

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
B41N 3/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823706.7

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100439119C

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03823706.7

[30] 优先权

[32] 2002.10.4 [33] EP [31] 02102414.6

[32] 2002.10.22 [33] US [31] 60/420,135

[86] 国际申请 PCT/EP2003/050622 2003.9.12

[87] 国际公布 WO2004/030924 英 2004.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.4

[73] 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

[72] 发明人 E·费许伦

[56] 参考文献

US6251559B 2001.6.26

US2002098288A 2002.7.25

EP1074889A 2001.2.7

WO9921715A 1999.5.6

审查员 袁雪莲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制造平版印刷版前体的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种制造对热敏感的平版印刷版前体的方法,包括以下步骤:(i)提供具有亲水性表面的平版印刷载体的网;(ii)在网的亲水性表面上涂覆含有酚醛树脂的涂层;(iii)通过将热供应到涂层的网上来干燥涂层;(iv)冷却步骤,其中网的温度以高于在环境条件下保存的网的平均冷却速度降低,但是不高于 30℃/s;(v)将前体缠绕在轴上或将前体切割成薄片。冷却步骤显著提高了前体的老化性能。涂层后不久便获得稳定的灵敏度。

- 1、一种制造对热敏感的平版印刷版前体的方法，包括以下步骤：
  - (i) 提供具有亲水性表面的平版印刷载体的网；
  - (ii) 在网的亲水性表面上涂覆含有酚醛树脂的涂层；
  - (iii) 通过将热供应到具有涂层的网上来干燥涂层；
  - (iv) 主动冷却步骤，其中网的温度以高于在环境条件下保存的网的平均冷却速度降低，但是不高于  $30^{\circ}\text{C/s}$ ；
  - (v) 将前体缠绕在轴上或将前体切割成薄片。
- 2、根据权利要求1的方法，其中平均冷却速度不高于  $20^{\circ}\text{C/s}$ 。
- 3、根据权利要求1的方法，其中平均冷却速度不高于  $10^{\circ}\text{C/s}$ 。
- 4、根据权利要求1-3任一项的方法，其中在冷却步骤开始时网的温度高于  $T_g$ ， $T_g$  为含有酚醛树脂的涂层的玻璃转化温度，并且在冷却步骤期间，网的温度从  $T_1$  下降到  $T_2$ ， $T_1$  较高于  $T_g$  且  $T_2$  较低于  $T_g$ ，平均冷却速度低于  $10^{\circ}\text{C/s}$ 。
- 5、根据权利要求4的方法，其中在冷却步骤期间降低网的温度：
  - 在第一阶段以至少  $10^{\circ}\text{C/s}$  的平均冷却速度下降到  $T_1$ ；和
  - 在第二阶段以低于  $10^{\circ}\text{C/s}$  的平均冷却速度从  $T_1$  下降到  $T_2$ 。
- 6、根据权利要求4的方法，其中在冷却步骤期间降低网的温度：
  - 在第一阶段以至少  $10^{\circ}\text{C/s}$  的平均冷却速度下降到  $T_1$ ；和
  - 在第二阶段以低于  $10^{\circ}\text{C/s}$  的平均冷却速度从  $T_1$  下降到  $T_2$ ；以及
  - 在第三阶段以至少  $10^{\circ}\text{C/s}$  的平均冷却速度从  $T_2$  下降到大约环境温度。
- 7、根据权利要求4的方法，其中从  $T_1$  到  $T_2$  的冷却以低于  $5^{\circ}\text{C/s}$  的平均冷却速度进行。
- 8、根据权利要求4的方法，其中  $T_1$  是  $T_g+20^{\circ}\text{C}$ ， $T_2$  是  $T_g-20^{\circ}\text{C}$ 。
- 9、根据权利要求4的方法，其中  $T_1$  是  $T_g+10^{\circ}\text{C}$ ， $T_2$  是  $T_g-10^{\circ}\text{C}$ 。
- 10、根据权利要求4的方法，还包括步骤(iii)和步骤(iv)之间的加热步骤，其中在所述加热步骤期间，在 0.1-60 秒内网的温度保持在酚醛树脂的玻璃转化温度以上。

## 制造平版印刷版前体的方法

### 技术领域

本发明涉及对热敏感的平版印刷版前体，其包含酚醛树脂。

### 背景技术

典型地，平版印刷技术包括使用所谓的印刷底版如装配在转轮印刷机圆筒上的印刷版。底版在其表面上传送平版印刷图像，通过将墨水涂到所述的图像，然后从底版上将墨水传递到接收材料（典型地是纸）上得到印刷品。在常规的平版印刷中，墨水和含水润版溶液（也称浸湿液体）供应到平版印刷图像，平版印刷图像包括亲油的（或疏水的，即接受墨水，排斥水）区域以及亲水性的（或疏油的，即接受水，排斥墨水）区域。在所谓的无水平版胶印中，平版印刷图像包括接受墨水和阻粘墨水（排斥墨水）区域，并且在无水平版胶印过程中，只有墨水供应到底版上。

印刷底版通常通过图像方式曝光和处理称作板前体的成像材料得到。除公知的感光板，所谓的感光前板适于通过薄膜掩模进行UV接触曝光，而且对热敏感的印刷版前体在1990年代末已经非常普及。此类热材料的优点在于日光稳定性，特别是用于所谓的计算机直接制版方法，其中板前体被直接曝光，即不使用薄膜掩模。将该材料暴露在热或红外线下，产生热引发（物理-）化学过程，例如烧蚀、聚合、通过聚合物交联导致的不溶解、热引起的增溶或热塑性聚合胶乳的颗粒凝聚。

虽然一些这样的热处理能够不经过湿法处理制造板，但是最普遍的热板是通过碱性显影剂在涂层的曝光区域和未曝光区域之间由热引起的溶解度差异来形成图像。典型地，涂层包含亲油性粘合剂，例如酚醛树脂，通过成像方式曝光，显影剂的溶解度不是减小（负性运转）便是增加（正性运转）。在处理过程中，溶解度的差异导致除去了非图像（非印刷）区域的涂层，从而暴露亲水性载体，而涂层的图像（印刷）区域保留在载体上。此类印刷版的典型例子描述于EP-A 625728、823327、825927、864420、894622和901902。

工业上生产印刷版前体的步骤包括将一卷网状载体材料(其典型地是铝)展开,在网上涂上一层或多层涂层,通过在网上吹热空气来干燥涂层,最后在轴上重新缠绕涂覆后的网,或者立即将涂覆后的网切割成薄片,然后堆积起来并包装。在工业规模上,所有这些步骤都“在线”进行,即以单程连续的操作在移动的网上进行,不经过任何中间的贮存。

