

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480004640.4

[51] Int. Cl.

G03F 7/40 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/032 (2006.01)

[43] 公开日 2006年3月22日

[11] 公开号 CN 1751274A

[22] 申请日 2004.2.17

[21] 申请号 200480004640.4

[30] 优先权

[32] 2003.2.19 [33] JP [31] 041650/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/001681 2004.2.17

[87] 国际公布 WO2004/074942 日 2004.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.19

[71] 申请人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 原口庆一 吉田正宏

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 隗永良

权利要求书 1 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

制造用于凸版印刷的可水显影的印版的方法

[57] 摘要

一种制造用于凸版印刷的可水显影的印版的方法，该方法包括提供至少包含 a) 亲水树脂、b) 疏水树脂、c) 可光聚合的不饱和化合物和 d) 光聚合引发剂的光敏树脂组合物的实地版，并且对该实地版至少进行曝光于光化光的步骤、显影步骤和后曝光步骤。在该方法中，后曝光步骤在低氧浓度的环境中进行。

1. 一种制造用于凸版印刷的可水显影的印版的方法,包括对由至少包含 a)亲水树脂、b)疏水树脂、c)可光聚合的不饱和化合物和 d)光聚合引发剂的光敏树脂组合物制得的实地版至少进行用光化光曝光的步骤、显影步骤和后曝光步骤,其中所述的后曝光步骤在低氧浓度的环境中进行。

2. 根据权利要求1的方法,其中在所述的后曝光步骤中用至少 200nm 至 300nm 波长的紫外光进行曝光。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述的低氧浓度环境是水。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述的低氧浓度环境是借助薄膜实现的减压气氛或惰性气体气氛,该薄膜对 250nm 紫外光的透射率为 5%或更高。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述的低氧浓度环境是减压气氛或惰性气体气氛。

6. 根据权利要求1-5任何一项的方法,其中所述的亲水树脂包含共轭二烯作为主要成分,包含至少一种选自羧基、羟基、磷酸基团和磺酸基团的亲水基团,并且具有 1%或更高的饱和水含量。

7. 根据权利要求1-6任何一项的方法,其中所述的亲水树脂包含凝胶不溶性部分为 60质量%或更高的粒径为 5 $\mu$ m 或更小的细颗粒,并且具有 1%或更高的饱和水含量。

8. 一种根据权利要求1-7任何一项的方法制造的用于凸版印刷的光敏树脂印版。

## 制造用于凸版印刷的可水显影的印版的方法

### 技术领域

本发明涉及一种由可水显影的光敏树脂实地版制造用于凸版印刷的具有长印版寿命的印版的方法。

### 背景技术

由可水显影的实地版制得的用于凸版印刷的树脂印版通常通过将亲水树脂、疏水树脂、可光聚合的不饱和化合物和光敏剂捏合，然后将如此获得的捏合产物夹在两层聚乙烯薄膜之间以形成版而制得，如 JP-A-3-136052、JP-A-10-31303、美国专利 5,348,844 或美国专利 4,806,506 所述。印版通常通过利用负片对版进行影像曝光、用含水显影剂洗涤以除去其未曝光的部分以及随后对洗涤过的版进行后处理(后曝光)而制造。

在可水显影的实地版中，通常结合使用亲水树脂和疏水树脂以同时满足相互矛盾的性质，即水显影性和抗油墨性。一般来讲，相对于只包含疏水树脂并且只采用有机溶剂进行显影的所谓的可溶剂显影的印版，由于可水显影的实地版包含易于与油墨组分相容的亲水树脂，并且由于亲水树脂和疏水树脂在分子水平上彼此不相容从而可以在亲水树脂和疏水树脂之间发现存在界面，因此长期印刷中的耐久性(印版寿命)以及在印版网点部分的吸墨目前已经引起了严重的问题。

为了解决这些问题，提出了各种制造印版的方法。

JP-A-2001-290286 公开了一种由本发明的发明人开发的方法，其中通过利用夺氢光敏剂用光化光进行后曝光而对版表面进行防粘处理而且同时使可水显影的光敏树脂实地版得到强化。在该方法中，由于添加到版表面上的夺氢试剂在版的干燥过程中发生扩散，因而引起了这样的问题，即如果不根据干燥时间、干燥温度和印版的厚度而适当控制短波长紫外光的曝光量，那么耐久性会极大降低。而且，在上述公开出版物中描述的方法中，不能防止印版网点部分的吸墨。

