

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066124 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200980122857. 8

(22) 申请日 2009. 06. 15

(30) 优先权数据

12/140545 2008. 06. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/003606 2009. 06. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02009/154740 EN 2009. 12. 23

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 T·陶 E·克拉克 S·萨赖亚

F·E·米克尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 李炳爱

(51) Int. Cl.

B41N 3/03 (2006. 01)

G03F 7/075 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1865378 A, 2007. 12. 12, 全文.

EP 1516747 A1, 2005. 03. 23, 全文.

EP 1396339 A2, 2004. 03. 10, 全文.

US 2006/0046198 A1, 2006. 03. 02, 全文.

CN 101185029 A, 2008. 05. 21, 全文.

审查员 贾燕

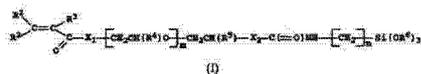
权利要求书 4 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

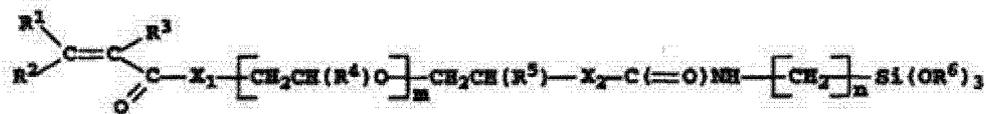
具有亲水性中间层的基材和可成像元件

(57) 摘要

用于平版印刷版前体的基材,包括金属或聚合物载体和包括如说明书中定义的结构(I)的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯的中间层。对于印刷机内显影,该前体可以是负性工作的,并且具有硫酸阳极化铝载体。



1. 一种基材,包括金属或聚合物载体,在所述载体上具有包括具有以下结构(I)的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯的中间层:



(I)

其中 R^1 和 R^2 独立地为氢或 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烯基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_1 至 C_6 酰基、 C_1 至 C_6 酰氧基、苯基、卤素或氰基,或 R^1 和 R^2 一起形成环状基团,

R^3 为氢或 C_1 至 C_6 烷基、苯基、卤素或氰基,

R^4 和 R^5 独立地为氢或甲基,

R^6 为氢或 C_1 至 C_{12} 烷基,

X_1 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}-$, 其中 R 为氢或烷基或芳基,

X_2 是 $-\text{NR}'-$, 其中 R' 为氢或烷基或芳基,

m 为 15 至 200 的整数, n 为 1 至 12 的整数。

2. 权利要求 1 的基材,其中 R^1 和 R^2 独立地为氢或 C_1 至 C_4 烷基或苯基, R^3 为氢或 C_1 至 C_3 烷基或苯基, R^6 为 C_1 至 C_4 烷基, X_1 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NCH}_3-$, X_2 为 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NCH}_3-$, m 为 20 至 70 的整数, n 为 2 至 6 的整数。

3. 权利要求 2 的基材,其中 R^1 和 R^2 独立地为氢或甲基, R^3 、 R^4 和 R^5 独立地为氢或甲基, R^6 为甲基或乙基, X_1 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NH}-$, X_2 为 $-\text{NH}-$, m 为 25 至 60 的整数, n 为 2 至 4 的整数。

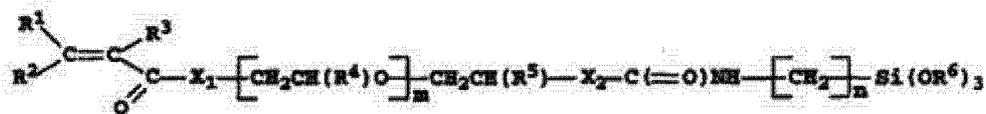
4. 权利要求 1 的基材,其中所述中间层为 Jeffamine (甲基) 丙烯酰胺和 3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷的反应产物。

5. 权利要求 1 的基材,其中所述中间层以至多 0.1 g/m^2 的干燥覆盖度存在。

6. 权利要求 1 的基材,包括含铝载体。

7. 一种负性工作可成像元件,包括基材,在基材上设置的在暴露于成像辐射之后变得更加不可溶于处理溶液的可成像层,和所述可成像元件在所述基材和所述可成像层之间进一步包括:

中间层,其包括具有以下结构(I)的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯:



(I)

其中 R^1 和 R^2 独立地为氢或 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烯基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_1 至 C_6 酰基、 C_1 至 C_6 酰氧基、苯基、卤素或氰基,或 R^1 和 R^2 一起形成环状基团,

R^3 为氢或 C_1 至 C_6 烷基、苯基、卤素或氰基,

R^4 和 R^5 独立地为氢或甲基,

R^6 为氢或 C_1 至 C_{12} 烷基,

X_1 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}-$, 其中 R 为氢或烷基或芳基,

X_2 是 $-\text{NR}'-$, 其中 R' 为氢或烷基或芳基,

m 为 15 至 200 的整数, n 为 1 至 12 的整数。

8. 权利要求 7 的可成像元件,包括辐射吸收化合物。

9. 权利要求 8 的可成像元件,其中所述辐射吸收化合物为红外辐射吸收化合物。

10. 一种负性工作印刷机内可显影可成像元件,包括其上具有可成像层的基材,该可成像层包括:

可自由基聚合组分,

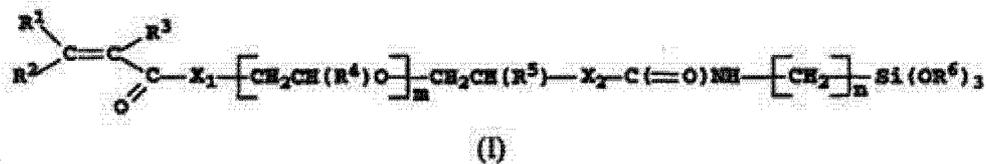
当暴露于成像红外辐射时能够产生足以引发自由基可聚合基团聚合的自由基的引发剂组合物,

具有主链和任选以离散颗粒的形式存在的主聚合物基料,侧挂聚(氧化烯)侧链、氰基或两者与所述主链连接,和

红外辐射吸收化合物,

所述可成像元件在所述基材和所述可成像层之间进一步包括,

中间层,其包括具有以下结构 (I) 的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯:



其中 R^1 和 R^2 独立地为氢或 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烯基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_1 至 C_6 酰基、 C_1 至 C_6 酰氧基、苯基、卤素或氰基,或 R^1 和 R^2 一起形成环状基团,

R^3 为氢或 C_1 至 C_6 烷基、苯基、卤素或氰基,

R^4 和 R^5 独立地为氢或甲基,

R^6 为氢或 C_1 至 C_{12} 烷基,

X_1 是 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}-$, 其中 R 为氢或烷基或芳基,

X_2 是 $-\text{NR}'-$, 其中 R' 为氢或烷基或芳基,

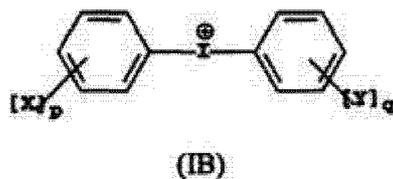
m 为 15 至 200 的整数, n 为 1 至 12 的整数。

11. 权利要求 10 的可成像元件,其中所述辐射吸收化合物为以基于所述可成像层的总干重,0.5% 至 30% 的量存在的红外辐射吸收染料。

12. 权利要求 10 的可成像元件,其中所述主聚合物基料为具有 10 至 500 nm 平均粒度的离散颗粒的形式,并且以基于可成像层总干重,至少 10% 和至多 90% 的量存在于所述可成像层中。

13. 权利要求 10 的可成像元件,其中所述引发剂组合物包括碘鎓化合物或二芳基碘鎓阳离子和含硼阴离子的组合,

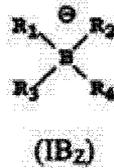
其中所述二芳基碘鎓阳离子由以下结构 (IB) 表示:



其中 X 和 Y 独立地为卤素、烷基、烷氧基、芳基或环烷基,或两个或更多个邻接的 X 或 Y 基团结合形成与各自的苯基稠合的碳环或杂环, p 和 q 独立地为 0 或 1 至 5 的整数,条件是

p 或 q 至少为 1,

和所述含硼阴离子由以下结构 (IB₂) 表示:



其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为烷基、芳基、烯基、炔基、环烷基或杂环基, 或两个或更多个 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 连接在一起与硼原子形成杂环, 这种环具有至多 7 个碳、氮、氧或氮原子。

14. 权利要求 10 的可成像元件, 其中 R¹ 和 R² 独立地为氢或 C₁ 至 C₄ 烷基或苯基, R³ 为氢或 C₁ 至 C₃ 烷基或苯基, R⁶ 为 C₁ 至 C₄ 烷基, X₁ 为 -O-、-NH- 或 -NCH₃-, X₂ 为 -NH- 或 -NCH₃-, m 为 20 至 70 的整数, n 为 2 至 6 的整数。

15. 权利要求 10 的可成像元件, 其中 R¹ 和 R² 独立地为氢或甲基, R³、R⁴ 和 R⁵ 独立地为氢或甲基, R⁶ 为甲基或乙基, X₁ 为 -O- 或 -NH-, X₂ 为 -NH-, m 为 25 至 60 的整数, n 为 2 至 4 的整数。

16. 权利要求 10 的可成像元件, 其中所述中间层为 Jeffamine (甲基) 丙烯酰胺与 3- 异氰酸基丙基三乙氧基硅烷的反应产物, 并且所述中间层以 0.007 至 0.07 g/m² 的干燥覆盖度存在。

17. 权利要求 10 的可成像元件, 其中所述基材包括硫酸阳极化含铝载体, 在该载体上设置所述中间层。

18. 一种方法, 包括:

A) 使用红外成像辐射使权利要求 7 的可成像元件成像曝光, 产生已曝光和未曝光区域, 和

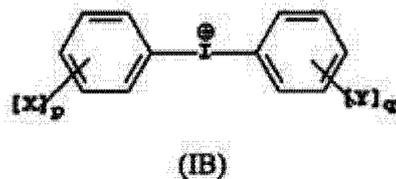
B) 在有或没有曝光后烘烤步骤的基础上, 显影所述成像曝光的元件, 仅主要去除所述未曝光区域。

19. 权利要求 18 的方法, 其中所述可成像元件为可印刷机内显影的负性工作印刷版前体, 其仅在润版液、平版印刷油墨或其组合存在下显影。

20. 权利要求 18 的方法, 其中所述可成像元件包括红外辐射吸收染料、主聚合物基料, 所述主聚合物基料为平均粒度为 10 至 500 nm 的离散颗粒形式, 并且以基于可成像层总干重, 至少 10% 和至多 90% 的量存在于所述可成像层中,

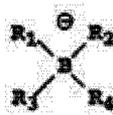
引发剂组合物, 包括碘~~鎓~~化合物或二芳基碘~~鎓~~阳离子和含硼阴离子的组合,

其中所述二芳基碘~~鎓~~阳离子由以下结构 (IB) 表示:



其中 X 和 Y 独立地为卤素、烷基、烷氧基、芳基或环烷基, 或两个或更多个邻接的 X 或 Y 基团结合形成与各自的苯基稠合的碳环或杂环, p 和 q 独立地为 0 或 1 至 5 的整数, 条件是 p 或 q 至少为 1,

和所述含硼阴离子由以下结构 (IB₂) 表示:

(IB₂)

其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为烷基、芳基、烯基、炔基、环烷基或杂环基，或两个或更多个 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 连接在一起与硼原子形成杂环，这种环具有至多 7 个碳、氮、氧或氮原子，

在所述中间层中，所述具有结构 (I) 的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯具有如下基团定义：R¹ 和 R² 独立地为氢或 C₁ 至 C₄ 烷基或苯基，R³ 为氢或 C₁ 至 C₃ 烷基或苯基，R⁶ 为 C₁ 至 C₄ 烷基，X₁ 为 -O- 或 -NH- 或 -NCH₃-，X₂ 为 -NH- 或 -NCH₃-，m 为 20 至 70 的整数，n 为 2 至 6 的整数，和

包括硫酸阳极化含铝载体的基材，在所述载体上设置所述中间层。

21. 由权利要求 18 的方法形成的印刷机内显影平版印刷版。

具有亲水性中间层的基材和可成像元件

技术领域

[0001] 本发明涉及具有独特中间层的亲水性基材和涉及具有所述亲水性基材的例如负性工作平版印刷版前体的可成像元件。本发明还涉及使用这些可成像元件的方法。

背景技术

[0002] 辐射敏感组合物通常用于制备可成像材料,包括平版印刷版前体。此类组合物通常包括辐射敏感组分、引发剂体系和基料 (binder),其各自都已成为研究焦点,以提供物理性能、成像性能和图像特性方面的各种改进。

[0003] 印刷版前体领域中的最新发展涉及可以通过激光器或激光二极管成像,和更具体地可以在印刷机内成像和 / 或显影的辐射敏感组合物的用途。因为激光器可以由计算机直接控制,所以激光器曝光不需要常规的卤化银印刷制版胶片 (graphic arts film) 作为中间信息载体 (或“掩模”)。商业可得的图像照排仪中使用的高性能激光器或激光二极管通常发射波长为至少 700 nm 的辐射,因此要求辐射敏感组合物在电磁波谱的近红外或红外区域中敏感。但是,其它有用的辐射敏感组合物被设计为用紫外或可见光辐射成像。

[0004] 存在两种使用辐射敏感组合物制备印刷版的可能方法。对于负性工作印刷版,辐射敏感组合物中的已曝光区域被硬化,未曝光区域在显影过程中被洗掉。对于正性工作印刷版,已曝光区域溶于显影剂,未曝光区域变成图像。

