

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41C 1/10 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02118495.X

[45] 授权公告日 2006年7月19日

[11] 授权公告号 CN 1264676C

[22] 申请日 2002.4.27 [21] 申请号 02118495.X

[30] 优先权

[32] 2001.5.3 [33] DE [31] 10121561.4

[71] 专利权人 海德堡印刷机械股份公司

地址 联邦德国海德堡

[72] 发明人 华金·巴雷拉·卡尔德龙

审查员 王文静

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 戴建波

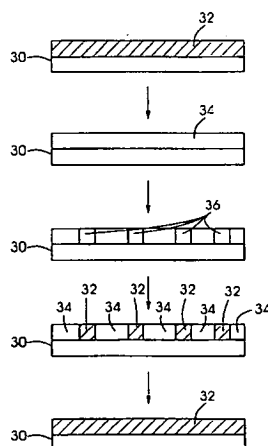
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

由具有酰亚胺基团的聚合物材料制成的印版的构图和构图消除

[57] 摘要

本发明公开了一种用来在印版(30)上生成具有亲水区域(34)和疏水区域(32)结构的方法, 印版在最初的、基本上未结构化的状态下为具有酰亚胺基团的聚合物材料, 例如聚苯二酰亚胺和聚酰胺酰亚胺。该方法包括通过紫外-光线进行局部的有选择的曝光及随后的用氧化剂化学处理表面。还可任选地在局部有选择的曝光之前, 用强碱对表面进行大面积的化学处理。通过用强酸对表面的大面积化学处理, 印版(30)又可回复到最初的状态。结构化了的印版(30)适用于胶印。



1、一种在印版（30）的表面上生成具有亲水区域（34）和疏水区域（32）的结构的方法，该表面在最初的基本上未形成所述结构的状态时为带有酰亚胺基团的聚合物材料，该方法中通过局部的紫外线照射对印版（30）的表面进行有选择的局部曝光，其特征在于，曝光之后用氧化剂对所述表面进行化学处理。

2、根据权利要求1的方法，其特征在于，在局部的有选择的曝光之前，用强碱对所述表面进行大面积的化学处理。

3、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，该方法包括附加的随后使所述表面回复到最初的基本上未形成所述结构的状态的方法步骤，该方法步骤中用强酸对所述表面进行大面积的化学处理。

4、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，所述的紫外线是通过发射波长为200-440 nm的光线的紫外光源产生的。

5、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，所述的氧化剂为过氧化氢和/或氧和/或臭氧和/或高锰酸钾。

6、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，所述的强碱是氢氧化钾和/或氢氧化钠的水溶液。

7、根据权利要求3的方法，其特征在于，所述的强酸是硫酸和/或盐酸和/或硝酸的水溶液。

8、根据权利要求1或2的方法，其特征在于，在随后的化学处理

过程中，除了采用氧化剂外，还采用具有离子表面活性剂的液体。

9、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，所述的具有酰亚胺基团的聚合物材料是 PBDI 或 PAI。

10、根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，用氧化剂化学处理表面后，所述表面与多糖类进行接触。

11、一种具有用于印刷的表面的印版（30），所述的表面在基本上未形成具有亲水区域（34）和疏水区域（32）的结构的状态时为具有酰亚胺基团的聚合物材料，其特征在于，通过根据上述权利要求之一的方法制造亲水区域（34）和疏水区域（32）。

12、根据权利要求 11 的印版（30），其特征在于，所述的表面为 PBDI 或 PAI。

13、一种印刷装置，其特征在于，用于印刷的印刷装置配有根据权利要求 11 或 12 所述的印版。

14、一种具有至少一个给纸装置、一个印刷装置和一个出纸装置的印刷机，其特征在于，该印刷机具有至少一个根据权利要求 13 所述的印刷装置。

由具有酰亚胺基团的聚合物材料制成的印版的构图和构图消除

技术领域

本发明涉及一种在表面上生成具有亲水区域和疏水区域的结构的方法，该表面在最初的、基本上未形成结构的状态下含有带酰亚胺基团（Imid-Gruppen）的聚合物材料。另外，本发明还涉及一种具有用于印刷的表面的印版（Druckform），特别是用于胶印（Offsetdruck）的印版。

