

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780031821. X

[51] Int. Cl.

G03F 7/32 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 1 月 20 日

[11] 公开号 CN 101632041A

[22] 申请日 2007. 8. 20

[21] 申请号 200780031821. X

[30] 优先权

[32] 2006. 8. 31 [33] US [31] 11/513,995

[86] 国际申请 PCT/US2007/018351 2007. 8. 20

[87] 国际公布 WO2008/027227 英 2008. 3. 6

[85] 进入国家阶段日期 2009. 2. 26

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 T·陶 K·B·雷

S·A·贝克利 P·R·韦斯特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 范 赤

权利要求书 3 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

负性工作元件的成像和显影方法

[57] 摘要

负性工作的可成像元件可在成像后用 pH 值低的有机基的单相显影剂进行显影, 该显影剂的毒性和腐蚀性较低, 且在使用后可更方便地对其进行显影。该显影剂的 pH 值小于 12, 且包含 a) 含有含氮杂环的两性表面活性剂, b) 具有两个或多个氮原子的两性表面活性剂, 或者 c) a) 的两性表面活性剂和 b) 的两性表面活性剂。

1. 一种提供成像的和显影的元件的方法，包括：

A) 使用激光器对负性工作的可成像元件进行成像曝光，该元件包括基材，在其上具有可成像层来提供曝光和非曝光区域，所述可成像层包含：

可自由基聚合的组分，

引发剂组合物，其能够产生足够的自由基，以在暴露于成像辐射时引发所述可自由基聚合的组分聚合，

辐射吸收化合物，以及

聚合粘合剂，和

B) 使所述经成像曝光的元件与单相显影剂接触，仅除去所述非曝光区域而提供显影的元件，

其中所述显影剂的 pH 小于 12 且包含：

a) 包含含氮杂环的两性表面活性剂，

b) 具有两个或更多氮原子的两性表面活性剂，或

c) a) 中的两性表面活性剂和 b) 中的两性表面活性剂。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述两性表面活性剂具有含氮的杂环，且所述显影剂进一步包含至少 0.5 重量%的苜醇。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述显影剂的 pH 为 6.5-9.5。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述显影剂不含硅酸盐，氢氧化物，或两者均不含。

5. 权利要求 4 的方法，其中所述显影剂还不含有：a) 苯酚与环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物，(b) 具有 6 个或更少碳原子的烷撑二醇的酯和醚，以及 (c) 单-和二乙醇胺类。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述显影剂进一步含有苯磺酸或萘磺酸表面活性剂，其含量至少为 5 重量%。

7. 权利要求 1 的方法，其中所述 a) 的两性表面活性剂在杂环上含有两个碱性氮原子，且其在所述显影剂中的含量至少为 2 重量%。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述两性表面活性剂含有羧基和氮原子，其中氮原子数大于羧基数。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述显影剂的 pH 为 6.5-9.5，所述两性表面活性剂的含量为 2-10 重量%，所述显影剂进一步含有 0.5-15 重

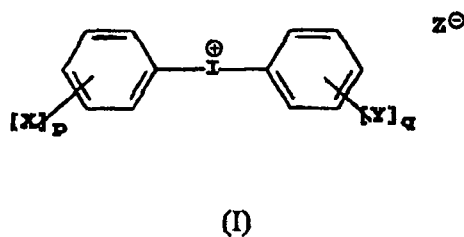
量%的苜醇, 5-15 重量%的苯磺酸或萘磺酸盐表面活性剂, 且所述显影剂中所有的所述两性表面活性剂和苯磺酸或萘磺酸盐表面活性剂与苜醇的重量比率至少为 2.5:1。

10. 权利要求 1 的方法, 其中所述 a) 的两性表面活性剂具有连接至含氮杂环上的羧酸根。

11. 权利要求 1 的方法, 其中所述成像的元件在步骤 B 之前进行整体热处理。

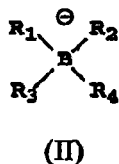
12. 权利要求 1 的方法, 其中所述成像曝光是使用 $\lambda_{\max}$ 为 650 - 1400 nm 的激光器发出的成像辐射进行, 且所述引发剂组合物含有对所述成像辐射响应的化合物。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所述引发剂组合物包含由以下结构 (I) 表示的二芳基碘鎓硼酸盐化合物:



其中 X 和 Y 独立地为卤素, 烷基, 烷氧基, 或环烷基, 或者两个或多个相邻的 X 或 Y 基团可组合而与相应的苯环形成稠合环, p 和 q 独立地为 0 或 1-5 的整数, 前提是 p 或 q 至少为 1, 且 X 和 Y 取代基或稠合环中的碳原子总数至少为 6, 以及

Z 是由以下结构 (II) 表示的有机阴离子:



其中 R_1 , R_2 , R_3 , 和 R_4 独立地为烷基, 芳基, 烯基, 炔基, 环烷基, 或杂环基团, 或 R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中的两个或多个可结合在一起而与硼原子形成杂环。

14. 权利要求 1 的方法, 其中所述可成像元件进一步包含分布在所

述可成像层之上的氧不能渗透的顶涂层。

15 权利要求 1 的方法,进一步包括使用所述成像曝光的和显影的元件来在接受材料上印刷影像。

16. 由权利要求 1 的方法获得的成像元件。

17. 权利要求 16 的成像元件, 其为平版印刷板。

18. 权利要求 1 的方法, 其中所述成像曝光是使用 $\lambda_{\max}$ 为 250-450 nm 的成像辐射进行的。

19. 权利要求 18 的方法, 其中所述引发剂组合物包含六芳基二咪唑, 以及所述辐射吸收化合物为 2,4,5-三芳基噁唑衍生物。

20. 权利要求 18 的方法, 其中所述两性表面活性剂具有含氮的杂环, 且所述显影剂进一步包含至少 0.5 重量%的苜醇, 以及所述显影剂的 pH 为 6.5-9.5。

21. 权利要求 18 的方法, 其中所述显影剂不含硅酸盐和氢氧化物, 并且还不含有: a) 苯酚与环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物, (b) 具有 6 个或更少碳原子的烷撑二醇的酯和醚, 以及 (c) 单-和二乙醇胺。

22. 权利要求 18 的方法, 其中所述显影剂的 pH 为 6.5-9.5, 所述两性表面活性剂的含量为 2-10 重量%, 所述显影剂进一步含有 2-5 重量%的苜醇, 5-15 重量%的苯磺酸或萘磺酸盐表面活性剂, 且所述显影剂中所有的所述两性表面活性剂和苯磺酸或萘磺酸盐表面活性剂与苜醇的重量比率至少为 2.5:1。

负性工作元件的成像和显影方法

技术领域

本发明涉及采用环保显影剂对负性工作元件进行成像和显影的方法。

背景技术

辐射敏感组合物通常是用于制备包括平版印刷版前体在内的可成像材料。这类组合物通常包括辐射敏感成分，可经辐射聚合的成分，引发剂体系，以及粘合剂。这些成分中的每一种均作为研究焦点以提供在物理性能，成像性能和图像特征中的各种改进。