与含有酚醛树脂的热板前体有关的具体问题是它们的灵敏度对时间不稳定,因为涂层会逐渐变得更加抵抗显影剂,从而在成像方式曝光过程中,必须施加更多的热来引发成像历程。典型地高灵敏度(例如小于  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 在刚刚涂层后得到,然后缓慢地降低到平衡值为例如  $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。达到稳定灵敏度所需的老化时间会在涂层后花费几个月。为了缩短老化时间,WO 99/21715 提出了通过在涂层后不久将材料放在  $40-90^\circ\text{C}$  的烘箱中热处理一段延长的时间,其至少是 4 小时,并且最优选至少是 48 小时。US 6,251,559 公开了在热处理后的受控制缓慢冷却提供了额外的改进。根据后面一篇文件,“受控制缓慢冷却”是指热从前体上流失的速度比在环境条件下冷却要慢。此类冷却方法的例子包括在热处理后将材料隔离或放置在烘箱中以缓慢冷却到较低的温度。这样的冷却过程要持续几个小时,并且只能“离线”进行,即将薄片的卷或堆放在烘箱中,并放置需要的时间。但是由于几个原因必须避免离线贮存。除了额外的花费和后勤牵连,很明显卷或堆不能被均匀的加热,由于卷或堆的内部与外部会经过不同的温度分布。因此,需要一种提供有效冷却步骤,该步骤能在轴上缠绕网或将网切成薄片之前在线实行。

### 发明内容

本发明的一个方面提供一种老化含有酚醛树脂的对热敏感的印刷版材料的在线方法。这一目的通过下述技术方案 1 的方法实现,其特征在于干燥的涂层经过在线冷却步骤。根据本发明,已经在现有技术中公开的并且只能离线进行的长时间的冷却步骤由在线冷却步骤来替代,其中网的温度以高于环境条件下保存的网的平均冷却速度下降,但是不高于  $30^\circ\text{C}/\text{s}$ 。

本发明的方法可生产对热敏感的印刷版前体，该前体在生产后的两三个星期内而不是几个月内具有稳定的灵敏度。不需要额外的老化，但是显然根据本发明的在线冷却步骤与额外的离线冷却步骤结合的实施方案是在本发明的范围之内。

本发明的具体实施方案在下述技术方案中定义。

技术方案：

- 1、 一种制造对热敏感的平版印刷版前体的方法，包括以下步骤：
  - (i) 提供具有亲水性表面的平版印刷载体的网；
  - (ii) 在网的亲水性表面上涂覆含有酚醛树脂的涂层；
  - (iii) 通过将热供应到具有涂层的网上来干燥涂层；
  - (iv) 主动冷却步骤，其中网的温度以高于在环境条件下保存的网的平均冷却速度降低，但是不高于  $30^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ；
  - (v) 将前体缠绕在轴上或将前体切割成薄片。
- 2、 根据技术方案 1 的方法，其中平均冷却速度不高于  $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。
- 3、 根据技术方案 1 的方法，其中平均冷却速度不高于  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。
- 4、 根据技术方案 1-3 任一项的方法，其中在冷却步骤开始时网的温度高于  $T_g$ ， $T_g$  为含有酚醛树脂的涂层的玻璃转化温度，并且在冷却步骤期间，网的温度从  $T_1$  下降到  $T_2$ ， $T_1$  较高于  $T_g$  且  $T_2$  较低于  $T_g$ ，平均冷却速度低于  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。
- 5、 根据技术方案 4 的方法，其中在冷却步骤期间降低网的温度：
  - 在第一阶段以至少  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的平均冷却速度下降到  $T_1$ ；和
  - 在第二阶段以低于  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的平均冷却速度从  $T_1$  下降到  $T_2$ 。
- 6、 根据技术方案 4 的方法，其中在冷却步骤期间降低网的温度：
  - 在第一阶段以至少  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的平均冷却速度下降到  $T_1$ ；和
  - 在第二阶段以低于  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的平均冷却速度从  $T_1$  下降到  $T_2$ ；以及
  - 在第三阶段以至少  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的平均冷却速度从  $T_2$  下降到大约环境温度。
- 7、 根据技术方案 4 的方法，其中从  $T_1$  到  $T_2$  的冷却以低于  $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$  的平均冷却速度进行。
- 8、 根据技术方案 4 的方法，其中  $T_1$  是  $T_g+20^{\circ}\text{C}$ ， $T_2$  是  $T_g-20^{\circ}\text{C}$ 。

9、根据技术方案4的方法，其中  $T_1$  是  $T_g+10^{\circ}\text{C}$ ， $T_2$  是  $T_g-10^{\circ}\text{C}$ 。

10、根据技术方案4的方法，还包括步骤(iii)和步骤(iv)之间的加热步骤，其中在所述加热步骤期间，在0.1-60秒内网的温度保持在酚醛树脂的玻璃转化温度以上。

#### 附图说明

图1显示了在制造本发明的对热敏感的平版印刷版前体的优选方法期间，网的温度分布。

图2显示了进行本发明方法的合适实施例的装置的示意图。

#### 具体实施方式

本发明的对热敏感的平版印刷版前体包含亲水性载体和载体上含有酚醛树脂的涂层。涂层可由一层或多层下面的实施例讨论的层组成。酚醛树脂可存在于所述涂层的一层或多层中。

本文所提及的任何前体温度看作是所提及的载体和涂层的温度：涂层通常很薄，大约一或几微米，而载体的通常厚度在0.1-0.5毫米之间；因此载体优选为金属载体，作为涂层的大的散热器，并且涂层的温度等于或非常接近于载体的温度，不论是否通过提供热量或寒冷到前体的涂覆面或背面或两面来进行本文讨论的加热或冷却步骤。实际上，本文报告的温度值是通过把热电偶装置放在网背面记录的，当装置经过涂层设备的所有部分时，该装置可遥控读出温度值。这样，可记录下本发明方法的所有步骤中的精确温度分布。除非另有其它定义，本文报告的所有温度都是从所述热电偶获得的网温度。由于上述原因，本领域技术人员应明确网的温度值基本上等于网上干燥涂层的温度。

任何涂层方法可用于涂覆一种或多种涂层溶液到载体的亲水性表面。多层涂层可通过按顺序地涂覆/干燥各层或一次同时涂覆几种涂层溶液来涂覆。典型地，通过在涂层上吹热空气来进行干燥，通常热空气的温度至少在  $70^{\circ}\text{C}$ ，合适地为  $80-150^{\circ}\text{C}$ ，并且尤其是在  $90-140^{\circ}\text{C}$ 。还有其它热源，例如红外灯或微波辐射，也可用于干燥步骤。

