



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102239447 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200980150117. 5

(22) 申请日 2009. 12. 01

(30) 优先权数据

12/327, 937 2008. 12. 04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/006324 2009. 12. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02010/065094 EN 2010. 06. 10

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·M·桑格 J·韦赖什

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张萍 李连涛

(51) Int. Cl.

G03F 1/00 (2012. 01)

G03F 7/095 (2006. 01)

G03F 7/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/197706 A, 2004. 10. 07, 说明书第 9、19、34、57、94-95 段, 图 1-3.

EP 1070989 A, 2001. 01. 24, 全文.

US 2001038975 A, 2001. 11. 08, 全文.

US 6383692 A, 2002. 05. 07, 全文.

CN 101176039 A, 2008. 05. 07, 全文.

审查员 国红

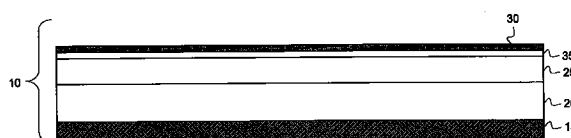
权利要求书2页 说明书10页 附图11页

(54) 发明名称

柔性版元件及成像方法

(57) 摘要

凸版(或柔性版)印刷前体具有第一和第二辐射敏感层,或多个辐射敏感层。所述第一辐射敏感层对具有第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感。所述第二辐射敏感层设置于所述第一辐射敏感层上,并对具有与所述第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感。可存在可红外辐射烧蚀层,其对第一和第二成像辐射不透明或不敏感,并含有吸收红外辐射的化合物。这些凸版印刷前体可用于制备柔性版印版、滚筒或套筒,其中所述可烧蚀层用于在元件上形成整体掩模。本发明的使用提供了浮雕图像而小网点的强度没有任何损失,且可使用相同装置,使用多个辐射步骤来进行。



1. 凸版印刷前体,其至少包含:
对包含第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层,
设置于所述第一辐射敏感层上的第二辐射敏感层,所述第二辐射敏感层对包含与第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感,和
设置于所述第二辐射敏感层上的可红外辐射烧蚀层,所述可烧蚀层对所述第一和第二成像辐射不透明,并包含吸收红外辐射的化合物。
2. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其为柔性版印版、套筒或滚筒前体形式的柔性版印刷前体。
3. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其中所述第一 $\lambda_{\max}$ 为 250-750nm,所述第二 $\lambda_{\max}$ 为 250-750nm。
4. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其中所述第一 $\lambda_{\max}$ 为 250-750nm,所述第二 $\lambda_{\max}$ 为 750-1400nm。
5. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其中所述第一 $\lambda_{\max}$ 为 290nm-400nm,所述第二 $\lambda_{\max}$ 为 290-320nm。
6. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其中所述第二辐射敏感层也对所述第一成像辐射透明。
7. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其为柔性版印刷套筒前体。
8. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,所述第一辐射敏感层设置在衬底上。
9. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其为涂布的柔性版印刷滚筒前体。
10. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其为自支撑柔性版印版前体。
11. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其中所述第一辐射敏感层与所述第二辐射敏感层的厚度比为 1 : 1-300 : 1。
12. 权利要求 1 所述的凸版印刷前体,其中所述第一辐射敏感层和所述第二辐射敏感层包含可 UV 固化的组合物,所述可 UV 固化的组合物包含可 UV 固化的组分、光引发剂和弹性树脂。
13. 凸版印刷系统,其包含:
 - a) 第一单元,其包含对包含第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层,和
 - b) 第二单元,其包含第二辐射敏感层和设置于所述第二辐射敏感层上的可红外辐射烧蚀层,所述第二辐射敏感层对包含与第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感,所述可烧蚀层对所述第一和第二成像辐射不透明,并包含吸收红外辐射的化合物。
14. 权利要求 13 所述的凸版印刷系统,其中所述第一和第二单元中任一者或两者是自支撑的。
15. 权利要求 13 所述的凸版印刷系统,其中所述第二单元还包含设置于所述第二辐射敏感层上的可剥离保护层。
16. 制备凸版印刷图像的方法,其包括以下步骤:
 - A) 将权利要求 1 所述的凸版印刷前体成像曝光于红外辐射烧蚀能,以在所述可红外辐射烧蚀层中形成掩模图像,
 - B) 在步骤 A 之后或与其同时,通过所述掩模图像将所述凸版印刷前体曝光于第二成像辐射,和

C) 使用另外的红外辐射烧蚀能对所述掩模图像进行修正,以形成修正的掩模图像。

17. 权利要求 16 所述的方法,其还包括以下步骤:

D) 随后通过所述修正的掩模图像将所述凸版印刷前体曝光于第一成像辐射。

18. 权利要求 17 所述的方法,其中在步骤D之前,将所述第一辐射敏感层作为第一单元与包含所述第二辐射敏感层和所述可红外辐射烧蚀层的第二单元层压。

19. 权利要求 18 所述的方法,其中所述第二单元还包含可剥离保护层,在将所述第一和第二单元层压之前,将所述可剥离保护层剥离。

20. 权利要求 17 所述的方法,其中在步骤A和B之后,将所述第一辐射敏感层作为第一单元与包含所述第二辐射敏感层和所述可红外辐射烧蚀层的第二单元层压。

21. 权利要求 17 所述的方法,其中所述第一成像辐射的 $\lambda_{\max}$ 为 290nm-400nm,所述第二成像辐射的 $\lambda_{\max}$ 为 290-320nm。

22. 权利要求 17 所述的方法,其中在柔性版印刷滚筒或印刷套筒上形成所述凸版印刷图像。

23. 权利要求 17 所述的方法,其中在柔性版印版上形成所述凸版印刷图像。

24. 包含两个或更多个辐射敏感层的凸版印刷前体,其至少包含:

对包含第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层,和

设置于所述第一辐射敏感层上的第二辐射敏感层,所述第二辐射敏感层对包含与第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感。

柔性版元件及成像方法

发明领域

[0001] 本发明涉及柔性版元件（或凸版印刷元件或前体），其可用于成像方法中，以提供具有浮雕图像（relief image）的柔性板印刷元件。

[0002] 发明背景

[0003] 柔性版印刷是一种直接轮转印刷方法，其使用在橡皮印版或光敏聚合物印版中的弹性浮雕图像来印刷诸如纸箱、袋子、标签或书本等制品。已经发现柔性版印刷在包装行业中具有特殊的应用，在该行业中柔性版印刷在许多情况下已经代替了照相凹版印刷和平版胶印技术。

[0004] 形成浮雕图像的许多方法在印刷领域中是已知的。通常，可将在光敏聚合物层上方包含可烧蚀掩模（mask）层的光敏元件制成具有浮雕图像的制品而不使用阴图片（制版软片）或其它单独的遮蔽设备（masking device）。可通过如下方式使这些光敏元件形成浮雕图像：首先用激光辐射（通常由计算机控制的红外辐射）将所述元件成像曝光，以选择性地除去曝光区域中的掩模层，然后用光化辐射（通常 UV 辐射）将所述元件全面曝光，以使未经遮蔽的区域（non-masked area）中的光敏层固化。然后通过一种或多种液体显影方法除去掩模层的剩余区域和光敏层的未硬化部分。

[0005] 柔性板印刷前体的实例描述于例如美国专利 5,262,275 (Fan)、5,703,310 (Van Zoeren)、5,719,009 (Fan)、6,020,108 (Goffing 等人)、6,037,102 (Loerzer 等人)、6,238,837 (Fan) 和 6,759,175 (Daems 等人) 及 EP 0295818 (Cusdin) 中。

[0006] 商品柔性版印刷前体可由与 Kodak Flexcel®NX 热介质一起使用且来自 Eastman Kodak Company 的 Kodak Flexcel®NX 印版、和可从 DuPont 获得的 Cyrel®数字柔性印版制备。

[0007] 美国专利 7,279,254 (Zwadlo) 描述了使用可除去的软片（film）来制备具有浮雕图像的制品的方法。

[0008] 其它柔性板印刷元件描述于美国专利公开 2005/0227182 (Ali 等人) 和同时待审且共同转让的美国专利公开 No. 2008/0305407 11/758,042 (Zwadlo 等人) 中，后者描述了蒙版用软片及使用其来改善浮雕图像的方法。

[0009] 具有整体掩模层（即，可烧蚀层）的柔性版印刷元件通常需要使用专门配置用于使此类元件成像的装备高功率激光器的成像器（high-powered laser-equipped imaging）。在一些情况下，可能需要多个机器来改变浮雕图像的厚度。

[0010] 尽管近年来已显著地改善了使用柔性版元件印刷的制品的质量，但仍存在与在柔性版印版中产生浮雕图像的方法相关的物理限制。例如，使用柔性版印刷元件来印刷例如精细的点、线以及甚至正文等的小的图形要素（graphic elements）非常困难。由在连续色调图像的网屏表现（halftone screen representation）中各种尺寸的网点的总面积来表示图像的密度。图像的最明亮区域（通常称为光辉部（highlights））中，网点需要变得非常小。在传统的柔性版成像过程中，通常将小网点限制于 4%。由于印版制备方法的性质，在柔性版印版上保持小的网点非常困难。在预成像（或后成像）步骤中，通过局部曝光于

来自印刷元件背面的紫外光而使浮雕图像的底部 (floor) 凝固 (set)。这种曝光将光敏聚合物硬化成用于最佳印刷的所需浮雕深度。经由掩模层泛光曝光 (floodwise exposure) 于成像辐射下, 随后进行去除未硬化 (即, 未曝光) 的光敏聚合物的处理步骤, 产生具有大体上圆锥形的凸点 (relief dot)。

[0011] 在处理期间有时除去这些网点中最小的那些, 这意味着在印刷期间没有油墨被转移到那些区域上 (网点没有被“保持”在印版和 / 或印刷机上)。或者, 即使最小的网点在处理过程中被保留下来, 它们在轮转印刷机上也容易受到损坏, 因为在印刷期间小网点经常折叠 (fold) 和 / 或部分中断 (break off), 造成过多的油墨被转移或者没有油墨被转移。

[0012] 同时待审且共同转让的美国序列号 12/183, 173 (Zwadlo 于 2008 年 7 月 31 日提交) 描述了使用选择性背面曝光于固化辐射而在柔性版印版上制备浮雕图像。这允许亮部网点的形成下降至 0.8%。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供凸版印刷前体, 其至少包含:

[0015] 对包含第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层,

[0016] 设置 (disposed) 于所述第一辐射敏感层上的第二辐射敏感层, 所述第二辐射敏感层对包含与第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感, 和

[0017] 设置于所述第二辐射敏感层上方的可红外辐射烧蚀层, 所述可烧蚀层对所述第一和第二成像辐射不透明, 并包含吸收红外辐射的化合物。

[0018] 在本发明的一些实施方案中, 凸版印刷前体包含两个或更多个辐射敏感层, 所述两个或更多个辐射敏感层至少包括:

[0019] 对包含第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层, 和

[0020] 设置于所述第一辐射敏感层上的第二辐射敏感层, 所述第二辐射敏感层对包含与第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感。

[0021] 本发明还提供制备凸版印刷图像的方法, 其包括如下步骤:

[0022] A) 将上述凸版印刷前体成像曝光于红外辐射烧蚀能, 以在所述可红外辐射烧蚀层中形成掩模图像,

[0023] B) 在步骤 A 之后或与其同时, 通过所述掩模图像将所述凸版印刷前体曝光于第二成像辐射, 和

[0024] C) 使用另外的红外辐射烧蚀能对所述掩模图像进行修正 (modify), 以形成修正的掩模图像。

[0025] 在一些实施方案中, 所述方法在步骤 C 之后包括另外步骤:

[0026] D) 随后通过所述经修正的掩模图像将所述凸版印刷前体曝光于第一成像辐射。

[0027] 此外, 本发明提供凸版印刷系统, 其包含:

[0028] a) 第一单元, 其包含对包含第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层; 和

[0029] b) 第二单元, 其包含第二辐射敏感层和设置于所述第二辐射敏感层上的可红外辐射烧蚀层, 所述第二辐射敏感层对包含与所述第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感, 所述可烧蚀层对所述第一和第二成像辐射不透明, 并包含吸收红外辐射的化合物。

[0030] 本发明还提供凸版印刷前体, 其包含:

[0031] 具有不同辐射敏感性 (radiation sensitivity) 的两个或更多个辐射敏感层 ; 和
[0032] 可红外辐射烧蚀层, 其对所述两个或更多个辐射敏感层所敏感的 (responsive) 的成像辐射不透明。

[0033] 在一些实施方案中, 这些前体是自支撑的, 且所述辐射敏感层之一能被固化, 以提供衬底。

[0034] 在其它实施方案中, 所述前体还包含透明衬底, 所述可红外辐射烧蚀层在与所述两个或更多个辐射敏感层相对的所述衬底的侧面上。

[0035] 再者, 制备凸版印刷图像的方法包括以下步骤 :

[0036] A' . 将上述凸版印刷前体成像曝光于红外辐射烧蚀能, 以在所述可红外辐射烧蚀层中形成或修正 (modify) 掩模图像 ; 和

[0037] B' . 使用辐射, 通过所述掩模图像将所述凸版印刷前体曝光, 所述辐射敏感层中的至少一个对所述辐射敏感,

[0038] 可将步骤 A' 和 B' 依次重复至少一次, 在一些实施方案中, 可使用不同波长进行每一步骤 B' 。

[0039] 此外, 本发明提供包含两个或更多个辐射敏感层的凸版印刷前体, 其至少包含 :

[0040] 对包含第一 $\lambda_{\max}$ 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层, 和

[0041] 设置于所述第一辐射敏感层上的第二辐射敏感层, 所述第二辐射敏感层对包含与第一 $\lambda_{\max}$ 相差至少 25nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的第二成像辐射敏感。

[0042] 该凸版印刷前体还可包含设置于所述第二辐射敏感层上的可红外辐射烧蚀层, 所述可红外辐射烧蚀层对所述第一和第二成像辐射不透明, 且包含吸收红外辐射的化合物。

[0043] 申请人已发现制备浮雕图像而该浮雕图像中小网点的强度没有任何损失的方法。利用本发明, 他们使用第二正面 (frontside) IR 烧蚀曝光代替使用相同掩模和曝光机的背面 (backside) 曝光来可选择性地控制浮雕图像底部, 留下完美套准 (registered) 的浮雕图像。换句话说, 可使用单一掩模层通过使用相同机器从相同侧面成像来定义浮雕图像和底部图案 (其为多层次 (multi-level) 图案)。这避免了产生第二掩模用于进行背面成像的需求。当背面曝光与正面曝光组合使用时, 需要第二曝光设备可能连同两个掩模。本发明消除了对背面掩模和曝光装置的需求。本发明的凸版印刷前体可为阳图制版或阴图制版的, 由于不需要背面曝光, 所述衬底可为透明或不透明的。

[0044] 通过包括来自正面的第二红外辐射烧蚀曝光来使最初用第一 IR 烧蚀曝光产生的浮雕图像的掩模扩大 (expand) 来达到这些优点。此外, 使用敏感性相差至少 25nm 的两个单独的层来形成该浮雕图像。本发明能使各个成像装置的生产量更高并仅需要单一装置。可容易地将目前的商品成像机 (如 Kodak® Trendsetter 图文影排设备) 改进, 以实施本发明。

[0045] 因为本发明的凸版印刷前体具有不同辐射敏感性的两层或更多层, 所以所得浮雕图像具有对应于辐射敏感层数目的两个层次或更多个层次。因此, 该浮雕图像中的每一层次具有不同的组成。

[0046] 附图简述

[0047] 图 1 是显示了其各层的本发明凸版印刷前体的部分横截面视图 (未按照比例 (not to scale))。

[0048] 图 2 是已通过激光烧蚀在可红外辐射烧蚀层内最初形成掩模之后的图 1 的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0049] 图 3A 是曝光于第二成像辐射，并任选同时曝光于第一成像辐射之后的图 2 的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0050] 图 3B 是仅曝光于第二成像辐射之后的图 2 的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0051] 图 4 是第二个激光烧蚀步骤以扩大所述掩模之后的图 3A 和 3B 的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0052] 图 5 是曝光于第一成像辐射以扩大该浮雕底部之后的图 4 的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0053] 图 6A 和 6B 是化学显影以除去各层的未交联部分并产生浮雕图像之后的图 5 的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0054] 图 7A 和 7B 是具有可层压以形成凸版印刷前体的第一和第二单元的本发明凸版印刷系统的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0055] 图 7C 是化学显影以除去各层的未交联部分并产生浮雕图像之后的图 7A 和 7B 的实施方案的部分横截面视图（未按照比例）。

[0056] 图 8A、8B、9A、9B 和 10A 是提供凸版印刷元件的现有技术方法的部分横截面视图（未按照比例）。

[0057] 图 10B 是本发明的凸版印刷图像的部分横截面视图（未按照比例）。

[0058] 发明详述

[0059] 除非另外指出，本文中描述的凸版印刷前体是本发明的实施方案，且可为片材（sheet）、印版、滚筒、套筒、胶带（tape）、卷筒纸（web）的形式或可用于提供浮雕图像的任何其它形状。

[0060] 除非另外指出，所有百分比为重量百分比。

[0061] “可烧蚀”或“可红外辐射烧蚀层”表示可使用热烧蚀方式成像的层，所述热烧蚀方式例如引起可成像层中的快速局部变化从而导致一种或更多种层材料从该层蒸发或喷射的 IR 激光辐射。

[0062] 可通过参考图 1-7 来理解凸版印刷前体及其使用方法的有用实施方案，下面提供了层组成的进一步细节。

[0063] 参考图 1，凸版印刷前体 10 包括衬底 15，其上设置有第一辐射敏感层 20、第二辐射敏感层 25、可红外辐射烧蚀层 30 和任选的抑氧层 35。

[0064] 参考图 2，可用红外辐射烧蚀能（未显示）辐照凸版印刷前体 10，例如使用可商购的红外辐射激光器，以提供整体掩模（integral mask），以致从可红外辐射烧蚀层 30 除去图像区 45。可例如使用 Kodak®Trendsetter 印版记录机（Eastman Kodak Company, Vancouver, CA）来形成该整体掩模。在掩模形成期间中，下面的各层很少发生变化或没有发生变化。可用已述装置或其它已知装置进行该激光烧蚀步骤，例如以 $150\text{--}2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能。曝光通常进行 2-6 分钟。可由来自合适计算机的数字信号来提供图像，所述计算机具有以合适的数字形式存储的所需图像。

[0065] 图 3A 和 3B 显示了用包括通常在电磁波谱的 UV- 可见光区（例如，250-750nm 或

仅仅 290–320nm 的 UV) 的辐射的第二成像辐射 (λ_2) 辐照凸版印刷前体 10 的效果。该辐照可与上述激光烧蚀操作同时发生或在上述激光烧蚀操作之后发生。在一些实施方案中, 第二成像辐射在 750–1400nm 或通常 750–1200nm 的近红外至红外区内。第二辐射敏感层 25 对该第二成像辐射敏感, 所述第二成像辐射使该层的辐照部分 50 交联、“固化”、聚结或其它形式的 (otherwise) 硬化。可由任何合适来源提供该辐照, 所述来源例如荧光灯、JDSU Diode 激光器 (830nm) Fiber-Coupled 2.0W (2486–L3 系列) 或 NCSU034A(T) 型 Nichia UV LED (385nm) 或 NCSU033A(T) 型 Nichia UV LED (365nm) 或 UVTOP255–FW–T039 型 Roithner UV LED (255nm)。Roithner 可提供 255–380nm UV LED, 以及可使用采用 UV LED Array 380–420nm 的 Phoseon Technology 的 RX Starfire MAX UV Light System。Philips TL–80W 为在 365nm 处辐射的 UVA 灯泡, Philips TUV–36W 为在 254nm 处辐射的 UVC 灯泡。

[0066] 任选地, 可用第一成像辐射 (λ_1) 同时或按序辐照柔性版前体 10 (图 3A), 第二辐射敏感层对第一成像辐射 (λ_1) 不敏感, 但第一辐射敏感层 20 对第一成像辐射 (λ_1) 敏感, 以提供交联的、“固化的”、聚结的或其它形式的硬化的区域 55。因此, 对这些层的辐照可在宽的波长范围内 (如宽带灯), 以致同时发生第一和第二成像辐射 ($\lambda_1 + \lambda_2$)。在一些实施方案中, 可将此类辐射源安装入现有的 IR- 成像装置中, 以致相同装置可用于对下面各层的烧蚀和辐照。例如, 可以这种方式对 Kodak® Trendsetter 印版记录机进行改进。

[0067] 任选地, 凸版印刷前体 10 可含有第一辐射敏感层 20, 其对第一成像辐射 λ_1 和第二成像辐射 λ_2 都敏感, 以致将第二辐射层 25 曝光于第二成像辐射 λ_2 的步骤产生交联的、固化的、聚结的或其它形式的硬化的辐照部分 50 (其将在印刷期间被上墨) 且还提供辐照部分 55 的交联或固化。

[0068] 图 3B 显示了仅用第二成像辐射 λ_2 辐照凸版印刷前体 10 的选择。

[0069] 可使用曝光能为 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ – $5\text{J}/\text{cm}^2$ (包括) 的已述成像辐射源来进行第二辐射敏感层的这种成像。容易根据使用的特定装置和辐射源来确定曝光时间。如上所述, 该辐照可与激光烧蚀步骤同时进行, 因此, 两个步骤的时间会相同。

