



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103189803 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201180054771. 3

B41C 1/10(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 16

G03F 7/32(2006. 01)

(30) 优先权数据

12/948814 2010. 11. 18 US

(56) 对比文件

CN 1618041 A, 2005. 05. 18, 说明书第 1 页第 15 行至第 3 页第 5 行、第 10 页第 8 行至第 14 页第 2 行 .

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 14

JP 昭 57-53749 A, 1982. 03. 30, 全文 .

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2011/060899 2011. 11. 16

US 2009/0162783 A1, 2009. 06. 25, 全文 .

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02012/068192 EN 2012. 05. 24

JP 特开 2008-170810 A, 2008. 07. 24, 全文 .

US 4162161 A, 1979. 07. 24, 全文 .

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

US 2009/0291387 A1, 2009. 11. 26, 全文 .

CN 101616804 A, 2009. 12. 30, 全文 .

US 2009/0197052 A1, 2009. 08. 06, 全文 .

(72) 发明人 M. 勒瓦农 L. 阿斯卡斯基

审查员 刘倩

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张萍 李炳爱

(51) Int. Cl.

G03G 9/00(2006. 01)

G03G 9/12(2006. 01)

G03G 9/125(2006. 01)

G03G 9/135(2006. 01)

权利要求书2页 说明书24页

(54) 发明名称

使用不含硅酸盐的显影剂组合物的提供平版印刷版的方法

(57) 摘要

不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物具有至少 12 的 pH 值且包含选自钡、钙、锶及锆阳离子的金属阳离子  $M^{2+}$  及螯合剂, 所述螯合剂对所述金属阳离子的络合物形成常数 ( $\log K$ ) 为至少 3.5 且小于或等于 4.5, 且对铝离子的  $\log K$  为 7 或更小。所述显影剂组合物可用于加工正性平版印刷版前体以便提供平版印刷版。

1. 一种提供平版印刷版的方法,所述方法包括:

A) 按图像曝光具有衬底及可成像层的正性平版印刷版前体,以便在所述可成像层中提供曝光区域及非曝光区域,及

B) 用显影剂组合物加工所述曝光的平版印刷版前体以便移除所述可成像层中的所述曝光区域,

其中所述显影剂组合物是一种不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物,其具有至少 12 的 pH 值且包含:

选自钡、钙、锶及锌阳离子的金属阳离子  $M^{2+}$ , 及

螯合剂,所述螯合剂对所述金属阳离子  $M^{2+}$  的络合物形成常数  $\log K$  为至少 3.5 且小于或等于 4.5, 且对铝离子的  $\log K$  为 7 或更小。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物中的所述金属阳离子  $M^{2+}$  是钙、锶或锌。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物中的所述螯合剂对钙的  $\log K$  是 3.5 至 4.5 且对铝离子的  $\log K$  小于 7。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物进一步包含碱金属盐,所述碱金属盐是柠檬酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、硝酸盐及草酸盐中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述螯合剂是膦酰基-多羧酸。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述金属阳离子  $M^{2+}$  以至少 0.001 克原子/千克且至多 0.01 克原子/千克且包括 0.01 克原子/千克的量存在于所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物中。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述螯合剂以至少 0.01 摩尔/升且至多 0.1 摩尔/升且包括 0.1 摩尔/升的量存在于所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物中。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物中包含阴离子型表面活性剂及阳离子型表面活性剂中的任一者或两者。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物具有至少 12 且至多 13.5 且包括 13.5 的 pH 值,且进一步包含为氢氧化物的碱性试剂及除所述螯合剂以外的碱金属盐,

所述金属阳离子  $M^{2+}$  是钙金属阳离子,且

所述螯合剂对所述钙金属阳离子的络合物形成常数  $\log K$  为至少 3.5 且小于或等于 4.5, 且对铝离子的  $\log K$  小于或等于 7。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物具有至少 12 且至多 13.5 并包括 13.5 的 pH 值,且进一步包含氢氧化物及为柠檬酸盐的碱金属盐,

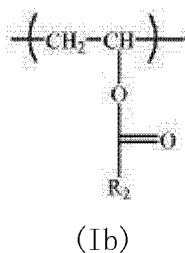
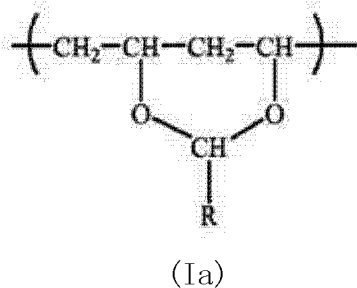
$M^{2+}$  是钙金属阳离子,且

所述螯合剂是 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述正性平版印刷版前体在所述可成像层中含有红外辐射吸收化合物,且使用红外辐射实施所述按图像曝光。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述可成像层包含聚合物粘合剂,所述聚合

物粘合剂以随机顺序包含由以下结构 (Ia) 及 (Ib) 中的任一者或两者表示的重复单元：



其中：

当所述结构 (Ia) 及 (Ib) 的重复单元都存在时,所述结构 (Ia) 的重复单元以至少 10 摩尔 % 且至多 35 摩尔 % 且包括 35 摩尔 % 的量存在,且所述结构 (Ib) 的重复单元以至少 25 摩尔 % 且至多 60 摩尔 % 且包括 60 摩尔 % 的量存在,所有都以所述聚合物粘合剂中的总的重复单元计,

R 是经取代或未经取代的羟基芳基,且

R<sub>2</sub>是经取代或未经取代的羟基芳基,其中,所述羟基位于酯键的邻位。

13. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的方法,其中,所述正性平版印刷版前体具有为表面可成像层的可成像层,所述表面可成像层含有羟基扁桃酸、至少一个氨基及至少一个羧酸基团直接连接到芳基的有机化合物、或羟基扁桃酸与至少一种所述有机化合物两者。

14. 根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的方法,其中,所述正性平版印刷版前体包括已用 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>与氟化钠的溶液处理的经粒化且阳极化的铝支撑。

## 使用不含硅酸盐的显影剂组合物的提供平版印刷版的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及不含硅酸盐的碱性显影剂组合物以及其在加工成像的正性平板印刷板前体（例如含有乙烯乙缩醛重复单元的那些）的方法中的用途。本发明还涉及使用本发明的显影剂组合物的方法以及包含显影剂组合物及一种或一种以上前体的试剂盒。

### [0002] 发明背景

[0003] 在常规或“湿”平版印刷中，在亲水性表面上产生亲油墨区域（称为图像区）。当用水润湿所述表面并施加平版印刷油墨时，亲水性区域保留水并排斥油墨，且亲油墨区域接受油墨并排斥水。最终将油墨转移到图像将复制于其上的材料表面。

[0004] 可用于制备平版印刷版或套管的平版印刷前体典型地包括一个或一个以上施加在衬底的亲水性表面上的可成像层。可成像层包含一种或一种以上可分散在适宜的粘合剂中的辐射敏感组分。或者，辐射敏感组分还可为粘合剂材料。在成像之后，由适宜的显影剂移除可成像层的成像区域或未成像区域，从而露出下面的衬底的亲水性表面。如果移除成像区域，那么将前体视为正性的。相反，如果移除未成像区域，那么将前体视为负性的。在每一种情况下，保留的可成像层区域（即，图像区）是亲油墨的，且通过显影过程露出的亲水性表面区域接受水及水溶液（典型地润版液）并排斥油墨。

[0005] 在印刷工业中直接数字成像已变得日益重要。已研发出用于制备平版印刷版的平版印刷前体，它们与红外激光一起使用，红外激光在对来自计算机中图像的数字拷贝的信号响应中在印版记录机中成像。这种“计算机直接制版（computer-to-plate）”技术已普遍代替使用掩蔽膜来使前体成像的旧技术。

[0006] 含有一种或一种以上酚系或乙烯乙缩醛聚合物粘合剂的正性可成像组合物已在正性平版印刷版前体中使用多年。例如，此类可成像组合物描述于美国专利 7,399,576（Levanon 等人）及 7,544,462（Levanon 等人）以及美国专利申请公开 2006/0154187（Wilson 等人）及 2009/0162783（Levanon 等人）中。然而，继续需要改进它们对某些印刷用化学品及溶剂的抗性。

[0007] 已发现，可使用也包括具有羟基芳基酯基团的重复单元的聚（乙烯乙缩醛）来改进抗溶剂性，如（例如）共同待审且共同受让的美国第 12/555,040 号（2009 年 9 月 9 日由 Levanon、Bylina、Kampel、Rubin、Postel、Kurtser 及 Nakash 提交）中所描述。尽管使用这些板获得良好的运行时间（run length）及抗溶剂性，但继续需要改进在常用的显影剂中的显影宽容度。

[0008] 设计一种对特定的正性平版印刷版前体的显影优化的特定显影剂组合物是相当普遍的。已试图通过在显影剂中纳入涂层保护剂以便使非曝光区中可成像涂层的溶解性比曝光区中的可成像涂层更有效地降低来实现这一点。

[0009] 显影周期缩短及清洁自动加工器过度困难的一个常见原因涉及典型平版印刷版前体的衬底上的氧化铝膜在显影剂溶液中的部分溶解。减少或消除此类氧化铝侵蚀的已知的技术包括使用碱性硅酸盐、非还原糖或锂盐（例如氯化锂）。然而，硅酸盐的使用本身会增加加工器浴的污浊度。已发现，含有氯化锂的显影剂极缓慢地溶解经红外激光曝光的含

有还具有羟基芳基酯基团的聚乙烯乙缩醛的涂层且因此视为不适于加工此类前体。

[0010] 使用共同待审且共同受让的美国第 12/948,808 号中描述及要求保护的方法可解决这些问题,这个案由 Levanon、Huang 及 Askadsky 与本案在同一日期提交且标题为 METHODS OF PROCESSING USING SILICATE-FREE DEVELOPER COMPOSITIONS。用所述平版印刷版前体通过使用显影剂组合物对其进行加工来实现改进的图像鉴别,所述显影剂组合物具有至少 12 的 pH 值且包含至少 0.001 克原子 / 千克的金属阳离子  $M^{2+}$ ,例如钡、钙、锶及锌阳离子。

[0011] 显影剂组合物中诸如钙离子等  $M^{2+}$  阳离子的存在还可保护铝衬底以防被碱性显影剂溶液侵蚀。

[0012] 在加工周期期间,当显影剂“加载”溶解的涂层材料时,称为“锐化”的问题可变得明显。“锐化”由以下引起:显影剂组合物的变化使其显影活动中变得更具攻击性,使得可成像层中的非曝光区域受显影剂侵蚀,从而导致增加的印刷版重量损失及所得印刷图像中降低的网点大小(圆点丢失)。

