



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1784305 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200480012496.9

(22) 申请日 2004.05.11

(30) 优先权数据

10/436, 506 2003.05.12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.11.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/014719 2004.05.11

(87) PCT申请的公布数据

W02004/101280 EN 2004.11.25

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 H·M·蒙内利 G·霍尔恩 J·黄

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林

(51) Int. Cl.

B41C 1/10(2006.01)

(56) 对比文件

US 2003/0162121 A1, 2003.08.28, 说明书第
0010 段-00156 段.

US 2003/0129524 A1, 2003.07.10, 说明书第
00080163 段.

US 2003/0190555 A1, 2003.10.09, 说明书说
明书第 0008-0010 段, 第 0012 - 0043 段, 说明书
第 0046-0052 段, 第 0055 段, 说明书第 0077 段,
第 0078-0085 段以及公式(5) 以及其具体表示形
式(IR-1)-(IR-14)), 说明书第 0091-0097 段, 第
0116-0137 段), 说明书第 0149-0150 段以及其具
体公式(OS-7), (RM-1), (IR-13), (PB-1)).

审查员 孔改荣

权利要求书 3 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

含镧盐引发剂体系的可在机显影的 IR 敏感
的印版

(57) 摘要

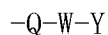
本发明提供了一种适用于可在机显影的印版
的辐射敏感组合物。所述辐射敏感组合物包括引
发剂体系, 所述引发剂体系包括镧盐和辐射吸收
剂。所述引发剂体系与可聚合材料和包含聚环氧
乙烷链段的聚合物粘合剂结合。

1. 一种用于获得可在机显影性的辐射敏感组合物,所述组合物包含:

引发剂体系,所述引发剂体系包含鎔盐和 IR 辐射吸收剂;

可聚合材料;和

聚合物粘合剂,所述聚合物粘合剂作为分散的颗粒存在,并包括包含疏水性聚合物主链和多个由下式表示的侧基的接枝共聚物:



其中 Q 为双官能连接基;W 为亲水性链段或疏水性链段;Y 为亲水性链段或疏水性链段;条件是当 W 为亲水性链段时,Y 为亲水性链段或疏水性链段;当 W 为疏水性链段时,Y 为亲水性链段;所述侧基包括具有 12-250 个环氧烷单元的聚环氧烷链段,

所述 IR 辐射吸收剂包含阴离子发色团。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述鎔盐包括铊盐、氧亚砷鎔盐、氧铊盐、亚砷鎔盐、铵盐、~~铊~~西盐、~~铊~~盐、磷盐、重氮盐或卤鎔盐。

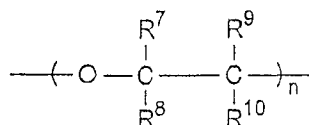
3. 权利要求 1 的组合物,其中所述鎔盐包括氯化二苯基碘鎔、六氟磷酸二苯基碘鎔、六氟磷酸二苯基碘鎔、辛基硫酸二苯基碘鎔、辛基硫代硫酸二苯基碘鎔、2-羧酸二苯基碘鎔、氯化 4,4'-二枯基碘鎔、六氟磷酸 4,4'-二枯基碘鎔、对甲苯基硫酸 4,4'-二枯基碘鎔、六氟磷酸[4-[(2-羟基十四烷基-氧基)-苯基]苯基碘鎔、对甲苯磺酸 N-甲氧基-α-甲基吡啶鎔、四氟硼酸 4-甲氧基苯-重氮盐、六氟磷酸 4,4'-双-十二烷基苯基碘鎔、氯化 2-氰基乙基-三苯基磷、双六氟磷酸双-[4-二苯基硫苯基]硫醚、六氟磷酸双-4-十二烷基苯基碘鎔、六氟磷酸三苯基硫、四氟硼酸三苯基硫、辛基硫酸三苯基硫、十六烷基硫酸 2-甲氧基-4-(苯氨基)-苯重氮盐、乙烯基苄基硫代硫酸 2-甲氧基-4-(苯氨基)-苯重氮盐、辛基硫酸 2-甲氧基-4-(苯氨基)-苯重氮盐、六氟磷酸 2-甲氧基-4-氨基苯基重氮盐、六氟磷酸苯氧基苯基重氮盐或六氟磷酸苯氨基苯基重氮盐。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述辐射敏感组合物对 UV 辐射敏感。

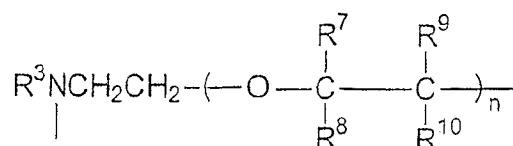
5. 权利要求 1 的组合物,其中所述包含阴离子发色团的辐射吸收剂吸收约 600 至约 1200nm 的辐射。

6. 权利要求 1 的组合物,其中所述可聚合材料包含可加聚烯属不饱和基团或可交联烯属不饱和基团。

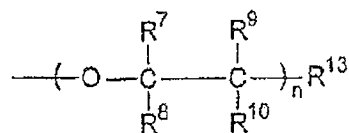
7. 权利要求 1 的组合物,其中所述 W 由下式表示:



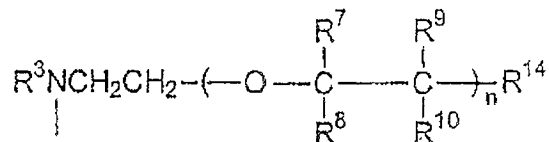
或



其中 R⁷、R⁸、R⁹ 和 R¹⁰ 各自为氢;R³ 为氢或烷基;Y 中的亲水性链段为氢、R¹⁵、OH、OR¹⁶、COOH、COOR¹⁶、O₂CR¹⁶、由下式表示的链段:

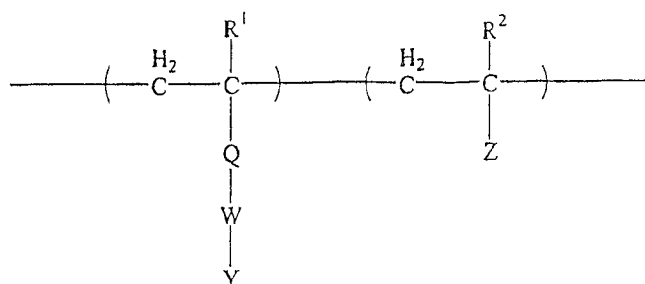


或



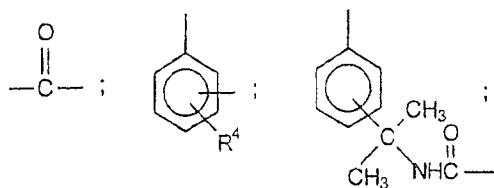
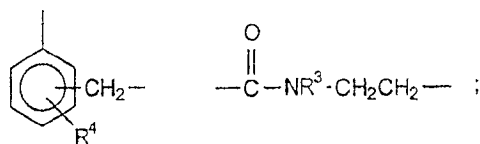
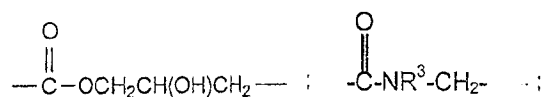
其中 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自为氢原子； R^3 为氢或烷基；其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自为氢或 1-5 个碳原子的烷基；其中所述疏水性链段为 6-120 个碳原子的直链、支链或环状烷基、6-120 个碳原子的卤代烷基、6-120 个碳原子的芳基、6-120 个碳原子的烷芳基或 6-120 个碳原子的芳烷基、 OR^{17} 、 COOR^{17} 或 O_2CR^{17} ，其中 R^{17} 为 6-20 个碳原子的烷基；并且其中 n 为约 12 至约 250。

8. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚合物粘合剂为包含下式表示的重复单元的接枝共聚物：



其中 R^1 和 R^2 各自独立为氢、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、 COOR^5 、 R^6CO 、卤素或氰基，其中 R^5 和 R^6 各自独立为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基；

Q 为：



其中 R^3 为氢或烷基； R^4 为氢、烷基、卤素、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基或其组合；

W 为亲水性链段或疏水性链段；

Y 为亲水性链段或疏水性链段；

Z 为氢、烷基、卤素、氰基、酰氧基、烷氧基、烷氧基羰基、羟基烷氧基羰基、酰基、氨基羰基、芳基或取代的芳基；条件是当 W 为亲水性链段时，Y 为亲水性链段或疏水性链段；当 W 为疏水性链段时，Y 为亲水性链段。