[0070] 图 4 显示, 对凸版印刷前体 10 中的可红外辐射烧蚀层 30 的第二激光烧蚀提供了修正的 (modified) 或扩大的掩模 (例如在图像区域 45' 中)。关于待修正的掩模部分, 用户可具有选择性, 例如选择仅修正掩模中将提供较小的图像网点的那些图像区域。或者, 用户可仅修正掩模中与其中不存在相邻的半色调网点的图像边缘相邻的那些区域。本领域技术人员容易认识到元件中的其它区域, 在所述区域中会希望局部提高印版中的特征的底部 (例如, 特征可以是半色调网点、线条版 (linework)、正文、实心区域、实心印刷区域或任何其它可成像区域)。此步骤的烧蚀能可为 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ – $2\text{J}/\text{cm}^2$, 持续 2 分钟–6 分钟。

[0071] 一旦进行第二激光烧蚀, 可用第一成像辐射 (λ_1) 对凸版印刷前体 10 进行辐照, 以进一步使第一辐射敏感层 20 交联、固化、聚结或其它形式的硬化以扩大固化区域 55 并形成新区域 55' (参见图 5)。如上所述, 在一些实施方案中, 可能不存在第一辐射敏感层 20 的先前固化, 这可能是该方法中第一次用与第二成像辐射相差至少 25nm 的固化辐射来辐照。例如, 第一成像辐射可通常在 250–750nm 或通常 290–400nm 的 UV- 可见光范围内。该照射步骤用于通过经修正的掩模区域 45' 固化新区域 55' 中更多的第一辐射敏感层 20 来增强或扩大最终浮雕图像的“底部”。可在 $2\text{J}/\text{cm}^2$ – $50\text{J}/\text{cm}^2$ (包括) 的曝光能下进行第一成像辐射 1–20 分钟 (例如 4–20 分钟)。

[0072] 如果需要,可在该点使用第一辐射通过衬底 15 进行背面曝光(未显示),以凸现(raise)浮雕图像底部。该曝光可例如在 $376\text{mJ}/\text{cm}^2$ 下进行 20 秒。

[0073] 在许多实施方案中,第二辐射敏感层对第一成像辐射不透明、透明或不敏感。第一和第二成像辐射可具有重叠的波长,只要它们的 λ_{max} 值相差至少 25nm。在其它实施方案中, λ_{max} 值不同,但是第一和第二成像辐射不具有重叠的波长。第一辐射敏感层必须对辐射敏感,第二辐射敏感层对该辐射不敏感。

[0074] 图 6A 中,已在化学处理或显影中对第一和第二辐射敏感层以及任选的抑氧层的未成像部分进行冲洗(wash off),以提供凸版印刷元件 10',其具有由衬底 15 上的浮凸图像(raised image)区域 65 和局部底部 60 显示的浮雕图像。然而应理解,如果第一辐射敏感层足够厚,则此类元件不需要衬底却可为自支撑的。可使用溶解所述层的未成像部分的适当溶剂来进行这种化学冲洗或显影。

[0075] 或者,图 6B 中,已使用第一辐射敏感层的任选背面曝光来凸现凸版印刷元件 10'的浮雕图像底部 70。

[0076] 本发明还提供图 7A 和 7B 中举例说明的凸版印刷组合件。凸版印刷组合件 100 包含第一单元 110,所述第一单元 110 包含如上所述对包含第一 λ_{max} 的第一成像辐射敏感的第一辐射敏感层 115 和任选的衬底 125。第二单元 120 包含第二辐射敏感层 140、可激光烧蚀层 135(其中已形成具有除去的区域 142 和 142' 的修正的掩模)和任选的抑氧层 130。所述掩模不需要已经在本发明的每一凸版印刷组合件中形成(例如,可在将所述两个单元结合后实现烧蚀或掩模形成)。图 7A 中,已如上所述用第二成像辐射对第二辐射敏感层 140 进行辐照以提供区域 150。在此类实施方案中,本发明方法的步骤 A 和 B 在第一和第二单元被合并(其也在所述方法的步骤 D 之前)之前进行。第一和第二单元中任一者或两者可为自支撑的,但在图 7A 中举例说明的实施方案中,第一单元 110 具有衬底 125。还可存在任选的可剥离保护层 145,以保护第二单元 120 且还可充当衬底,可在激光烧蚀和辐照之后以及通过层压或其它合适方式将所述两个单元结合或合并之前将其除去或剥离。例如,可使用 Kodak Flexel NX®层压机(Eastman Kodak Company,Rochester,NY)或 CODOR LLLP650 层压机(Codor Laminating Systems,Amsterdam,Holland)进行层压。对于图 7A 中所示的第一和第二单元中的每一个而言,支撑体或衬底是任选的。

[0077] 例如,图 7A 中,可用红外辐射烧蚀能(未显示)来辐照第二单元 120,以提供掩模,以致除去可红外辐射烧蚀层 135 的成像区域 142。可例如使用 Kodak®Trendsetter 印版记录机实现所述掩模形成。在该掩模形成期间,下面的各层很少发生变化或没有发生变化。它们对该烧蚀曝光不透明或不敏感。用包含 λ_2 的第二成像辐射(未显示)辐照第二辐射敏感层 140,产生交联或固化的区域 150。然后,使第二单元 120 进一步曝光于红外辐射烧蚀能(未显示),以修正所述整体掩模,从而将图像区域 142 中的一些扩大成图像区域 142'。将任选的保护层 145 剥离,然后将第二单元 120 与第一单元 110 层压,以形成整体凸版印刷前体 100。如图 7B 中所示,然后将包含 λ_1 的第一成像辐射通过可红外辐射烧蚀层 135 中的修正的掩模区域 142 和 142' 施加到第一辐射敏感层 115 上,以在第一辐射敏感层 115 中产生扩大的交联或固化的区域 155 和 155'。通过化学显影在凸版印刷元件 100' 中产生在衬底 125 上具有凸现的图像区域 65 和局部底部(local floor)60 的浮雕图像(图 7C)。

[0078] 然后可通过以下方式来实现任选的背面曝光步骤:通过衬底 125 将第一辐射敏感

层 115 曝光于来自 UV 源的第一成像辐射 λ_1 来,以在凸版印刷元件 100' 中产生如图 7D 中化学显影后所示的浮凸底部 (raised floor) 70。

[0079] 参考图 8A、8B、9A 和 9B,现有技术凸版印刷前体的实施方案包括衬底 15,其上具有单一的辐射敏感层 20、抑氧层 35 和可激光烧蚀层 30。使用背面曝光于辐射 (λ) 来在辐射敏感层 20 中产生浮雕图像底部 20'。然后使用激光烧蚀通过在可激光烧蚀层 30 中提供图像区域 45 来产生掩模 (图 9A)。通过掩模的成像辐射 (图 9B) 然后提供辐照的部分 50。化学显影后,提供现有技术凸版印刷元件 1 (图 10A),将其与具有浮雕图像的改进浮雕底部的本发明凸版印刷元件 10' (图 10B) 对比显示。

[0080] 尽管以用于形成柔性版印版的柔性版印版前体的形式对图 1 至图 7D 中显示的本发明实施方案进行举例说明,但相同类型的元件和方法步骤可用于提供放在充当衬底的印刷滚筒上的柔性版印刷套筒,或用于形成在充当衬底的滚筒基底上涂布有必要层的柔性版印刷滚筒。因此,凸版印刷前体可为柔性版印版、套筒或滚筒前体。例如,当浮雕图像前体为滚筒形式时,当该滚筒以对于给定的成像能和装置合适的速度旋转时,可使用多种成像来源对适当的涂层进行激光烧蚀和辐照。当凸版印刷前体为印刷滚筒时,本发明提供可在相同成像装置中使用多种辐照源使具有不透明衬底的印刷元件成像的优点。

[0081] 凸版印刷前体可包含合适的尺寸稳定的衬底,其上设置辐射敏感层和可烧蚀层,以及任选的分隔层、隔氧层 (oxygen barrier layer)、覆盖片 (cover sheet) 或金属层。合适的衬底包括但不限于尺寸稳定的聚合物膜,例如本领域中已知的聚酯、聚烯烃、丙烯酸类、聚碳酸酯、聚酰胺和乙酸纤维素膜;和金属 (如铝) 片、套筒或滚筒。由于背面辐照不是必须的,因此该衬底也可为不透明的,包括各种纸或着色树脂。用于凸版印刷系统的第一和第二单元中的每一种或该两者可具有合适的衬底,但在大多数实施方案中,仅第一单元具有衬底。

[0082] 尽管主要关于具有两个辐射敏感层的凸版印刷前体对本发明进行举例说明,但是通过本教导,对于本领域技术人员显然的是所述前体可具有两个或更多个辐射敏感层,只要各个层的敏感性彼此相差至少 25nm。

[0083] 设计第一和第二辐射敏感层,以具有对具体电磁辐射敏感的辐射敏感组合物。这种敏感性可引起各种化学或机械变化,如聚合、交联、固化、聚结、断链和分解。如以上所指出的,第一辐射敏感层通常对具有 250-750nm 或 290-400nm 的第一 $\lambda_{\max}$ 的辐射敏感。这通过将适当的敏化化合物并入该层中来实现。第二辐射敏感层可通常对具有 250-750nm 或 290-320nm 的第二 $\lambda_{\max}$ 的辐射敏感,只要第一和第二 $\lambda_{\max}$ 值相隔 (apart) 至少 25nm。在其它实施方案中,第二 $\lambda_{\max}$ 在 750-1400nm 范围内。

[0084] 一般而言,辐射敏感层中的每一层包含可固化的辐射敏感组合物 (例如可 UV 固化的组合物),其通常是可光致聚合的、可光致交联的或两者。这些组合物通常包含一种或更多种可固化树脂 (如可 UV 固化的树脂) 或预聚物或一种或更多种可聚合单体、一种或更多种光引发剂和一种或更多种弹性树脂。这些组合物一经曝光于选定的辐照就可固化,未固化的组合物可溶于或可分散于一种或更多种合适的显影溶剂中。所述组合物可包含各种本领域中已知的添加剂 (addenda),包括但不限于增塑剂、流变改性剂、热聚合抑制剂、增粘剂、着色剂、抗氧化剂、抗臭氧剂和填料。各辐射敏感组合物及其组分描述于例如本文中引用的美国专利 6,238,837 (Fan) 中。

[0085] 有用的弹性连接料的实例包括但不限于天然或合成的共轭二烯烃聚合物,包括聚异戊二烯、聚丁二烯、丁二烯 / 丙烯腈、丁二烯 / 苯乙烯热塑性 - 弹性嵌段共聚物及本领域中已知的用于此目的其它共聚物。一种或更多种弹性连接料可以至少 50 重量%的相同量或不同量存在于第一和第二辐射敏感层中的任一者或两者中。

