25 于该表面（或理想地集中在对激光烧蚀最敏感的层上，它一般位于表面层的下 面）。

US 5339737 和 Re.35512，和申请序列号为 08/700287 和 08/756267，文献全 文在此引作参考，描述了多种与这样的成像设备一起使用的平版印刷印版结构。

一般，印版结构可包括选定对油墨或脱墨液亲合（或排斥）的第一层——顶层。

30 第一层的下面是图像层，该层在相应于图像辐射（如，红外，或“IR”）的位置

被烧蚀。图像层下面是强力耐久的底层，它的特征是对油墨或脱墨液的亲合力（或排斥力）与第一层的相反。图像脉冲对接受烧蚀的第二层的烧蚀作用通常也使第一层消弱。通过瓦解顶层与下层的固着，在成像后清洗步骤中容易将其去除。这样形成的图像斑点对油墨或脱墨液的亲合力不同于未暴露的第一层的亲合力，这些斑点的图案形成平版印刷印版图像。

根据具体的印刷元件和成像条件，可观察到一些性能上的缺点。例如，硅氧烷表面的干印版会表现出暴露的接受油墨层（通常为聚酯层）的持墨力不足。这一表现的原因是复杂的；它不光是由硅氧烷碎屑顽固附着引起的。在未成像硅氧烷区域出现损害之前，通过例如简单地机械摩擦硅氧烷层就可以从接受油墨层上很好地去除所有用放大镜才能看见的碎屑。但这种印版还是会出现与亲墨力不足有关的印刷质量问题。尽管用溶剂洗涤基本改进了油墨接受性，但此法会软化硅氧烷和降低其与印版未成像位置的固着。此外，溶剂还带来环境、健康和安全方面的问题。

对成像方法及其对某些类型的印版结构的影响，特别是对那些在硅氧烷顶层下面有薄金属烧蚀层的结构的影响所进行的研究表明，观察到的印刷缺陷是由所用成像方法的细微化学和形态变化引起的。基于薄金属成像层的印版与例如有自氧化（如硝化纤维）烧蚀层可激光成像的印版相比，需要加热到更高的温度进行烧蚀。特别是在使用低功率成像源时需要暴露于灾难性的加热构成的时间会很显著，给不希望的热反应提供了机会。例如，二极管激光的低功率成像脉冲必须持续短时间（通常为 5—15 μ sec）以便将金属如钛加热到高于其熔点 1680°C。由于钛层与化学复合的硅氧烷层接触，这样的高温会引发产生硅氧烷热降解衍生产物的反应。与挥发的钛层发生化学、机械结合的分解产物可以自由地与下面的接受油墨膜表面作用。另外，暴露于能熔化和热降解膜表面的高温的结果是，该表面更易于与硅氧烷降解产物反应，也就更易于接受硅氧烷降解产物。这些降解产物对膜的粘附、注入、机械混合及化学反应影响了它的持墨力。

通过更详细地分析成像方法可以更好地认识这些作用。金属层所承受的为达到烧蚀必要温度所需要的、强烈的、长时间的局部加热对周围的印版内部结构产生许多物理影响。在金属层发生任何变化之前，形成了气泡将硅氧烷层抬起。气泡最可能是由与迅速加热的金属层接触的硅氧烷层内表面的气态均裂分解造成。

随即在金属层上形成一个洞，从暴露点的中心开始并向外扩散，象一滴熔融

金属，直至达到暴露区域的边缘。成像脉冲停止后，先前抬起的硅氧烷落回来。硅氧烷中余热持续和暴露的接受油墨层所造成的这一延迟应归因于表征聚合材料的相对低的热传导率。下层膜也发生相当大的由热诱发的物理变化。强热作用典型地使因成像而暴露的油墨接受膜表面形成多孔三维结构。

5 暴露的膜的表面能比未改性材料的表面能要低得多。例如聚酯，干洗后观察到的表面能接近 25 dyne/cm，与之相比未改性材料的约为 40 dyne/cm。所观察到的表面能变化很可能是由与热转化膜表面混合的硅氧烷副产物导致的。这些副产物在热构建的聚酯表面上堆积，将该表面有效地遮住了。由于化学和机械结合的共同作用，简单的摩擦清洗不足以去除表面能低的硅氧烷。这些作用影响了所得印
10 版接受油墨的性能。低的表面能使诸如硅氧烷的化合物与油墨脱粘；因此，降低亲油材料的表面能可降低它对油墨的亲合力。