[0005] 各种负性工作辐射组合物和可成像元件在 US 6,309,792 (Hauck 等)、6,569,603 (Furukawa) 6,893,797 (Munnelly 等)、6,787,281 (Tao 等) 和 6,899,994 (Huang 等)、US 2003/0118939 (West 等)、2005/0008971 (Mitsumoto 等) 和 2005/0204943 (Makino 等) 以及 EP 1,079,276A (Lifka 等)、EP 1,182,033A (Fujimaki 等) 和 EP 1,449,650A (Goto) 中描述。

[0006] 与可成像元件类型无关,通常已经使用聚合物或金属基材 (或“载体”),例如包括铝或各种金属组合物的铝合金载体的基材,进行平版印刷。金属片材的表面通常通过表面粒化来变粗糙,以便保证对其上布置的层,通常为可成像层的优良粘合性,以及提高印刷过程中未成像区域中的保水性。各种铝载体材料及其制备方法在 US 5,076,899 (Sakaki 等) 和 5,518,589 (Matsura 等) 中描述。

[0007] 例如,为制备平版印刷元件的含铝基材,可以例如使用已知的步骤顺序处理连续的未处理铝片。这类步骤可以包括在重新收卷或送至施涂可成像层配制料的涂布单元之前,使连续的铝片穿过制造设备的从铝片去除油类和碎屑的脱脂单元,碱金属蚀刻单元,第一冲洗单元,粒化单元 (可以包括机械或电化学粒化,或两者),第二冲洗单元,后粒化酸性 - 或碱金属 - 蚀刻单元,第三冲洗单元,使用合适的酸提供阳极氧化物涂层的阳极化单元,第四冲洗单元,后处理单元,最后或第五冲洗单元,以及干燥单元。

[0008] 在阳极化单元中,铝片被处理,在其表面上形成氧化铝层,这样其将显示印刷工艺期间所必需的高度耐机械磨蚀性。这种氧化物层在某种程度上已经是亲水的,明显对水具有高亲合性以及排斥印刷油墨。但是,该氧化物层过于反应活性,其可能与可成像元件中的

可成像层的组分互相作用。该氧化物层可以部分或完全覆盖铝基材表面。

[0009] 在后处理单元中,用亲水保护层(在本领域中也称为“密封层”、“子层”或“中间层”)覆盖氧化物层,以在施涂一种或多种可成像层配制料之前提高其亲水性。亲水性保护层可以通过(利用任选的回收罐、过滤器和液体输送系统)将片浸渍在后处理溶液中或者通过将溶液喷涂在片上来施加。一种适合的中间层也可以保证在显影期间,可成像层的可溶区域容易从基材去除,不留下残余物并提供干净的亲水性基底。该亲水性中间层也可以保护氧化铝层抵抗用高碱性显影剂显影期间的腐蚀以及保护氧化铝层免受来自可成像层的染料渗透。

[0010] 其它亲水性中间层由包括聚(乙烯基膦酸)(PVPA)、乙烯基膦酸/丙烯酸(VPA/AA)共聚物和聚(丙烯酸)(PAA)的配制料来制备,例如US 4,153,461(Berghauser等)和EP 0 537 633B1(Elsaesser等)中描述的。US 6,218,075(Kimura等)描述用各种聚(乙烯基膦酸)组合物处理金属基材。

[0011] US 4,427,765(Mohr等)描述使用具有酸性官能团(例如磷或磺酸基)以及二价金属阳离子的盐的水溶性有机聚合物。描述各种有机聚合物和金属阳离子据信形成聚合物和金属阳离子的络合物。US 5,314,787(Elsaesser等)描述用亲水性聚合物溶液处理铝基材,随后用含有二价或多价金属阳离子的溶液进行处理。

[0012] 另外,US 7,214,468(Takahashi等)描述使用具有由金属氧化物溶胶组成的亲水性层的柔性载体。如US 5,807,659(Nishimiya等)和EP 1,495,866 A1(Mitsumoto等)中所述,也已经向铝和聚合物载体中加入反应性官能团。EP 1,788,429(Loccafier等)中描述一种包括衍生自磷酸盐取代的甲基丙烯酸酯的聚合物的中间层。

[0013] EP 1,791,699(Fiebag等)中描述的平版印刷元件的金属载体上的亲水性层含有膦酰基取代的硅氧烷。EP 1,787,166(Strehmel等)描述在中间层中使用含磷酸盐的化合物。

[0014] US7,049,048(Hunter等)描述一种平版印刷元件中的铝载体上的中间层材料,其包括具有酸基和用三个烷氧基或苯氧基取代的甲硅烷基的共聚物。

[0015] 要解决的问题

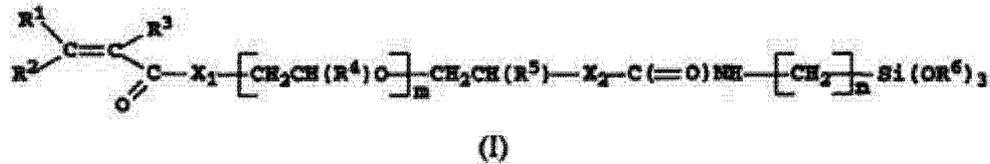
[0016] 虽然存在许多描述的中间层材料用于平版印刷元件中的基材,但是金属或聚合物基材和上层可成像层之间的粘合性仍然可能被改善。对于设计用于印刷机内显影的负性工作可成像层配制料所粘合的硫酸阳极化铝基材而言,这一问题特别明显。

[0017] 因此,仍然需要进一步改进具有亲水性中间层组合物的亲水性基材,以对上层可成像层即使是在潮湿条件下仍提供所需粘合性。

发明内容

[0018] 本发明提供一种基材,包括金属或聚合物载体,在所述载体上具有包括具有以下结构(I)的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯的中间层:

[0019]



[0020] 其中 R¹ 和 R² 独立地为氢或 C₁ 至 C₆ 烷基、C₁ 至 C₆ 烯基、C₁ 至 C₆ 烷氧基、C₁ 至 C₆ 酰基、C₁ 至 C₆ 酰氧基、苯基、卤素或氰基，或 R¹ 和 R² 可以一起形成环状基团，

[0021] R³ 为氢或 C₁ 至 C₆ 烷基、苯基、卤素或氰基，

[0022] R⁴ 和 R⁵ 独立地为氢或甲基，

[0023] R⁶ 为氢或 C₁ 至 C₁₂ 烷基，

[0024] X₁ 被 -O- 或 -NR-，其中 R 为氢或烷基或芳基，

[0025] X₂ 被 -NR'-，其中 R' 为氢或烷基或芳基，

[0026] m 为 15 至 200 的整数，n 为 1 至 12 的整数。

[0027] 本发明还提供一种负性工作可成像元件，包括基材，在基材上设置的暴露于成像辐射（例如红外成像辐射）之后变得更加不可溶于处理溶液的可成像层，和该可成像元件在基材和可成像层之间进一步包括：

[0028] 包括由以上标识的结构 (I) 表示的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯的中间层。

[0029] 在一些实施方案中，本发明的可成像元件是负性工作的可印刷机内显影的可成像元件，包括其上具有可成像层的本发明的基材，所述可成像层包括：

[0030] 可自由基聚合组分，

[0031] 当暴露于成像红外辐射时能够产生足以引发自由基可聚合基团聚合的自由基的引发剂组合物，

[0032] 具有主链和任选以离散颗粒的形式存在的主聚合物基料，侧挂聚（环氧烷）侧链、氰基或两者与所述主链连接，和

[0033] 红外辐射吸收化合物，

[0034] 可成像元件在基材和可成像层之间进一步包括中间层，该中间层包括由在此描述的结构 (I) 定义了三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯。

[0035] 本发明还提供一种方法，包括：

[0036] A) 使用红外成像辐射使本发明的可成像元件成像曝光，产生已曝光和未曝光区域，和

[0037] B) 在有或没有曝光后烘烤步骤的基础上，显影成像曝光的元件，仅主要去除未曝光区域。

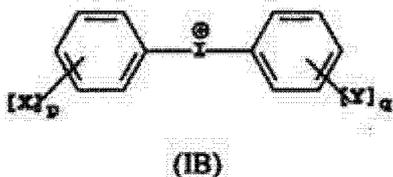
[0038] 一些本发明的可成像元件为可印刷机内显影的负性工作印刷版前体，其仅在润版液、平版印刷油墨或其组合存在下显影。

[0039] 在一些特殊的本发明的负性工作可成像元件和方法中，可成像元件包括红外辐射吸收染料、主聚合物基料，所述主聚合物基料为平均粒度为 10 至 500 nm 的离散颗粒形式，并且以基于全部可成像层干重，至少 10% 和至多 90% 的量存在于可成像层中，

[0040] 引发剂组合物，包括碘鎓化合物或二芳基碘鎓阳离子和含硼阴离子的组合，

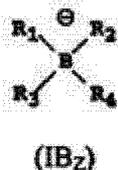
[0041] 其中二芳基碘鎓阳离子由以下结构 (IB) 表示：

[0042]



[0043] 其中 X 和 Y 独立地为卤素、烷基、烷氧基、芳基或环烷基, 或两个或多个邻接的 X 或 Y 基团可以结合形成与各自的苯基稠合的碳环或杂环, p 和 q 独立地为 0 或 1 至 5 的整数, 条件是 p 或 q 至少为 1, 和含硼阴离子由以下结构 (IB₂) 表示:

[0044]



[0045] 其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为烷基、芳基、烯基、炔基、环烷基或杂环基, 或两个或多个 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 可以连接在一起与硼原子形成杂环, 这种环具有至多 7 个碳、氮、氧或氮原子,

[0046] 在中间层中, 具有结构 (I) 的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯具有如下基团定义: R¹ 和 R² 独立地为氢或 C₁ 至 C₄ 烷基或苯基, R³ 为氢或 C₁ 至 C₃ 烷基或苯基, R⁶ 为 C₁ 至 C₄ 烷基, X₁ 为 -O- 或 -NH-, X₂ 为 -NH- 或 -NCH₃-, m 为 20 至 70 的整数, n 为 2 至 6 的整数, 和

[0047] 包括硫酸阳极化含铝载体的基材, 在所述载体上设置中间层。

[0048] 本发明的方法可用于提供印刷机内显影的平版印刷版。

[0049] 本发明实践中使用的中间层组合物为各种用途和特别是其上设置可成像层的平版印刷元件的基材提供亲水性。该中间层为一个或多个上层可成像层提供改善的粘合性, 而不会不利地影响元件中的其它所需性能。据信因为存在脲键, 结构 (I) 中所示的化合物提供改善的显影剂溶解性和层稳定性。

[0050] 发明详述

[0051] 定义

[0052] 除非上下文另外指明, 当在此使用时, 术语“基材”、“可成像元件”、“负性工作平版印刷版前体”和“印刷版前体”意指本发明的实施方案。

[0053] 另外, 除非上下文另外指明, 在此描述的各种组分, 例如“主聚合物基料”、“可自由基聚合组分”、“红外辐射吸收化合物”、结构 (I) 的“三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇”、“碘鎓阳离子”、“含硼阴离子”、“副聚合物基料”、“磷酸盐(甲基)丙烯酸酯”和类似术语还表示此类组分的混合物。因此, 冠词“一种”、“一个”和“该”的使用并不一定仅表示单一组分。

[0054] 术语“中间层”表示以多种方式设置在金属或聚合物载体(如下所述)上的层。本领域也可以将该中间层看作是“子层”, 那些术语在本发明实践中表示相同的事物。

[0055] 此外, 除非另外指明, 百分比表示干重百分比。

[0056] 为解释关于聚合物的任何术语的定义, 应参考如由国际纯粹与应用化学联合会 (“IUPAC”) 出版的“聚合物科学基本术语表 (Glossary of Basic Terms in Polymer

Science)”, Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)。但是,在此明确阐述的任何定义应被认为是决定性的 (controlling)。

[0057] “接枝”聚合物或共聚物表示具有分子量为至少 200 的侧链的聚合物。

[0058] 术语“聚合物”表示包括低聚物的高和低分子量聚合物,包括均聚物和共聚物。

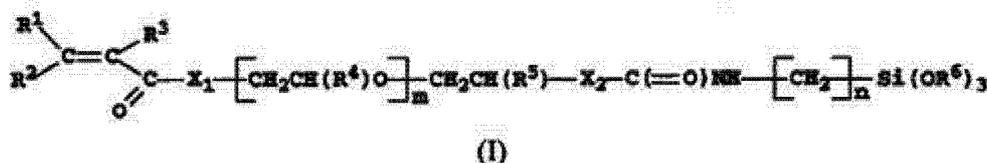
[0059] 术语“共聚物”表示衍生自两种或多种不同单体的聚合物。

[0060] 术语“主链”表示连接多个侧基的聚合物中的原子(碳或杂原子)链。这种主链的一个实例为由一种或多种烯属不饱和可聚合单体聚合获得的“全碳”主链。但是,其它主链可以包括杂原子,其中聚合物通过缩合反应或一些其它手段形成。

[0061] 基材

[0062] 本发明实践中使用的中间层组合物包括具有以下结构 (I) 的三烷氧基甲硅烷基聚乙二醇丙烯酸酯:

[0063]