9. 一种可在机显影的可成象元件，所述可成象元件包括：

基材；和

涂覆于所述基材上的辐射敏感层，所述辐射敏感层包括权利要求 1-8 任一项的辐射敏感组合物。

10. 权利要求 9 的可成象元件，其中所述辐射敏感层包括 UV 辐射敏感鎘盐。

11. 一种制备可在机显影的可成象元件的方法，所述方法包括

提供基材；

在所述基材上涂覆涂料混合物，所述涂料混合物包括载体和权利要求 1-8 任一项的辐射敏感组合物；并且

干燥所述涂料混合物，以在所述基材上形成辐射敏感层。

12. 一种制备印版的方法，所述方法包括：

提供权利要求 9 或 10 的可成象元件；

将所述辐射敏感层置于辐射下成象曝光，使得所述辐射敏感层的曝光部分与其未曝光部分相比在显影剂中具有较低的可显影性；并且

将所述已成象曝光的辐射敏感层在机进行与润版液、油墨或两者的接触，使得所述辐射敏感层的未曝光部分从所述可成象元件除去。

含镧盐引发剂体系的可在机显影的 IR 敏感的印版

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及可在机 (on-press) 显影的负性印版前体, 该前体可通过 UV (紫外光)、可见光和 IR (红外) 辐射进行曝光。具体地讲, 本发明涉及具有辐射敏感层的可在机显影的印版前体, 其中所述辐射敏感层包括引发剂体系和聚合物粘合剂, 所述聚合物粘合剂包含聚环氧乙烷 ("PEO") 链段。

[0003] 平版印刷板前体一般包含涂覆在基材的亲水表面上的辐射敏感涂层。辐射敏感涂层通常包括分散于有机聚合物粘合剂中的光敏组分。在将一部分涂层曝光于辐射后 (通常称为成象曝光), 涂层中的已曝光部分变得比未曝光部分更易以或更难以在特定的液体中显影。当已曝光部分或区域在显影剂中变得难以显影, 并且未曝光部分在显影过程中被除去时, 一般认为这种印版前体为负性前体。在合适的液体中显影后, 已成象区域接受油墨, 而基材亲水表面所暴露出的表面排斥油墨。

[0004] 存在几种改进辐射敏感组合物的性质以增强印版性能的可能方法。一种改进方法包括优化辐射敏感层中的各种辐射敏感组分。例如, 多种参考文献报导了包括游离基引发剂化合物和辐射吸收材料的各种组合的引发剂或复合物的用途。在将辐射敏感层曝光于辐射下时, 辐射吸收化合物吸收辐射并释放热能。自由基引发剂化合物促进聚合材料聚合或硬化以得到成象区域。

[0005] 例如, Shimada 等的 U.S. 公开申请 2002/0025489 报导了一种热敏组合物, 所述组合物包含在加热时产生酸或自由基的化合物 (如镧盐) 和物理性能可在酸或自由基作用下发生可逆变化的化合物。所述组合物还可包含 IR 染料。Shimada 等的 U.S. 公开申请 2003/0054288 报导了一种热敏组合物, 所述组合物包括阳离子镧盐、具有可聚合不饱和基团的化合物和光-热转化剂 (如 IR 染料)。U.S. 公开申请 2003/0068575 报导了一种用于印版的光敏层, 所述光敏层包括 IR 吸收剂、镧盐、可自由基聚合化合物、聚合物粘合剂和有机染料。

[0006] 此外, Adair 等的美国专利 4, 751, 102 和 Gottschalk 等的美国专利 4, 937, 159 报导了可光硬化的组合物, 所述组合物包括可自由基聚合或交联的化合物以及离子型染料-相反离子化合物, 所述化合物能够吸收辐射并产生引发所述可聚合或交联化合物聚合或交联的自由基。Kawabata 等的美国专利 5, 368, 990 报导了一种光聚合组合物, 所述组合物包含加聚化合物和光聚合引发剂化合物, 所述化合物包括特定的阴离子染料和二芳基碘镧盐作为聚合引发剂。Patel 等的美国专利 5, 208, 135 报导了一种阴离子光敏染料、碘镧盐和自由基固化树脂。

[0007] 最近, 已确定引发剂体系或复合物可用于 "无后处理 (processless)" 或 "可在机显影" 印版。在本文中使用的术语 "无后处理" 和 / 或 "可在机显影" 是指印版前体在固定于印刷机之前不需要一个或多个常规的加工步骤 (如显影)。例如, Teng 的美国专利 6, 482, 571 和 6, 548, 222 报导了可在机显影印版, 这些印版具有热敏层, 所述热敏层包括自由基引发剂、辐射吸收材料和可聚合单体。

[0008] 尽管无后处理印版在最近已取得一定进展, 但制备引入引发剂体系的无后处理印

版前体,其中所述引发剂体系能够促进改善产率(包括快速成象速度)和改善的处理和评价特征(可视性晒出),以及显著提高的耐印性和在机运转周期(run length)。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明一个实施方案提供了一种辐射敏感组合物,所述组合物包括引发剂体系或复合物,所述引发剂体系或复合物包括鎘盐和 IR 辐射吸收剂,并结合了具有聚环氧乙烷("PEO")链段的聚合物粘合剂以及可聚合材料。

[0011] 合适的鎘盐可包括例如铊盐、氧亚砷鎘盐(oxysulphoxoniumsalts)、氧铊盐(oxysulphonium salts)、亚砷鎘盐(sulphoxonium salts)、铵盐、铊盐、铯盐、铷盐、重氮盐和/或卤鎘盐(halonium salts)如碘鎘盐。在一个实施方案中,所述鎘盐为碘鎘盐。

[0012] 合适的 IR 辐射吸收剂包括具有阴离子发色团的 IR 辐射吸收剂。在本文中使用的术语"阴离子发色团"是指具有至少一个阴离子基团并且总的带负电荷的发色团。在一个实施方案中,所述 IR 辐射吸收剂包括 IR 染料。合适的 IR 染料包括偶氮染料、squarilium 染料、克酮酸盐(croconate)染料、三芳胺染料、噻唑鎘染料、吡啶鎘染料、氧杂菁染料、oxaxolium 染料、花青染料、份菁染料、吡啶菁染料、indotricarbocyanine 染料、oxatricarbocyanine 染料、酞菁染料、thiocyanine 染料、thiatricarbocyanine 染料、份菁染料、隐菁染料、naphthalocyanine 染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、chalcogenopyrroloarylidene 和 bis(chalcogenopyrrolo)polymethine 染料、oxyindolizine 染料、吡喃鎘染料、吡啶偶氮染料、噻唑染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺染料、次甲基染料、芳次甲基染料、squarine 染料、噻唑染料、croconine 染料和卟啉染料。具有阴离子发色团的 IR 染料特别适合用于本发明的实施方案中。

[0013] 适用于本发明的辐射敏感组合物的可聚合材料包括可加聚烯属不饱和基团、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(aryldiazosulfonate)基团或其组合。

[0014] 合适的具有 PEO 链段的聚合物粘合剂包括共聚物,如具有聚合物主链和 PEO 侧链的接枝共聚物、具有 PEO 嵌段和非 PEO 嵌段的嵌段共聚物、或这些接枝和嵌段共聚物的组合。

[0015] 本发明的实施方案形成的辐射敏感组合物可溶于和/或分散于水及其他水性溶液中。更具体地讲,所述辐射敏感组合物可溶于和/或分散于平版印刷机常用的润版液或油墨中。

[0016] 本发明的另一个实施方案提供了一种可成象元件,所述可成象元件包括基材和辐射敏感层。所述辐射敏感层包括引发剂体系(包括鎘盐和 IR 辐射吸收剂)、可聚合材料和含 PEO 链段的聚合物粘合剂。适用于该实施方案的基材包括铝基材,所述铝基材可进行起纹(grain)、阳极化处理和/或用例如聚丙烯酸后处理以形成中间层。所述辐射敏感层可在水以及润版液和/或油墨中显影。