本发明的第一个方面是通过使接受油墨的表面不受来自印刷元件表面层的碎屑的影响，从而消除热降解对性能的不利影响。这里所用的术语“碎屑”的含
15 意是，由化学作用如均裂或机械作用如剪切或撕裂引起的热降解产物，大小可从分子水平达到大片段（尽管也在显微范围）的水平。

根据本发明的这一方面，接受油墨的表面可以是高度交联的聚合物。术语“高度交联”的含意是指具有共价键三维网、粘着能密度非常高的聚合物。这样的材料一般由多官能单体固化（curing）（如，暴露于光化辐射或电子束源）获得，这种单体的每个分子能够与存在于反应混合物中的相同或不同化学种类（的分子）
20 的建立多个共价键。不过也可以采用单官能和多官能聚合前体相结合，只要所得的固化基质具有足够程度的三维结合抵抗成像导致的熔化、软化或化学降解。

相反，交联程度不高的聚合物（如在平版印刷印版中频繁用作接受油墨表面的聚酯膜）一般是热塑性的，具有可测定的玻璃转化温度 T_g ，在该温度下聚合物开始软化并随温度进一步升高而熔化。尽管根据本发明，作为印刷表面热塑性材料被
25 高度交联层代替，但它们可以在高度交联层下面提供有用的机械性能（如，减小高度交联层的必要厚度）或作为高度交联层合成和/或固化的平台。

适于用作高度交联层的聚合物包括聚丙烯酸酯和聚氨酯。适宜的聚丙烯酸酯包括多官能丙烯酸酯（即，以含有不只一个丙烯酸基团的单体为基础）及单官能和多官能丙烯酸酯的混合物。

30 对高度交联聚合物进行替换是可能的。接受油墨的表面可以是任何具有必要

的亲油性和抗热降解性、导热率低(避免从上面的成像层散失能量)的材料。例如陶瓷材料可以满足这些条件。

本发明的第二个方面是改变碎屑的特征而不是它会破坏的表面的特征。一个位于成像层和表面层之间的插入层可以阻止表面层在成像辐射时或下层成像层烧蚀时发生显著热降解，其组成还使所产生的碎屑具有与例如基质相似的对油墨和/或水源液的亲和力，且不降低下层接受油墨表面的亲油性。成像之后，残余的绝缘层与表面层一起在印版接受成像辐射的地方被去除。

在一个优选的方案中，绝缘层是聚硅烷——一种基于硅氧烷的材料，在长链中取代或未取代的硅氧烷原子直接彼此结合。这样的材料形成的碎屑不仅可具有亲油性，还能很好地粘附于可用作成像层的聚合的、金属的或无机材料上。因此，它们可以以各种方式涂覆在成像层上，包括最优先的真空沉积而后固化法。

另一个方案中，对绝缘层的选择不是根据碎屑的特征或根据其不产生碎屑的性能，而是根据成像之后协助上层一起除去的性能。这种绝缘层最好具有在成像后协助去除的官能团。例如，绝缘层可以是有亲水官能团的丙烯酸酯层，它使绝缘层的暴露部分与清洗液反应。或者，绝缘层可以是亲水的；例如，羟基乙基纤维素或聚乙烯基醇能很好地粘附于金属和硅氧烷层上。

通过下面结合附图对本发明的详细说明可以更容易地理解上面的讨论，其中：

图1是平版印刷印版的放大剖视图，印版有硅氧烷顶层、金属或含金属的成像层、接受油墨的绝缘层和基质；

图2是平版印刷印版的放大剖视图，印版有硅氧烷顶层、绝缘层、金属或含金属的成像层和基质；

图3A示意了图2所示印版的成像效果；

图3B示意了用水基液体清洗成像印版的效果；和

图4是平版印刷印版的放大剖视图，印版有硅氧烷顶层、二氧化硅层、金属或含金属的成像层和基质。

适于与目前的印刷元件结合使用的成像设备包括至少一个激光装置，在印版的最大响应区发射激光，即 λ_{max} 很接近波长区的区域，印版在该处吸收最强。⁷³⁷和⁵¹²专利(公开的全文在此引作参考)详细描述了在近IR区发射的激光规格；本领域技术人员熟知在电磁光谱其他区域发射出的激光。

'737 和'512 专利也详细的介绍了适宜的成像结构。简单地说，激光输出可以通过透镜或其他光导元件直接射到印版表面上，或用光导纤维电缆从精细定位的激光传输到空白印版表面上。控制器和相应的定位硬件保持光线输出精确定位在印版表面上，扫描表面上的输出，在邻近印版的选定点或区域的位置激活激光。

