



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106364208 B

(45)授权公告日 2019.12.27

(21)申请号 201610765471.0

C09J 11/06(2006.01)

(22)申请日 2016.08.30

C09D 133/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09D 7/61(2018.01)

申请公布号 CN 106364208 A

C09D 7/63(2018.01)

C09D 7/65(2018.01)

(43)申请公布日 2017.02.01

C09J 175/04(2006.01)

(73)专利权人 中国乐凯集团有限公司

C09J 163/00(2006.01)

地址 071054 河北省保定市乐凯南大街6号

C09D 163/00(2006.01)

专利权人 乐凯华光印刷科技有限公司

(72)发明人 唐志虎 刘明芳 梁立华 赵义丽

王泳 赵伟建

(74)专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所

有限公司 13108

代理人 李羨民 郭绍华

(51)Int.Cl.

B41N 1/04(2006.01)

C09J 133/04(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 103625146 A,2014.03.12,

CN 103587273 A,2014.02.19,

CN 103101347 A,2013.05.15,

CN 102407653 A,2012.04.11,

CN 101397438 A,2009.04.01,

CN 103085526 A,2013.05.08,

CN 1135049 A,1996.11.06,

JP 2002154277 A,2002.05.28,

审查员 韩雨彤

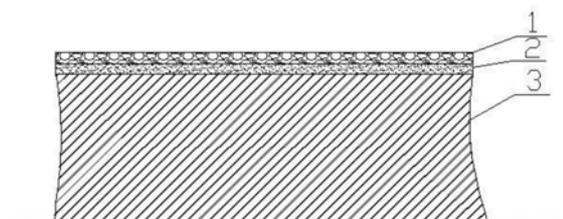
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种无砂目的金属印刷版基及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种无砂目的金属印刷版基,包含金属版材、粘结层和亲水层,无机颗粒质量比例占亲水层的90%以上,亲水层表面使用封孔材料进行了封孔处理,粘结层是与金属板材有较强附着力的涂布液涂覆后干燥固化而成,亲水层是含有少量粘结剂的无机纳米或微米颗粒涂布液涂覆后干燥固化而成。本发明的无砂目的金属印刷版基的制备方法避免了传统砂目版基的能耗高,污染大的缺点,能够有效降低成本,可应用于PS版和CTP版等印刷领域。



1. 一种无砂目的金属印刷版基,其特征在于,包含金属版材、粘结层和亲水层,亲水层在涂布固化后、其所含无机颗粒的质量比例占亲水层质量的90%以上,亲水层表面使用封孔材料进行了封孔处理;所述粘结层由以下组合物涂布固化而成:聚合物 5%-50%,亲水性聚合物 0.1%-2%;纳米或微米无机颗粒 0.2%-10%,固化剂 1%-20%,助溶剂 0.1%-10%,其他助剂 0.01%-1%;余量为水;所述亲水层由以下组合物涂布固化而成:聚合物 0.5%-8%,亲水性聚合物 0.1%-10%;纳米或微米无机颗粒 31%-60%,固化剂 0.1%-3%,助溶剂 0.01%-1%,其他助剂 0.001%-1%,余量为水;

所述聚合物为聚氨酯、聚丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸树脂、环氧树脂及其改性高分子材料中的一种或几种;

所述亲水性聚合物为聚乙烯醇、明胶、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种;

所述封孔材料为 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{NaF}$ ;其他助剂包含消泡剂或流平剂,其中,封孔处理是把 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaF}$ 按比例溶入水中做成工作液加热到 $40^\circ\text{C}$ - $50^\circ\text{C}$ ,用浸泡的方式对金属印刷版基进行处理,得到无砂目的金属印刷版基。

2. 如权利要求1所述无砂目的金属印刷版基,其特征在于,所述金属版材为锌版、铝版或铜版,厚度为 $0.1\text{mm}$ - $0.6\text{mm}$ 。

3. 如权利要求2所述无砂目的金属印刷版基,其特征在于,无机颗粒为氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锌所组成的组中的一种或几种,其中粘结层的无机颗粒粒径在 $1\text{nm}$ - $100\text{nm}$ ,亲水层的无机颗粒粒径 $1\text{nm}$ - $2000\text{nm}$ 。