[0013] 这些问题在我们的共同待审且共同受让的美国第 12/948,812 号(由我们与本案在同一日期提交且标题为 SILICATE-FREE DEVELOPER COMPOSITIONS)中得以解决。

[0014] 然而,工业中一直期望减少或消除显影剂组合物中硅酸盐及偏硅酸盐的存在以便增加周期长度及提高加工器的清洁度。尽管本领域已知不含硅酸盐的显影剂组合物,但它们易于受到增加的衬底上氧化铝涂层的侵蚀的。随后曾使用钙离子来缩小这个问题,但在显影剂组合物中通常发生钙盐及氢氧化钙沉淀。因此,曾向显影剂组合物中添加常见的螯合剂,例如乙二胺四乙酸(EDTA)及其盐。然而,我们发现,尽管这些常见螯合剂中的许多种螯合剂有效地防止钙盐及氢氧化钙沉淀,但相同的螯合剂还可降低钙阳离子保护铝衬底的效力而且甚至增加含有非优化量的螯合剂的基于氢氧化物的显影剂组合物对氧化铝的侵蚀。

[0015] 因此,期望提供含有在非常宽的浓度窗内不促进对衬底的侵蚀的螯合剂的不含硅酸盐的显影剂组合物,且其中,用于保护衬底的钙或其它阳离子不会发生沉淀。

## 发明内容

[0016] 本发明提供不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物,其具有至少 12 的 pH 值且包含:

[0017] 选自钡、钙、锶及锌阳离子的金属阳离子  $M^{2+}$ ,及

[0018] 螯合剂,所述螯合剂对金属阳离子的络合物形成常数( $\log K$ )为至少 3.5 且小于或等于 4.5,且对铝离子的  $\log K$  为 7 或更小。

[0019] 在一些实施方式中,这种显影剂组合物具有至少 12 且至多 13.5 (包括 13.5) 的 pH 值,且进一步包含为氢氧化物的碱性试剂,及分子量小于 1000 的非膦酰基多羧酸或其盐,

[0020]  $M^{2+}$  是钙金属阳离子,且

[0021] 螯合剂对钙金属阳离子的络合物形成常数( $\log K$ )为至少 3.5 且小于或等于 4.5,且对铝离子的  $\log K$  小于或等于 7。

[0022] 在其它实施方式中,显影剂组合物具有至少 12 且至多 13.5 (包括 13.5) 的 pH 值,

且进一步包含为氢氧化物的碱性试剂、柠檬酸根离子、为钙金属阳离子的  $M^{2+}$  及为 2- 膦酰基丁烷 -1, 2, 4- 三甲酸的螯合剂。

[0023] 另外, 本发明提供提供平版印刷版的方法, 所述方法包括:

[0024] A) 按图像曝光具有衬底及可成像层的正性平版印刷版前体, 以便在可成像层中提供曝光区域及未曝光区域, 及

[0025] B) 用本发明的显影剂组合物处理曝光的平版印刷版前体以便移除可成像层中的曝光的区域。

[0026] 因此, 这种方法可与显影剂组合物一起使用, 所述显影剂组合物具有至少 12 且至多 13.5 (包括 13.5) 的 pH 值, 且包含为氢氧化物的碱性试剂、与螯合剂不同的有机酸或无机酸的碱金属盐、为钙金属阳离子的  $M^{2+}$  及螯合剂, 所述螯合剂对钙金属阳离子  $M^{2+}$  的络合物形成常数 ( $\log K$ ) 为至少 3.5 且小于或等于 4.5, 且对铝离子的  $\log K$  小于或等于 7。

[0027] 本发明还提供可用于提供平版印刷版的试剂盒, 所述试剂盒包含:

[0028] a) 一种或一种以上正性平版印刷版前体, 各前体都具有衬底和包含聚合物粘合剂的最外部的可成像层, 及

[0029] b) 本发明的不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物。

[0030] 这种试剂盒包含平版印刷版前体与所提及显影剂组合物的组合, 所述平版印刷版前体可以任一数量 (通常以数百个) 在适宜的纸板箱或包装中供应, 所提及的显影剂组合物通常是在适宜容器中供应。所述试剂盒的组成部分可从单个或多个来源或经销商单独订购并供应, 或它们可从相同来源或经销商一起订购并供应。

[0031] 我们发现, 本发明同时解决许多问题。由于显影剂组合物是不含硅酸盐的, 因此加工周期可变长且加工器及显影剂组合物的清洁度得以提高。 $M^{2+}$  阳离子 (尤其钙) 的存在使衬底氧化铝层的侵蚀降到最低, 且我们发现可使用某些螯合剂来保持  $M^{2+}$  阳离子在溶液中, 从而防止沉淀。

[0032] 并不是任何钙 (或阳离子) 螯合剂都可使用。仅对  $M^{2+}$  金属阳离子 (例如钙) 的络合物形成常数 ( $\log K$ ) 为至少 3.5 且小于或等于 4.5 且对铝离子的  $\log K$  为 7 或更小的螯合剂是可用的。如果螯合剂对  $M^{2+}$  金属阳离子的络合物形成常数太高 (大于 4.5) 且对铝的络合物形成常数高于 7, 那么对衬底的保护会不充分。如果螯合剂对  $M^{2+}$  金属阳离子的络合物形成常数太低, 那么  $M^{2+}$  阳离子盐及氢氧化物会不期望地沉淀。因此, 螯合剂的络合物形成常数必须在特定范围内以便实现所有期望目标。

[0033] 发明详述

[0034] 如本文所用的, 术语“平版印刷版前体”、“印刷版前体”、“正性平版印刷版前体”及“前体”是指可用于本发明实践的正性可成像元件。

[0035] 除非另有说明, 否则如本文所用的, 术语“显影剂组合物”及“显影剂”是指本发明的组合物。

[0036] 显影剂组合物

[0037] 存在多个可用于有利于解决一个或一个以上上文提及的问题的显影剂组合物的实施方式。所有显影剂组合物的 pH 值均为至少 12 且典型地至少 12 且至多 13.5 (包括 13.5), 或更可能地至少 12.5 且至多 13.5 (包括 13.5)。只要不存在 (不是故意添加) 硅酸盐及偏硅酸盐, 那么通常使用一种或一种以上碱性试剂来提供此高度碱性 pH 值。可用的

碱性试剂包括碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠及氢氧化钾。在一些实施方式中,钠离子及钾离子都是作为碱性试剂的一部分存在。在此类实施方式中,期望钾离子比钠离子更普遍,例如,钾离子与钠离子的摩尔比大于 1:1。碱金属离子的总量通常为至少 0.3 克原子/千克且至多 1 克原子/千克(包括 1 克原子/千克)。

[0038] 显影剂组合物还包含一种或一种以上通常选自钡、钙、锶及铈阳离子的金属阳离子( $M^{2+}$ )。钙、锶及铈阳离子尤其可用,且在一些实施方式中,钙尤其有利于保护含有某些聚合物粘合剂(例如包含由下文所提及结构(Ib)定义的重复单元的聚合物粘合剂)的可成像层的表面。

[0039] 金属阳离子  $M^{2+}$  通常是以至少 0.001 克原子/千克且、典型地至少 0.001 克原子/千克且至多 0.01 克原子/千克(包括 0.01 克原子/千克)的量存在于显影剂组合物中。可使用相应盐将金属阳离子  $M^{2+}$  引入显影剂组合物中。

[0040] 另外,显影剂组合物还包含一种或一种以上螯合剂,各螯合剂对钙金属阳离子的络合物形成常数( $\log K$ )为至少 3.5 且小于或等于 4.5,且对铝离子的  $\log K$  为 7 或更小。在许多实施方式中,与螯合剂一起使用的  $M^{2+}$  金属阳离子是钙或锶,且在这种情况下钙是最合适的金属阳离子。

[0041] 具有这些性质的可用螯合剂包括(但不限于)膦酰基-多羧酸,例如膦酰基烷基多羧酸,例如 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸,其尤其与钙金属阳离子一起使用。

[0042] 所述螯合剂可以至少 0.01 摩尔/升且至多 0.1 摩尔/升(包括 0.1 摩尔/升)、或典型地至少 0.03 摩尔/升且至多 0.1 摩尔/升(包括 0.1 摩尔/升)的量存在。

[0043] 显影剂组合物还可包含一种或一种以上具有一种或一种以上  $X^n$  阴离子或其盐的碱金属盐。此类阴离子不同于由显影剂组合物的任何其它组分提供的任何阴离子。这些阴离子可为无机羧酸或有机羧酸的阴离子。与上文所述的螯合剂不同,此类阴离子通常不包括膦酰基。可用的  $X^n$  阴离子(及相应盐的阴离子部分)的实例包括(但不限于)硝酸(硝酸盐)、碳酸(碳酸盐)、柠檬酸(柠檬酸盐)、乙酸盐、酒石酸(酒石酸盐)及草酸盐。碱金属柠檬酸盐尤其有用。盐通常以至少 0.05 摩尔/升且至多 0.2 摩尔/升(包括 0.2 摩尔/升)、且典型地至少 0.07 摩尔/升且至多 0.15 摩尔/升(包括 0.15 摩尔/升)的量存在。

[0044] 显影剂组合物的任选但期望的组分是阳离子型表面活性剂或内铵盐。还可使用两种或两种以上阳离子型表面活性剂,且总量通常为至少 0.01 重量%且典型地至少 0.1 重量%且至多 3 重量%(包括 3 重量%)。阳离子型表面活性剂可减轻成像的平版印刷前体(尤其是包含由下文结构(Ia)表示的重复单元的那些)的非成像区(将不移除的区)中的显影剂组合物侵蚀性(aggressiveness)。适用于本发明的阳离子型表面活性剂包括(但不限于)脂肪酸的季铵卤化物。此类阳离子型表面活性剂的一个实例是(例如)美国专利申请公开 2006/0154187(Wilson 等人)中描述的 Hydromax 300。

[0045] 显影剂组合物还可包含一种或一种以上表面活性剂,以便实现最佳的润湿、稳定化、增溶、保护、分散或冲洗性质。此类表面活性剂通常本质上是阴离子或非离子的。两种类型均可存在。可用的阴离子型表面活性剂属于烷基芳基磺酸盐类别,例如烷基芳基磺酸盐,例如,可以 Dowfax<sup>®</sup> 2A1 从 Dow 化学公司购得的烷基二苯醚二磺酸盐。阴离子型及非离子型表面活性剂可以至少 0.1 重量%且至多 2 重量%(包括 2 重量%)的量存在。