5 控制器负责收入要复制到印版上形成原件的精确正像或反像的原始文件或图画的成像信号。成像信号以位图数据文件的形式存在计算机中。这种文件可以由光栅成像器(RIP)或其他适宜方式形成。例如，RIP 可以按页面描述语言接受输入数据，它定义了所有需要转移到印版上的特征，或页面描述语言与一种或多种成像数据文件相结合。所建立的位图用来定义色调及屏幕的频率和角度。

10 成像设备可以自动操作，仅起印版器的作用，或者可以直接结合到平版印刷机中。在后一种情况中，图象施加在空白印版上之后立即开始印刷，从而大大缩短印刷机的准备时间。成像设备可以为平板记录器或鼓形记录器的形式，空白印版位于转鼓圆柱表面的内侧或外侧。显然，外侧转鼓的设计更适合于原地使用在印刷机上，其中印刷滚筒本身构成记录器或绘图仪的转鼓元件。

15 在转鼓构型中，激光束和印版之间必要的相对运动是通过转鼓(和固定于其上的印版)相对其轴旋转和平行于旋转轴移动光束获得的，从而环绕印版扫描在轴方向上“长”出图像来。或者，光束可平行转鼓轴移动，每次与印版交叉后，变角度增大以便在印版上环绕“长”出图像来。在两种情形中，光束扫描完毕后，与原始文件或图画相应的图像(正或反)就已经施加在印版表面上了。

20 在平板构型中，光束划过印版的每个轴，每通过一次就转换到其他的轴。当然，光束和印版之间的必要相对运动可通过印版的运动而不是(或附加)光束的移动来获得。

无论光束的扫描方式是什么，一般优选(对加压实施方式来说)使用多条激光并将它们的输出引导到单一书写排列中。在每交叉或沿着印版通过一次，按由排列发出光束的数目和需要的图形分辨率(即单位长度上图像点的数目) 所测定的距离来标引书写排列。不加压的实施方式能频繁使用一个激光作为成像源，它被设计成适应非常迅速的印版运动(如，用高速发动机)从而可以利用高速的激光脉冲。

本发明的代表性的印刷元件示于图 1 和 2。这里的术语“印版”或“元件”指能够记录由对油墨和/或水源液亲和力不同的区域定义的图像的任何种类的印刷元件或表面；适宜的结构包括传统的安在印刷机的印版转鼓上的平面式平版印

刷印版，但也可包括滚筒式的（如，印版滚筒的旋转表面）、环形带或其他的装置。

参看图1，第一种印刷元件包括基质100，绝缘层102，吸收辐射成像层104和表面层106。

5 表面层106一般是排斥油墨的硅氧烷聚合物或氟聚合物，而层102是亲油的，接受油墨。层104一般是非常薄的金属层。这一层相应于成像辐射烧蚀。

基质100的特点根据用途而定。如果刚性和空间稳定性比较重要，基质100可以是金属，如5-mil铝板。最好铝是抛光的以便将任何从上层透过的辐射反射回成像层104。或者，层100可以是聚合物，如聚酯膜；同样，膜的厚度很大程度上由用途决定。通过使用反射成像（如IR）辐射的含颜料金属，可以在聚合物基质100中获得反射性能的优点。适于用作IR反射基质100的材料是涂覆有ICI膜，Wilmington,DE,的白329膜，它利用反射IR的硫酸钡作为白颜料。优选的厚度为0.007英寸。最后，如果需要，聚合基质100可以叠层在金属支承物(未示出)上，此时的厚度优选0.002英寸。如US 5570636所述，金属支承物或叠层粘合剂15 可反射成像辐射，公开的全文在此引作参考。

层102包括有能够承受成像辐射和上层104的烧蚀的化学和物理整体。优选地，层102是基本耐热的高度交联聚合物。但其他耐熔、耐热、亲油的材料如陶瓷材料可以代替用作层102。材料的选择一般从应用技术、经济和需要的最大厚度方面考虑决定。

20 例如，如下论述的层104最好通过真空条件下沉积涂覆。因此，优先用可真空沉积的材料作层102，从而可以在通常的真空条件下在一个室或连着的一系列室中多次沉积构建起连续的层。US 5440446、4954371、4696719、4490774、4647818、4842893和5032461详细描述了适宜的方案，公开的全文在此引作参考。根据这些专利，丙烯酸酯单体在真空下以蒸汽形式涂覆。例如，单体可以闪蒸并25 注入真空室中，在那里冷凝在表面上。然后单体暴露于光(一般是紫外线，或UV)照射或电子束源进行交联。