另一方面，为了在显影后对版表面进行防粘处理，即为了不同于本发明的目的，已知的是在水中进行后曝光。例如欧洲专利 17927(JP-A-55-135838)提出了一种方法，其中在显影步骤和干燥步骤后，在版浸于水中的同时将版表面用 300nm 或更短波长的光线照射。然而，上述出版物仅涉及由疏水树脂或亲水树脂制成的树脂版，其中找不到关于本发明的包含疏水树脂和亲水树脂的混合树脂体系的说明，也没有关于混合树脂体系固有问题的说明。而且在上述出版物中，没有描述在气氛中(在含氧气氛中)和在水中(在低氧环境中)的曝光效果差别。

此外，JP-A-50-2070 还提出了一种制造包含亲水树脂的液体光敏树脂的方法，在该方法中，在显影步骤后在版浸于水中的同时将版表面用光化光照射以对印版表面进行防粘处理。然而，这里也找不到关于本发明的包含疏水树脂和亲水树脂的混合树脂体系的说明，也没有关于混合树脂体系固有问题的说明。

#### 发明内容

本发明通过关注这些传统技术的上述问题得以完成。因此，本发明要解决的技术问题是提供一种制造印版的方法，该制造方法能够由包含亲水树脂和疏水树脂组合的可水显影的光敏树脂实地版制造印版，而且该印版具有长的印版寿命，而且很少发生版表面的网点部分的吸墨(在网目部分很少发生油墨糊版)。

为了解决上述问题，本发明的发明人通过关注在低氧浓度气氛中实施后曝光步骤而完善本发明。更具体来讲，本发明描述如下：

(1) 一种制造用于凸版印刷的可水显影的印版的方法，包括对由至少包含 a)亲水树脂、b)疏水树脂、c)可光聚合的不饱和化合物和 d)光聚合引发剂的光敏树脂组合物制得的实地版至少进行用光化光曝光的步骤、显影步骤和后曝光步骤，其中上述的后曝光步骤在低氧浓度的环境中进行。

(2) 根据上述第(1)项所述的方法，其中在上述的后曝光步骤中用至少 200nm 至 300nm 波长的紫外光进行曝光。

(3) 根据上述第(1)项所述的方法，其中上述的低氧浓度环境是水。

(4) 根据上述第(1)项所述的方法，其中上述的低氧浓度环境是借助薄

膜实现的减压气氛或惰性气体气氛，该薄膜对 250nm 紫外光的透射率为 5%或更高。

(5) 根据上述第(1)项所述的方法，其中上述的低氧浓度环境是减压气氛或惰性气体气氛。

(6) 根据上述第(1)-(5)任何一项的方法，其中上述的亲水树脂包含共轭二烯作为主要成分，包含至少一种选自羧基、羟基、磷酸基团和磺酸基团的亲水基团，并且具有 1%或更高的饱和水含量。

(7) 根据上述第(1)-(5)任何一项的方法，其中上述的亲水树脂包含凝胶不溶性部分为 60 质量%或更高且粒径为 5 $\mu$ m 或更小的细颗粒，并且具有 1%或更高的饱和水含量。

(8) 根据上述第(1)-(7)任何一项的方法制造的用于凸版印刷的光敏树脂印版。

#### 本发明的最佳实施方式

以下将详细描述本发明，特别是通过关注优选的实施方案来描述。

首先，本发明的印版制造方法适用于下述可水显影的印版的制造。

更具体来讲，本发明的可水显影的实地版是薄片状可水显影的实地版，其包含 a)亲水树脂、b)疏水树脂、c)可光聚合的不饱和化合物和 d)光聚合引发剂，并优选具有 0.5mm 至 10mm 厚的光敏树脂组合物层。

本发明中的亲水树脂(a)表示包括在其分子中具有亲水基团如磺酸基团、磷酸基团和羧基的聚合物的树脂，并且当该树脂在 40 $^{\circ}$ C 的温度和 80% 的湿度下维持 7 天时，其具有 1%或更高的水含量；并且上述亲水树脂的实例可以包括自由基共聚物、聚酰胺聚合物、聚乙烯醇聚合物、聚酯聚合物或氨基甲酸酯共聚物。

可水显影的实地版中所采用的亲水树脂如购自 Toyobo Co., Ltd.的“Cosmolight” (商品名)、购自 Du Pont Corp.的“AQS” (商品名)和购自 Nippon Paint Co., Ltd.的“Flexceed” (商品名)也可以用作本发明中的亲水树脂。

所述亲水自由基共聚物的实例可包括使用占不饱和单体总量的 1.0 质量份或更多的亲水不饱和单体进行共聚得到的共聚物。具有酸性官能团的

上述亲水不饱和单体的用量可优选占不饱和单体总量的 1-30 质量份。当其用量为 1 质量份或更多时，可以满意地完成基于水的显影，而当其用量为 30 质量份或更少时，不会增加光敏树脂的吸湿量和油墨的隆起尺寸，而且可以保持光敏树脂在混合时的加工性。

