



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103057294 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201110325920. 7

US 3945830 A, 1976. 03. 23,

(22) 申请日 2011. 10. 24

JP 2004-199016 A, 2004. 07. 15,

US 6274285 B1, 2001. 08. 14,

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2
号

审查员 李丽霞

(72) 发明人 周海华 宋延林

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 李柏

(51) Int. Cl.

B41N 1/22(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101573662 A, 2009. 11. 04,

CN 1177947 A, 1998. 04. 01,

CN 101158813 A, 2008. 04. 09,

CN 102173181 A, 2011. 09. 07,

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

环保型无水胶印版

(57) 摘要

本发明属于印刷版材领域,具体涉及环保型无水胶印版。所述的环保型无水胶印版材是在不经过电解砂目化和 / 或阳极氧化处理,但经过除油液浸泡的金属板基的表面涂布有底涂层,在底涂层的表面涂布有重氮萘醌类感光胶层,在重氮萘醌类感光胶层的表面涂布有斥墨层;在斥墨层的表面进一步覆盖有聚合物保护薄膜。在使用本发明的环保型无水胶印版时,如果有聚合物保护薄膜,使用时要先揭掉聚合物保护薄膜,经曝光、显影、定影等制版过程,带有图文的版材可以直接上机印刷。本发明的环保型无水胶印版的印刷适性好,耐印力达 1 ~ 3 万印。

1. 一种环保型无水胶印版材,其特征是:所述的环保型无水胶印版材是在不经过电解砂目化和/或阳极氧化处理,但经过除油液浸泡的金属板基的表面涂布有底涂层,在底涂层的表面涂布有重氮萘醌类感光胶层,在重氮萘醌类感光胶层的表面涂布有斥墨层;

所述的底涂层是由 0~50wt%的聚合物、0.01~20wt%的金属附着力促进剂、0.01~20wt%的防光晕的纳米颗粒,及余量的有机溶剂组成的底涂液涂布在金属板基的表面并干燥后形成的涂层;

所述的金属附着力促进剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、芳基磷酸酯、烷基磷酸酯、锆铝酸盐、锆酸盐、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八醇酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸丁酯、乙氧基化环己醇丙烯酸酯、异冰片丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、乙氧基乙氧基丙烯酸酯、2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇(200)双丙烯酸酯、聚乙二醇(400)双丙烯酸酯、聚乙二醇(600)双丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇苯甲酸酯丙烯酸酯、丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯、邻苯二甲酸三丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇双丙烯酸酯、二乙二醇双丙烯酸酯、三乙二醇双丙烯酸酯、四乙二醇双丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、乙氧基化1.6己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯、丙烯酰基吗啉、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(3)甘油三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和双季戊四醇五丙烯酸酯所组成的组中的至少一种;

所述的重氮萘醌类感光胶层是由 5~30wt%的成膜树脂、1~20wt%的重氮萘醌类感光树脂、0.01~0.5wt%的背景染料、0.01~0.5wt%的产酸剂及余量的有机溶剂组成的感光胶涂布在底涂层的表面并干燥后形成的涂层;

所述的斥墨层是由 5~30wt%的硅橡胶或含氟树脂、0.01~2wt%的固化剂及余量的有机溶剂组成的斥墨液涂布在重氮萘醌类感光胶层的表面并干燥后形成的涂层。

2. 根据权利要求1所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的底涂层的厚度为 1~20 μm ;所述的重氮萘醌类感光胶层的厚度为 10~50 μm ;所述的斥墨层的厚度为 2~5 μm 。

3. 根据权利要求1所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的聚合物选自聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、聚丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物所组成的组中的至少一种;

所述的防光晕的纳米颗粒的粒径为 10~1000nm;选自氧化铝纳米颗粒、氧化锌纳米颗粒、二氧化硅纳米颗粒、氧化锆纳米颗粒、二氧化钛纳米颗粒、碳化硅纳米颗粒所组成的组中的至少一种;

所述的底涂液中的有机溶剂选自醇、酮、醚、酯或烃。

4. 根据权利要求3所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的芳基磷酸酯中的芳基选自苯基、甲苯基或萘基;

所述的烷基磷酸酯中的烷基选自碳原子数为 1~20 的烷基链;

所述的锆铝酸盐选自锆铝酸钾、锆铝酸钠或它们的混合物;

所述的锆酸盐选自 $M^{2+}ZrO_3$ 、 $M^{3+}Zr_2O_7$ 、 $M_4^{3+}Zr_3O_{12}$ 、 $Ti-ZrO_4$ 、 V_2ZrO_7 、 $Nb_{10}ZrO_{27}$ 、 MO_2ZrO_4 、 W_2ZrO_8 所组成的组中的至少一种；其中：

所述的 $M^{2+}ZrO_3$ 中的 M 选自二价金属镁、钡、锶、钙中的一种；所述的 $M^{3+}Zr_2O_7$ 中的 M 选自镧、铈、钕、钐中的一种；所述的 $M_4^{3+}Zr_3O_{12}$ 中的 M 选自铈或镱。

