



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104272186 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201380011700. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 02. 07

G03F 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

13/409, 374 2012. 03. 01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/025054 2013. 02. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/130232 EN 2013. 09. 06

(71) 申请人 麦克德米德印刷方案股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 K·P·鲍德温 M·巴尔博扎

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

代理人 刘激扬

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

清洁柔性印刷版及其制备方法

(57) 摘要

本发明描述一种清洁运转柔性凸纹图像印刷元件及其制备方法。凸纹图像印刷元件包括:(a) 背衬层;(b) 底层,其位于背衬层上且包含含有有机硅单体或硅油的光聚合物,其中固化的底层具有约18~约25达因/厘米的表面能;(c) 盖层,其位于底层上,且包含能够以成像方式暴露于光化辐射以在其内产生凸纹图像的光可固化组合物,其中盖层具有约30~约40达因/厘米的表面能;以及(d) 可移除的覆盖片。底层和盖层之间的表面能级差增加了版在印刷期间的清洁度。

1. 一种柔性凸纹图像印刷元件,包括:
  - a) 背衬层;
  - b) 第一光聚合物层,其位于背衬层上,且包含含有有机硅单体或硅油的第一光聚合物;
  - c) 第二光聚合物层,其位于第一光聚合物层上,且包含能够以成像方式暴露于光化辐射以在其内产生凸纹图像的第二光聚合物,其中当第一光聚合物层和第二光聚合物层固化时,第二光聚合物层具有比第一光聚合物层的表面能高至少 5 达因 / 厘米的表面能;以及
  - d) 可移除的盖片。
2. 如权利要求 1 所述的柔性凸纹图像印刷元件,其中所述有机硅单体是从由脂肪族有机硅(甲基)丙烯酸酯、有机硅对乙基(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯、有机硅聚酯(甲基)丙烯酸酯、有机硅二丙烯酸酯、有机硅六丙烯酸酯以及前述一种或多种的组合构成的群组中选出的。
3. 如权利要求 1 所述的柔性凸纹图像印刷元件,其中所述硅油或有机硅单体以约 0.1 ~ 约 2 重量%的浓度存在于第一光聚合物层中。
4. 如权利要求 3 所述的柔性凸纹图像印刷元件,其中所述硅油或有机硅单体以约 0.5 ~ 约 1.0 重量%的浓度存在于第一光聚合物层中。
5. 如权利要求 1 所述的柔性凸纹图像印刷元件,其中当第二光聚合物层固化时,其表面能为约 30 ~ 约 40 达因 / 厘米。
6. 如权利要求 1 所述的柔性凸纹图像印刷元件,其中当第一光聚合物层固化时,其表面能为约 18 ~ 约 25 达因 / 厘米。
7. 如权利要求 1 所述的柔性凸纹图像印刷元件,其中背衬层包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。
8. 如权利要求 1 所述的柔性凸纹图像印刷元件,包括位于第二光聚合物层和可移除盖片之间的激光可烧蚀掩模层其。
9. 如权利要求 1 所述的柔性凸纹图像印刷元件,其中第二光聚合物层不包括硅油或有机硅单体。
10. 一种制备柔性凸纹图像印刷版的方法,该方法包括如下步骤:
  - a) 将第一光聚合物组合物置于背衬层上,其中,第一光聚合物组合物包含有机硅单体或硅油;
  - b) 将第二光聚合物组合物置于所述第一光聚合物之上;
  - c) 透过背衬层将所述第一光聚合物组合物暴露于光化辐射下以使至少部分的所述第一光聚合物组合物交联并固化;
  - d) 从上方将所述第二光聚合物组合物以成像方式暴露于光化辐射下,以在其内产生凸纹图像。
11. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述有机硅单体是从由脂肪族有机硅(甲基)丙烯酸酯、有机硅对乙基(甲基)丙烯酸酯、有机硅(甲基)丙烯酸酯、有机硅聚酯(甲基)丙烯酸酯、有机硅二丙烯酸酯、有机硅六丙烯酸酯以及前述一种或多种的组合构成的群组中选出的。
12. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述硅油或有机硅单体以约 0.1 ~ 约 2 重量%的