背景技术

简单地说，平版印刷是利用在一个表面即所谓的印版上的油和水的不混合性，使得亲脂的（疏水的）溶液或墨汁或油墨（Farb）在印刷表面的图像形成区域被固定，而水或亲水性溶液则在印刷表面的不成像的区域被固定。如果将以合适的方式处理了的印刷表面用亲水的或亲脂的物质或溶液润湿，特别是用水和墨汁或油墨润湿，那么不成像的区域优先地保持亲水的物质或溶液而排斥亲脂的物质，与此相反，成像的区域则接受亲脂的溶液或墨汁或油墨而排斥亲水性的物质。结果，亲脂的物质以合适的方式转印到一种材料的表面上，图像就被固定在这种材料上，如纸张、纤维织品（Stoff）、聚合材料或类似的材料。

多年以来，人们采用铝作为印版材料。通常铝首先进行颗粒化方法处理，接着用阳极化方法进行处理。阳极化用来制备氧化物层，其粘附性可通过颗粒化予以改善。颗粒化可以增强印刷板（Druckplatte）的背景的亲水性能。在阳极化方法中通常采用强酸如硫酸或磷酸进行处理，以便接着通过其他的方法如热硅化法或所谓的电硅化进行处理而使得表面成为亲水性。

已知许多辐射灵敏的材料可用来制备上述的印版，这些材料在平版印刷方法中适合成像，在曝光和必需的显影、定影后，它们可用作成像的区域，该区域可用于印刷。例如，可以应用可光聚合化的材料。

通过有选择的局部输入能量的方法，上述的装置进行成像曝光。如可以通过紫外线掩模（Mask）进行曝光，或者用激光直接进行描述（Schreiben）。

上述的平版印版通常要用显影液进行处理，该显影液一般是含有有机添加剂的碱性水溶液。

一段时间以来人们致力于制备一种这样的印版，即用这种印版可以不用湿法化学显影方法而产生图像。在此可以应用氧化物陶瓷，例如以涂层的形式涂到印刷板上。

在 EP 0911 154A1 中提出了二氧化钛（ TiO_2 ）和二氧化锆（ ZnO_2 ）印刷板表面材料，这些陶瓷形式的材料不仅可以是纯粹的氧化物，而且可以与其他金属添加剂以不同的比例混合。这个表面在未被激发的状态下是疏水的，但可通过紫外线的照射而处于亲水的状态。通过用紫外线照射整个表面的方法产生图像，在印刷时通过掩模或薄膜覆盖进行着色。

至少二氧化钛层作为感光胶层被证实有特别的缺点，即二氧化钛层虽然用紫外线是可转换的，然而其在转换的时间过程中具有较小的稳定性。此外，已多次证实，二氧化钛层在疏水化后只能以不足够的强度实现亲水的足够转换或足够的行程，即足够的翻转（Flip）。此外，在实际应用中，印刷后感光胶层的完全清洁是一个不可低估的问题。

US 4,568,632 公开了一种聚合物表面或聚合物薄膜的结构形成，这些聚合物的单体中至少具有一个酰亚胺基团，所说单体构成了聚合物的主链或侧链。一种不采用化学处理步骤的刻蚀或磨蚀聚酰亚胺的方法也已公开。聚酰亚胺暴露于波长短于 220nm 的紫外线下，例如氩-

氟化物 Excimer 激光的紫外线下，发生光催化分解，并通过合适的方法去除挥发性产物。为了支持这一过程，特别加速这一过程，反应在具有氧气的气氛中进行。例如，结构的形成可通过应用大面积被照射的掩模或通过用曝光光线扫描表面进行三维的选择性反应而达到。这一结构化的形成可在对表面剩余的聚酰亚胺基本上没有影响的情况下达到。所以在疏水和亲水区域内的表面形成结构显得不够，而在平版印刷方法或胶版印刷方法的印刷过程中，疏水和亲水区域特别地使得有可能采用已形成结构的表面。