5. 根据权利要求 3 所述的环保型无水胶印版材，其特征是：所述的醇选自具有 1 ~ 5 个碳原子的一元醇或具有 2 ~ 5 个碳原子的二元醇或三元醇；

所述的酮选自丙酮、丁酮、环己酮、N-甲基吡咯烷酮中的一种；

所述的醚选自乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚中的一种；

所述的酯选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯中的一种；

所述的烃选自正庚烷、正己烷、甲苯、二甲苯中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的环保型无水胶印版材，其特征是：所述的成膜树脂选自酚醛树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚乙醇缩甲醛、聚乙醇缩乙醛、聚乙醇缩丁醛所组成的组中的至少一种；

所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酯化树脂在 0.1 ~ 50wt% 的碱性物质的水溶液催化下反应得到的，重氮萘醌磺酰氯在酯化树脂上的接枝率在 10 ~ 40wt% 之间；

所述的酯化树脂选自线性酚醛树脂或酚树脂；

所述的碱性物质选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾所组成的组中的至少一种；

所述的背景染料选自油溶性黄、油溶性红 G、油溶性紫红、油溶性蓝 B、油溶性纯蓝、溶剂蓝 RS、苯胺黑、油溶性黑、溶剂黑 827、溶剂黑 834、维多利亚蓝、甲基紫、碱性艳蓝、结晶紫、甲基紫中的一种；

所述的产酸剂选自镧盐、三嗪产酸剂或磺酸酯。

7. 根据权利要求 6 所述的环保型无水胶印版材，其特征是：所述的镧盐选自硫镧盐、碘镧盐或它们的混合物；

所述的三嗪产酸剂选自 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪、4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪或它们的混合物；

所述的磺酸酯选自 N-羟基邻苯二甲酰亚胺对甲苯磺酸酯、N-对甲苯磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-三氟甲烷磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-三氟甲烷磺酰氧基萘二甲酰亚胺、二硝基苄基对甲苯磺酸酯所组成的组中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的环保型无水胶印版材，其特征是：所述的感光胶中的有机溶剂选自乙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、二乙二醇甲醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、丙二醇异丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇二丁醚、二乙二醇单甲醚、一缩二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、一缩二乙二醇单丁醚、一缩二丙二醇单甲醚、一缩二丙二醇二甲醚、一缩二丙二醇二乙醚、一缩二丙二醇二丙醚、一缩二丙二醇单乙醚、一缩二丙二醇单丁醚、二缩三乙二醇单乙醚、二缩三乙二醇单丁醚和二缩三丙二醇单甲醚、乙二醇、丙二醇、丙三醇、二乙二醇和三乙二醇、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇甲醚醋酸酯、丁酮所组成

的组中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的硅橡胶的粘度范围为 1000 ~ 80000 厘泊;

所述的含氟树脂选自有机氟改性丙烯酸树脂、含氟硅环氧树脂、氟橡胶中的一种;

用于硅橡胶固化的固化剂选自原硅酸乙酯、KHCL、二月桂酸丁基锡、二月桂酸二丁基锡、含氢硅油、氯铂酸中的一种;

用于含氟树脂固化的固化剂选自六甲撑二异氰酸酯、低分子量聚酰胺、双氰胺中的一种。

10. 根据权利要求 1 所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的斥墨液中的有机溶剂选自正癸烷、辛烷、正庚烷、正己烷、正戊烷、二甲苯、异链烷烃 -E、异链烷烃 -G、异链烷烃 -H、乙酸乙酯中的一种。

11. 根据权利要求 1 所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的斥墨层的表面覆盖有聚合物保护薄膜。

12. 根据权利要求 1 所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的金属板基是铝板基,锌板基或合金板基。

13. 根据权利要求 12 所述的环保型无水胶印版材,其特征是:所述的合金板基是含 30 ~ 60wt% 二氧化硅的二氧化硅与铝合金板基,或含 1 ~ 3wt% 锌的铝锌合金板基,或含 0.1 ~ 1wt% 铁的铝铁合金板基。

环保型无水胶印版

技术领域

[0001] 本发明属于印刷版材领域,具体涉及环保型无水胶印版,更具体涉及在不经电解砂目化和阳极氧化处理的金属板基上涂布底涂层、感光胶层及再涂布斥墨层,以及在斥墨层的表面进一步覆盖聚合物保护薄膜制备得到的环保型无水胶印版材。

背景技术

[0002] 平版胶印印刷以其优异的性能在我国印刷行业中占有主导地位,目前印刷版基主要使用铝板基,也可使用铜板基、锌板基等其它金属板基。为了使铝板基的耐印力及分辨力提高,通常要对铝板基进行阳极氧化及砂目化处理(见 CN85100875)。经调查,一个大型铝板基阳极氧化处理厂每月电能消耗量为 200 万 KWh,成本约为 16 万美元/月,废酸液排出量为:每生产 1 万平米铝板基,废酸液排出量约为 2 吨;废碱液排出量为:每生产 1 万平米铝板基,废碱液排出量约为 3 吨。大量的废酸液、废碱液的排放造成了环境的较大污染。

[0003] 无水胶印技术在印刷过程中不需要水及润版液,无水墨乳化现象,所以印刷品的质量好,印刷分辨率高。板基不必经电解砂目化和/或阳极氧化处理,从而降低了环境污染,由此在发达国家被广泛应用。无水胶印有利于提高产品质量,尤其适合画册、邮票、挂历、产品样本等高网线产品的印制。随着我国市场经济的发展和对外开放,我国的出口商品将要参加国际市场的竞争,因而要求包装,装潢用印刷品的精致高档化。采用无水胶印将会使我国印刷的产品质量在国际市场上增加竞争力。