在印刷版前体领域内的最新进展集中在可通过激光器或激光二极管进行成像的辐射敏感组合物的使用上，更具体的是可在机成像和/或显影的辐射敏感组合物。由于激光可直接通过计算机进行控制，因此激光曝光并不需要传统的卤化银印刷制版胶片作为中间信息载体（或“掩膜”）。用于商用影像照排机中的高性能激光器或激光二极管通常发射出波长至少为 700 nm 的辐射，因此要求辐射敏感组合物在电磁波谱中的近红外或红外区域内敏感。然而，也有设计成用紫外或可见光辐射进行成像的其它可用的辐射敏感组合物。

有两种使用辐射敏感组合物来制备印刷版的可行方法。对于负性工作的印刷版，辐射敏感组合物的曝光区域硬化，在显影过程中洗去未曝光的区域。对于正性工作的印刷版，曝光区域溶解于显影液中，而未曝光的区域形成图像。

现有技术中已知有各种含有反应性粘合剂聚合物的负性工作的辐射组合物和可成像元件。这些组合物和元件中的一些在例如美国专利 6,569,603 (Furukawa), 6,309,792 (Hauck 等人), 6,582,882 (Pappas 等人), 6,893,797 (Munnelly 等人), 6,787,281 (Tao 等人), 和 6,899,994 (Huang 等人), 美国专利公开 2003/0118939 (West 等人), 和 EP 1,079,276A1 (Lifka 等人), EP 1,182,033A1 (Fujimaki 等人), 和 EP 1,449,650A1 (Goto) 中有描述。

在美国专利 6,248,502 (Eklund) 中描述了用有机溶剂-基的碱性溶剂

包括茚烯酯类来处理柔性印刷版。

溶剂-基的碱性显影剂用于在正性工作的成像元件中提供图像，这在如美国专利 6,803,167 (Patel 等人) 和 6,844,141 (Patel 等人)，以及在美国专利申请公开 2004/185369 (Patel)中所揭露的。如在美国专利 7,045,269 (Collins 等人)中所描述的，溶剂基的显影剂还被用来处理负性工作的成像的元件。

待解决的问题

本领域中的各种辐射敏感组合物可方便地用来制备负性工作的可成像元件。在文献中和商业化实施方式里，这些成像的负性工作元件通常是使用高 pH 的水性显影液进行显影的。或者用含有胺或其它有机化合物的有机溶剂-基的显影液来对 UV-成像的负性工作元件进行显影，但从环境观点看这些有机化合物却是受到排斥的。

因此期望用更加环保的、毒性和腐蚀性更小的显影剂来显影负性工作的可成像元件。

发明内容

本发明提供了一种提供成像和显影元件的方法，包括：

A) 使用激光器对负性工作的可成像元件进行成像曝光，该元件包括基材，在其上具有可成像层来提供曝光和非曝光区域，该可成像层包含：

可自由基聚合的组分，

引发剂组合物，其能够产生足够的自由基，在暴露于成像辐射时引发可自由基聚合的组分聚合，

辐射吸收化合物，以及

聚合粘合剂，和

B) 使经成像曝光的元件与单相显影剂接触，仅除去非曝光区域而提供显影的元件，

其中该显影剂的 pH 小于 12 且包含：

a) 包含含氮杂环的两性表面活性剂，

b) 具有两个或更多氮原子的两性表面活性剂，或

c) a) 中的两性表面活性剂和 b) 中的两性表面活性剂。

本发明还提供了由本发明方法获得的成像元件，例如平板印刷版。

我们已发现，使用上面提及的有机溶剂-基的显影剂后，我们提供了更环保的方法来对负性工作的元件进行成像和显影，这些负性工作的元件对宽范围的成像辐射，即从“蓝紫色”（例如， $\lambda_{\max}$ 从250至450 nm）到红外线辐射（例如 $\lambda_{\max}$ 从650至1400 nm）敏感。具体而言，这些显影剂包括一种或多种有机溶剂，例如苯甲醇，并且优选不含硅酸盐，碱金属氢氧化物，以及单-和二乙醇胺而使显影剂毒性降低。并且，显影剂具有相对较低的pH，这样它们的腐蚀性较低。

具体实施方式

定义

此外，除非文中另外指出，这里描述的各种组分如“可自由基聚合的组分”，“辐射吸收化合物”，“聚合粘合剂”，“两性表面活性剂”，“苯或萘磺酸盐表面活性剂”，以及类似的术语也指这些组分的混合物。因此，在使用冠词“一种”，“一个”和“该”时并不一定是指单一组分。

并且，除非另外指出，百分比是指干重百分比。

术语“单层”是指有一层需要成像的可成像层，但并不排除在可成像层之下或之上（表涂层）存在其它的层。

术语“辐射吸收化合物”是指将辐射转换成热的一种或多种化合物。它们有时也被称作“感光剂”，“光热转化材料”，或“光热转化体”。

为解释与聚合物有关的任何术语的定义，应参考由国际纯粹和应用化学联盟（International Union of Pure and Applied Chemistry “IUPAC”）公开的“聚合物科学中的基本术语表”（“Glossary of Basic Terms in Polymer Science”），*Pure Appl. Chem.* 68, 2287-2311 (1996)。然而，如果在这里作出了任何明确的定义，则应以该定义为准。

“接枝”聚合物或共聚物是指具有分子量至少为200的侧链的聚合物。

术语“聚合物”指高分子量的和包括低聚物在内的低分子量的聚合物，并包括均聚物和共聚物。

术语“共聚物”是指由两种或多种不同单体得到的聚合物。

术语“骨架”是指聚合物中的原子链，在其上连有复数个侧基。

这种骨架的例子是由一种或多种烯属不饱和可聚合单体的聚合得到的“全碳”骨架。然而，其它的骨架可包含杂原子，其中聚合物是通过缩合反应或其它方式形成。

辐射敏感组合物

这里描述的辐射敏感组合物可具有任何的用途，但无论在什么情况下都需要有在适合的电磁辐射下可发生聚合的涂层，特别是在期望除去的是涂布的成像组合物的未曝光的区域的情况下。辐射敏感组合物可用于制备可成像元件而用于集成电路的印刷电路板（印刷电路板），油漆组合物，模塑组合物，颜色过滤器，化学增强抗蚀剂（chemically amplified resists），压印平版印刷术，微电子和微光学装置，以及光掩膜平版印刷术，并且优选为印刷的形式例如下面将详细定义的平版印刷印刷版前体和成像的印刷版。

用于辐射敏感组合物中的可自由基聚合的组分由一种或多种具有一个或多个烯属不饱和的可通过自由基引发而发生聚合或交联的可聚合或可交联基团的化合物构成。例如，可自由基聚合的组分可以是烯属不饱和的单体，低聚物，和包括可交联聚合物在内的聚合物，或这些化合物的组合。这些可自由基聚合的组分不包括那些在如美国专利 6,306,555 (Schulz 等人)中描述的可阳离子或酸催化聚合的或交联的化合物，例如环醚（不含丙烯酸酯的环氧化物），乙烯基酯，羟基化合物，内酯，环硫醚，和乙烯基硫醚。