[0086] 辐射敏感组合物中的一种或更多种可交联组分包括但不限于分子量低于 30,000 的烯键式不饱和可聚合化合物 (单体或低聚物),如 (甲基)丙烯酸酯、二 (甲基)丙烯酸酯、二丙烯酸季戊四醇酯和三丙烯酸季戊四醇酯;异氰酸酯、酯和环氧化物的 (甲基)丙烯酸酯衍生物及本领域已知的其它物质。还可能使用可交联聚合物,例如具有游离反应性侧挂基团或侧基的那些,例如美国专利 5,840,463(Blanchet-Fincher) 中所描述。所述一种或更多种单体以至少 5 重量%的相同量或不同量存在于第一和第二辐射敏感层中。

[0087] 光引发剂是对具体辐射敏感并产生引发一种或更多种单体聚合而不过度终止的自由基的化合物。在许多实施方案中,光引发剂对 UV 或可见光辐射敏感,且在 185℃ 及低于 185℃ 下应是热惰性的。这种类型的有用光引发剂的实例包括但不限于过氧化物 (如过氧化苯甲酰)、偶氮化合物 (如 2,2'-偶氮二 (丁腈))、安息香衍生物 (如安息香和安息香甲醚)、乙酰苯衍生物 (如 2,2-二甲氧基 -2-苯基乙酰苯)、安息香的酮肟酯、取代和未取代的多核醌、三嗪、3-酮基香豆素和联咪唑。在其它实施方案中,第二辐射敏感层中的光引发剂是近 IR 或 IR 敏化剂或催化剂,包括但不限于镨盐。一种或更多种光引发剂通常以至少 0.001 重量% (通常 0.1 重量% -10 重量%) 的相同量或不同量存在于第一和第二辐射敏感层中。

[0088] 第一辐射敏感层与第二辐射敏感层的厚度比为 1 : 1-500 : 1,通常为 50 : 1-300 : 1。因此,第一辐射敏感层通常具有 1000-3000 μm 的厚度,第二辐射敏感层通常具有 10-150 μm (通常 50-75 μm) 的厚度。

[0089] 凸版印刷前体中的可红外辐射烧蚀层一经曝光于红外辐射就可被烧蚀 (蒸发或分解)。该层通常包含一种或更多种能吸收 750-1400nm (通常 800-1250nm) 的近红外辐射和红外辐射的化合物以及一种或更多种连接料。该层提供用于使下面各层成像的“掩模”,因此对成像辐射不透明且具有 2 或更大 (通常为 3 或更大) 的透射光学密度。通过将一种或更多种吸收红外辐射的化合物并入该层中来提供吸收特征。此类化合物包括但不限于炭黑和其它有机或有机染料,和吸收红外线的染料,如花青、方酸 (squarylium)、chalcogenopyrroarylidene、聚甲炔、oxyindolizine、部花青、金属硫醇盐和醌型染料。这些吸收化合物可以对于该目的有效的任何浓度存在,通常为 0.1-30 重量%。

[0090] 用于可红外辐射烧蚀层的有用连接料包括但不限于与下面的各层不相容且通常不剥落的聚合物,如聚酰胺、聚乙烯醇缩醛、聚酰亚胺、聚丁二烯、有机硅树脂、聚碳酸酯、聚酯、聚烯烃、聚内酯和聚缩醛。所述一种或更多种连接料可以 40-90 重量% (通常为 60-80 重量%) 的量存在。

[0091] 可红外辐射烧蚀层可还包含一种或更多种增塑剂、颜料分散剂、表面活性剂、粘合调节剂、涂布助剂和辅助连接料 (secondary binder) (如聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚偏二氯乙烯、聚氨酯和聚氯乙烯)。

[0092] 可红外辐射烧蚀层通常具有小于 1 μm 的厚度。

[0093] 在一些实施方案中,可在第二辐射敏感层和可红外辐射烧蚀层之间设置抑氧层。

该隔氧层可保护下面的辐射敏感层免受大气中的氧气影响并使材料从那些层出来并进入可红外辐射烧蚀层的迁移最小化。有用于此类层的材料包括但不限于聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇和苯乙烯-马来酸酐共聚物。

[0094] 如上所述,可使用合适的 UV 或可见光(或 IR)成像源来进行第一和第二辐射敏感层的固化。例如,UV 或可见光成像源包括碳弧、汞蒸汽弧、荧光灯、电子闪光装置、太阳灯和照相泛光灯。IR 成像源包括激光二极管和热阻头(thermal resistive head)。

[0095] 可使用相同或不同装置来实现提供掩模的成像曝光和对辐射敏感层的辐照,例如使用滚筒,将凸版印刷前体安装在其上并旋转,以允许曝光于不同的辐射。

[0096] 如上所述,IR 烧蚀时间可根据可红外辐射烧蚀层的厚度、图像的复杂度、离前体的距离及可烧蚀层的性质和组成而变化。

[0097] 如上所述,根据辐射的强度和谱能分布、其离前体的距离和两个辐射敏感层中可固化组合物的性质及量,光化辐射(UV-可见光)曝光时间可为几秒至几分钟不等。

[0098] 所有辐照步骤之后,通过使用溶解、分散或溶胀未成像部分从而可将它们除去的显影剂将各层的未成像部分显影或除去来完成浮雕图像。合适的显影剂包括有机溶剂,如脂族或芳族烃(特别是未氯化的烃)、长链醇或其混合物。一些显影剂还可包含一些水或碱性组分。商品显影剂包括作为 CYREL OptiSol 和 CYREL CyloSol 显影剂,售自 DuPont 的那些。显影剂中所用的溶剂的实例也描述于例如美国专利 3,782,961(Takahashi 等人)、4,517,279(Worns)和 4,847,182(Worns 等人)、5,354,645(Schober 等人)、3,796,602(Briney 等人)和 DE 3,828,551 中。可通过机械去除方式(如洗刷、摩擦、擦拭或刷的方式)来实现溶液显影。显影可能需要在 20°C -35°C 下进行 2-20 分钟,并可通过浸渍、浸、喷雾、刷或滚压(roller)等来施涂溶液。所用的显影装置的类型和具体显影剂将按照具体的显影条件。

[0099] 如果在显影期间不能除去掩模的未成像部分,则可首先使用预显影步骤(例如通过使用刻蚀溶液或高碱性溶液)来除去这些部分。

[0100] 显影之后,通常将所得凸版印刷元件吸干或擦干,可能在强力空气或红外烘箱中使用常规干燥时间和温度进行干燥。如果印刷表面仍然是粘的,则脱粘(或例如使用 λ_1 和 λ_2 进行光整理(light finishing))是可施加的任选的显影后处理。对于具有超过两个辐射敏感层的实施方案,可使用该层对其敏感的波长中的任何种或所有种进行脱粘。如果需要也可进行显影后固化。

[0101] 所得凸版印刷元件可有利地用于无缝、连续柔性版印刷元件的形成中。可将扁平片材绕滚筒包裹,通常作为印刷套筒或印刷滚筒本身,并将末端连接或粘在一起。然而,如上所述,可在将前体绕滚筒安装的同时实施本发明方法。

[0102] 如果前体包含衬底,则所得浮雕图像可具有高达 2000 μm 的总深度,这代表高达第一和第二辐射敏感层两者的原始厚度的 100%。如果前体是“自支撑”且没有单独的衬底,则总深度可代表高达该两种辐射敏感层的原始厚度的 60%。

[0103] 以下实施方案代表可设计和使用本发明的一些方式:

[0104] 实施方案 1:

[0105] 第一辐射敏感层可含有浓度为 0.2g/l 的 Esacure KTO 46 光引发剂,使其对 360-400nm 的 UV 辐射敏感。第二辐射敏感层可含有 0.01g/l 的 Esacure KB1,使其对低于

320nm 的 UV 辐射敏感。IR 烧蚀层可具有美国专利 7, 279, 254(Zwadlo 等人) 的实施例 1 的表 1 中所述的组成。

[0106] 实施方案 2:

[0107] 第一辐射敏感层可含有浓度约 0.2g/l 的 Esacure KTO 46 光引发剂, 使其对 360-400nm 的 UV 辐射敏感。第二辐射敏感层可含有浓度约 0.01g/l 的 Esacure KTO 46, 使其对低于 340nm 的 UV 辐射敏感。IR 烧蚀层可具有美国专利 7, 279, 254(上述) 的实施例 1 中所述的组成。

[0108] 实施方案 3:

[0109] 第一辐射敏感层可含有浓度约 0.2g/l 的 KTO 46 光引发剂, 使其对 360-400nm 的 UV 辐射敏感。第二辐射敏感层可含有在接近 765nm 具有峰值敏感性 (peak sensitivity) 的 Spectra Group H-Nu-IR-780 光引发剂。IR 烧蚀层可具有美国专利 7, 279, 254(上述) 的实施例 1 的表 1 中所述的组成。

[0110] 实施方案 4:

[0111] 第一辐射敏感层前体 110 可具有对高达 380nm 的 UV 辐射敏感的 Kodak Flexcel®NXH 印版。第二单元 120 可含有在接近 765nm 具有峰值敏感性的 Spectra Group H-Nu-IR-780 光引发剂。第二单元 120 还可含有 IR 烧蚀层 135, 其具有美国专利 7, 279, 254(上述) 的实施例 1 的表 1 中所述的组成。可使用激光波长为 830nm 的 Kodak®Trendsetter NX 印版记录机来烧蚀该 IR 烧蚀层, 以形成掩模。可在该印版记录机内部使用 765nm 光源, 以将第二辐射敏感层曝光。然后可使用 Kodak®Trendsetter NX 印版记录机使该 IR 层成像, 并使其中需要局部底部的区域中的掩模扩大。然后可使用 Kodak NX 层压机将第二单元 120 与第一单元 110 层压。然后可使用采用低于 400nm 的 UV 能的 Mekrom 曝光装置将所得前体 100 曝光。可将 IR 烧蚀层剥离 (peeled off), 并使用 Mekrom 处理机对无 IR 层的前体 100 进行溶剂冲洗。

[0112] 实施方案 5:

[0113] 第一辐射敏感层前体 110 可具有对高达 380nm 的 UV 辐射敏感的 Kodak Flexcel®NXH 印版。第二单元 120 可含有第二辐射敏感层, 其可含有浓度约 0.01g/l 的 Esacure KTO 46, 使其对低于 340nm 的 UV 辐射敏感。第二单元 120 还可含有 IR 烧蚀层 135, 其具有美国专利 7, 279, 254(上述) 的实施例 1 的表 1 中所述的组成。使用激光波长为 830nm 的 KodakTrendsetter NX 来烧蚀该 IR 层。在该 Trendsetter 内部使用具有含有高达 350nm 光的辐射的 UV 光源, 以将第二辐射敏感层曝光。然后可使用 Kodak®Trendsetter NX 使该 IR 层成像, 并使其中需要局部底部 (local floor) 的区域扩大。可使用 Kodak®NX 层压机将第二单元 120 与第一单元 110 层压。然后使用采用超过 360nm 且低于 400nm 的 UV 能的 Mekrom 曝光装置将第一单元 100 曝光。可将 IR 烧蚀层剥离开 (peeled apart), 并使用 Mekrom 处理机对无 IR 层的前体 100 进行溶剂冲洗。