[0004] 本发明旨在通过在不经电解砂目化和/或阳极氧化处理的金属板基上涂布底涂层、感光胶层后再涂布斥墨层,以及进一步贴保护膜,制备环保型无水胶印版材。干燥后的无水胶印版使用时取下保护膜,直接进行曝光、显影定影等过程制版,带有图文的版材可以直接上机印刷。所得无水胶印版印刷适性好,耐印力达 1~3 万印。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种环保型无水胶印版材,这种版材克服了金属板基电解砂目化和/或阳极氧化时产生的废酸液、废碱液给环境带来的危害。

[0006] 本发明的环保型无水胶印版材是在不经电解砂目化和/或阳极氧化处理,但经过除油液浸泡的金属板基的表面涂布有底涂层,在底涂层的表面涂布有重氮萘醌类感光胶层,在重氮萘醌类感光胶层的表面涂布有斥墨层。

[0007] 所述的底涂层的厚度优选为 1~20 μm ;所述的重氮萘醌类感光胶层的厚度优选为 10~50 μm ;所述的斥墨层的厚度优选为 2~5 μm 。

[0008] 所述的除油液是 0.1~40wt% 的碱性物质的水溶液。所述的碱性物质选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾所组成的组中的至少一种。

[0009] 所述的底涂层是由 0~50wt% 的聚合物的聚合物、0.01~20wt% 的金属附着力促进剂、0.01~20wt% 的防光晕的纳米颗粒,及余量的有机溶剂组成的底涂液涂布在金属板

基的表面并干燥后形成的涂层 ;通常干燥条件为室温 ~ 100℃ 下干燥 0.5 ~ 3 天。

[0010] 所述的聚合物选自聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、聚丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸树脂、酚醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺甲醛树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、乙烯 - 醋酸乙烯共聚物所组成的组中的至少一种。

[0011] 所述的金属附着力促进剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、芳基磷酸酯类、烷基磷酸酯类、锆铝酸盐类、锆酸盐类、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十八醇酯、丙烯酸 -2- 乙基己酯、丙烯酸丁酯、乙氧基化环己醇丙烯酸酯、异冰片丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、乙氧基乙氧基丙烯酸酯、2- 苯氧基乙基甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 (200) 双丙烯酸酯、聚乙二醇 (400) 双丙烯酸酯、聚乙二醇 (600) 双丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇苯甲酸酯丙烯酸酯、丙氧基化 (2) 新戊二醇二丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、1,3- 丁二醇二丙烯酸酯、邻苯二甲酸二甘醇二丙烯酸酯、邻苯二甲酸三丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇双丙烯酸酯、二乙二醇双丙烯酸酯、三乙二醇双丙烯酸酯、四乙二醇双丙烯酸酯、1,6- 己二醇二丙烯酸酯、乙氧基化 1.6 己二醇二丙烯酸酯、1,4- 丁二醇二丙烯酸酯、乙氧基化 (4) 双酚 A 二丙烯酸酯、丙烯酰基吗啉、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化 (3) 甘油三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和双季戊四醇五丙烯酸酯所组成的组中的至少一种。

[0012] 所述的芳基磷酸酯类中的芳基选自苯基、甲基或萘基。

[0013] 所述的烷基磷酸酯类中的烷基选自碳原子数为 1 ~ 20 的烷基链。

[0014] 所述的锆铝酸盐类选自锆铝酸钾、锆铝酸钠等或它们的混合物。

[0015] 所述的锆酸盐类选自偏锆酸盐 ($M^{2+}ZrO_3$)、焦锆酸盐 ($M^{3+}Zr_2O_7$)、 $M_4^{3+}Zr_3O_{12}$ 、 $Ti-ZrO_4$ 、 V_2ZrO_7 、 $Nb_{10}ZrO_{27}$ 、 MO_2ZrO_4 、 W_2ZrO_8 所组成的组中的至少一种 ;其中 :所述的 $M^{2+}ZrO_3$ 中的 M 选自二价金属镁、钡、锶、钙中的一种 ;所述的 $M^{3+}Zr_2O_7$ 中的 M 选自镧、铈、钕、钇中的一种 ;所述的 $M_4^{3+}Zr_3O_{12}$ 中的 M 选自钪或铈。

[0016] 所述的防光晕的纳米颗粒的粒径为 10 ~ 1000nm ;选自氧化铝纳米颗粒、氧化锌纳米颗粒、二氧化硅纳米颗粒、氧化锆纳米颗粒、二氧化钛纳米颗粒、碳化硅纳米颗粒所组成的组中的至少一种。

[0017] 所述的底涂液中的有机溶剂选自醇类、酮类、醚类、酯类或烃类。

[0018] 所述的醇类选自低级醇或多元醇,优选是具有 1 ~ 5 个碳原子的一元醇或具有 2 ~ 5 个碳原子的二元醇或三元醇。所述的酮类选自丙酮、丁酮、环己酮、N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) 中的一种。所述的醚类选自醇醚,优选选自乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚中的一种。所述的酯类选自羧酸酯类,优选选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、丙二醇甲醚醋酸酯中的一种。所述的烃类选自正庚烷、正己烷、甲苯或二甲苯中的一种。