[0017] 本发明再一个实施方案提供了一种可成象元件,所述可成象元件包括基材和辐射敏感层,所述辐射敏感层包括含 UV 辐射敏感的鎘盐的引发剂体系、可聚合材料和含 PEO 链段的聚合物粘合剂。该实施方案特别适合于用 UV 辐射成象。

[0018] 本发明还一个实施方案提供了一种制备印版前体的方法,其中所述引发剂体系、可聚合材料和聚合物粘合剂与合适的载体结合形成涂料混合物。将所述涂料混合物涂覆

在基材上,随后干燥形成辐射敏感层。随后,可将所述辐射敏感层暴露在 IR 射线下形成成象的印版前体,其中所述辐射敏感层的已曝光部分与未曝光部分比较在合适的显影液(如水、润版液和/或油墨)中较难显影。已成象的印版前体可接着使用润版液和/或油墨进行在机显影。

[0019] 本发明提供了较现有印版的诸多益处。首先,本发明的印版前体可以比许多在机显影的印版快的成象速度成象,从而提高了产出并改进了整体产率;其次,本发明形成的印版前体可在机显影而无需另外独立的显影步骤;再者,与没有包括本发明的辐射敏感层的印版比较,本发明的实施方案形成的印版具有显著改进的在机使用寿命和耐印性;最后,印版上的成象区域可目测区别于未成象区域,这可提供改进的对印版的离机(off-press)和/或装机前(pre-press)处理以及评价。

[0020] 发明详述

[0021] 本发明的辐射敏感组合物包括引发剂体系,并结合了可聚合材料和含 PEO 基团或链段的聚合物粘合剂。

[0022] 用于本发明的辐射敏感组合物的引发剂体系可包括合适的鎔盐。合适的鎔盐包括铊盐、氧亚砷鎔盐、氧铊盐、亚砷鎔盐、铵盐、铯盐、钍盐、钽盐、铍盐、镭盐、重氮盐和/或卤鎔盐如碘鎔盐。在一个实施方案中,所述鎔盐为碘鎔盐。

[0023] 合适的鎔盐包括带正电荷的具有四个有机取代基的超化合价磷原子。合适的铊盐如三苯基铊盐可包含带正电荷的具有三个有机取代基的超化合价硫原子。合适的重氮盐可包含带正电荷的偶氮基团(即 $-N=N^+$ 基团)。合适的铵盐包括带正电荷的氮原子,如具有四个有机取代基的取代季铵盐和 N-烷氧基吡啶鎔盐。合适的碘鎔盐如二芳基碘鎔($Ar^1-I^+-Ar^2$; Ar = 芳基)盐,如二苯基碘鎔盐具有带正电荷的带两个有机取代基的超化合价碘原子。

[0024] 适合的鎔盐的具体实例包括氯化二苯基碘鎔、六氟磷酸二苯基碘鎔、六氟锑酸二苯基碘鎔、辛基硫酸二苯基碘鎔、辛基硫代硫酸二苯基碘鎔、2-羧酸二苯基碘鎔、氯化 4,4'-二枯基碘鎔、六氟磷酸 4,4'-二枯基碘鎔、对甲苯基硫酸 4,4'-二枯基碘鎔、六氟锑酸 [4-[(2-羟基十四烷基-氧基)-苯基]苯基碘鎔、对甲苯磺酸 N-甲氧基- α -甲基吡啶鎔、四氟硼酸 4-甲氧基苯-重氮盐、六氟磷酸 4,4'-双-十二烷基苯基碘鎔、氯化 2-氰基乙基-三苯基鎔、双六氟磷酸双-[4-二苯基铊苯基]硫醚、六氟锑酸双-4-十二烷基苯基碘鎔、六氟锑酸三苯基铊、四氟硼酸三苯基铊、辛基硫酸三苯基铊、十六烷基硫酸 2-甲氧基-4-(苯氨基)-苯重氮盐、乙烯基苄基硫代硫酸 2-甲氧基-4-(苯氨基)-苯重氮盐、辛基硫酸 2-甲氧基-4-(苯氨基)-苯重氮盐、六氟磷酸 2-甲氧基-4-氨基苯基重氮盐、六氟锑酸苯氧基苯基重氮盐和六氟锑酸苯氨基苯基重氮盐。

[0025] 其他适用于本发明的鎔盐参见 Brown-Wensley 等的美国专利 5,086,086、Kobayashi 的美国专利 5,965,319、Baumann 等的美国专利 6,051,366 以及 Ohashi 等的美国公开专利申请 2002/0068241 A1,这些专利通过引用结合到本文中,以提供适用于本发明的鎔盐的实例。

[0026] 碘鎔盐特别适用于本发明实施方案。例如在一个实施方案中,鎔盐为带正电荷的 (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-碘鎔部分,并具有合适的带负电荷相反离子。该盐的具体实例为可得自 Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY 的 Irgacure 250。

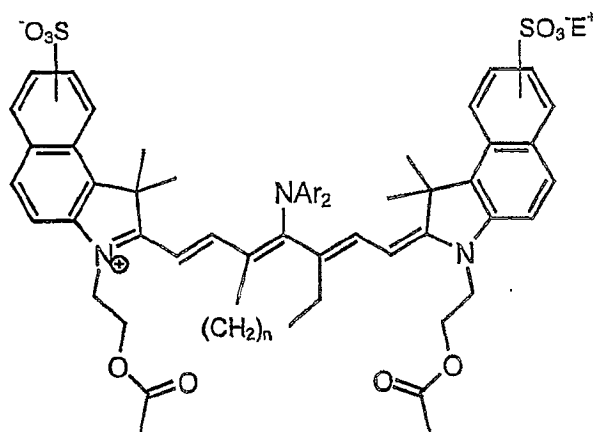
Irgacure 250 的化学式为六氟磷酸 (4- 甲基苯基) [4-(2- 甲基丙基) 苯基] 碘鎓, 其以 75% 重量的异丙二醇碳酸酯溶液的形式提供。

[0027] 适用于本发明的辐射吸收剂可包括吸收约 600 至约 1200nm 的射线的 IR 辐射吸收剂。合适的 IR 辐射吸收剂可具有阴离子发色团。

[0028] 在一个实施方案中, 所述辐射吸收剂包括 IR 染料, 更具体地讲, 具有阴离子发色团的 IR 染料。合适的 IR 染料的实例可包括偶氮染料、squarilium 染料、克酮酸盐 (croconate) 染料、三芳胺染料、噻唑鎓染料、吡啶鎓染料、氧杂菁染料、oxaxolium 染料、花青染料、吩菁染料、吡啶菁染料、indotricarbocyanine 染料、oxatricarbocyanine 染料、酞菁染料、thiocyanine 染料、thiatricarbocyanine 染料、吩菁染料、隐菁染料、naphthalocyanine 染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、chalcogenopyrroloarylidene 和 bis(chalcogenopyrrolo)polymethine 染料、oxyindolizine 染料、吡喃鎓染料、吡啶啉偶氮染料、噁嗪染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺染料、次甲基染料、芳次甲基染料、squarine 染料、噁唑染料、croconine 染料、卟啉染料, 前述任一种染料的取代形式或离子形式。合适的染料还公开于 Patel 等的美国专利 5, 208, 135, 该专利通过引用结合到本文中。

[0029] 具有阴离子发色团的花青染料特别适用于本发明的实施方案中。在一个实施方案中, 花青染料可含具有两个杂环基团的发色团。在另一个实施方案中, 花青染料可具有至少两个磺酸基团, 更具体地讲, 至少两个磺酸基团和两个假吡啶基团。花青染料的混合物也适合。合适的花青染料的通用实例如下式表示:

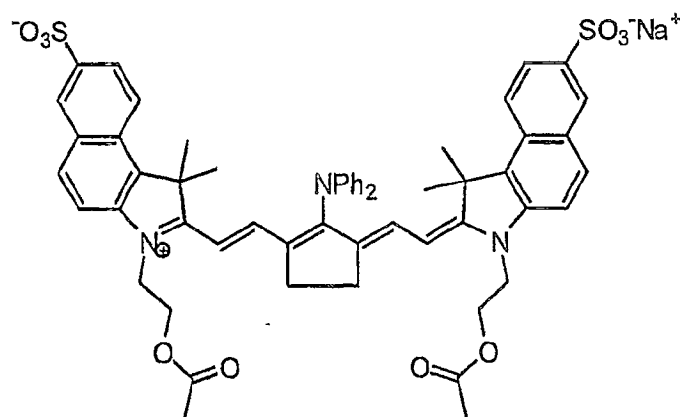
[0030]