干燥时间通常为 15-600 秒。但是在干燥步骤中除去所有溶剂不是必需的（而且也是不可能的）。甚至残留的溶剂成分可被看作额外的组分变量，依靠它可将涂层组分优化。因此本文中规定的干燥步骤结束时间是在涂层变得自承并且触摸起来干燥的时候。

在干燥步骤结束后，优选将前体经过短暂的在线附加加热步骤。或者，将前体先在干燥和加热步骤之间冷却，但这不是必需的。在任选的加热步骤期间，给干燥涂层上供热，以使涂层的温度保持在高于环境条件下保存的前体的数值（环境空气的温度在本文规定为 20°C）。所以在加热步骤期间前体的温度可低于干燥步骤结束时的温度。更优选，在加热步骤期间涂层的温度保持在高于干燥步骤结束时涂层温度的数值。或者，通过延长干燥机的长度来对干燥涂层进行热处理，以使额外的干燥空气在涂层变干后吹到涂层上。在该实施方案中，热处理期间的涂层温度可与干燥步骤结束时的温度相等。

在线加热步骤期间，优选将前体的网温度升高到酚醛树脂的玻璃转化温度  $T_g$  以上。“ $T_g$ ”在本文是指组分中的酚醛树脂的玻璃转化温度，组分已被涂覆、干燥和加热，即含有酚醛树脂的涂层的玻璃转化温度。所述的  $T_g$  值可通过已知的量热法来快速测定。热处理应足够的短暂，以便能在线实行，例如在 0.1-60 秒，更优选在 1-30 秒。优选地，在加热步骤期间网的温度升高到至少 150°C，优选至少 170°C。在加热步骤期间，网温度上限由温度阈值定义，温度阈值是引发涂层成像历程所必需的。因此所述上限依赖于涂层的具体组分，但通常在大约 200°C 或更优选在大约 250°C。在更高的温度下加热会导致涂层中发生不可逆的化学或物理变化，使得前体不适于图像记录。

加热可通过例如在平版印刷版前体上吹热空气和/或蒸汽，用红外线或微波辐射前体，或用加热的滚筒接触前体来进行。这些方法的组合也是适合的。热空气和/或蒸汽优选具有高于 150°C 的温度，更优选至少 170°C。可用红外线辐射涂层、载体的背面或二者。如果用红外线辐射涂层，则红外线的波长和/或强度不会引发涂层的成像历程。也可将加热的滚筒，优选恒温控制的加热滚筒接触涂层、载体的背面或二者，优选背面。滚筒优选是金属滚筒。

加热步骤之后，优选将前体在轴上缠绕或切割成独立的薄片之前

冷却。冷却步骤是快速、“主动”的冷却步骤，即以比环境条件下保存的前体高的冷却速度来降低涂层的温度。因此将本文中所指的冷却步骤定义为主动冷却开始和结束之间的步骤。在以下进一步讨论的优选的实施方案中，冷却步骤是一个多阶段过程，其中主动冷却可被“被动”冷却阶段间断，典型地在  $T_g$  附近的温度间隔的转变中。通过“被动”冷却是指将网在平均冷却速度低于或等于在环境条件下保存的前体的冷却速度下冷却的冷却步骤。所以，本发明方法中的冷却步骤可以是一个或多个主动和被动冷却阶段的序列。在这样的多阶段冷却过程中，将主动冷却步骤定义为在第一个主动冷却阶段开始和最后的主动冷却阶段结束之间的过程。

在冷却步骤或冷却阶段期间的平均冷却速度被定义为冷却步骤或冷却阶段开始和结束之间温度差与所述冷却步骤或冷却阶段持续时间的比值。

主动冷却可通过各种方法实现，例如，通过前体与一个或多个滚筒（优选金属滚筒）接触，以使前体的热量快速地传递到滚筒上。当然其它冷却方法也是可行的，例如，在前体上吹风。然而优选使用金属冷却滚筒，因为冷却滚筒和前体之间紧密接触，使得温度比保存在环境条件下（即不与冷却滚筒接触）的前体下降的快，即使冷却滚筒的温度保持在高于环境空气的数值也能发生冷却。主动冷却可通过用温度例如在  $50-120^{\circ}\text{C}$  的金属冷却滚筒接触刚刚结束加热步骤的前体来实现。也可使用由其它材料组成冷却滚筒，例如低热容或热传导性的材料。冷却滚筒可接触网的背面或涂层面，或二面。很显然，如果冷却滚筒和前体之间的温度差较高，则可获得较快的冷却效果。优选的平均冷却速度的最小值为  $0.5^{\circ}\text{C/s}$ ，更优选  $1^{\circ}\text{C/s}$ ，甚至更优选  $3^{\circ}\text{C/s}$ 。

现已由发明人确定出通过将平均冷却速度的值限制在不超过  $30^{\circ}\text{C/s}$ ，优选不超过  $20^{\circ}\text{C/s}$  且最优选不超过  $10^{\circ}\text{C/s}$  可以获得提高的老化性能。因此，该原因可能涉及如果酚醛树脂被快速冷却到其  $T_g$  以下，则无定形态的含量高。如果涂层中含有大量的无定形态的酚醛树脂，则会在涂层后的几天或几周内不可避免地转变成更多结晶态，就可以解释在材料老化期间可观察到朝着更低的灵敏度偏移。



另一方面，考虑到网经过现代涂层设备的高速度，优选短暂、快速的冷却步骤，这是因为其它方式在冷却步骤期间会大大延长涂层路径的长度。在这些表面上对立的要求之间的最佳折中方案可通过如下的三阶段冷却步骤来实现：

- 冷却阶段 1：快速冷却使前体的温度下降到  $T_1$ ，其高于酚醛树脂的  $T_g$ 。
- 冷却阶段 2：缓慢冷却使前体的温度下降到低于  $T_g$  的  $T_2$ 。
- 冷却阶段 3：再次快速冷却到大约环境温度。