[0019] 所述的重氮萘醌类感光胶层是由 5 ~ 30wt% 的成膜树脂、1 ~ 20wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.01 ~ 0.5wt% 的背景染料、0.01 ~ 0.5wt% 的产酸剂及余量的有机溶剂组成的感光胶涂布在底涂层的表面并干燥后形成的涂层 ;较佳的在温度为 60 ~ 150℃ 下干燥

2 ~ 15 分钟。

[0020] 所述的成膜树脂选自酚醛树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚乙醇缩甲醛、聚乙醇缩乙醛、聚乙醇缩丁醛所组成的组中的至少一种。

[0021] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酯化树脂在 0.1 ~ 50wt% 的碱性物质的水溶液催化下反应得到的；重氮萘醌磺酰氯在酯化树脂上的接枝率在 10 ~ 40wt% 之间；所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团；所述的酯化树脂选自线性酚醛树脂或酚树脂；所述的碱性物质选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸钠、磷酸钾、磷酸氢钠、磷酸氢钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾所组成的组中的至少一种。

[0022] 所述的背景染料选自油溶性黄、油溶性红 G、油溶性紫红、油溶性蓝 B、油溶性纯蓝、溶剂蓝 RS、苯胺黑、油溶性黑、溶剂黑 827、溶剂黑 834、维多利亚蓝、甲基紫、碱性艳蓝、结晶紫、甲基紫中的一种。

[0023] 所述的产酸剂选自镧盐、三嗪类产酸剂或磺酸酯类。

[0024] 所述的镧盐选自硫镧盐、碘镧盐或它们的混合物。所述的三嗪类产酸剂选自 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪、4,6-二(三氯甲基)-1,3,5-三嗪或它们的混合物。所述的磺酸酯类选自 N-羟基邻苯二甲酰亚胺对甲苯磺酸酯、N-对甲苯磺酰氧基邻苯二甲酰亚胺、N-三氟甲烷磺酰氧基琥珀酰亚胺、N-三氟甲烷磺酰氧基萘二甲酰亚胺、二硝基苄基对甲苯磺酸酯所组成的组中的至少一种。

[0025] 所述的感光胶中的有机溶剂选自乙二醇乙醚、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、二乙二醇甲醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、丙二醇异丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇二丁醚、二乙二醇单甲醚、一缩二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、一缩二乙二醇单丁醚、一缩二丙二醇单甲醚、一缩二丙二醇二甲醚、一缩二丙二醇二乙醚、一缩二丙二醇二丙醚、一缩二丙二醇单乙醚、一缩二丙二醇单丁醚、二缩三乙二醇单乙醚、二缩三乙二醇单丁醚和二缩三丙二醇单甲醚、乙二醇、丙二醇、丙三醇、二乙二醇和三乙二醇、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇甲醚醋酸酯、丁酮所组成的组中的至少一种。

[0026] 所述的斥墨层是由 5 ~ 30wt% 的硅橡胶或含氟树脂、0.01 ~ 2wt% 的固化剂及余量的有机溶剂组成的斥墨液涂布在重氮萘醌类感光胶层的表面并干燥后形成的涂层；较佳的在温度为室温 ~ 100°C 下干燥 0.5 ~ 3 天。

[0027] 所述的硅橡胶的粘度范围为 1000 ~ 80000 厘泊。

[0028] 所述的含氟树脂选自有机氟改性丙烯酸树脂、含氟硅环氧树脂、氟橡胶中的一种。

[0029] 用于硅橡胶固化的固化剂选自原硅酸乙酯、KHCL (见 ZL93117927.0)、二月桂酸丁基锡、二月桂酸二丁基锡、含氢硅油、氯铂酸中的一种。

[0030] 用于含氟树脂固化的固化剂选自六甲撑二异氰酸酯、低分子量聚酰胺 (胺值：300 ~ 400mgKOH/g)、双氰胺中的一种。

[0031] 所述的斥墨液中的有机溶剂选自正癸烷、辛烷、正庚烷、正己烷、正戊烷、二甲苯、异链烷烃 -E、异链烷烃 -G、异链烷烃 -H、乙酸乙酯中的一种。

[0032] 所述的斥墨层的表面进一步覆盖有聚合物保护薄膜。

[0033] 所述的聚合物保护薄膜的厚度优选为 1 ~ 20 μm。

[0034] 所述的聚合物保护薄膜选自聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄

膜、聚酯薄膜、尼龙薄膜中的一种。

[0035] 所述的金属板基是铝板基, 锌板基或合金板基。

[0036] 所述的合金板基是含 30 ~ 60wt% 二氧化硅的二氧化硅与铝合金板基, 或含 1 ~ 3wt% 锌的铝锌合金板基, 或含 0.1 ~ 1wt% 铁的铝铁合金板基。

[0037] 本发明的环保型无水胶印版的制备方法是在不经过电解砂目化和 / 或阳极氧化处理, 但经过除油液浸泡除油后的印刷用金属板基的表面涂布底涂液, 干燥得到底涂层, 在底涂层的表面涂布含重氮萘醌类感光树脂的感光胶, 涂布完毕后干燥得到重氮萘醌类感光胶层, 再在重氮萘醌类感光胶层的表面涂布斥墨液, 在空气中于室温下干燥得到斥墨层。在得到的斥墨层上进一步覆盖有厚度为 1 ~ 20 μm 的聚合物薄膜的保护层。