可用于亲水自由基共聚物的疏水不饱和单体的实例可包括共轭二烯、芳族乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸酯、具有羟基的烯属一元羧酸烷基酯单体、不饱和二元酸烷基酯、马来酸酐、丙烯腈化合物、(甲基)丙烯酰胺及其衍生物、乙烯基酯、乙烯基醚、卤代乙烯、具有氨基的碱性单体、乙烯基吡啶、烯烃、含硅的  $\alpha,\beta$ -烯属不饱和单体和烯丙基化合物。这些单体可以各自单独使用或作为其两种或更多种的混合物使用。

也可以使用具有两个或更多个可加聚基团的单体。

优选亲水树脂的含量相对于 100 质量份的光敏树脂组合物设定在 10-80 质量份的范围内。可根据显影性、抗水性和热稳定性而适当选择亲水基团的类型。优选含有羧酸基团的树脂，因为这类树脂在工业上易于获得，能在较少用量下就能实现水显影性，而且在抗水性方面令人满意。更优选含有共轭二烯树脂作为主要成分的树脂，因为这类树脂柔韧且强韧。优选凝胶不溶性部分为 60 质量%或更高且粒径为 5 $\mu\text{m}$  或更小的细颗粒材料，因为这类颗粒材料在较少用量下就表现出水显影性并且在工业上易于获得。

优选本发明的疏水树脂(b)是这样的树脂，当该树脂在 40 $^{\circ}\text{C}$  的温度和 80% 的湿度下维持 7 天时，其水含量为 0.5% 或更少，并且该树脂对于印刷而言还是柔软、有弹性和强韧的树脂。优选由丁二烯或异戊二烯制得的聚合物作为主要成分，因为这类聚合物在其分子中具有双键，并且能够通过光聚合引发剂在光照下引起交联反应以提高印版的印版寿命。优选疏水树脂(b)的含量相对于 100 质量份的光敏树脂组合物设定在 5-80 质量份的范围内。这类疏水树脂的具体实例可包括苯乙烯/丁二烯聚合物、 $\alpha$ -甲基苯乙烯/丁二烯聚合物、对甲基苯乙烯/丁二烯聚合物和对甲氧基苯乙烯/丁二烯聚合物，并且可以采用任何聚合形态，如嵌段聚合物或无规聚合物。优选使用苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物或苯乙烯/异戊二烯嵌段共聚物，因为它们易于

获得。

至于本发明的可光聚合的不饱和化合物(c)，只要满足其在分子中具有一个或多个不饱和双键并且在其使用温度下为固体或液体，任何化合物都可以使用。

优选可光聚合的不饱和化合物(c)的含量相对于 100 质量份的组合物设定在 0.5-30 质量份的范围内。

作为可光聚合的不饱和化合物(c)，优选使用丙烯酸系化合物和甲基丙烯酸系化合物，因为这类化合物与各种化合物的反应性和相容性都比较高，更优选使用上述化合物的酯，因为这类酯的毒性和金属腐蚀性都比较低。这些酯的具体实例包括(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸卤代烷基酯、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸氢糠基酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基酯、(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯、(甲基)丙烯酸聚氧化烯基二醇酯和多(甲基)丙烯酸烷基多元醇酯。更具体的实例可包括(甲基)丙烯酸乙二醇酯、(甲基)丙烯酸四甘醇酯、(甲基)丙烯酸六亚甲基酯、(甲基)丙烯酸九亚甲基酯、(甲基)丙烯酸羟甲基丙烷酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸苯氧基四甘醇酯和乙氧基化双酚-A (甲基)丙烯酸酯。

低分子量的聚丁二烯、改性聚丁二烯等也可以用作可光聚合的不饱和化合物并同时作为增塑剂。相关具体实例可包括分子量为 500-5000 的液体聚丁二烯、马来酸化改性的聚丁二烯和丙烯酸酯改性的聚丁二烯。

马来酰亚胺化合物也可以用作可光聚合的不饱和化合物。这种化合物的具体实例可包括月桂基马来酰亚胺和环己基马来酰亚胺。

多官能的不饱和化合物也可以用作可光聚合的不饱和化合物。该化合物表示其中的不饱和双键数量为 2 或更大的化合物。当包含这样的化合物时，其含量相对于 100 质量份的光敏树脂组合物设定在 0.05-10 质量份的范围内。这种多官能不饱和化合物的实例可包括二(甲基)丙烯酸烷基酯、二(甲基)丙烯酸环烷基酯、二(甲基)丙烯酸卤代烷基酯、二(甲基)丙烯酸烷氧基