第一快速冷却阶段可包括非常高的平均冷却速度，例如至少  $10^\circ\text{C/s}$ ，更优选  $10\text{--}20^\circ\text{C/s}$ ，甚至更优选大于  $20^\circ\text{C/s}$ 。在第二冷却阶段中，在  $T_g$  附近的温度间隔的转变以低的平均冷却速度进行，即前体的网温度在  $T_1$  到  $T_2$  的间隔中，以低于阶段 1 中的平均冷却速度（如低于  $10^\circ\text{C/s}$ ）降低。优选的  $T_1$  和  $T_2$  值分别为  $T_g+20^\circ\text{C}$  和  $T_g-20^\circ\text{C}$ ，更优选分别为  $T_g+10^\circ\text{C}$  和  $T_g-10^\circ\text{C}$ 。根据更加优选的实施方案，在阶段 1 中进行快速冷却直到前体的温度刚刚在酚醛树脂的  $T_g$  以上，然后从刚刚高于  $T_g$  到刚刚低于  $T_g$  间进行缓慢冷却，最后在不对老化性能产生显著影响的情况下可进行另一个快速冷却阶段。本文使用的“刚刚高于”和“刚刚低于” $T_g$  之间的范围是例如从  $T_g+5^\circ\text{C}$  到  $T_g-5^\circ\text{C}$  的范围，更优选从  $T_g+2^\circ\text{C}$  到  $T_g-2^\circ\text{C}$  的范围。

在第二冷却阶段的平均冷却速度可较高或较低于相对于环境条件下的冷却速度，即不使用冷却方法（例如滚筒）的冷却速度。在第二冷却阶段中优选的平均冷却速度的范围从  $0.1^\circ\text{C/s}$  到  $5^\circ\text{C/s}$ ，更优选  $0.2^\circ\text{C/s}$  到  $3^\circ\text{C/s}$ ；在  $1^\circ\text{C/s}$  和  $2^\circ\text{C/s}$  之间的值会产生出色的结果。一旦网的温度下降直到低于  $T_g$ ，则可在第三冷却阶段进行再次快速冷却，例如平均冷却速度为至少  $10^\circ\text{C/s}$ ，更优选  $10\text{--}20^\circ\text{C/s}$  或甚至大于  $20^\circ\text{C/s}$ 。

酚醛树脂（例如商业上可得的酚醛清漆）的典型  $T_g$  在  $75\text{--}95^\circ\text{C}$  之间，更典型地在  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  之间。本发明优选的网温度分布的典型例子在图 1 中显示，其中酚醛树脂的  $T_g$  是  $84^\circ\text{C}$ 。在图 1 中，用温度为  $130^\circ\text{C}$  的热空气进行干燥，和温度为  $160^\circ\text{C}$  的热空气用于加热步骤。在第一冷却阶段期间，在几秒钟内从  $>150^\circ\text{C}$  下降到  $100^\circ\text{C}$  来实现快速冷却，

然后在 16 秒内从 100°C 到 70°C 进行缓慢冷却（即平均冷却速度为 1.9°C/s），最后再次进行快速冷却以在几秒钟内达到大约环境温度。

上述加热和冷却步骤提供的材料的特征在于老化过程后的稳定灵敏度，老化过程比不经过这些步骤的材料明显缩短，例如，两三周相比于几个月。除了提高的老化性能之外，根据本发明的材料涂层还显示出对机械损害的抵抗力显著提高。更特别地，通过上述冷却过程大大提高了耐摩擦性，冷却过程中在  $T_g$  附近的间隔是缓慢经过的。

本发明的方法可以用涂层设备实施，其典型的例子在图 2 中给出。载体 1 从卷 2 上展开，然后用涂料器 3 涂上一层或多层，随后将涂层在多部分干燥器 4-5-6-7 中干燥，由热源 8 加热处理，热源是例如红外线源或吹热空气的喷嘴，然后通过滚筒 9 冷却，最后在轴 13 上缠绕起来。空气喷嘴 10-11-12 可用于附加的冷却：滚筒 9 优选保持在刚刚高于酚醛树脂的  $T_g$  的温度，并且喷嘴 10 的温度刚刚低于  $T_g$ ，以使  $T_g$  附近的温度间隔的转变缓慢。

通过本发明板前体形成平版印刷图像是由于在处理期间一层或多层涂层在显影剂中的由热诱导的溶解度差异。典型地，通过曝光改变含有酚醛树脂的层的显影剂溶解度。一层或多层附加层有助于成像过程。在一些实施方案中，涂层可进一步含有不利于成像历程的层，例如，在显影剂中溶解度基本上不根据曝光产生变化的层。其中一个例子是保护层，保护层在涂层的上部并且在曝光和未曝光区域都可溶于显影剂。在载体和成像层之间的层通常对成像过程不起作用。

平版印刷图像的图像（印刷、亲油性）和非图像（非印刷、亲水性）区域之间的溶解度区别的特征在于动力作用而不是热力学作用，即非图像区域的特征在于比图像区域在显影剂中溶解快速。在最优选的实施方案中，在图像区域被侵蚀前，非图像区域在显影剂中完全溶解，所以图像区域的特征在于明显的边缘和高度的墨水接受性。优选在非图像区域溶解完成和图像区域开始溶解之间的时间差是超过 10 秒，更优选超过 20 秒，并且最优选超过 60 秒，从而提供宽的显影范围。

根据一个实施方案，印刷版前体是负性运转的，即图像区域对应于曝光区域。合适的负性运转涂层包含酚醛树脂和潜性质子酸，潜性

质子酸在加热或 IR 辐射时会产生酸。这些酸催化涂层在后曝光加热步骤中交联，从而硬化曝光的区域。因此，未曝光区域可用显影剂洗去，以露出下面的亲水性底层。为了更详细的描述这样的负性运转印刷版，我们参考 US 6,255,042 和 US 6,063,544 和这些文件引用的参考文献。

根据另一实施方案，印刷版前体是正性运转的。在该实施方案中，涂层的一层或多层能够由热诱导增溶，即它们在未曝光状态抵抗显影剂并接受墨水，在照射热和红外线时变得可溶于显影剂，从而显露出载体的亲水性表面。所以在曝光和显影后，从载体上除去曝光区域而确定了亲水性非图像（非印刷）区域，而未曝光区域不从载体除去而确定了亲油性图像（印刷）区域。

平版印刷版前体的载体具有亲水性表面或提供了亲水层。载体可以是片状材料例如板，或是圆筒形元件例如套管，它可绕着印刷机的印刷圆筒滑动。优选地，载体是金属载体，例如铝或不锈钢。载体也可以是含有铝箔和塑料层（如聚酯膜）的层压材料。