[0038] 本发明的环保型无水胶印版在使用时, 如果有聚合物保护薄膜, 使用时要先揭掉聚合物保护薄膜, 经曝光、显影、定影等制版过程, 带有图文的版材可以直接上机印刷。本发明的环保型无水胶印版的印刷适性好, 耐印力达 1 ~ 3 万印, 由于板基不必经电解砂目化和 / 或阳极氧化处理, 大大降低了环境污染。

具体实施方式

[0039] 以下结合实施例对本发明做进一步描述, 需要说明的是, 下述实施例不能作为对本发明保护范围的限制, 任何在本发明基础上作出的改进都在本发明的保护范围之内。

[0040] 实施例 1

[0041] 配制底涂液: 将 5wt% 的聚乙烯醇缩丁醛、0.1wt% 的硅烷偶联剂、20wt% 的粒径为 10nm 的防光晕的氧化锌纳米颗粒及余量的乙醇混合, 充分搅拌、研磨, 使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0042] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶: 将 5wt% 的酚醛树脂、3wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.05wt% 的油溶性蓝 B、0.05wt% 的 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪及余量的乙二醇乙醚混合后充分溶解, 过滤得到; 其中:

[0043] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和线性酚醛树脂在 0.1wt% 氢氧化钠的水溶液催化下反应得到的, 重氮萘醌磺酰氯在线性酚醛树脂上的接枝率为 10wt%; 所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0044] 配制斥墨液: 将 10wt% 的硅橡胶 (粘度: 1000 厘泊)、0.01wt% 的原硅酸乙酯及余量的正癸烷混合后得到。

[0045] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗, 在 0.1wt% 的碳酸钠水溶液中处理 100 秒, 除油后再用水冲洗, 去除残留的碱性液, 干燥。

[0046] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的铝板基上, 涂布后将铝板基在 50°C 下干燥 20 分钟得到底涂层, 底涂层厚度为 1 μm ; 在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶, 涂布后在 60°C 下干燥 15 分钟得到厚度为 50 μm 的重氮萘醌类感光胶层; 在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液, 涂布后室温放置 3 天, 得到厚度为 2 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 1 μm 的聚丙烯薄膜, 即制得环保型无水胶印版材。

[0047] 实施例 2

[0048] 配制底涂液: 将 50wt% 的聚酯树脂、20wt% 的钛酸酯偶联剂、0.01wt% 的粒径为

1000nm 的防光晕的氧化铝及余量的二甲苯混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0049] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 30wt% 的聚乙烯醇缩丁醛、10wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.5wt% 的溶剂黑 827、0.5wt% 的 N-羟基邻苯二甲酰亚胺对甲苯磺酸酯及余量的二缩三乙二醇单丁醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0050] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在 50wt% 的碳酸氢钠的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 40wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0051] 配制斥墨液:将 30wt% 的有机氟改性丙烯酸树脂、2wt% 的六甲撑二异氰酸酯及余量的二甲苯混合后得到。

[0052] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的锌板基用水清洗,在 40wt% 的磷酸钠水溶液中处理 5 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0053] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的锌板基上,涂布后将锌板基在 150℃ 下干燥 2 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 20 μm;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 150℃ 下干燥 2 分钟得到厚度为 10 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后 100℃ 下干燥 0.5 天,得到厚度为 2 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 20 μm 的聚氯乙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0054] 实施例 3

[0055] 配制底涂液:将 30wt% 的酚醛树脂、0.2wt% 的苯基磷酸酯、0.03wt% 的粒径为 100nm 的防光晕的二氧化硅及余量的乙二醇单乙醚混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0056] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 20wt% 的聚氨酯树脂、5wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.1wt% 的碱性艳蓝、0.01wt% 的 4,6-二(三氯甲基)-1,3,5 三嗪及余量的乙二醇二甲醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0057] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和线性酚醛树脂在 10wt% 的碳酸钾的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在线性酚醛树脂上的接枝率为 30wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0058] 配制斥墨液:将 5wt% 的硅橡胶(粘度 80000 厘泊)、0.25wt% 的二月桂酸二丁基锡及余量的正己烷混合后得到。

[0059] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的合金板基(含 30 ~ 60wt% 二氧化硅的二氧化硅与铝合金板)用水清洗,在 0.5wt% 的氢氧化钠水溶液中处理 10 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0060] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的合金板基上,涂布后将合金板基在 100℃ 下干燥 5 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 3 μm;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 100℃ 下干燥 3 分钟得到厚度为 20 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后 80℃ 下干燥 1 天,得到厚度为 3 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 10 μm 的聚乙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0061] 实施例 4

[0062] 配制底涂液：将 20wt% 的聚氨酯、0.01wt% 的甲苯基磷酸酯、0.05wt% 的粒径为 200nm 的防光晕的二氧化钛及余量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合，充分搅拌、研磨，使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0063] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶：将 15wt% 的醇酸树脂、6wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.01wt% 的维多利亚蓝、0.02wt% 的硫鎓盐及余量的二乙二醇二甲醚混合后充分溶解，过滤得到；其中：