发明内容

因此，根据现有技术的情况，本发明的任务就是要提供一种用于印刷过程的稳定的和简单可控制的表面。

本发明涉及一种在印版（30）的表面上生成具有亲水区域（34）和疏水区域（32）的结构的方法，该表面在最初的、基本上未形成结构化的状态时为带有酰亚胺基团的聚合物材料，其特征在于，该方法中通过局部的电磁能量紫外线的辐照射而对印版（30）的表面局进行部有选择的局部曝光，其特征在于，然曝光之后用氧化剂对所述表面进行化学处理。

本发明还涉及一种具有用于印刷的表面的印版（30），所述的表面在基本上未形成结构的状态时为具有酰亚胺基团的聚合物材料，其特征在于，通过根据上述方法制造亲水区域（34）和疏水区域（32）。

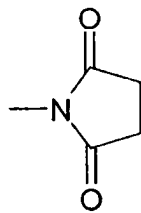
根据本发明，平版印刷过程所必需的疏水和亲水区域可在聚酰亚胺表面上按如下方式生成，即其在化学初始化后形成结构，随后通过电磁辐射形成图形，并通过进一步的化学反应予以完成。在随后的印刷之后，所形成的结构可通过进一步的化学反应而予以消除。

本发明方法提供了一种印版，该印版可用于传统湿法胶印法中的印刷。此外，本发明的印版也适用于采用无添加剂的湿润剂时的印刷，

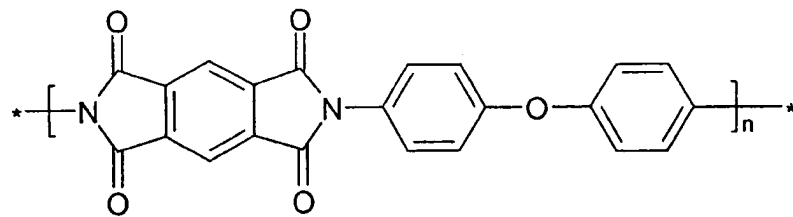
如使用纯水，即纯水中没有使用常用的如异丙醇添加剂。

特别有利的是，通过进一步的化学处理而消除已形成结构的聚酰亚胺表面。换句话说，本发明的方法提供了一种可反复书写和又可反复擦除的表面。

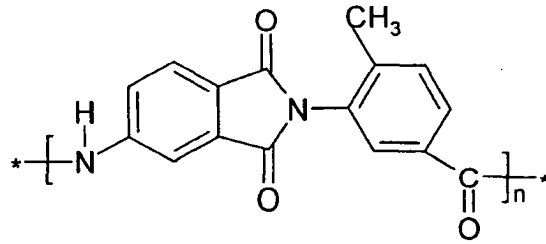
本发明方法和本发明印版所用的聚酰亚胺是这样一种聚合物材料，其所属的单体具有如下酰亚胺官能团：



此处，该基团可以出现在聚酰亚胺的主链或侧链中。在本发明第一个优选的实施方式中，采用下面所示的缩短了了的聚苯二酰亚胺（PBDI）作为聚酰亚胺。杜邦公司（Dupont）以商品名“Kapton”而大量销售



这种物质。在第二个实施方式中，采用下面所示的缩短了了的聚酰胺酰亚胺（PAI）作为聚酰亚胺。与本发明有关的聚酰亚胺的物理能性基本上是一样的。具体给出了的实施方式只是例子。本发明的方法也可以采用其它具有酰亚胺基团的物质。所应用的聚合物在最初的状态是强烈疏水的，所以也是良好的着色引导的。



本发明在具有酰亚胺基团的聚合物材料的最初的、基本上未形成结构的表面上，生成亲水和疏水区域的结构的方法如下：通过电磁能量的局部辐射而进行局部的有选择的曝光，紧接着用氧化剂对该表面进行化学处理。电磁能量优选地通过紫外线光源产生，该光源光线的波长为 200-440nm，优选为 220-460 nm。优选采用过氧化氢（ H_2O_2 ）、氧（ O_2 ）、臭氧（ O_3 ）或高锰酸钾（ $KMnO_4$ ）或这些氧化剂的混合物作为氧化剂。在紧接着的化学处理中，除了采用氧化剂还可附加采用具有离子表面活性剂的液体。在局部的有选择的曝光之前，还可附加地用强碱对表面进行大面积的化学处理。强碱优选氢氧化钾（ KOH ）和/或氢氧化钠（ $NaOH$ ）的水溶液。