[0031] 其中 Ar 为取代或未取代芳基, E 为带正电荷的相反离子, $n = 1$ 或 2 (形成 5 或 6 元碳环)。

[0032] 在一个实施方案中, 所述 IR 染料由下式表示:

[0033]



[0034] 近红外吸收花青染料也公开于例如 Hauck 等的美国专利 6,309,792、Achilefu 等的美国专利 6,264,920、Urano 等的美国专利 6,153,356 和 Watanabe 等的美国专利 5,496,903。合适的染料可通过常用方法制备,和/或可得自例如 American Dye Source, Baie D'Urfe, Quebec, Canada 和 FEW Chemicals, Germany。辐射吸收剂在干膜中的浓度可为约 0.05 至约 20% 重量、更特别是约 0.1 至约 5% 重量。

[0035] 所述辐射敏感组合物也可对 UV 辐射敏感。在一个实施方案中,引发剂体系的一种或多种组分(例如鎗盐)对 UV 敏感。在另一个实施方案中,可将其他 UV 辐射吸收剂加入到所述辐射敏感组合物中。在本发明的对 UV 敏感的实施方案中,不需要 IR 辐射吸收剂,但如果需要也可包含。

[0036] 本发明报导的引发剂体系当暴露于辐射下时可影响辐射敏感层在合适显影液中的溶解度。更具体地讲,当暴露于辐射下时,所述鎗盐会导致或诱导可聚合材料的聚合。所述聚合可在辐射吸收剂的存在下得到进一步加强,辐射吸收剂能够吸收射线并产生热能。本发明报导的包含鎗盐和 IR 辐射吸收剂的引发剂体系可优化这种聚合过程,以更有效地产生高耐印性的印版。

[0037] 适用于本发明的辐射敏感组合物的可聚合材料包括可加聚烯属不饱和基团、可交联烯属不饱和基团、可开环聚合基团、叠氨基、芳基重氮盐基团、芳基重氮磺酸盐基团或其组合。合适的可聚合物材料参见美国公开专利申请 2003/0064318,该专利通过引用结合到本文中。

[0038] 合适的可加聚烯属不饱和基团可通过自由基聚合、阳离子聚合或其组合进行聚合反应。合适的可自由基加聚烯属不饱和基团可包括甲基丙烯酸酯基团、丙烯酸酯基团或其组合。合适的可阳离子聚合烯属不饱和基团可包括乙烯基醚、芳基取代的乙烯基化合物(包括苯乙烯和烷氧基苯乙烯衍生物)或其组合。合适的可交联烯属不饱和基团可包括二甲基马来酰亚胺基团、查耳酮基团或桂皮酸酯基团。合适的可开环聚合基团可包括环氧基团、氧杂环丁烷基团或其组合。

[0039] 在一个实施方案中,可用于本发明的可聚合材料包括丙烯酸酯部分、甲基丙烯酸酯部分或其组合。在另一个实施方案中,所述可聚合材料包括聚氨酯丙烯酸酯,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯或其组合。例如,所述可聚合材料可包括聚氨酯丙烯酸酯单体,该单体通过 Desmodur 100(一种基于 1,6-己二异氰酸酯的脂族聚异氰酸酯树脂(可得自 Bayer Corp., Milord, CT)与羟基丙烯酸酯和季戊四醇反应得到。

[0040] 本发明的可聚合材料的量应足以使得辐射敏感层的已辐射曝光部分基本不溶于

显影液（润版液和 / 或油墨）中。可聚合材料与聚合物粘合剂的重量比可为约 5 : 95 至约 95 : 5、特别是约 10 : 90 至约 90 : 10、更特别是约 20 : 80 至约 80 : 20、甚至更特别是约 30 : 70 至约 70 : 30。

[0041] 适用于本发明辐射敏感层的聚合物粘合剂包括具有 PEO 链段的聚合物，可包括在美国公开专利申请 2003/0064318 中报导的聚合物，该专利通过引用结合到本文中来。在一个实施方案中，本发明的聚合物粘合剂可包括具有聚合物主链和 PEO 侧链的接枝共聚物。

[0042] 在本文中的术语“接枝”聚合物或共聚物是指具有分子量为至少 200 的侧链基团的聚合物。这种接枝共聚物可通过例如阴离子、阳离子、非离子或自由基接枝方法制得，或可通过含这种基团的单体的聚合或共聚得到。本文中的术语“聚合物”是指高和低分子量的聚合物，包括低聚物，也包括均聚物和共聚物。在本文中的术语“共聚物”是指衍生自两种或多种不同单体或低聚物的聚合物。在本文中的术语“主链”是指聚合物中的原子链，在其上连接有多个侧基。

[0043] 接枝共聚物可为两亲共聚物（即可同时包含亲水和疏水性链段）。这种两亲共聚物也可具有表面活性。PEO 链段为亲水性的。亲水性和疏水性链段的组合可扩大曝光和未曝光区域的差异。

[0044] 用于本发明的实施方案的接枝共聚物的玻璃化转变温度 T_g 可为约 35 至约 220°C、更特别是约 45 至约 140°C、甚至更特别是约 50 至约 130°C。具有上述规定范围 T_g 的聚合物粘合剂可为非弹性和非交联的固体。接枝共聚物的主链聚合物的玻璃化转变温度 T_g 可为约 40 至约 220°C、更特别是约 50 至约 140°C、甚至更特别是约 60 至约 130°C。

[0045] 接枝共聚物的数均分子量可为约 2,000 至约 2,000,000。PEO 链的数均分子量可为约 500 至约 10,000、更特别是约 600 至约 8,000、甚至更特别是约 750 至约 4,000。当 M_n 值小于约 500 时，亲水性链段将不足以促进可水显影性。但是，当 PEO 链段的 M_n 值达到和 / 或超过 10,000 时将使成象区域的油墨排斥性降低。接枝共聚物中 PEO 链段的量可占约 0.5 至约 60% 重量、更特别是约 2 至约 50% 重量、甚至更特别是约 5 至约 40% 重量。

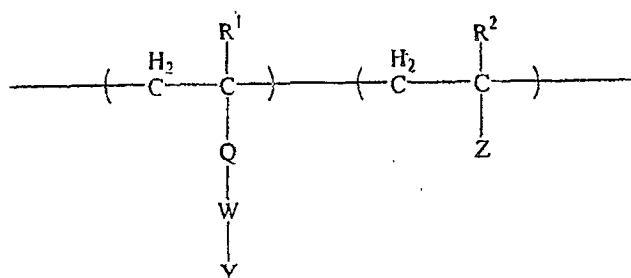
[0046] 在一个实施方案中，所述接枝共聚物可具有疏水性聚合物主链和多个由下式表示的侧基：

[0047] $-Q-W-Y$

[0048] 其中 Q 为双官能连接基；W 为亲水性链段或疏水性链段；Y 为亲水性链段或疏水性链段；条件是当 W 为亲水性链段时，Y 为亲水性链段或疏水性链段；当 W 为疏水性链段时，Y 为亲水性链段。

[0049] 在另一个实施方案中，接枝共聚物可包含多个重复单元，各单元由下式表示：

[0050]

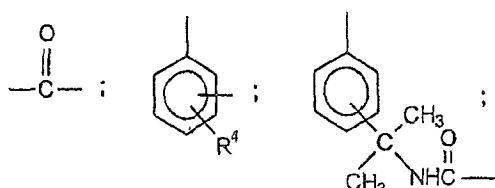
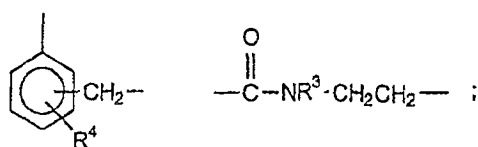
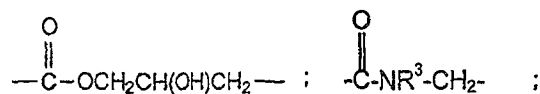


[0051] 其中 R^1 和 R^2 各自独立为氢、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、 COOR^5 、 R^6CO 、卤素或氰基，

并且其中 R^5 和 R^6 各自独立为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基；

[0052] Q 为：

[0053]