[0046] 显影剂组合物可进一步包含为显影剂的常规组分的物质,例如助水溶物、杀生物剂、消泡剂及对显影的印刷板提供保护的胶质化材料,所有物质都采用已知量。

[0047] 可通过将组分溶解在水中来制备显影剂组合物。它可以即用形式供应,或者它还可以浓缩物形式提供,在使用前用水或碱性水溶液将所述浓缩物稀释至少 1.5 倍且至多 2.5 倍(包括 2.5 倍)。

[0048] 尽管各显影剂组合物还可用作其自身的补充物,但更可能地,可使用经特定配制的补充物。在补充物组合物中,碱性试剂的浓度通常高于显影剂组合物中碱性试剂的浓度,以便补偿在显影过程期间碱性试剂的消耗。离子导电性的值与总显影剂组合物浴的碱度值之间通常有关系。

[0049] 在一些实施方式中,补充物组合物不仅具有碱性更高的试剂(例如氢氧化物),其还可具有增加量的  $M^{2+}$  阳离子、螯合剂或阳离子型表面活性剂。

[0050] 正性平版印刷版前体

[0051] 本发明可用于加工包括上面具有可成像层的衬底的成像的正性可成像元件,所述可成像层包含水不溶性聚合物粘合剂及辐射吸收化合物,

[0052] 其中,所述聚合物粘合剂以随机方式包含:

[0053] a) 包含羟基芳基侧基的乙烯已缩醛重复单元,

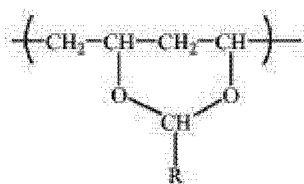
[0054] b) 包含羟基芳基酯基团的重复单元,或

[0055] c) 以随机方式存在的任一种或两种类型的重复单元 (Ia) 及 (Ib)。

[0056] 出于本发明的目的,将定义为以随机方式包含至少结构 (Ia) 或 (Ib) 的重复单元或结构 (Ia) 及 (Ib) 两种重复单元的聚合物粘合剂视为“主要”聚合物粘合剂。如下文所提及,所述主要聚合物粘合剂必须存在于可成像层中,但它们不一定为可成像层中的唯一聚合物粘合剂。

[0057] 在大多数实施方式中,聚合物粘合剂以随机方式包含由以下结构 (Ia) 及 (Ib) 中的任一者或两者表示的重复单元:

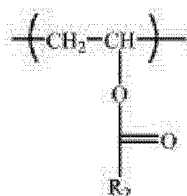
[0058]



(Ia)

[0059]

[0060]



(Ib)

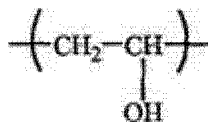
[0061]

[0062] 所述结构在下文予以更详细地描述。当结构 (Ia) 及 (Ib) 的重复单元都存在时,结构 (Ia) 的重复单元以至少 10 摩尔 % 且至多 35 摩尔 % (包括 35 摩尔 %) 的量存在,结构 (Ib) 的重复单元以至少 25 摩尔 % 且至多 60 摩尔 % (包括 60 摩尔 %) 的量存在,所有都以

聚合物粘合剂中的总重复单元计,且所述重复单元以随机方式存在。

[0063] 又一些实施方式包括使用如下聚合物粘合剂:除结构 (Ia) 及 (Ib) 的重复单元以外,以随机方式包含至少 25 摩尔 % 且至多 60 摩尔 % (包括 60 摩尔 %) 由以下结构 (Ic) 表示的重复单元:

[0064]

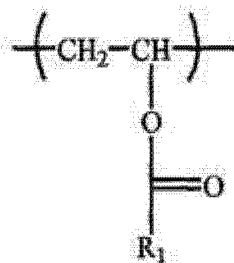


[0065]

(Ic)

[0066] 及随机方式存在的任选地至多 25 摩尔 % 由以下结构 (Id) 表示的重复单元、任选地至多 10 摩尔 % 由以下结构 (Ie) 表示的重复单元以及任选地至多 20 摩尔 % 由以下结构 (If) 表示的重复单元,所有都以聚合物粘合剂中的总重复单元计:

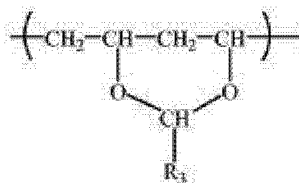
[0067]



[0068]

(Id)

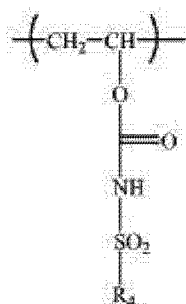
[0069]



[0070]

(Ie)

[0071]



[0072]

(If)

[0073] 所述结构 (Ic) 到 (If) 在下文予以更详细地描述。

[0074] 在结构 (Ia) 及 (Ib) 中,R 是经取代或未经取代的羟基芳基,例如经取代或未经取代的羟基苯基或羟基萘基,其中,芳基在环上具有 1 个到 3 个羟基。典型地,在芳基环上仅存在 1 个羟基。其它可任选地存在于芳基上的取代基包括(但不限于)烷基、烷氧基、卤素

及不会对可成像元件中聚合物粘合剂的性能产生不利影响的任何其它基团。

[0075]  $R_2$ 是经取代或未经取代的羟基芳基,其中,羟基位于酯键邻位。一些  $R_2$ 基团经环状酰亚胺基团取代,例如具有环状酰亚胺取代基的经取代或未经取代的羟基苯基或羟基萘基,所述环状酰亚胺取代基是(例如)脂肪族或芳香族酰亚胺基团,包括(但不限于)马来酰亚胺基团、邻苯二甲酰亚胺基团、四氯邻苯二甲酰亚胺基团、羟基邻苯二甲酰亚胺基团、羧基邻苯二甲酰亚胺基团及萘二甲酰亚胺基团。 $R_2$ 上的其它任选的取代基包括(但不限于)羟基、烷基、烷氧基、卤素及其它不会对环状酰亚胺基团或可成像元件中的聚合物粘合剂的性质产生不利影响的基团。具有环状酰亚胺取代基且没有其它取代基的羟基苯基可用于聚合物粘合剂中。

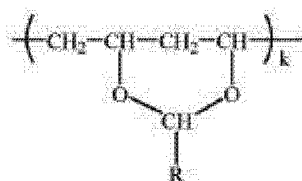
[0076] 在结构(I d)中, $R_1$ 是氢或具有1个至12个碳原子的经取代或未经取代的直链或具支链烷基(例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、氯甲基、三氯甲基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基、异己基及十二烷基)、在碳环中具有5个至10个碳原子的经取代或未经取代的环烷基(例如环戊基、环己基、4-甲基环己基及4-氯环己基)或在芳香族环中具有6个或10个碳原子的经取代或未经取代的芳基(例如苯基、萘基、对-甲基苯基及对-氯苯基)。此类基团可经一个或一个以上取代基取代,所述取代基是(例如)烷基、烷氧基及卤素或技术人员容易地预计不会对可成像元件中聚合物粘合剂的性能产生不利影响的任何其它取代基。

[0077] 在结构(I e)中, $R_3$ 是经 $-O_x-(CH_2)_y-COOH$ 基团取代的芳基(例如苯基或萘基),其中, $x$ 是0或1且 $y$ 是0、1或2。典型地, $x$ 是1且 $y$ 是1,且芳基是苯基。这个芳基可具有其它取代基,例如不会对可成像元件中聚合物粘合剂的性能产生不利影响的烷基、烷氧基或卤素。

[0078] 在结构(I f)中, $R_4$ 是在芳香族环中具有6个或10个碳原子的经取代或未经取代的芳基(例如苯基或萘基),而且它可具有一个或一个以上取代基,例如烷基、烷氧基及技术人员容易地预计不会对可成像元件中聚合物粘合剂的性质产生不利影响的其它基团。

[0079] 在一些实施方式中,聚合物粘合剂以随机方式包含由结构(I a)到(I f)中的每一者表示的重复单元:

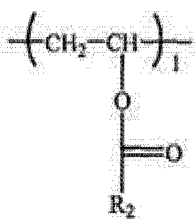
[0080]



(Ia)

[0081]

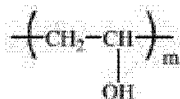
[0082]



(Ib)

[0083]

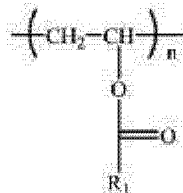
[0084]



[0085]

(Ic)

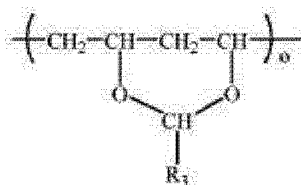
[0086]



[0087]

(Id)

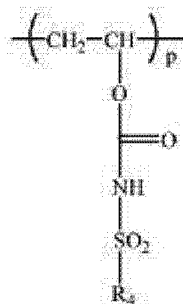
[0088]



[0089]

(Ie)

[0090]



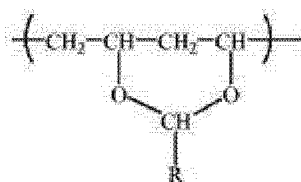
[0091]

(If)

[0092] 其中, R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、x 及 y 如上文所定义, k 是至少 15 摩尔 % 且至多 25 摩尔 % (包括 25 摩尔 %), l 是至少 25 摩尔 % 且至多 45 摩尔 % (包括 45 摩尔 %), m 是至少 30 摩尔 % 且至多 55 摩尔 % (包括 55 摩尔 %), n 是 0 摩尔 % 或至多 15 摩尔 % (包括 15 摩尔 %), o 是 0 摩尔 % 或至多 8 摩尔 % (包括 8 摩尔 %), 且 p 是 0 摩尔 % 至 10 摩尔 %, 所有都采取随机方式且所有都以聚合物粘合剂中的总重复单元计。

[0093] 在又一些实施方式中, 聚合物粘合剂以随机方式包含由结构 (Ia) 到 (Id) 中的每一个表示的重复单元:

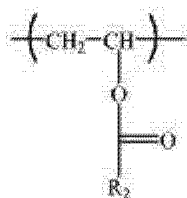
[0094]



[0095]

(Ia)

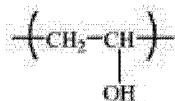
[0096]



[0097]

(Ib)

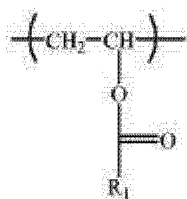
[0098]



[0099]

(Ic)

[0100]