US 5260095描述了相关的解决方案，公开的全文在此引作参考。根据该专利，丙烯酸酯单体可以在真空下涂在或涂覆在表面上而不是由蒸汽冷凝上。同样，单体被涂覆上以后暴露于UV或EB进行交联。

30 这些方法中的任一种均可用来将层102涂覆到基质100上。此外，不限于使

用单体，低聚物或大的聚合片段或前体也可用于每种技术中然后交联。如'446 专利第 8—10 栏所述，可用的丙烯酸酯材料包括普通的单体和低聚物(单丙烯酸酯、二丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等等)以及根据具体应用进行化学改进的丙烯酸酯。代表性的单丙烯酸酯包括丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸三癸酯、丙烯酸己内酯、乙氧基化壬基苯基丙烯酸酯、丙烯酸异冰片酯、三丙二醇甲基醚单丙烯酸酯和 2,2—二甲基丙二醇丙氧基化甲基醚单丙烯酸酯；可用的二丙烯酸酯包括 1,6—六千里光醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇(200)二丙烯酸酯、四丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇(400)二丙烯酸酯、聚丙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化 2,2—二甲基丙二醇二丙烯酸酯、UCB Radcure 提供的 IRR—214 产品(脂族二丙烯酸酯单体)、丙氧基化 1,6—六千里光醇二丙烯酸酯和乙氧基化 1,6—六千里光醇二丙烯酸酯；可用的三丙烯酸酯包括三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)和乙氧基化 TMPTA。

最后，丙烯酸酯官能的或其他适宜的树脂涂覆层可以根据本领域已知的技术在常规条件(在常压条件下)施加在基质 100 上，然后固化。在这样的一个方法中，一种或多种丙烯酸酯被直接涂覆在基质 100 上并固化。在另一个方法中，一种或多种丙烯酸酯与一种溶剂(或多种溶剂)结合浇铸在基质 100 上，然后溶剂被蒸发掉，沉积的丙烯酸酯固化。促进以低的涂覆重量实现高度均匀涂覆的挥发性溶剂是优选的。丙烯酸酯涂层还可以包括溶解于或分散于丙烯酸酯的非丙烯酸酯官能化合物。

丙烯酸酯的替代物包括热固性、异氰酸酯基的环乙亚胺和环氧化物。热固反应可包括，例如，氨基塑料树脂与主要涂层树脂的羟基位置反应。酸环境的形成和加热会大大促进这些反应。

异氰酸酯基的聚合物包括聚氨酯。一个典型的方法包括两部分尿烷，其中异氰酸酯成分与一个或多个“主链”树脂(经常被称为“多元醇”成分)的羟基位置反应。典型的多元醇包括聚醚、聚酯和有两个或多个羟基官能位置的丙烯酸。重要的改性树脂包括羟基官能的乙烯基树脂和纤维素酯树脂。异氰酸酯成分有两个或多个异氰酸酯基团，是单个的或低聚的。反应一般在室温下进行，但加热和选用包括锡化物和叔胺的催化剂可加速反应。通常的做法是在使用之前将异氰酸酯官能成分与多元醇成分混合。反应开始，但在室温下速度足够慢使得有一个“适 30 用期”，在此期间涂层被涂覆上。

在另一个方法中，异氰酸酯以“嵌段”的形式使用，其中异氰酸酯成分与诸如苯酚或酮肟的其他化合物反应产生惰性的、亚稳的化合物。此化合物是设计来在升高的温度下分解放出活性异氰酸酯成分，该成分随即反应使涂层固化。在涂层配方中结合进适宜的催化剂会加速反应。

- 5 环乙亚胺被频繁地使用在基于羧基官能树脂的交联水传递涂层中。羧基结合到树脂中提供了与水溶性胺类形成盐的位置，一个树脂溶解于或分散于水中的反应整体。在水和溶解的胺已经在涂层沉积时蒸发后在室温下进行反应。环乙亚胺在使用的时候加入到涂层中，由其在水中水解的速度决定形成惰性副产物的适用期。
- 10 可以用三氟化硼复合物在升高的温度下固化乙氧基化反应，特别是对以环脂族乙氧基官能基团为基础的树脂。另一个反应是基于暴露于 UV 产生的阳离子催化剂。