采用附加的、有序的方法步骤可将表面转化成最初的、基本上未形成结构的状态。此处，采用强酸对表面进行大面积的化学处理。强酸优选硫酸（ H_2SO_4 ）和/或盐酸（ HCl ）和/或硝酸（ HNO_3 ）和/或类似的酸的水溶液。例如，用合适的相应的印版清洁剂可对表面进行大面积的化学处理。重复这些方法步骤，可将表面恢复到最初的、基本上未形成结构的状态。换句话说，采用变换的表面结构，可以在表面上进行反复书写。

根据本发明的印版，特别适合用作胶印的印版，它包括用于印刷的表面，该表面含有带酰亚胺基团的聚合物材料，优选为 PBDI 或 PAI。采用本发明的方法，特别是采用上述的各个方案，这种表面是可形成结构的。因而，本发明得到了一种可重新书写的印版。

根据本发明的印版用于印刷装置或印刷机中具有特别的优点。一

个采用根据本发明的印版进行印刷的印刷装置显得额外优秀。具有至少一个给纸装置、一个印刷装置和一个出纸装置的印刷机，特别是胶印机，其至少具有一个采用本发明的印版进行印刷的印刷装置。

下列的示意图及叙述，给出了本发明的其他优点和优越的实施方式和进一步的构成。

附图说明

图 1 是根据本发明的具有化学起始步骤的方法流程图，该化学起始步骤包括用碱性物质的处理；

图 2 是根据本发明的通过电磁辐射而直接对聚酰亚胺表面形成结构的方法的流程图；

图 3 是具有聚酰亚胺表面的印版形成结构的图解示意图，其采用本发明的包括化学起始步骤的方法；以及

图 4 是具有聚酰亚胺表面的印版形成结构的图解示意图，其采用本发明的没有通过碱性物质处理的化学起始步骤的方法。

其中，各附图标记的含义为：

10 碱处理

12 局部曝光

14 氧化

16 印刷

18 酸处理

110 重复

20 局部曝光

22 氧化

24 印刷

26 酸处理

28 重复

30 印版

- 32 疏水性区域
- 34 亲水性区域
- 36 第一种类的起始化区域
- 38 第二种类的起始化区域

具体实施方式

图 1 图示出了根据本发明的具有化学起始步骤的方法流程图，该化学起始步骤包括用碱性物质的处理。流程图用来解释各个过程步骤及其顺序。根据本发明的方法所应用的聚合物材料是一种在其最初状态为强烈疏水的物质，也就是良好着色诱导的物质。

聚合物材料进行碱处理 10。例如，将它浸入强碱如氢氧化钾或氢氧化钠溶液中数分钟。经过这样的处理聚合物材料成为亲水性的。通过大面积的碱处理 10，那么表面就成为大面积亲水性的。在这种状态下进行真正的结构形成，即确定着色诱导的和非着色诱导的区域，也就是确定成像和非成像的区域。这将通过电磁辐射优选紫外线的局部曝光 12 进行。下一步是进行氧化 14，例如采用过氧化氢、高锰酸钾或类似的氧化剂，使被电磁辐射了的表面得以显影。换句话说，在曝光 12 和接着的氧化 14 之前的亲水区域现在变成疏水的了。在氧化过程后，还可选择用多糖或多糖混合物对表面进行处理，优选右旋-Arbinose 或右旋-果糖。这一附加的选择步骤改善了各个亲水区域及疏水区域的稳定性。由此形成结构的表面现已可用于印刷。在印刷 16 以后，表面的酸处理 18 可以消除表面的结构。为此，将表面大面积地浸入强酸中，例如硫酸、盐酸、硝酸或类似的酸的水溶液或印版清洁剂中。通过这一方法步骤表面又成了疏水性。可以重复上述的方法步骤。通过重新局部辐射 12 能在表面生成另外的通常是不同的图形。

