



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101980873 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200980112500. 1

(22) 申请日 2009. 03. 24

(30) 优先权数据

08103210. 4 2008. 03. 31 EP

61/040, 731 2008. 03. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/053446 2009. 03. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02009/121755 EN 2009. 10. 08

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 P·梅森 P·默滕斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 付磊 艾尼瓦尔

(51) Int. Cl.

B41N 3/06 (2006. 01)

B41N 3/08 (2006. 01)

G03F 7/42 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 01/74984 A1, 2001. 10. 11, 全文.

US 5340495 A, 1994. 08. 23, 全文.

EP 0498545 A1, 1992. 08. 12, 全文.

CN 1830682 A, 2006. 09. 13, 全文.

CN 1417037 A, 2003. 05. 14, 全文.

JP 特开 2003-54150 A, 2003. 02. 26, 全文.

US 6544348 B1, 2003. 04. 08, 全文.

WO 2008/003161 A1, 2008. 01. 10, 全文.

审查员 贾燕

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

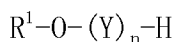
处理平版印版的方法

(57) 摘要

本文公开了一种处理平版印版的方法, 所述方法包括向印版施加液体的步骤, 所述液体包含: - 水相; - 以 ≤ 40% 重量的量存在于液体中的溶剂相; 和 - 一种或多种具有以下式 (I) 的化合物:  $R^1-O-(Y)_n-H$  其中  $R^1$  为甲基、乙基、丙基或丁基;  $Y$  表示  $-CH_2-CHR^2-O-$ , 其中  $R^2=$  氢或烷基和 / 或其混合; 并且  $n$  为  $\geq 10$  的整数。

CN 101980873 B

1. 一种清洗平版印版的方法,所述方法包括向印版施加液体的步骤,所述液体包含:
  - (i) 水相;
  - (ii) 以 $\leq 40\%$ 重量的量存在于液体中的溶剂相;和
  - (iii) 一种或多种具有下式的化合物:



其中

$R^1$  为甲基、乙基、丙基或丁基;

Y 表示  $-\text{CH}_2-\text{CHR}^2-\text{O}-$ , 其中  $R^2 = \text{氢或烷基和 / 或其混合}$ ; 并且

n 为  $\geq 10$  的整数。

2. 权利要求 1 的方法, 其中 Y 表示氧化乙烯和 / 或氧化丙烯。
3. 权利要求 2 的方法, 其中氧化乙烯 / 氧化丙烯混合物中氧化乙烯的摩尔分数  $\leq 0.5$ 。
4. 权利要求 1 的方法, 其中 Y 为氧化丙烯。
5. 权利要求 1 的方法, 其中所述溶剂相以  $\leq 30\%$  重量的量存在于液体中。
6. 权利要求 1 的方法, 其中所述溶剂相包含脂族烃和 / 或植物油的酯。
7. 权利要求 1 的方法, 其中所述液体具有  $\geq 60^\circ\text{C}$  的闪点。
8. 权利要求 1 的方法, 其中所述印版通过使包括涂层的印版前驱体曝光和显影得到, 所述涂层包含可溶于含水碱性显影剂的亲油树脂。
9. 权利要求 3 的方法, 其中 Y 为氧化丙烯。
10. 权利要求 3 的方法, 其中所述溶剂相包含脂族烃和 / 或植物油的酯。
11. 权利要求 3 的方法, 其中所述液体具有  $\geq 60^\circ\text{C}$  的闪点。
12. 权利要求 3 的方法, 其中所述印版通过使包括涂层的印版前驱体曝光和显影得到, 所述涂层包含可溶于含水碱性显影剂的亲油树脂。
13. 权利要求 6 的方法, 其中所述脂族烃选自直链或支链  $\text{C}_7-\text{C}_{14}$  烃。
14. 权利要求 6 的方法, 其中所述液体具有  $\geq 60^\circ\text{C}$  的闪点。
15. 权利要求 9 的方法, 其中所述液体具有  $\geq 60^\circ\text{C}$  的闪点。
16. 权利要求 10 的方法, 其中所述液体具有  $\geq 60^\circ\text{C}$  的闪点。
17. 权利要求 10 的方法, 其中所述溶剂相以  $\leq 30\%$  重量的量存在于液体中。
18. 权利要求 10 的方法, 其中所述脂族烃选自直链或支链  $\text{C}_7-\text{C}_{14}$  烃。
19. 权利要求 10 的方法, 其中所述印版通过使包括涂层的印版前驱体曝光和显影得到, 所述涂层包含可溶于含水碱性显影剂的亲油树脂。
20. 一种用于清洗平版印版的液体的用途, 所述液体包含水相、 $40\%$  重量或更少溶剂相和一种或多种具有下式的化合物:
  - $R^1-O-(Y)_n-H$其中
  - $R^1$  为甲基、乙基、丙基或丁基;
  - Y 表示  $-\text{CH}_2-\text{CHR}^2-\text{O}-$ , 其中  $R^2 = \text{氢或烷基和 / 或其混合}$ ; 并且
  - n 为  $\geq 10$  的整数。

## 处理平版印版的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及处理平版印版的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 平版印刷机使用一种安装在印刷机滚筒上的所谓的印刷母版,例如印版。母版在其表面上带有平版印刷图像,而通过以下得到印刷品:将油墨施加至所述图像,然后使油墨从母版转到接收材料上,接收材料一般为纸。在常规所谓的“湿”平版印刷中,油墨及含水润版液(也称为润湿液)被提供到所述平版印刷图像上,该平版印刷图像由亲油(或疏水,即接受油墨,斥水)区域及亲水(或疏油,即接受水,斥墨)区域组成。在所谓的无水胶印中,所述平版印刷图像由受墨区域和不粘墨(斥墨)区域组成,在无水胶印期间,只有油墨提供到母版上。

[0004] 印刷母版通常通过依图像(image-wise)曝光和处理一种被称为印版前驱体的成像材料获得。除了通过薄膜掩模适用于紫外接触曝光的熟知光敏、所谓预敏化印版外,热敏印版前驱体在二十世纪九十年代末期也已很为普及。这种热材料提供日光稳定性的优点,并且尤其用于所谓的计算机直接制版方法,其中印版前驱体直接曝光,即不使用薄膜掩模。该材料曝露于热或红外光,所产生的热触发(物理)化学过程,如烧蚀、聚合、由聚合物交联降溶、热诱导增溶或热塑性聚合物胶乳的颗粒附聚作用。

[0005] 最普及的热敏印版通过在碱性显影剂中涂层的曝光区域和未曝光区域之间的热诱导溶解性差异形成图像。涂层通常包含亲油粘合剂,例如酚醛树脂,其在显影剂中的溶解速率通过依图像曝光减小(阴图制版)或增加(阳图制版)。在处理期间,该溶解性差异导致涂层的非图像(非印刷)区域去除,从而显露亲水载体,而涂层的图像(印刷)区域保留在载体上。这种印版的一般实例描述于例如 EP-A 625728、823327、825927、864420、894622 和 901902。这种热物质的阴图制版实施方案通常在曝光和显影之间需要预热步骤,如 EP-625,728 所述。

[0006] 无需预热步骤的阴片版前驱体可包含图像记录层,该图像记录层通过热塑性聚合物颗粒(胶乳)的热诱导颗粒聚结起作用,如 EP-A 770494、770 495、770 496 和 770 497 中所述。这些专利公开一种制备平版印版的方法,所述方法包括步骤(1)使包含分散于亲水粘合剂中的疏水热塑性聚合物颗粒和能够使光转变成热的化合物的成像元件依图像曝光;和(2)通过施加润版液和/或油墨使依图像曝光的元件显影。