通常以真空涂覆薄层形式涂覆的层 104 可以是金属或金属混合物。优选钛，无论是纯态的或合金或金属互化物形式的钛，尽管诸如铝的其他金属也可以使用。钛特别优先于采用硅氧烷层 106 的干燥印版结构。特别是在硅氧烷通过附加固化过程达到交联的情况下，下面的钛层比其他金属要优异。在钛层上涂覆上附加固化的硅氧烷的结果是增强固化过程中的催化作用，促进交联完全；还可以促进在交联完全后进一步约束反应。这些现象增强硅氧烷及其对钛层的结合，从而增强印版的寿命(由于更完全固化的硅氧烷有优异的耐久性)，还可阻止携油墨的液体在硅氧烷层中迁移(它们会降解位于下面的层)。催化增强是特别有用的，在所需要的高速涂覆(或需要在降低的温度下进行操作以免热损伤接受油墨的支撑物)使得在涂覆设备上不能实现充分固化时；钛的存在使低温下获得连续交联得以实现。

‘737 和’512 专利公开了用作层 106 的材料和涂覆技术。用绕线杆施加适宜的 25 硅氧烷材料，然后加热和热固化产生以例如 $2\text{g}/\text{m}^2$ 沉积的均匀涂层。

现在参看图 2，它示意了印刷元件的第二个实施方案，包括如上所述的基质 100、成像层 104 和表面层 106，还有绝缘层 108。在这个实施方案的一个变形中，层 108 是聚硅烷。如上所述，这种材料产生的碎屑不仅可能是亲油的还会很好地粘着于层 104 上。聚硅烷可以通过等离子体聚合施加到层 104 上，其中聚合物前 30 体在真空下引给一个等离子体。后一方法经常产生高度交联的、分支的、包括一

些硅氧烷成分结构(所得的产品最好被描述为随机聚硅烷聚硅氧烷共聚物)。只要聚硅氧烷含量足够低，所得的层就会接受油墨。

等离子体聚合的聚硅烷是将硅烷前体引入工作氩气中的等离子体中获得的。适宜的硅烷前体包括，例如，三甲基硅烷、四甲基硅烷和三甲基二硅烷。根据所采用的条件，所得的聚合物将彻底交联和相对没有氧(除了在顶部和底部表面)。沉积一般进行得较缓慢以便涂覆非常薄(埃/纳米级)的膜。等离子体聚合作用的工作压力一般在0.1-0.01torr。

聚硅烷也可以以涂层形式或由溶剂浇铸实现涂覆。适宜的溶剂传送的聚硅烷包括由Huls America,Bristol,PA提供的PS101(聚(环己基甲基)硅烷)、PS101.5(聚二己基硅烷)、PS106(聚(苯基甲基硅烷))、PS109(环己基甲基硅烷二甲基硅烷共聚物)和PS110(二甲基硅烷苯基甲基硅烷共聚物)产品。其他适宜的聚硅烷及其合成公开在US 4992520、5039593、4987202、4588801和4587205以及Zeigler等人，“Self-developing polysilane deep-UV resists-photochemistry, photophysics, and submicron lithography” SPIE Advances in Resist Technology and Processing II 539:166-174(1985)中有所描述。通常，适宜涂覆的聚硅烷的分子量大于1000道尔顿。

某些应用中需要在聚硅烷中结合进官能团使其与上层的粘附力增强。例如，层108中的乙烯基官能团将与涂在其上并在其上固化的附加固化硅氧烷层106中的充足基团结合。故，可以使用有足够低浓度(如，2%或更低)的具有取代聚硅氧烷基团的聚硅烷/聚硅氧烷共聚物以避免排斥油墨。

在这个实施方案的另一个变形中，对层108的选择是考虑其不产生碎屑但具有有助于成像之后的去除的官能团；就是说，施加成像脉冲会在成像区烧蚀层104，但可能对层108(如下所述)和层106只引起很小的损坏。这些层因其对基质100的脱固定作用而呈可去除的形式。可以通过有清洗液存在下的机械作用和该液体与层108聚合物中有助于将其从成像区域去除的官能团之间的化学相容性来完成去除工作；只要所选择的材料有足够的层内粘附性，此相容性不会在清洗过程中对未成像区域造成损坏。

如果清洗液本身含水，层108可以是聚乙烯醇。这些材料对硅氧烷层106和钛基层104有超强的粘附力。此外，由水浇铸的聚乙烯醇层不受大多数印刷溶剂的影响，因此印版在使用中有优异的耐久性。适宜的聚乙烯醇材料包括AIRVOL