因此，适合的可发生聚合或交联的烯属不饱和化合物包括烯属不饱和的可聚合单体，其具有一个或多个可聚合的基团，包括醇的不饱和酯，例如多元醇的（甲基）丙烯酸酯。也可使用低聚物和/或预聚物，如氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯，环氧化物（甲基）丙烯酸酯，聚酯（甲基）丙烯酸酯，聚醚（甲基）丙烯酸酯，以可自由基交联的聚合物，及不饱和的聚酯树脂。

特别有用的可自由基聚合的组分包括含有另外的可聚合的烯属不饱和基团的可自由基聚合的单体或低聚物，该烯属不饱和基团包括多个丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团以及它们的组合，或可自由基交联的聚合物。更为有用的可自由基聚合的化合物包含那些由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

烯酸酯得到的化合物。例如, 最优选的可自由基聚合的组分可通过使基于六亚甲基二异氰酸酯的 DESMODUR[®] N100 脂肪族聚异氰酯树脂 (Bayer Corp., Milford Conn.) 与羟乙基丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应而制备。其它优选的可自由基聚合的化合物可从 Sartomer Company, Inc. 获得, 例如 SR399 (二季戊四醇五丙烯酸酯), SR355 (二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯), SR295 (季戊四醇四丙烯酸酯), 以及那些对本领域技术人员显而易见的化合物。

在美国专利 6,582,882 (如上所述) 和 6,899,994 (如上所述) 中描述的脲氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯和氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯也是有用的。或者, 可由二异氰酸酯与具有游离羧基的二醇反应来制备聚脲氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚氨基甲酸酯丙烯酸酯, 这与美国专利 5,919,600 (Huang 等人) 中描述的烯丙基官能的聚氨基甲酸酯的制备类似。

许多其它的可自由基聚合的化合物是本领域技术人员熟知的, 并描述包括以下所列在内的大量文献中: Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists, A Reiser, Wiley, New York, 1989, pp. 102-177, by B.M. Monroe 在 Radiation Curing: Science and Technology 中, S.P. Pappas, Ed., Plenum, New York, 1992, pp.399-440, and in "Polymer Imaging" by A.B. Cohen and P. Walker, 在 Imaging Processes and Material 中, J.M. Sturge 等人 (Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, pp. 226-262。

可自由基聚合的组分在辐射敏感组合物中的含量应足以使组合物在暴露于辐射之后不溶于显影剂。这一含量通常为基于辐射敏感组合物干重的 10~70 重量%, 优选为 20~50 重量%。例如, 可自由基聚合的组分与聚合粘合剂 (下面将描述) 的重量比率一般为 5:95 到 95:5, 优选为 10:90 到 90:10, 更优选为 30:70 到 70:30。

辐射敏感组合物还包括引发剂组合物, 其在组合物暴露于成像辐射时能够产生足以引发可自由基聚合组分发生聚合的自由基。该引发剂组合物可对如在紫外、可见和/或红外光谱区内的电磁辐射产生响应, 这对应于至少为 250 nm 到上至包括 1500 nm 在内的光谱范围。UV 或“蓝紫色”敏感在一些实施方式中一般为至少为 250 nm 到上至包括 450 nm, 该辐射敏感组合物对至少 375 nm 和上至包括 450 nm 的成像或曝

光辐射敏感，并包含用于该成像区域的适合的引发剂组合物。在其它的实施方式中，该引发剂组合物对为至少为 650 nm 到上至包括 1500 nm 在内的成像或曝光红外或近红外辐射产生响应，且更优选地对至少为 700 nm 到上至包括 1200 nm 在内的成像红外辐射产生响应，并且该引发剂组合物对成像范围来说是适用的。

一般来说，适合的引发剂组合物包含的化合物包括但不限于：胺（例如烷醇胺），硫醇化合物，苯胺基乙酰乙酸或其衍生物，N-苯基甘氨酸及其衍生物，N,N-二烷基氨基苯甲酸酯，N-芳基甘氨酸及其衍生物（例如 N-苯基甘氨酸），芳香磺酰卤，三卤代甲基砷，酰亚胺（例如 N-苯甲酰氧基苯邻二甲酰亚胺），重氮磺酸盐，9,10-二氢化蒽衍生物，具有至少 2 个羧基的 N-芳基，S-芳基，或 O-芳基聚羧酸，其中的至少一个羧基连接至芳基部分的氮，氧，或硫原子（例如苯胺乙酰乙酸及其衍生物以及在 West 等人的美国专利 5,629,354 中描述的其它“助引发剂”），脲醚和脲酯（例如那些由苯偶姻衍生所得的）， α -羟基或 α -氨基-苯乙酮，烷基三芳基硼酸酯，三卤代甲基芳基砷，苯偶姻醚和酯，过氧化物（例如过氧化苯甲酰），氢过氧化物（例如氢过氧化枯烯），偶氮化合物（例如偶氮二异丁腈），例如在美国专利 4,565,769 (Dueber 等人) 中描述的 2,4,5-三芳基咪唑基二聚体（也被称之为六芳基二咪唑，或“HABF”），例如在美国专利 6,562,543 (Ogata 等人) 中描述的硼酸盐和有机硼酸盐，以及镱盐（例如铵盐，二芳基碘镱盐，三芳基硫镱盐，芳基二重氮盐，和 N-烷氧基吡啶盐）。其它已知的引发剂组合物组分在如美国专利申请公开 2003/0064318（上面提到的）中进行了描述。

用于对 UV 或“蓝紫色”光敏感的辐射敏感组合物的特别有用的引发剂组合物组分包括六芳基二咪唑（也称之为三芳基咪唑基二聚体），例如 2,2'-二(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑和 2,2'-二(对氯苯基)-4,4',5,5'-四(间甲氧基苯基)二咪唑。下面提到的三嗪可在包括 UV 和“蓝紫色”辐射暴露的任何波长下的成像辐射暴露中使用。

其它的 UV 或“蓝紫色”辐射敏感的自由基生成化合物包括但不限于在如美国专利 4,997,745 (Kawamura 等人) 中描述的二氯甲基三嗪，以及二芳基碘镱盐。

也可使用助引发剂，例如金属茂（例如二茂钛和二茂铁），聚羧酸，卤代烷基三嗪，硫醇（如巯基三唑），硼酸盐、以及如美国专利 5,942,372

(West 等人)中描述的含被烷氧基或酰氧基取代的杂环氮的光氧化剂。

对于 IR-敏感的辐射敏感组合物, 优选的引发剂组合物包括鎗盐, 其包括但不限于: 铈(硫鎗), oxysulfoxonium, 氧硫鎗(oxysulfonium), sulfoxonium, 铵, 硒鎗, 砷鎗, 磷, 重氮, 或卤鎗盐。关于有用的鎗盐的进一步细节, 包括代表性的例子在美国专利申请公开 2002/0068241(Oohashi 等人), WO 2004/101280 (Munnelly 等人), 以及美国专利 5,086,086 (Brown-Wensley 等人), 5,965,319 (Kobayashi) 以及 6,051,366, 366 (Baumann 等人)中给出。例如, 适合的磷盐包括具有四个有机取代基的带正电的超价磷原子。适合的铈盐例如三苯基铈盐包括具有三个有机取代基的带正电的超价硫。适合的重氮盐具有带正电的偶氮基(即 $-N=N^+$)。适合的铵盐包括带正电的氮原子如具有四个有机取代基的取代的季铵盐, 以及四级氮杂环如 N-烷氧基吡啶鎗盐。适合的卤鎗盐包括具有两个有机取代基的带正电的超价卤原子。鎗盐一般包括适合数目的带负电的反离子如卤化物, 六氟磷酸盐, 硫代硫酸盐, 六氟锑酸盐, 四氟硼酸盐, 磺酸盐, 氢氧化物, 高氯酸盐, 正丁基三苯基硼酸盐, 四苯基硼酸盐, 以及其它对本领域技术人员来说是显而易见的盐。