[0064] 其中 R^1 和 R^2 独立地为氢或 C_1 至 C_6 烷基(取代或未取代、线性或支化)、 C_1 至 C_6 烯基(取代或未取代、线性或支化)、 C_1 至 C_6 烷氧基(取代或未取代、线性或支化)、 C_1 至 C_6 酰基(取代或未取代、线性或支化)、 C_1 至 C_6 酰氧基(取代或未取代、线性或支化)、取代或未取代苯基、卤素或氰基,或 R^1 和 R^2 可以一起形成例如在环中具有 3 至 7 个原子的取代或未取代的环状基团。在一些实施方案中, R^1 和 R^2 独立地为氢或 C_1 至 C_4 烷基(取代或未取代)或取代或未取代苯基。更具体地, R^1 和 R^2 可以独立地为氢或取代或未取代甲基。

[0065] R^3 为氢或 C_1 至 C_6 烷基(取代或未取代、线性或支化)、取代或未取代苯基、卤素或氰基。例如, R^3 可以为氢或 C_1 至 C_3 烷基(取代或未取代)或取代或未取代苯基。更特别地, R^3 为氢或取代或未取代甲基。

[0066] R^4 和 R^5 独立地为氢或取代或未取代甲基。

[0067] R^6 为氢或 C_1 至 C_{12} 烷基(取代或未取代、线性或支化,包括苯甲基)。 R^6 为 C_1 至 C_4 烷基(取代或未取代),例如取代或未取代甲基或乙基。

[0068] X_1 为 $-O-$ 或 $-NR-$, 其中 R 为氢或取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基或取代或未取代的在环中具有 6 或 10 个碳原子的芳基。例如, X_1 可以为 $-O-$ 或 $-NH-$, 或更典型地为 $-NH-$ 。

[0069] X_2 为 $-NR'-$, 其中 R' 为氢或取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基或取代或未取代的在环中具有 6 或 10 个碳原子的芳基。例如, X_2 可以为 $-NH-$ 或 $-NCH_3-$, 或更典型地为 $-NH-$ 。

[0070] 在结构 (I) 中, m 为 15 至 200 或典型地 20 至 70 或 25 至 60 的整数, n 为 1 至 12 或 2 至 6 或 2 至 4 的整数。

[0071] 在一个特殊实施方案中,中间层组合物包括 Jeffamine (甲基)丙烯酰胺和 3-异氰酸基丙基三乙氧基甲硅烷的反应产物。其它有用的中间层组合物包括例如存在于可购自 Mason Chemical Company 的商品 Masurf® 1520 中的表面活性剂。

[0072] 金属或聚合物载体（如下所述）上的干燥中间层覆盖度通常为至少 0.0001 和至多 0.1 g/m²，典型地为 0.007 至 0.07 g/m²。如果通过浸渍和冲洗工艺将中间层配制料施涂于载体，则覆盖度可能较低，如果通过使用缝隙涂布器将中间层配制料施涂于载体，则覆盖度可能较高（例如 0.03 至 0.06 g/m²）。

[0073] 因此，基材具有亲水性表面，或至少一个比在成像侧上施涂的可成像层组合物更加亲水的表面。基材包括载体，所述载体可以由通常用来制备可成像元件，例如平版印刷版的任何聚合物或金属载体材料构成。它通常为片材、薄膜或箔（或网片）的形式，并且在使用条件下是坚固的、稳定的、柔性的和耐尺寸变化的，使得彩色记录将重合出全色图像。典型地，载体可以为任何自持材料，包括聚合物薄膜（例如聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、纤维素酯聚合物和聚苯乙烯膜）、玻璃、陶瓷、金属片材或箔，或刚性纸张（包括树脂涂布和镀金属的纸），或任何这些材料的叠层（例如铝箔在聚酯薄膜上的叠层）。金属载体包括铝、铜、锌、钛及其合金的片材或箔。

[0074] 聚合物薄膜和金属载体两者在一个平面或两个平面上用上述中间层组合物改性。

[0075] 一种有用的基材由可以使用本领域已知的技术处理的含铝载体组成，所述技术包括用通常随后进行酸阳极化的物理（机械）粒化、电化学粒化或化学粒化进行的一些粗糙化类型。铝载体可以用物理或电化学粒化进行粗糙化，然后使用磷酸或硫酸和常规程序进行阳极化。有用的基材为已经用上述中间层组合物处理或涂布的电化学粒化和硫酸阳极化的铝载体。

[0076] 铝载体的硫酸阳极化通常在表面上提供 1.5 至 5 g/m²，和更通常 3 至 4.3 g/m² 的氧化物重量（覆盖度）。磷酸阳极化通常在表面上提供 1.5 至 5 g/m²，和更通常 1 至 3 g/m² 的氧化物重量。

[0077] 在一些实施方案中，含铝载体的表面可以使用同样在此引入的 US 2008/0003411 (Hunter 等) 中所述的步骤和化学过程进行电化学粒化。在这些方法中，粗糙化的含铝载体优选在含有合适的强酸，例如盐酸、硝酸或其混合物的电解液中经历交流电。对于盐酸，电解液的酸浓度通常为 0.4% 和典型地为 0.7% 至 2%，对于硝酸，电解液的酸浓度为 0.2% 和典型地为 0.4% 至 2.5%。电解液中可以存在任选的添加剂作为防腐剂或稳定剂，包括但不限于金属硝酸盐和氯化物（例如硝酸铝和氯化铝）、单胺、二胺、醛、磷酸、铬酸、硼酸、乳酸、乙酸和草酸。

[0078] 基材的厚度可以变化，但是应足以承受来自印刷的磨损以及足够薄以包裹印刷版。有用的实施方案包括厚度为至少 100 μm 和至多 700 μm 且包括 700 μm 的已处理的铝箔。

[0079] 通常，用来制备基材的载体具有所需的拉伸强度、弹性、结晶度、电导率和平版印刷技术中常规的其它物理性能，所述性能可以使用已知的处理，例如热处理、冷或热制造工艺，或用于平版印刷基材制备的铝合金制造领域中常规的其它方法来获得。

[0080] 基材可以以连续网片或成卷带材的形式制备，以提供之后可以切割成所需片材的连续网片形式的基材。

[0081] 基材的背面（非成像侧）可以涂有抗静电剂和 / 或滑动层或无光泽层，以改善可成像元件的操控和“手感”。

[0082] 基材也可以为其上施涂辐射敏感组合物的圆柱形表面，并因此是印刷机的不可分

割部分。这种成像圆筒的使用例如在 US 5, 713, 287 (Gelbart) 中描述。

[0083] 中间层组合物可以使用任何合适的装置和方法,以涂料液体中的溶液或分散体的形式施涂于基材。例如,可以通过将载体浸入 0.01-10% (重量) 中间层组合物的温至热 (30 至 90°C) 水溶液中 10 至 30 秒,来形成中间层。另外,可以由常规方法施涂中间层组合物,所述方法例如是旋涂、刮涂、凹版涂布、口模涂布、狭缝涂布、棒涂、绕线棒涂布、辊涂、浸渍或挤出机料斗涂布。组合物也可以通过喷涂施涂到合适的载体 (例如印刷机内印刷筒) 上。

[0084] 溶解结构 (I) 的化合物形成中间层组合物的可用溶剂包括水、醇、酮和水 / 醇混合物。所得溶液也可以包括氟表面活性剂。以下实施例中描述了特殊的中间层配制料和施涂方法,但是本领域技术人员将容易知晓如何改造已知的方法来在制造中施涂中间层配制料。

[0085] 可成像元件

[0086] 本发明可被用于光掩模平版印刷、化学放大抗蚀剂、压印平版印刷、微电子和微光学设备、印刷电路板和特别是平版印刷版前体。

[0087] 特别地,本发明涉及负性工作可成像元件,其中在本发明的基材上设置并粘合单一红外辐射敏感可成像层。因此,当暴露于成像辐射时,已曝光区域在显影或处理溶液中变得较不可溶,而未曝光区域在那些溶液中可被去除。本公开内容的剩余部分将涉及本发明的负性工作实施方案,并且将描述它们的各个层和组分。

[0088] 可成像层

[0089] IR 辐射敏感组合物 (和可成像层) 包括一种或多种可自由基聚合组分,其每个均含有一个或多个可以使用自由基引发聚合的可自由基聚合基团。例如,这种可自由基聚合组分可以含有一种或多种可自由基聚合单体或低聚物,其具有一个或多个可加成聚合烯属不饱和基团、可交联烯属不饱和基团、可开环聚合基团、叠氮基、芳基重氮盐基团、芳基重氮磺酸盐基团或其组合。类似地,也可以使用具有此类可自由基聚合基团的可交联聚合物。

[0090] 可以聚合或交联的合适的烯属不饱和组分包括具有一个或多个可聚合基团的烯属不饱和可聚合单体,包括醇的不饱和酯,例如多元醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。也可以使用低聚物或预聚物,例如氨基甲酸酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、环氧化物丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,以及不饱和聚酯树脂。在一些实施方案中,可自由基聚合组分包括羧基。

[0091] 有用的可自由基聚合组分包括含有可加成聚合烯属不饱和基团,包括多个丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团及其组合的可自由基聚合单体或低聚物,或可自由基交联聚合物。可自由基聚合化合物包括衍生自具有多个可聚合基团的脲氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯或氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯的那些。例如,可以通过使基于六亚甲基二异氰酸酯的 DESMODUR® N100 脂族多异氰酸酯 (Bayer Corp., Milford, Conn.) 与丙烯酸羟乙基酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应,来制备可自由基聚合组分。有用的可自由基聚合化合物包括购自 Kowa American 的 NK Ester A-DPH (六丙烯酸二季戊四醇酯),和购自 Sartomer Company, Inc. 的 Sartomer 399 (五丙烯酸二季戊四醇酯)、Sartomer 355 (四丙烯酸双三羟甲基丙烷酯)、Sartomer 295 (四丙烯酸季戊四醇酯) 和 Sartomer 415 [乙氧基化 (20) 三丙烯酸三羟甲基丙烷酯]。

[0092] 许多其它可自由基聚合组分是本领域技术人员已知的,并且在大量文献中描述,所述文献包括 Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists (光反应聚合物:抗蚀剂科学和技术), A Reiser, Wiley, 纽约, 1989, 102-177 页, B. M. Monroe 的 Radiation Curing: Science and Technology (辐射固化:科学和技术), S. P. Pappas 主编, Plenum, 纽约, 1992, 399-440 页, 和 A. B. Cohen 和 P. Walker 的“Polymer Imaging (聚合物成像)”, Imaging Processes and Material (成像方法和材料), J. M. Sturge 等 (主编), Van Nostrand Reinhold, 纽约, 1989, 226-262 页。例如,有用的可自由基聚合组分也在 EP 1, 182, 033A1 (以上注释), 从段落 [0170] 起, 和 US 6, 309, 792 (Hauck 等)、6, 569, 603 (Furukawa) 和 6, 893, 797 (Munnelly 等) 中描述。

[0093] 其它有用的可自由基聚合组分包括共同未决和通常转让的美国序列号 11/949, 810 (2007 年 12 月 4 日由 Bauman、Dwars、Strehmel、Simpson、Savariar-Hauck 和 Hauck 提交) 中描述的那些, 其包括 1H- 四唑基团。

[0094] 除了上述可自由基聚合组分之外或代替上述可自由基聚合组分, IR 辐射敏感组合物可以包括聚合物材料, 所述聚合物材料包括连接到主链的侧链, 该侧链包括一个或多个可以响应由引发剂组合物 (如下所述) 产生的自由基而聚合 (交联) 的可自由基聚合基团 (例如烯属不饱和基团)。每个分子中可以存在至少两个这些侧链。可自由基聚合基团 (或烯属不饱和基团) 可以是连接到聚合物主链的脂族或芳族丙烯酸酯侧链的一部分。通常, 每个分子中存在至少 2 个和至多 20 个此类基团, 或典型地每个分子中存在 2 至 10 个此类基团。

[0095] 这种可自由基聚合聚合物也可以包括亲水性基团, 包括但不限于羧基、磺基或磷酸基, 其每个均直接连接到主链或以不同于可自由基聚合侧链的侧链部分的形式连接。

[0096] 可以以这种方式使用的包括聚合物的有用商业产品包括购自 Bayer MaterialScience 的 Bayhydrol® UV VP LS 2280、Bayhydrol® UV VP LS 2282、Bayhydrol® UV VP LS 2317、Bayhydrol® UV VP LS 2348 和 Bayhydrol® UV XP 2420, 和购自 BASF 的 Laromer™ LR 8949、Laromer™ LR 8983 和 Laromer™ LR 9005。

[0097] 一种或多种可自由基聚合组分 (单体、低聚物或聚合物) 可以以基于可成像层的总干重, 至少 10 wt% 和至多 80 wt%, 和典型地 20 至 50 wt% 的量存在于可成像层中。可自由基聚合组分对全部聚合物基料 (如下所述) 的重量比通常为 5 :95 至 95 :5, 和典型地为 10 :90 至 90 :10, 或甚至为 30 :70 至 70 :30。

[0098] IR 辐射敏感组合物还包括引发剂组合物, 所述引发剂组合物包括一种或多种当组合物暴露于成像辐射时产生足以引发全部各种可自由基聚合组分聚合的自由基的引发剂。引发剂组合物通常对红外成像辐射敏感, 所述红外成像辐射相当于至少 700 nm 和至多 1400 nm 并且包括 1400 nm (典型地为 750 至 1250 nm) 的光谱范围。使用合乎一种或多种所需成像波长的引发剂组合物。