烷基酯、二(甲基)丙烯酸羟烷基酯、二(甲基)丙烯酸氨基烷基酯、二(甲基)丙烯酸氢糠基酯、二(甲基)丙烯酸烯丙基酯、二(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、二(甲基)丙烯酸苄基酯、二(甲基)丙烯酸苯氧基酯、二(甲基)丙烯酸亚烷基二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚氧化烯二醇酯和二(甲基)丙烯酸烷基多元醇酯。这种化合物的更具体实例可包括二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸四甘醇酯、二(甲基)丙烯酸六亚甲基酯、二(甲基)丙烯酸九亚甲基酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸三环癸烷酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、二(甲基)丙烯酸苯氧基乙基酯、二(甲基)丙烯酸苯氧基四甘醇酯和乙氧基化双酚-A 二(甲基)丙烯酸酯。这些多官能不饱和化合物通常与上述不饱和化合物结合使用，以控制印版的硬度和分辨率，这种结合使用的方式是使这些多官能不饱和化合物预先包含在组合物中。

本发明中的光聚合引发剂(d)表示吸收光能以产生自由基的化合物，可以使用本领域中公知的各种光聚合引发剂。优选各种有机羰基化合物，特别是芳族羰基化合物。这些化合物的实例可包括：二苯甲酮、4,4-双(二乙基氨基)二苯甲酮、叔丁基蒽醌和 2-乙基蒽醌；噻吨酮，如 2,4-二乙基噻吨酮、异丙基噻吨酮和 2,4-二氯噻吨酮；乙酰苯，如二乙氧基乙酰苯、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基二甲基酮缩醇、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-2-吗啉代(4-硫甲基苯基)丙烷-1-酮和 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁烷；苯偶姻醚，如苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚和苯偶姻异丁基醚；酰基氧化膦，如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦；甲酸甲基苯甲酰基酯；1,7-双吡啶基庚烷；和 9-苯基吡啶。这些化合物可单独使用或其两种或多种结合使用。

优选光聚合引发剂(d)的含量相对于 100 质量份的光敏树脂组合物设定在 0.1-10 质量份的范围内。从小点和小字符的可成型性的角度来说，优选含量为 0.1 质量份或更多，而从防止由光化光如紫外光的透射率减小而引起的曝光灵敏度降低的角度来说，优选含量为 10 质量份或更少。

本发明的光敏树脂组合物借助本领域公知的方法通过混合上述各成分



以形成薄片状制件而制备。在可水显影的实地版中的光敏树脂组合物层的厚度为 0.5-10mm。当上述的光敏树脂组合物层太薄时,其橡胶弹性力变小,从而降低其对柔软表面的流动性,因此通常不将这种太薄的层应用于凸版印版。而且,当上述层的厚度为 10mm 或更大时,其印刷性能保持不变,但是会产生这样的缺点,即印版由于其重量而使变得难于处理。光敏树脂层通常按照夹在支撑膜(其为根据需要的粘合层)和覆盖膜之间的形式进行生产和储存,并用于曝光步骤中,其中覆盖膜在印版制造操作的时候揭去。一般来讲,光敏树脂在未曝光的条件下粘性高,因此在光敏树脂层外面提供含有水溶性树脂如 PVA 以及可水分散的树脂作为主要成分的防粘层,以防止粘着到覆盖膜和负片上。

至少通过进行用光化光曝光的步骤、显影步骤以及后曝光步骤而用光敏树脂层制造版。

本发明所指的曝光步骤表示这样的步骤,其中利用制得的负片或利用红外激光磨蚀过的层等以选择性进行光化光照射,从而使光线照射到其中将形成升高部分的位置上而对照射部分进行光固化。

没有被光化光照射的部分在随后的显影步骤中被除去。

作为本发明光化光的光源,优选低压水银灯、高压水银灯、紫外荧光灯、炭弧灯、氙灯、镓灯、阳光等。

本发明所指的显影步骤表示这样的步骤,其中利用化学手段如显影剂或利用物理手段如用高压水洗刷或洗涤以选择性除去曝光步骤中的未曝光部分。

作为液体显影剂,使用水或含有水和表面活性剂的基于水的液体显影剂。作为表面活性剂,可各自单独使用非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性表面活性剂,或以两种或更多种前述表面活性剂的混合物使用。

优选的阴离子表面活性剂的具体实例可包括具有平均碳原子数为 8-16 的烷基的线性烷基苯磺酸盐、平均碳原子数为 10-20 的  $\alpha$ -烯烃磺酸盐、具有碳原子数为 4-10 的烷基或烯基的磺基丁二酸二烷基酯、脂肪酸低级烷基酯的磺酸盐、平均碳原子数为 10-20 的烷基硫酸盐、具有平均碳原子数为