特别优选的平版印刷载体是电化学使表面粗糙的和阳极氧化的铝载体。将铝表面粗糙和阳极氧化在现有技术中是公知的。阳极氧化的铝载体可经过处理来提高其表面的亲水性质。例如，铝载体可通过在高温下（例如 95°C）用硅酸钠溶液处理其表面被硅酸盐化。或者，可用磷酸盐处理，其包括用磷酸盐溶液处理氧化铝表面，磷酸盐溶液可进一步含无机氟化物。此外，氧化铝表面可用柠檬酸或柠檬酸盐溶液清洗。该处理可在室温下进行或在略高的温度（例如大约 30-50°C）下进行。进一步感兴趣的处理包括用碳酸氢盐溶液清洗氧化铝表面。更进一步，可用聚乙烯膦酸、聚乙烯甲基膦酸、聚乙烯醇的磷酸酯、聚乙烯磺酸、聚乙烯苯磺酸、聚乙烯醇的硫酸酯和通过与磺化的脂肪醛反应形成的聚乙烯醇乙缩醛来处理氧化铝表面。很明显，一种或多种这样的后处理可以单独或结合进行。这些处理的更详细地描述在 GB-A-1 084 070、DE-A-4 423 140、DE-A-4 417 907、EP-A-659 909、EP-A-537 633、DE-A-4 001 466、EP-A-292 801、EP-A-291 760 和 US-P-4 458 005 中给出。

根据另一具体实施方案，载体也可以是柔性载体，其具有亲水层，

以下称作“基层”。柔性载体是例如纸、塑料膜、薄铝片或其层压材料。优选的塑料膜的例子是聚对苯二甲酸乙二酯膜、聚萘亚甲酸乙二酯膜、醋酸纤维素膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜等。塑料膜载体可以是不透明的或透明的。基层优选是由亲水性粘合剂与例如甲醛、乙二醛、聚异氰酸酯或水解的四烷基原硅酸酯的硬化剂交联得到的交联亲水层。用于本发明的合适的亲水性基层的具体例子在 EP-A-601 240、GB-P-1 419 512、FR-P-2 300 354、US-P-3 971 660 和 US-P-4 284 705 中公开。

酚醛树脂优选具有  $pK_a$  小于 13 的酸性基团的粘合剂, 以确保其在水基碱性显影剂中溶解或至少溶胀。有利地, 粘合剂是具有游离酚羟基的聚合物或缩聚物, 可通过例如苯酚、间苯二酚、甲酚、二甲苯酚或三甲基苯酚与醛 (尤其是甲醛) 或酮反应得到的。聚合物可额外的含有其它单体, 这些单体没有酸性单元。此类单元包括乙烯基芳香族化合物、甲基 (甲基) 丙烯酸酯、苯基 (甲基) 丙烯酸酯、苄基 (甲基) 丙烯酸酯、甲基丙烯酰胺或丙烯腈。在优选的实施方案中, 酚醛树脂是酚醛清漆、甲阶酚醛树脂或聚乙烯基苯酚。酚醛清漆优选是甲酚/甲醛或甲酚/二甲苯酚/甲醛酚醛清漆, 有利地酚醛清漆的量为基于每种情况下所有粘合剂的总重以重量计为至少 50%, 优选以重量计为至少 80%。有利地, 酚醛树脂的量为基于每种情况下涂层中非挥发性组分的总重以重量计为 40-99.8%, 优选以重量计为 70-99.4%, 特别优选以重量计为 80-99%。

酚醛树脂在显影剂中的溶解性能可通过任选的溶解度调节组分进行微调。更具体地, 可使用显影加速剂和显影抑制剂。可将这些成分加入含有酚醛树脂的层和/或涂层的其它层。

显影加速剂是作为溶解促进剂的化合物, 因为它们能增加酚醛树脂的溶解速度。例如, 环状酸酐、苯酚或有机酸可用于提高水的显影能力。环状酸酐的例子包括邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、3, 6-桥氧-4-四氢-邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、马来酸酐、氯代马来酸酐、 $\alpha$ -苯基马来酸酐、琥珀酸酐和均苯四酸酐, 如美国专利 No. 4, 115, 128 中所述。苯酚的例子包括双酚 A、对硝基苯酚、对乙氧基苯酚、2, 4, 4'-三羟基二苯甲酮、2, 3, 4-三羟

基-二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、4,4',4''-三羟基-三苯基甲烷和4,4',3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基-甲烷等。有机酸的例子包括磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸盐和羧酸,例如JP-A-60-88,942和2-96,755中所描述的。这些有机酸的具体例子包括对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、硫酸二乙酯、苯基膦酸、苯基次膦酸、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、对甲苯甲酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、3,4,5-三甲氧基苯甲酸、3,4,5-三甲氧基肉桂酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一酸和抗坏血酸。涂层中所含的环状酸酐、苯酚或有机酸的量优选为以重量计在0.05-20%范围内。

在优选的实施方案中,涂层还含有显影抵抗剂,也称为显影抑制剂,即在处理中能延迟未曝光区域溶解的一种或多种成分。溶解抑制作用优选通过加热来降低,以使曝光区域的溶解不延迟,并且从而可得到曝光区域和未曝光区域之间的巨大溶解差异。可将此类显影抵抗剂加入含有酚醛树脂的层或加入材料的其它层。

在例如EP-A 823 327和W097/39894描述的化合物可作为溶解抑制剂,由于例如通过氢桥结构与涂层中碱性溶解粘合剂的相互作用。此类型的抑制剂典型地含有氢桥形成基团,例如氮原子、镧基团、羰基(-CO-)、亚磺酰基(-SO-)或磺酰基(-SO<sub>2</sub>-)和大的疏水部分,例如一个或多个芳香核。

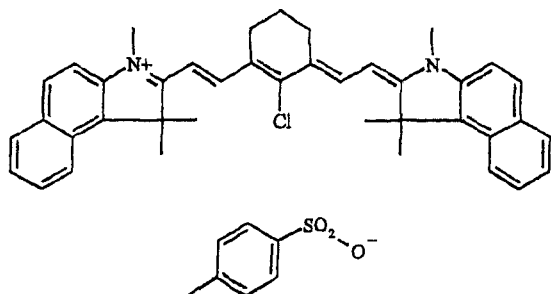
其它合适的抑制剂可提高显影剂抵抗性,因为它们可延迟碱性显影剂水溶液向含有酚醛树脂的层渗透。此类化合物可存在于层本身,如EP-A 950 518中所述,或存在于所述层上部的显影阻挡层,如EP-A 864 420、EP-A 950 517、W0 99/21725和W0 01/45958中所述。在正性运转的实施方案中,阻挡层中优选含有不能由显影剂溶解或渗透的聚合材料,例如丙烯酸(共)聚合物、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸共聚物、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯、硝基纤维素、环氧树脂和有机硅氧聚合物。在该实施方案中,阻挡层在显影剂中的溶解度或显影剂对阻挡层的渗透性可通过照射热或红外线来增加。