[0099] 引发剂组合物可以以至少 1.2 :1 和至多 3.0 :1, 以及典型地 1.4 :1 至 2.5 :1 或 1.4 :1 至 2.0 :1 的摩尔比率包括一种或多种碘鎓阳离子和一种或多种含硼阴离子。

[0100] 有用的碘鎓阳离子是本领域中公知的, 包括但不限于 US 2002/0068241 (Oohashi 等)、WO 2004/101280 (Munnelly 等) 和 US 5, 086, 086 (Brown-Wensley 等)、5, 965, 319 (Kobayashi) 以及 6, 051, 366 (Baumann 等)。例如, 有用的碘鎓阳离子包括带正电碘鎓,

(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]⁻部分和合适的带负电平衡离子。这种碘鎓盐的代表性实例可以为购自 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY) 的 Irgacure® 250, 即 (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]六氟磷酸碘鎓, 并以 75% 碳酸亚丙基酯溶液的形式提供。

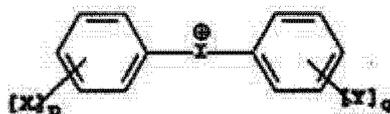
[0101] 碘鎓阳离子可以与合适数量的带负电平衡离子配对, 所述平衡离子例如是卤离子、六氟磷酸根、硫代硫酸根、六氟铋酸根、四氟硼酸根、磺酸根、氢氧根、高氯酸根、对本领域技术人员显而易见的其它平衡离子。

[0102] 因此, 碘鎓阳离子可以作为一种或多种碘鎓盐的一部分提供, 以及如下所述, 碘鎓阳离子可以以还含有合适的含硼阴离子的碘鎓硼酸盐的形式提供。例如, 碘鎓阳离子和含硼阴离子可以作为如下所述结构 (IB) 和 (IBz) 的组的盐的一部分提供, 或碘鎓阳离子和含硼阴离子两者可以由不同的来源提供。但是, 如果它们至少由碘鎓硼酸盐提供, 因为这种盐通常提供 1:1 的碘鎓阳离子对含硼阴离子的摩尔比率, 所以另外的碘鎓阳离子由其它来源, 例如上述碘鎓盐提供。

[0103] 例如, 可成像层 (和元件) 可以包括碘鎓阳离子的混合物, 其中的一些衍生自碘鎓硼酸盐 (如下所述), 其中的其它衍生自不含硼的碘鎓盐 (上述)。当存在两种碘鎓盐时, 衍生自碘鎓硼酸盐的碘鎓对衍生自不含硼的碘鎓盐的碘鎓的摩尔比率可以为至多 5:1 和典型地为至多 2.5:1。

[0104] 一种有用的碘鎓阳离子包括由以下结构 (IB) 表示的二芳基碘鎓阳离子:

[0105]



(IB)

[0106] 其中 X 和 Y 独立地为卤素基团 (例如氟、氯或溴)、取代或未取代的具有 1 至 20 个碳原子的烷基 (例如甲基、氯甲基、乙基、2-甲氧基乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、全部支化和线性戊基、1-乙基戊基、4-甲基戊基、全部己基异构体、全部辛基异构体、苯甲基、4-甲氧苯甲基、对-甲基苯甲基、全部十二烷基异构体、全部二十烷基异构体和取代或未取代的单-和多-、支化和线性卤代烷基)、取代或未取代的具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基 (例如取代或未取代甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、(2-羟基十四烷基)氧基和各种其它线性和支化亚烷基氧基烷氧基)、取代或未取代的在碳环芳族环中具有 6 或 10 个碳原子的芳基 (例如取代或未取代苯基和萘基, 包括单和多卤苯基和萘基), 或取代或未取代的在环结构中具有 3 至 8 个碳原子的环烷基 (例如取代或未取代环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基和环辛基)。典型地, X 和 Y 独立地为取代或未取代的具有 1 至 8 个碳原子的烷基、具有 1 至 8 个碳原子的烷氧基, 或在环中具有 5 或 6 个碳原子的环烷基, 和更优选 X 和 Y 独立地为取代或未取代的具有 3 至 6 个碳原子的烷基 (特别是具有 3 至 6 个碳原子的支化烷基)。因此, X 和 Y 可以为相同或不同的基团, 各个 X 基团可以为相同或不同的基团, 和各个 Y 基团可以为相同或不同的基团。考虑了“对称”和“不对称”二芳基碘鎓硼

酸盐化合物两者,但是“对称”化合物是优选的(也即它们在两个苯基环上具有相同基团)。

[0107] 另外,两个或多个相邻的 X 或 Y 基团可以结合形成与各自苯基稠合的碳环或杂环。

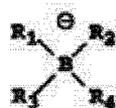
[0108] X 和 Y 基团可以在苯环上的任一位置,但是典型地它们在任一或两个苯环上的 2- 或 4- 位。

[0109] 不论硼阳离子中存在的 X 和 Y 基团是何种类型, X 和 Y 取代基中的碳原子的总数通常为至少 6 个,和典型地为至少 8 个,和至多 40 个碳原子。因此在一些化合物中,一个或多个 X 基团可以包括至少 6 个碳原子,并且 Y 不存在 (q 为 0)。可选择地,一个或多个 Y 基团可以包括至少 6 个碳原子,并且 X 不存在 (p 为 0)。此外,一个或多个 X 基团可以包括少于 6 个碳原子并且一个或多个 Y 基团可以包括少于 6 个碳原子,只要 X 和 Y 两者中碳原子的总数为至少 6 个。此外,在两个苯环上可以存在总共至少 6 个碳原子。

[0110] 在结构 IB 中, p 和 q 独立地为 0 或 1 至 5 的整数,条件是 p 或 q 为至少 1。典型地, p 和 q 两者为至少 1,或 p 和 q 各自为 1。因此,应理解不被 X 或 Y 基团取代的苯环中的碳原子在其环位处具有氢原子。

[0111] 有用的含硼阴离子为具有四个连接到硼原子的有机基的有机阴离子。这种有机阴离子可以为脂族、芳族、杂环,或任何这些的组合。通常,有机基为取代或未取代的脂族或碳环芳族基。例如,有用的含硼的阴离子可以由以下结构 (IB₂) 表示:

[0112]



(IB₂)

[0113] 其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为不同于氟烷基的取代或未取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、全部戊基异构体、2- 甲基戊基、全部己基异构体、2- 乙基己基、全部辛基异构体、2, 4, 4- 三甲基戊基、全部壬基异构体、全部癸基异构体、全部十一烷基异构体、全部十二烷基异构体、甲氧基甲基和苯甲基), 取代或未取代的在芳族环中具有 6 至 10 个碳原子的碳环芳基(例如苯基、对- 甲基苯基、2, 4- 甲氧基苯基、萘基和五氟苯基), 取代或未取代的具有 2 至 12 个碳原子的烯基(例如乙烯基、2- 甲基乙烯基、烯丙基、乙烯基苯甲基、丙烯酰基和克酮酰基 (crotonoyl)), 取代或未取代的具有 2 至 12 个碳原子的炔基(例如乙炔基、2- 甲基乙炔基和 2, 3- 丙炔基), 取代或未取代的在环结构中具有 3 至 8 个碳原子的环烷基(例如环丙基、环戊基、环己基、4- 甲基环己基和环辛基), 或取代或未取代的具有 5 至 10 个碳、氧、硫和氮原子的杂环基(包括芳族和非芳族基两者, 例如取代或未取代的吡啶基、嘧啶基、咪唑基、吡咯基、咪唑基、三唑基、四唑基、吡唑基、喹啉基、噁二唑基和苯并噁唑基)。另外, 两个或多个 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 可以连接在一起与硼原子形成杂环, 这种环具有至多 7 个碳、氮、氧或氮原子。R₁ 至 R₄ 基团都不包含卤素原子, 特别是氟原子。

[0114] 典型地, R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为如以上定义的取代或未取代的烷基或芳基, 更典型地, R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 的至少 3 个为相同或不同的取代或未取代的芳基(例如取代或未取代苯基)。例如, 全部 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 可以为相同或不同的取代或未取代芳基, 或全部基团为取代或未取代苯基。Z⁻ 可以为四苯基硼酸盐, 其中苯基是取代或未取代的(例如全部为未取

代苯基)。

[0115] 一些代表性的硼酸碘鎓化合物包括但不限于四苯基硼酸 4-辛氧基苯基苯基碘鎓、四苯基硼酸 [4-[(2-羟基十四烷基)-氧基]苯基]苯基碘鎓、四苯基硼酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓、四苯基硼酸 4-甲基苯基-4'-己基苯基碘鎓、四苯基硼酸 4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓、四(五氟苯基)硼酸二(叔丁基苯基)碘鎓、四苯基硼酸 4-己基苯基-苯基碘鎓、正丁基三苯基硼酸 4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓、四苯基硼酸 4-环己基苯基-4'-苯基碘鎓、四苯基硼酸 2-甲基-4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓、四[3,5-二(三氟甲基)苯基]-硼酸 4-甲基苯基-4'-戊基苯基碘鎓、四(五氟苯基)硼酸 4-甲氧基苯基-4'-环己基苯基碘鎓、四(4-氟苯基)硼酸 4-甲基苯基-4'-十二烷基苯基碘鎓、四(五氟苯基)硼酸二(十二烷基苯基)碘鎓和四(1-咪唑基)硼酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓。也可以在硼酸碘鎓引发剂组合物中使用两种或多种这些化合物的混合物。

[0116] 这种硼酸二芳基碘鎓化合物通常可以通过使芳基碘化物与取代或未取代的芳烃反应,随后与硼酸盐阴离子进行离子交换来制备。各种制备方法的细节在 US 6,306,555 (Schulz 等)和其中引用的文献,以及 Crivello, J. Polymer Sci, Part A: Polymer Chemistry, 37, 4241-4254 (1999) 中描述。

[0117] 含硼阴离子还可以作为如下所述红外辐射吸收染料(例如阳离子染料)的一部分来提供。这种含硼阴离子通常用如上所述结构 (IBz) 定义。

[0118] 碘鎓阳离子和含硼阴离子通常以基于可成像层的总干重,至少 1% 和至多 15% 且包括 15%, 和典型地为至少 4% 和至多 10% 且包括 10% 的合并量存在于可成像层中。各种引发剂组分的最佳量可以按照各种化合物和所需的辐射敏感组合物的敏感性而不同,并且将是本领域技术人员显而易见的。

[0119] 可成像层还可以包括杂环巯基化合物,包括巯基三唑、巯基苯并咪唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并噁唑、巯基苯并噻二唑、巯基四唑,例如在 US 6,884,568 (Timpe 等)中描述的那些,其量为基于辐射敏感组合物的全部固体,至少 0.5 和至多 10 wt% 且包括 10 wt%。有用的巯基三唑包括 3-巯基-1,2,4-三唑、4-甲基-3-巯基-1,2,4-三唑、5-巯基-1-苯基-1,2,4-三唑、4-氨基-3-巯基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,5-二苯基-1,2,4-三唑和 5-(对-氨基苯基)-3-巯基-1,2,4-三唑。

[0120] 一些有用的引发剂组合物包括以下组合:

[0121] 仅由不含硼的碘鎓盐提供的碘鎓阳离子和独立地由包括阳离子红外染料的其它盐提供的含硼阴离子,

[0122] 由不含硼的碘鎓盐和硼酸碘鎓提供的碘鎓阳离子和仅由硼酸碘鎓提供的含硼阴离子,或

[0123] 由不含硼的碘鎓盐和硼酸碘鎓提供的碘鎓阳离子和由硼酸碘鎓及其它来源(例如阳离子 IR 染料)提供的含硼阴离子。

[0124] 辐射敏感组合物通常包括一种或多种辐射吸收化合物,例如红外辐射吸收化合物,其吸收成像辐射,或使所述组合物对 λ_{\max} 在上述电磁波谱的 IR 区域中的成像辐射(例如 700 至 1400 nm)敏感。

[0125] 红外辐射吸收染料可以以基于可成像层的总干重,通常至少 0.5% 和至多 10% 且包括 10%,和通常至少 1% 和至多 10% 且包括 10% 的量存在于辐射敏感组合物中。这一目的所需的具体量将是本领域技术人员显而易见的,取决于使用的特定化合物。

[0126] 可成像层还包括通常具有至少 2,000 和至多 1,000,000 且包括 1,000,000,至少 10,000 和至多 200,000 且包括 200,000,或至少 10,000 和至多 100,000 且包括 100,000 的分子量的主聚合物基料。

[0127] 一种或多种主聚合物基料可以占至少 10 wt% 和至多 80 wt% (通常为 15 至 40 wt%),基于辐射敏感组合物(或可成像层)的总干重。聚合物基料可以是均质的,也即溶于涂料溶剂,或它们可以以离散颗粒的形态存在。

[0128] 有用的主聚合物基料包括但不限于(甲基)丙烯酸和酸酯树脂[例如(甲基)丙烯酸酯]、聚乙烯醇缩醛、酚醛树脂、衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、苯乙烯、N-取代环状酰亚胺或马来酸酐的聚合物,包括 EP 1,182,033 (Fujimaki 等)和 US 6,309,792 (Hauck 等)、6,352,812 (Shimazu 等)、6,569,603 (Furukawa 等)和 6,893,797 (Munnelly 等)中描述的那些。同样有用的是 US 7,175,949 (Tao 等)中描述的乙烯基咪唑聚合物和 US 7,279,255 (Tao 等)中描述的具有侧挂乙烯基的聚合物。也可使用颗粒形式的聚乙二醇甲基丙烯酸酯/丙烯腈/苯乙烯的共聚物、羧基苯基甲基丙烯酰胺/-丙烯腈/甲基丙烯酰胺/N-苯基马来酰亚胺的溶解共聚物、聚乙二醇甲基丙烯酸酯/丙烯腈/-乙烯基咪唑/苯乙烯/甲基丙烯酸的共聚物、N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酰胺/甲基丙烯酸、氨基甲酸酯-丙烯酸中间体 A (对-甲苯磺酰基异氰酸酯和甲基丙烯酸羟基乙酯的反应产物)/-丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺,和 N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺/-甲基丙烯酸/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺。