[0007] 这些热方法中的一些使制版能够不用湿处理,例如基于涂层的一层或多层的烧蚀。在曝光的区域显露下层的表面,该表面具有不同于未曝光涂层表面的对油墨或润版液的亲和性。

[0008] 能够不用湿处理制版的其他热方法例如基于涂层的一层或多层的热诱导亲水/亲油转化,以便在曝光的区域产生不同于未曝光涂层表面的对油墨或润版液的亲和性的方法。

[0009] US 5,380,453 公开一种从印刷机去除油墨的组合物,所述组合物包含 50-99.75% 重量的脂族  $C_8-C_{22}$  单羧酸的  $C_1-C_5$  烷基酯及其混合物、在水乳化剂中的 0.25-10% 重量的油,

例如用 7-14 个乙氧基乙氧基化的  $C_{12}$ - $C_{22}$  脂肪醇和优选最高 15% 重量的植物油。

[0010] US 5,340,495 公开一种从印刷机的部分去除油墨的油墨清洗剂组合物,所述组合物包含 60% -95% 重量的  $C_8$ - $C_{22}$  脂族酸甲酯和 5% -40% 重量的氧化乙烯:醇 2 : 1 至 8 : 1 摩尔比的乙氧基化  $C_4$ - $C_{10}$  醇。

[0011] US 4,997,588 公开一种用于平版印版的不含芳族烃的清洁剂,所述清洁剂基本由 3.0-35.0% 重量的  $C_1$  至  $C_4$  醇的乙氧基化物或丙氧基化物、0.5-7.0% 重量的硅酸钠、0.25-6.0% 重量的选自聚氧芳基醚的非离子表面活性剂和 52.0% -96.25% 重量的水组成。

[0012] US 6,544,348 公开一种由微乳液组成的清洁剂组合物,所述微乳液包含水、表面活性剂(例如 1-20% 重量的聚乙二醇单烷基醚)和水不混溶性有机溶剂。

[0013] 在印刷步骤之前、期间和之后,平版印版通常用不同的液体处理,用于改善图像和非图像区域的平版印刷性质。例如,施加这种液体,以改善非图像区域的亲水性质,并保护、恢复或甚至提高图像区域的疏水性。非常重要,这些流体,通常称为印版处理液,在其整个施加过程和施加后很久不会损害图像和 / 或非图像区域。由于这种处理的双重性质,即改善亲水和疏水两种区域,处理液体一般包含水和有机溶剂两者,因而为乳液,优选为水包油型 (O/W) 乳液。

[0014] 洗版液或洗版剂的清洗强度或所谓的“油墨溶解能力”,即从印版去除油墨的能力,主要由洗版剂的组成决定,更具体地讲,由有机溶剂的浓度和 / 或性质决定。芳族烃溶剂优于脂族烃溶剂,因其显示非常好的油墨溶解能力。常用的芳族烃溶剂为  $C_9$ - $C_{10}$  烷基苯烃的混合物。然而,含这种芳族烃的清洗液具有低闪点,因此,不仅在印刷车间环境中,而且在运输期间也产生暴露于清洗液的高风险。另外, $C_9$ - $C_{10}$  烷基苯烃通常包含乙苯,乙苯不仅为毒性化合物,而且为可疑致癌化合物。 $C_9$ - $C_{10}$  芳族烷基苯烃溶剂的闪点可通过例如使其与具有较高闪点的脂族烃溶剂混合来提高。然而,其油墨溶解能力显著降低,而且这种洗版剂的溶剂水平显著上升,这从环境和经济两个角度来看都是不利的。为了满足健康和安全的标准要求,在现有技术中已成功使用植物油的酯和 / 或与脂族烃组合的植物油的酯;然而,其清洗强度仍不如芳族烃的清洗强度好。因此,仍迫切需要满足高标准健康和安全的供选、有效处理液体。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的一个目的是提供一种用于印版的供选清洗液,所述清洗液具有极佳的油墨溶解能力,并且符合高健康和标准要求。

[0017] 该目的通过权利要求 1 实现,即一种清洗平版印版的方法,所述方法包括向印版施加液体的步骤,所述液体包含:

[0018] 水相;

[0019] 以  $\leq 40\%$  重量的量存在于液体中的溶剂相;和

[0020] 一种或多种具有以下式 I 的化合物:

[0021]  $R^1-O-(Y)_n-H$

[0022] 其中

[0023]  $R^1$  为甲基、乙基、丙基(例如正丙基和异丙基)或丁基(例如叔丁基和正丁基);

[0024] Y 表示  $-CH_2-CHR^2-O-$ ,其中  $R^2 =$  氢或烷基和 / 或其混合;并且

[0025] n 为  $\geq 10$  的整数。

[0026] 通过以下本发明优选实施方案的详细描述,本发明的其他特点、要素、步骤、特征和优点将变得更加显而易见。

[0027] 发明详述

[0028] 用于本发明的处理液,也称为清洗液或洗版剂,为一种包含水相和溶剂相的乳液,优选为水包油型乳液。清洗液优选具有高于  $60^{\circ}\text{C}$  的闪点。乳液中溶剂相的总水平为  $\leq 40\%$  重量,优选  $\leq 35\%$  重量,更优选  $\leq 30\%$  重量。溶剂相在  $10\%$  重量至  $40\%$  重量之间,更优选在  $15\%$  重量至  $35\%$  重量之间,最优选在  $20\%$  重量和  $30\%$  重量之间。乳液优选包含  $\geq 60\%$  重量的水,更优选水的水平介于  $60\%$  重量至  $90\%$  重量之间,更优选  $65\%$  重量至  $85\%$  重量之间,最优选  $70\%$  重量至  $80\%$  重量之间。

[0029] 所述清洗液包含一种或多种具有以下式 I 的化合物:

[0030]  $\text{R}^1\text{-O-(Y)}_n\text{-H}$

[0031] 其中

[0032]  $\text{R}^1$  为甲基、乙基、丙基(例如正丙基和异丙基)或丁基(例如叔丁基和正丁基);

[0033] Y 表示  $-\text{CH}_2\text{-CHR}^2\text{-O-}$ ,其中  $\text{R}^2 = \text{H}$  或烷基和 / 或其混合;并且

[0034] n 为  $\geq 10$  的整数。

[0035] 适合的烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基或丁基。优选  $n \leq 100$ ,更优选  $n \leq 80$ ,最优选  $n \leq 60$ 。Y 优选为氧化乙烯(E0,  $\text{R}^2 = \text{H}$ )、氧化丙烯(P0,  $\text{R}^2 = \text{甲基}$ )或其混合。E0/P0 混合中 E0 的摩尔分数优选  $\leq 0.5$ ,最优选  $\leq 0.25$ 。最优选 Y 为 P0。

[0036] 具有式 I 的化合物优选以  $0.05\%$  重量至  $50\%$  重量用于清洗液,更优选  $1\%$  重量至  $30\%$  重量,最优选  $2\%$  重量至  $25\%$  重量。

[0037] 所述溶剂相包含一种或多种脂族烃溶剂和 / 或植物油的酯的混合物。所述溶剂相优选不含芳族烃溶剂。

[0038] 所述脂族烃优选选自  $\text{C}_7\text{-C}_{14}$  脂族烃,然而,可存在部分较低级烃和 / 或较高级烃,例如  $\text{C}_5\text{-C}_6$  和 / 或  $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$  脂族烃。其可为直链、支链或环状,优选具有高于  $60^{\circ}\text{C}$  的闪点。具体实例包括 EXXSOL D-60<sup>TM</sup>、Exxsol D220/230<sup>TM</sup> 和 Exxsol D220/240<sup>TM</sup>,购自 ExxonMobil Chemical;和 SHELLSOL D-60<sup>TM</sup>,购自 Shell Chemicals。