浓度存在于第一光聚合物组合物中。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述硅油或有机硅单体以约 0.5 ~ 约 1.0 重量%的浓度存在于第一光聚合物组合物中。

14. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述第二光聚合物组合物不包括硅油或有机硅单体。

15. 如权利要求 10 所述的方法,其中当这些组合物固化时,所述第二光聚合物组合物具有比第一光聚合物组合物的表面能高至少 5 达因 / 厘米的表面能。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中当固化时,所述第二光聚合物组合物的表面能为约 30 ~ 约 40 达因 / 厘米,并且其中所述第一光聚合物组合物的表面能为约 18 ~ 约 25 达因 / 厘米。

17. 如权利要求 10 所述的方法,其中所述背衬层包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。

18. 如权利要求 10 所述的方法,其中还包括将激光可烧蚀掩模层置于第二光聚合物组合物上的额外步骤。

19. 如权利要求 10 所述的方法,其中还包括使凸纹图像印刷元件显影以移除未固化部分且在其内显露出凸纹图像的步骤。

20. 一种柔性凸纹图像印刷元件,包括:

a) 背衬层;

b) 第一光聚合物层,其位于所述背衬层上,且包含含有有机硅单体或硅油的第一光聚合物;

c) 第二光聚合物层,其位于所述第一光聚合物层上,且包含能够以成像方式暴露于光化辐射以在其内产生凸纹图像的第二光聚合物;以及

d) 可移除的盖片。

21. 如权利要求 22 所述的柔性凸纹图像印刷元件,还包括位于第二光聚合物层和可移除盖片之间的激光可烧蚀掩模层。

## 清洁柔性印刷版及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明概括而言涉及能够进行清洁印刷的柔性印刷版的生产。

### 背景技术

[0002] 柔版印刷是一种通常用于大量运转的印刷方法。柔版印刷被用来在不同种类的基底例如纸张、纸板材料、瓦楞纸板、薄膜、箔纸及层压板上进行印刷。报纸和杂物袋是突出的例子。粗糙表面和拉伸薄膜仅能通过柔版印刷的方式进行经济地印刷。柔性印刷版是具有凸出在开阔区域上的图像元素的凸纹板。一般而言,这种板有些软,并且可挠曲成足以包覆印刷滚筒,并且其耐用程度足以印刷超过一百万次。此类板主要基于其耐久性和容易制造而为印刷机带来了许多的优点。

[0003] 在柔版印刷中,墨水通过印刷版从墨池转移到基板。印刷版的表面加工成形为使待印刷的图像以凸纹形式显示,以同样的方式,将橡皮图章切开从而使印刷的图像以凸纹形式显示于橡皮表面上。通常,印刷版安装于滚筒上,且滚筒以高速旋转,这样印刷版凸起的表面与墨池接触,被墨水稍微润湿,然后离开墨池与基板材料进行接触,由此将墨水从印刷版凸起的表面转移至基板材料以形成印刷的基板。涉及柔版印刷工业的那些人一直在努力去改进柔版印刷程序以便具有更有效的竞争力。

[0004] 对于柔性印刷版的要求是很多的。首先,柔性印刷版必须具有足够的柔韧性以包覆印刷滚筒,且还需足够强劲以承受通常的印刷程序期间的严格的条件。其次,印刷版应具有低硬度以适应印刷过程中墨水的转移。另外,在存储期间印刷版的表面保持尺寸的稳定也是非常重要的。

[0005] 要求具有凸纹图像的印刷版对于所使用的墨水具有耐化学性。同时印刷版的物理性能和印刷性能稳定且在印刷过程中不发生变化也是非常必要的。最后,为了保持在运转过程中高质量和清晰的印刷,非常期望印刷版不带起纸纤维和干墨水的沉积物,该沉积物容易填充到印刷版的阴纹区域以及沉积在印刷版的印刷区域的边缘。当印刷版在印刷过程中带起过量的沉积物时,印刷机在运转期间必须定期关机,以清洁印刷版,由此导致损失生产率。