10-20 的直链或支链烷基或烯基并且与平均 0.5-8mol 的氧化乙烯加成的烷基醚硫酸盐以及平均碳原子数为 10-22 的饱和或不饱和脂肪酸盐。

优选的阳离子表面活性剂的具体实例可包括烷基胺盐、烷基胺的氧化乙烯加合物、烷基三甲基铵盐、烷基二甲基苯基铵盐、Sapamine 类型的季铵盐和吡啶鎓盐。

优选的非离子表面活性剂的具体实例可包括聚乙二醇类型的高级醇/烯化氧加合物、烷基酚/烯化氧加合物、脂肪酸/烯化氧加合物、多元醇脂肪酸酯/烯化氧加合物、高级烷基胺/烯化氧加合物、脂肪酸酰胺/烯化氧加合物、脂肪和油的烯化氧加合物、聚丙二醇/烯化氧加合物、多羟基甘油的脂肪酸酯、季戊四醇的脂肪酸酯、山梨糖醇脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、多元醇烷基醚以及链烷醇胺的脂肪酸酰胺。

优选的两性表面活性剂的具体实例可包括月桂基氨基丙酸钠和月桂基二甲基甜菜碱。

对表面活性剂的浓度没有特别的限制，但通常优选表面活性剂的浓度为 0.5-10 重量%。

根据需要，表面活性剂可以与显影助剂如显影促进剂和 pH 调节剂混合。

显影促进剂的实例可包括胺类如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺；二醇醚类；铵盐如四甲基氢氧化铵；以及链烷烃。

pH 调节剂的实例可包括硼酸钠、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、琥珀酸钠和乙酸钠。

显影助剂各自单独使用或以其两种或更多种的混合物使用。

采用的显影助剂的沸点在常压下优选为 130℃或更高。在沸点低于该温度的情况下，当通过从液体显影剂中蒸发出水而以冷凝液回收液体显影剂时，大量的溶剂倾向于与水一起蒸馏出来；或者当为了调节液体显影剂的浓度而对水进行蒸馏时，不可避免地需要测量和调节为了稳定液体显影剂的性能而与水同时存在的溶剂的含量，后者很麻烦。

根据需要，也可以另外采用消泡剂、分散剂、缓蚀剂和防腐剂。

本发明的后曝光步骤是其中版表面在显影步骤后暴露于低氧浓度环境

中的步骤。由此，可改善印版寿命，并且可抑制油墨的糊版。

在传统光敏实地版的后曝光步骤中，在空气中进行用光化光照射的处理。在显影步骤之后，版在其表面上还具有粘性，因为聚合反应不见得全部完成，因而在版中残余未反应的单体以及低聚物。因此，一般通过适当量的约 254nm 的紫外光在空气中照射而降低粘性，从而在版储存或将版应用于印刷时既不会粘着灰尘，又不会粘着碎屑。

优选的是，版采用 200-300nm 波长的光照射。当波长为 200nm 或更大时，不易产生具有强烈气味并且反应性高的有害臭氧，而当波长为 300nm 或更小时，可以消除版表面的粘性并且可以改善印版寿命。因此采用上述范围内的光进行照射可以改善印版寿命并抑制油墨糊版，另外还可以消除版表面的粘性。

曝光灯的实例可包括在 254nm 处表现出最大能量强度的水银灯如 TUV (商品名,由 Philips 制造)和 GL(商品名,由 Sankyo Denki K. K.制造)。

在后曝光步骤中，除了用 200-300nm 波长的光进行照射外，还可以同时或单独使用在 300-400nm 的范围内表现出最大能量强度的光进行照射。

在显影步骤后，粘着在版上的液体显影剂可用水等简单地洗掉，如此得到的版可直接进行后曝光处理，但优选将版在烘箱内于约 60℃ 下干燥 5-120 分钟之后再行后曝光处理，因为这样操作使得版的背面不会变模糊。

以下将分别针对在气体种的气氛和在液体种的气氛说明本发明的低氧浓度气氛。

空气中氧的分压通常为 20kPa，但是本发明的低氧浓度气氛表示其中氧的分压为 7kPa 或更低，优选 5kPa 或更低，最优选 1kPa 或更低的气氛。当按照氧的摩尔浓度表示时，空气中氧的摩尔浓度为大约 8.7mol/m<sup>3</sup>，但本发明关注的低氧浓度气氛表示其中氧摩尔浓度为 3mol/m<sup>3</sup> 或更低，优选 2mol/m<sup>3</sup> 或更低，最优选 0.5mol/m<sup>3</sup> 或更低的气氛。当氧的摩尔浓度大于 3mol/m<sup>3</sup> 时，产生的臭氧量增加并且倾向于发生更高级别的副反应。