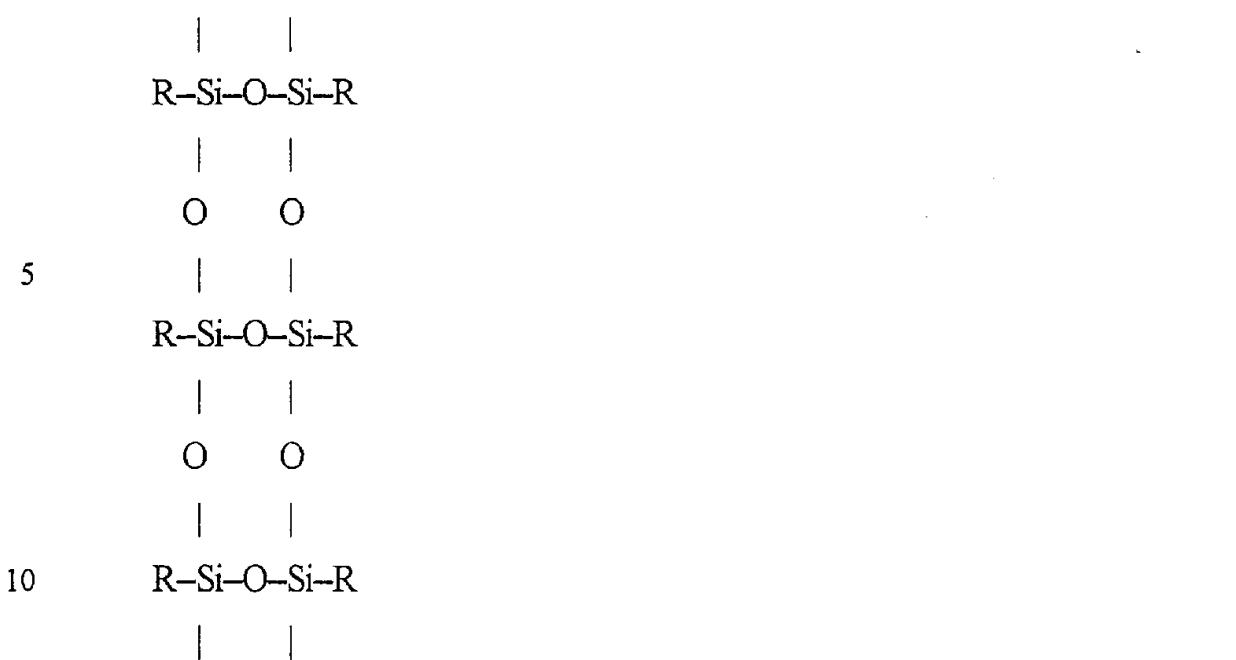
聚合物产品(例如,Air Products,Allentown,PA 提供的高度氢化的聚乙烯醇 AIRVOL 125 或 AIRVOL 165)。可以如下将聚乙烯醇涂覆在基质 100 上, 将其与大大过量的水(例如, 以 98: 2 的比例, w/w) 结合并用绕线杆将混合物涂覆在基质上, 然后用实验室对流烘箱将涂层在 300°F 干燥 1min。涂层的重量一般为 0.2-0.5g/m²。

5 聚乙烯醇的替代物是羟基纤维素, 如由 Aqualon Co.,Houston,TX 出售的非离子水溶性聚合物 NATROSOL。此材料是纤维素的羟基乙基醚。将 NATROSOL 250JR 产品的 2% 水溶液以 0.2g/m² 施加在涂钛的聚酯基质上, 用实验室对流烘箱于 300°F 干燥 1min。这样以 2.0g/m² 涂覆硅氧烷得到可用水清洗的干燥印版。

10 在另一个方法中, 层 108 是结合有使其与含水清洗液体相容(及可用其除去)的亲水官能团的丙烯酸酯材料。可以结合于或在丙烯酸酯单体或低聚物中的亲水基团包括磷酸侧基和环氧乙烷取代基。优选的材料包括 β -羧基乙基丙烯酸酯; 上面谈过的聚乙二醇二丙烯酸酯; EB-170 产品, 一种 UCB Radcure, Inc., Atlanta, GA 提供的磷酸官能的丙烯酸酯; 和 Henkel 提供的 PHOTOMER 4152 (羟基侧基)、4155、4158 (高乙氧基含量) 和 6173 (羧基侧基) 产品。