[0006] 多年来一直寻找使柔性印刷版在使用期间具有较少的聚集墨水倾向的方法,但仅获得有限的成功。印刷版在其凸纹表面接受墨水的内在需要经常与在使用期间限制墨水在印刷版的其它部分产生聚集相互矛盾。已经进行各种尝试通过改变印刷版的化学组成以产生清洁的凸纹图像印刷版。但是,这些尝试没有一种方法非常成功,通常制备出成像不是很好的模糊的印刷版,或者不能防止墨水的聚集。

[0007] 制造商所提供的典型的柔性印刷版是由背衬层(或支撑层)、一层或多层未曝光的光可固化层、保护层或防滑膜以及通常的保护性覆盖片制成的多层物品。

[0008] 背衬层用来支撑该印刷版。背衬层可由透明的或不透明的材料例如纸张、纤维素膜、塑料或金属制成。光聚合物层可以包括任何公知的粘结剂(低聚物)、单体、引发剂、反应性或非反应性的稀释液、填料和染料。术语“光可固化”或“光聚合物”表示一种组合物,

其受到光化辐射时会进行聚合、交联或任何其它固化或硬化反应,其结果是该材料未曝光的部分可以从曝光(固化)部分有选择地分离出来并且移除,从而形成固化材料的三维或凸纹图案。优选的光聚合物材料包括:弹性化合物(粘结剂)、具有至少一个乙烯端基的烯属不饱和化合物以及光引发剂。也可以使用多于一层的光可固化层。

[0009] 光聚合物材料通常是在至少某些光化辐射波长范围内通过自由基聚合反应进行交联(固化)和硬化。如本文所述,光化辐射是能够在曝光的区域产生化学变化的辐射。光化辐射包括,例如,强化(例如激光)和非强化光,特别是在UV和紫色光波长范围内。

[0010] 已经研究了许多不同的弹性材料用于光聚合物版的制备。这些材料包括在冲洗液(通常为水、碱性水溶液或乙醇)中溶解或膨胀的聚酰胺类光聚合物(含有聚酰胺作为主要成分)、聚乙烯醇类光聚合物(含有聚乙烯醇作为主要成分)、聚酯类光聚合物(含有低分子量不饱和聚酯作为主要成分)、丙烯酸类光聚合物(含有低分子量丙烯酸类聚合物作为主要成分)、丁二烯共聚物类光聚合物(含有丁二烯共聚物或异戊二烯/苯乙烯共聚物作为主要成分)、或聚氨酯类光聚合物(含有聚氨酯作为主要成分)。

[0011] 滑膜是一种薄层,其可保护光聚合物不被灰尘沾染且使得它更容易处理。在传统的(“模拟式”)制版方法中,UV光可以穿透滑膜,且印刷工将覆盖片自印刷空白板上撕除,并且在滑膜层之上放上负片。接着通过UV光穿过负片对所述版和负片进行整片曝光。曝光的区域会固化或硬化,并且将未曝光的区域移除(显影)以在印刷版上产生凸纹图像。代替滑膜层,也可以使用哑光层来改善印刷版的易处理性。哑光层通常包括悬浮于水性粘结剂溶液中的精细颗粒(二氧化硅或类似物)。哑光层涂布在光聚合物层之上,然后进行风干。将负片置于哑光层之上用于随后的光可固化层的UV整片曝光。

[0012] 在“数字式”或称“直接制版”的制版过程中,由储存在电子数据文件中的图像来引导激光,并且使用此激光在数字(即,激光可烧蚀的)掩模层中产生原位负片,该掩模层通常已被改质成包括辐射不透明材料的滑膜。将掩模层曝露在选定波长和激光功率的激光辐射之下来烧蚀部分的这种“激光可烧蚀”层。激光可烧蚀层的例子公开于例如Yang等人的美国专利第5,925,500号以及Fan的美国专利第5,262,275号及第6,238,837号,上述各专利的每一篇的主题皆通过引用而完全并入本申请。