4. 如权利要求3所述无砂目的金属印刷版基,其特征在于,所述固化剂为甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氮丙啶交联剂、丙烯醛、异氰酸酯、三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰酰胺、三聚氰胺甲醛树脂、苯胺甲醛树脂、乙二胺、间苯二胺、4,4'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯基甲烷中的一种或几种。

5. 如权利要求4所述无砂目的金属印刷版基,其特征在于,所述助溶剂为乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇丁醚、乙二醇叔丁基醚、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或几种。

6. 一种如权利要求1-5任一项所述无砂目的金属印刷版基制备方法,其特征在于,包含以下步骤:(1)金属版材预处理:采用1%-20%的碱液进行除油、水洗、干燥;(2)将粘结层组合物混合均匀,制备粘结层涂布液;将粘结层涂布液涂敷在金属版材上,再经烘箱于 $50^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ 干燥 $3\text{min}$ - $30\text{min}$ ,得到含粘结层的金属版材;(3)将亲水层组合物混合均匀,制备亲水层涂布液;将亲水层涂布液涂敷在所述含粘结层的金属版材上,再经烘箱于 $50^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ 干燥 $3\text{min}$ - $30\text{min}$ ,得到金属印刷版基;(4)助溶封孔:把 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 按 $65\text{g/L}$ - $85\text{g/L}$ 的比例、 $\text{NaF}$ 按 $550\text{mg/L}$ - $750\text{mg/L}$ 的比例溶入水中做成工作液加热到 $40^\circ\text{C}$ - $50^\circ\text{C}$ ,用浸泡的方式对步骤(3)的金属印刷版基进行处理,得到无砂目的金属印刷版基。

## 一种无砂目的金属印刷版基及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及印刷技术领域,尤其涉及一种无砂目的金属印刷版基及其制备技术。

### 背景技术

[0002] 胶印印刷效率高,产品性能稳定,成本低、可适用性广,在印刷领域中占重要地位。胶印印刷的图文部分和非图文部分是利用油水相斥的原理进行印刷,印刷时,印刷油墨只能在图文部分覆盖和转印,而不能沾附在空白部分,从而达到印刷图文的目的。印版是用于传递油墨至承印物上的印刷图文之载体,目前印刷常用的PS版和CTP版等印版的版基主要采用铝版基。为了使铝版基的耐印力及分辨力提高,通常要对铝版进行阳极氧化及砂目化处理,以增加其接触面积和粗糙度。砂目化时须使用大量的酸、碱对铝版进行处理,而酸、碱的废液不仅对环境易造成较大污染,而且使版材整体的造价提高。阳极氧化时电能消耗高,版材造价也增加。

[0003] 在中国专利CN200810224100中,将亲水性高聚物和纳米级或微米级氧化物颗粒在室温搅拌得到涂料。由于其耐碱性差和附着力差,在印刷过程中涂层容易脱落。

[0004] 在中国专利CN200810239265中,铝板不经过阳极氧化处理,而是用不同砂目的砂纸或喷砂对铝金属版基材料进行横向和纵向的均匀打磨处理,使具有均匀的粗糙度,再用亲水性高分子涂料涂布在已打磨好的金属版基表面,烘干得到胶印制版用的金属版基。以上处理方法虽可增强涂层的附着力,但是提高有限,耐印力较差,且表面打磨处理均匀性存在问题,不利于工业化批量生产。

[0005] 中国专利201110219290.5介绍了一种环保性平板印刷版基及其制备工艺,这种环保性平板印刷版基由版基、粘结层和亲水层组成。其亲水层由亲水性高分子树脂、纳米级或微米级的颗粒、固化剂和水组成。由于其树脂比例高,涂层的保水能力不足,在印刷过程中涂层容易上脏,失去其使用效果。

[0006] 因此,本领域技术人员致力于开发一种含耐碱性好、附着力好、亲水性较好和保水较好涂层的无砂目金属印刷版基,在满足印刷版基要求的同时又能减少酸、碱的使用,减少环境污染,降低能源消耗,减低产品的成本,同时采用涂布方式,生产简单易于工业化。

### 发明内容

[0007] 有鉴于现有技术的上述缺陷,本发明所要解决的技术问题是提供一种耐碱性好、附着力好和亲水保水能力较好的无砂目的金属印刷版基,可应用于常用的PS版和CTP版的版基,从而部分取代现有的砂目化和阳极氧化的铝版基,减少环境污染,减低产品成本。