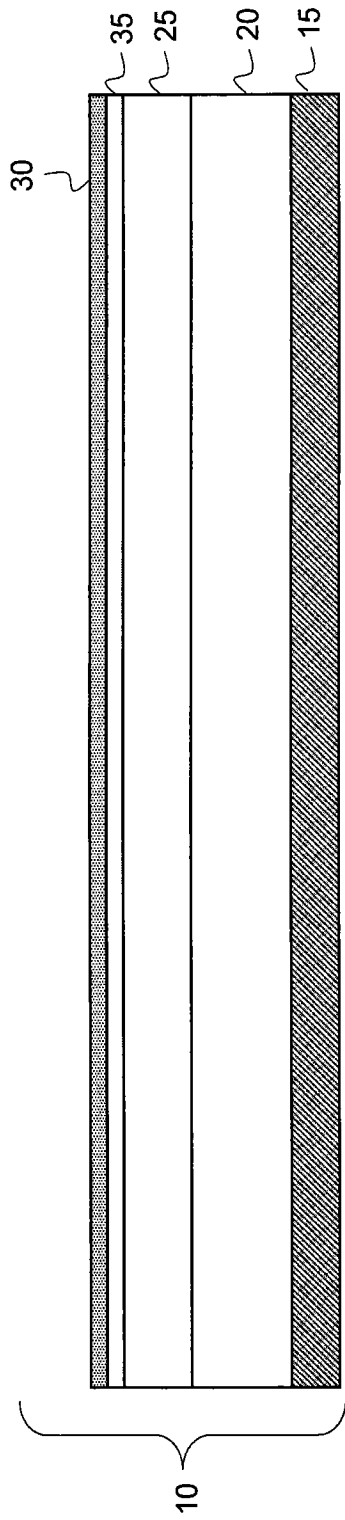


图 1

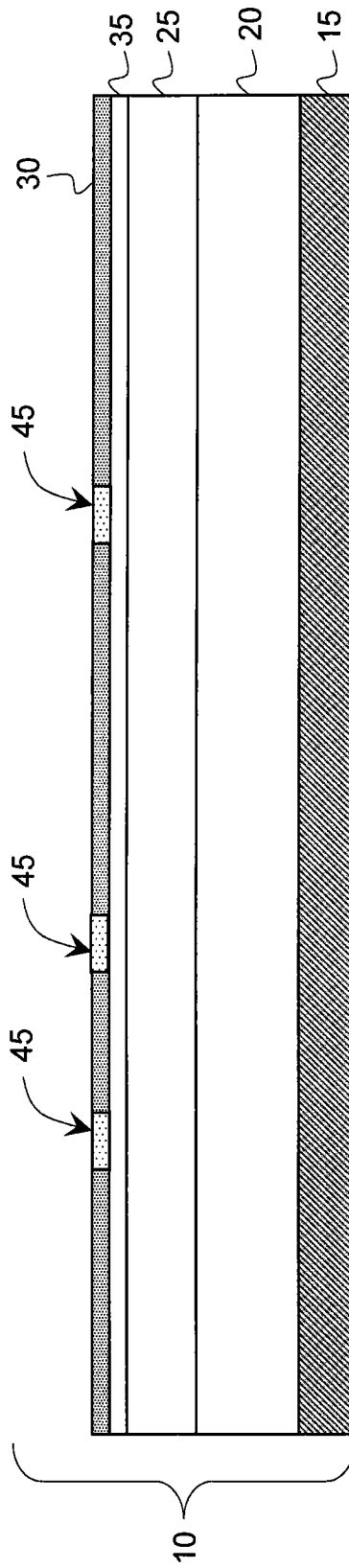


图 2

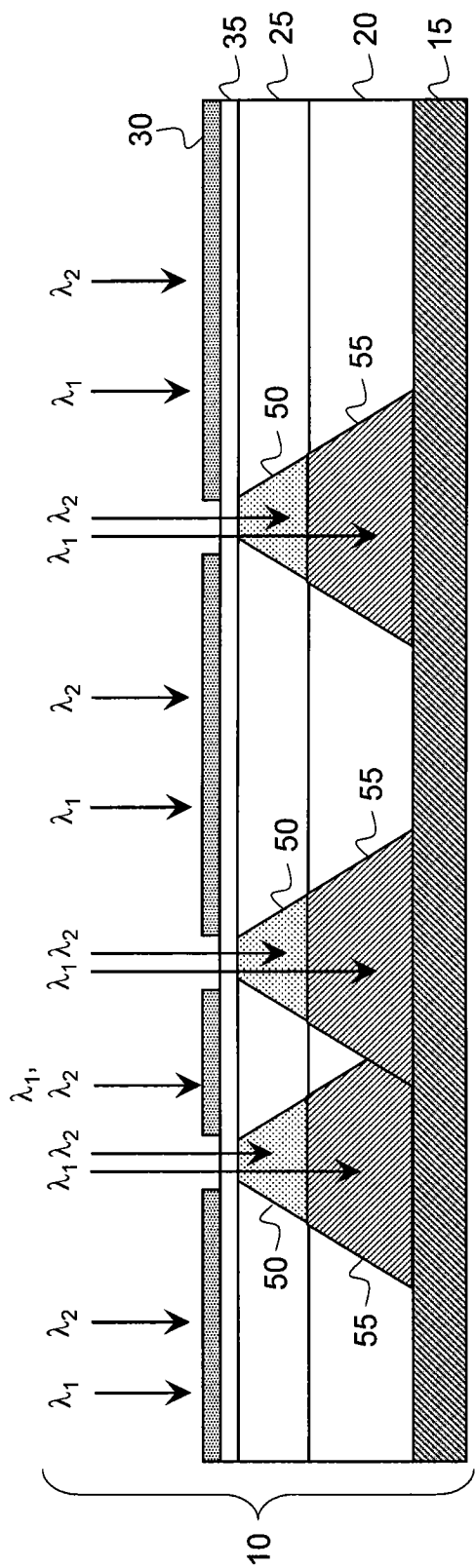


图 3A

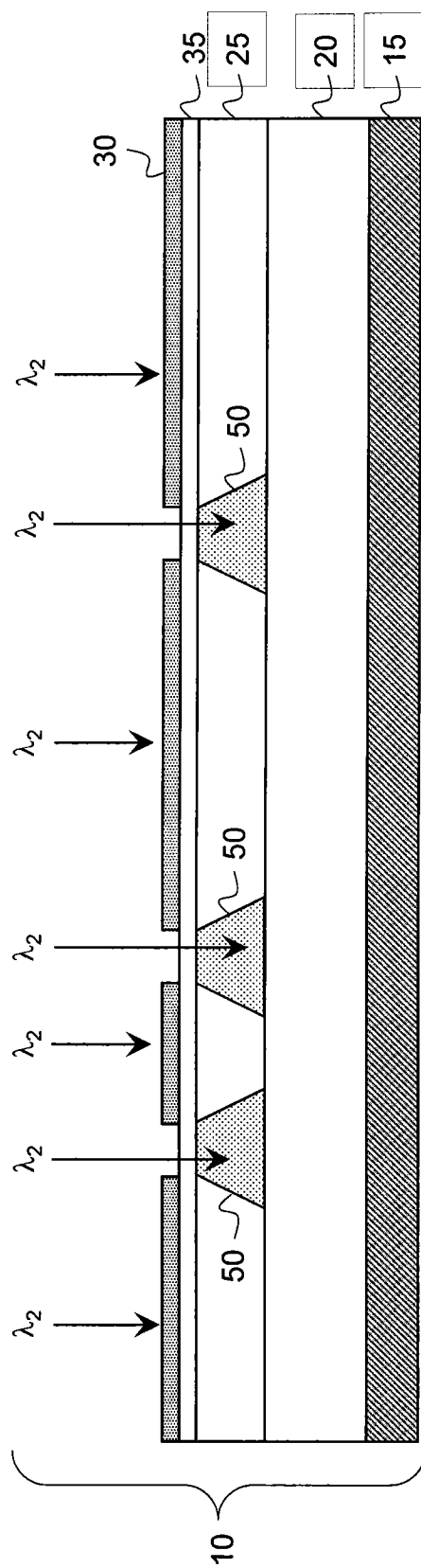


图 3B