[0013] 成像之后,将该光敏印刷元件显影以移除光聚合物材料层中未聚合的部分,在已固化的光敏印刷元件中显露出已交联的凸纹图像。典型的显影方法包括以各种溶剂或水加以清洗,通常使用刷子。其它可能用于显影的方式包括使用气刀或热加吸墨纸(即,热显影)。所得表面具有复制了待印刷图像的凸纹图案。该凸纹图案通常包含多个网点,且在众多因素中,这些网点的形状和凸纹的深度影响印刷图像的质量。在凸纹图像显影完后,这些凸纹图像印刷元件可以安装在印刷机上并开始印刷。

[0014] 还希望配制一种改进的片状聚合物组合物,其在室温下为固体,且在印刷过程中能够更清洁地印刷,而不会带起大量的纸纤维、灰尘和墨水。

## 发明内容

[0015] 本发明的目的是提供一种改进的片状聚合物版结构,其在印刷过程中能够清洁地印刷。

[0016] 本发明的另一个目的是提供一种构造片状聚合物印刷版的改进的方法。

[0017] 本发明的再一个目的是通过有选择地调整印刷版的底面相对于印刷表面的表面能,从而产生清洁的印刷版。

[0018] 为此,在一个实施例中,本发明概括而言涉及一种柔性凸纹图像印刷元件,包括:

[0019] a) 背衬层;

[0020] b) 第一光可固化层,其位于背衬层上,且包含含有有机硅单体或硅油的第一光聚合物;

[0021] c) 第二光可固化层,其优选位于第一光聚合物层上,且包含能够以成像方式暴露于光化辐射以在其内产生凸纹图像的第二光聚合物,其中当第一光聚合物层和第二光聚合物层固化时,第二光聚合物层优选具有比第一光聚合物层的表面能高至少 5 达因/厘米的表面能;和

[0022] d) 任选地,位于第二光聚合物层上的激光可烧蚀掩模层;以及

[0023] e) 可移除的覆盖片。

[0024] 在另一个实施例中,本发明概括而言涉及一种制备柔性凸纹图像印刷版的方法,该方法包括如下步骤:

[0025] a) 将第一光聚合物置于背衬层上,其中第一光聚合物包含有机硅单体或硅油;

[0026] b) 将第二光聚合物置于第一光可固化组合物之上;

[0027] c) 透过背衬层使印刷版暴露于光化辐射下,至少部分固化第一光聚合物从而产生底面;并且

[0028] d) 使第二光聚合物从其曝光的上表面以成像方式暴露于光化辐射从而在其内产生凸纹图像。

### 具体实施方式

[0029] 本发明概括而言涉及改进的片状聚合物组合物,其用于制备柔性印刷空白板,以产生凸纹图像印刷版且能更清洁地印刷,而不会在印刷过程中带起大量的纸纤维、灰尘和墨水。特别地,本发明概括而言涉及将有机硅掺入到板状聚合物的基质中,用于作为凸纹图像印刷元件的底面且潜在地作为凸纹的一部分的柔性凸纹图像印刷元件。

[0030] 通常地,有机硅对于印刷性能是非常不利的,这是因为它们的存在导致墨水转移的缺乏。但是,在本发明中,发明人已经发现有可能制备一种包含第一光聚合物层和可成像盖层的印刷版,所述第一光聚合物层由有机硅结合材料制成,所述可成像盖层在光化辐射下成像且曝光以在其内产生凸纹图像。其结果是在第一光聚合物层和盖层之间具有高级差的表面能的印刷版在印刷过程中增加了版的清洁度。底层包含与光聚合物网状物结合的有机硅。