较优选的是卤鎗盐, 最优选的是碘鎗盐。在一优选的实施方式中, 鎗盐具有带正电的碘鎗, (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-部分和适合的带负电的反离子。这种碘鎗盐的一个代表性例子是 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY) 的 Irgacure[®] 250, 它是 (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]碘鎗, 六氟磷酸盐, 并以它们的 75% 的碳酸丙二酯溶液形式提供。

特别有用的硼组分包括如在上述提及的美国专利 6,569,603 中描述的那些含有有机硼阴离子的有机硼盐, 其与适合的阳离子如碱金属离子, 鎗, 或阳离子增感染料配对。有用的鎗阳离子包括但不限于铵, 铈, 磷, 碘鎗, 和重氮阳离子。它们可单独使用或与各种助引发剂如杂环含巯基的化合物组合使用, 其中杂环含巯基的化合物包括巯基三唑, 巯基苯并咪唑, 巯基苯并噻唑, 巯基苯并噻唑, 巯基苯并噁二唑, 巯基四唑, 例如那些在美国专利 6,884,568 (Timpe 等人)中描述的那些化合物, 该专利中这些化合物占辐射敏感组合物的总固体量至少为 0.5 重量%至高达 10 重量%并包括 10 重量%在内的部分以引用的方式并入

这里。在这些化合物的组合中以巯基三唑为优选。

其它有用的引发剂组合物包括一种或多种如在美国专利 6,936,384 (Munnely 等人)中描述的吡嗪化合物。这些化合物为有机的杂环化合物，含有由碳原子和氮原子形成的 6 元环。吡嗪化合物包括例如吡啶，二嗪，和三嗪基团的杂环基团，以及具有吡啶，二嗪，或三嗪取代基稠合至一个或多个芳香环如碳环芳香环的多环化合物。因此，吡嗪化合物包括如具有喹啉，异喹啉，苯并二嗪，或萘并二嗪取代基的化合物。单环和多环的吡嗪化合物都是有用的。

特别有用的吡嗪化合物是三嗪化合物，其包括含 3 个碳原子和 3 个氮原子的 6 元环，例如那些在美国专利 6,309,792 (Hauck 等人)，6,010,824 (Komano 等人)，5,885,746 (Iwai 等人)，5,496,903 (Watanabe 等人)，和 5,219,709 (Nagasaka 等人)中描述的那些。

在需要的情况下，吡嗪化合物的 azinium 形式也是有用的。在 azinium 化合物中，在吡嗪环中氮原子的季铵化取代基能够被释放成为自由基。使 azinium 核上的环氮原子季铵化的烷氧基取代基可从各种烷氧基取代基中选取。

卤代甲基-取代的三嗪，例如三卤代甲基三嗪在引发剂组合物中尤为有用。这种类型的代表性化合物包括但不限于 1,3,5-三嗪衍生物，例如那些具有 1-3 个-CX₃基团的化合物，其中 X 独立地代表氯或溴原子，包括多卤代甲基取代的三嗪和其它的三嗪，例如 2,4-三氯甲基-6-甲氧基苯基三嗪，2-苯基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪，2-甲基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，2-(苯乙烯基-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，2-(4-甲氧基萘-1-基)-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，2-(4-乙氧基-萘-1-基)-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，和 2-(4-(2-乙氧基乙基)-萘-1-基)-4,6-二(三氯甲基)-s-三嗪，2-(4-甲基苯硫基)-4,6-二(三氯甲基)-2-三嗪，2-(4-氯苯基)-4,6-二(三氯甲基)-2-三嗪，2,4,6-三(三氯甲基)-2-三嗪，和 2,4,6-三(三溴甲基)-2-三嗪。

吡嗪化合物，特别是三嗪化合物可单独使用或与一种或多种助引发剂如二茂钛，单和多羧酸，例如在专利 4,997,745 (Kawamura 等人)中描述的六芳基二咪唑组合使用。

在一些实施方式中，辐射敏感组合物也包括硫醇衍生物，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, 以及 5-(对氨基苯基)-3-巯基-1,2,4-三唑。还可存在各种巯基苯并咪唑、巯基苯并噻唑, 以及巯基苯并噁唑。

因此, 在本发明的各种实施方式中也可使用几种引发剂/助引发剂的组合, 即

a) 如上描述的二噻唑与助引发剂的组合, 所述助引发剂即如上描述的具有至少 2 个羧基的 N-芳基, S-芳基, 或 O-芳基多羧酸, 其中的至少一个连接至芳基部分的氮, 氧, 或硫原子 (例如苯胺乙酰乙酸及其衍生物),

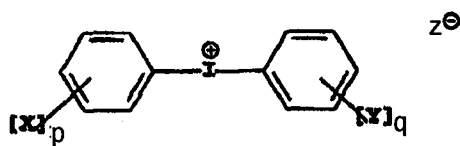
b) 如上描述的二噻唑与助引发剂的组合, 所述助引发剂即如上描述的巯基衍生物,

c) 这里描述的碘鎓盐 (例如碘鎓硼酸盐) 与助引发剂的组合, 所述助引发剂即如在美国专利 6,936,384 (上面已提及) 中描述的金属茂 (例如二茂钛或二茂铁), 以及

d) 这里描述的碘鎓盐 (例如碘鎓硼酸盐) 与助引发剂即如上描述的巯基三唑的组合。

特别有用的助引发剂组合物包括能够产生足以引发可自由基聚合组分在组合物暴露于成像辐射时发生聚合的自由基的硼酸碘鎓。硼酸碘鎓引发剂组合物可对如“蓝紫色”、可见光谱和/或红外光谱区内的电磁辐射产生响应, 这对应于 250-1500 nm 的光谱范围。优选地, 硼酸碘鎓引发剂组合物对范围在 700-1400 nm 的红外或近红外辐射产生响应, 更优选为对范围在 750-1250 nm 的红外辐射产生响应。

硼酸碘鎓引发剂组合物包含一种或多种二芳基碘鎓硼酸化合物, 它们各自由以下结构 (I) 表示:



(I)