15 或者, 涂覆混合物中可以含有作为非活性成分的亲水化合物, 它们进入所得的固化基质中提供亲水位置使涂层可被水湿润。这种化合物包括聚乙二醇和三甲醇丙烷。特别是当涂覆施加时(与真空沉积相对), 可以添加到丙烯酸酯混合物中的非丙烯酸酯的亲水有机材料的范围很大, 因为不太考虑分子量。实质上, 所需要的是其在丙烯酸酯基涂层中的可溶性或可混合性。也可以用高丙烯酸含量的
20 丙烯酸共聚物(包括聚丙烯酸聚合物)。非真空实施方式还可使用固体填充材料, 特别是无机物(如硅酸盐)以便与水基清洗溶液反应。这种填料可以是亲水的和/或能引入多孔(结构)的, 如用可传导的碳黑得到的(如由 Special Blacks Division of Cabot Corp., Waltham, MA 提供的 Vulcan XC-72 颜料)。

T-树脂和梯形聚合物代表了另一类可以在第二个实施方案中用作层 108 或
25 在第一个实施方案中用作层 102 的材料。这些材料可以由溶剂涂覆, 特别是有苯基取代、有很高的耐热性时。T-树脂是经验式为 $RSiO_{1.5}$ 的高度交联材料。梯形聚合物可具有如下结构:



这两类材料均接受油墨，可以是亲水的（例如用甲硅烷醇取代，R 是—OH）或与上层反应（例如，用乙烯基取代，R 是—CH=CH₂）。此外，这些材料趋于降解为 SiO_{2-x} 玻璃，而不是低分子量的硅氧烷。

适宜的材料包括，例如，聚甲基硅倍半恶烷、聚苯基—丙基硅倍半恶烷(可以是羟基取代的)和聚苯基—乙烯基硅倍半恶烷。

图 2 印版的成像效果示于图 3A。成像脉冲烧蚀掉层 104 的暴露区域，留下介于层 100 和 108 的脱开固定的空白区 112，使上层 106、108 可清洗除去。层 108 的亲水性促进了该方法，见图 3B。使用清洗水溶液时，层 108、106 的脱开区域断为数个小片 115，掉到清洗液中从而被去掉，露出被成像脉冲击中的层 100。

如下制备用于有亲水层 108 的印刷元件的含水清洗液：将自来水(11.4L)、Sunshine Makers, Inc., Huntington Beach, CA 提供的 Simple Green 浓缩清洗剂 (150ml) 和一满杯量的 Vam Products Company, Oakland, NJ 提供的 Super Defoamer 225 产品。此材料可以在成像后加到与表面 106 接触的旋转刷上，如 US 5148746 所述，公开的全文在此引作参考。

最后，图 4 示意了印版的一个实施方案，有如上所述的基质 100、成像层 104 和表面层 106，以及无机层 110，其作用主要是产生亲水碎屑而不是给层 106 提供有效的热保护。层 110 在成像过程中是持续热稳定的，并以层 108 的方式粘附在 30 层 106 上(见图 3)。这样，层 110 提供了与含水清洗液相容的亲水表面，从而促进

成像印版区上的层 106 被去除。层 110 可以，例如，是对成像辐射透明的；不与光束反应，透明层 110 在保持自身完整的同时使光束能量完全到达层 104。

在优选的变形中，层 110 是二氧化硅(SiO₂)，涂覆厚度为 50—1000 埃，最好为 300 埃。可以喷洒硅与加入到工作气体(一般是氩气)中的氧反应制得层 110。也可以向工作气体中加入水分以便给沉积的 SiO₂ 材料引入甲硅烷醇官能度，从而增强亲水性。其他的氧化物也可以很好地使用。针对层 110 对成像辐射不透明的程度，也许需要减小层 104 的厚度来调整能量散失。

这一印版结构的优点是将未吸收的成像辐射反射到层 104 中。例如，适于用作反射 IR 的基质 100 的材料是由 ICI Films, Wilmington, DE 提供的、用反射 IR 的硫酸钡作为白色颜料的白色 329 膜。该聚酯基保持了其对油墨的亲合性。

可以看出上述技术和结构使平版印刷印版具有超级的印刷质量和性能特征。这里使用的术语和词语仅用以说明而不是限制，并不试图用这些术语和词汇去除任何与所示或所述的特征等同的特征，但应注意在本发明权利要求范围内的各种改进是可能的。