[0031] 在一个优选实施例中,本发明概括而言涉及一种柔性凸纹图像印刷元件,包括:

[0032] a) 背衬层;

[0033] b) 第一光聚合物层,其位于背衬层上,且包含含有有机硅单体或硅油的第一光聚合物;

[0034] c) 第二光聚合物层,其位于第一光聚合物层上,且包含能够以成像方式暴露于光化辐射以在其内产生凸纹图像的第二光聚合物,其中当第一光聚合物层和第二光聚合物层固化时,第二光聚合物层具有比第一光聚合物层的表面能高至少 5 达因/厘米的表面能;和

[0035] d) 任选地,位于第二光聚合物层上的激光可烧蚀掩模层;以及

[0036] e) 可移除的覆盖片。

[0037] 更优选地,第二聚合物层的表面能为约 30 ~ 约 40 达因 / 厘米,而第一聚合物层的表面能为约 18 ~ 约 25 达因 / 厘米,两种情况均为固化时数据。

[0038] 在另一优选实施例中,本发明概括而言涉及一种制备柔性凸纹图像印刷版的方法,该方法包括如下步骤:

[0039] a) 将第一光聚合物置于背衬层上,其中第一光聚合物包含有机硅单体或硅油;

[0040] b) 将第二光聚合物置于第一光聚合物之上;

[0041] c) 透过背衬层使印刷版暴露于光化辐射下,至少部分固化第一光聚合物从而产生底面;并且

[0042] d) 使第二光聚合物从其曝光的上表面以成像方式暴露于光化辐射从而在其内产生凸纹图像。

[0043] 第一光聚合物通常包含与第二光聚合物相同或相似的光可固化材料。但是,如本文所述,第二光聚合物不含有有机硅单体或硅油,或仅含有可忽略不计的量的这些化合物。组成第一光聚合物和第二光聚合物的光可固化材料可以包括任何公知的低聚物或粘结剂、单体、引发剂、反应性的稀释液、填料和染料。优选的光聚合物材料包括:弹性化合物(粘结剂)、具有至少一个乙烯端基的烯属不饱和化合物,以及光引发剂。光可固化材料的示例公开于 Goss 等人的欧洲专利申请第 0 456 336 A2 号和第 0 640 878 A1 号、Berrier 等人的英国专利第 1, 366, 769 号、美国专利第 5, 223, 375 号、MacLahan 的美国专利第 3, 867, 153 号、Allen 的美国专利第 4, 264, 705 号、Chen 等人的美国专利第 4, 323, 636 号、第 4, 323, 637 号、第 4, 369, 246 号以及第 4, 423, 135 号、Holden 等人的美国专利第 3, 265, 765 号、Heinz 等人的美国专利第 4, 320, 188 号、Gruetzmacher 等人的美国专利第 4, 427, 759 号、Min 的美国专利第 4, 622, 088 号以及 Bohm 等人的美国专利第 5, 135, 827 号,上述专利的每一篇的主题皆通过引用而完全并入本申请。

[0044] 如本文所用,术语“光聚合物”是指一种组合物,其受到光化辐射时会进行聚合、交联或任何其它固化或硬化反应,其结果是该材料未曝光的部分可以从曝光(固化)部分有选择地分离出来并且移除,从而形成固化材料的三维或凸纹图案。另外,底层通过将第一光聚合物空白暴露于光化辐射以足够时间使至少部分的第一光聚合物固化,从而产生“底”层。当第二光聚合物成像固化以形成凸纹时,任何未固化部分的第一光聚合物也将成像固化。

[0045] 对于第一光聚合物和第二光聚合物的光可固化材料包含至少一种乙烯基不饱和单体。合适的单体包括,例如,多官能丙烯酸酯、多官能甲基丙烯酸酯、以及聚丙烯酰低聚物。合适单体的例子包括:二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸己二醇酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、1, 3- 丙二醇二甲基丙烯酸酯、1, 2, 4- 丁三醇三甲基丙烯酸酯、1, 4- 丁二醇二丙烯酸酯中的一种或多种,以及前述一种或多种的组合。在优选的实施例中,乙烯基不饱和单体包含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0046] 光引发剂用于吸收光,并且负责产生自由基或阳离子。自由基或阳离子是引发聚合的高能量种类物质,适合在本发明中用于第一光可固化组合物和第二光可固化组合物的