其中 X 和 Y 独立地为卤素基团 (例如, 氟, 氯, 或溴), 具有 1-20 个

碳原子的取代的或未取代的烷基(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, 所有支链的或直链的戊基, 1-乙基苯基, 4-甲基苯基, 所有己基异构体, 所有辛基异构体, 苄基, 4-甲氧基苄基, 对甲基苄基, 所有十二烷基异构体, 所有二十烷基异构体, 以及取代的或未取代的单-和多-, 支链的和直链的卤代烷基), 具有 1-20 个碳原子的取代的或未取代的烷氧基(例如, 取代的或未取代的甲氧基, 乙氧基, 异丙氧基, 叔丁氧基, (2-羟基四癸基)氧基, 以及各种其它的直链和支链的烯氧基烷氧基基团), 在碳环芳香环上具有 6-10 个碳原子的取代的或未取代的芳基(例如取代的或未取代的苯基和萘基, 包括单-和多卤代苯基和萘基基团), 或在环结构中具有 3-8 个碳原子的取代的或未取代的环烷基基团(例如, 取代的或未取代的环丙基, 环戊基, 环己基, 4-甲基环己基, 和环辛基基团)。优选地, X 和 Y 独立地为取代的或未取代的具有 1-8 个碳原子的烷基基团, 具有 1-8 个碳原子的烷氧基基团, 或在环中具有 5 或 6 个碳原子的环烷基, 更优选地, X 和 Y 独立地为取代的或未取代的具有 3-6 个碳原子的烷基基团, (特别是具有 3-6 个碳原子的支链的烷基基团)。因此, X 和 Y 可以是相同或不同的基团, 各种 X 基团可以是相同的或不同的基团, 且各种 Y 基团可以是相同的或不同的基团。本发明涵盖了“对称的”和“不对称的”二芳基碘鎓硼酸盐化合物, 但以“对称的”化合物为优选(即它们在两个苯环上具有相同基团)。

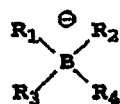
此外, 两个或多个相邻的 X 或 Y 基团可结合而形成带有相应苯基的稠合的碳环或杂环。

X 和 Y 基团可以在苯环上的任何位置, 但它们优选在任何一个苯环或两个苯环的 2-或 4-位, 更优选是在 4-位。

不管在碘鎓阳离子中存在的 X 和 Y 基团是何种类型, 在 X 和 Y 取代基中的碳原子的总数至少为 6, 优选至少为 8, 而最多为 40 个碳原子。因此, 在一些化合物中, 一个或多个 X 基团可包含至少 6 个碳原子, 而不存在 Y (q 为 0)。在另外的情况中, 一个或多个 Y 基团可包含至少 6 个碳原子, 而不存在 X (p 为 0)。并且, 只要 X 和 Y 中的碳原子的总数至少为 6, 则一个或多个 X 基团可包含少于 6 个的碳原子, 且一个或多个 Y 基团可包含少于 6 个的碳原子。在两个苯环上仍可具有至少 6 个的碳原子。

在结构 I 中, p 和 q 独立地为 0 或 1-5 的整数, 前提是 p 或 q 至少为 1。优选地, p 和 q 均至少为 1, 更优选地, p 和 q 各自为 1。因此, 需要理解的是, 苯环中的未被 X 或 Y 基团取代的碳原子在环的这些位置具有氢原子。

Z⁻是由以下结构 (II) 表示的有机阴离子:



(II)

其中 R_1 , R_2 , R_3 , 和 R_4 独立地为取代的或未取代的具有 1-12 个碳原子的非氟代烷基基团的烷基基团 (例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 叔丁基, 所有的戊基异构体, 2-甲基戊基, 所有的己基异构体, 2-乙基己基, 所有的辛基异构体, 2,4,4-三甲基苯基, 所有的壬基异构体, 所有的癸基异构体, 所有的十一烷基异构体, 所有的十二烷基异构体, 甲氧基甲基, 和苄基), 取代的或未取代的在芳香环上具有 6-10 个碳原子的碳环芳基基团 (例如苯基, 对甲基苯基, 2,4-甲氧基苯基, 萘基, 和五氟苯基基团), 取代的或未取代的具有 2-12 个碳原子的烯基基团 (例如乙烯基, 2-甲基乙烯基, 烯丙基, 乙烯基苄基, 丙烯酰基, 以及丁烯酰基), 取代的或未取代的具有 2-12 个碳原子的炔基基团 (例如乙炔基, 2-甲基乙炔基, 和 2,3-丙炔基), 取代的或未取代的在环结构上具有 3-8 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), 或者取代的或未取代的具有 5-10 个碳, 氧, 硫, 和氮原子的杂环基团 (包括芳香基的和非芳香基, 例如取代的或未取代的吡啶基, 嘧啶基, 咪唑基, 吡咯基, 咪唑基, 三唑基, 四唑基, 吲哚基, 喹啉基, 噁二唑基, 以及苯并噁唑基)。可选地, R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中的两个或更多个可连接在一起而形成带有硼原子的杂环, 这种环具有多达 7 个的碳, 氮, 氧或氮原子。

优选地, R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 独立地为如上定义的取代的或未取代的烷基或芳基, 更优选地, R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 中的至少 3 个是相同或不同的取代的或未取代的芳基 (例如取代的或未取代的苯基)。最优选的情况是, R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 全部为相同的或不同的取代的或未取代的芳基,

最佳的情况是所有的基团均是相同的取代的或未取代的苯基。最优选的情况下， Z^- 是四苯基硼酸盐，其中的苯基为取代的或未取代的（优选所有的都是未取代的）。

代表性的碘鎓硼酸盐化合物包括但不限于，4-辛氧基苯基苯基碘鎓四苯基硼酸盐，[4-[(2-羟基四癸基)-氧基]苯基]苯基碘鎓四苯基硼酸盐，二(4-叔丁基苯基)碘鎓四苯基硼酸盐，4-甲基苯基-4'-己基苯基碘鎓四苯基硼酸盐，4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓四苯基硼酸盐，二(4-叔丁基苯基)碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐，4-己基苯基-苯基碘鎓四苯基硼酸盐，4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓正丁基三苯基硼酸盐，4-环己基苯基-苯基碘鎓四苯基硼酸盐，2-甲基-4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓四苯基硼酸盐，4-甲基苯基-4'-戊基苯基碘鎓四[3,5-二(三氟甲基)苯基]-硼酸盐，4-甲氧基苯基-4'-环己基苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐，4-甲基苯基-4'-十二烷基苯基碘鎓四(4-氟苯基)硼酸盐，二(十二烷基苯基)碘鎓四(五氟苯基)-硼酸盐，和二(4-叔丁基苯基)碘鎓四(1-咪唑基)硼酸盐。优选的化合物包括二(4-叔丁基苯基)碘鎓四苯基硼酸盐，4-甲基苯基-4'-己基苯基碘鎓四苯基硼酸盐，2-甲基-4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓四苯基硼酸盐，和4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓四苯基硼酸盐。在碘鎓硼酸盐组合物中也可使用这些化合物中的两种或多种的混合物。