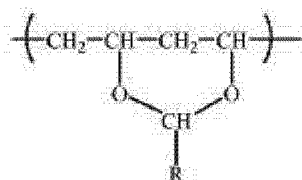
[0101]

(Id)

[0102] 其中 R、R<sub>1</sub>及 R<sub>2</sub>如上文所定义。

[0103] 而且,其它实施方式包括使用以随机方式包含由结构 (Ia) 到 (Ie) 中的每一者表示的重复单元的聚合物粘合剂:

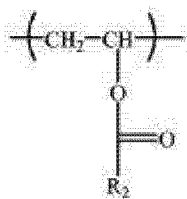
[0104]



[0105]

(Ia)

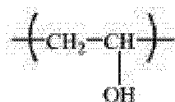
[0106]



[0107]

(Ib)

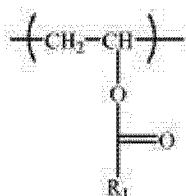
[0108]



[0109]

(Ic)

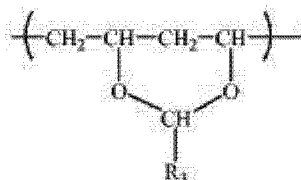
[0110]



[0111]

(Id)

[0112]



[0113]

(Ie)

[0114] 其中 R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、x 及 y 如上文所定义。

[0115] 包含由结构 (Ia) 或 (Ib)、或结构 (Ia) 及 (Ib) 两者及任选地 (Ic)、(Id)、(Ie) 或 (If) 表示的重复单元的主要聚合物粘合剂可含有除所示的重复单元定义的那些以外的重复单元，且本领域的技术人员将容易地明了此类附加的重复单元。因此，可用于本发明的聚合物粘合剂并不特定限于由结构 (Ia) 到 (If) 定义的重复单元。如果在主要粘合剂中存在两种或两种以上类型的重复单元，那么重复单元以随机方式存在。

[0116] 还可存在多种类型的重复单元，其来自任一限定类型的结构为 (Ia)、(Ib)、(Id)、(Ie) 及 (If) 的具有不同取代基的重复单元。例如，可存在多种类型的具有不同 R 基团的重复单元，可存在多种类型的具有不同 R<sub>1</sub>基团的重复单元，可存在多种类型的具有不同 R<sub>2</sub>基团的重复单元，可存在多种类型的具有不同 R<sub>3</sub>基团的重复单元，或可存在多种类型的具有不同 R<sub>4</sub>基团的重复单元。此外，主要聚合物粘合剂中重复单元的数量及类型通常是采取随机顺序，但也可无意地存在特定重复单元的嵌段。

[0117] 主要聚合物粘合剂以可成像层的总干重计通常是以至少 40 重量 % 且至多 95 重量 % (包括 95 重量 %) (典型地至少 50 重量 % 且至多 80 重量 % (包括 80 重量 %)) 的量存在。

[0118] 本发明中使用的主要聚合物粘合剂可通过以下方式制备：在碱性催化剂（例如金属氢氧化物、金属醇盐及环胺）存在下在二甲亚砜 (DMSO) 或 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 或这些溶剂与 γ-丁内酯 (BLO) 的混合物中使经羟基取代的芳香族酸的烷基或芳基酯与聚乙烯醇发生酯交换。

[0119] 主要聚合物粘合剂的一些实施方式具有在芳香族环上经环状酰亚胺（例如邻苯二甲酰亚胺基团）取代的羟基芳基侧基。此类聚合物可通过以下方式制备：在碱性催化剂（例如金属氢氧化物、金属醇盐或环胺）存在下在 DMSO 或 NMP 或这些溶剂与 BLO 的混合物中使经羟基取代的芳香族酸的烷基或芳基酯的环状酰亚胺衍生物与聚乙烯醇发生酯交换，或者在碱性催化剂（例如金属氢氧化物、金属醇盐或环胺）存在下在 DMSO 或 NMP 或这些溶剂与 BLO 的混合物中使经羟基取代的芳香族酸的烷基及芳基酯的环状酰亚胺衍生物的混合物与聚乙烯醇发生酯交换。

[0120] 这些主要聚合物粘合剂可单独使用或与其它碱性可溶聚合物粘合剂（在本文中标识为“次要聚合物粘合剂”）混合使用。这些附加的聚合物粘合剂包括其它聚（乙烯缩

醛),例如,在美国专利 6,255,033 及 6,541,181 (上文提及)、WO 04/081662 (上文也提及)中及在美国专利申请公开 2008/0206678 (Levanon 等人)中描述的聚(乙烯乙缩醛)。

[0121] 并不特别限制可与主要聚合物粘合剂一起使用的次要聚合物粘合剂的类型。通常,从不减损可成像元件的正辐射敏感性的角度来看,次要聚合物粘合剂通常也是碱性可溶的聚合物。

[0122] 其它可用的次要聚合物粘合剂包括酚醛树脂,其包括线型酚醛树脂及可溶酚醛树脂,例如苯酚与甲醛的缩聚物、间-甲苯酚与甲醛的缩聚物、对-甲苯酚与甲醛的缩聚物、间-/对-混合甲苯酚与甲醛的缩聚物、苯酚、甲苯酚(间-、对-或间-/对-混合物)与甲醛的缩聚物以及连苯三酚与丙酮的缩合共聚物。此外,可使用通过使侧链中包含苯酚基团的化合物共聚合而获得的共聚物。还可使用此类聚合物粘合剂的混合物。

[0123] 其它可用的次要聚合物粘合剂的实例包括以下类别的在主链及/或侧链(侧基)上具有下文所示(1)到(5)中的酸性基团的聚合物。

[0124] (1) 磺酰胺( $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}'$ ),

[0125] (2) 基于经取代的磺酰胺基的酸性基团(在下文中称为活性酰亚胺基团)[例如 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}'$ 、 $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}'$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{R}'$ ],

[0126] (3) 羧酸基团( $-\text{CO}_2\text{H}$ ),

[0127] (4) 磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ ),及

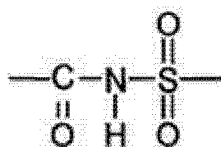
[0128] (5) 磷酸基团( $-\text{OPo}_3\text{H}_2$ )。

[0129] 上述基团(1)到(5)中的 $\text{R}'$ 表示氢或烃基。

[0130] 具有基团(1)磺酰胺基团的代表性次要聚合物粘合剂是(例如)由衍生自具有磺酰胺基团的化合物的最小构成单元作为主要组分构成的聚合物。因此,此类化合物的实例包括在其分子中具有至少一个磺酰胺基团及至少一个可聚合不饱和基团的化合物,在所述磺酰胺基团中至少一个氢原子与氮原子结合。这些化合物包括甲基丙烯酸间-氨基磺酰基苯基酯、N-(对-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺及N-(对-氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺。因此,可使用具有磺酰胺基团的聚合单体(例如甲基丙烯酸间-氨基磺酰基苯基酯、N-(对-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺或N-(对-氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺)的均聚物或共聚物。

[0131] 具有基团(2)活化酰亚胺基团的次要聚合物粘合剂的实例是包含衍生自具有活化酰亚胺基团的化合物的重复单元作为主要构成组分的聚合物。此类化合物的实例包括具有由以下结构式定义的部分的可聚合不饱和化合物。

[0132]



[0133] 此类可聚合化合物的实例是N-(对-甲苯磺酰基)甲基丙烯酰胺及N-(对-甲苯磺酰基)丙烯酰胺。

[0134] 具有基团(3)到(5)中任一者的次要聚合物粘合剂包括通过使具有期望酸性基团或在聚合后可转化成此类酸性基团的基团的烯键式不饱和可聚合单体反应而容易地制备的那些。

[0135] 次要聚合物粘合剂可具有至少 2,000 的重量平均分子量及至少 500 的数量平均分子量。典型地,重量平均分子量为至少 5,000 且至多 300,000 (包括 300,000),数量平均分子量为至少 800 且至多 250,000 (包括 250,000),且分散度(重量平均分子量/数量平均分子量)为至少 1.1 且至多 10 (包括 10)。

[0136] 次要聚合物粘合剂的混合物可与一种或一种以上主要聚合物粘合剂一起使用。以辐射敏感组合物或可成像层中全部聚合物粘合剂的干重计,次要聚合物粘合剂可以至少 1 重量%且至多 50 重量%(包括 50 重量%)、且典型地至少 5 重量%且至多 30 重量%(包括 30 重量%)的量存在。

[0137] 辐射敏感组合物还可包含一种或一种以上增强显影能力的化合物。WO 2004/081662 (Memetea 等人)描述使用各种酸性性质的增强显影能力的化合物来增强正性组合物及元件的敏感性以便降低需要的成像能量。酸性的增强显影能力的化合物(ADEC)(例如羧酸或环状酸酐、磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、磷酸、次磷酸、磷酸酯、酚、磺酰胺或磺酰亚胺)可允许进一步改进的显影宽容度及印刷耐久性。对于这些酸性的增强显影能力的化合物,此类化合物的代表性实例提供于美国专利申请公开 2005/0214677 (上文提及)中的 [0030] 到 [0036] 中,所述案件在本文中引用。

[0138] 可成像层还可包含增强显影能力的组合物,所述组合物含有一种或一种以上如美国专利 7,544,462 (Levanon 等人)中所述的碱性的增强显影能力的化合物(BDEC)及一种或一种以上如美国专利公开第 2009/0162783 号 (Levanon 等人)中所述的增强显影能力的化合物(DEC)。例如,DEC 化合物是具有至少一个氨基及至少一个羧酸基团的有机化合物,尤其至少一个氨基是直接连接到芳基。DEC 化合物可由以下结构(DEC)表示:

[0139]



[0140]

(DEC)

[0141] 其中,  $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  独立地是氢或经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的环烷基、或经取代或未经取代的芳基,A 是在链中具有至少一个碳、氮、硫或氧原子的经取代或未经取代的有机连接基团,其中,A 还包含直接连接到  $-\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)]_n$  的经取代或未经取代的亚芳基,m 是 1 至 4 的整数,且 n 是 1 至 4 的整数。

[0142] 平版印刷版前体是正性的且本文所述的主要聚合物粘合剂存在于单一表面可成像层中。

[0143] 以可成像层的总干重计,所述表面可成像层还可以至少 0.1 重量%且至多 10 重量%(包括 10 重量%)的量含有羟基扁桃酸。

[0144] 本发明中使用的平版印刷版前体是正性的且本文所述的主要聚合物粘合剂通常作为单一可成像层中的聚合物粘合剂存在。

[0145] 通常,通过以下方式形成平版印刷版前体:将辐射敏感组合物的配制物适当地施加到适宜衬底上以便形成可成像层,所述配制物含有一种或一种以上主要聚合物粘合剂、辐射吸收化合物(下文所述)、任选地增强显影能力的组合物及其它任选的附加物。在施加配制物之前,通常如下文所述以各种方式处理或涂布此衬底。例如,可处理衬底以便为提高粘着力或亲水性而提供“间层”,且可成像层施加在间层上方。