[0039] 所述植物油的酯优选为包含 8 至 22 个碳原子的饱和或不饱和植物油的烷基酯。用于酯化的优选油包括例如豆油、橄榄油、菜子油、葵花油、棉籽油、棕榈油、棕榈仁油和椰子油及其混合物。所述植物油的酯或其混合物优选以  $0\text{-}40\%$  重量,更优选  $0\text{-}25\%$  重量,最优选  $0.05\text{-}15\%$  重量的量存在。

[0040] 在脂族烃和植物油的酯两者均存在于清洗液中的实施方案中,在溶剂相中脂族烃与植物油的酯的重量比优选为  $5/1$  至  $1/5$ ,更优选  $3/1$  至  $1/3$ 。最优选清洗液包含  $3/1$  重量比的脂族烃和植物油的酯。在一个特别优选的实施方案中,所述溶剂相只包含脂族烃。

[0041] 所述清洗液可进一步包含对乳液提供稳定性的表面活性剂。所述表面活性剂可以为阴离子、阳离子或非离子型,并且可存在于乳液的水相、溶剂相或两相。也可存在于两相之间的界面。非离子表面活性剂,例如烷基(聚)葡糖苷,即使在极低水平也对乳液提供稳定性。其优选以  $0\text{-}10\%$  重量使用,更优选  $0\text{-}5\%$  重量,最优选  $0.5\%$  重量至  $1.6\%$  重量。市售烷基(聚)葡糖苷的适合实例包括但不限于购自 Cognis 的 GLUCOPON<sup>TM</sup> 产品,例如 GlucoPON

425 HH<sup>TM</sup>、Glucopon 600 EC<sup>TM</sup>、Glucopon 600 CSUP<sup>TM</sup>、Glucopon 625 UP<sup>TM</sup> 和 Glucopon 625 EC<sup>TM</sup>。关于烷基（聚）葡糖苷的更多资料可在未公开的专利申请 EP 07110156.2 中找到。

[0042] 在本领域已知，在清洗液（溶剂相和 / 或水相）中可存在其他适合的添加剂，包括例如亲水剂，例如山梨糖醇或甘油；螯合剂，包含至少一个酸基的化合物，例如磷酸、柠檬酸、葡糖酸、乙醇酸或聚乙烯基膦酸；抗微生物剂；缓冲剂；pH 调节剂，如无机酸或碱；缓蚀剂；消泡剂；其他表面活性剂；减敏剂，例如硝酸盐和 / 或具有极佳成膜能力的水溶性聚合物，例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、部分水解的聚乙酸乙烯酯；保护剂；脂肪酸酯，例如脂肪酸的烷基酯；染料；着色剂；香料；抗氧化剂；防腐剂，例如苯酚及其衍生物；增稠剂，例如黄原胶、明胶、阿拉伯树胶、各种淀粉、碳水化合物或纤维素衍生物（例如羧甲基纤维素、甲基或乙基纤维素、半纤维素、羟乙基纤维素）。

[0043] 将用于本发明方法中的清洗液施加到印版，可在印刷步骤之前、之后和 / 或期间施加。所述清洗液通常用于从印版去除油墨和碎屑，用于使非图像区域减敏，和用于恢复非图像区域的亲水性质，非图像区域随着时间可变得不太能够斥墨，并可倾向于保留一些油墨，在本领域称为脏版。有效的洗版剂去除油墨、污物、氧化斑点、污点和 / 或其他瑕疵，而不擦划或磨损印版。也可用所述液体去除在制版到印刷的任何阶段形成的着色。

[0044] 可在印版安装在印刷机上之前和 / 或之后以及印刷机运行期间和 / 或之后，通过用例如用处理液浸渍的棉垫或海绵擦拭印版，施加处理液体。在用处理液浸渍之前和 / 或之后，棉垫或海绵可任选用润版液湿润。擦拭可与机械摩擦结合，例如通过（旋转）刷。或者，可通过喷、浸或涂于印版上施加处理液体。可利用多种涂布技术，例如浸涂、喷涂或“运行中”涂布（在印刷期间）、槽涂、逆转辊涂布或电化学涂布，最优选浸涂和喷涂。

[0045] 在本发明中使用的平版印版包括具有亲水表面或提供有亲水层的载体。载体可为片状材料，例如板，或者可为能够围绕印刷机的印刷滚筒滑动的圆筒形元件，例如套筒。该载体优选为金属载体，如铝或不锈钢。该载体也可为包括铝箔和塑性层（例如聚酯薄膜）的层压材料。

[0046] 特别优选的平版印刷载体为经电化学纹理化和阳极化的铝载体。铝载体通常具有约 0.1–0.6mm 厚度。然而，该厚度可适当根据所用印版的尺寸和 / 或印版前驱体在其上曝光的印版记录机（plate-setter）的尺寸变化。所述铝优选通过电化学纹理化达到纹理化，并通过利用磷酸或硫酸 / 磷酸混合物的阳极化技术阳极化。铝的纹理化和阳极化两者的方法均为本领域所熟知。

[0047] 通过使铝载体纹理化（或粗糙化），印刷图像的附着和非图像区域的湿润性质均得到改善。通过在纹理化步骤中改变电解质的类型和 / 或浓度和施加的电压，可得到不同类型的纹理。表面粗糙度通常表示为算术平均中心线粗糙度 Ra (ISO 4287/1 或 DIN 4762)，并可在 0.05–1.5 μm 之间变化。本发明的铝基片优选具有低于 0.45 μm，更优选低于 0.40 μm，最优选低于 0.30 μm 的 Ra 值。该 Ra 值的下限优选为约 0.1 μm。关于经纹理化和阳极化铝载体表面的优选 Ra 值的更多资料描述于 EP 1 356 926 中。

[0048] 通过使铝载体阳极化，可改善其抗磨性和亲水性质。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的微结构和厚度取决于阳极化步骤，阳极重量 (g/m<sup>2</sup> 在铝表面上形成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 在 1–8g/m<sup>2</sup> 之间。该阳极重量优选为 ≥ 3g/m<sup>2</sup>，更优选 ≥ 3.5g/m<sup>2</sup>，最优选 ≥ 4.0g/m<sup>2</sup>。

[0049] 铝载体表面的孔径和可在其上提供的疏水热塑性颗粒的平均粒径间的最佳比率

可提高印版的耐印力,并可改善印刷品的着色性质。铝载体表面的平均孔径与可在涂层的图像记录层中存在的热塑性颗粒的平均粒径的这一比率优选为 0.05 : 1 至 1.0 : 1,更优选 0.10 : 1 至 0.80 : 1,最优选 0.15 : 1 至 0.65 : 1。

[0050] 所述经纹理化和阳极化的铝载体可受到所谓的后阳极处理,以改善其表面的亲水性质。例如,通过高温例如 95℃用硅酸钠溶液处理铝载体表面,可使其硅化。或者,可运用磷酸盐处理,包括用磷酸盐溶液处理氧化铝表面,磷酸盐溶液可进一步包含无机氟化物。另外,氧化铝表面可用柠檬酸或柠檬酸盐溶液漂洗。该处理可在室温进行,或者可在约 30-50℃略高温进行。更引人关注的处理包括用碳酸氢盐溶液漂洗氧化铝表面。另外,氧化铝表面可用聚乙烯基膦酸、聚乙烯基甲基膦酸、聚乙烯醇的磷酸酯、聚乙烯基磺酸、聚乙烯基苯磺酸、聚乙烯醇的硫酸酯和与磺化脂族醛反应生成的聚乙烯醇缩醛来处理。