二芳基碘鎓硼酸盐化合物一般可通过芳基碘化物与取代的或未取代的芳烃进行反应，然后通过和硼酸阴离子进行离子交换而制备。各种制备方法的详细描述参见美国专利 6,306,555 (Schulz 等人)，其在此以引用的方式并入，以及参见 Crivello, *J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry*, 37, 4241-4254 (1999)。

包括一种或多种二芳基碘鎓硼酸盐化合物的碘鎓硼酸盐引发剂组合物在辐射敏感组合物中的含量通常为至少 1% 到最多 30%，这一含量是基于辐射敏感组合物的总固体分或涂布的可成像层的干重。优选地，组合物的含量为 2 重量%-15 重量%。一种或多种二芳基碘鎓硼酸盐化合物通常含有 10-100% 的二芳基碘鎓硼酸盐引发剂组合物。在可成像元件的涂布的可成像层中，二芳基碘鎓硼酸盐化合物的含量通常为至少 0.01 g/m^2 ，且优选为 $0.03\text{-}0.3 \text{ g/m}^2$ 。

在其它引发剂组合物中的产生自由基的化合物在辐射敏感组合物中的含量基于组合物总固体分或可成像层的总干重计，一般为至少

0.5%到最高 30%并包括 30%在内的范围，优选为至少 1%到最高 15%并包括 15%在内的范围。各种敏化剂的最适宜量对不同的化合物和所期望的辐射敏感组合物的敏感性而言可以不同，这对本领域技术人员来说是容易确定的。

各种聚合粘合剂中的任何一种均可用于辐射敏感组合物中，包括用在本领域中已知的那些用在负性工作的辐射敏感组合物中。聚合粘合剂一般具有的分子量为 2,000-1,000,000，优选为 10,000 - 200,000。使用已知方法确定的聚合粘合剂的酸值 (mg KOH/g) 通常为 20 - 400。通常，用于本发明特别是用于 IR-敏感的可成像元件的聚合粘合剂是可溶于 pH 大于 9，且优选为大于 10 的水溶性溶液（包括下面描述的含有机溶剂的显影剂）中的。例如，用于本发明的聚合粘合剂可溶于 pH 为 9.3 的显影剂中，但在美国专利 6,902,865 (Teng) 中描述的聚合粘合剂不溶于这种显影剂中。

一些粘合剂是非水溶性的但可溶于常规的碱性显影剂中。这类聚合粘合剂的例子包括但不限于，衍生自（甲基）丙烯酸和酸酯的聚合物，聚乙烯基缩醛，酚醛树脂，衍生自苯乙烯的聚合物及其衍生物，（甲基）丙烯腈，N-取代的环酰亚胺或马来酸酐，例如那些在 EP 1,182,033 (上面提到过) 和美国专利 6,309,792 (上面提到过)，6,352,812 (Shimazu 等人)，6,569,603 (上面提到过)，以及 6,893,797 (上面提到过) 中描述的。其它有用的是带有侧链 N-吡啶部分的乙烯基吡啶聚合物包括在美国专利 4,774,163 (Higashi) 中描述的那些，以及带有侧链乙烯基的聚合物，包括在美国专利 4,511,645 (Koike 等人)，和 EP 1,182,033A1 (Fujimaki 等人) 描述的那些。

其它有用的聚合粘合剂具有憎水骨架，并含有以下 a) 和 b) 的重复单元中的两者，或仅 b) 重复单元：

- a) 具有直接连接到憎水骨架上的侧链氰基的重复单元，和
- b) 具有包含聚环氧烷链段的侧基的重复单元。

聚合粘合剂包含聚环氧烷链段，优选聚环氧乙烷链段。这些聚合物可以是接枝共聚物，其具有主链聚合物和聚环氧烷侧链，或者是嵌段共聚物的链段，其具有含聚环氧烷重复单元的嵌段和不含聚环氧烷重复单元的嵌段。接枝共聚物和嵌段共聚物两者均可额外含有氰基侧基直接连接到憎水骨架上。环氧烷的构成单元通常是 C₁-C₆ 的环氧烷基

团,更多情况下是 C_1-C_3 的环氧烷基团。亚烷基部分可以是线性的或分支的,或是它们的取代形式。优选的是聚环氧乙烷和聚环氧丙烷链段,而最优选的是聚环氧乙烷链段。

在一些实施方式中,聚合粘合剂仅包括含有聚环氧烷链段的重复单元,而在其它实施方式中,聚合粘合剂包括含有聚环氧烷链段的重复单元以及含有氰基侧基直接连接到憎水骨架上的重复单元。例如,这样的重复单元可包括含-CN,氰基取代的亚烷基或氰基封端的亚烷基侧基。重复单元也可由烯属不饱和可聚合单体如丙烯腈、甲基丙烯腈、氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯、或它们的组合得来。但也可通过其它的传统方法将氰基引入聚合物中。这种含氰基的聚合粘合剂的例子描述于如美国专利申请公开 2005/003285 (Hayashi 等) 中。

例如,这些聚合粘合剂可通过适合的烯属不饱和可聚合单体或大分子单体的组合或混合物的聚合反应而形成,这些单体例如:

A) 丙烯腈、甲基丙烯腈、或它们的组合,

B) 丙烯酸或甲基丙烯酸的聚环氧烷烃酯,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、或它们的任意组合,以及

C) 任选地,单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、羧基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、或这些单体的任意组合。

这些聚合粘合剂中聚环氧烷链段的含量为 0.5-60 重量%,优选为 2-50 重量%,更优选为 5-40 重量%,最优选为 5-20 重量%。嵌段共聚物中聚环氧烷烃链段的含量为 5-60 重量%,优选为 10-50 重量%,更优选为 10-30 重量%。具有聚环氧烷烃侧链的聚合粘合剂也可以离散颗粒的形式存在。

一些优选的聚合粘合剂包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸,(甲基)丙烯酸酯,苯乙烯和苯乙烯衍生物,乙烯基吡啶,和聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯的重复单元。更优选地,聚合粘合剂包含衍生自两种或多种这些单体的重复单元。

上面描述的聚合粘合剂基于辐射敏感组合物的总固体分含量或由其制备的可成像层的干重的含量一般为 10-70 重量%,优选为 20-50 重量%。

在一些实施方式中,可包含“次(第二)”粘合剂而与上面描述的

聚合粘合剂组合使用。这些“次”聚合粘合剂包括丙烯酸-聚氨酯混合聚合物，它们可由 Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA) 的分散体形式购买，商品名为 Hybridur，例如 Hybridur 540, 560, 570, 580, 870, 和 878 丙烯酸-聚氨酯混合分散体。次聚合粘合剂在辐射敏感组合物中的含量基于组合物的总固体分含量或可成像层的干重可以为 5-40 重量%。

辐射敏感组合物通常包括一种或多种辐射吸收化合物，或敏化剂，其吸收成像辐射，或者使组合物对 $\lambda_{\max}$ 在电磁光谱 UV 到 IR 区域的成像辐射即从至少 250 到高至 1500 nm 并包括 1500 nm 在内的辐射产生敏化。一些敏化剂可在任何波长下使用，但大多数的敏化剂在特定波长范围内使用最佳。例如，一些敏化剂在暴露于至少 250 nm 至高至 450 nm 并包括 450 nm 在内的波长范围内使用时最佳，而另一些敏化剂在暴露于至少 650 nm 至高至 1500 nm 并包括 1500 nm 在内(近 IR 和 IR) 的波长范围内使用时最佳。