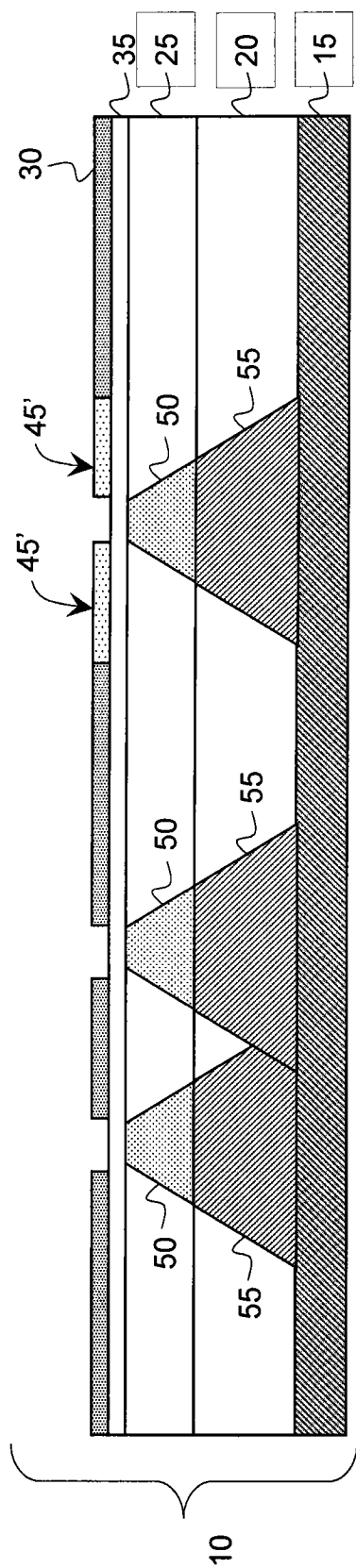


图 4

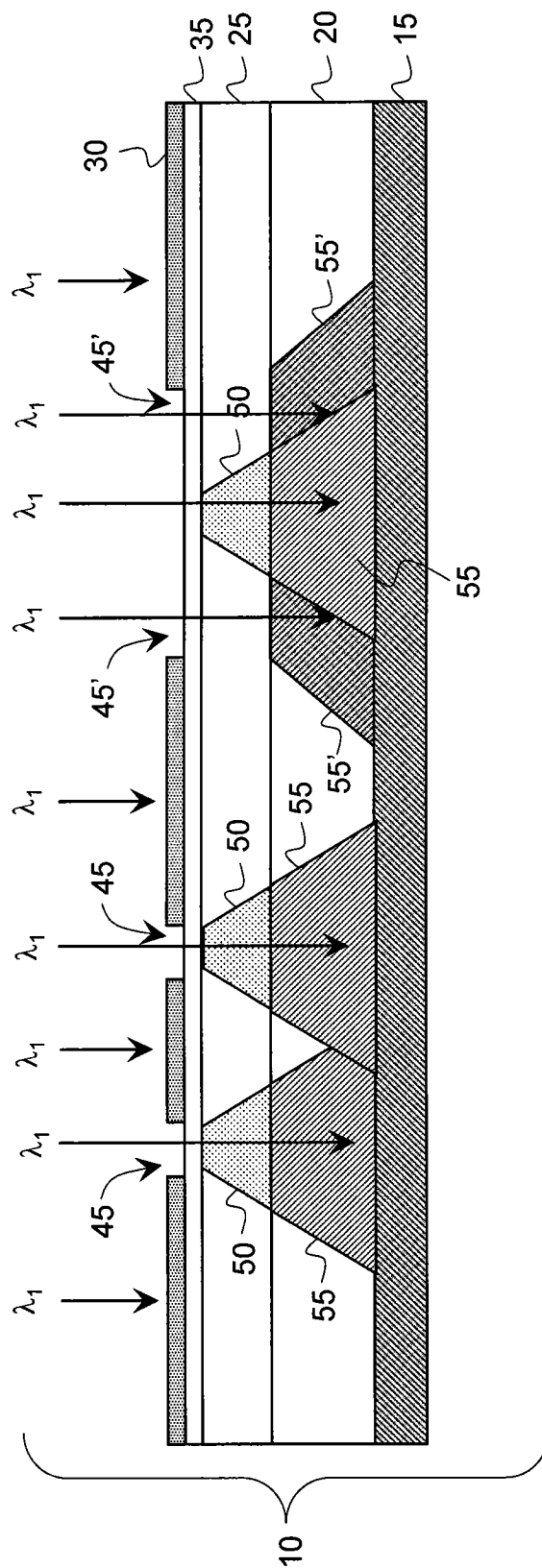


图 5

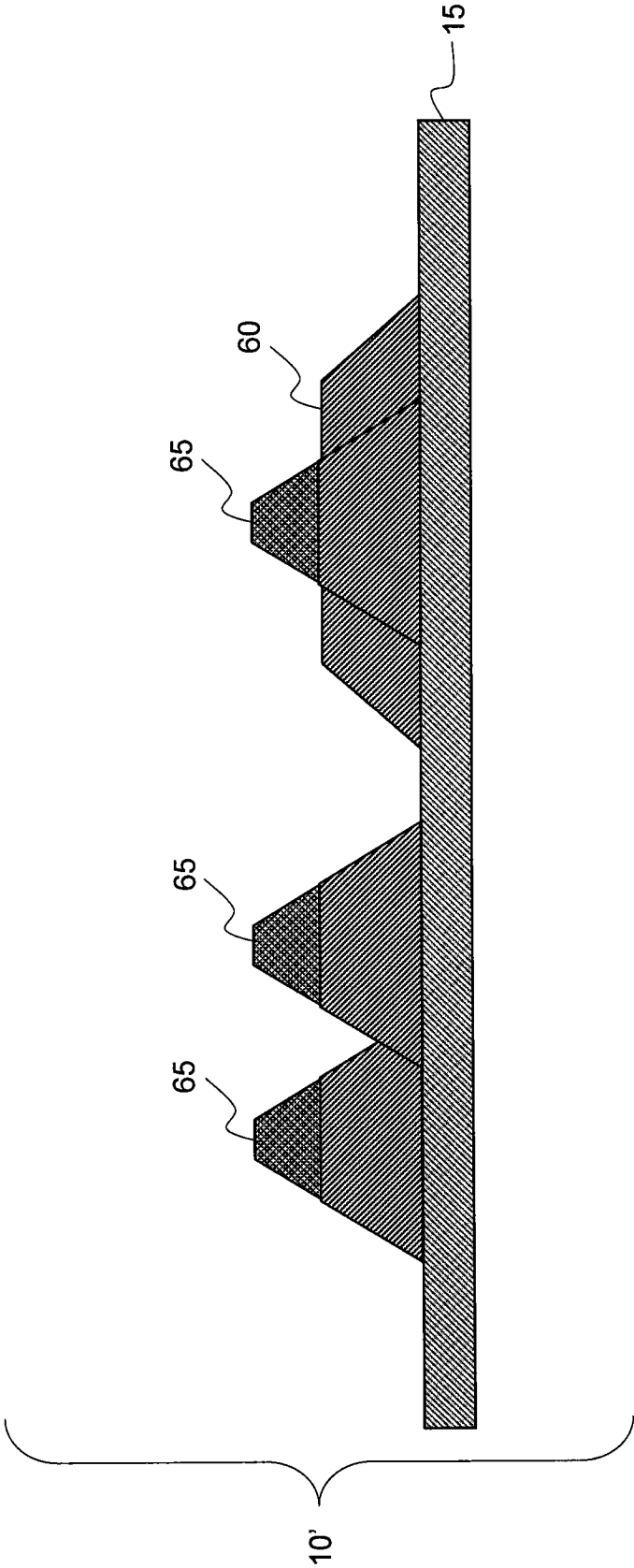


图 6A

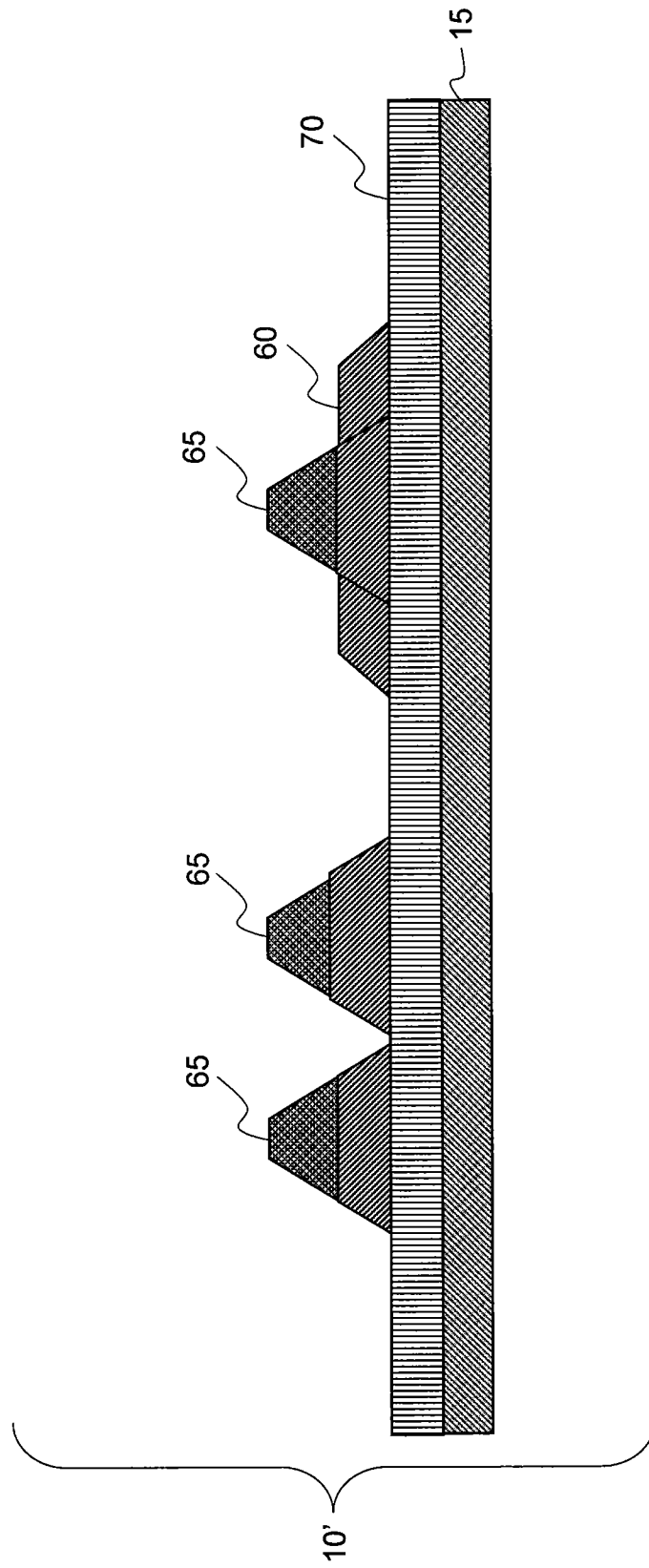


图 6B

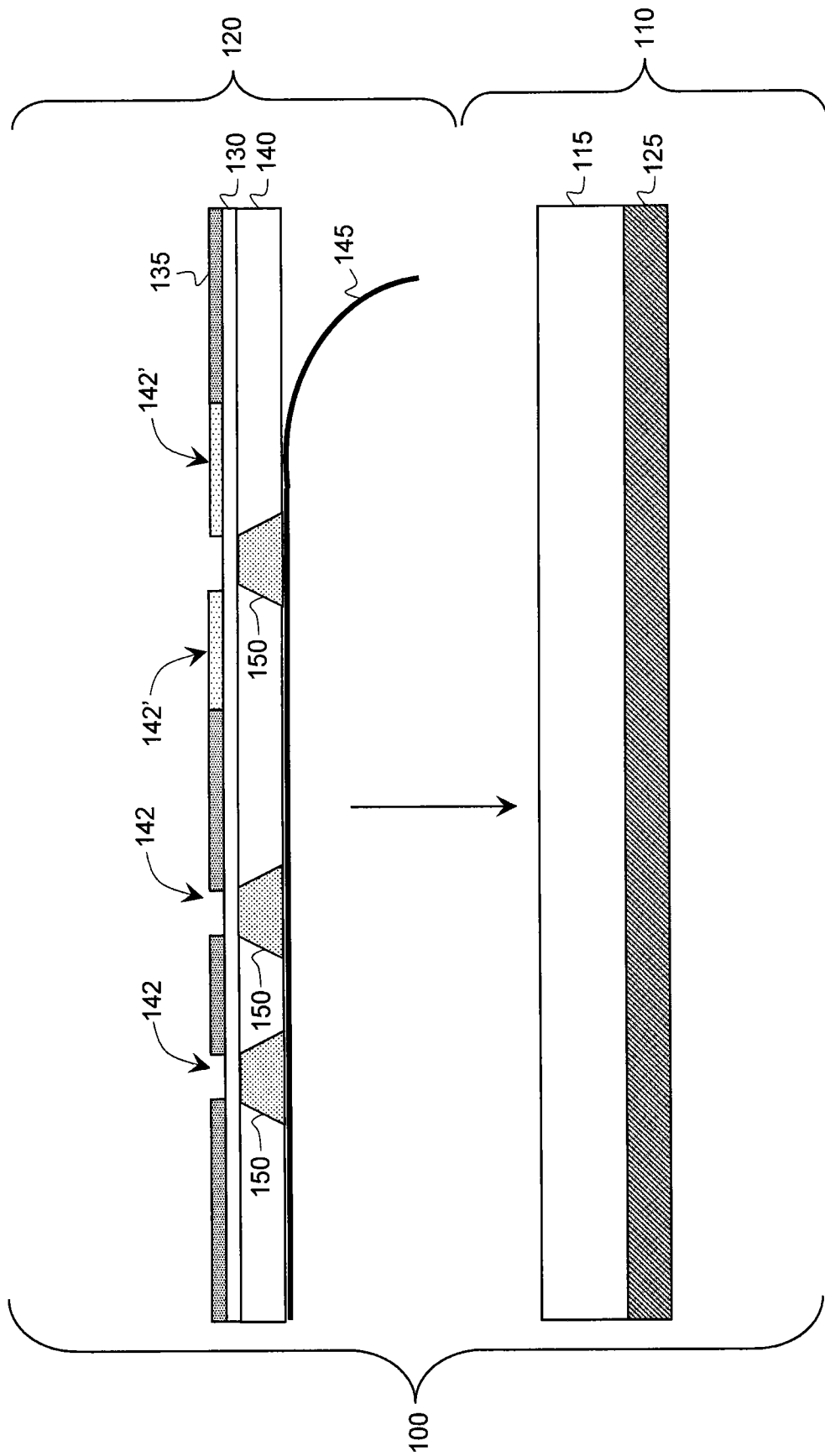