[0051] 可用聚丙烯酸或包含至少 30% 摩尔丙烯酸单体单元的聚合物(例如, GLASCOL E15, 聚丙烯酸, 购自 Ciba Speciality Chemicals) 的溶液进行另一种有用的后阳极处理。

[0052] 所述载体也可作为柔性载体,该载体可具有亲水层,下文中称为“基层”。该柔性载体为例如纸、塑料薄膜或铝。塑料薄膜的优选实例为聚对苯二甲酸乙二酯薄膜、聚萘二甲酸乙二酯薄膜、乙酸纤维素薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜等。塑性薄膜载体可不透明或透明。

[0053] 基层优选为获得自用硬化剂交联的亲水粘合剂的交联亲水层,该硬化剂为例如甲醛、乙二醛、聚异氰酸酯或水解的原硅酸四烷基酯。尤其优选的是后者。亲水基层的厚度可为 0.2-25 μm, 优选 1-10 μm。基层的优选实施方案的更多资料可在例如 EP-A 1 025 992 中找到。

[0054] 通过使在亲水载体上包括热敏和 / 或光敏涂层的印版前驱体曝光并任选显影,可得到在本发明中使用的平版印版。该前驱体可为阴片版或阳片版,即可分别在曝光或非曝光区形成受墨区。以下详细讨论热敏和光敏涂层的适合实例。

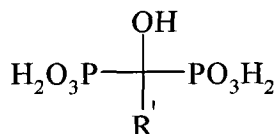
[0055] 热敏印版前驱体

[0056] 通过直接曝露于热,例如通过热头,或涂层中能够使光(更优选红外光)转化成热的一种或多种化合物的光吸收,可触发热敏印版前驱体的成像机制。

[0057] 热敏印版前驱体的第一个适合实例为基于疏水热塑性聚合物颗粒的热诱导聚结的前驱体,该颗粒优选分散于亲水粘合剂的,如 EP770 494、EP 770 495、EP 770 497、EP 773 112、EP 774 364、EP 849 090、EP 1 614 538、EP 1 614 539、EP 1 614 540、EP 1 777 067、EP 1 767 349、WO 2006/037716、WO 2006/133741 和 WO 2007/045515 中所述。

[0058] 优选这种图像记录层包含有机化合物,所述有机化合物的特征在于包含至少一个膦酸基或至少一个磷酸基或其盐,如 WO 2007/045515 中所述。在一个特别优选的实施方案中,所述图像记录层包含由式 II 表示的有机化合物或其盐:

[0059]



式 II

[0060] 其中 R' 独立表示氢、任选取代的直链、支链、环状或杂环烷基或任选取代的芳基

或(杂)芳基。

[0061] 根据式 II 的化合物可以相对于图像记录层成分总重量的 0.05-15% 重量, 优选 0.5-10% 重量, 更优选 1-5% 重量的量存在于图像记录层中。

[0062] 在第二适合的实施方案中, 所述热敏印版前驱体包括含芳基重氮磺酸盐均聚物或共聚物的涂料, 该均聚物或共聚物在暴露于热或紫外光之前为亲水性, 并可溶于处理液体, 而在这种暴露后变得疏水性, 且不易溶。

[0063] 这种芳基重氮磺酸盐聚合物的优选实例为可通过芳基重氮磺酸盐单体与其他芳基重氮磺酸盐单体和 / 或与乙烯基单体均聚或共聚制备的化合物, 该乙烯基单体为例如 (甲基) 丙烯酸或其酯、(甲基) 丙烯酰胺、丙烯腈、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等。适合芳基重氮磺酸盐单体公开于 EP-A 339393、EP-A 507008 和 EP-A 771645, 适合芳基重氮磺酸盐聚合物公开于 EP 507, 008、EP960, 729、EP 960, 730 和 EP1, 267, 211。

[0064] 另外适合的热敏印版前驱体为阳片版, 并且依赖亲油树脂的热诱导增溶作用。亲油树脂优选为可溶于含水显影剂的聚合物, 更优选为可溶于具有 7.5 和 14 之间 pH 的含水碱性显影溶液的聚合物。优选的聚合物为酚醛树脂 (例如酚醛清漆、可熔可溶酚醛树脂、聚乙烯基苯酚) 和羧基取代的聚合物。这些聚合物的典型实例描述于 DE-A-4007428、DE-A-4027301 和 DE-A-4445820。第一层中存在的酚醛树脂的量优选为相对于第一层中存在的所有组分总重量的至少 50% 重量, 优选至少 80% 重量。

[0065] 在一个优选的实施方案中, 所述亲油树脂优选为其中苯基或羟基用有机取代基化学改性的酚醛树脂。用有机取代基化学改性的酚醛树脂可对印刷化学物质 (例如润版液) 或印版处理液 (例如洗版剂) 显示增加的化学耐性。这种化学改性的酚醛树脂的实例描述于 EP-A 0 934822、EP-A 1 072 432、US 5 641 608、EP-A 0 982 123、WO 99/01795、EP-A 02 102 446、EP-A 02 102 444、EP-A 02 102 445、EP-A 02 102 443、EP-A 03 102 522。优选描述于 EP-A 02 102 446 中的改性树脂, 尤其是其中所述酚醛树脂的苯基用具有  $-N=$   $N-Q$  结构的基团取代的树脂, 其中所述  $-N=$   $N-$  基团共价结合到苯基的碳原子, 并且其中 Q 为芳族基团。

[0066] 在后一实施方案中, 所述涂层可包括含聚合物或共聚物 (即 (共) 聚合物) 的第二层, 所述聚合物或共聚物包括至少一个含至少一个氨磺酰基的单体单元。此层位于含亲油树脂的上述层和亲水载体之间。在下文中, 也将“包括至少一个含至少一个氨磺酰基的单体单元的 (共) 聚合物”称为“磺酰胺 (共) 聚合物”。该磺酰胺 (共) 聚合物优选为碱溶性的。该氨磺酰基优选由  $-NR-SO_2-$ 、 $-SO_2-NR-$  或  $-SO_2-NRR'$  表示, 其中 R 和 R' 分别独立表示氢或有机取代基。

[0067] 磺酰胺 (共) 聚合物优选为高分子量化合物, 该化合物通过含至少一个氨磺酰基的单体单元均聚或通过此单体单元和其他可聚合单体单元共聚制备。

[0068] 含至少一个氨磺酰基的单体单元的实例包括单体单元, 该单元进一步包含至少一个可聚合不饱和键, 例如丙烯酰基、烯丙基或乙烯基氧基。适合实例公开于 U. S. 5, 141, 838、EP 1545878、EP 909, 657、EP0 894 622 和 EP 1, 120, 246。

[0069] 与含至少一个氨磺酰基的单体单元共聚的单体单元的实例包括如 EP 1, 262, 318、EP 1, 275, 498、EP 909, 657、EP 1, 120, 246、EP 0 894622 和 EP 1, 400, 351 中公开的单体单

元。

[0070] 磺酰胺（共）聚合物和 / 或其制备方法的适合实例公开于 EP-A 933682、EP-A 982 123、EP-A 1 072 432、WO 99/63407 和 EP 1, 400, 351。磺酰胺（共）聚合物的非常优选的实例公开于 EP 1 604 818（参见通式 (IV)，EP 1 604 818 第 [0029] 段）。