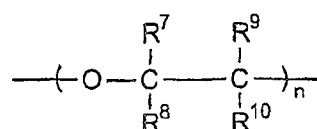
[0054] 其中 R^3 为氢或烷基； R^4 为氢、烷基、卤素、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基或其组合；

[0055] W 为亲水性链段或疏水性链段；Y 为亲水性链段或疏水性链段；Z 为氢、烷基、卤素、氰基、酰氧基、烷氧基、烷氧基羰基、羟基烷氧基羰基、酰基、氨基羰基、芳基或取代的芳基；条件是当 W 为亲水性链段时，Y 为亲水性链段或疏水性链段；当 W 为疏水性链段时，Y 为亲水性链段。

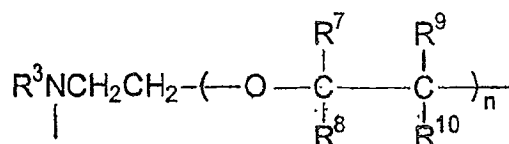
[0056] 在一个实施方案中，本发明的接枝共聚物包括主要为疏水性的主链和主要为亲水性的支链。在另一个实施方案中，所述接枝共聚物包括主要为疏水性的主链和同时具有疏水性和亲水性的支链。

[0057] 本发明的接枝共聚物中的 W 的亲水性链段可由下式表示：

[0058]



或

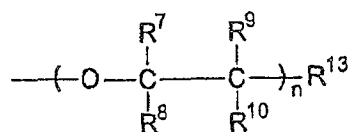


[0059] 其中 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自为氢； R^3 为氢或烷基；n 为约 12 至约 250。W 中的疏水性链段为 $\text{—R}^{12}\text{—}$ 、 $\text{—O—R}^{12}\text{—O—}$ 、 $\text{—R}^3\text{N—R}^{12}\text{—NR}^3\text{—}$ 、 $\text{—OOC—R}^{12}\text{—O—}$ 或 $\text{—OOC—R}^{12}\text{—O—}$ ，其中 R^{12} 各自独立可为 6-120 个碳原子的直链、支链或环状亚烷基、6-120 个碳原子的卤代亚烷基、6-120 个碳原子的亚芳基、6-120 个碳原子的烷基亚芳基或 6-120 个碳原子的芳基亚烷基；且 R^3 为氢或烷

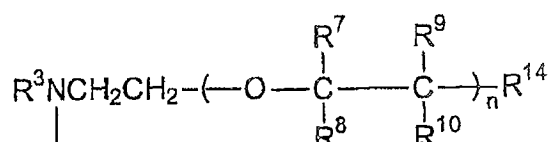
基。

[0060] Y 中的亲水性链段可为氢、 R^{15} 、 OH 、 OR^{16} 、 $COOH$ 、 $COOR^{16}$ 、 O_2CR^{16} 、由下式表示的链段：

[0061]



或



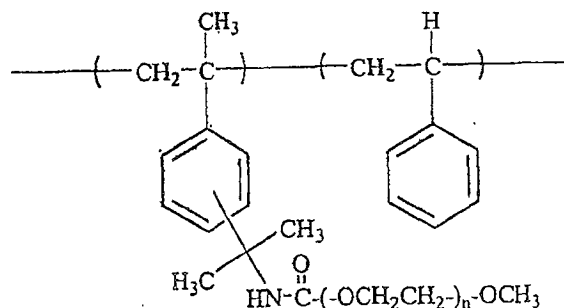
[0062] 其中 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自为氢； R^3 为氢或烷基；其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立为氢或 1-5 个碳原子的烷基； n 为约 12 至约 250。Y 中的疏水性链段可为 6-120 个碳原子的直链、支链或环状烷基、6-120 个碳原子的卤代烷基、6-120 个碳原子的芳基、6-120 个碳原子的烷芳基或 6-120 个碳原子的芳烷基、 OR^{17} 、 $COOR^{17}$ 或 O_2CR^{17} ，其中 R^{17} 为 6-20 个碳原子的烷基。

[0063] 在另一个实施方案中，链段 W-Y 由下式表示：

[0064] $\text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---OCH}_3$

[0065] 其中 n 为约 12 至约 75。在该实施方案中，接枝共聚物具有例如下式表示的重复单元：

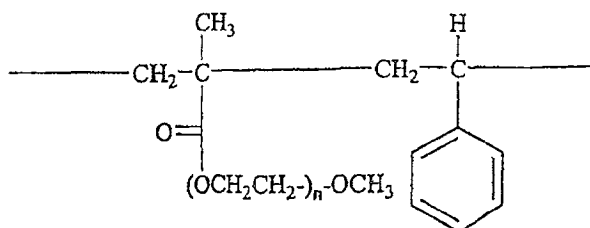
[0066]



[0067] 其中 n 为约 12 至约 75，更特别是 n 的平均值为约 45。

[0068] 在另一个实施方案中，接枝共聚物包含下式的重复单元：

[0069]



[0070] 其中 n 为约 12 至约 75，更特别是 n 的平均值为约 45。

[0071] 在还一个实施方案中，本发明接枝共聚物的主链聚合物包括含丙烯酸酯、甲基丙

烯酸酯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸或其组合的单体单元。更具体地讲,所述单体单元为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸烯丙酯或其组合。

[0072] 具有疏水性和 / 或亲水性链段的接枝共聚物可通过包括以下步骤的方法制备:

[0073] (A) 混合以下单体以制得可聚合的接枝共聚物(单体):

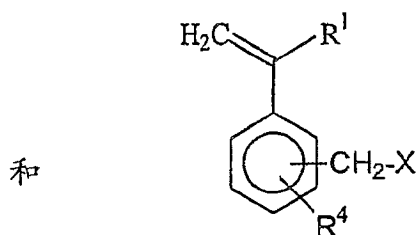
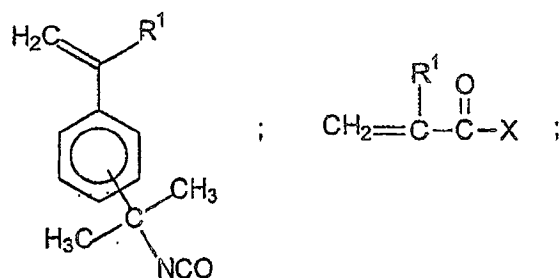
[0074] (i) 下式表示的化合物:

[0075] $W' - Y'$

[0076] 其中 W' 为亲水性链段或疏水性链段; Y' 为亲水性链段或疏水性链段; 条件是当 W' 为亲水性链段时, Y' 为亲水性链段或疏水性链段; 当 W' 为疏水性链段时, Y' 为亲水性链段, 和

[0077] (ii) 选自下式表示的化合物的可聚合材料:

[0078]



[0079] 其中 R^1 各自为氢、烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、 $COOR^5$ 、 R^6CO 、卤素或氰基, 其中 R^5 和 R^6 各自独立为烷基、芳基、芳烷基或烷芳基; R^4 为氢、烷基、卤素、氰基、硝基、烷氧基、烷氧基羰基、酰基或其组合; X 为缩水甘油基氧基或选自以下的离去基团: 卤素、烷氧基或芳氧基;

[0080] 和

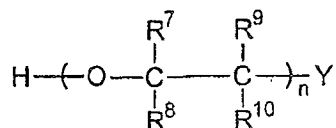
[0081] (B) 在足以制备所述接枝共聚物的温度和时间下共聚所述可聚合接枝单体和一种或多种共聚单体。在需要的情况下,所述混合步骤可在催化剂存在下进行。

[0082] 所述共聚单体可为苯乙烯、取代的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基卤、乙烯基酯、乙烯基醚和 α -烯烃。

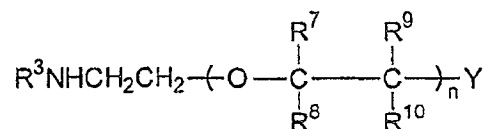
[0083] 所述可聚合单体可为任何能够与 $W' - Y'$ 反应的单体, 包括如 m -异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯、丙烯酰氯和甲基烯酰氯。所述反应一般在催化剂的存在下进行, 所述催化剂可为碱、锡化合物或其混合物。在包括酸催化剂的反应中, 可使用如路易斯酸或质子酸等酸催化剂。