接下来描述液体中的气氛。尽管水中氧的分压与空气中氧的分压保持平衡，但由于存在水分子而使水中的氧浓度较低，因而得到低氧浓度气氛。

具体来讲，在 20℃ 和 1atm 的大气压下，水中的平衡氧浓度为大约 9ppm，相应的摩尔浓度为  $0.28\text{mol/m}^3$ 。在水中的处理在工业上容易进行，并且具有优异的处理安全性，因此优选在水中设定低氧浓度气氛。

当版用水处理时，必须进行干燥处理。因此，当需要通过减少处理时间而快速制造版时，优选不采用在水中的环境，而是通过在印版上粘上薄膜并抽走空气来产生低氧浓度气氛，所述薄膜对短波长紫外光具有 5% 或更高的透射率；或者利用一般方法形成封闭的空间并且通过使该空间的内部处于减压条件或通过向该空间充入惰性气体(一般是经济上有利的氮气或二氧化碳气体)而使其中的氧浓度等于或低于上述浓度。

至于对短波长紫外光具有 5% 或更高透射率的薄膜，如果该薄膜由任何聚合物制成(只要该薄膜基本上能够以 5% 或更高的透射率透过波长短至 250nm 的紫外光)，就不会产生问题。该薄膜的具体实例可包括由烯烃聚合物制得的薄膜，如聚乙烯薄膜和聚丙烯薄膜；由氟化聚合物制得的薄膜；由硅聚合物制得的薄膜；以及由氯化聚合物制得的薄膜。在这些聚合物中，优选聚乙烯薄膜，因为其柔韧且易于获得。另外，还优选对短波长紫外光的透射率尽可能大，因为后曝光处理时间可因此变短，透射率优选为 5% 或更高，更优选 30% 或更高。

下面将参照参考实施例、实施例和对比例更具体地说明本发明，但是本发明并不限于这些实施例。

### 参考实施例

#### (1) 亲水树脂(a)的合成

将 125 质量份的水和 3 质量份的乳化剂( $\alpha$ -磺基-(1-(壬基苯氧基)甲基-2-(2-丙烯氧基)乙氧基-聚(氧-1,2-乙烷二基)的铵盐，商品名：ADEKA REASOAP SE-1025，由 Asahi Denka Co., Ltd. 制造)首先装入配有搅拌器和控温套的压力反应容器，并且将内部温度升高到 80℃；将由 10 质量份的苯乙烯、70 质量份的丁二烯、13 质量份的丙烯酸 2-乙基己基酯、5 质量份的甲基丙烯酸、2 质量份的丙烯酸和 2 质量份的叔-十二烷基硫醇组成的油状混合物以及由 28 质量份的水、1.2 质量份的过二硫酸钠、0.2 质量份的氢氧化钠和 1 质量份的乳化剂(商品名：ADEKA REASOAP SE-1025，由

Asahi Denka Co., Ltd.制造)组成的水溶液都以恒定的流速分别在 5 小时和 6 小时的时间内加入。将如此得到的反应液体在与上述相同的温度下维持 1 小时以完成聚合反应, 随后冷却反应液体。然后, 用氢氧化钠将制得的共聚物胶乳调节到 pH 为 7, 随后未反应的单体通过汽提而除去, 用 200 目的金属网进行过滤, 并进行调节从而使固体含量的浓度最终为 40 重量%, 以得到亲水共聚物溶液。亲水共聚物的数均粒径为 40nm。利用以商品名 MICROTRAC 购自 Nikkiso Co., Ltd.的粒度分析仪(型号: 9230UPA)得到作为数均粒径的粒径。

在 60℃ 下干燥该乳液聚合的溶液以得到亲水共聚物。当使该亲水共聚物在 40℃ 温度和 100% 湿度的气氛下静置 7 天时, 发现该亲水共聚物的饱和水含量为 3%。

### (2) 光敏树脂组合物和光敏树脂版的制备

通过使用压力捏合机, 将 30 质量份的在(1)中得到的亲水树脂(a)和 25 质量份的苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物(商品名: Clayton D-KX405, 由 Shell Chemical Corp.制造, 饱和水含量: 0.1%)作为疏水树脂(b)在 140℃ 下混合 10 分钟; 然后, 在 15 分钟的时间内一点一点地加入 8 质量份的二甲基丙烯酸 1,6-己二醇酯和 4 质量份的二丙烯酸 1,6-己二醇酯作为可光聚合的不饱和化合物(c), 2.5 质量份的 2,2-二甲氧基苯基乙酰苯作为光聚合引发剂(e), 30 质量份的液体聚丁二烯(由 Nihon Petrochemical Co., Ltd.制造, 商品名 B2000)作为增塑剂和 1.5 质量份的 2,6-二(叔丁基)-对甲苯酚作为抗氧化剂, 在加料完成后, 将所得反应混合物进一步捏合 10 分钟以得到光敏树脂组合物。