[0146] 衬底通常具有亲水性的表面、或比施加在成像侧的成像配制物更具亲水性的表

面。衬底包含支撑,所述支撑可由常规用于制备可成像元件(例如平版印刷版)的任何材料构成。它通常呈薄片、膜或箔的形式,且坚固、稳定且具柔性且在使用条件下抗尺寸变化,以便色彩记录将套准全彩图像。典型地,支撑可为任何自支撑材料,包括聚合物膜(例如聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、纤维素酯聚合物及聚苯乙烯膜)、玻璃、陶瓷、金属薄片或箔、或厚层纸(stiff paper)(包括树脂涂布的纸及金属化纸)、或任一这些材料的压层(例如铝箔在聚酯膜上的压层)。金属支撑包括铝、铜、锌、钛及其合金的薄片或箔。

[0147] 聚合物膜支撑可在一个或两个表面上用“胶底(subbing)”层改性以便增强亲水性,或者纸支撑可以类似方式进行涂布以增强平面性。胶底层材料的实例包括(但不限于)烷氧基硅烷、氨基-丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基-三乙氧基硅烷及环氧功能聚合物、以及用于卤化银照相胶片的常规亲水性胶底材料(例如明胶以及其它天然存在及合成的亲水性胶体及乙烯基聚合物,包括偏二氯乙烯共聚物)。

[0148] 一个衬底由铝支撑构成,可使用本领域已知的技术涂布或处理所述铝支撑,包括物理粒化、电化学粒化及化学粒化,随后使其阳极化。以机械方式或以电化学方式粒化铝薄片并使用磷酸或硫酸及常规程序使其阳极化。

[0149] 任选的间层可通过用(例如)下列物质处理铝支撑来形成:硅酸盐、糊精、氟化锆钙、六氟硅酸、磷酸盐/氟化钠、聚(乙烯基膦酸)(PVPA)、乙烯基膦酸共聚物、聚(丙烯酸)、或丙烯酸共聚物溶液、或缩合芳基磺酸的碱式盐,如 GB 2,098,627 及日本 Kokai 57-195697A(两者均颁予 Herting 等人)中所描述。可用磷酸盐(例如  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )与氟化钠的溶液使用已知程序处理粒化且阳极化的铝支撑以便提高表面的亲水性。

[0150] 可改变衬底的厚度,但应足以承受印刷磨损且足够薄以缠绕印版(printing form)。一些实施方式包括厚度为至少 100  $\mu\text{m}$  且至多 600  $\mu\text{m}$ (包括 600  $\mu\text{m}$ )的经处理的铝箔。

[0151] 可用滑移层或无光泽层涂布衬底的背侧(非成像侧),以便改进平版印刷版前体的操作及“感觉”。

[0152] 衬底还可为上面施加辐射敏感组合物的圆柱形表面,且因此是印刷机的组成部分。此类成像圆筒的使用描述于(例如)美国专利 5,713,287 (Gelbart)中。

[0153] 可成像层(及辐射敏感组合物)典型地还包含一种或一种以上辐射吸收化合物,此类化合物典型地对红外辐射敏感且因此,辐射吸收化合物称为红外辐射吸收化合物(“IR 吸收化合物”),它们通常吸收至少 700 nm 且至多 1400 nm(包括 1400 nm)且典型地至少 750 nm 且至多 1250 nm(包括 1250 nm)的辐射。可成像层通常是平版印刷版前体中的最外层。

[0154] 适宜的 IR 染料的实例包括(但不限于)偶氮染料、方酸菁(squarylium)染料、克酮酸盐染料、三芳基胺染料、噻唑鎓染料、吡啶鎓染料、氧杂菁染料、噁唑鎓染料、花青染料、部花青染料、酞花青染料、靛花青染料、吡啶三碳花青染料、半花青染料、链花青(streptocyanine)染料、氧杂三碳花青染料、硫花青染料、硫代三碳花青染料、部花青染料、隐花青染料、萘酞花青染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、硫属花基亚芳基(chalcogenopyryloarylidene)及二(硫属花基)-聚甲炔染料、氧基吡啶染料、吡喃鎓染料、吡啶偶氮染料、噁唑染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺染料、次甲基染料、芳基次甲基染料、聚甲炔染料、斯夸甘(squarine)染料、噁唑染料、克酮素(croconine)染料、卟啉染

料及前述染料类别的任何经取代的形式或离子形式。适宜的染料描述于（例如）美国专利 4, 973, 572（DeBoer）、5, 208, 135（Patel 等人）、5, 244, 771（Jandru Sr. 等人）及 5, 401, 618（Chapman 等人）以及 EP 0 823 327A1（Nagasaka 等人）中。

[0155] 具有阴离子发色团的花青染料也是可用的。例如，花青染料可具有带有两个杂环基团的发色团。在另一个实施方式中，花青染料可具有两个磺酸基团，例如两个磺酸基团及两个假吲哚（indolenine）基团，如（例如）美国专利申请公开 2005-0130059（Tao）中所描述。

[0156] 适宜的花青染料的可用类别的概述由 WO 2004/101280（Munnelly 等人）的 [0026] 中的式显示。

[0157] 除低分子量 IR 吸收染料以外，还可使用键结到聚合物的 IR 染料部分。此外，还可使用 IR 染料阳离子，即，所述阳离子是染料盐的 IR 吸收部分，所述染料盐以离子方式与侧链中包含羧基、磺基、二氧磷基或膦酰基的聚合物相互作用。

[0158] 近红外吸收花青染料也是可用的且描述于（例如）美国专利 6, 309, 792（Hauck 等人）、6, 264, 920（Achilefu 等人）、6, 153, 356（Urano 等人）及 5, 496, 903（Watanabe 等人）中。适宜的染料可使用常规方法及起始材料来形成或从各种商业来源（包括 American Dye Source（Baie D'Urfe, Quebec, 加拿大）及 FEW Chemicals（德国））获得。其它用于近红外二极管激光束的染料描述于（例如）美国专利 4, 973, 572（上文提及）中。

[0159] 可用的 IR 吸收化合物也可作为颜料，包括炭黑，例如表面经增溶基团官能化的炭黑在本领域已熟知。接枝到亲水性非离子聚合物的炭黑（例如 FX-GE-003，由 Nippon Shokubai 制造）或表面经阴离子基团官能化的炭黑（例如 CAB-O-JET<sup>®</sup> 200 或 CAB-O-JET<sup>®</sup> 300，由 Cabot 公司制造）也是可用的。其它可用的颜料包括（但不限于）海丽晶绿（Heliogen Green）、尼格罗森碱（Nigrosine Base）、三氧化二铁（III）、氧化锰、普鲁士蓝（Prussian Blue）及巴黎蓝（Paris Blue）。颜料颗粒的尺寸不应大于可成像层的厚度，且优选地，颜料颗粒的尺寸应小于可成像层厚度的一半。

[0160] 在平版印刷版前体中，辐射吸收化合物通常以至少 0.1 重量 % 且至多 30 重量 %（包括 30 重量 %）的干覆盖度存在，或者它是以至少 0.5 重量 % 且至多 15 重量 %（包括 15 重量 %）的量存在的 IR 染料。根据使用的特定化合物，本领域的技术人员将容易地明白为此目的所需要的特定量。

[0161] 或者，可在与可成像层热接触的单独层中纳入辐射吸收化合物。因此，在成像期间，单独层中辐射吸收化合物的作用可转移到原本无化合物纳入其中的可成像层。

[0162] 可成像层（及辐射敏感组合物）还可包含一种或一种以上附加的化合物，所述附加的化合物是着色剂颜料或染料、或 UV 或可见光敏感组分。颜料着色剂可为有机着色剂，其通常不可溶，每升通常用于将辐射敏感可成像层施加到衬底的涂布溶剂小于 0.1 g。此类涂布溶剂通常具有羟基、酯、醚、羰基、羧基、酰胺基或腈基且具有至少 30℃ 且至多 250℃（包括 250℃）的沸点。可用的颜料着色剂的类别包括（但不限于）酞菁、二萘嵌苯及偶氮颜料。可溶于碱性显影剂中的着色剂染料也是可用的。可用的着色剂染料包括三芳基甲烷染料，例如乙基紫、结晶紫、孔雀绿、亮绿、维多利亚蓝 B（Victoria blue B）、维多利亚蓝 R（Victoria blue R）及维多利亚纯蓝 B0（Victoria pure blue B0）、BASONYL<sup>®</sup> Violet 610 及 D11（PCAS, Longjumeau, France）。这些化合物可充当区分显影的平版印刷版中的非曝

光（非成像）区域与曝光（成像）区域的对比染料。

[0163] 可成像层（及辐射敏感组合物）可进一步以常规量包含多种添加剂，包括分散剂、保湿剂、杀生物剂、塑化剂、为获得可涂布性或其它性质的表面活性剂、增粘剂、填充剂及增量剂、pH 值调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、显影助剂、流变调节剂或它们的组合、或者任何其它平版领域中常用的附加物。

[0164] 可使用常规的涂布或层压方法通过在衬底表面（及上面所提供的任何其它亲水性层）上施加可成像层（辐射敏感组合物）配制物来制备正性平版印刷版前体。因此，可通过将期望的成份分散或溶解在适宜的涂布溶剂中来施加配制物，并使用适宜的设备及程序将所得配制物施加到衬底，例如旋涂、刮涂、凹版涂布、模涂、狭缝涂布（slot coating）、杆涂、盘条（wire rod）式涂布、辊涂或挤出料斗涂布。还可通过喷雾到适宜的支撑（例如印刷机上的印刷圆筒）上来施加配制物。

[0165] 可成像层的涂层重量为至少  $0.5 \text{ g/m}^2$  且至多  $3.5 \text{ g/m}^2$ （包括  $3.5 \text{ g/m}^2$ ）且典型地至少  $1 \text{ g/m}^2$  且至多  $3 \text{ g/m}^2$ （包括  $3 \text{ g/m}^2$ ）。