光引发剂包括醌类、二苯甲酮类和取代的二苯甲酮类、羟基烷基苯基苯乙酮类、二烷氧基苯乙酮类例如 2, 2- 二乙氧基苯乙酮和 2, 2- 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮、 $\alpha$ - 卤代苯乙酮类、芳基酮（例如 1- 羟基环己基苯基酮）、2- 羟基 -2- 甲基 -1- 苯基丙 -1- 酮、2- 苄基 -2- 二甲胺 -(4- 吗啉苯基) 丁 -1- 酮、噻吨酮（例如异丙基噻吨酮）、安息香双甲醚、双 (2, 6- 二甲基苯甲酰) -2, 4, 4- 三甲基戊基氧化膦、三甲基苯甲酰基氧化膦衍生物例如 2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、甲基硫代苯吗啉酮例如 2- 甲基 -1-[4-( 甲基硫) 苯基]-2- 吗啉代丙 -1- 酮、吗啉代苯基氨基酮类、2, 2- 二甲氧基 -1, 2- 二苯基乙 -1- 酮或 5, 7- 二碘 -3- 丁氧基 -6- 荧光酮、二苯基氟化碘和三苯基硫六氟磷酸盐、安息香醚、过氧化物、二咪唑、苄基二甲基缩酮、氨基酮、苯甲酰环己醇、氧磺酰基 (oxysulfonyl) 酮、磺酰基酮、苯甲酰脲酯类、樟脑醌类、香豆素、米氏酮、卤化烷基芳基酮类、 $\alpha$ - 羟基 - $\alpha$ - 环己基苯基酮以及前述一种或多种的组合。在一个特别优选的实施例中，用于第二光可固化组合物的光引发剂包含 2, 2- 二甲氧基 -2- 苯基苯乙酮 (MDPAP)。

[0047] 粘结剂或低聚物优选包含 A-B-A 型嵌段共聚物，其中 A 表示非弹性嵌段，优选乙烯基聚合物，更优选聚苯乙烯，B 表示弹性嵌段，优选聚丁二烯或聚异戊二烯。合适的可聚合低聚物也可以用于本发明的组合物，且优选包括那些由上述公开的单官能单体和 / 或多官能单体聚合的低聚物。特别优选的低聚物包括：环氧丙烯酸酯、脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、芳香族聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、胺类改性聚醚丙烯酸酯和直链丙烯酸酯低聚物。

[0048] 其它用于本发明第一光聚合物和第二光聚合物的任意的成分包括：抑制剂、增塑剂、染料、聚合物、低聚物、颜料、敏化剂、增效剂、有机叔胺、UV 吸收剂、触变剂、抗氧化剂、除氧剂、流动改性剂、填充剂以及前述一种或多种的组合。

[0049] 交联通过光化辐射照射产生，即化学反应。特别合适的辐射是波长为 320nm ~ 400nm 的 UV-A 辐射或者是波长为 320nm ~ 约 700nm 的 UV-A/VIS 辐射。

[0050] 第一光聚合物包含以挤出或其它方式置于背衬层上的有机硅单体或硅油。

[0051] 然后，第二光聚合物以挤出或其它方式置于第一光聚合物之上。如本文所述，第一光聚合物除了包含与第二光聚合物层相似的光可固化组合物，且还包含有机硅单体或硅油。第一光聚合物全面暴露于光化辐射下，交联且固化第一光聚合物的至少部分以产生固化的底层。如本文所述，底层设定可成像盖层的凸纹深度。第一光聚合物在固化时优选具有约 18 ~ 约 25 达因 / 厘米的表面能。所述固化的底层具有比第二光聚合物层更低的表面能，且由此能够避免在印刷过程中带起大量的纸纤维、灰尘和墨水。