[0064] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在 3wt% 的磷酸钾的水溶液催化下反应得到的，重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 15wt%；所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0065] 配制斥墨液：将 15wt% 的硅橡胶（粘度 20000 厘泊）、0.75wt% 的含氢硅油及余量的异链烷烃 -H 混合后得到。

[0066] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的合金板基（含 1 ~ 3wt% 锌的铝锌合金板基）用水清洗，在 1wt% 的氢氧化钾水溶液中处理 20 秒，除油后再用水冲洗，去除残留的碱液，干燥。

[0067] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的合金板基上，涂布后将合金板基在 90℃ 下干燥 4 分钟得到底涂层，底涂层厚度为 4 μm；在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶，涂布后在 110℃ 下干燥 5 分钟得到厚度为 30 μm 的重氮萘醌类感光胶层；在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液，涂布后室温下干燥 2 天，得到厚度为 2 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 5 μm 的聚苯乙烯薄膜，即制得环保型无水胶印版材。

[0068] 实施例 5

[0069] 配制底涂液：将 40wt% 的聚丙烯酸树脂、0.02wt% 的锆铝酸钾、0.3wt% 的粒径为 500nm 的防光晕的氧化锆及余量的丙酮混合，充分搅拌、研磨，使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0070] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶：将 25wt% 的环氧树脂、1wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.03wt% 的结晶紫、0.2wt% 的碘鎓盐及余量的丙二醇甲醚醋酸酯混合后充分溶解，过滤得到；其中：

[0071] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在 15wt% 的碳酸钾的水溶液催化下反应得到的，重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 35wt%；所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0072] 配制斥墨液：将 20wt% 的氟橡胶、1wt% 的双氰胺及余量的乙酸乙酯混合后得到。

[0073] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗，在 15wt% 的碳酸钾水溶液中处理 60 秒，除油后再用水冲洗，去除残留的碱液，干燥。

[0074] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的铝板基上，涂布后将铝板基在 70℃ 下干燥 15 分钟得到底涂层，底涂层厚度为 3 μm；在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶，涂布后在 120℃ 下干燥 3 分钟得到厚度为 15 μm 的重氮萘醌类感光胶层；在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液，涂布后 90℃ 下干燥 1 天，得到厚度为 3 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚

度为 2 μm 的聚丙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0075] 实施例 6

[0076] 配制底涂液:将 15wt% 的聚甲基丙烯酸树脂、0.05wt% 的锆铝酸钠、0.3wt% 的粒径为 30nm 的防光晕的碳化硅及余量的丁酮混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0077] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 20wt% 的酚醛树脂、6wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.01wt% 的甲基紫、0.1wt% 的 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪及余量的一缩二乙二醇单乙醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0078] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和线性酚醛树脂在含有 8wt% 的磷酸二氢钠、0.1wt% 的氢氧化钾的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在线性酚醛树脂上的接枝率为 20wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0079] 配制斥墨液:将 8wt% 的硅橡胶(粘度:4000 厘泊)、0.5wt% 的 KHCL 及余量的正戊烷混合后得到。

[0080] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗,在含有 5wt% 的碳酸钾及 0.5wt% 的氢氧化钾的水溶液中处理 10 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0081] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的铝板基上,涂布后将铝板基在 85 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 4 μm ;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 分钟得到厚度为 40 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 1.5 天,得到厚度为 5 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 3 μm 的聚乙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0082] 实施例 7

[0083] 配制底涂液:将 30wt% 的环氧树脂、0.2wt% 的锆酸钡、10wt% 的粒径为 50nm 的防光晕的氧化铝及余量的乙酸乙酯混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0084] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 15wt% 的丙烯酸树脂、5wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.03wt% 的溶剂蓝 RS、0.2wt% 的二硝基苄基对甲苯磺酸酯及余量的一缩二丙二醇二甲醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0085] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和线性酚醛树脂在 30wt% 的磷酸二氢钠的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在线性酚醛树脂上的接枝率为 15wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0086] 配制斥墨液:将 10wt% 的硅橡胶(粘度:10000 厘泊)、1wt% 的 KHCL 及余量的辛烷混合后得到。

[0087] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗,在含有 0.2wt% 的氢氧化钠及 10wt% 的碳酸钠的水溶液中处理 20 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0088] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的铝板基上,涂布后将铝板基在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 2 μm ;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 5 分钟得到厚度为 35 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥

墨液,涂布后室温下放置 2 天,得到厚度为 3 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 3 μm 的聚酯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0089] 实施例 8

[0090] 配制底涂液:将 15wt% 的三聚氰胺甲醛树脂、5wt% 的 $\text{Nb}_{10}\text{ZrO}_{27}$ 、3wt% 的粒径为 70nm 的防光晕的氧化锌及余量的乙醇混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0091] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 15wt% 的聚乙醇缩乙醛、4wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.1wt% 的苯胺黑、0.3wt% 的 N-三氟甲烷磺酰氧基萘二甲酰亚胺及余量的乙二醇甲醚醋酸酯混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0092] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在 15wt% 的磷酸钠的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 10wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0093] 配制斥墨液:将 9wt% 的含氟硅环氧树脂、1wt% 的低分子量聚酰胺(胺值:300~400mgKOH/g)及余量的二甲苯混合后得到。