[0166] 用于涂布层配制物的溶剂的选择取决于配制物中聚合物粘合剂及其它聚合物材料以及非聚合物组分的性质。通常，使用本领域熟知的条件及技术从下列中涂布可成像层配制物：丙酮、甲基乙基酮或另一种酮、四氢呋喃、1-甲氧基-2-丙醇、N-甲基吡咯烷酮、乙酸 1-甲氧基-2-丙基酯、 $\gamma$ -丁内酯及它们的混合物。

[0167] 可在施加各层配制物期间使用中间干燥步骤以便在涂布其它配制物之前移除溶剂。干燥步骤还可有助于防止各层混合。

[0168] 制备正性平版印刷版前体的代表性方法描述于下文实施例中。

[0169] 在衬底上干燥可成像层配制物之后（即，涂层自支撑且干燥至可触摸），可在至少  $40^\circ\text{C}$  且至多  $90^\circ\text{C}$ （包括  $90^\circ\text{C}$ ）（典型地至少  $50^\circ\text{C}$  且至多  $70^\circ\text{C}$ （包括  $70^\circ\text{C}$ ））的温度下将平版印刷版前体热处理至少 4 小时且典型地至少 20 小时或至少 24 小时。最长热处理时间可为数天，但通过常规实验可容易地确定热处理的最佳时间及温度。这种热处理还可称为“调理”步骤。此类处理描述于（例如）EP 823, 327（Nagasaka 等人）及 EP 1, 024, 958（McCullough 等人）中。

[0170] 还期望在热处理期间，将平版印刷版前体包裹或封闭在不透水的片材中以便作为从前体中移除水分的有效阻挡。此工艺的更多细节提供于美国专利 7, 175, 969（Ray 等人）中。

[0171] 成像及显影

[0172] 本发明中使用的平版印刷版前体可具有任何可用的形式。前体可具有使得必需的正性可成像层布置于适宜衬底上的任何可用的尺寸及形状（例如，正方形或矩形）。

[0173] 在使用期间，使用波长为至少 700 nm 且至多 1400 nm（包括 1400 nm）的红外激光以一定波长将平版印刷版前体曝光于适宜的红外辐射源。用于曝光成像部件的激光可为二极管激光，因为二极管激光系统的可靠性及少维护，但也可使用其它激光例如气体或固态激光。本领域的技术人员将容易地明白用于激光成像的功率、强度及曝光时间的组合。目前，用于市售图文记录机的高性能激光或激光二极管发射一种或一种以上在至少 750 nm 且至多 1250 nm（包括 1250 nm）范围内的波长的红外辐射。

[0174] 成像装置可单独充当印版记录机，或者可将其直接纳入平版印刷机中。在后一种

情况下,可在成像后立即开始印刷,由此大大缩短印刷机组装时间。可使成像装置形成为平版记录器或鼓形记录器,其中,平版印刷版前体安装在鼓的内部或外部圆柱形表面上。可用的成像装置可以Kodak Trendsetter图文记录机的型号购得,所述型号可从Eastman Kodak公司(Burnaby, British Columbia,加拿大)购得且它们含有发射830 nm波长的近红外辐射的激光二极管。其它适宜的成像源包括在1064 nm波长下操作的Crescent 42T印版记录机(可从Gerber Scientific, Chicago, IL购得)及Screen PlateRite 4300系列或8600系列印版记录机(可从Screen, Chicago, IL购得)。附加的可用辐射源包括可用于使平版印刷版前体在附接到印刷板圆筒时成像的直接成像印刷机。适宜的直接成像印刷机的实例包括Heidelberg SM74-DI印刷机(可从Heidelberg, Dayton, OH购得)。

[0175] IR成像速度可为至少30 mJ/cm<sup>2</sup>且至多1500 mJ/cm<sup>2</sup>(包括1500 mJ/cm<sup>2</sup>),或典型地至少40 mJ/cm<sup>2</sup>且至多300 mJ/cm<sup>2</sup>(包括300 mJ/cm<sup>2</sup>)。

[0176] 尽管通常实施激光成像,但可通过按图像方式提供热能的任何其它方式来提供成像。例如,可使用被称为“热印刷”中的热电阻头(热印刷头)来获得成像,描述于(例如)美国专利5,488,025(Martin等人)中。热印刷头可从市面购得(例如,作为Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001及TDK Thermal Head F415 HH7-1089)。

[0177] 通常使用直接数字成像来实施成像。图像信号作为位图数据文件储存在计算机上。此类数据文件可通过光栅图像加工器(RIP)或其它适宜的方式产生。构造位图以界定色调以及屏幕频率及角度。

[0178] 平版印刷版前体的成像产生包含成像(曝光)及非成像(非曝光)区域的潜像的成像前体。用本发明的显影剂组合物使成像前体显影仅主要移除可成像层的曝光区域及其下面的任何层,并曝光衬底(通常含有铝)的亲水性表面。显影实施足以移除可成像层的成像(曝光)区域但不足以移除可成像层的非成像(非曝光)区域的时间。将可成像层的成像(曝光)区域描述为在显影剂组合物中“可溶的”或“可移除的”,因为它们比可成像层的非成像(非曝光)区域更容易在显影剂中移除、溶解或分散。因此,术语“可溶的”还意指“可分散的”。

[0179] 通常,通过用含有显影剂组合物的施加器摩擦或擦拭成像前体来将显影剂组合物施加到成像前体。或者,可用显影剂组合物刷涂成像前体,或者可通过用足够的力喷雾成像前体来施加显影剂组合物以移除曝光区域。此外,可将成像前体浸没于显影剂组合物中。在所有情况下,均在平版印刷版中产生显影图像。可在适宜的装置中实施显影,所述装置含有适宜的辊、刷、罐及管道以便在需要时递送、处置或再循环溶液。使用浸泡罐的显影尤其可用。

[0180] 显影剂组合物可作为“工作强度”溶液添加,或者它可作为“浓缩物”添加,所述“浓缩物”用水或碱性水溶液稀释至少1.5倍且至多2.5倍(包括2.5倍)。因此,显影剂组合物的浓缩形式应具有适当浓度的各种组分,以便在用水或碱性水溶液或两者稀释后,所得工作强度的显影剂组合物会具有期望量的各组分。

[0181] 在显影期间,显影剂组合物可补充一定量的新鲜的新鲜的相同溶液,或者它可补充具有类似或不同浓度的各种组分的显影剂组合物补充物。例如,显影剂补充物组合物可具有更高浓度的碱性试剂、M<sup>2+</sup>金属阳离子以及其它组分,例如阳离子型表面活性剂或螯合剂。所述更高的浓度可为比期望的组分高小到5%的更高浓度且至多20%(包括20%)的更高浓度。

[0182] 通过常规实验基于被加工前体的面积可容易地确定补充速率。在大多数情况下，可通过测定加工罐中显影剂组合物的导电性来监测并控制补充速率，以便维持导电性尽可能地接近目标导电性。如果在补充期间导电性变得过高，那么还可向加工罐中添加稀释剂（例如纯水）。

[0183] 在显影后，可用水冲洗成像的前体并以适宜方式进行干燥。还可使用常规胶质化溶液（优选地阿拉伯树胶）处理干燥的前体。

[0184] 还可在曝光后的烘烤操作中烘烤所得平版印刷版，实施曝光后的烘烤操作可增加运行时间。烘烤可（例如）在至少 220℃ 且至多 260℃（包括 260℃）的温度下实施至少 1 分钟且至多 10 分钟（包括 10 分钟），或在 120℃ 下实施 30 分钟。

[0185] 可通过以下方式实施印刷：将平版油墨及润版液施加到平版印刷版的印刷表面。可成像层的非成像（非曝光或非移除）区域吸收油墨且通过成像及显影工艺露出的衬底的亲水性表面吸收润版液。然后将油墨转移到适宜的接受材料（例如布、纸、金属、玻璃或塑料）以便在其上面提供期望的图像印记。如果需要，可使用中间“覆盖层”辊将油墨从印刷版转移到接受材料。如果需要，可在各次压印之间使用常规清洁方式及化学品清洁平版印刷版。

[0186] 本发明提供至少以下实施方式及它们的组合，但本领域的技术人员从本发明的教导内容将明了的特征的其它组合视为在本发明内：

[0187] 1. 一种不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物，其具有至少 12 的 pH 值且包含：

[0188] 选自钡、钙、锶及锌阳离子的金属阳离子  $M^{2+}$ ，及

[0189] 螯合剂，所述螯合剂对金属阳离子的络合物形成常数 ( $\log K$ ) 为至少 3.5 且小于或等于 4.5，且对铝离子的  $\log K$  为 7 或更小。

[0190] 2. 根据实施方式 1 所述的显影剂组合物，其中，所述金属阳离子  $M^{2+}$  是钙、锶或锌。

[0191] 3. 根据实施方式 1 或 2 所述的显影剂组合物，其中，所述螯合剂对钙的  $\log K$  是 3.5 至 4.5 且对铝离子的  $\log K$  小于 7。

[0192] 4. 根据实施方式 1 至 3 中任一项所述的显影剂组合物，其具有至少 12 且至多 13.5（包括 13.5）的 pH 值。

[0193] 5. 根据实施方式 1 至 4 中任一项所述的显影剂组合物，其进一步包含碱金属盐，所述碱金属盐是柠檬酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、硝酸盐及草酸盐中的至少一种。

[0194] 6. 根据实施方式 1 至 5 中任一项所述的显影剂组合物，其中，所述螯合剂是膦酰基-多羧酸。

[0195] 7. 根据实施方式 1 至 6 中任一项所述的显影剂组合物，其中，所述螯合剂是 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三甲酸。

[0196] 8. 根据实施方式 1 至 7 中任一项所述的显影剂组合物，其中，所述  $M^{2+}$  以至少 0.001 克原子/千克且至多 0.01 克原子/千克（包括 0.01 克原子/千克）的量存在。

[0197] 9. 根据实施方式 1 至 8 中任一项所述的显影剂组合物，其中，所述螯合剂以至少 0.01 摩尔/升且至多 0.1 摩尔/升（包括 0.1 摩尔/升）的量存在。

[0198] 10. 根据实施方式 1 至 9 中任一项所述的显影剂组合物，其包含阴离子型表面活性剂及阳离子型表面活性剂中的任一者或两者。

[0199] 11. 根据实施方式 1 至 10 中任一项所述的显影剂组合物，其具有至少 12 且至多

13.5 (包括 13.5) 的 pH 值, 且进一步包含为氢氧化物的碱性试剂及除所述螯合剂以外的碱金属盐,

[0200]  $M^{2+}$  是钙金属阳离子, 且

[0201] 所述螯合剂对钙金属阳离子的络合物形成常数 ( $\log K$ ) 为至少 3.5 且小于或等于 4.5, 且对铝离子的  $\log K$  小于或等于 7。