[0129] 在许多实施方案中,可成像层包括一种或多种以平均粒度为 10 至 500 nm,和典型地为 150 至 450 nm 的离散颗粒形式存在并且通常均匀分布在该层内的主聚合物基料。颗粒状聚合物基料在室温下以例如水性分散体中的离散颗粒的形式存在。但是,例如在用来干燥涂布的可成像层配制料的温度下,颗粒也可以部分聚结或变形。即使在这种情况下,颗粒状结构也不破坏。这种聚合物基料通常具有如由折射率测定的至少 30,000 和典型地至少 50,000 至 100,000,或 60,000 至 80,000 的分子量(Mn)。

[0130] 一些有用的主聚合物基料包括具有侧挂聚(环氧烷)侧链的聚合物乳液或聚合物分散体,其可以使得可成像元件成为“印刷机内”可显影的。这种主聚合物基料例如在 US 6,582,882 (Pappas 等)和 6,899,994 (上述)和 US 2005/0123853 (Munnelly 等)中描述。这些主聚合物基料以离散颗粒形式存在于可成像层中。

[0131] 其它有用的主聚合物基料具有疏水性主链并且包含以下 a) 和 b) 重复单元两者,或仅仅 b) 重复单元:

[0132] a) 具有直接连接至疏水性主链的侧挂氰基的重复单元,和

[0133] b) 具有包括聚(环氧烷)链段的亲水性侧基的重复单元。

[0134] 这些主聚合物基料包括聚(环氧烷)链段,例如聚(环氧乙烷)或聚(环氧丙烷)链段。这些聚合物可以为具有主链聚合物和聚(环氧烷)侧挂侧链或链段的接枝共聚物,或具有含(环氧烷)重复单元和含非(环氧烷)重复单元的嵌段的共聚物。接枝和嵌段共聚物都可以另外具有直接连接至疏水性主链的氰基侧基。环氧烷结构单元通常为 C₁ 至 C₆。

环氧烷基,和更通常为 C₁ 至 C₃ 环氧烷基。亚烷基部分可以为线性或支化的,或者其取代形式。

[0135] 仅举例来说,此类重复单元可以包括包含氰基、氰基-取代亚烷基或氰基-终止亚烷基的侧基。重复单元也可以衍生自烯属不饱和可聚合单体,例如丙烯腈、甲基丙烯腈、氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯或其组合。但是,氰基可以通过其它传统方法引入聚合物中。这种含氰基聚合物基料的实例例如在 US 2005/003285 (Hayashi 等) 中描述。

[0136] 同样举例来说,这种主聚合物基料可以通过使合适的烯属不饱和可聚合单体或大单体的组合物或混合物聚合形成,所述烯属不饱和可聚合单体或大单体例如是:

[0137] A) 丙烯腈、甲基丙烯腈或其组合,

[0138] B) 丙烯酸或甲基丙烯酸的聚(环氧烷)酯,例如聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯或其组合,和

[0139] C) 任选的单体,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、羟基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸苯甲基酯)、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺,或这类单体的组合。

[0140] 这种主聚合物基料中的聚(环氧烷)链段的量为 0.5 至 60 wt%,和典型地为 2 至 50 wt%。嵌段共聚物中的聚(环氧烷)链段的量通常为 5 至 60 wt%,和典型地为 10 至 50 wt%。同样可能的是具有聚(环氧烷)侧链的主聚合物基料以离散颗粒的形式存在。

[0141] 主聚合物基料通常以基于可成像层总干重,至少 10% 和至多 90%,和典型地 10 至 70% 的量存在于辐射敏感组合物中。这些基料可以构成全部聚合物基料(主聚合物基料加任何副聚合物基料)干重的至多 100%。

[0142] 除了主聚合物基料之外,可成像层中也可以使用另外的聚合物基料(“副”聚合物基料)。这种聚合物基料可以为不同于上述那些聚合物基料的本领域中已知的用于负性工作辐射敏感组合物的任何那些聚合物基料。一种或多种副聚合物基料可以以基于可成像层的干燥涂布量,1.5 至 70 wt% 和典型地 1.5 至 40 wt% 的量存在,并且其可以构成全部聚合物基料干重的 30 至 60 wt%。

[0143] 副聚合物基料也可以为颗粒状聚合物,其具有包括多个(至少两个)氨基甲酸酯部分的主链。这种聚合物基料通常具有如由动态光散射测定的至少 2,000 和典型地至少 100,000 至 500,000,或 100,000 至 300,000 的分子量(Mn)。这些聚合物基料通常以颗粒形式存在于可成像层中,意味着它们在室温下以例如水性分散体中的离散颗粒形式存在。但是,例如在用来干燥涂布的可成像层配制料的温度下,颗粒也可以部分聚结或变形。即使在这种情况下,颗粒状结构也不破坏。在大多数实施方案中,这些聚合物基料的平均粒度为 10 至 300 nm,平均粒度典型地为 30 至 150 nm。颗粒状副聚合物基料通常可以商购,并且以具有至少 20% 和至多 50% 固体的水性分散体形式使用。可能的是这些聚合物基料在相同或不同分子中的氨基甲酸酯部分之间发生至少部分交联,所述交联可以在聚合物制造期间已经发生。仍然保留可用于在成像期间反应的可自由基聚合基团。

[0144] 副聚合物基料可以是均质的,也即溶于涂料溶剂,或它们可以以离散颗粒的形态存在。这种副聚合物基料包括但不限于(甲基)丙烯酸和酸酯树脂[例如(甲基)丙烯酸酯]、聚乙烯醇缩醛、酚醛树脂、衍生自苯乙烯、N-取代的环状酰亚胺或马来酸酐的聚合物,例如 EP 1,182,033A1 (Fujimaki 等) 和 US 6,309,792 (Hauck 等)、6,352,812 (Shimazu

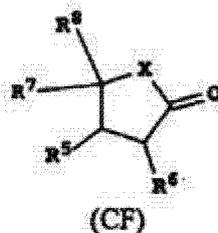
等)、6,569,603 (Furukawa 等) 和 6,893,797 (Munnelly 等) 中描述的那些。同样有用的是 US 7,175,949 (Tao 等) 中描述的乙烯基咪唑聚合物和 US 7,279,255 (Tao 等) 中描述的具有侧挂乙烯基的聚合物。可使用颗粒形式的聚乙二醇甲基丙烯酸酯 / 丙烯腈 / 苯乙烯的共聚物、衍生自羧基苯基甲基丙烯酸酯 / 丙烯腈 / 甲基丙烯酸酯 / N- 苯基马来酰亚胺的溶解共聚物、衍生自聚乙二醇甲基丙烯酸酯 / 丙烯腈 / 乙烯基咪唑 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸的共聚物、衍生自 N- 苯基马来酰亚胺 / 甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸的共聚物、衍生自氨基甲酸酯 - 丙烯酸中间体 A (对 - 甲苯磺酰基异氰酸酯和甲基丙烯酸羟基乙酯的反应产物) / 丙烯腈 / N- 苯基马来酰亚胺的共聚物, 和衍生自 N- 甲氧基甲基甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯腈 / N- 苯基马来酰亚胺的共聚物。

[0145] 另外的有用的副聚合物基料为在整个可成像层中 (通常均匀地) 分布的颗粒状聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸) 杂化物。这些杂化物各自具有 50,000 至 500,000 的分子量, 颗粒具有 10 至 10,000 nm (优选 30 至 500 nm 和更优选 30 至 150 nm) 的平均粒度。这些杂化物性质上可以为“芳族的”或“脂族的”, 取决于其制造中使用的特殊反应物。也可以使用两种或多种聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸) 杂化物的颗粒的共混物。一些聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸) 杂化物可以以分散体的形式购自 Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA), 例如聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸) 杂化物颗粒的 Hybridur® 540、560、570、580、870、878、880 聚合物分散体。这些分散体通常包括合适的含水介质中的至少 30 固体 % 的聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸) 杂化物颗粒, 所述含水介质也可以包括商业表面活性剂、消泡剂、分散剂、缓蚀剂和任选颜料和水混溶性有机溶剂。

[0146] 可成像层也可以包括螺内酯 (spirolactone) 或螺内酰胺 (spirolactam) 色料前体。此类化合物通常是无色的或弱着色的, 直到存在的酸引起开环, 形成着色物质, 或更强烈着色的物质。

[0147] 例如, 有用的螺内酯和螺内酰胺色料前体包括由以下结构 (CF) 表示的化合物:

[0148]

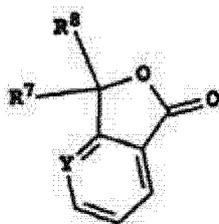


[0149] 其中 X 为 -O- 或 -NH-, R^5 和 R^6 一起形成碳环或杂环稠环。碳环稠环可以是饱和或不饱和的, 并且大小通常为 5 至 10 个碳原子。通常存在 6- 元苯稠环。这些环可以是取代或未取代的。

[0150] R^7 和 R^8 独立地为取代或未取代的饱和 (芳基) 或不饱和 (环烷基) 的碳环基团。通常, 它们为在环中具有 6 或 10 个碳原子的取代或未取代芳基。 R^7 和 R^8 也可以独立地为 5- 至 10- 元取代或未取代的杂环基团 (例如吡咯和吡啶环)。另外, R^7 和 R^8 可以一起形成如先前定义的取代或未取代碳环或杂环。

[0151] 更有用的色料前体可以由以下结构 (CF-1) 表示:

[0152]

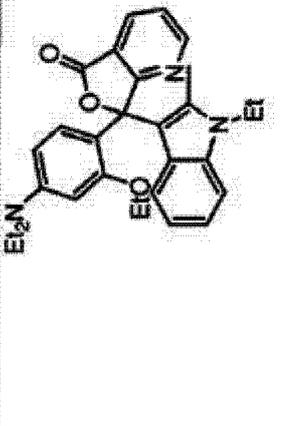
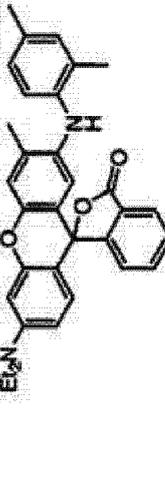
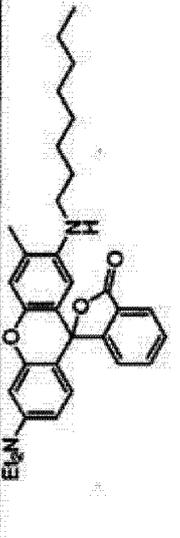
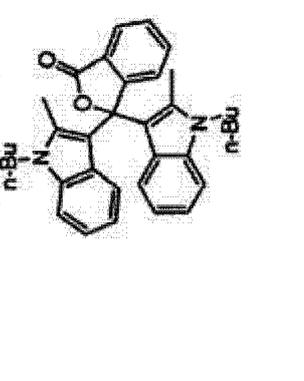
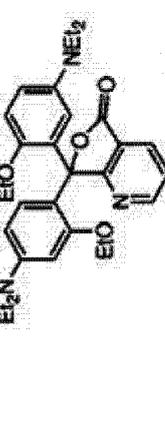
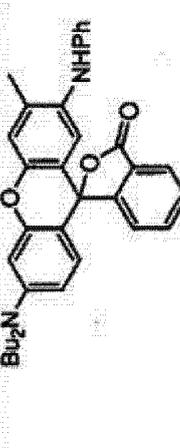


[0153] 其中 Y 为氮原子或甲川基团, R^7 和 R^8 如上所述。其中 Y 为甲川基团的化合物是特别有用的。

[0154] 有用的色料前体的实例包括但不限于结晶紫内酯、孔雀绿内酯、3-(N,N-二乙基氨基)-6-氯-7-(β -乙氧基乙基氨基) 荧烷、3-(N,N,N-三乙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-氯-7-邻-氯荧烷、2-(N-苯基-N-甲基氨基)-6-(N-对-甲苯基-N-乙基) 氨基荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-乙基-对-甲苯基氨基) 荧烷、3,6-二甲氧基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-5-甲基-7-(N,N-二苯甲基氨基) 荧烷、3-(N-环己基-N-甲基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基-7-二甲代苯氨基 (xylidino) 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基-7-氯荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲氧基-7-氯荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-(4-氯苯胺基) 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-氯荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-苯甲基氨基荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7,8-苯并荧烷、3-(N,N-二丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N,N-二丁基氨基)-6-甲基-7-二甲代苯氨基荧烷、3-哌啶基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3,3-二(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基) 苯酐、3,3-二(1-正丁基-2-甲基吡啶-3-基) 苯酐、3,3-二(对-二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酐、3-(4-二乙基氨基-2-乙氧苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-氮杂苯酐和 3-(4-二乙基氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基) 苯酐。

[0155] 一些特别有用的色料前体由以下结构表示：

[0156]

| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| Blue-63 | Black-15 | ODB-4 |
|  |  |  |
| Red-40 | GN-2 | ODB-2 |