[0052] 第一光聚合物的基质中有机硅的来源优选有机硅单体或硅油。在一个实施例中，有机硅的来源是从由硅油、脂肪族有机硅 ( 甲基) 丙烯酸酯、有机硅对乙基 ( 甲基) 丙烯酸酯、有机硅 ( 甲基) 丙烯酸酯、有机硅聚酯 ( 甲基) 丙烯酸酯、有机硅二丙烯酸酯、有机硅六丙烯酸酯以及前述一种或多种的组合构成的群组中选出的。

[0053] 有机硅单体或硅油优选用于配制浓度为约 0.1 ~ 约 2 重量 % 的第一光聚合物，更优选浓度为约 0.5 ~ 约 1 重量 %。

[0054] 背衬层 ( 支撑层) 用于支撑印刷版，其可由透明的或不透明的材料例如纸张、纤维素膜、塑料或金属制成。背衬层优选由各种柔性和透明材料制成。这样的材料的实例为纤维素膜，或塑料比如，例如 PET ( 聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN ( 聚萘二甲酸乙二醇酯)、



聚醚、聚乙烯、聚酰胺（克维拉）或尼龙。优选地，所述支撑层由聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）制成。还令人惊讶地发现第二光可固化层能够粘附到支撑层。所述支撑层的厚度为约 0.001 ~ 约 0.010 英寸。

[0055] 任选地，可将各种层比如防光晕层或粘结层置于背衬层和第一光聚合物层之间。

[0056] 在一个实施例中，激光可烧蚀掩模层位于第二光聚合物和可移除盖片之间。在 DTP 技术中，计算机将数字信息转录至激光可烧蚀掩模层，通过与计算机通信的激光烧蚀激光可烧蚀掩模层中需要固化的区域，即，那些最终成为凸纹层的区域。然后将印刷版通过原位掩模进行正面曝光。激光可烧蚀掩模层未被烧蚀的区域可以防止下面的光聚合物固化且在显影过程中被移除。所述掩模被激光烧蚀的区域固化且成为凸纹区域。然后将印刷版根据通常的步骤进行干燥、后曝光和分离。激光可烧蚀掩模层的实例公开于，例如 Yang 等人的美国专利第 5,925,500 号，在这里引入作为参考，其公开了通过 UV 吸收剂改性的滑膜作为掩模层，从而使激光有选择地烧蚀改性的滑膜；以及 Fan 的美国专利第 5,262,275 号和第 6,238,837 号，上述专利的每一篇的主题皆通过引用而完全并入本申请。

[0057] 在一个替代方案中，在移除盖片后，第二光聚合物通过位于第二光聚合物上的负片进行成像。通过 UV 光穿过负片对所述版和负片进行整片曝光。暴露于光的区域固化或硬化，而未曝光的区域被移除（显影）以在印刷版上产生凸纹图像。滑膜或哑光层也可用于改进版处理的易操作性。所述哑光层通常包含悬浮于水性粘结剂溶液的精细颗粒（二氧化硅或类似物）。哑光层涂布于第二光聚合物之上，然后进行风干。之后将负片置于哑光层上用于随后的光可固化层的 UV 整片曝光。

[0058] 本发明的第一光可固化组合物和第二光可固化组合物至少在某些光化波长范围内应该交联（固化）且因此硬化。如本文所使用的，光化辐射是能够在暴露区域产生化学反应的照射。光化辐射包括，例如，强化（例如激光）和非强化光，特别是在 UV 和紫色光波长范围内。优选光化波长范围为约 250nm ~ 约 450nm，更优选约 300nm ~ 约 400nm，最优选约 320nm ~ 约 380nm。