[0071] 包括所述磺酰胺（共）聚合物的层可进一步包含另外的疏水粘合剂，例如酚醛树脂（例如酚醛清漆、可熔可溶酚醛树脂或聚乙烯基苯酚）、化学改性的酚醛树脂或含羧基、腈基或马来酰亚胺基的聚合物。

[0072] 显影剂中后一实施方案涂层的溶解性质可通过任选的溶解性调节组分微调。更具体地讲，可使用显影加速剂和显影抑制剂。在其中涂层包括多于一层的实施方案中，这些成分可加到涂层的第一层、第二层和 / 或任选的其他层。

[0073] 显影加速剂为作为溶解促进剂的化合物，因为其能够提高涂层的溶解速率。例如，为了改善水性显影能力，可使用环酸酐、酚或有机酸。环酸酐的实例包括邻苯二甲酸酐、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，如美国专利第 4, 115, 128 号中所述。酚的实例包括双酚 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''-三羟基三苯甲烷和 4,4',3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯甲烷等。有机酸的实例包括磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸酯和羧酸，如 JP-A 第 60-88,942 号和第 2-96,755 号中所述。这些有机酸的具体实例包括对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、乙基硫酸、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-1,2-二甲酸、芥酸、月桂酸、正十一烷酸和抗坏血酸。涂层中所含环酸酐、酚或有机酸的量优选为相对于涂层总体的 0.05-20% 重量。聚合物显影加速剂，例如含至少 70% 摩尔的间甲酚作为重复单体单元的酚-甲醛树脂，也是适合的显影加速剂。

[0074] 在一个优选的实施方案中，涂层也包含抗显影剂工具，也称为显影抑制剂，即能够在处理期间延迟未曝光区溶解的一种或多种成分。优选通过加热逆转溶解抑制作用，使得基本上不延迟曝光区的溶解，从而能在曝光区和未曝光区之间得到大的溶解差异。认为例如 EP-A823 327 和 W097/39894 中所述的化合物，由于与涂层中的碱溶性树脂相互作用例如形成氢桥，作为溶解抑制剂。此类型抑制剂通常包含至少一个氢桥形成基团（例如氮原子、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（例如一个或多个芳族环）。以下提到的一些化合物也可作为溶解抑制剂，例如红外染料（如菁）和对比染料（如季铵化三芳基甲烷染料）。

[0075] 其他适合的抑制剂改善显影剂耐性，因为其延迟含水碱性显影剂渗入涂层。此类化合物可存在于第一层和 / 或（如果存在）第二层中，如 EP-A 950 518 中所述，并且 / 或者存在于所述层之上的显影防护层中，如 EP-A 864 420、EP-A 950 517、WO 99/21725 和 WO 01/45958 中所述。在后一实施方案中，显影剂中防护层的溶解性或显影剂的防护层穿透性可通过暴露于热或红外光提高。

[0076] 延迟含水碱性显影剂渗入涂层的抑制剂的优选实例包括以下：

[0077] (a) 不溶于显影剂或显影剂不可渗透的聚合物物质，例如疏水或斥水聚合物或共聚

物,例如丙烯酸类聚合物、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯酸类共聚物、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚氨酯、硝化纤维素和环氧树脂;或含硅氧烷(聚硅氧烷)和/或全氟烷基单元的聚合物。

[0078] (b) 双官能化合物,例如含极性基团和疏水基团(如长链烷基、聚或低聚硅氧烷和/或全氟烷基)的表面活性剂。典型实例为 MegafacF-177,购自 Dainippon Ink & Chemicals, Inc 的全氟表面活性剂。此类化合物的适合量为 10-100mg/m<sup>2</sup>,更优选 50-90mg/m<sup>2</sup>。

[0079] (c) 双官能嵌段共聚物,其包含极性嵌段(例如聚或低聚(氧化烯)和疏水嵌段(例如长链烷基、聚或低聚硅氧烷和/或全氟烷基)。此类化合物的适合量为 0.5-25mg/m<sup>2</sup>,优选 0.5-15mg/m<sup>2</sup>,最优选 0.5-10mg/m<sup>2</sup>。适合的共聚物包含约 15 至 25 个硅氧烷单元和 50 至 70 个氧化烯基。优选的实例包括包含苯基甲基硅氧烷和/或二甲基硅氧烷及氧化乙烯和/或氧化丙烯的共聚物,例如 Tego Glide 410、Tego Wet 265、TegoProtect 5001 或 Silikophen P50/X,均购自 Tego Chemie, Essen, Germany。所述聚或低聚硅氧烷可为直链、环状或复杂交联的聚合物或共聚物。术语聚硅氧烷化合物应包括任何包含多于 1 个硅氧烷基 -Si(R, R')-O- 的化合物,其中 R 和 R' 为任选取代的烷基或芳基。优选的硅氧烷为苯基烷基硅氧烷和二烷基硅氧烷。聚合物或低聚物中硅氧烷基的数目为至少 2,优选至少 10,更优选至少 20。此数目可小于 100,优选小于 60。

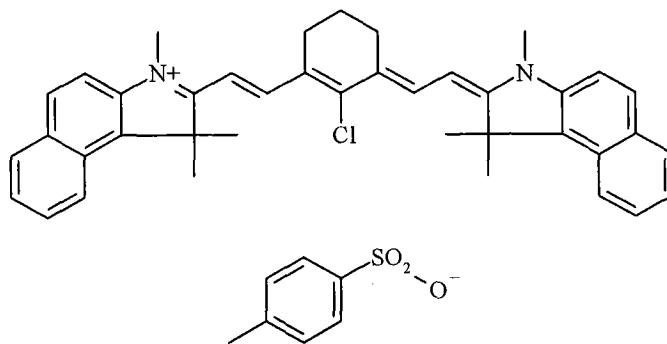
[0080] 认为在涂布和干燥期间,由于其双官能结构,以上提到的 (b) 和 (c) 类型的抑制剂倾向于自身位于涂层和空气之间的界面上,并因此形成单独的顶层,甚至在作为第一和/或任选的第二层的涂料溶液成分施加时。同时,该表面活性剂也作为展着剂改善涂层品质。如此形成的单独的顶层似乎能够作为上述防护层延迟显影剂渗透进入涂层。

[0081] 或者,可将 (a) 至 (c) 类型的抑制剂在单独的溶液中施加,涂布在涂层的第一层、任选的第二层和/或其他层的顶部上。在该实施方案中,可有利的是在单独的溶液中使用不能溶解其他层中存在的成分的溶剂,使得在能够作为上述显影防护层的涂层顶部得到高度浓缩的斥水相或疏水相。

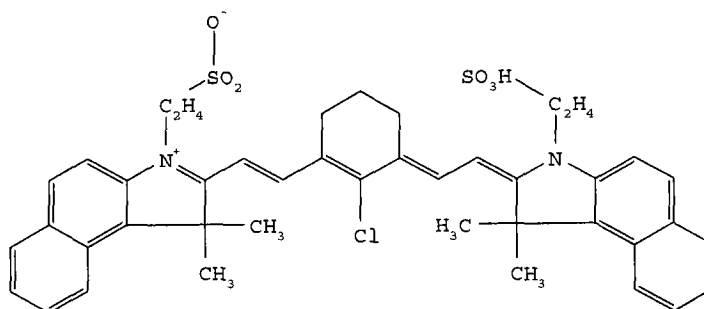
[0082] 另外,第一层或任选的第二层和/或其他层可包含进一步改善版运行周期和/或化学耐性的聚合物。其实例为含酰亚胺基(-CO-NR-CO-)侧基的聚合物,其中 R 为氢、任选取代的烷基或任选取代的芳基,例如 EP-A 894 622、EP-A 901 902、EP-A 933 682 和 WO 99/63407 所述的聚合物。