[0157] 上述色料前体可以以基于可成像层总干重,至少 1 wt% 和至多 10 wt%,和典型地 3 至 6 wt% 的量存在。

[0158] 辐射敏感组合物(可成像层)可以进一步包括一种或多种磷酸酯(甲基)丙烯酸酯,每种具有通常大于 200 和典型地至少 300 和至多 1000 和包括 1000 的分子量。“磷酸酯(甲基)丙烯酸酯”也表示包括“磷酸酯甲基丙烯酸酯”及在丙烯酸酯部分中的乙烯基上具有取代基的其它衍生物。此类化合物及其在可成像层中的用途在在此引入的 US 7, 175, 969

(Ray 等) 中更详细地描述。

[0159] 代表性的磷酸酯(甲基)丙烯酸酯包括但不限于乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯(购自 Aldrich Chemical Co.), 以 Kayamer PM-2 购自 Nippon Kayaku (日本) 的甲基丙烯酸 2-羟乙基酯的磷酸酯, 以 Kayamer PM-21 (Nippon Kayaku, 日本) 的二(己内酯改性甲基丙烯酸 2-羟乙基酯)的磷酸酯, 和以 Phosmer M、Phosmer MH、Phosmer PE、Phosmer PEH、Phosmer PP 和 Phosmer PPH 购自 Uni-Chemical Co., Ltd. (日本) 的聚乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯。

[0160] 磷酸酯(甲基)丙烯酸酯可以以基于组合物的总干重, 至少 0.5 和至多 20% 且包括 20%, 和通常至少 0.9 和至多 10% 且包括 10% 的量存在于辐射敏感组合物中。

[0161] 可成像层也可以包括“主添加剂”, 其为具有至少 200 和至多 4000 且包括 4000 的分子量的聚(亚烷基二醇)或其醚或酯。这种主添加剂可以以基于可成像层的总干重, 至少 2 wt% 和至多 50 wt% 且包括 50 wt% 的量存在。有用的主添加剂包括但不限于聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇二甲醚、聚乙二醇单乙基醚、聚乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的一种或多种。同样有用的是 Sartomer SR9036 (乙氧基化(30)双酚 A 二甲基丙烯酸酯)、CD9038 (乙氧基化(30)双酚 A 二丙烯酸酯)、SR399 (二季戊四醇五丙烯酸酯) 和 Sartomer SR494 (乙氧基化(5)季戊四醇四丙烯酸酯) 和全部可以购自 Sartomer Company, Inc. 的类似化合物。在一些实施方案中, 主添加剂可以是“非反应性的”, 意味着其不含可聚合乙烯基。

[0162] 可成像层也可以包括基于可成像层的总干重, 至多 20 wt% 和包括 20 wt% 的“副添加剂”, 其为聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基咪唑)或聚酯。

[0163] 可成像层的另外的添加剂包括彩色显影剂或酸化合物。作为彩色显影剂, 包括单体酚类化合物、有机酸或其金属盐、邻羟基苯甲酸酯、酸性粘土、及例如 US 2005/0170282 (Inno 等) 中描述的其它化合物。酚类化合物的特殊实例包括但不限于 2, 4-二羟基二苯甲酮、4, 4'-异亚丙基-双酚(双酚 A)、对-叔丁基苯酚、2, 4-二硝基酚、3, 4-二氯苯酚、4, 4'-亚甲基双(2, 6'-二-叔丁基苯酚)、对-苯基苯酚、1, 1-二(4-羟苯基)环己烷、1, 1-二(4-羟苯基)-2-乙基己烯、2, 2-二(4-羟苯基)丁烷、2, 2'-亚甲基双(4-叔丁基苯酚)、2, 2'-亚甲基双(α -苯基-对甲酚)硫代二苯酚、4, 4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)磺酰基双酚、对-丁基苯酚-福尔马林缩合物和对-苯基苯酚-福尔马林缩合物。有用的有机酸或其盐的实例包括但不限于邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、马来酸、苯甲酸、没食子酸、邻-甲苯酸、对-甲苯酸、水杨酸、3-叔丁基水杨酸、3, 5-二-3-叔丁基水杨酸、5- α -甲基苯甲基水杨酸、3, 5-二(α -甲基苯甲基)水杨酸、3-叔辛基水杨酸及其锌、铅、铝、镁和镍盐。邻羟基苯甲酸酯的实例包括但不限于对-氧基苯甲酸乙酯、对-氧基苯甲酸丁酯、对-氧基苯甲酸庚酯和对-氧基苯甲酸苯甲基酯。这种彩色显影剂可以以基于可成像层总干重, 0.5 至 5 wt% 的量存在。

[0164] 可成像层也可以以常规的量包括各种任选的化合物, 包括但不限于分散剂、润湿剂、杀菌剂、增塑剂、用于涂布或其它性能的表面活性剂、稠化剂、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧剂、显影助剂、流变改性剂, 或其组合, 或平版印刷技术领域通常使用的任何其它助剂。有用的稠化剂包括羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和聚(乙烯基吡咯烷酮)。

[0165] 可成像元件

[0166] 可以通过向本发明的基材适当施涂如上所述辐射敏感组合物形成可成像层,来形成可成像元件。该基材可以在施涂辐射敏感组合物之前以下述各种方法进行处理或涂布,来改善亲水性。典型地,仅存在一个包括辐射敏感组合物的可成像层。

[0167] 元件可以包括施涂于和设置在可成像层之上的通常被称为外涂层(例如氧不可渗透外涂层)的元件,如 WO 99/06890 (Pappas 等)中所述。这种外涂层可以包括水溶性聚合物,例如聚(乙烯醇),聚(乙烯基吡咯烷酮),聚(亚乙基亚胺)或聚(乙烯基咪唑),两种或多种乙烯基吡咯烷酮、亚乙基亚胺和乙烯基咪唑的共聚物,此类聚合物的混合物,并且通常具有至少 0.1 g/m^2 和至多 4 g/m^2 且包括 4 g/m^2 的干燥涂层重量,其中一种或多种水溶性聚合物构成至少 90% 和至多 100% 的外涂层干重。在许多实施方案中,不存在这一外涂层,可成像层是可成像元件的最外层。

[0168] 辐射敏感组合物可以以涂布液体中的溶液或分散体的形式,使用任何适当设备和方法施涂于基材,所述方法例如是旋涂、刮涂、凹版涂布、口模涂布、狭缝涂布、棒涂、绕线棒涂布、辊涂或挤出机料斗涂布。组合物也可以通过喷涂施涂到合适的载体(例如印刷机内印刷筒)上。典型地,辐射敏感组合物被施涂并干燥形成可成像层,外涂层配制料被施涂在该层上。

[0169] 这种制造方法的说明为在合适的有机溶剂或其混合物[例如甲基乙基酮(2-丁酮)、甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇、丙酮、 γ -丁内酯、正丙醇、四氢呋喃和本领域中公知的其它有机溶剂,及其混合物]中混合可自由基聚合组分、主聚合物基料、包括碘~~阳~~阳离子和硼酸盐阴离子的引发剂组合物、红外辐射吸收化合物和辐射敏感组合物的任何其它组分,将所得溶液施涂于基材,和在合适的干燥条件下蒸发去除一种或多种溶剂。一些代表性的涂料溶剂和可成像层配制料在以下实施例中描述。在适当干燥之后,可成像层的涂层重量通常为至少 0.1 g/m^2 和至多 5 g/m^2 且包括 5 g/m^2 ,或至少 0.5 g/m^2 和至多 3.5 g/m^2 且包括 3.5 g/m^2 。

[0170] 可成像层下、基材上也可以存在多个层,以提高显影性或起隔热层的作用。底涂层应可溶于或至少可分散在处理溶液中,典型地具有较低导热系数。

[0171] 可以通过常规挤压涂布方法,由各个层组合物的熔融混合物施涂各个层。通常,这种熔融混合物不包含挥发性有机溶剂。

[0172] 在施涂各层配制料之间可以使用中间干燥步骤,以在涂布其它配制料之前去除溶剂。常规时间和温度下的干燥步骤也可以帮助防止各层混合。

[0173] 一旦已经在基材上施涂和干燥各个层,可以将可成像元件密封在水不可渗透材料中,所述水不可渗透材料基本上抑制湿气进出可成像元件,如在此引入作为参考的 US 7,175,969 (上述)中所述的。

[0174] 成像条件

[0175] 使用期间,可成像元件暴露于波长为 700 至 1500 nm 的合适的成像或曝光辐射源,例如近红外或红外辐射,取决于辐射敏感组合物中存在的辐射吸收化合物。例如,可以使用例如波长为至少 700 nm 和至多 1400 nm 且包括 1400 nm,和典型地为至少 750 nm 和至多 1250 nm 且包括 1250 nm 的来自红外激光器的成像或曝光辐射,进行成像。如果需要,可以同时使用多个波长下的成像辐射进行成像。

[0176] 用来曝光可成像元件的激光器通常为二极管激光器,因为二极管激光器体系安全和维修费低,但是也可以使用其它激光器,例如气态或固态激光器。激光成像的功率、强度和曝光时间的组合对于本领域技术人员来说将是显而易见的。目前,用于市售图像照排仪(imagesetter)的高性能激光器或激光二极管发射波长为至少 800 nm 和至多 850 nm 且包括 850 nm,或至少 1060 nm 和至多 1120 nm 且包括 1120 nm 的红外辐射。

[0177] 成像设备可以仅起制版照排仪(platesetter)的作用,或者其可以直接引入到平版印刷机中。在后一情况下,印刷可以紧接着成像和显影之后开始,由此显著减少印刷机准备时间。成像设备可以配置为平板记录仪或鼓记录仪,具有安装到鼓的内或外圆柱形表面的可成像元件。有用的成像设备的实例可以使用 Kodak® Trendsetter 型制版机,购自 Eastman Kodak Company(Burnaby, British Columbia, 加拿大),其包含发射波长为约 830 nm 的近红外线辐射的激光二极管。其它合适的成像源包括 Crescent 42T 制版照排仪,其以 1064 nm 的波长工作(购自 Gerber Scientific, 芝加哥, IL),以及 Screen PlateRite 4300 系列或 8600 系列制版照排仪(购自 Screen, 芝加哥, IL)。其它有用的辐射源包括直接成像印刷机,当将其安装在印刷版圆筒上时可用于使元件成像。合适的直接成像印刷机的实例包括 Heidelberg SM74-DI 印刷机(购自 Heidelberg, Dayton, OH)。

[0178] 通常可以在至少 30 mJ/cm² 和至多 500 mJ/cm² 且包括 500 mJ/cm²,和典型地至少 50 mJ/cm² 和至多 300 mJ/cm² 且包括 300 mJ/cm² 的成像能量用红外辐射进行成像,取决于可成像层的敏感性。

[0179] 虽然在本发明的实践中希望使用激光器成像,但是成像可以由以成像方式提供热能的任何其它手段提供。例如,成像可以在所谓的“热敏印刷”中使用热蚀刻头(热印刷头)实现,如 US 5,488,025 (Martin 等)中描述的。热印刷头是可商购的(例如 Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001 和 TDK Thermal Head F415 HH7-1089)。

[0180] 显影和印刷

[0181] 可成像元件的成像产生包括成像(曝光)和未成像(未曝光)区域的潜像的已成像元件。用合适的显影或处理溶液显影成像元件仅主要去除各个层的未曝光区域并且揭露基材的亲水性表面。因此,可成像元件为“负性工作”(例如负性工作平版印刷版前体)。已曝光(或成像)区域接收油墨,而未曝光(或未成像)区域中的基材排斥油墨。

[0182] 显影可以在印刷机外进行充足的时间,以去除成像元件的未成像(未曝光)区域,但是时间长度不足以去除曝光区域。因此,可成像层的未成像(未曝光)区域被称作在显影剂中“可溶”或“可去除”,因为它们在显影剂或处理溶液内比已成像(曝光)区域更容易去除、溶解或分散。因此,术语“可溶”也表示“可分散”。

[0183] 印刷机外显影的有用显影剂包括含有机溶剂的碱性显影剂,通常具有低于 12 的 pH 并且通常为一种或多种例如 2-乙基乙醇和 2-丁氧基乙醇的可与水混溶的有机溶剂的单相溶液。代表性的含溶剂碱性显影剂包括 ND-1 显影剂、955 显影剂、956 显影剂、989 显影剂和 980 显影剂(全部购自 Eastman Kodak Company)、HDN-1 显影剂(购自 Fuji)和 EN 232 显影剂(购自 Agfa)。

[0184] 通常,显影剂通过用包含显影剂的施涂器摩擦或擦拭外层,施涂至成像的元件。可选地,可以用显影剂刷涂成像的元件,或者可以通过用足够的力喷涂外层去除曝光区域,施涂显影剂。成像的元件可以浸入显影剂中。在所有情况下,特别在具有本发明的亲水性含

铝基材的平版印刷版中产生显影图像。

[0185] 显影之后,可以用水清洗成像元件并以合适的方式干燥。干燥的元件也可以用常规涂胶溶液(优选阿拉伯树胶)处理。

[0186] 可以在有或没有对 UV 或可见光辐射覆盖式(blanket)或泛光式(floodwise)曝光的基础上进行后烘烤工序。成像和显影的元件也可以在后焙工序中烘烤,以提高所得印刷版的工作期限(run length)。烘烤可以例如在 220℃至 240℃下进行 7 分钟到 10 分钟,或者在 120℃下进行 30 分钟。另外,在没有后烘烤操作的基础上可以进行覆盖式(blanket)UV 或可见光辐射曝光。