在一些优选的实施方式中，辐射敏感组合物含有 UV 敏化剂，其中自由基生成化合物是对 UV 辐射敏感的(即至少为 250 nm 至高至 450 nm 并包括 450 nm)，从而有助于光聚合。上面描述了典型的 UV 辐射敏感自由基生成化合物。在一些优选的实施方式中，辐射敏感组合物对范围在至少 375 nm 至高至 450 nm 并包括 450 nm 在内的“蓝紫色”辐射敏感。可用于这类组合物的有用的敏化剂包括特定的 pyrilium 和硫代 pyrilium 染料以及 3-香豆素酮(特别是与多元羧酸自由基生成的化合物如苯胺-N,N-乙酰乙酸一起使用)。

还可使用在电磁光谱可见区域内(即至少 400nm~最高 650 nm 并包括 650nm 在内)吸收的敏化剂。这些敏化剂的例子在本领域内是熟知的，包括在美国专利 6,569,603(上面已提及)的 Cols.17-22 中所描述的化合物。其它可用的可见和 UV-敏感的光敏组合物包括花青染料、二芳基碘鎓盐和如在美国专利 5,368,990(Kawabata 等人)中描述的助引发剂(上面已提及)。

其它用于紫外/可见敏化区域的有用敏化剂如 WO 2004/074930(Baumann 等人)中所描述的 2,4,5-三芳基嘧唑衍生物。这些化合物可单独使用或与上面所描述的助引发剂一起使用，尤其是与上面所描述的 1,3,5-苯并三嗪或硫醇化合物一起使用。可用的 2,4,5-三芳基嘧唑衍生

物可以 $G-(Ar_1)_3$ 的结构表示, 其中 Ar_1 是相同或不同, 取代的或未取代的碳环芳基, 其环上具有 6-12 个碳原子, 且 G 为咪喃、噁唑或噁二唑环。 Ar_1 基团可被一个或多个卤素、取代或未取代的芳基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、氨基(伯, 仲或叔)或取代或未取代的烷氧基或芳氧基所取代。因此, 芳基可被一个或多个 $R'_1 \sim R'_3$ 的基团分别取代, 这些基团独立地是氢原子或具有 1-20 个碳原子的取代的或未取代的烷基(例如甲基, 乙基, 异丙基, 正己基, 苄基和甲氧基甲基), 在环上具有 6-10 个碳原子的取代的或未取代的碳环芳基(例如苯基, 萘基, 4-甲氧基苯基和 3-甲基苯基), 在环上具有 5-10 个碳原子的取代的或未取代的环烷基, $-N(R'_4)(R'_5)$ 基或 $-OR'_6$ 基, 其中 $R'_4 \sim R'_6$ 独立地表示上面所描述的取代或未取代的芳基或烷基。优选地, $R'_1 \sim R'_3$ 中至少一个是 $-N(R'_4)(R'_5)$ 基团, 其中 R'_4 和 R'_5 为相同或不同的烷基。用于 Ar_1 基团的优选的取代基包括相同或不同的伯, 仲或叔胺且更优选为相同的二烷基胺。

再一类有用的紫外/可见辐射敏化剂包括以 Ar_1-G-Ar_2 结构所表示的化合物, 其中 Ar_1 和 Ar_2 是相同或不同的在环上具有 6~12 个碳原子的取代或未取代的芳基, 或 Ar_2 可以为亚芳基- $G-Ar_1$ 或亚芳基- $G-Ar_2$ 且 G 为咪喃、噁唑或噁二唑环。 A_1 与上面所定义的一致, 而 Ar_2 可以是与 Ar_1 相同或不同的芳基。"亚芳基"可以是定义为 Ar_1 的任何芳基基团, 但去除了氢原子以使其成为二价。

其它的有用的"紫外"-可见辐射敏化剂为 WO 2004/074929 (Baumann 等) 中所描述的化合物。这些化合物含有相同或不同的芳香杂环基团, 其与含有至少一个碳-碳双键的间隔基部分相连接, 该双键与芳香杂环基团共轭, 且通过提及的发表物中的分子式 (I) 进行更详细的表达。

优选地, 辐射吸收化合物对红外和近红外辐射敏感, 即从 600~1400 nm 且优选从 700~1200 nm。这类辐射吸收化合物包括炭黑和它的 IR-吸收颜料且优选为各种 IR-敏感染料("IR 染料")。

适合的 IR 染料的例子包括但不限于: 偶氮染料、squarilium 染料、croconate 染料、三芳基胺染料、硫代氮鎓(thioazolium)染料、吲哚鎓染料、氧杂菁染料、oxazolium 染料、花青染料、部花青染料、酞菁染料、吲哚菁染料、吲哚三羰花青(indotricarbocyanine)染料、氧杂三

羰花青 (oxatricarbocyanine) 染料、硫代花菁 (thiocyanine) 染料、硫杂三羰花菁 (thiatricarbocyanine) 染料、部花青染料、隐花青染料、萘酞菁 (naphthalocyanine) 染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、chalcogenopyrroloarylidene 和 bi(chalcogenopyrrolo)多次甲基染料、氧中氮茛 (oxyindolizine) 染料、吡喃鎓 (pyrylium) 染料、吡唑啉偶氮染料、噁嗪染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺 (quinoneimine) 染料、次甲基染料、芳基次甲基染料、方酸 (squaraine) 染料、噁唑染料、克酮酸染料、卟啉染料、以及前述染料类别的任何取代的或离子形式。在美国专利 5,208,135 (Patel 等), 6569603 (如上所述) 和 6787281 (如上所述) 中也描述了适合的染料。在 WO 2004/101280 的段落[0026]中通过分子式对合适的花青染料的一类进行了一般性描述。

除了低分子量的 IR-吸收染料外, 也可使用连接到聚合物上的 IR 染料部分。并且, 还可使用 IR 染料阳离子, 即这种阳离子是染料盐的 IR 吸收部分, 而染料盐与在侧链上含有羰基, 磺基, 二氧磷基或磷酰基的聚合物发生离子相互作用。

也可使用近红外吸收的花青染料, 它们例如在美国专利 6,309,792 (Hauck 等人), 6,264,920 (Achilefu 等人), 6,153,356 (Urano 等人) 以及 5,496,903 (Watanabe 等人) 中进行了描述。适合的染料可使用传统的方法和起始原料形成, 或由各种商业渠道如 American Dye Source (Baie D'Urfe, Quebec, 加拿大) 和 FEW Chemicals (德国) 获得。其它可用于近红外二极管激光束的染料例如在美国专利 4,973,572 (DeBoer) 中进行了描述。

有用的 IR 吸收化合物也包括炭黑, 这包括那些用本领域已知的可溶基团进行表面官能化的炭黑。另外, 也可以使用接枝到亲水、非离子聚合物上的炭黑, 例如 FX-GE-003 (Nippon Shokubai 制造), 或用阴离子进行表面官能化的炭黑, 例如 CAB-O- JET[®] 200 或 CAB-O- JET[®] 300 (Cabot Corporation 制造)。