[0083] 上述热敏印版前驱体的涂层也优选包含红外光吸收染料或颜料,在涂层包括多于一层的实施方案中,红外光吸收染料或颜料可存在于第一层和/或第二层和/或任选的其他层中。优选的 IR 吸收染料为菁染料、吩菁染料、靛苯胺染料、氧杂菁染料、吡喃染料和方酸(squarilium)染料。适合 IR 染料的实例描述于例如 EP-A 823327、978376、1029667、1053868、1093934、WO 97/39894 及 00/29214。优选的化合物为以下菁染料:

[0084]



IR-1



IR-2

[0085] 涂料中 IR 染料的浓度优选为相对于涂料总体的 0.25-15.0% 重量,更优选 0.5-10.0% 重量,最优选 1.0-7.5% 重量。

[0086] 涂料可进一步包含一种或多种着色剂,例如染料或颜料,着色剂为涂层提供可见颜色,并且保留在处理步骤期间不去除的图像区域的涂层中。从而形成可见图像,并且使在显影印版上的平版印刷图像的检测变得可行。此类染料通常称为对比染料或指示染料。优选具有蓝色和最大吸收在 600nm 至 750nm 波长间的染料。此类对比染料的典型实例为氨基取代的三或二芳基甲烷染料,例如结晶紫、甲基紫、维多利亚艳蓝、flexoblau 630、basonylblau 640、金胺和孔雀绿。在 EP-A400,706 中深入讨论的染料也是适合的对比染料。也可用与特定添加剂组合的只略微使涂层着色但在曝光后强烈变色的染料作为着色剂,如 W02006/005688 中所述。

[0087] 所述热敏印版前驱体可直接用热依图像曝光,例如通过热头,或间接通过红外光,优选近红外光。红外光优选由如上讨论的 IR 光吸收化合物转化成熟。所述热敏平版印版前驱体优选对可见光不敏感,即暴露于可见光对涂层在显影剂中的溶解速率不产生实质性影响。最优选涂层对环境日光不敏感。

[0088] 通过例如 LED 或激光器,所述印版前驱体可暴露于红外光。最优选用于曝光的光为发射约 750-约 1500nm(更优选 750-1100nm)波长的近红外光的激光器,例如半导体激光二极管、Nd:YAG 或 Nd:YLF 激光器。所需的激光功率取决于印版前驱体的敏感性、由斑点直径(现代印版记录机在最大强度的  $1/e^2$  的一般值:5-25  $\mu\text{m}$ )决定的激光束的像素停留时间、曝光设备的扫描速度和分辨率(即每单位线性距离可寻址像素的数目,通常用每英寸点数或 dpi 表示,一般值为 1000-4000dpi)。

[0089] 常用两种类型的激光曝光设备:内鼓式(ITD)和外鼓式(XTD)印版记录机。用于

热敏印版的 ITD 印版记录机通常具有高达 500m/sec 的极高扫描速度特征,并且可能需要数瓦的激光功率。用于热敏印版的 XTD 印版记录机具有通常约 200mW 至约 1W 的激光功率,在例如 0.1-10m/sec 较低扫描速度工作。装配有一个或多个在 750-850nm 波长发射的激光二极管的 XTD 印版记录机为用于本发明方法的尤其优选的实施方案。

[0090] 已知的印版记录机可用作离机 (off-press) 曝光设备,这提供减少停机时间的益处。XTD 印版记录机结构也可用于机上 (on-press) 曝光,这提供在多色印刷机中直接对准 (immediate registration) 的益处。机上曝光设备的更多技术资料描述于例如 US 5,174,205 和 US 5,163,368。

[0091] 在曝光后,可通过适合的处理液使前驱体显影,如碱性水溶液,由此去除涂层的非图像区域;显影步骤可与机械摩擦结合,例如通过使用旋转刷。在显影期间,也去除任何存在的水溶性保护层。可用纯净水或水溶液(例如涂胶液)使基于胶乳聚结的热敏印版前驱体显影,如 EP 1,342,568 所述。或者,可在曝光后将这种印版前驱体直接安装在印刷机上,并通过向前驱体提供油墨和/或润版液机上显影。

[0092] 关于显影步骤的更多资料可在例如 EP 1614538、EP 1614539、EP1614540 和 WO/2004071767 中找到。

[0093] 光敏印版前驱体

[0094] 除了以上热敏材料外,也可使用光敏涂层。此类印版的典型实例为 UV 光敏“PS”印版和包含在曝光时硬化的光敏聚合组合物的所谓光敏聚合物印版。

[0095] 在本发明的具体实施方案中,使用普通的紫外光敏“PS”印版前驱体。在 300-450nm(近 UV 和蓝光)敏感的此类印版前驱体的适合实例已讨论于 EP 1,029,668 A2。阳图制版和阴图制版组合物通常用于“PS”印版前驱体。

[0096] 阳图制版成像层优选包含邻萘醌重氮化合物(NQD)和碱溶性树脂。特别优选各种羟基化合物的邻萘醌重氮磺酸酯或邻萘醌重氮甲酸酯和各种芳族胺化合物的邻萘醌重氮磺酰胺或邻萘醌重氮甲酰胺。可使用 NQD 系统的两种变型:单组分系统和双组分系统。此类光敏印版已广泛公开于现有技术,例如 U. S. 3,635,709、J. P. KOKAI 第 55-76346 号、J. P. KOKAI 第 Sho 50-117503 号、J. P. KOKAI 第 Sho50-113305 号、U. S. 3,859,099、U. S. 3,759,711、GB-A 739654、US4,266,001 和 J. P. KOKAI 第 55-57841 号。

[0097] “PS”印版的阴图制版层优选包含重氮盐、重氮树脂或芳基重氮磺酸盐均聚物或共聚物。低分子量重氮盐的适合实例包括氯化联苯胺二重氮、氯化 3,3'-二甲基联苯胺二重氮、氯化 3,3'-二甲氧基联苯胺二重氮、氯化 4,4'-二氨基二苯基胺二重氮、硫酸 3,3'-二乙基联苯胺二重氮、硫酸 4-氨基二苯基胺重氮、氯化 4-氨基二苯基胺重氮、硫酸 4-哌啶基苯胺重氮、硫酸 4-二乙基氨基苯胺重氮以及重氮二苯基胺和甲醛的低聚缩合产物。重氮树脂的实例包括作为光敏物质的芳族重氮盐缩合产物。此类缩合产物描述于例如 DE-P-1 214 086。所述光敏或热敏层也优选包含粘合剂,例如聚乙烯醇。

[0098] 在曝光时,重氮树脂或重氮盐从水溶性转化成水不溶性(由于重氮基破坏),另外,重氮的光解产物可提高聚合物粘合剂或重氮树脂的交联水平,从而使涂层以图像模式从水溶性选择性转化成水不溶性。未曝光区保持不变,即水溶性。