[0202] 12. 根据实施方式 11 所述的显影剂组合物, 其中, 所述螯合剂是 2- 膦酰基丁烷 -1, 2, 4- 三甲酸。

[0203] 13. 根据实施方式 1 至 12 中任一项所述的显影剂组合物, 其具有至少 12 且至多 13.5 (包括 13.5) 的 pH 值, 且进一步包含氢氧化物及为柠檬酸盐的碱金属盐,

[0204]  $M^{2+}$  是钙金属阳离子, 且

[0205] 所述螯合剂是 2- 膦酰基丁烷 -1, 2, 4- 三甲酸。

[0206] 14. 根据实施方式 13 所述的显影剂组合物, 其进一步包含阳离子型表面活性剂。

[0207] 15. 一种提供平版印刷版的方法, 所述方法包括:

[0208] A) 按图像曝光具有衬底及可成像层的正性平版印刷版前体, 以便在可成像层中提供曝光区域及非曝光区域, 及

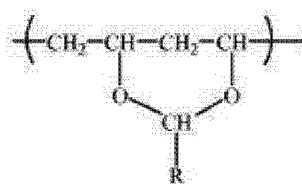
[0209] B) 用根据实施方式 1 至 14 中任一项所述的显影剂组合物加工曝光的平版印刷版前体以便移除可成像层中的曝光区域。

[0210] 16. 根据实施方式 15 所述的方法, 其中, 所述正性平版印刷版前体具有含铝衬底及布置在所述衬底上的单一可成像层。

[0211] 17. 根据实施方式 15 或 16 所述的方法, 其中, 所述正性平版印刷版前体在可成像层中含有红外辐射吸收化合物, 且使用红外辐射实施所述按图像的曝光。

[0212] 18. 根据实施方式 15 至 17 中任一项所述的方法, 其中, 所述可成像层包含聚合物粘合剂, 所述聚合物粘合剂以随机顺序包含由以下结构 (Ia) 及 (Ib) 中的任一者或两者表示的重复单元:

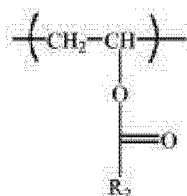
[0213]



[0214]

(Ia)

[0215]



[0216]

(Ib)

[0217] 其中:

[0218] 当结构 (Ia) 及 (Ib) 的重复单元都存在时, 结构 (Ia) 的重复单元以至少 10 摩尔 % 且至多 35 摩尔 % (包括 35 摩尔 %) 的量存在, 且结构 (Ib) 的重复单元以至少 25 摩尔 % 且

至多 60 摩尔 % (包括 60 摩尔 %) 的量存在,所有都以聚合物粘合剂中的总重复单元计,

[0219] R 是经取代或未经取代的羟基芳基,且

[0220]  $R_2$  是经取代或未经取代的羟基芳基,其中,羟基位于酯键的邻位。

[0221] 19. 根据实施方式 15 至 18 中任一项所述的方法,其中,所述正性平版印刷版前体具有表面可成像层,所述可成像层含有羟基扁桃酸、至少一个氨基及至少一个羧酸基团直接连接到芳基的有机化合物、或羟基扁桃酸与至少一种所述有机化合物两者。

[0222] 20. 根据实施方式 15 至 19 中任一项所述的方法,其中,所述显影剂组合物具有至少 12 且至多 13.5 (包括 13.5) 的 pH 值,且包含氢氧化物、除所述螯合剂以外的碱金属盐、为钙金属阳离子的  $M^{2+}$  和螯合剂,所述螯合剂对钙金属阳离子的络合物形成常数 ( $\log K$ ) 为至少 3.5 且小于或等于 4.5,且对铝离子的  $\log K$  小于或等于 7。

[0223] 21. 根据实施方式 20 所述的方法,其中,所述螯合剂是 2- 膦酰基丁烷 -1, 2, 4- 三甲酸。

[0224] 22. 根据实施方式 15 至 21 中任一项所述的方法,其具有至少 12 且至多 13.5 (包括 13.5) 的 pH 值,且包含氢氧化物、柠檬酸盐、钙金属阳离子  $M^{2+}$  及 2- 膦酰基丁烷 -1, 2, 4- 三甲酸螯合剂。

[0225] 23. 根据实施方式 15 至 22 中任一项所述的方法,其中,所述显影剂组合物包含阳离子型表面活性剂及任选地阴离子型表面活性剂。

[0226] 24. 根据实施方式 15 至 23 中任一项所述的方法,所述方法在加工装置中实施,所述显影剂组合物作为浓缩物供应到所述加工装置中,将所述浓缩物用水或碱性水溶液稀释至少 1.5 倍以便用于步骤 B 中。

[0227] 25. 根据实施方式 15 至 24 中任一项所述的方法,其中,所述正性平版印刷版前体包括已用  $NaH_2PO_4$  与氟化钠的溶液处理的经粒化且阳极化的铝支撑。

[0228] 26. 一种可用于提供平版印刷版的试剂盒,所述试剂盒包含:

[0229] a) 一种或一种以上正性平版印刷版前体,各前体都具有衬底和包含聚合物粘合剂的最外部的可成像层,及

[0230] b) 根据实施方式 1 至 15 中任一项所述的不含硅酸盐的碱性水性显影剂组合物。

[0231] 提供以下实施例以便说明本发明的实践,且它们并不意欲以任何方式限制本发明的范围。

[0232] 在实施例的制备及使用中使用以下材料。除非另有说明,否则材料是从 Aldrich 化学公司 (Milwaukee, WI) 获得。

[0233] Bayhibit<sup>®</sup> AM 是 2- 膦酰基丁烷 -1, 2, 4- 三甲酸的 50% 水溶液,“PBTC” (Bayer AG)。

[0234] Hydromax 300 是有机脂肪酸季铵氯化物混合物的 40% 水溶液 (Chemax Performance Products, Greenville, SC)。

[0235] Dowfax<sup>®</sup> 2A1 是阴离子烷基二苯基氧化物二磺酸盐 (Dow 化学公司)。

[0236] 柠檬酸钾是柠檬酸三钾盐单水合物。

[0237] 柠檬酸钠是柠檬酸三钠盐二水合物。

[0238] 硝酸钾是硝酸的钾盐。

[0239] ABA 表示 4- 氨基苯甲酸。

- [0240] BLO 表示  $\gamma$ -丁内酯。
- [0241] BPA 1100 是从 AZEM (Wiesbaden) 获得的可溶酚醛树脂。
- [0242] DBU 表示 1,8-二氮杂二环 [5,4,0] 十一-7-烯 (98%)。
- [0243] 二氧戊环 (dioxalane) 是 1,3-二氧戊环。
- [0244] DMABA 表示 4-(二甲基氨基)苯甲酸。
- [0245] DMSO 表示二甲亚砜。
- [0246] MEK 表示甲基乙基酮。
- [0247] NMP 表示 N-甲基吡咯烷酮。
- [0248] Polyfox<sup>®</sup> PF 652 是表面活性剂 (Omnova)。
- [0249] PM 表示可以 Arcosolve<sup>®</sup> PM 从 LyondellBasell Industries (荷兰) 获得的 1-甲氧基-2-丙醇。
- [0250] S0094 是从 FEW 化学公司 (德国) 获得的红外辐射吸收染料 ( $\lambda_{\max} = 813 \text{ nm}$ )。
- [0251] 苏丹黑 B (Sudan Black B) 是中性重氮染料 (C. U. 26150)。
- [0252] 维多利亚蓝 R 是三芳基甲烷染料 (碱性蓝 11, C. I. 44040)。
- [0253] EDDS 表示乙二胺-N,N'-二琥珀酸的三钠盐。
- [0254] EDTA 表示乙二胺四乙酸的二钠盐。
- [0255] DTPA 表示二乙三胺五乙酸。
- [0256] NTA 表示次氨基三乙酸。
- [0257] 前体 1:
- [0258] 根据本文所引用的共同待审且共同受让的美国第 12/555,040 号的实施例 12 来制备前体 1,但是使用聚合物 H 代替聚合物 I。由涂布配制物制备可成像层,所述涂布配制物含有以下组分:

|                                                 |         |
|-------------------------------------------------|---------|
| 聚合物 H                                           | 0.762 g |
| BPA 1100                                        | 0.12 g  |
| S 0094 IR 染料                                    | 0.026 g |
| 维多利亚蓝 R                                         | 0.011 g |
| 苏丹黑 B                                           | 0.021 g |
| ABA                                             | 0.11 g  |
| Polyfox <sup>®</sup> PF 652 表面活性剂 (10%, 在 PM 中) | 0.031 g |
| BLO                                             | 2.69 g  |
| 二氧戊环                                            | 3.24 g  |
| PM                                              | 3.50 g  |
| MEK                                             | 3.24 g  |

[0259] 过滤此涂布配制物并施加到以电化学方式粗糙化且阳极化的铝衬底上,已使用磷酸钠与氟化钠的水溶液通过已知方法对所述衬底进行处理。在 Glunz&Jensen “Unigraph Quartz”烘箱中在 130℃下将所得可成像层涂层干燥 30 秒。所得正性可成像层的干涂层重量是 1.5 g/m<sup>2</sup>。在烘箱中在 62℃及 29%相对湿度下将所得平版印刷版前体进一步处理 24 小时。

[0260] 前体 2:

[0261] 根据美国专利申请公开 2009/0162783 A1 (Levanon 等人) 的发明实施例 2 来制备前体 2,所述前体 2 具有 [0213] 中显示的正性可成像层配制物且含有 DMABA 作为增强显影能力的化合物。

[0262] 发明实施例 1:

[0263] 使用 Kodak® Magnus 400 量子成像仪在 50 mJ/cm<sup>2</sup>至 200 mJ/cm<sup>2</sup>的能量范围下曝光前体 1 的样品,并在 Mercury Mark VI 加工器中在 23℃下使用显影剂 1 (下文所述)处理 25 秒。

[0264] 显影剂 1

| 组分                                    | 浓度 (%) |
|---------------------------------------|--------|
| KOH                                   | 2.70   |
| 柠檬酸钾                                  | 1.75   |
| Bayhibit®AM                           | 0.50   |
| CaCl <sub>2</sub> × 2H <sub>2</sub> O | 0.04   |
| Dowfax®2A1                            | 0.50   |
| Hydromax 300                          | 0.10   |
| 水                                     | 94.4   |