[0084] 由式 $W' - Y'$ 表示的化合物可为一种或多种下式表示的化合物:

[0085]



和



[0086] 其中 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自为氢； R^3 为氢或烷基；Y 为烷基、酰氧基、烷氧基或羧酸酯基；n 为约 12 至约 250。

[0087] 接枝共聚物可通过接枝单体和共聚单体的自由基共聚得到，特别是共聚单体与接枝单体的重量比为约 99 : 1 至约 45 : 55。

[0088] 或者，所述接枝共聚物可通过如下方式制得：首先将本发明的可聚合单体与一种或多种共聚单体在足以制备可接枝共聚物的温度下和时间内共聚，随后将基团 W' - Y' 接枝到所述可接枝共聚物上。这种接枝可通过在催化剂存在下，使上述可接枝共聚物和下式表示的化合物接触：

[0089] W' - Y'

[0090] 其中 W' 为亲水性链段或疏水性链段； Y' 为亲水性链段或疏水性链段；条件是当 W' 为亲水性链段时， Y' 为亲水性链段或疏水性链段；当 W' 为疏水性链段时， Y' 为亲水性链段。

[0091] 本发明的接枝共聚物可通过使含羟基功能团或胺功能团的聚乙二醇单烷基醚与具有可参与反应的基团（如酰氯、异氰酸酯和酸酐基团）的聚合物反应。侧链还可在 PEO 链段和主链之间包含疏水性链段，以及在 PEO 侧链的末端含疏水性链段。制备本发明的接枝共聚物的其他方法包括在 U. S. 公开专利申请 2002/0155375 和 2002/0172888 中描述的方法，这两篇专利通过引用结合到本文中。

[0092] 接枝共聚物的主链聚合物可为加聚聚合物或缩聚聚合物。加聚聚合物可由丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈、苯乙烯、乙烯基苯酚及其组合制备。其他的聚合物也可由苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸及其组合制备。缩聚聚合物可包括聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚酰胺和酚聚合物（包括苯酚 / 甲醛聚合物）和没食子酚 / 丙酮聚合物。合适的接枝共聚物的混合物可各自包括主链聚合物和 PEO 侧链。

[0093] 在一个作为选择的实施方案中，所述聚合物粘合剂包括具有 PEO 嵌段和非 PEO 嵌段的嵌段共聚物。本发明的嵌段共聚物可通过常规的阴离子、阳离子和自由基聚合等方法制备。原子转移自由基聚合 (ATRP) 和可逆加成断裂链转移 (RAFT) 为特别合适的方法。PEO 嵌段共聚物也可通过 ATRP 方法制备，如 M. Ranger 等报导的 "From well-defined diblock copolymers prepared by a versatile atom transfer radical polymerization method to supramolecular assemblies (由通用原子转移自由基聚合方法制备适当定义的双嵌段共聚物至超分子组装)"，Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry,

Vol. 39 (2001), pp. 3861-74.

[0094] 嵌段共聚物的数均分子量可为约 2,000 至约 2,000,000。PEO 链段的数均分子量 (M_n) 可为约 500 至约 10,000、更特别是约 600 至约 8,000、甚至更特别是约 750 至约 4,000。PEO 链段在嵌段共聚物中的量可为约 5 至约 60% 重量、更特别是约 10 至约 50% 重量、甚至更特别是约 10 至约 30% 重量。

[0095] 所述嵌段共聚物的非-PEO 嵌段可为加聚嵌段聚合物或缩聚嵌段聚合物。加聚嵌段聚合物包括选自以下单体的均聚物或共聚物：丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯（包括丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯）、丙烯酸和甲基丙烯酸、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、丙烯腈和甲基丙烯腈、苯乙烯和乙烯基苯酚。合适的缩聚嵌段聚合物包括聚氨酯、环氧树脂、聚酯、聚酰胺和聚脲。

[0096] 在本发明的一个实施方案中，所述嵌段共聚物的非-PEO 嵌段不含聚环氧烷链段。在另一个实施方案中，所述非-PEO 嵌段包括如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸、苯乙烯、乙烯基苯酚及其组合的单体的均聚物或共聚物。

[0097] 在本发明实施方案中包括的嵌段共聚物可包括各种各含至少一种 PEO 嵌段和至少一种非-PEO 嵌段的嵌段共聚物的混合物。或者，所述聚合物粘合剂可包括本文所报导的接枝和嵌段共聚物的混合物。

[0098] 所述聚合物粘合剂的量应足以使所述辐射敏感层溶于或分散于水性显影剂中。聚合物粘合剂的量可占组合物干重的约 10% 至约 90%、更特别是约 30% 至约 70%。

[0099] 任选所述辐射敏感组合物可包含分散的颗粒。例如，所述颗粒可包括聚合物的混合物，所述聚合物包含各种单体单元可能的组合。此外，分散的颗粒可为悬浮于可聚合材料中的聚合物粘合剂。悬浮体中颗粒的大多数直径可为约 60nm- 约 300nm。这种分散的颗粒的存在可增加未暴露于辐射中的区域的可显影性。

[0100] 所述辐射敏感组合物还可包含各种添加剂，包括分散剂、润湿剂、杀虫剂、增塑剂、表面活性剂、增粘剂、着色剂、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、显影助剂、流变调节剂或其组合。在一个实施方案中，辐射敏感组合物包括巯基衍生物，例如巯基三唑（如 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。各种巯基苯并咪唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并噁唑也是适合的。在另一个实施方案中。所述辐射吸收剂包括增粘剂，如羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素以及聚乙烯基吡咯烷酮。

[0101] 根据所需的用途和具体使用的组合物，适用于本发明的基材可在广泛的范围内变化。所述基材可具备足以耐受来自印刷和其他所需的应用的磨损的厚度，且可足够薄能缠绕在印刷形式周围，通常厚度为约 100 μm - 约 600 μm 。适合的基材或基材表面可为亲水的，并可由金属、聚合物、陶瓷、硬纸或层压材料或这些材料的复合材料组成。适合的金属基材包括铝、锌、钛及其合金。

[0102] 在一个实施方案中，所述基材包括经一步或多步处理的铝。例如铝基材可用刷子刷出纹理、用石英产生纹理或电解产生纹理。所述铝基材也可在硫酸或磷酸的存在下通过使用电流阳极氧化。此外，可对所述铝基材进行后处理以形成在铝表面上的中间层。适用于中间层处理的材料包括聚丙烯酸、聚乙烯基膦酸、磷酸二氢钠 / 氟化钠和乙烯基膦酸 / 丙

烯酰胺共聚物。

[0103] 在一个实施方案中,所述基材为刷出纹理、用磷酸阳极氧化并随后用聚丙烯酸后处理以形成中间层的铝基材。

[0104] 用磷酸阳极氧化的基材较用硫酸阳极氧化的基材具有更多的优点,原因是由硫酸阳极氧化得到的阳极孔的尺寸通常小于 20nm,而由磷酸阳极氧化得到的阳极孔的尺寸通常大约 30nm。其他常规的阳极氧化方法也可用于制备本发明的阳极氧化的基材,这些方法包括产生的阳极孔尺寸大于硫酸阳极氧化产生的阳极孔尺寸的方法。

[0105] 本文所述的辐射敏感组合物通常以涂料组合物的形式涂覆在基材上。用于所述涂料混合物的适合载体可包括有机和含水液体。更具体地讲,适合的载体可包含含水载体以及水不溶混性有机液体在含水载体中的混合物。多种水不溶混性液体可用于本发明的载体。适合的水不溶混性有机液体的实例包括醇和酮。

[0106] 可将适量的聚合物粘合剂、可聚合材料、引发剂体系和任选的添加剂与所述载体混合,以形成涂料混合物。在一个实施方案中,首先将本发明的实施方案的接枝共聚物分散在与水溶混的有机液体(如正丙醇或甲乙酮)中,随后与所述涂料混合物混合。

[0107] 可通过常规的方法将涂料混合物涂覆在适合基材的表面,例如通过旋涂、棒涂、凹版涂布、刮涂或辊涂。随后可将涂料混合物空气干燥、烘干或辐射固化,以形成辐射敏感层。该干燥步骤可除去和/或蒸发部分载体和/或某些任选的组分(如分散剂)。辐射敏感层的干重可为约 0.2- 约 5g/cm²,更优选约 0.7- 至约 2.5g/cm²。