[0008] 为实现上述目的,本发明提供一种在经过除油、清洗的金属版材上依次涂布粘结层和亲水层的无砂目的金属印刷版基及其制备方法。

[0009] 本发明的技术方案为:

[0010] 一种无砂目的金属印刷版基,包含金属版材、粘结层和亲水层,无机颗粒质量比例占亲水层的90%以上,亲水层表面使用封孔材料进行了封孔处理;

- [0011] 所述粘结层由以下组合物涂布固化而成：
- [0012] 聚合物 5%-50%
- [0013] 亲水性聚合物 0.1%-2%
- [0014] 纳米或微米无机颗粒 0.2%-10%
- [0015] 固化剂 1%-20%
- [0016] 助溶剂 0.1%-10%
- [0017] 其他助剂 0.01%-1%
- [0018] 余量为水，
- [0019] 所述亲水层由以下组合物涂布固化而成：
- [0020] 聚合物 0.5%-8%
- [0021] 亲水性聚合物 0.1%-10%
- [0022] 纳米或微米无机颗粒 31%-60%
- [0023] 固化剂 0.1%-3%
- [0024] 助溶剂 0.01%-1%
- [0025] 其他助剂 0.001%-1%
- [0026] 余量为水。
- [0027] 上述无砂目的金属印刷版基，所述金属版材为锌版、铝版或铜版，厚度为0.1mm-0.6mm。
- [0028] 上述无砂目的金属印刷版基，所述聚合物为聚氨酯、聚丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸树脂、环氧树脂及其改性高分子材料中的一种或几种。
- [0029] 上述无砂目的金属印刷版基，所述亲水性聚合物为聚乙烯醇、明胶、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或几种。
- [0030] 上述无砂目的金属印刷版基，所述无机纳米颗粒为氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锌所组成的组中的一种或几种，其中粘结层的无机颗粒粒径为1nm-100nm，亲水层的无机颗粒粒径为1nm-2000nm。
- [0031] 上述无砂目的金属印刷版基，所述固化剂为甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氮丙啶交联剂、丙烯醛、异氰酸酯、三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰酰胺、三聚氰胺甲醛树脂、苯胺甲醛树脂、乙二胺、间苯二胺、4,4'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯基甲烷中的一种或几种。
- [0032] 上述无砂目的金属印刷版基，所述助溶剂为乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇丁醚、乙二醇叔丁基醚、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或几种。
- [0033] 上述无砂目的金属印刷版基，所述封孔材料为 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{NaF}$ ；所述其他助剂包含消泡剂或流平剂。
- [0034] 本发明还要提供上述这种无砂目的金属印刷版基的制备方法，其技术方案为：
- [0035] 一种无砂目的金属印刷版基制备方法，制备按以下步骤进行：
- [0036] (1) 金属版材预处理：采用1%-20%的碱液进行除油、水洗、干燥；
- [0037] (2) 将粘结层组合物混合均匀，制备粘结层涂布液；将粘结层涂布液涂敷在金属版材上，再经烘箱于50℃-200℃干燥3min-30min，得到含粘结层的金属版材；

[0038] (3) 将亲水层组合物混合均匀,制备亲水层涂布液;将亲水层涂布液涂敷在所述含粘结层的金属版材上,再经烘箱于50℃-200℃干燥3min-30min,得到金属印刷版基;

[0039] (4) 助溶封孔:把 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 按65g/L-85g/L的比例、NaF按550mg/L-750mg/L的比例溶入水中做成工作液加热到40℃-50℃,用浸泡的方式对步骤(3)的金属印刷版基进行处理,得到无砂目的金属印刷版基。

[0040] 有益效果

[0041] 1. 本发明对亲水层和粘结层的组分及含量进行了优化,并且对亲水层进行了封孔,无砂目金属印刷版基由于粘结层致密结构和物性,使其具有耐碱性好和附着力好,由于亲水层微孔结构和亲水特性使其具有亲水和保水性能较好的特点。

[0042] 2. 本发明所述无砂目的印刷版基的制备方法,在经过除油、水洗和干燥的金属版材上涂布附着力强的粘结层,再在此基础上涂布含有无机纳米颗粒的亲水层,避免了传统铝版的砂目化和阳极氧化处理排放的废酸和废碱引起的环境污染问题,工艺步骤简单。