[0059] 一旦印刷元件以成像方式暴露于光化辐射以产生凸纹图像，该印刷元件即被显影，以移除未聚合部分且显露出交联的凸纹图像。通常的显影方法包括使用气刀或热加吸墨纸（热显影）。所得到的表面具有复制待印刷图像的凸纹图案。所述凸纹图案通常包含多个网点，在众多其它因素中，网点的形状和凸纹的深度影响印刷图像的质量。在凸纹图像显影后，将凸纹图像印刷元件安装于印刷机上并开始印刷。

[0060] 大部分的柔性印刷版也进行均匀后曝光从而确保光聚合反应过程完成且确保印刷版在印刷和存储期间保持稳定。后曝光步骤使用与主曝光步骤相同的辐射源。

[0061] 脱粘（也称为轻处理（light finishing））是任选的后显影处理，如果表面仍然发粘，可使用脱粘处理，这种粘着性并不总是在后曝光被移除。粘着性可以通过本领域公知的方法，例如使用含溴或氯溶液消除。

[0062] 本发明的发明人确定有机硅可以形成通过 UV 光和自由基光引发剂产生的自由基而生成的网状物。已经发现能够在第一光可固化组合物内产生良好效果的示例性的一种光引发剂为 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。其它相似的光引发剂和其它分类的光引发剂也可用于本文的组合物。

[0063] 实施例

[0064] 使用传统的覆盖印刷版 (Digital Epic, 来自 MacDermid Printing Solutions) 作为对照组进行印刷实验。印刷版通过使用表 1 中所示的配方中各 1% 的有机硅单体和硅油作为底层且具有置于含有有机硅的底层之上的盖层来制备。

[0065] 表 1 硅胶版的类型

[0066]

有机硅	制造商	类型
PMX200	Xiameter/Dow Corning	硅油
CN9800	Sartomer	脂肪族有机硅丙烯酸酯
TR2300	Degussa/Tego	有机硅对乙基丙烯酸酯
TR2700	Degussa/Tego	有机硅丙烯酸酯
SIP900	Miwon/Rahn	有机硅聚酯丙烯酸酯
EB350	Cytec	有机硅二丙烯酸酯
EB1360	Cytec	有机硅六丙烯酸酯

[0067] 印刷实验后,故意地不清洗版以观察墨水如何保持在版上。特别地,希望看到是否墨水在版表面上形成珠状且是否版底面有墨水。

[0068] 表 2 概括了与传统覆盖板相比,含有有机硅配方的特性。表面能通过使用 ACCU DYNE TEST™ 笔套件产生。从表 2 的结果可以观察到,标准的 Digital Epic 版 (来自 MacDermid Printing Solutions) 的底面具有经测量为约 40 达因 / 厘米的表面能,且盖经测量具有约 50 达因 / 厘米的表面能。相反,在第一光聚合物层内的含有各种有机硅单体或硅油的版配方所具有的表面能的值要低得多。

[0069] 表 2 有机硅配方特性的概要

[0070]

版	SID	10% 网点	40% 网点	5mil 空间	15mil 阴纹	30mil 阴纹	盖 达因/厘米	底面 达因/厘米
DEpic	1.29	全部	全部	全部	8.2	14.3	50	40
TR2300	1.31	无	部分	n/a	5.5	7.6	<30	20-21
TR2700	1.31	无	全部	清洁	3.2	4.1	32	20-21
PMX200	1.36	无	部分	清洁	2.5	3.5	50	21-22
SIP900	1.36	珠状	很少	清洁	6.0	8.3	32	21-22
EB350	1.38	无	部分	清洁	4.9	6.3	34	21-22
EB1360	1.33	珠状	大部	部分	5.6	7.8	36	21-22
CN9800	1.33	无	部分	清洁	5.0	6.5	32	<20

[0071] 印刷试验的结果显示,有机硅单体在片状印刷版底层的使用在印刷过程中产生了能够清洁印刷且不会带起大量纸纤维、灰尘和墨水的良好图像。含有与底层相比具有较高

表面能的光可固化组合物的盖层的使用提供了将版分离为两个不同表面能的独特的机会。