后一种类型抑制剂的优选例子包括排斥水的聚合物,例如含有硅氧烷和/或全氟烷基单元的聚合物。在典型的实施方案中,前体含有

阻挡层，该层包含排斥水的聚合物，合适的量为  $0.5\text{--}25\text{mg}/\text{m}^2$ ，优选  $0.5\text{--}15\text{mg}/\text{m}^2$ ，最优选  $0.5\text{--}10\text{mg}/\text{m}^2$ 。根据化合物的疏水/疏油特性，略高或略低的量也是合适的。当排斥水的聚合物也排斥墨水时，例如是聚硅氧烷，则量高于  $25\text{mg}/\text{m}^2$  的情况下可造成未曝光区域的低墨水接受性。另一方面，含量低于  $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  会导致令人不满意的抑制显影能力。聚硅氧烷可以是线状、环状或复合交联聚合物或共聚物。术语聚硅氧烷化合物应包括含有多于一个硅氧烷基  $-\text{Si}(\text{R}, \text{R}')-\text{O}-$  的任何化合物，其中 R 和 R' 是任选被取代的烷基或芳基。优选的硅氧烷是苯基烷基硅氧烷和二烷基硅氧烷。在（共）聚合物中硅氧烷基的数量至少是 2，优选至少为 10，更优选至少为 20。可以小于 100，优选小于 60。在另一实施方案中，排斥水的聚合物是聚（氧化烯）和含有硅氧烷和/或全氟烷基单元的聚合物的嵌段共聚物或接枝共聚物。合适的共聚物含有大约 15-25 个硅氧烷单元和 50-70 个氧化烯基团。优选的例子包括含有苯基甲基硅氧烷和/或二甲基硅氧烷以及环氧乙烷和/或环氧丙烷的共聚物，例如 Tego Glide 410、Tego Wet 265、Tego Protect 5001 或 Silikophen P50/X，这些都可从德国 Tego Chemie, Essen 购得。此类共聚物在涂层上作为表面活性剂，由于它的双官能结构，即使与酚醛树脂一样作为同一溶液的成分应用时，也倾向于将自身位于涂层和空气间的分界面处，从而形成独立的顶层。同时，此类表面活性剂作为分散剂可提高涂层的质量。或者，可将在排斥水的聚合物应用在涂在含有酚醛树脂层上部的第二溶液中。在该实施方案中，可有利地使用在第二涂层溶液中的溶剂，第二涂层溶液不能溶解存在于第一层中的成分，从而在材料的上部获得高浓度的排斥水的相。

涂层优选还含有吸收红外线和将吸收的能量转化成热的化合物。IR 吸收化合物可存在于与酚醛树脂相同的层、上述任选的阻挡层或任选的其它层中。根据非常优选的实施方案，染料或颜料浓缩在或接近阻挡层，例如在亲油层和阻挡层间的中间层之中。根据该实施方案，所述中间层中 IR 吸收化合物的量高于亲油层或阻挡层中 IR 吸收化合物的量。涂层中 IR 吸收化合物的浓度典型地在  $0.25\text{--}10.0\text{ wt.}\%$  之间，更优选在  $0.5\text{--}7.5\text{ wt.}\%$  之间。优选的 IR 吸收化合物是例如花青

和份菁的染料或者例如炭黑的颜料。合适的 IR 吸收剂的例子描述于例如 EP-A-823327、978376、1029667、1053868、1093934；WO 97/39894 和 00/29214 中。优选的化合物是以下的花青染料：



IR-1

为了保护涂层的表面，尤其是来自机械上的损害，还可以任选地涂敷保护层。保护层通常含有至少一种水溶性聚合物粘合剂，例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、部分水解的聚乙烯醋酸酯、明胶、碳水化合物或羟乙基纤维素，并且可用任何已知的方法生产，例如可从水溶液或分散体产生，如果需要，可含有少量有机溶剂，即含有基于保护层所用涂层溶剂总重，以重量计小于 5% 的有机溶剂。保护层的厚度可适于任何量，有利地最多为 5.0  $\mu\text{m}$ ，优选 0.1-3.0  $\mu\text{m}$ ，特别优选 0.15-1.0  $\mu\text{m}$ 。

任选地，含有酚醛树脂的涂层和更具体的一层或多层可进一步含有附加成分。优选的成分是例如附加粘合剂，尤其是包含磺胺和邻苯二甲酰亚胺基团的聚合物，以提高板的运转周期和化学抵抗力。此类聚合物的例子描述于 EP-A 933682、EP-A 894622 和 WO 99/63407。还可以加入着色剂，例如给涂层提供可见颜色的染料或颜料，它们保留在曝光区域的涂层中，以便在曝光和处理后产生可见的图像。此类对比度染料的典型例子是氨基取代的三-或二芳基甲烷染料，例如结晶紫、甲基紫、维多利亚纯蓝、flexoblau 630、basonylblau 640、碱性槐黄和孔雀绿。

对于平版印刷版前体的制备，可使用任何已知的方法，例如，可将上述成分溶于溶剂混合物，溶剂混合物不和成分发生不可逆的反应，并且优选依据计划的涂覆方法、涂层厚度、涂层组成和干燥条件制定。合适的溶剂包括酮类，例如甲基乙基酮（丁酮），以及氯化烃，

例如三氯乙烯或 1,1,1-三氯乙烷,醇类,例如甲醇、乙醇或丙醇,醚类,例如四氢呋喃,二醇-单烷基醚,例如乙二醇单烷基醚,如 2-甲氧基-1-丙醇或丙二醇单烷基醚和酯,例如乙酸丁酯或丙二醇单烷基醚乙酸酯。对于具体目的,还可以使用上述溶剂的混合物,可额外的含有溶剂,例如乙腈、二噁烷、二甲基乙酰胺、二甲亚砜或水。

末端用户可采用图像方式照射平版印刷版前体,可直接用热照射,例如通过热探头的方式,或间接通过红外线,优选近红外线。优选地,通过上述 IR 线吸收化合物将红外线转化成熟。本发明的对热敏感的平版印刷版前体优选对可见光不敏感,即通过照射可见光基本上不会影响涂层在显影剂中的溶解速度。最优选地,涂层对环境的日光不敏感,即可见光 (400-750 nm) 和近 UV 线 (300-400 nm) 在对应于正常工作条件的强度和照射时间,所以可在不需要安全光线的环境下处理材料。对日光“不敏感”应指照射在环境日光下基本上不会引起涂层在显影剂中的溶解速度发生变化。在优选的日光稳定的实施方案中,涂层中不包含感光成分,例如(苯醌)二叠氮物或重氮(重氮基)化合物、光酸、光敏引发剂、敏化剂等,它们能吸收阳光或办公室灯光中的近 UV 和/或可见光,从而改变涂层在曝光区域中的溶解度。