[0099] 可如上所述用碱性水溶液使此类印版前驱体显影。

[0100] 在第二个适合的实施方案中,光敏印版前驱体基于光聚合反应,并且包括含光

固化组合物的涂层,该光固化组合物包含自由基引发剂(例如公开于 US 5,955,238、US 6,037,098、US 5,629,354、US 6,232,038、US 6,218,076、US 5,955,238、US 6,037,098、US 6,010,824、US5,629,354、DE 1,470,154、EP 024,629、EP 107,792、US 4,410,621、EP 215,453、DE 3,211,312 和 EP A 1,091,247)、可聚合化合物(例如公开于 EP1,161,4541、EP 1349006、WO2005/109103 和未公布欧洲专利申请 EP 5,111,012.0、EP 5,111,025.2、EP 5110918.9 和 EP 5,110,961.9)和聚合物粘合剂(例如公开于 US2004/0260050、US2005/0003285、US2005/0123853、EP 1,369,232、EP 1,369,231、EP 1,341,040、US2003/0124460、EP 1 241 002、EP 1 288 720、US 6,027,857、US6,171,735、US 6,420,089、EP 152,819、EP 1,043,627、US 6,899,994、US2004/0260050、US 2005/0003285、US2005/0170286、US2005/0123853、US2004/0260050、US2005/0003285、US2004/0260050、US 2005/0003285、US 2005/0123853 和 US2005/0123853)。可任选加入其他成分,例如敏化剂、共引发剂、粘合促进化合物、着色剂、表面活性剂和/或现像剂(printing out agent)。这些印版前驱体可利用例如 Ar 激光(488nm)或 FD-YAG 激光(532nm)、半导体激光 InGaN(350-450nm)、红外激光二极管(830nm)或 Nd-YAG 激光(1064nm),用蓝光、绿光或红光(即 450-750nm 波长)、紫光(即 350-450nm 波长)或红外光(即 750-1500nm 波长)敏化。

[0101] 通常光敏聚合物印版前驱体在 pH > 10(见上)的碱性显影剂中处理,随后涂胶。或者,通过将胶溶液施加到涂层,由此去除非曝光区,也可使经曝光的光敏聚合物印版前驱体显影。适合的涂胶液描述于 WO/2005/111727。在曝光步骤后,也可将经成像的前驱体直接安装在印刷机上,并通过施加油墨和/或润版液机上处理。制备此类印版的方法公开于 WO 93/05446、US 6,027,857、US 6,171,735、US 6,420,089、US 6,071,675、US 6,245,481、US 6,387,595、US 6,482,571、US6,576,401、US 6,548,222、WO 03/087939、US 2003/16577 和 US2004/13968。

[0102] 为了保护热敏和/或光敏印版前驱体的涂层表面,特别是保护不受机械损伤,也可任选施加保护层。所述保护层通常包含至少一种水溶性粘合剂,如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、部分水解的聚乙酸乙烯酯、明胶、碳水化合物或羟乙基纤维素,并且可以任何已知方式例如由含水溶液或分散体产生,如果需要,该含水溶液或分散体可包含少量有机溶剂,即小于 5%重量(基于用于保护层的涂料溶剂的总重量)。保护层的厚度可适合为有利最多 5.0  $\mu\text{m}$ ,优选 0.1-3.0  $\mu\text{m}$ ,特别优选 0.15-1.0  $\mu\text{m}$  的任何量。

[0103] 所述涂层可任选进一步包含另外的成分,例如表面活性剂(尤其是全氟表面活性剂)、硅或二氧化钛颗粒或聚合物颗粒(例如消光剂和隔离物(spacer))。

[0104] 为了将两种或更多种涂料溶液施加到载体的亲水表面,可使用任何涂布方法。通过依序涂布/干燥各层,或者一次同时涂布数种涂料溶液,可施加多层涂层。在干燥步骤中,从涂层去除挥发性溶剂,直到涂层自支承并且摸起来是干的。然而,不必(甚至不可能)在干燥步骤去除所有溶剂。实际上,可将残余溶剂含量认为是另外的组合物变量,借助于其可最优化组合物。干燥通常通过在涂层上吹热空气进行,通常温度为在至少 70°C,适合 80-150°C,尤其 90-140°C。也可使用红外灯。干燥时间通常可为 15-600 秒。

[0105] 在涂布和干燥之间,或在干燥步骤后,热处理和随后冷却可提供另外的益处,如 WO99/21715、EP-A 1074386、EP-A 1074889、W000/29214 和 WO/04030923、WO/04030924、

WO/04030925 所述。

[0106] 所述热敏和 / 或光敏印版可用本发明中使用的清洗液处理。然后,其可用于其中油墨和含水润湿液提供到印版的传统的所谓湿式胶印 (wet offset printing)。另一种适合的印刷方法使用所谓的单液油墨,而不使用润湿液。适合的单液油墨已描述于 US 4, 045, 232、US 4, 981, 517 和 US 6, 140, 392。在一个最优化的实施方案中,所述单液油墨包含油墨相 (也称为疏水或亲油相) 和多元醇相,如 WO 00/32705 中所述。也可在印刷步骤期间将本发明的清洗液施加到印版。

[0107] 在本发明中使用的处理液也可用于处理热抗蚀剂,例如用于 PCB (印刷电路板) 应用,如 US 2003/0003406A1 中所述。

## 实施例

[0108] 实施例 1

[0109] 1. 比较性洗版剂 PC-01 的制备。

[0110] 如下制备具有表 1 中所给组成的比较性洗版剂 PC-01。

[0111] 水相的制备:

[0112] 将 85% 重量磷酸加入软化水,随后加入山梨糖醇和 Glucocon。然后加入 Parmetol A26,同时混合,直到所有组分完全溶解。

[0113] 溶剂相的制备:

[0114] 在室温向 Shellsoll D-60 加入月桂酸异丙酯,并搅拌,直到完全溶解。

[0115] 乳液的制备:

[0116] 在装配有 S25N 混合头的 Ultra Turrax T25 数字混合机 (两者均购自 IKA Werke GmbH & Co) 中以 @15K 转 / 分钟搅拌的同时,将溶剂相缓慢加入水相的旋涡中。有机部分完全加入后,将所得乳液以相同速度搅拌另外 2 分钟。

[0117] 最后,将 Rheogel IRX55395 加入到此乳液,用装配有分散盘 (R1303, 购自 IKA Werke GmbH & Co) 的搅拌器 (RW20, 购自 IKA Werke GmbH & Co) 搅拌所得洗版剂另外 30 分钟。为了顾及增加的粘度,使旋转速度逐渐增加。

[0118] 比较性洗版剂 PC-01 的组成在表 1 中给出。

[0119] 表 1 :比较性洗版剂 PC-01 的组成

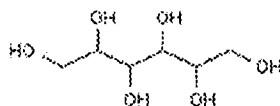
[0120]

成分	g
水相	
软化水	160
山梨糖醇 (1)	20
Parmetol A26 (2)	0.4
Glucocon 600CSUP (3)	12.8

磷酸 (85%重量)	8
总水相	201.2
溶剂相	
Shellsol D-60(4)	60
月桂酸异丙酯	20
总溶剂相	80(28.3%重量)
乳液	
Rheogel IRX55395(5)	1.0
总计	282.2

[0121] (1) 70%重量山梨糖醇溶液, 购自 Roquette Frères SA(France)。

[0122]



[0123] (2) 抗微生物剂, Schülke & Maier GmbH(Germany) 的商品名;

[0124] (3) 烷基聚葡糖苷, 购自 Cognis, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, 平均葡糖苷单元数 1.4;

[0125] (4) 脂族烃溶剂, 购自 Shell, 闪点高于 60°C;

[0126] (5) 黄原胶增稠剂, 购自 CNI SA(France)。

[0127] 比较性洗版剂的溶剂含量为 28.3%重量。

[0128] 2. 本发明洗版剂 PC-02 的制备。

[0129] 按照与关于比较性洗版剂 PC-01 所述相同的方法, 制备具有表 2 中所给组成的本发明洗版剂 PC-02, 不同之处在于将 Pluriol A1350 P 加入到水相。