[0265] 在自动加工器中使用新鲜的显影剂 1 获得的结果总结在下表中。

[0266]

| 腐蚀重量损失<br>(g/m <sup>2</sup> ) | CDL % | 清除点<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 线性点<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|-------|------------------------------|------------------------------|
| 0.02                          | 0.5   | 60                           | 100                          |

[0267] 清除点是在给定温度及时间下由显影剂完全移除曝光区域的最低成像能量。线性点是在 200 lpi 屏幕下的 50% 圆点再现为 50% ± 0.2% 圆点的能量。青色密度损失 (CDL %) 提供平版印刷版上的非曝光区域对显影剂的抗性的量度。使用下式计算 CDL %。

[0268]  $CDL \% = (OD_b - OD_a) / OD_b \times 100$

[0269] 其中 OD<sub>a</sub>是显影后非曝光涂层的光密度且 OD<sub>b</sub>是显影前非曝光涂层的光密度。使用具有青色滤光片的 X-Rite 500 系列光谱密度计来测定光密度。

[0270] 腐蚀重量损失数据提供可成像层下方的衬底对显影剂的抗性的量度。它是在 16 cm × 16 cm 的正方形未经涂布衬底上测定。通过比较铝正方形的初始重量与在 23℃下在显影剂中处理 30 秒、用水冲洗并干燥之后的铝正方形的重量来测定重量损失。

[0271] 发明实施例 2:

[0272] 重复发明实施例 1,但是用前体 2 代替前体 1。显影剂浸泡时间设定为 20 秒,且结果显示于下表中。

[0273]

| 腐蚀重量损失<br>(g/m <sup>2</sup> ) | CDL (%) | 清除点<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 线性点<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|---------|------------------------------|------------------------------|
| 0.02                          | 0.8     | 50                           | 90                           |

[0274] 从上表看出,前体 2 当使用显影剂 1 进行显影时不仅在 CDL、清除点及线性点方面显示良好的成像特征,而且显示对含铝衬底极少或没有侵蚀。

[0275] 比较实施例 1:

[0276] 重复发明实施例 2,但是使用除去 Bayhibit® AM 的显影剂 2 进行显影。所得显影剂显示氢氧化钙沉淀,且剩余的母液显示对前体 1 的涂层的非曝光区域及其含铝衬底非常

强烈的侵蚀。

[0277] 发明实施例 3 及 4:

[0278] 这些实施例说明发明实施例 1 (无可成像涂层的前体 1) 中使用的含铝衬底对从 3% KOH、0.05%  $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  及 0.2% 或 0.5% 的 Bayhibit® AM 获得的简化显影剂的抗性。

[0279] 衬底对各种简化显影剂的抗性测定如下:

[0280] 将 16 cm  $\times$  16 cm 的衬底样品在测试显影剂中在 23°C 下浸泡 30 秒,用水冲洗,并干燥。在处理之前及之后测定衬底前面的光密度 (OD) 及测试样品的总重量。使用 X-Rite 500 系列光谱密度计测定光密度。所得重量损失值由通过在作为参照溶液的 3% KOH 溶液中处理测试样品获得的重量损失值 (0.918 g/m<sup>2</sup>) 标准化。结果显示于下表中。

[0281]

| 发明实施例 | 螯合剂                | 重量损失 (g/m <sup>2</sup> ) | 标准化的重量损失 | $\Delta$ O. D. |
|-------|--------------------|--------------------------|----------|----------------|
| 3     | Bayhibit®AM, 0.20% | 0.037                    | 0.040    | -0.003         |
| 4     | Bayhibit®AM, 0.50% | 0.023                    | 0.025    | -0.002         |

[0282] 从这些结果看出,本发明的显影剂组合物对前体 1 中使用的含铝衬底造成极少侵蚀或没有侵蚀。

[0283] 发明实施例 5 至 8:

[0284] 重复发明实施例 3 及 4,但是未向 3% KOH 溶液中添加钙离子且改变螯合剂 Bayhibit® AM 的量。从 Trends in Analytical Chemistry,第 22 卷 (10),2003 获得络合物形成常数。结果总结如下。

[0285]

| 发明实施例 | 螯合剂(量,重量)           | 标准化的重量损失 | 络合物形成常数(log K)   |                  |
|-------|---------------------|----------|------------------|------------------|
|       |                     |          | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Al}^{3+}$ |
| 5     | Bayhibit®AM, 0.002% | 1.0      | 4.4              | 6.7              |
| 6     | Bayhibit®AM, 0.020% | 1.0      | 4.4              | 6.7              |
| 7     | Bayhibit®AM, 0.200% | 1.0      | 4.4              | 6.7              |
| 8     | Bayhibit®AM, 0.500% | 1.1      | 4.4              | 6.7              |

[0286] 来自这些实施例的结果显示,使用对  $\text{Ca}^{2+}$  的络合物形成常数介于 3.5 与 4.5 之间且对  $\text{Al}^{3+}$  的络合物形成常数为 7 或低于 7 的螯合剂对于 3% 氢氧化钾溶液对发明实施例 1 (前体 1) 中使用的含铝衬底的侵蚀的恶化具有极少影响或没有影响,即使使用大量的螯合剂也是如此。

[0287] 比较实施例 2 至 4:

[0288] 重复发明实施例 3 及 4,但是在显影剂中由在本发明范围以外的三种螯合剂中的每一种代替 Bayhibit® AM。各螯合剂丙烯酸(比较实施例 2,0.069 摩尔/升,0.5 重量%)、柠檬酸(比较实施例 3,0.026 摩尔/升,0.5 重量%)及琥珀酸(比较实施例 4,0.042 摩尔/升,0.5 重量%)对  $\text{Ca}^{2+}$  阳离子的络合物形成常数( $\log K$ )为 3.5 或小于 3.5。所有三种溶液在“新鲜”时均是稳定的,但在一段时间后显示钙盐沉淀。因此,这些显影剂组合物不具有充分的贮存稳定性。

[0289] 比较实施例 5 至 16:

[0290] 重复发明实施例 5 至 8,但是在显影剂中由在本发明范围以外的各种螯合剂代替 Bayhibit® AM。从 Trends in Analytical Chemistry,第 22 卷(10),2003 获得钙及铝的络合物形成常数。结果总结于下表中。

[0291]

| 比较实施例 | 螯合剂(量,重量)    | 标准化的重量损失 | 络合物形成常数( $\log K$ ) |                  |
|-------|--------------|----------|---------------------|------------------|
|       |              |          | $\text{Ca}^{2+}$    | $\text{Al}^{3+}$ |
| 5     | EDDS,0.002%  | 1.1      | 4.7                 | 12.9             |
| 6     | EDDS,0.020%  | 1.3      |                     |                  |
| 7     | EDDS,0.200%  | 1.7      |                     |                  |
| 8     | NTA, 0.002%  | 1.3      | 6.4                 | 11.4             |
| 9     | NTA, 0.020%  | 1.7      |                     |                  |
| 10    | NTA, 0.200%  | 2.7      |                     |                  |
| 11    | EDTA, 0.002% | 2.7      | 10.6                | 16.5             |
| 12    | EDTA, 0.020% | 2.9      |                     |                  |
| 13    | EDTA, 0.200% | 3.2      |                     |                  |
| 14    | DTPA,0.002%  | 1.5      | 10.8                | 18.7             |
| 15    | DTPA,0.020%  | 2.7      |                     |                  |
| 16    | DTPA,0.200%  | 3.1      |                     |                  |

[0292] 这些比较实施例的结果显示,在显影剂组合物中使用在本发明范围以外的螯合剂明显增加显影剂组合物对平版印刷版前体 1 中使用的含铝衬底的侵蚀。这些显影剂的标准重量损失值大于 1,表明它们对衬底的侵蚀比 3% KOH 溶液强烈。

[0293] 发明实施例 9 及 10

[0294] 重复发明实施例 4,但是用替代的含有  $M^{2+}$  阳离子的盐代替  $CaCl_2 \times 2H_2O$ ,所述盐的阳离子浓度对应于发明实施例 4 中的 0.00272 克原子 / 千克溶液。结果列于下表中。

[0295]

| 发明实施例 | $M^{2+}$ 盐 | 重量损失 ( $g/m^2$ ) | 标准化的重量损失 |
|-------|------------|------------------|----------|
| 9     | $ZnCl_2$   | 0.454            | 0.49     |
| 10    | $SrCl_2$   | 0.028            | 0.03     |

[0296] 这些结果显示,  $Zn^{2+}$  及  $Sr^{2+}$  阳离子也有效地保护发明实施例 1 (前体 1) 中使用的含铝衬底,但是  $Zn^{2+}$  阳离子在  $Zn^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  及  $Ca^{2+}$  阳离子中最不有效。

[0297] 发明实施例 11

[0298] 重复发明实施例 9,其中显影剂组合物中  $Zn^{2+}$  阳离子的量增加到 10 倍 ( $10\times$ ),对应于 0.0272 克原子 / 千克溶液。结果总结于下表中。

[0299]

| 发明实施例 | $M^{2+}$ 盐                                   | 重量损失 ( $g/m^2$ ) | 标准化的重量损失 |
|-------|----------------------------------------------|------------------|----------|
| 11    | Bayhibit <sup>®</sup> AM $ZnCl_2$ $10\times$ | 0.022            | 0.024    |

[0300] 这些结果显示,  $Zn^{2+}$  阳离子当以较高浓度使用时更有效地保护含铝衬底。

[0301] 比较实施例 17至 21:

[0302] 重复发明实施例 4,但是用在本发明范围以外的金属阳离子代替  $CaCl_2 \times 2H_2O$ ,所述金属阳离子的量对应于发明实施例 4 中的 0.00272 克原子 / 千克溶液 ( $1\times$ ) 或增加到 10 倍 ( $10\times$ )。结果列于下表中。

[0303]

| 比较实施例 | 金属盐 (量)               | 重量损失 ( $g/m^2$ ) | 标准化的重量损失 |
|-------|-----------------------|------------------|----------|
| 17    | $SnCl_2$ , $1\times$  | 0.909            | 0.99     |
| 18    | $MgCl_2$ , $1\times$  | 0.981            | 1.07     |
| 19    | $SnCl_2$ , $10\times$ | 0.805            | 0.877    |
| 20    | $MgCl_2$ , $10\times$ | 0.900            | 0.980    |
| 21    | $LiCl$ , $10\times$   | 0.416            | 0.453    |

[0304] 这些结果显示,在显影剂组合物中使用  $Sn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  及  $Li^+$  阳离子不能有效地保护发明实施例 1 (前体 1) 中使用的含铝衬底,即使将量增加到 10 倍也不能实现。