[0043] 3. 本发明对亲水层进行了封孔处理,提高图文部分的亲墨性能,提高非图文部分的亲水能力,使非图文部分不上脏,提高无砂目的印刷版基的耐印力,进一步使印刷的图像具有好的耐印力和清晰度,可应用于PS版和CTP版等印刷领域。

## 附图说明

[0044] 图1是无砂目的金属印刷版基示意图;

[0045] 图2是本发明实施例1的电镜照片。

[0046] 图中各标号分别表示为:1、金属版材,2、粘结层,3、亲水层。

## 具体实施方式

[0047] 本发明的粘结层包含聚合物、亲水性聚合物、纳米无机颗粒、固化剂、助溶剂和水。其中聚合物的质量比例是在5%-50%范围内,亲水聚合物的质量比例是在0.1%-2%范围内,纳米无机颗粒的质量比例在0.1%-10%范围内,其粒径在1nm-100nm,固化剂的比例是在1%-20%范围内,助溶剂的比例是在0.5%-10%范围内,其他助剂主要包含消泡剂和流平剂,其余溶剂为水。

[0048] 本发明的亲水层包含聚合物、纳米或微米无机颗粒、固化剂、助溶剂和水。其中聚合物的质量比例是在0.5%-8%范围内,亲水性高聚物的质量比例是在0.1%-10%,纳米或微米无机颗粒的质量比例在31%-60%范围内,其粒径在1nm-2000nm,固化剂的比例是在0.1%-3%范围内,助溶剂的比例是在0.01%-1%范围内,其他助剂主要包含消泡剂和流平剂,其余溶剂为水。

[0049] 金属版材包括0.1mm-0.6mm厚的锌版、铝版和铜版。

[0050] 本发明的聚合物为聚氨酯、聚丙烯酸树脂、聚甲基丙烯酸树脂、环氧树脂及其改性高分子材料所组成的组中的一种或几种。

[0051] 本发明的亲水性聚合物为聚乙烯醇、明胶、聚乙烯吡咯烷酮所组成的组中的一种或几种。

[0052] 本发明的无机纳米颗粒为氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锌所组成的组中的一种或几种,其中粘结层的无机颗粒粒径在1nm-100nm,亲水层的无机颗粒粒径1nm-2000nm。

[0053] 本发明的固化剂为甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氮丙啶交联剂、丙烯醛、异氰酸酯、三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰酰胺、三聚氰胺甲醛树脂、苯胺甲醛树脂、乙二胺、间苯二胺、4,4'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯基甲烷所组成的组中的一种或几种。

[0054] 本发明的助溶剂选自醇醚,优选自乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单正丁醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇丁醚、乙二醇叔丁基醚、乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚所组成的组中的一种或几种。

[0055] 本发明的封孔材料为 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{NaF}$ 。

[0056] 本发明的其他助剂包含消泡剂和流平剂。

[0057] 无砂目的金属印刷版基的制备包含四个主要步骤:

[0058] (1) 金属版材预处理:采用1%-20%的碱液进行除油、水洗、干燥;

[0059] (2) 将粘结层组合物混合均匀,制备粘结层涂布液;将粘结层涂布液涂敷在金属版材上,再经烘箱于 $50^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ 干燥3min-30min,得到含粘结层的金属版材;

[0060] (3) 将亲水层组合物混合均匀,制备亲水层涂布液;将亲水层涂布液涂敷在所述含粘结层的金属版材上,再经烘箱于 $50^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ 干燥3min-30min,得到金属印刷版基;

[0061] (4) 助溶封孔:把 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 按65g/L~85g/L的比例、 $\text{NaF}$ 按550mg/L~750mg/L的比例溶入水中做成工作液加热到 $40^\circ\text{C}$ ~ $50^\circ\text{C}$ ,用浸泡的方式对步骤(3)的金属印刷版基进行处理,得到无砂目的金属印刷版基。

[0062] 通过封孔步骤,提高图文部分的亲墨性能,非图文部分的亲水能力,使非图文部分不上脏,提高版材的耐印力。

[0063] 金属印刷版基制备是在预处理后的金属版基上涂覆粘结层,干燥固化后再涂布亲水层,再干燥固化封孔后形成无砂目的金属印刷版基。粘结层涂布液和亲水层涂布液是将聚合物、纳米或微米的无机颗粒、亲水性高分子、固化剂、助剂和其他材料混合均匀制备而成。