[0108] 任选所述得到的印版前体还可包含罩面层。罩面层可通过加入不能渗氧的化合物用作阻氧层。术语“不能渗氧的化合物”是指在通过红外曝光产生的基团的寿命期间阻止氧气从大气扩散进入该层的化合物。罩面层还可防止在成象曝光前的运输过程中表面层的损坏(例如擦伤),以及成象曝光区域表面的损伤(例如由能导致局部腐蚀的过度曝光导致)和/或有利于未曝光区域的可显影性。

[0109] 任选可成象元件还可包括底层。所述底层可增强成象未曝光区域的可显影性和/或可作为成象曝光区域的绝热层。这种绝热聚合物层可防止快速热耗散,例如通过导热铝基材的快速热耗散。这使得在整个辐射敏感层、特别是在辐射敏感层的较低区域更有效地热成象。根据这些功能,所述底层可溶于或分散于显影剂中,并且具有较低的传热系数。

[0110] 得到的印版前体可暴露于辐射(例如红外辐射)中成象,使得辐射敏感层的曝光部分较未曝光部分在适合的显影剂中具有更低的可显影性。一种适合的辐射源的实例为 Creo Trendsetter 3230,该辐射源得自 Creo Products Inc., Bumaby, BC, Canada, 包含发射波长为约 830nm 的近红外辐射的激光二极管。其他适合的辐射源包括 Crescent42T Platesetter,该辐射源为在 1064nm 波长下工作的转鼓式印版固化机(Gerber Scientific, South Windsor, CT, USA),适合的辐射源还有 Screen PlatRite 4300 系列或 8600 系列(Screen, Chicago, Illinois)。其他有用的辐射源包括直接成象印刷机,该印刷机在与印刷印机滚筒接触的同时使板成象。一种适合的直接成象印刷机的实例包括得自 Heidelberg, Dayton, Ohio 的 Heidelberg SM74-DI 印刷机。在一个实施方案中,可用约 300 至约 1200nm、更优选约 600nm 至约 1200nm 的辐射进行成象曝光。本发明的实施方案的成象速度可为约 50 至约 1500mJ/cm²,更优选约 75 至约 400mJ/cm²,甚至更优选约 150 至约 300mJ/cm²。

[0111] 成象之后,通过与适合显影剂接触,可将印版前体的未成象部分除去。适合的显影剂可为酸性、中性或碱性,并可包含含水液体、有机液体或其混合物。

[0112] 最好可将所述成象印版前体安放在印刷机上,无需首先使用碱性显影剂进行单独的加工步骤。而是用常规印刷机使用的润版溶液和 / 或油墨“在机”显影。或者,在使用直接成象印刷机的实施方案中,可将印版前体安放在直接成象印刷机上,随后曝光于红外辐射中并在印刷机上显影。

[0113] 用于已成象的印版前体显影的适合的润版溶液包括基本含水的溶剂,但是也可包含与水不溶混的有机液体,如适合的醇和醇的替代物。适合的润版溶液的具体实例包括以下物质在水中的混合物:

[0114] • Varn Litho Etch 142W+Varn PAR(醇替代物)@各 3 盎司 / 加仑水 (Varn International, Addison, IL);

[0115] • Varn Crtstal 2500(1-step)@4.5 盎司 / 加仑水 (Varn International);

[0116] • Varn Total Chromefree(@3.2 盎司 / 加仑水) (Varn International)+AnchorARS-F(@1.2 盎司 / 加仑水) (Anchor, Orange Park, FL);

[0117] • Anchor Emerald JRZ(3 盎司 / 加仑水)+Anchor ARS-ML(3.5 盎司 / 加仑水) (Anchor);

[0118] • Rosos Plain KSP(@3-4 盎司 / 加仑水)+Varn PAR@3 盎司 / 加仑水 (Rosos Research Laboratories, Inc.);

[0119] • Rosos KSP 500(@5 盎司 / 加仑水)+RV1000(@4 盎司 / 加仑水) (Rosos Research Laboratories, Inc.);

[0120] • Prisco 3451U(@4 盎司 / 加仑水)+Alkaless 3000(@3 盎司 / 加仑水) (Prisco, Newark, NJ);

[0121] • Prisco 4451FK(@3 盎司 / 加仑水)+Alkaless 6000(@2 盎司 / 加仑水) (Prisco);

[0122] • Prisco Webfount 300(@2 盎司 / 加仑水)+Alkaless 6000(@3 盎司 / 加仑水) (Prisco);

[0123] • Rycoline Green Diamond 251TW(@3 盎司 / 加仑水)+Rycoline Green Diamond 醇替代物(@2 盎司 / 加仑水) (Rycoline, Chicago, IL);

[0124] • Allied PressControl EWS(@5 盎司 / 加仑水)+HydroPlus(@1.5 盎司 / 加仑水) (Allied Pressroom Chemistry, Hollywood, FL);

[0125] • RBP 910H(@3 盎司 / 加仑水)+Aquanol 600(@2 盎司 / 加仑水) (RBP Chemical Technology, Milwaukee, WI);

[0126] • Allied Compliance ES(@3 盎司 / 加仑水)+HydroDyne(@3 盎司 / 加仑水) (Allied Pressroom Chemicals)。

[0127] 或者,可使用常规的含水显影剂组合物将前体显影。常规含水显影剂的常见组分包括表面活性剂、螯合剂(如 EDTA 的盐)、有机溶剂(如苯醇和苯氧基乙醇)以及碱性组分(如无机硅酸盐、有机硅酸盐、氢氧化物和碳酸氢盐)。根据辐射敏感组合物的性质,优选含水显影剂的 pH 为约 5- 约 14。

[0128] 在与作为常规印刷方法一部分的润版溶液和 / 或油墨接触后,除去辐射敏感层的

未曝光区域,同时曝光区域仍然附在承载物上以形成可接受油墨的图像区域。

[0129] 在成象步骤之前,可将所述前体进行一步或多步加工,这些加工步骤包括热处理和紫外光辐射。同样,在显影之后,可通过例如加热或紫外光辐射加工所述印版。

[0130] 随后可将涂覆在成象区域的油墨成象至适合的接受材料(如布、纸、金属、玻璃或塑料)上,以提供一种或多种需要的印记。如果需要的话,可使用橡皮布滚筒中间物将油墨从印版转移至接受材料。如果需要,可施用常规的清洁方法在多次压印之间清洁印版。

[0131] 与早先在印刷机上显影的印版相比,通过本发明的实施方案形成的印版前体具有多个优点。首先,本发明的辐射敏感层可快速成象。例如,本发明的实施方案可在约 75-约 400mJ/cm² 下成象。此外,成象之后,由于成象过程中发生了颜色的变化,易于通过肉眼分辨前体的成象部分和未成象部分。这种可见的“印出(print-out)”可改善离机和/或装机前操作以及对印版的评估。再者,根据本发明的实施方案形成的印版表现出显著改善的运转周期和/或耐印性。

[0132] 在以下实施例中将对本发明进行进一步描述。

[0133] 实施例 1

[0134] 将铝基材刷出纹理并用磷酸阳极氧化,随后用聚丙烯酸后处理。随后用绕线棒将包括表 1 的组分的涂料混合物涂覆在基材上,并在 94℃ 的 Ranar 输送炉(得自 Ranar Manufacturing Co, Inc., El Segundo, CA) 中停留干燥 60 秒以形成辐射敏感层。得到的辐射敏感层的重量为 1.5g/m²。

[0135] 表 1

[0136]

组分	重量百分数
聚氨酯丙烯酸酯	1.98
接枝共聚物 1	3.70
接枝共聚物 2	0.40
Iragacure250	0.31
IR 吸收染料 1	0.07
Byk336	0.15
正丙醇	74.71
水	18.68

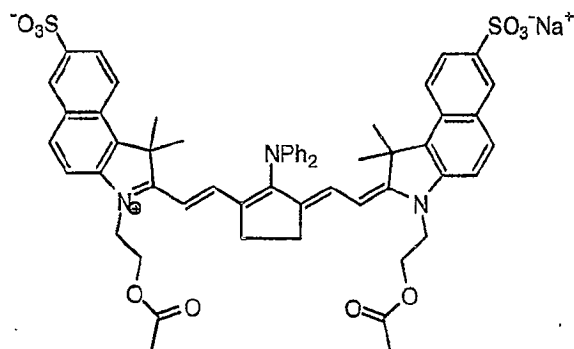
[0137] 聚氨酯丙烯酸酯通过以下方法制备:将 Desmodur N100(得自 Bayer Corp, Milord, CT 的基于 1,6-己二异氰酸酯的脂族多异氰酸酯树脂)与丙烯酸羟乙酯以及季戊四醇三丙烯酸酯反应。