将组合物取出, 并夹在一侧涂有使用热塑性弹性体的粘合剂的 100μm 厚的聚酯(以下缩写为 PET)薄膜和一侧涂有 5μm 厚的聚乙烯醇(PVA)层的 100μm 厚的 PET 之间, 然后利用压机在 130℃ 下成型为 3mm 厚的版。

### (3) 印版的制备

利用在 370nm 处表现出最大能量强度的灯曝光设备(商品名: JE-A2-SS, 由 Nihon Denshi Seiki Co., Ltd.制造)从涂有粘合剂的 PET 侧对在(2)中得到的由光敏树脂组合物制得的成型版进行曝光, 从而使固化层具

有大约 2mm 的厚度。

然后，揭去涂有 PVA 的 PET，从而在树脂表面上留下 PVA，将具有印刷影像的负片粘到揭去了 PET 的表面上，然后采用上述的曝光设备对上述组合物的成型版曝光 10 分钟。在曝光后，揭去负片，通过在 50℃ 下用 Nihon Denshi Seiki Co., Ltd. 制造的洗刷机(商品名: JOW-A3-P)洗涤以除去其未曝光的部分，洗涤液为由 4 重量%高级醇的烯化氧加合物、0.4 重量%二甘醇二丁基醚、0.5 重量%的二甘醇单己基醚和 0.4 重量%碳酸钠组成的制备水溶液(基于水的液体显影剂)。然后用自来水简单洗去版表面上的液体显影剂，并在 60℃ 下干燥 30 分钟。然后通过使用其中交替布置有在 254nm 处表现出最大能量强度的紫外杀菌灯(商品名: GL30, 30W, 由 Toshiba Corp. 制造, 以下缩写为 UVC)和在 370nm 处表现出最大能量强度的紫外化学灯(商品名: FLR20S, 20W, 由 Toshiba Corp. 制造, 以下缩写为 UVA)的光源, 进行同时曝光以制备印版。

通过使用 UV 光能测定仪 UV-MO2(商品名, 由 ORC Co., Ltd. 制造), 对 UVC 采用 UV-25 传感器测量曝光的光强度, 而对 UVA 采用 UV-37 传感器测量曝光的光强度。

#### (4) 评价方法

##### (a) 印版表面粘性的消除性

将 PET 压在版表面上, 并且对 PET 是否易于揭去进行了感观评价。

##### (b) 印版寿命(印刷张数)评价

使用在参考实施例、实施例和对比例中得到的版, 用 Newlong Machine Works Ltd. 制造的印刷机进行印刷。每个版都环绕在圆柱上, 并对于使用基于水的油墨能印出多少张纸进行评价。随着印出纸张数量的增加, 在实体部分形成条纹状的磨耗痕迹。当这些痕迹变得比环绕区域深, 达到大约 20 $\mu$ m 的深度时, 即使控制印刷机辊的压力, 也很难进行轮廓字符的印刷。相应地, 判定这个时间点为印刷的终止时间。

##### (c) 印版网目部分中的油墨糊版性质

在(b)的印刷中, 在完成印刷 1000 张的情况下, 根据 133-线印刷模式, 在印刷纸张中的 3%、5%和 10%网目部分中, 当通过目测检查没有发现油

墨糊版时，判定这样的版为“良好”并用“是”表示。当即使发现最轻微的油墨糊版时，判定这样的版为“有问题的”并用“否”表示。

#### 实施例 1

根据参考实施例的方法进行洗刷显影处理，并且将版在 60℃ 下干燥 30 分钟，这时用手触摸版表面感觉到具有粘性；将干净的 PET 薄膜压在其表面上，然后试图将薄膜再次揭去，但结果很难揭去，并且在强行揭去的时候在表面上留下了一些划痕。

然后，将版浸入水中 2cm 深的位置，在这个条件下，以 1000mJ 的光量将版暴露在 UVA 中并以 2000mJ 的光量将版暴露在 UVC 中。在该曝光处理后，版不再具有粘性，表现为压在版表面上的 PET 薄膜能够容易地揭去而不留下划痕。测得用于进行在水中的后曝光的水的氧浓度为 8ppm，这转化为  $0.25\text{mol/m}^3$  的氧浓度。

随后评价印版寿命和油墨糊版的消除性，发现这两方面是令人满意的，如表 1 所示。

#### 实施例 2-8

基于其中以与实施例 1 相同的方式通过粘上能够透过短波长紫外光的薄膜，减小压力并用惰性气体吹洗以在水中分别达到低氧浓度气氛的方法，评价了进行后曝光处理的版。在每一种这些方法中，通过测量由曝光而主要照射到版上的光强度来控制曝光时间。而且，在基于减压的方法中根据对空气压力的测量而对氧浓度进行测量，以及在基于用惰性气体吹洗空气的方法中根据对混合氧含量的控制而对氧浓度进行测量。