图 2 是根据本发明的通过电磁辐射而直接使聚酰亚胺表面形成结构的方法的流程图。这个流程图用来解释各个方法步骤及其顺序。在这个根据本发明的方法的实施方式中，所应用的最初的疏水状态的聚

合物材料进行局部曝光 20。接着通过氧化 22 而形成结构：局部限制的曝光区域现在是亲水性的。这样已形成结构的表面可用于印刷 24。通过酸处理 26 可以消除亲水区域和疏水区域的结构。通过酸处理 26，表面又回复到最初的疏水状态。重复 (28) 本发明的方法步骤。

图 3 是具有聚酰亚胺表面的印版形成结构的图解示意图，结构的形成采用本发明的包括化学起始步骤的方法进行。在图 3 中示出了通过箭头表示的时间顺序的五个印版 30 的状态。起初印版 30 的表面具有大面积疏水区域 32。通过用强碱对表面处理的化学起始步骤，表面大面积地转化成亲水区域 34。通过有选择的曝光在大面积亲水面 34 生成第一种类 36 的局部限制的初始化的区域。接着通过氧化除亲水区域 34 外还生成疏水区域 32。这样就完成了印版 30 表面的结构的形成。印版通过大面积的酸处理，可以消除其表面结构。这一步骤后印版 30 又成为大面积的疏水区域 32。

下面是本发明方法的一个实施例。

聚合物材料，优选为 PBDI 或 PAI，以还可操作的大约 25 微米的薄膜至数毫米层厚之间的厚度涂到合适的载体上，例如铝板上。涂上了聚合物的表面接着进行碱处理，在此优选采用的碱为氢氧化钠和/或氢氧化钾。所应用的碱液浓度例如氢氧化钠溶液的浓度为 0.5-1M，在此要注意的是，太高的浓度（大约 5M 的碱溶液）要损坏聚合物材料。在初始状态完全疏水的聚合物材料通过数分钟、优选为大约一分钟的碱处理而变成完全亲水性了。将光辐射通过掩模或者通过局部有选择的照射而在表面局部地进行图像形成，接着辐照过了的表面用氧化剂氧化，例如用过氧化氢、氧或臭氧氧化。另外也可应用高锰酸钾溶液氧化。过氧化氢的优选的浓度为 15% 的过氧化氢水溶液。优选采用的高锰酸钾水溶液的浓度为 0.02M。通过氧化剂处理，前面局部辐射过的区域变成疏水性，而其余的区域保持亲水性。对表面进行附加的处理或更确切地说用多糖类进行所谓的上胶处理，对于改善疏水或亲水

区域的稳定性是有利的。

这样所制备的聚合物印版应用于印刷。在印刷以后，印版可被同时消图和净化，在此可用所有已知的机械净化清洁的可能的方法：表面浸入强酸中，例如硫酸、盐酸或硝酸中。此处所有这些酸溶液的浓度优选为 1M。

为了支持机械清洁过程也可采用化学清洁剂，特别是商业上通用的印版清洁剂。接着可重复用于新的印刷过程中的全部成像的过程。

图 4 示出了一个具有聚酰亚胺表面的印版形成结构的图解示意图，结构的形成用根据本发明的没有通过碱性物质处理的化学起始步骤的方法进行。图 4 示出了印版 30 的四种状态，其时间顺序通过箭头表明。印版 30 具有大面积的疏水区域 32。通过局部的特别是用紫外线光源曝光，在印版 30 表面生成第二种类 38 的初始化区域。通过氧化，这些区域成为亲水性区域 34。这样表面就具有疏水性区域 32 和亲水性区域 34 的结构，这就使得它可应用于印刷。在用强酸对印版 30 的表面进行大面积处理后，印版又成为大面积疏水的。

换句话说，没有如在图 1 所示的流程图中的碱处理 10，根据图 4 所示的通过电磁能量的局部辐照的局部有选择的曝光过程而导致相反的亲水化-或疏水化结果，如果在接着曝光过程用氧化剂进行化学处理的话，就要产生上述结果。