[0094] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗,在含有 0.5wt% 的氢氧化钠、0.5wt% 的磷酸氢钠及 1wt% 的碳酸氢钠的水溶液中处理 15 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0095] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的铝板基上,涂布后将铝板基在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 2 μm ;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 分钟得到厚度为 25 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后室温下放置 2 天,得到厚度为 4 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 4 μm 的尼龙薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0096] 实施例 9

[0097] 配制底涂液:将 25wt% 的醇酸树脂、2wt% 的硅烷偶联剂、1wt% 的粒径为 150nm 的防光晕的二氧化硅及余量的二甲苯混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0098] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 10wt% 的酚醛树脂、5wt% 的环氧树脂、4wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.01wt% 的碱性艳蓝、0.09wt% 的 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪及余量的丙二醇丁醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0099] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和线性酚醛树脂在含有 20wt% 的碳酸氢钠、0.2wt% 的氢氧化钠的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在线性酚醛树脂上的接枝率为 30wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0100] 配制斥墨液:将 20wt% 的硅橡胶(粘度:30000 厘泊)、2wt% 的 KHCL 及余量的正庚烷混合后得到。

[0101] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗,在 5wt% 的氢氧化钾水溶液中处理 15 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0102] 采用辊涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的铝板基上,涂布后将铝板基在

110℃下干燥 3 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 3 μm;在底涂层的表面通过辊涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 100℃下干燥 8 分钟得到厚度为 40 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过辊涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后 70℃下干燥 1 天,得到厚度为 2 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 5 μm 的聚酯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0103] 实施例 10

[0104] 配制底涂液:将 40wt% 的乙烯-醋酸乙烯共聚物、3wt% 的钛酸酯偶联剂、5wt% 的粒径为 700nm 的防光晕的氧化铝及余量的甲苯混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0105] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 15wt% 的酚醛树脂、5wt% 的聚氨酯、5wt% 的环氧树脂、5wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.2wt% 的甲基紫、0.3wt% 的 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪、20wt% 的乙二醇乙醚及余量的丁酮混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0106] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在含有 10wt% 的磷酸氢钾、0.3wt% 的氢氧化钾的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 25wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0107] 配制斥墨液:将 15wt% 的硅橡胶(粘度:50000 厘泊)、0.5wt% 的二月桂酸丁基锡及余量的正戊烷混合后得到。

[0108] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗,在含有 10wt% 的磷酸氢钾及 0.05wt% 的氢氧化钾的水溶液中处理 15 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0109] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的铝板基上,涂布后将铝板基在 150℃下干燥 5 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 4 μm;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 100℃下干燥 5 分钟得到厚度为 30 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过辊涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后在室温下放置 3 天,得到厚度为 4 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 2 μm 的聚乙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0110] 实施例 11

[0111] 配制底涂液:将 10wt% 的聚酯树脂、0.05wt% 的丙烯酸羟乙酯、0.2wt% 的粒径为 100nm 的防光晕的二氧化钛及余量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0112] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 15wt% 的丙烯酸树脂、5wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.03wt% 的溶剂蓝 RS、0.2wt% 的二硝基苄基对甲苯磺酸酯及余量的一缩二丙二醇二甲醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0113] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在 3wt% 的磷酸钾的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 15wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0114] 配制斥墨液:将 10wt% 的硅橡胶(粘度:10000 厘泊)、1wt% 的 KHCL 及余量的辛烷混合后得到。

[0115] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的铝板基用水清洗,在含有 0.2wt% 的氢氧化钠及 10wt% 的碳酸钠的水溶液中处理 20 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0116] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的合金板基上,涂布后将合金板基在 100℃ 下干燥 3 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 4 μm;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 100℃ 下干燥 3 分钟得到厚度为 40 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后 80℃ 下干燥 2 天,得到厚度为 2 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 5 μm 的聚苯乙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0117] 实施例 12

[0118] 配制底涂液:将 5wt% 的环氧树脂、3wt% 的二丙二醇二丙烯酸酯、0.5wt% 的粒径为 30nm 的防光晕的氧化锌纳米颗粒及余量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0119] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 15wt% 的醇酸树脂、6wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.01wt% 的维多利亚蓝、0.02wt% 的硫鎓盐及余量的二乙二醇二甲醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0120] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在 3wt% 的磷酸钾的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 15wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0121] 配制斥墨液:将 15wt% 的硅橡胶(粘度 20000 厘泊)、0.75wt% 的含氢硅油及余量的异链烷烃-H 混合后得到。

[0122] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的合金板基(含 1~3wt% 锌的铝锌合金板基)用水清洗,在 1wt% 的氢氧化钾水溶液中处理 20 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0123] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的合金板基上,涂布后将合金板基在 90℃ 下干燥 6 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 7 μm;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 100℃ 下干燥 3 分钟得到厚度为 30 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后 100℃ 干燥 0.5 天,得到厚度为 3 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 5 μm 的聚氯乙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0124] 实施例 13

[0125] 配制底涂液:将 25wt% 的聚丙烯酸树脂,10wt% 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.3wt% 的粒径为 50nm 的防光晕的氧化锆纳米颗粒及余量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合,充分搅拌、研磨,使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0126] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶:将 5wt% 的酚醛树脂、3wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.05wt% 的油溶性蓝 B、0.05wt% 的 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪及余量的乙二醇乙醚混合后充分溶解,过滤得到;其中:

[0127] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和线性酚醛树脂在 0.1wt% 氢氧化钠的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在线性酚醛树脂上的接枝率为 10wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0128] 配制斥墨液：将 30wt% 的有机氟改性丙烯酸树脂、2wt% 的六甲撑二异氰酸酯及余量的二甲苯混合后得到。

[0129] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的锌板基用水清洗，在 40wt% 的磷酸钠水溶液中处理 5 秒，除油后再用水冲洗，去除残留的碱液，干燥。

[0130] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的合金板基上，涂布后将合金板基在 80℃ 下干燥 10 分钟得到底涂层，底涂层厚度为 4 μm；在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶，涂布后在 80℃ 下干燥 10 分钟得到厚度为 20 μm 的重氮萘醌类感光胶层；在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液，涂布后室温下干燥 2 天，得到厚度为 5 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 5 μm 的聚乙烯薄膜，即制得环保型无水胶印版材。

[0131] 实施例 14

[0132] 配制底涂液：将 15wt% 的聚甲基丙烯酸树脂，5wt% 的季戊四醇四丙烯酸酯、1wt% 的粒径为 60nm 的防光晕的碳化硅纳米颗粒及余量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合，充分搅拌、研磨，使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0133] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶：将 10wt% 的酚醛树脂、5wt% 的环氧树脂、4wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.01wt% 的碱性艳蓝、0.09wt% 的 2,4-二(三氯甲基)-6-对甲氧基-苯乙烯基-s-三嗪及余量的丙二醇丁醚混合后充分溶解，过滤得到；其中：

[0134] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和线性酚醛树脂在含有 20wt% 的碳酸氢钠、0.2wt% 的氢氧化钠的水溶液催化下反应得到的，重氮萘醌磺酰氯在线性酚醛树脂上的接枝率为 30wt%；所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0135] 配制斥墨液：将 15wt% 的硅橡胶（粘度 20000 厘泊）、0.75wt% 的含氢硅油及余量的异链烷烃-H 混合后得到。

[0136] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的合金板基（含 1~3wt% 锌的铝锌合金板基）用水清洗，在 1wt% 的氢氧化钾水溶液中处理 20 秒，除油后再用水冲洗，去除残留的碱液，干燥。

[0137] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的合金板基上，涂布后将合金板基在 90℃ 下干燥 5 分钟得到底涂层，底涂层厚度为 5 μm；在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶，涂布后在 100℃ 下干燥 4 分钟得到厚度为 35 μm 的重氮萘醌类感光胶层；在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液，涂布后室温下干燥 3 天，得到厚度为 3 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 5 μm 的聚苯乙烯薄膜，即制得环保型无水胶印版材。

[0138] 实施例 15

[0139] 配制底涂液：将 10wt% 的丙烯酸月桂酯、5wt% 的环氧乙烷改性三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.05wt% 的粒径为 400nm 的防光晕的氧化铝纳米颗粒及余量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合，充分搅拌、研磨，使得到的底涂液中的各组分充分溶解、分散。

[0140] 配制含重氮萘醌类感光树脂的感光胶：将 15wt% 的醇酸树脂、6wt% 的重氮萘醌类感光树脂、0.01wt% 的维多利亚蓝、0.02wt% 的硫鎓盐及余量的二乙二醇二甲醚混合后充分溶解，过滤得到；其中：

[0141] 所述的重氮萘醌类感光树脂是由重氮萘醌磺酰氯和酚树脂在 3wt% 的磷酸钾的水溶液催化下反应得到的,重氮萘醌磺酰氯在酚树脂上的接枝率为 15wt%;所述的重氮萘醌磺酰氯中的感光基团是重氮萘醌基团。

[0142] 配制斥墨液:将 15wt% 的硅橡胶(粘度 20000 厘泊)、0.75wt% 的含氢硅油及余量的异链烷烃-H 混合后得到。

[0143] 将不经过电解砂目化和阳极氧化处理的合金板基(含 1~3wt% 锌的铝锌合金板基)用水清洗,在 1wt% 的氢氧化钾水溶液中处理 20 秒,除油后再用水冲洗,去除残留的碱液,干燥。

[0144] 采用旋涂的方法将上述底涂液涂布在上述除油后的合金板基上,涂布后将合金板基在 100℃ 下干燥 2 分钟得到底涂层,底涂层厚度为 20 μm;在底涂层的表面通过旋涂的方法涂布上述含重氮萘醌类感光树脂的感光胶,涂布后在 110℃ 下干燥 2 分钟得到厚度为 25 μm 的重氮萘醌类感光胶层;在已干燥的重氮萘醌类感光胶层的表面再通过旋涂的方法涂布上述斥墨液,涂布后室温下干燥 1 天,得到厚度为 5 μm 的斥墨层。在斥墨层的表面进一步覆盖厚度为 10 μm 的聚丙烯薄膜,即制得环保型无水胶印版材。

[0145] 上述实施例 1~15 制备的环保型无水胶印版在使用时需要取下聚合物保护薄膜,经曝光、显影、定影等制版过程,带有图文的版材可以直接上机印刷。实施例 1~15 制备的环保型无水胶印版的印刷适性好,耐印力可达 1~3 万印。