090512

说 明 书 附 图

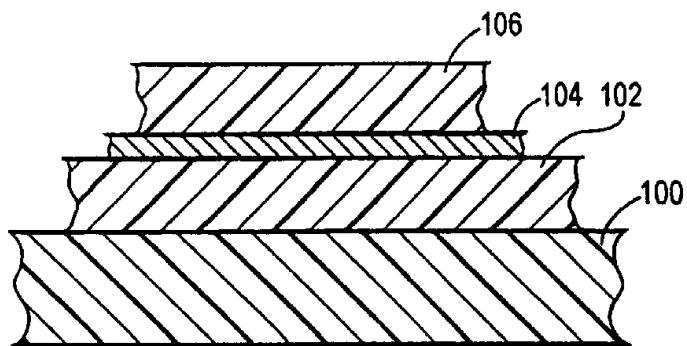


图 1

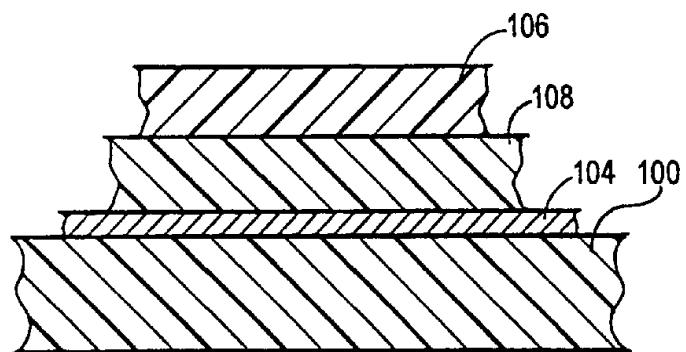


图 2

2009.05.12

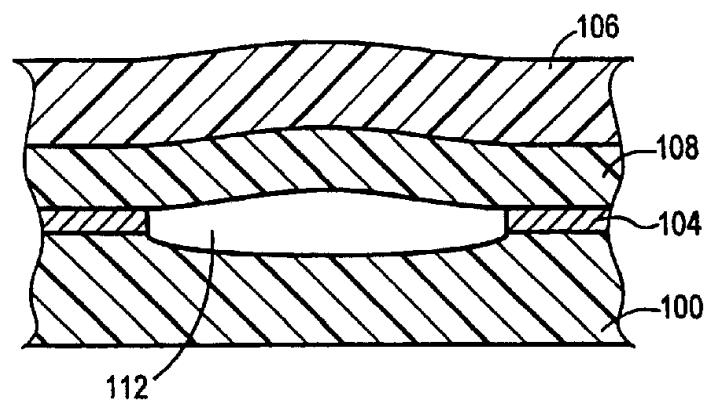


图 3A

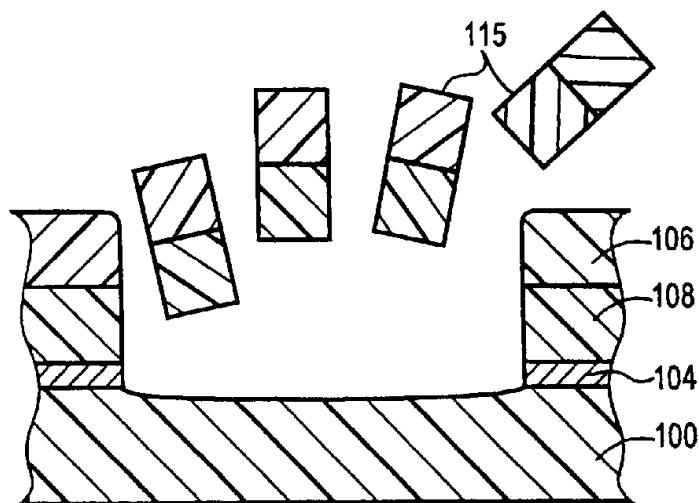


图 3B

09 05.12

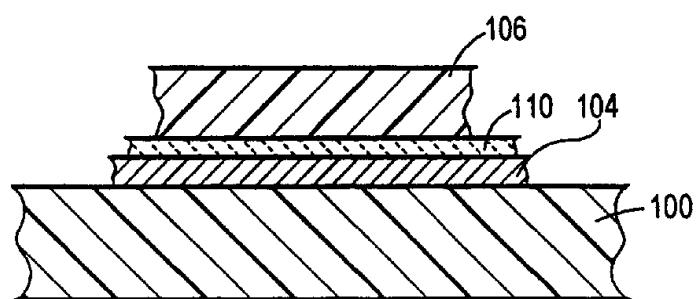


图 4