[0138] 接枝共聚物 1 为用乙烯基苯接枝的聚(氧基-1,2-乙烷二基), α -(2-甲基-1-氧代-2-丙烯基)- ω -甲氧基-聚合物, 该接枝聚合物以在 80/20 正丙醇/水溶液中的 25% 的溶液与表 1 中的组分混合。接枝聚合物 2 为甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯-甲基丙烯酸烯丙酯接枝共聚物, 该接枝聚合物以在甲乙酮中的 10% 的分散体加入到表 1 的组分中。

[0139] Irgacure 250 为以 75% 的异丙二醇碳酸酯溶液得自 Ciba specialtyChemicals, Tarrytown, NY 的碘鎓盐, 并具有下式: 六氟磷酸(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-碘鎓。

[0140] IR 吸收染料 1 用下式表示:

[0141]



[0142] Byk 336 为以 25% 的二甲苯/乙酸甲氧基丙酯溶液的形式得自 BykChemie, Wallingford, Connecticut 的改性的二甲基聚硅氧烷共聚物。

[0143] 将得到的印版前体以 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的成象速度在 Creo Trendsetter3244x 上成象, 随后安放在装有 Graphics Equinox Ink 和润版溶液的 Komori 印刷机上(得自 Komori, Azumabashi, Sumida-ku, Tokyo), 该润版溶液为每加仑水含 Varn Litho Etch 142W(润版液)和 Vam PAR(醇替代物)各 3 盎司(得自 Varn International, Addison, IL)的混合物。已成象印版前体的成象区域为蓝色的, 易于通过肉眼与非成象区域区分开来。为了提高印版的磨损速率(the rate of plate wear), Komori 印刷机装有较目标厚度厚 0.001 英寸的橡皮布(规定的目标为 0.004 英寸)。在这种情况下, 该板印刷了多于 50,000 张令人满意的印版图像的印件。

[0144] 比较实施例 2

[0145] 用绕线棒在按照实施例 1 中的方法处理过的基材上涂覆表 2 所示的涂料混合物, 随后在实施例 1 中的 94°C 的 Ranar 输送炉(得自 RanarManufacturing Co, Inc., El Segundo, CA)中停留干燥 60 秒以形成辐射敏感层。得到的辐射敏感层的涂层重量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0146] 表 2

[0147]

组分	重量百分数
聚氨酯丙烯酸酯	0.99
SR399	0.99

组分	重量百分数
接枝共聚物 1	3.52
接枝共聚物 2	0.40
2,4- 三氯甲基 (乙氧基乙基萘基)-6- 三嗪	0.32
N- 苯基亚氨基二乙酸	0.17
IR 吸收染料 2	0.07
Byk336	0.15
正丙醇	74.71
水	18.68

[0148] SR399 为以 50% 的 1- 甲氧基 -2- 丙醇溶液得自 Sartomer CO, Exton, PA 的二季戊四醇五丙烯酸酯。2,4- 三氯甲基 (乙氧基乙基萘基)-6- 三嗪得自 Panchim, France。N- 苯基亚氨基二乙酸得自 Lancaster Synthesis Inc., Windham NH。IR 吸收染料 2 为 2-[2-[2-[苯硫基 -3-[(1,3- 二氢 -1,3,3- 三甲基 -2H- 吡啶 -2- 亚基) 亚乙基]-1- 环己烯 -1- 基] 乙烯基]-1,3,3- 三甲基 -3H- 氯化吡啶鎓。将得到的印版前体以 400mJ/cm² 的速度在 CreoTrendsetter 3244x 上成像,但是与未成像区域比较,成像后成像区域未表现出颜色的变化。随后将印版前体安放在装有实施例 1 的 Graphics Equinox Ink 和润版溶液的 Komori 印刷机上。为了提高印版的磨损速率,Komori 印刷机装有较目标厚度厚 0.001 英寸的橡皮布 (规定的目标为 0.004 英寸)。在这种情况下,该板仅印刷了 5000 张令人满意的印版图像的印件。

[0149] 因此,虽然增加了在成像过程中使用的能量,但是比较实施例 2 的印版 (该印版不包含引发剂体系) 与实施例 1 的印版相比,印刷的令人满意的印件要少得多。

[0150] 实施例 3

[0151] 用电化学法将基材处理出纹理,并用硫酸阳极氧化,随后用聚乙基膦酸后处理。按照实施例 1 的方法,涂覆表 1 所示的涂料混合物、干燥、成像并显影。成像后,成像区域表现出颜色的变化,易于通过肉眼将成像与非成像区域区分开来。得到的板印刷出 3,000 张令人满意的印版图像的印件。

[0152] 比较实施例 4

[0153] 按照实施例 3 的方法,用电化学法将基材处理出纹理,并用硫酸阳极氧化,随后用聚乙基膦酸后处理。随后按照比较实施例 2 中的方法,涂覆表 2 所示的涂料混合物、干燥、成像并显影。成像后,与非成像区域比较,成像区域未表现出颜色的变化。得到的板印刷出

少于 250 张令人满意的印版图像的印件。

[0154] 因此,虽然增加了在成象过程中使用的能量,但是比较实施例 4 的印版(该印版不包含引发剂体系)与实施例 3 的印版相比,印刷的令人满意的印件要少得多。

[0155] 实施例 5

[0156] 将铝基材刷出纹理并用磷酸阳极氧化,随后用聚丙烯酸后处理。随后用绕线棒将包括表 3 的组分的涂料混合物涂覆在基材上,并在 94℃ 的 Ranar 输送炉(得自 Ranar Manufacturing Co, Inc., El Segundo, CA) 中停留干燥 60 秒以形成辐射敏感层。得到的辐射敏感层的重量为 1.5g/m²。

[0157] 表 3

[0158]

组分	重量百分数
聚氨酯丙烯酸酯	3.25
接枝共聚物 1	0.6
接枝共聚物 2	1.98
巯基 -3- 三唑	0.18
Iragacure250	0.32
IR 吸收染料 1	0.07
Klucel99M	0.07
Byk336	0.15
正丙醇	74.70
水	18.68

[0159] 巯基 -3- 三唑是指得自 PCAS, Paris, France 的巯基 -3- 三唑 -1H, 2, 4。Klucel 99M 为以 1% 溶液形式得自 Hercules, Haverlee, Belgium) 的羟丙基纤维素增稠剂。

[0160] 将得到的印版前体以 350mJ/cm² 的速度在 Creo Trendsetter 3244x 上成象,随后将印版前体安放在装有实施例 1 的 Graphics Equinox Ink 和润版溶液的 Komori 印刷机(得自 Komori, Azumabashi, Sumida-ku, Tokyo) 上。已成象印版前体的成象区域为蓝色的,易于通过肉眼与非成象区域区分开来。为了提高印版的磨损速率, Komori 印刷机装有较目标厚度厚 0.001 英寸的橡皮布(规定的目标为 0.004 英寸)。在这种情况下,该板印刷了多于 50,000 张令人满意的印版图像的印件。

[0161] 将按照上述方法形成的另一块印版前体通过带有图案的遮片,同时使用得自 Olec

Corp, Irvine, CA 的 Olec 真空晒版架 (5 千瓦的灯泡), 在中等强度下用 UV 辐射 50 个单位时间 (units) 成象。在上述条件下将得到的已成象的印版前体置于 Komori 印刷机上。直到运转结束, 该板成功地印制了至少 50, 000 张该图案的印件。

[0162] 实施例 6

[0163] 按照实施例 5 的方法形成印版前体, 不同之处在于未使用 IR 吸收染料 1。通过有图案的遮片, 同时使用真空晒版架 (5 千瓦的灯泡), 在中等强度下将所得前体成象 100 单位时间。随后将得到的已成象的印版前体安放 A. B. Dick (Chicago, IL) 印刷机上, 成功地印刷了多个该图案的印件。