[0064] 以下以具体实施例对本发明的技术方案作进一步说明,但本发明的实施并不受这些实施例的限制。

[0065] 实施例1

[0066] 粘结层涂布液的制备:60g (30%) 聚丙烯酸酯水溶液、6g (30%) 的硅溶胶、10g 氮丙啶交联剂,8g 的乙二醇叔丁基醚、0.8g 的流平剂和15.2g 的去离子水在室温下混合均匀。

[0067] 含有粘结层的金属版材制备:将未经砂目化处理的铝板采用5%的氢氧化钠溶液进行除油,用清水清洗干净后并干燥,采用旋涂方式将粘结层的涂布液涂布在铝板上,并在 $150^\circ\text{C}$ 干燥10分钟。

[0068] 亲水层的涂布液制备:10g (30%) 聚丙烯酸酯水溶液、1g 的氮丙啶交联剂、10g (5%) 的聚乙烯醇、0.05g 乙二醇叔丁基醚、0.03g 的流平剂、0.05g 消泡剂、34g 的平均粒径为1000nm氧化铝颗粒、1g 20nm 的硅溶胶和43.87g 去离子水在室温下混合均匀。

[0069] 无砂目的金属印刷版材制备:室温下,采用辊涂方式将亲水层的涂布液涂布在含有粘结层金属版材的粘结层上,并在 $150^\circ\text{C}$ 干燥5分钟;

[0070] 把 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 按72g/L的比例、 $\text{NaF}$ 按600mg/L的比例溶入水中做成工作液加热到 $50^\circ\text{C}$ ,用浸泡的方式对版面进行处理,对涂层不规则的小孔进行密闭,得到无砂目的印刷版基。

[0071] 使用时,在亲水层上涂布感光液,再经晒版、显影或喷墨打印形成图文加热固化,制得印版,直接上机印刷。

[0072] 实施例2

[0073] 粘结层涂布液的制备:40g (50%) 聚氨酯水溶液、3g (30%) 的硅溶胶、1g 甲苯二异氰酸酯,0.5g的流平剂和55.5g的去离子水在室温下混合均匀。

[0074] 含有粘结层的金属版材制备:将未经砂目化处理的铝板采用5%的氢氧化钠溶液进行除油,用清水清洗干净后并干燥,采用辊涂方式将粘结层的涂布液涂布在铝板上,并在120℃干燥20分钟。

[0075] 亲水层的涂布液制备:5g (50%) 聚丙烯酸酯水溶液、0.5g的甲苯二异氰酸酯、10g (5%) 的明胶、0.03g的流平剂、0.05g消泡剂、40g的平均粒径为800nm氧化铝颗粒和44.42g的去离子水在室温下混合均匀。

[0076] 无砂目的金属印刷版材制备:室温下,采用辊涂方式将亲水层的涂布液涂布在含有粘结层的金属版材上,并在120℃干燥10分钟。

[0077] 封孔方法和使用方式同实施例1。

[0078] 实施例3

[0079] 粘结层涂布液的制备:20g (50%) 环氧树脂溶液、20g乙二胺,0.5g的流平剂和59.5g为去离子水在室温下混合均匀。

[0080] 含有粘结层的金属版材制备:将未经砂目化处理的铝板采用5%的氢氧化钠溶液进行除油,用清水清洗干净后并干燥,采用辊涂方式将粘结层的涂布液涂布在铝板上,并在100℃干燥15分钟。

[0081] 亲水层的涂布液制备:5g (50%) 环氧树脂溶液、5g的乙二胺、8g (5%) 的聚乙烯吡咯烷酮、0.03g的流平剂、0.05g消泡剂、50g的平均粒径为800nm氧化铝颗粒和31.92g的去离子水在室温下混合均匀。

[0082] 无砂目的金属印刷版材制备:室温下,采用辊涂方式将亲水层的涂布液涂布在含有粘结层的金属版材上,并在120℃干燥10分钟。

[0083] 封孔方法和使用方式同实施例1。

[0084] 对比例1

[0085] 粘结层涂布液制备和含有粘结层的金属板材制备同实施例3,亲水层涂布液制备时,将800nm氧化铝颗粒的质量由38g改为20g,其他过程一样。

[0086] 使用测试时,版基在印刷过程中容易上脏。

[0087] 对比例2

[0088] 金属版材预处理:采用5%的碱液进行除油,用亲水洗净铝板上碱液、在烘箱内干燥。

[0089] 亲水层的涂布液制备方法同实施例1,无砂目的金属印刷版材制备:室温下,采用辊涂方式将亲水层的涂布液直接涂布在预处理好的金属版材上,并在150℃干燥5分钟。