发现如此得到的版在印版寿命和油墨糊版的消除性方面是令人满意的，如表 1 所示。

在后曝光处理后的所有版中，消除了粘性并且压有 PET 薄膜的版能够容易地揭去，而不会在版上留下划痕。

#### 对比例 1-4

在所有的版中，消除了版表面上的粘性，但是版表面被少量印刷纸张磨损；具体来讲，在对比例 3 和 4 中(这两个实施例中 UVC 照射的光量为 3000mJ 或更高)，在磨损部分的附近都发现产生了大量的龟裂。在对比例

1-4 的任何一个中，发现版的油墨糊版的消除性较差。

由这些实验结果发现，当后曝光处理在其中氧分压超过 9kPa 的气氛中进行时，印版寿命和油墨糊版的消除性显著降低。还发现在浸入水中进行处理等方法的低氧浓度气氛中，印版寿命和油墨糊版的消除性是令人满意的。



表 1

	方法	氧气分压		后曝光光量		版寿命 ( $\times 10^4$ 张)	油墨浸入的 可消除性
		(kPa)	(mol/m <sup>3</sup> )	UVC (mJ)	UVA (mJ)		
实施例 1	在水中	-	0.25	2000	1000	250	是
实施例 2	在水中	-	0.25	3000	1000	200	是
实施例 3	在水中	-	0.25	4000	1000	170	是
实施例 4	薄膜 (UV 透射 率: 80%)	2.9	1.20	2000	1000	170	是
实施例 5	减压 (在石英玻璃中)	4.0	1.70	2000	1000	130	是
实施例 6	减压 (在石英玻璃中)	1.2	0.50	2000	1000	200	是
实施例 7	氮气吹洗	4.0	1.70	2000	1000	130	是
实施例 8	氮气吹洗	1.2	0.50	2000	1000	200	是
对比例 1	氮气吹洗	9.7	4.00	2000	1000	90	否
对比例 2	空气	21.0	8.70	2000	1000	80	否
对比例 3	空气	21.0	8.70	3000	1000	25	否
对比例 4	空气	21.0	8.70	4000	1000	10	否

## 实施例 9 和 10 以及对比例 5 和 6

通过使用市购的可水显影的实地版 100AQS(商品名, 由 Cyrel 制造)和 Cosmolight NEO284F(商品名, 由 Toyobo Co., Ltd.制造)进行本发明方法。

作为 100AQS 的液体显影剂, 使用含有加入量分别为 3 重量%的 D-330(商品名, 由 Cyrel 制造)和 0.4 重量%的显影助剂(商品名, 由 Cyrel 制造)的水溶液。采用与参考实施例 3 相同的显影设备和显影温度进行显影, 将版在 60°C 下干燥 30 分钟, 并且根据表 2 中描述的方法进行后曝光。

对于 NEO284F, 采用与参考实施例 3 相同的显影设备和显影温度进行显影, 将版在 60°C 下干燥 30 分钟, 并且根据表 2 中描述的方法进行后曝光。

在实施例 9 和 10 以及对比例 5 和 6 中, 在后曝光之后的所有版中, 消除了粘性, 并且压在每个版表面上的 PET 薄膜能够容易地揭去而不会在相关的版上留下划痕。

由实施例 9 和 10 与对比例 5 和 6 的比较可以看出, 在低氧气氛中进行的后曝光能够改善印版寿命并抑制版表面上的油墨糊版。

表 2

	版材料/方法	氧分压		后曝光光量		印版寿命 ( $\times 10^4$ 张)	油墨糊版的 消除性
		(kPa)	(mol/m <sup>3</sup> )	UVC (mJ)	UVA (mJ)		
实施例 9	100AQS/在水中	-	0.25	2000	1000	200	是
实施例 10	NEO284F/在水中	-	0.25	2000	1000	140	是
对比例 5	100AQS/在空气中	21.0	8.70	2000	1000	70	否
对比例 6	NEO284F/在空气中	21.0	8.70	2000	1000	50	否

### 工业实用性

如上所述，在由可水显影的实地版制造印版的情况下，通过后曝光步骤中在低氧气氛中进行曝光处理，所得印版的印版寿命和油墨糊版性能可得到大大改善。因此，本发明的可水显影的印版甚至可以在可水显影的传统印版发生严重磨损因而不能使用的条件下使用，甚至还可以在在这种传统印版易于引起油墨糊版的印刷机器上使用。相应地，还可以促进几乎不污染环境的水显影的印版的广泛使用。因为在后曝光的光量较大的时候印版寿命也没有大大降低，因此可以扩大曝光宽容度，使得在印版的制造操作中很少发生误操作，并因此使可水显影的印版得到更加广泛的应用。