本发明的印刷版前体可以通过例如 LED 或激光器的方式照射红外线。最优选地,用于曝光的光线是由激光器发射出来的波长在大约 750-1500 nm 的近红外线,例如半导体激光二极管、Nd:YAG 或 Nd:YLF 激光器。所需的激光功率依赖于图像记录层的灵敏度、激光束的像素停延时间,其可通过斑点直径(在最大强度为  $1/e^2$  的条件下,现代板设置器(plate-setter)的典型数值为 10-25 $\mu$ m),扫描速度和曝光设备的分辨率(即每个直线距离单位上可设定像素的数量,通常以每英寸的点数或 dpi 表示;典型的值为 1000-4000 dpi)来确定。

一般使用两种类型的激光照射设备:内鼓(ITD)和外鼓(XTD)板给定器。用于热板的 ITD 板设置器的典型特征在于高达 500 m/sec 的非常高的扫描速度并且需要几瓦特的激光功率。用于热板的 XTD 板给定器在较低扫描速度,例如 0.1-10m/sec 操作下具有大约 200 mW 到大约 1 W 的典型的激光功率。



已知的板给定器可用作离机(off-press)曝光设备,其优点在于减少了印刷机的停机时间。XTD板调节器构造也可用于在机(on-press)曝光,其优点在于在多色印刷中快速配准。在机曝光设备的更多技术细节在例如US 5,174,205和US 5,163,368有描述。

在显影步骤中,涂层的非图像区域通过在常规的碱性显影剂水溶液中浸泡除去,可以与机械摩擦结合,例如通过旋转电刷。在显影期间,还可以除去存在的任何水溶性保护层。优选二氧化硅与碱金属氧化物的比例至少为1的硅酸盐基显影剂,以确保底层的氧化铝层(如果存在)不被损坏。优选的碱金属氧化物包括 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 以及其混合物。除了碱金属硅酸盐,显影剂可任选地含有更多的组分,例如现有技术中公知的缓冲物质、配位剂、止泡剂、少量有机溶剂、缓蚀剂、染料、表面活性剂和/或水溶助剂。优选温度在20-40°C下在自动处理单元中按照现有技术的惯例进行显影。对于再生,可适宜地使用碱金属含量为0.6-2.0mol/l的碱金属硅酸盐溶液。这些溶液可具有与显影剂相同的二氧化硅/碱金属氧化物比例(但是通常是较低),并且同样可任选地含有更多的添加剂。再生材料的需求量必须是所用显影装置、板的日生产率、图像面积等专门规定的,通常为每平方米记录材料有1-50 ml。可以调节加入量,例如,如EP-A 0 556 690中描述的通过测定电导率。

如果需要,随后可将本发明的板前体用现有技术中公知的合适的校正剂或防腐剂进行后处理。为提高完成的印刷版的抵抗力,从而延长印刷运转周期,可将层简短地加热到高温(“烘焙”)。结果,还会提高印刷版对冲刷剂、校正剂和紫外线可固化的(UV-curable)印刷墨水的抵抗力。此类热后处理在DE-A 1447963和GB-A 1154749中有描述。

除了提到的后处理,板前体的处理还包括清洗步骤、干燥步骤和/或胶粘步骤。

这样获得的印刷版可用于常规的、所谓湿胶印法印刷,其中墨水和润湿液体水溶液供应在板上。另一合适的印刷方法使用所谓的没有润湿液体的单一液体墨水。适用于本发明的方法的单一液体墨水已描述于US 4,045,232、US 4,981,517和US 6,140,392。在最优选的实

施方案中，如 W0 00/32705 中所述，单一液体墨水含有墨水相，也称为疏水或亲油相，和多元醇相。

### 实施例

将如下组合物涂覆在常规经表面粗糙化和阳极氧化的铝载体的网上，湿法涂层厚度为 26 $\mu$ m 且速度为 16m/min:

|                                                        |          |
|--------------------------------------------------------|----------|
| - 甲氧基丙醇 (Dowanol PM™)                                  | 410.80 g |
| - 甲基乙基酮                                                | 266.03 g |
| - 四氢呋喃                                                 | 209.20g  |
| - 40.4 wt.% 酚醛清漆的<br>Dowanol PM™ 溶液 (Alnovol SPN 452™) | 103.25 g |
| - 3,4,5-三甲氧基肉桂酸                                        | 5.34 g   |
| - 染料 IR-1 (如上式所示)                                      | 2.10 g   |
| - Basonylblau 640™ (对比染料)                              | 0.53 g   |
| - TEGO Glide 265™<br>(10wt.% 聚环氧烷/聚硅氧烷表面活性剂溶液)         | 0.85 g   |
| - TEGO Glide 410™<br>(10 wt.% 聚环氧烷/聚硅氧烷表面活性剂溶液)        | 2.12 g   |

用温度为 135°C 的空气干燥涂层，然后经过任选的加热和冷却步骤。在加热步骤期间，在 1.2 秒内将具有表 1 中所示温度的空气吹到涂层上。在实施例 1 和 2 中，切断热空气喷嘴。之后立即将网的背面与温度如表 1 所示的金属冷却滚筒接触。用 57°C 的冷却滚筒使加热涂层的温度很快 ( $> 30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) 降低到  $T_g$  以下。用 75°C 的冷却滚筒，以更低的平均冷却速度经过  $T_g$  附近的温度间隔。

然后将材料在 Creo Trendsetter 3244 (830 nm) 上在不同能量密度设置下成像。曝光板在 Agfa Autolith PN85 处理器上以 0.84 m/min 的速度在 25°C 下使用 Agfa Ozasol EP26 显影剂处理，最后用 Agfa Ozasol RC795 胶粘。规定 IR-灵敏度为获得 50% 光吸收量所需的最小能量密度，50% 光吸收量为在染料的波长最大值在显影板上测定，曝光区域中有 50% 屏幕的斑点区域 (200 lpi)。在如表 1 所示的

天数中测定新制备的材料和在环境条件下老化的材料的灵敏度。

表 1

| 实施例       | 加热空气温度<br>(°C) | 冷却滚筒温度<br>(°C) | 老化后的灵敏度 (mJ/cm <sup>2</sup> ) |     |      |      |      |
|-----------|----------------|----------------|-------------------------------|-----|------|------|------|
|           |                |                | 0 天                           | 5 天 | 10 天 | 15 天 | 25 天 |
| 1<br>(对照) | -              | 57             | -                             | 26  | 60   | 80   | 107  |
| 2(本发明)    | -              | 75             | -                             | 103 | 110  | 133  | 130  |
| 3(本发明)    | 170            | 75             | 93                            | 160 | 187  | 208  | 205  |