[0090] 涂层耐印力的评价方法:其过程是先把显影好的版基试条固定在六边形耐磨内筒上(感光层面朝外),将其放入耐磨滚筒中,加入 $H_3PO_4$ 15ml,异丙醇75ml,水225ml,320目金刚砂112.5g,加入12个橡皮塞,开动电机,连续磨版,磨完后取出试条,用水冲洗干净后,干燥,观察涂层的完整性。

[0091] 经过测试实施例和对比例无砂目金属印刷铝版的耐磨性,观察耐磨试验后涂层完整性评价版基的耐印力,测试结果是对比例的涂层经磨版试验后大部分脱落,对比例的铝版的耐印力不如实施例。

[0092] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。需要说明的是,凡本技术领域技术人员依本发明的构思通过等同替换或者有限次的实验可以得到的技术方案,皆应包含在本发明权利限定的保护范围内。

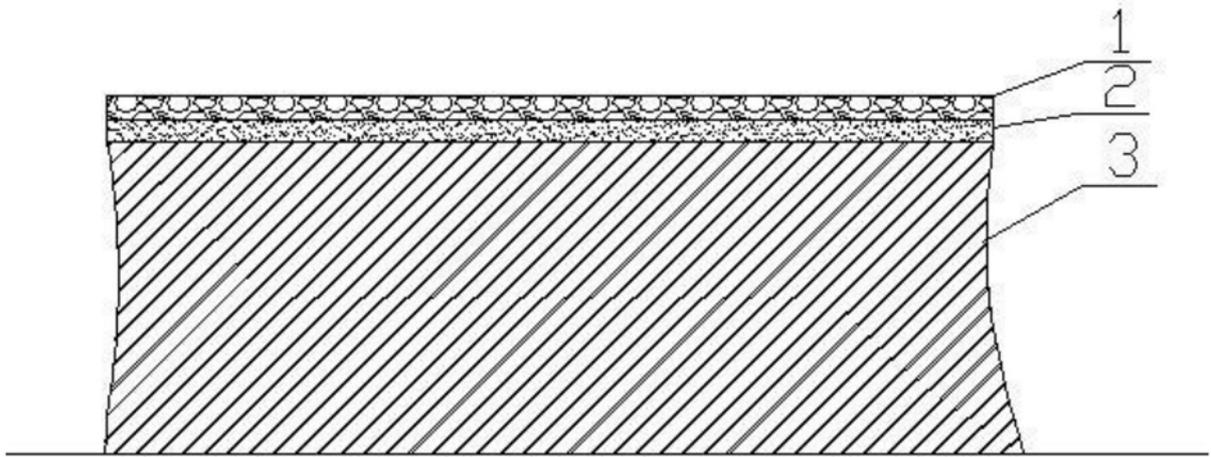


图1

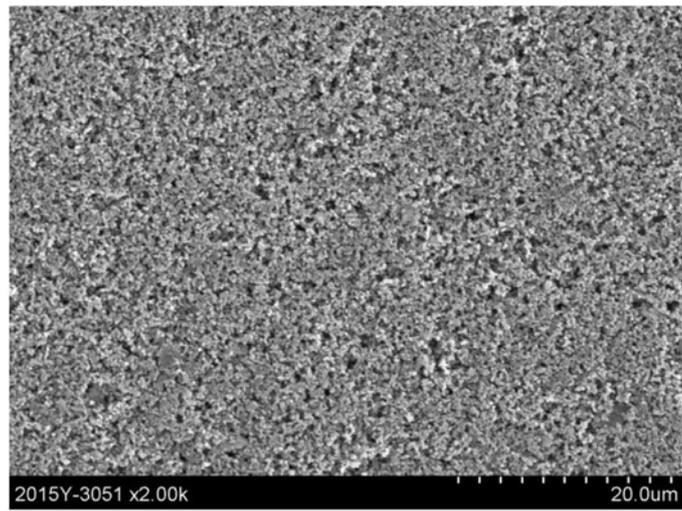


图2