[0187] 可以向用于印刷的成像元件的印刷面施涂平版油墨和润版液。最外层的已曝光(未去除)区域吸收油墨,由成像和显影工艺暴露的基材的亲水性表面吸收润版液。然后将油墨转印到适合的接收材料(例如织物、纸张、金属、玻璃或塑料),在其上提供所需的图像印记。如果需要,中间“毡垫”辊可用于将油墨从成像的元件转印至接收材料。如果需要,可以使用常规的清洗工具和化学品在压印之间清洗成像的元件。

[0188] 可选择地,在成像之后和处理之前在有或没有曝光后烘烤(或预加热)步骤的基础上,可以使用通过仅主要去除未曝光区域“显影”已成像前体(显影)和在全部已成像和显影表面上形成保护层或涂层,在印刷机外处理已成像元件。在该第二个方面,处理溶液可以表现为有点类似于涂胶,其能够保护印刷版上的平版图像避免污染或损坏(例如氧化、指印、灰尘或划痕)。处理溶液为通常具有大于 2 和至多 11.5,典型地为 6 至 11,或为 6 至 10.5 的 pH 的水溶液,pH 使用合适量的酸或碱来调节。这种处理溶液、其组分和显影已成像负性工作可成像元件的用途的更多细节在共同未决和通常转让的 US 11/949,817(由 K. Ray、Tao 和 Clark 在 2007 年 12 月 4 日提交)中提供,在此将其引入作为参考。

[0189] 通常,成像之后,可以通过摩擦、喷淋、喷射、浸涂、浸没、涂布单一处理溶液,或者用单一处理溶液擦拭外层或使成像的前体与含有单一处理溶液的辊、浸渍垫或施涂器接触,将该单一处理溶液施涂至成像的前体。例如,成像的元件可以用处理溶液刷涂,或处理溶液可以倒在成像表面上或通过使用例如 EP 1,788,431A2(以上指明)的 [0124] 中所述的喷嘴体系,用足够力喷淋成像表面施涂至成像表面,以去除曝光区域。此外,可以将成像的元件浸入单一处理溶液中并用手或用设备摩擦。

[0190] 单一处理溶液可以也施涂于作为适宜装置的一个组件的处理单元(或站)中,所述组件具有至少一个用于在施涂单一处理溶液时摩擦或刷涂前体的辊。通过使用这种处理单元,成像层的曝光区域可以更彻底和迅速地从基材去除。剩余的单一处理溶液可以去除(例如使用涂刷器或轧辊)或者保留在所得印刷版上(和干燥),无需任何冲洗步骤。理想的是在使用机械装置(例如刷涂或绒辊)之前,使用处理器系统和装置进行处理,该处理器系统和装置允许处理溶液在成像前体上停留充足的处理溶液和前体成像涂层之间相互作用的时间。

[0191] 在本发明的许多实施方案中,如下更详细描述,已成像负性工作可成像元件可以在“印刷机内”显影。在大多数实施方案中,省略曝光后烘烤步骤。印刷机内显影避免了使用通常在常规处理装置中使用的碱性显影液。成像元件安装到印刷机上,其中当获得初始印刷印记时,可成像层中的未曝光区域由合适的润版液、平版印刷油墨或两者去除。水性润版液的典型成分包括 pH 缓冲剂、减感剂、表面活性剂和润湿剂、保湿剂、低沸点溶剂、

杀菌剂、防沫剂和多价螯合剂。润版液的代表性实例为 Varn Litho Etch 142W + Varn PAR (alcohol sub) (购自 Varn International, Addison, IL)。

[0192] 润版液被非成像区域,也即由成像和显影步骤揭露的亲水性基材表面吸收,油墨被成像层的已成像(未去除)区域吸收。然后将油墨转印到适合的接收材料(例如织物、纸张、金属、玻璃或塑料),在其上提供所需的图像印记。如果需要,中间“毡垫”辊可用于将油墨从成像的元件转印至接收材料。如果需要,可以使用常规的清洗工具在压印之间清洗成像的元件。

[0193] 以下实施例用来说明本发明的实际操作,但是并不用来以任何方式限制本发明。

具体实施方式

实施例

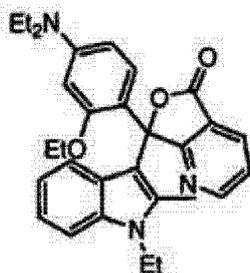
[0194] 除非另有说明,实施例中使用的化学组分可以从一种或多种商业来源获得,例如 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。

[0195] 实施例中使用的组分和材料和评价中使用的分析方法如下:

[0196] Byk® 336 为购自 Byk Chemie (Wallingford, CT) 的表面活性剂。

[0197] Blue 63 为具有以下结构的购自 Yamamoto Chemicals (日本)的螺内酯无色染料:

[0198]

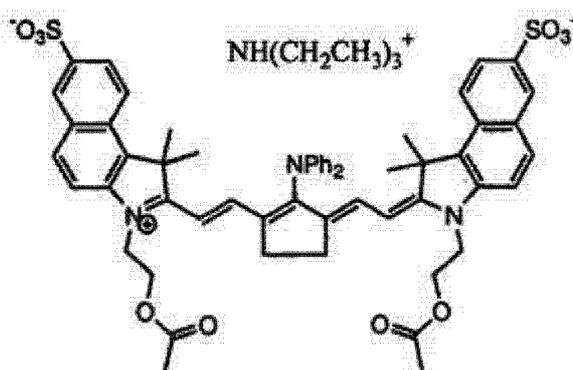


[0199] 接枝聚合物 A 为一种以正丙醇 / 水 (76/24) 中的 24% 固体使用的丙烯腈 / 苯乙烯 / 聚(乙二醇) 70/20/10 的接枝共聚物。该聚合物在 US 7,261,998 (Hayashi 等) 中被称作共聚物 10。

[0200] 引发剂 A 为四苯基硼酸二(4-叔丁基苯基)碘鎓。

[0201] IR 染料 A 为具有以下结构的花菁红外辐射吸收染料:

[0202]



IR 染料 A

[0203] Irgacure® 250 为 (4- 甲基苯基) [4-(2- 甲基丙基) 苯基]-, 六氟磷酸碘鎓, 购自 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY)。

[0204] Klucel E 为购自 Hercules Inc. (Wilmington, DE) 的羟丙基纤维素材料。

[0205] Masurf® 1520 为购自 Mason Chemicals (Arlington Heights, IL) 的氟表面活性剂。

[0206] MEHQ 表示氢醌单甲醚 (亦称 4- 甲氧基苯酚)。

[0207] MEK 表示甲基乙基酮。

[0208] 低聚物 A 为通过使 DESMODUR® N100 (基于六亚甲基二异氰酸酯的脂族多异氰酸酯树脂, 购自 Bayer Corp., Milford, CT) 与丙烯酸羟乙基酯和季戊四醇三丙烯酸酯 (2- 丁酮中的 800 wt% 溶液) 反应制备的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0209] Sartomer SR494 为购自 Sartomer Company, Inc. (Exton, PA) 的乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯。

[0210] Sipomer PAM-100 为购自 Rhodia (Cranbury, NJ) 的具有 4-5 个乙二醇单元的乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯。

[0211] SLE-A 为聚 (乙二醇) 二酸 (MW-600)。

[0212] SLE-B 为 1-[N-[聚 (3- 烯丙氧基 -2- 羟丙基)]-2- 氨基乙基]-2- 咪唑啉酮 (imidazolidinone)。

[0213] 合成实施例 1: 中间层化合物 A (IC-A) :

[0214] 步骤 1: 将 MEK (330.8 g, 在分子筛上干燥), 100 g Jeffamine ED-2003 (0.10 当量, 具有主要聚乙二醇主链的聚醚二胺, MW=2000, 购自 Huntsman) 和 5.06 g 三乙胺 (0.05 当量) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 1000 ml 烧瓶中。然后, 在 25°C 下 15 分钟内添加 5.22 g (0.05 当量) 甲基丙烯酰氯, 同时保持反应温度低于 35°C。两小时后将温度升高到 50°C 并搅拌另外一小时。将反应混合物冷却至室温。通过过滤去除盐酸三乙胺 (TEA : HCl 盐)。向溶液中添加 MEHQ (0.055 g)。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 100 g 中间体。

[0215] 步骤 2: 将来自步骤 1 (52.8 g, 0.022 当量) 的中间体、50.0 g 的 MEK (在分子筛上干燥) 和 0.05 g MEHQ 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 250 ml 烧瓶中。将反应混合物加热到 30°C 并在十分钟内添加 4.95 g 3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基异氰酸酯 (0.02 当量)。将反应混合物在 30°C 保持两

小时。由 2275cm^{-1} 处的异氰酸酯红外吸收带消失确认反应完成。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 55 g 粘稠材料, 随后溶于水 (10 wt% 溶液) 用于进一步使用。10% 水溶液是透明的。

[0216] 合成实施例 2: 中间层化合物 A1 (IC-A1):

[0217] 步骤 1: 将 MEK (331.9 g, 在分子筛上干燥), 90 g Jeffamine ED-900 (0.20 当量, 具有主要聚乙二醇主链的聚醚二胺, MW=2000, 购自 Huntsman) 和 10.19 g 三乙胺 (0.1 当量) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 1000 ml 烧瓶中。然后, 在 25°C 下 15 分钟内添加 10.45 g (0.1 当量) 甲基丙烯酰氯, 同时保持反应温度低于 35°C 。两小时后将温度升高到 50°C 并搅拌另外一小时。将反应混合物冷却至室温。通过过滤去除盐酸三乙胺 (TEA:HCl 盐)。向溶液中添加 MEHQ (0.055 g)。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 90 g 中间体。

[0218] 步骤 2: 将来自步骤 1 (35.5 g, 0.033 当量) 的中间体、59.2 g 的 MEK (在分子筛上干燥) 和 0.03 g MEHQ 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 250ml 烧瓶中。将反应混合物加热到 30°C 并在十五分钟内添加 7.42 g 3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基异氰酸酯。将反应混合物在 30°C 保持两小时。由 2275cm^{-1} 处的异氰酸酯红外吸收带消失确认反应完成。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 39 g 粘稠材料, 随后溶于水 (10 wt% 溶液) 用于进一步使用。10% 水溶液是略微混浊的。

[0219] 对比合成实施例 1: 中间层化合物 B (IC-B):

[0220] 步骤 1: 将 MEK (330.8 g, 在分子筛上干燥), 100.0 g 聚乙二醇 (0.10 当量, MW=2000, 购自 Alfa Aesar) 和 5.06 g 三乙胺 (0.05 当量) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 1000 ml 烧瓶中。然后, 在 25°C 下 15 分钟内添加 5.22 g (0.05 当量) 甲基丙烯酰氯, 同时保持反应温度低于 35°C 。两小时后将温度升高到 50°C 并搅拌另外一小时。将反应混合物冷却至室温。通过过滤去除盐酸三乙胺 (TEA:HCl 盐)。向溶液中添加 MEHQ (0.055 g), 并在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 90 g 中间体。

[0221] 步骤 2: 将来自步骤 1 (56.9 g, 0.0275 当量) 的中间体、63.4 g 的 MEK (在分子筛上干燥) 和 0.05 g MEHQ 和 0.315 g D_{22} (二月桂酸二丁锡) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 250 ml 烧瓶中。将反应混合物加热到 60°C 并在二十分钟内添加 6.18 g 3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基异氰酸酯 (0.025 当量)。将反应混合物在 60°C 保持 3 小时。由 2275cm^{-1} 处的异氰酸酯红外吸收带消失确认反应完成。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 60 g 粘稠材料, 随后溶于水 (10 wt% 溶液) 用于进一步使用。10% 水溶液是略微不透明的。

[0222] 对比合成实施例 2: 中间层化合物 C (IC-C):

[0223] 步骤 1: 将 MEK (383.8 g, 在分子筛上干燥), 112.5 g 聚乙二醇 (0.15 当量, MW=1500, 购自 Alfa Aesar) 和 7.59 g 三乙胺 (0.075 当量) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 1000 ml 烧瓶中。然后, 在 25°C 下 15 分钟内添加 7.84 g (0.075 当量) 甲基丙烯酰氯, 同时保持反应温度低于 35°C 。两小时后将温度升高到 50°C 并搅拌另外一小时。将反应混合物冷却至室温。通过过滤去除

盐酸三乙胺 (TEA :HCl 盐), 向溶液中添加 0.0825 g MEHQ。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 110 g 中间体。

[0224] 步骤 2: 将步骤 1 的中间体 (51.8 g, 0.033 当量)、110.6 g MEK (在分子筛上干燥)、0.05 g MEHQ 和 0.3 g D₂₂ (二月桂酸二丁锡) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 250 ml 烧瓶中。将反应混合物加热到 60°C 并在二十分钟内添加 7.42 g 3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基异氰酸酯 (0.03 当量)。将反应混合物在 60°C 保持 3 小时。由 2275cm⁻¹ 处的异氰酸酯红外吸收带消失确认反应完成。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK。获得约 55 g 液体材料, 随后溶于水 (10 wt% 溶液) 用于进一步使用。10% 水溶液是略微不透明的。

[0225] 对比合成实施例 3: 中间层化合物 D (IC-D):