表 1 中的数据表明根据本发明冷却的材料在涂层后的 15 天达到稳定的灵敏度，而实施例 1 中的对比材料的灵敏度在 25 天后仍然变化，发现在涂层后的大约 2 个月稳定在 165mJ/cm<sup>2</sup>。

也可以通过在应用本发明的方法之后使材料经过离线的热处理来证明其提高的老化性能。通过涂覆相同的组合物并根据前面实施例所述的相同步骤进行干燥得到实施例 4、5 和 6。然后，使用附加的干燥器（将 135°C 的热空气吹到干燥涂层上）对干燥的材料进行热处理。在后面的热处理和冷却滚筒冷却之间，将网在环境条件下冷却，以使网的温度在将要滚筒冷却之前为 118°C。用温度保持在表 2 中所示数值的金属滚筒获得第一阶段快速冷却。材料与冷却滚筒接触 2.41 s。在经过金属冷却滚筒后立即经过第二阶段的缓慢冷却，这一阶段是通过在 32 s 期间将 50°C 的空气吹到涂层上。

表 2

| 实施例 | 用金属滚筒冷却 ( 2.41s ) |                      |                       | 用 50 °C 空气冷却 ( 32s ) |                       |
|-----|-------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
|     | 冷却滚筒的温度 ( °C )    | 刚使用冷却滚筒后的网的温度 ( °C ) | 用冷却滚筒的平均冷却速度 ( °C/s ) | 刚使用冷却空气后的网的温度 ( °C ) | 用冷却空气的平均冷却速度 ( °C/s ) |
| 4   | 65                | 66                   | 22                    | 51                   | 0.47                  |
| 5   | 75                | 76                   | 18                    | 57                   | 0.59                  |
| 6   | 85                | 86                   | 14                    | 63                   | 0.72                  |

在 7 天中，在新制备的材料上和表 3 中给出的温度下人工离线老化的材料上测定灵敏度。表 3 中的数据表明较缓慢冷却的材料（即使用温度较高的冷却滚筒）具有较稳定的老化性能。将实施例 6 以非常缓慢的冷却速度在接近 Tg 的间隔中冷却，得到了最佳的老化性能，这是因为额外的离线热处理几乎不起作用。

表 3

| 实施例 | 0 天 | 7 天, 20°C | 7 天, 25°C | 7 天, 30°C |
|-----|-----|-----------|-----------|-----------|
| 4   | 17  | 159       | 210       | 222       |
| 5   | 87  | 167       | 200       | 226       |
| 6   | 101 | 210       | 220       | 233       |

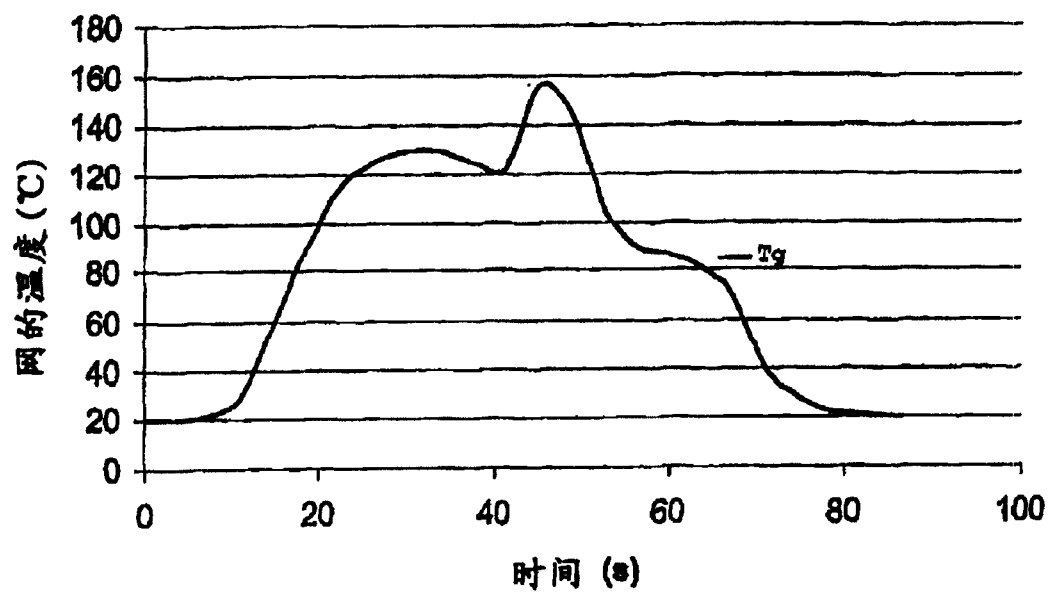


图 1

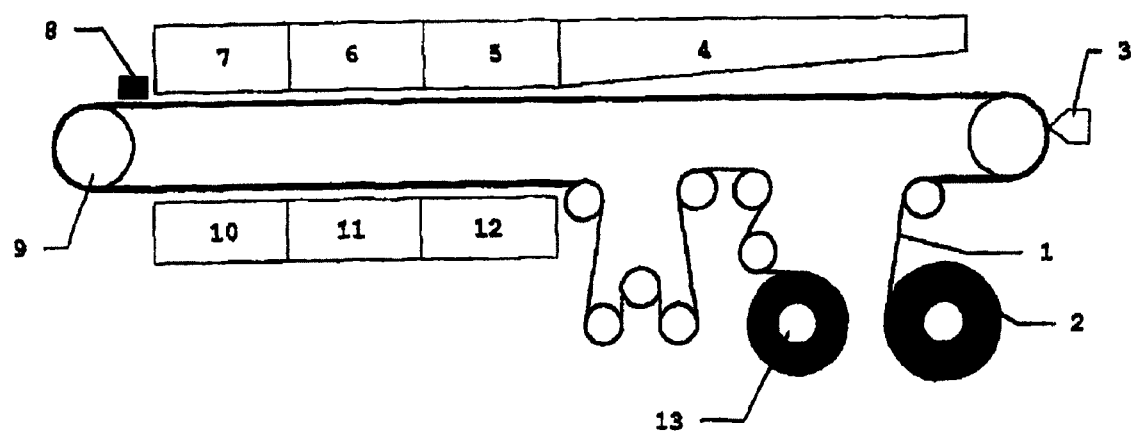


图 2