[0130] 表 2: 本发明洗版剂 PC-02 的组成

[0131]

成分	g
水相	
软化水	160
山梨糖醇 (1)	20
Parmetol A26(2)	0.4
Glucopon 600CSUP(3)	12.8

磷酸 (85%重量)	8
Pluriol A1350P(4)	3
总水相	204.2
溶剂相	
Shellsol D-60(5)	60
月桂酸异丙酯	20
总溶剂相	80(28.0%重量)
乳液	
Rheogel IRX 55395(6)	1
总计	285.2

[0132] (1)、(2)、(3)、(5) 和 (6) :见表 1 ;

[0133] (4) 单丁基聚氧化丙烯,  $n = 20$ ,  $M_w = 1350\text{g/mol}$ , 购自 BASF ;此洗版剂的溶剂水平为 28.0%重量。

[0134] 3. 洗版剂 PC-01 和 PC-02 的评价。

[0135] 两种洗版剂 PC-01 和 PC-02 都形成稳定的乳液, 随后评价其在从印版去除油墨的能力 (油墨溶解能力) 方面的清洗效率。

[0136] 在 Heidelberg Speedmaster SM74 印刷机 (购自 Heidelberg Druckmaschinen AG) 上用印版 Thermostar P970 (Agfa Graphics 的商标), 评价比较性洗版剂 PC-01 和本发明洗版剂 PC-02 两者以及参比洗版剂 PC-03 (即 Normakleen RC910, Agfa Graphics 的商标, 包含 45%重量溶剂相, 该溶剂相包含 60%重量 Solvesso 100 (ExxonmobilChemical 的商标) 和 40%重量 Shellsol 40 (Shell 的商标)), 评价使用以下印刷条件:

[0137] - 油墨 :K+E 700 黑色油墨 (K&E 的商标)。

[0138] - 润版液 :4% Agfa Prima FS303 (Agfa-Graphics 的商标) +10%异丙醇。

[0139] - 纸 :机制涂布纸 ( $90\text{g/m}^2$ )。

[0140] 使用普通洗版方法, 由 6 个印刷机操作人员的小组独立评价洗版剂 PC-01、PC-02 和参比洗版剂 PC-03 的清洗效率。将少量 (约 60ml) 各洗版剂施加到海绵 (已用润版液湿润), 随后用此海绵清洗印刷机上的印版。

[0141] 关于清洗效率和油墨溶解能力, 对洗版剂 PC-01 一致评价为劣于洗版剂 PC-02 和 PC-03。结果在表 3 中给出。

[0142] 表 3 :油墨溶解能力 (IS)。

[0143]

洗版剂	油墨溶解能力*
PC-01 比较性	2
PC-02 本发明	4
PC-03 参比	5

[0144] \* 使用以下定性油墨溶解能力 (IS) 等级：

[0145] 1 = 很差

[0146] 2 = 差

[0147] 3 = 还不可接受

[0148] 4 = 好

[0149] 5 = 很好

[0150] 实施例 2

[0151] 1. 洗版剂 PC-04 至 PC-08 的制备。

[0152] 使用表 4 中所给的聚丙二醇醚, 以与 PC-02 相同的方式制备洗版剂制剂 PC-04 至 PC-08。

[0153] 首先关于乳液稳定性 (ES) 评价洗版剂制剂。如下评价 ES：

[0154] 用 Lumisizer 610 装置 (购自 LUM GmbH(Germany)) 评价乳液的稳定性。如下评价稳定性：

[0155] 利用离心使测定池 (比色皿) 受到高 G 力。通过测定 NIR 光 (CCD 传感器) 的透射率分析比色皿的全长。结果, 记录离心期间通过池全长透射光的分布。监视上弯月面的任何变化。

[0156] 转速为 640rpm, 试验总时间为 9 小时 45 分钟。以固定间隔记录比色皿分布, 并绘图。

[0157] 对于稳定的乳液, 得到的图形应全部在比色皿的完全长度不显示变化, 表明在比色皿中乳液的顶侧和 / 或底侧没有发生相分离。这表明在试验期间没有发生分离、乳液分层或沉降。

[0158] 表 4 : 洗版剂 PC-04 至 PC-08 的组成

[0159]

成分 g	PC-04 本发明	PC-05 本发明	PC-06 比较性	PC-07 比较性	PC-08 比较性
水相					
软化水	160	160	160	160	160
山梨糖醇(1)	20	20	20	20	20
Parmetol A26 (2)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
磷酸(85%重量)	8	8	8	8	8
Glucopon 600 SCUP (3)	3	3	3	3	3
总水相	191.4	191.4	191.4	191.4	191.4
溶剂相					
Shellsoll D-60 (4)	40	40	40	40	40
Pluriol A1350 P(5)	40	-	-	-	-
Polyglycol B01/20 (6)	-	40	-	-	-
Polyglycol T01/35 (7)	-	-	40	-	-
Dowanol TPnB (8)	-	-	-	40	-
Dowanol DPnB (9)	-	-	-	-	40
总溶剂相	80 29.25%重量	80 29.25%重量	80 29.25%重量	80 29.25%重量	80 29.25%重量
增稠剂					
Rheogel IRX 55395 (9)	2	2	2	2	2

[0160] (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) :见表 1 ;

[0161] (6) 单丁基聚氧化丙烯, n = 14, 购自 Clariant GmbH ;

[0162] (7) C<sub>13</sub> 聚氧化丙烯, n = 11, 购自 Clariant GmbH ;

[0163] (8) 单丁基聚氧化丙烯, n = 3, 购自 Dow ; μ

[0164] (9) 单丁基聚氧化丙烯, n = 2, 购自 Dow。

[0165] 乳液稳定性评价的结果在表 5 中给出。

[0166] 只有洗版剂 PC-04 和 PC-05 显示可接受的乳液稳定性。随后评价这些洗版剂制剂的清洗效率 ( 油墨溶解能力 ), 如实施例 1 中所述。结果也在表 5 中给出。

[0167] 表 5 :乳液稳定性 (ES) 和油墨溶解能力 (IS)

[0168]

洗版剂	RO-(Y) <sub>n</sub> -H <sup>(1)</sup>	Y	n	R	ES <sup>(2)</sup>	IS <sup>(3)</sup>
PC-04 本发明	Pluriol A1350 P	PPO	20	C <sub>4</sub>	好	5
PC-05 本发明	Polyglycol B01/20	PPO	14	C <sub>4</sub>	好	5
PC-06 比较性	Polyglycol T01/35	PPO	11	C <sub>13</sub>	不好	nd <sup>(4)</sup>
PC-07 比较性	Dowanol TPnB	PPO	3	C <sub>4</sub>	不好	nd <sup>(4)</sup>
PC-08 比较性	Dowanol DPnB	PPO	2	C <sub>4</sub>	不好	nd <sup>(4)</sup>

[0169] (1) :见表 4 ;

[0170] (2) :乳液稳定性 ;

[0171] (3) :油墨溶解能力 ;油墨溶解能力等级 :见表 3 ;

[0172] (4) :未检测。

[0173] 可从表 5 中的结果得出结论,在聚丙二醇醚特征为 R 基团烷基短于或等于丁基,并且聚丙氧基化物部分等于或大于 10 个单元时,在乳液稳定性和油墨溶解能力两个方面,含小于 40%重量非芳族溶剂的乳液洗版剂制剂稳定,并且表现良好。