[0226] 步骤 1: 将 MEK (361.5 g, 在分子筛上干燥), 100.0 g 聚乙二醇 (0.20 当量, MW=1000, 购自 Alfa Aesar) 和 10.19 g 三乙胺 (0.10 当量) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 1000 ml 烧瓶中。然后, 在 25°C 下经 15 分钟添加 10.43 g (0.10 当量) 甲基丙烯酰氯, 同时将反应温度保持在 35°C 最大值并搅拌另外 3 小时。将反应混合物冷却至室温。去除盐酸三乙胺盐并添加 0.056 g MEHQ。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK, 形成 105 g 中间体。

[0227] 步骤 2: 将来自步骤 1 (58.8 g, 0.055 当量) 的中间体、71.2 g 的 MEK (在分子筛上干燥)、0.05 g MEHQ 和 0.36 g D₂₂ (二月桂酸二丁锡) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 250 ml 烧瓶中。将反应混合物加热到 60°C 并在二十分钟内添加 12.36 g 3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基异氰酸酯 (0.05 当量)。将反应混合物在 60°C 保持两小时。由 2275cm⁻¹ 处的异氰酸酯红外吸收带消失确认反应完成。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK, 获得 75.6 g 粘稠材料, 随后溶于水 (10 wt% 溶液) 用于进一步使用。10% 水溶液是略微不透明的。

[0228] 对比合成实施例 4: 中间层化合物 E (IC-E):

[0229] 将 MEK (77.3 g, 在分子筛上干燥) 和 24.73 g 3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基异氰酸酯 (0.10 当量) 加入到装有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力平衡加料漏斗和氮气进口的四颈 250 ml 烧瓶中。将混合物加热到 60°C, 并在三十分钟内添加 52.6 g 聚(乙二醇) 甲基丙烯酸酯 (0.10 当量, MW=526) 的预混物。将反应混合物在 60°C 保持 3 小时。由 2275cm⁻¹ 处的异氰酸酯红外吸收带消失确认反应完成。在真空 (100 mm) 和加热 (45°C) 下去除 MEK, 获得 75 g 液体材料, 随后溶于水 (10 wt% 溶液) 用于进一步使用。10% 水溶液是略微不透明的 (乳状)。

[0230] 对比基材实施例 1: 制备基材 U (无中间层):

[0231] 该实施例说明基材 U, 没有中间层的铝平版印刷基材的制备。碱清洁 0.30 mm 厚的铝片材, 用盐酸电化学粒化, 在苛性碱溶液中蚀刻, 在硫酸中阳极化, 并使用常规程序充分冲洗和干燥。所得无后处理的基材 U 具有约 0.36 (K) 的 D_{min}, 约 2.5 g/m² 的氧化物重量, 和约 0.58 μm 的 Ra 粗糙度。氧化物层具有约 1 μm 的厚度。当在商业 ABDick 印刷机上测试时, 发现基材 U 排斥油墨。

[0232] 基材实施例 1: 基材 A (IC-A 中间层在基材 U 上) 的制备:

[0233] 本实施例说明制备基材 A。通过将 IC-A (4.55 g, 水中 10%) 和 Masurf® 1520 (1.36

g,水中1%)溶解在异丙醇(4.18 g)和水(89.91 g)中,制备中间层涂料配制料。将该配制料狭缝涂布在上述基材U的试样上,在约200 °F (93.3 °C)下在转鼓上干燥80秒,形成涂层重量为约0.06 g/m²的薄中间层。当在商业ABDick印刷机上测试时,发现所得基材排斥油墨。

[0234] 基材实施例2:基材A1(IC-A1中间层在基材U上)的制备:

[0235] 本实施例说明制备基材A。通过将IC-A1(4.55 g,水中10%)和Masurf® 1520(1.36 g,水中1%)溶解在异丙醇(4.18 g)和水(89.91 g)中,制备中间层涂料配制料。将该配制料涂布在上述基材U的试样上,在约200 °F (93.3 °C)下在转鼓上干燥80秒,形成涂层重量为约0.06 g/m²的薄中间层。当在商业ABDick印刷机上测试时,发现所得基材排斥油墨。

[0236] 对比基材实施例2:基材B(IC-B中间层在基材U上)的制备:

[0237] 本实施例说明制备基材B。通过将IC-B(4.55 g,水中10%)和Masurf® 1520(1.36 g,水中1%)溶解在异丙醇(4.18 g)和水(89.91 g)中,制备涂料配制料。将该配制料狭缝涂布在上述基材U的试样上,在约93.3 °C下在转鼓上干燥80秒,形成干燥涂层重量为约0.06 g/m²的薄中间层。当在商业ABDick印刷机上测试时,发现所得基材排斥油墨。

[0238] 对比基材实施例3:基材C(IC-C中间层在基材U上)的制备:

[0239] 本实施例说明制备基材C。通过将IC-C(4.55 g,水中10%)和Masurf® 1520(1.36 g,水中1%)溶解在异丙醇(4.18 g)和水(89.91 g)中,制备涂料配制料。将该配制料狭缝涂布在上述基材U的试样上,在约93.3 °C下在转鼓上干燥80秒,形成干燥涂层重量为约0.06 g/m²的薄中间层。当在商业ABDick印刷机上测试时,发现所得基材排斥油墨。

[0240] 对比基材实施例4:基材D(IC-D中间层在基材U上)的制备:

[0241] 本实施例说明制备基材D。通过将IC-D(4.55 g,水中10%)和Masurf® 1520(1.36 g,水中1%)溶解在异丙醇(4.18 g)和水(89.91 g)中,制备涂料配制料。将该配制料狭缝涂布在上述基材U的试样上,在约93.3 °C下在转鼓上干燥80秒,形成干燥涂层重量为约0.06 g/m²的薄中间层。当在商业ABDick印刷机上测试时,发现所得基材排斥油墨。

[0242] 对比基材实施例5:基材E(IC-E中间层在基材U上)的制备:

[0243] 本实施例说明制备基材E。通过将IC-E(4.55 g,水中10%)和Masurf® 1520(1.36 g,水中1%)溶解在异丙醇(4.18 g)和水(89.91 g)中,制备涂料配制料。将该配制料狭缝涂布在上述基材U的试样上,在约93.3 °C下在转鼓上干燥80秒,形成干燥涂层重量为约0.06 g/m²的薄中间层。当在商业ABDick印刷机上测试时,所得基材接收油墨,并被去除用于进一步的测试。

[0244] 发明实施例1:具有基材A的可印刷机内显影可成像元件(A):

[0245] 制备以下表I中所示的可成像层涂料组合物,得到70%正丙醇、20%MEK和10%水的溶剂混合物中的4.5%w/w溶液。使用狭缝涂布器以2.5 cm³/ft²(26.9 cm³/m²)将组合物施涂于基材A的试样,干燥得到1.0 g/m²的可成像层干燥覆盖度。涂布鼓温为82.2 °C,持续时间为80秒。在冷却到室温之后,获得印刷机内可显影可成像元件(平版印刷版前体)。

[0246] 在各种条件下处理可成像元件的试样,以便促进版老化作用。在一个测试中,将可成像元件包在交叉箔片中,然后在48 °C下处理5天(干燥老化测试)。在另一测试中,将可成像元件悬挂在38 °C和80%相对湿度的湿度试验室中5天(湿气老化测试)。在另一测试

中,将可成像元件在室温下放置在暗处(在纸板箱内)5-10天(自然老化测试)。

[0247] 各种老化条件(自然、干燥和湿气老化)之后,将全部可成像元件试样在Kodak® Trendsetter 3244x制版照排仪上进行50至125 mJ/cm²曝光。然后将成像元件直接装配在充有Van Son橡胶基黑色油墨的商业ABDick复制印刷机上。润版液为每加仑3盎斯(23.4 ml/升)的Varn 142W蚀刻剂,以每加仑3盎斯(23.4 ml/升)进行PAR醇替代。印刷机运行200印次,然后通过如下目测评价,使用第200张评价印刷版的显影:(显影结果参见以下表II)。

[0248] -1:50 mJ/cm²下优质图像,背景清洁。

[0249] -2:已曝光和未曝光区域之间的辨别清晰,背景中不完全清洁。

[0250] -3:已曝光和未曝光区域之间没有差别,均具有大量油墨。

[0251] 本实施例中的可成像元件(A)在干燥老化和湿气老化测试之后显示很好的显影(背景清洁)。

[0252] 在印刷机工作周期测试中,在Kodak® Trendsetter 3244x制版照排仪上,在15瓦下进行150 mJ/cm²曝光之后,可成像元件(A)在使用含有1.5%碳酸钙的磨损油墨的Komori印刷机上提供20,000个良好印次。

[0253] 发明实施例2:具有基材A1的可印刷机内显影可成像元件(A1):

[0254] 制备以下表I中所示的可成像层涂料组合物,得到70%正丙醇、20%MEK和10%水的溶剂混合物中的4.5%w/w溶液。使用狭缝涂布器以2.5 cm³/ft²(26.9 cm³/m²)将组合物施涂于基材A1的试样,干燥得到1.0 g/m²的可成像层干燥覆盖度。涂布鼓温为82.2°C,持续时间为80秒。在冷却到室温之后,获得印刷机内可显影可成像元件(平版印刷版前体)。

[0255] 在各种条件下处理可成像元件的试样,以便促进板老化作用。在一个测试中,将可成像元件包在交叉箔片中,然后在48°C下处理5天(干燥老化测试)。在另一测试中,将可成像元件悬挂在38°C和80%相对湿度的湿度试验室中5天(湿气老化测试)。在另一测试中,将可成像元件在室温下放置在暗处(在纸板箱内)5-10天(自然老化测试)。

[0256] 各种老化条件(自然、干燥和湿气老化)之后,将全部可成像元件试样在Kodak® Trendsetter 3244x制版照排仪上进行50至125 mJ/cm²曝光。然后将成像元件直接装配在充有Van Son橡胶基黑色油墨的商业ABDick复制印刷机上。润版液为每加仑3盎斯(23.4 ml/升)的Varn 142W蚀刻剂,以每加仑3盎斯(23.4 ml/升)进行PAR醇替代。印刷机运行200印次,然后通过如下目测评价,使用第200张评价印刷版的显影:(显影结果参见以下表II)。

[0257] -1:50 mJ/cm²下优质图像,背景清洁。

[0258] -2:已曝光和未曝光区域之间的辨别清晰,背景中不完全清洁。

[0259] -3:已曝光和未曝光区域之间没有差别,均具有大量油墨。

[0260] 本实施例中的可成像元件(A1)在干燥老化和湿气老化测试之后显示很好的显影(背景清洁)。在印刷机工作周期测试中,在Kodak® Trendsetter 3244x制版照排仪上,在15瓦下进行150 mJ/cm²曝光之后,可成像元件(A1)在使用含有1.5%碳酸钙的磨损油墨的Komori印刷机上提供17,000个良好印次。

[0261] 对比例1-4:具有基材U、B、C和D的印刷机内可显影可成像元件(U)、(B)、(C)和(D):

[0262] 制备以下表 I 中所示的每个可成像层涂料组合物,得到 70% 正丙醇、20% MEK 和 10% 水的溶剂混合物中的 4.5% w/w 溶液。使用狭缝涂布器以 $2.5 \text{ cm}^3/\text{ft}^2$ ($26.9 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) 将每个组合物分别施涂于基材 U、B、C 和 D 的试样,干燥得到 $1.0 \text{ g}/\text{m}^2$ 的可成像层干燥覆盖度。涂布筒温为 82.2°C ,持续时间为 80 秒。在冷却到室温之后,获得四个可成像元件(平版印刷版前体)。

[0263] 在如上所述本发明实施例 1 的各种条件下处理可成像元件的试样。各种老化条件(自然、干燥和湿气老化)之后,将全部可成像元件如本发明实施例 1 所述曝光,然后直接装配在如上所述 ABDick 复制印刷机上。印刷机运行 200 个印次,然后通过如本发明实施例 1 所述的目测评价对显影进行评价(参见以上表 II)。

[0264] 干燥老化和湿气老化测试之后,本实施例中的可成像元件(U)和(D)显示非常差的显影(保持强烈的背景)。

[0265] 干燥老化测试和湿气老化测试之后,本实施例中的可成像元件(B)和(C)显示良好的显影(背景清洁)。

[0266] 在印刷机工作周期测试中,在 Kodak® Trendsetter 3244x 制版照排仪上,在 15 瓦下进行 $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 曝光之后,可成像元件(B)和(C)在具有含有 1.5% 碳酸钙的磨损油墨的 Komori 印刷机上分别提供仅 15,000 和 10,000 个良好印次。

[0267] 表 I

[0268]

| 组分 | 组成 (以固体计的组分wt%) |
|-----------------|--------------------|
| 低聚物 A | 10.67 |
| 接枝聚合物 A | 39.44 |
| 引发剂 A | 5.45 |
| Irgacure® 250 | 2.99 |
| Klucel E | 3.99 |
| IR染料A | 3.99 |
| Byk® 336 | 2.26 |
| Sipomer PAM-100 | 1.49 |
| Sartomer SR 494 | 16.78 |
| Blue 63 | 3.99 |
| SLE-A | 5.97 |
| SLE-B | 2.99 |

[0269] 表 II

[0270]

| 可成像元件 | | | |
|------------|------|------|------|
| | 自然老化 | 干燥老化 | 湿气老化 |
| 可成像元件 (A) | 1 | 1 | 1 |
| 可成像元件 (AI) | 1 | 1 | 1 |
| 可成像元件 (U) | 1 | 3 | 3 |
| 可成像元件 (B) | 1 | 1 | 1 |
| 可成像元件 (C) | 1 | 1 | 1 |
| 可成像元件 (D) | 1 | 2 | 3 |