还得进一步说明的是，肥皂水应用作为用根据本发明的印版进行胶印的湿润剂具有特别的优点。在水中的表面活性剂，使得所形成的区域在印刷时有更强烈的效果。

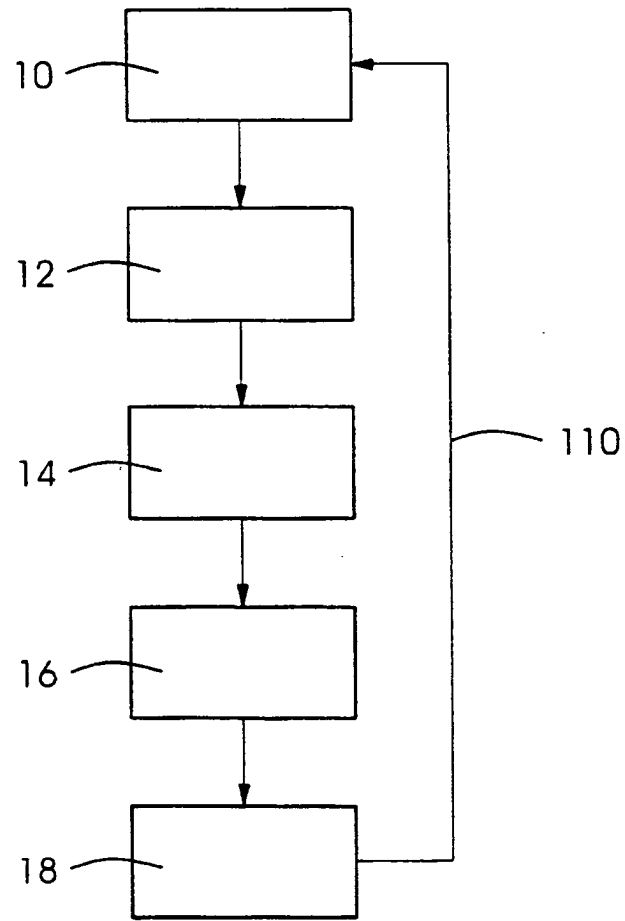


图 1