图 7A

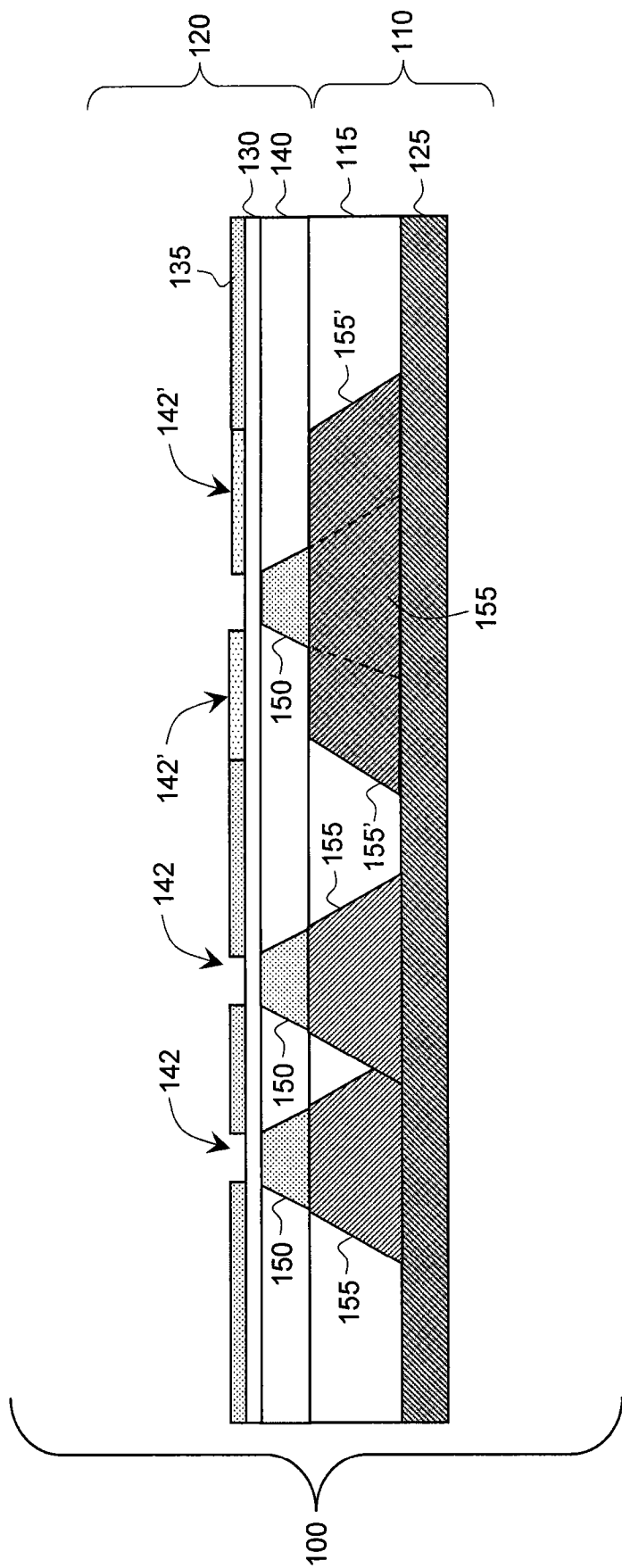


图 7B

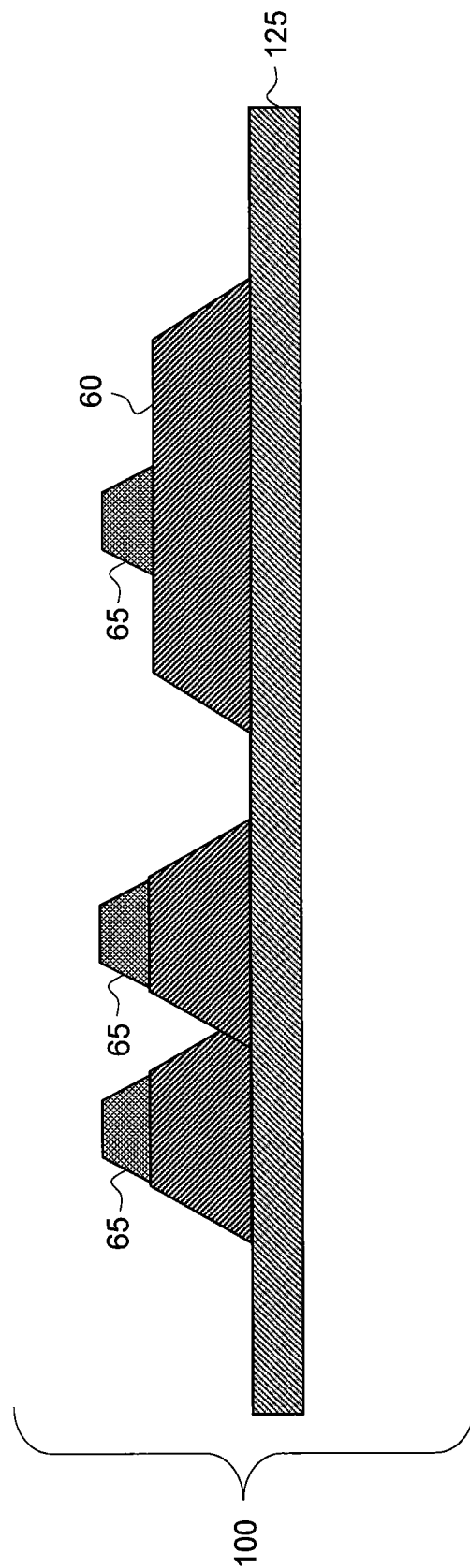


图 7C

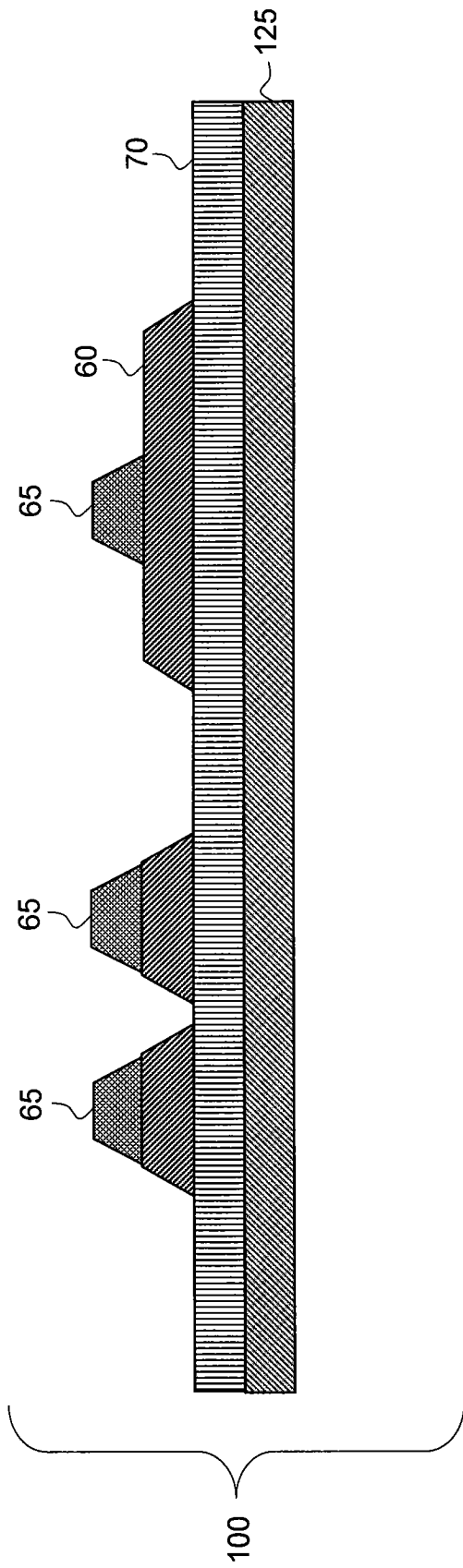


图 7D

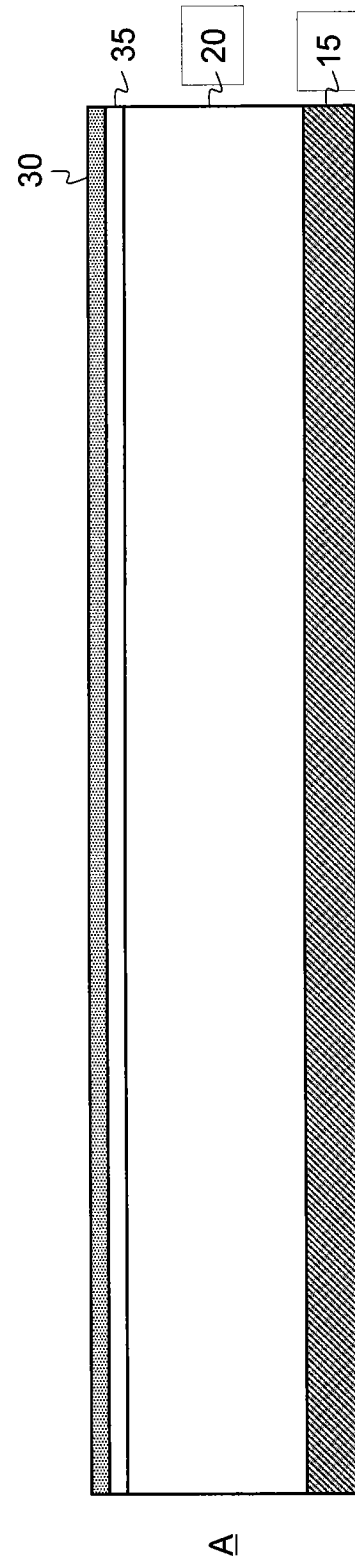


图 8A (现有技术)