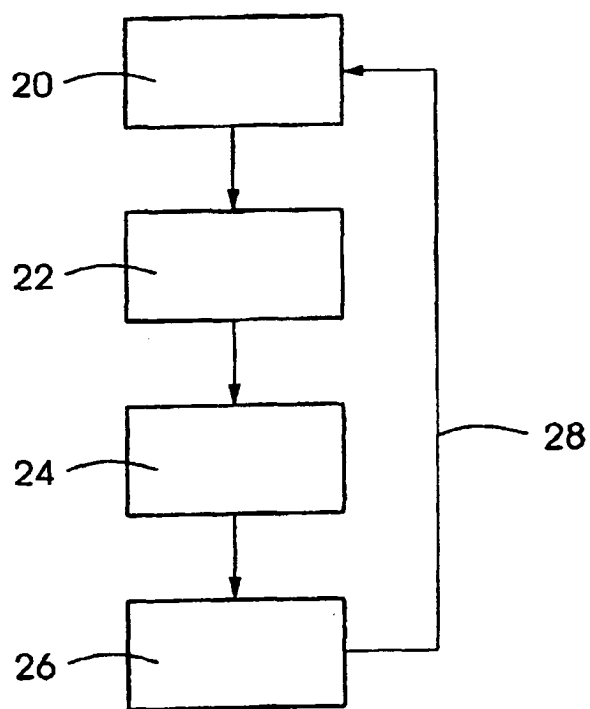


图 2

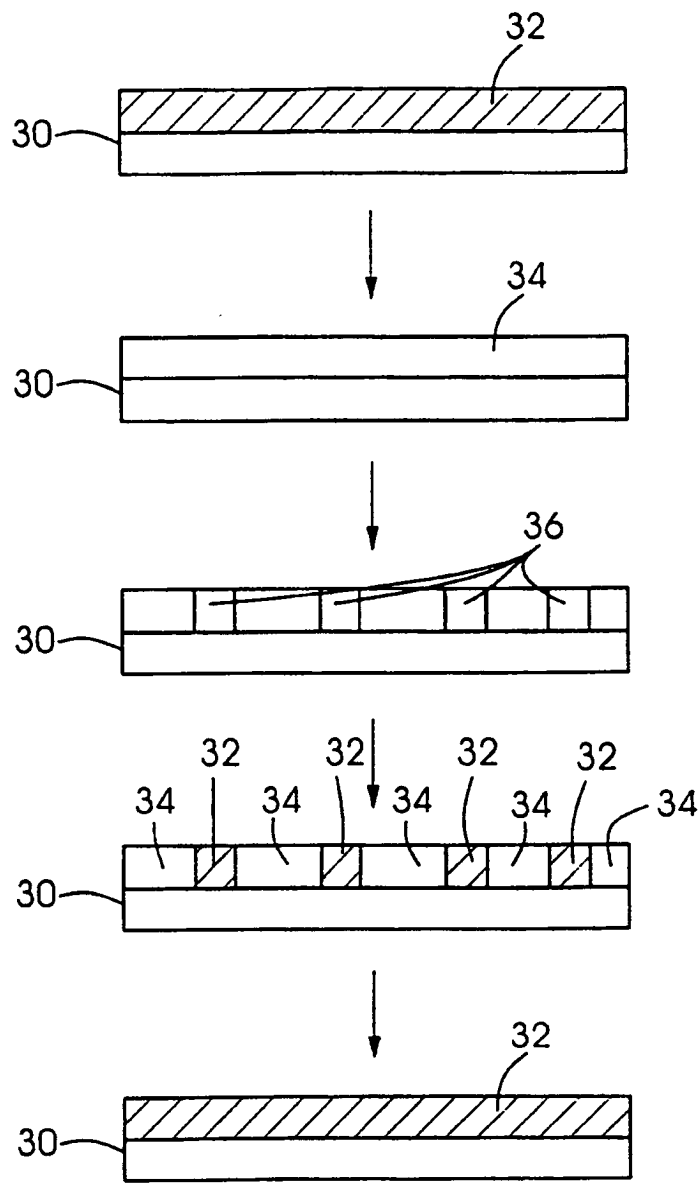


图 3

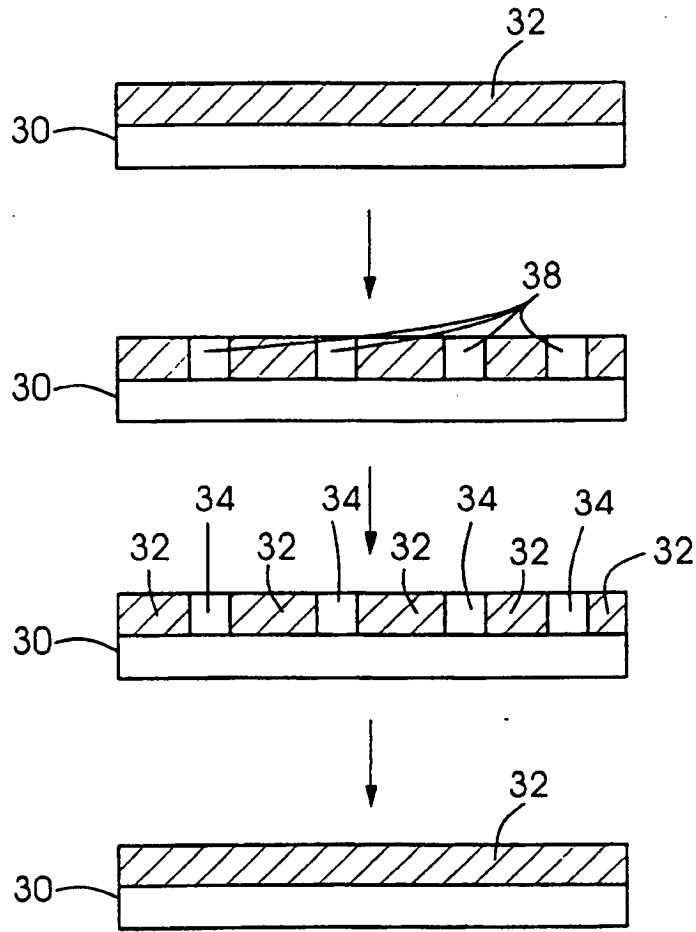


图 4