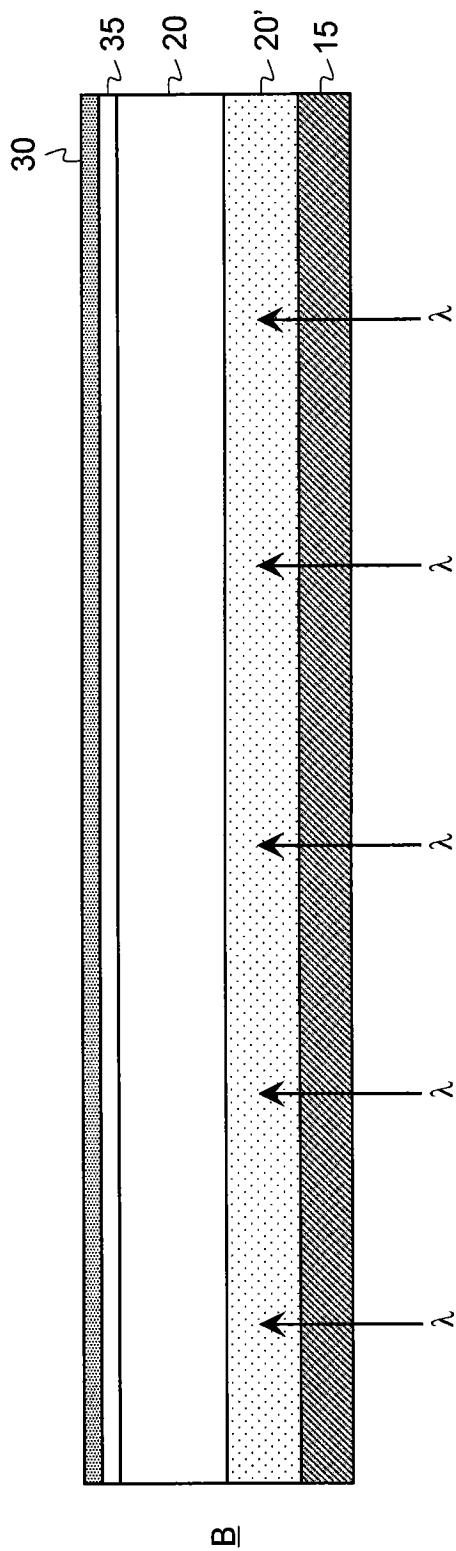


图 8B(现有技术)

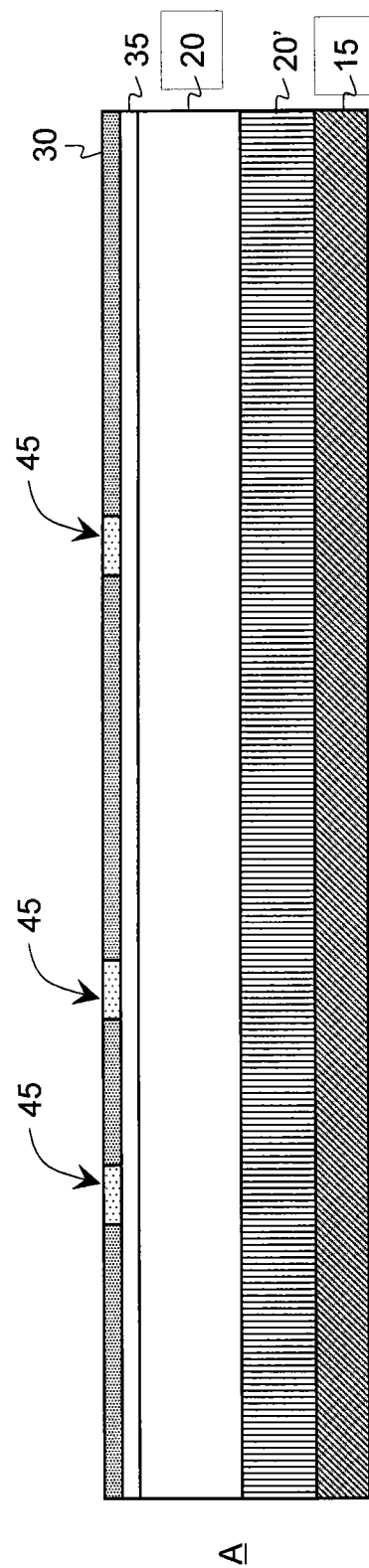


图 9A(现有技术)

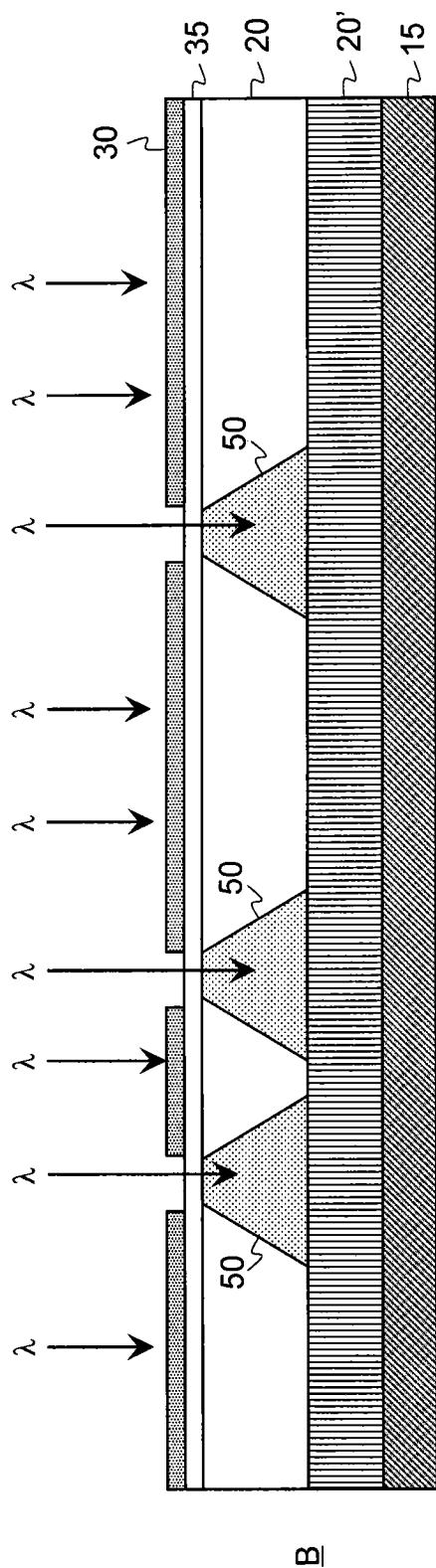


图 9B(现有技术)

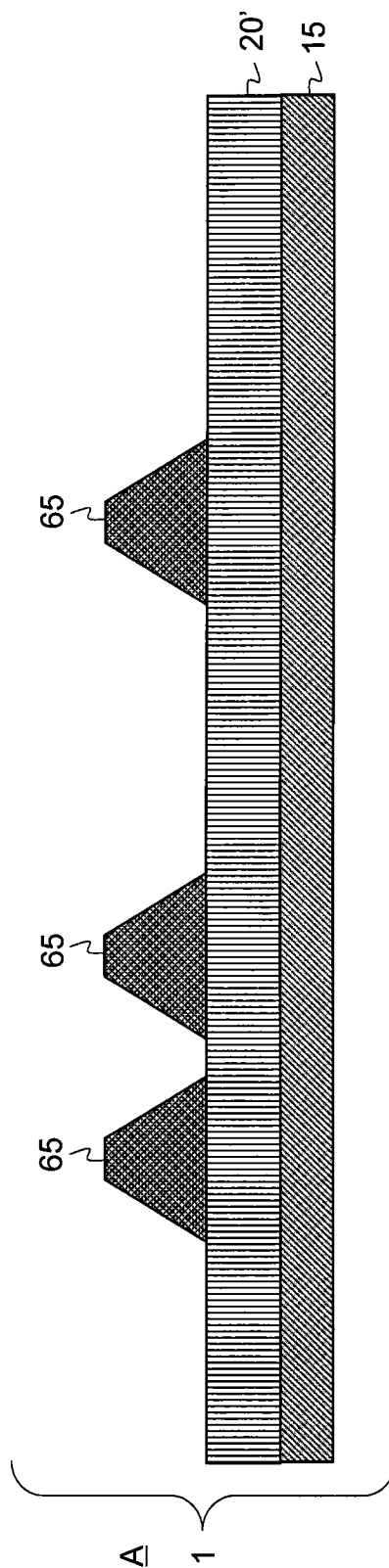


图 10A(现有技术最终制品)

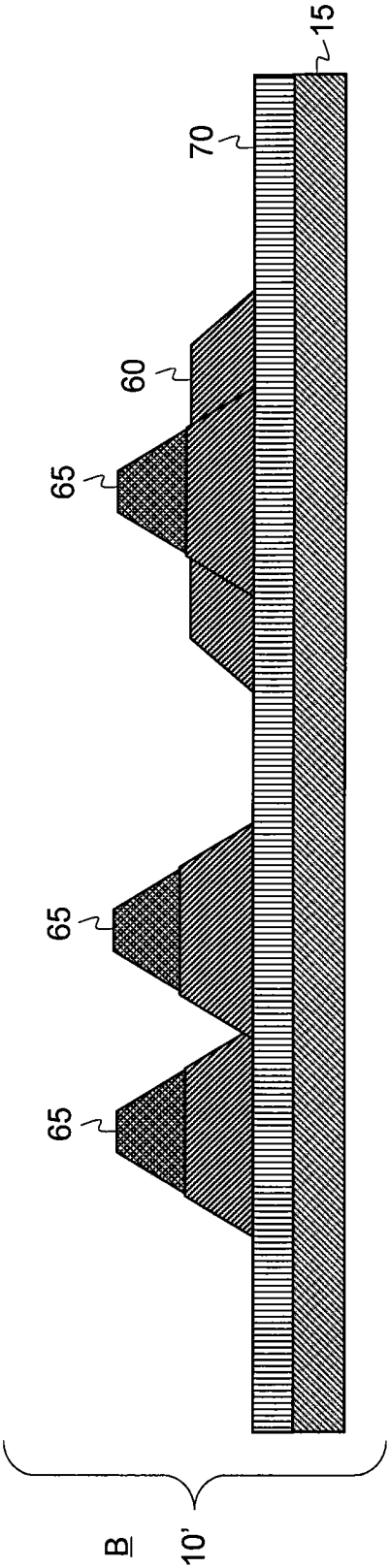


图 10B(本发明最终制品)