辐射吸收化合物可存在于辐射敏感组合物中, 其量通常至少为组合物中总固体量的 0.1% 且至多为 20%, 优选为从 0.5 ~ 10%, 其中总固体量对应于可成像层的总的干重量。或者, 该含量可由干膜中的吸收率定义, 范围在 0.05-3, 优选在 0.1-1.5, 这些值由反射紫外-可见光波谱仪测量。本领域技术人员很容易根据具体使用的化合物确定为此

目的所需的具体含量。

辐射敏感组合物还可包括“主要添加剂”，即亚烷基二醇或其醚或酯类，其具有 200 至最高 4000 的分子量（优选为 500~2000）。存在的主要添加剂的含量占组合物的总固体量或可成像层的干重的 2-50 重量%（优选为 5~30%）。

特别有用的主要添加剂包括但不限于，一种或多种聚乙二醇，聚丙二醇，聚乙二醇甲基醚，聚乙二醇二甲基醚，聚乙二醇单乙醚，聚乙二醇二丙烯酸酯，乙氧基化的双酚 A 二（甲基）丙烯酸酯以及聚乙二醇单甲基丙烯酸酯。其它有用的主要添加剂是 SR9036（乙氧基化的(30) 双酚 A 二甲基丙烯酸酯），CD9038（乙氧基化的(30) 双酚 A 二丙烯酸酯）以及 SR494（乙氧基化的(5)季戊四醇四丙烯酸酯），所有的这些可从 Sartomer Company, Inc 获得。在某些实施方式中，主要添加剂可以为“非反应的”，这表示其不含有可聚合的乙烯基。

辐射敏感组合物还可包括“次要添加剂”，即聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯咪唑或聚酯，其量最高可达到且包括组合物的总固体含量或可成像层的总干重的 20 重量%。

辐射敏感组合物也可包括常规含量的多种其它的任选化合物但不局限于，分散剂、湿润剂、生物杀灭剂、增塑剂、用于涂布性能或其它性能的表面活性剂、增粘剂、染料或着色剂（使书写影像视觉化）、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、显影助剂、流变改性剂或它们的组合，或任何其它的常用于平版印刷领域的添加剂。有用的增粘剂包括羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、和聚乙烯吡咯烷酮。

在一些实施方式中，辐射敏感组合物也包括硫醇衍生物，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、以及 5-（对氨基苯基）-3-巯基-1,2,4-三唑。还可存在各种巯基苯并咪唑、巯基苯并噻唑，以及巯基苯并噁唑。

可成像元件

可成像元件是通过将辐射敏感组合物适当地施用到适合基板上而形成可成像层。如下所述，该基材在进行辐射敏感组合物施用之前以

多种方式进行处理或涂布。优选地，只有一层含本发明辐射敏感组合物的可成像层。如果基材经处理而提供内涂层来改善粘附性或亲水性的话，则施用的辐射敏感组合物通常被认为是顶层或最外层。然而这些内涂层并不被认为是“可成像层”。尽管不需要将通常所知的外涂层（例如氧气不能渗透的顶涂层）施用到 WO 99/06890 (Pappas 等人)中所描述的可成像层上，但如果需要也可进行使用。这种外涂层可含有一种或多种水溶性聚合物如聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯咪唑并且通常存在的干涂层重量是从 $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ 。

基材一般具有亲水表面或至少具有比成像侧施用的辐射敏感组合物亲水性强的表面。基材包括支撑，其可由任何常规的用于制备可成像元件如平版印刷版的材料构成。支撑通常采取片、膜、或箔的形式，且坚固、稳定、柔韧并能经受使用条件下的尺寸改变，使得彩色记录将记录下全彩图像。典型的支撑可以是任何的自支撑材料，包括聚合膜（例如聚酯，聚乙烯，聚碳酸酯，纤维素酯聚合物，以及聚苯乙烯膜），玻璃，陶瓷，金属片或箔，或硬纸面（包括带有树脂涂层的和镀金属的纸），或任何这些材料的层合物（例如铝箔层压在聚酯膜上的层合物）。金属支撑物包括铝，铜，锌，钛，和它们的合金的片或箔。

聚合膜支撑可在一个平面或两个平面上用“底涂层”进行改性，以提高亲水性，或者纸支撑可经过类似的涂布来增加平面性。底涂层材料的例子包括但不限于，烷氧基硅烷，氨基-丙基三乙氧基硅烷，缩水甘油基丙基-三乙氧基硅烷，以及环氧官能聚合物，以及用于卤化银照相软片的传统的亲水底涂层材料（例如凝胶和其它天然形成的和合成的亲水胶体和包括偏二氯乙烯共聚物在内的乙烯基聚合物）。

优选的基材是由铝支撑构成，其可采用本领域已知的技术来处理，这些技术包括以物理磨版、电化学磨版、化学磨版、及阳极化。优选地，铝片使用磷酸或硫酸以及传统工艺进行电化学阳极电镀。

可通过对铝支撑用如硅酸盐、糊精、氟化钙锆、六氟硅酸、含有氟化钠的磷酸盐溶液、聚乙烯基膦酸（PVPA）、乙烯基膦酸共聚物、聚丙烯酸、或丙烯酸共聚物进行处理来形成内涂层。优选地，使用已知工艺对铝支撑进行机械磨版以及磷酸阳极氧化并用聚丙烯酸进行处理，以改善表面亲水性。

基材的厚度可以改变，但应能足以承受印刷产生的磨损，并足够

薄到能缠绕在印版上。优选的实施方式包括厚度在 100-600 μm 的处理过的铝箔。

基材的背部（非成像侧）可涂布抗静电剂层和/或滑动层或消光层，以改善对可成像元件的操作性和“手感”。

基材也可以是其上施用辐射敏感组合物的圆柱形表面，因而成为印刷机的构成部分。这种成像筒的使用在如美国专利 5,713,287 (Gelbart) 中进行了描述。

辐射敏感组合物可以溶液或在涂布液体中的分散体的形式采用任何适合的装备和工艺进行施涂，例如旋转涂布、刮刀涂布、凹版涂布、模头涂布、狭缝式涂布、刮棒涂布、绕线棒涂布、辊涂布、或挤出斗涂布。组合物也可通过喷洒到适合的支持（例如印机中印刷滚筒）上而涂布。优选地，辐射敏感组合物以最外层施用。

这些制作方法的例证是将可自由基聚合的组分，引发剂组合物，辐射吸收化合物，聚合粘合剂，以及辐射敏感组合物的任何其它组分在适合的有机溶剂[例如甲乙酮（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，和其它本领域中已知的，以及它们的混合物]中混合，将所得溶液施涂到基材上，并在适当的干燥条件下通过蒸发除去溶剂。优选的涂布溶剂和典型的可成像层配方在以下的实施例中描述。在正确的干燥之后，可成像层的涂布重量通常是 0.1-5 g/m^2 ，优选为 0.5-3.5 g/m^2 ，更优选为 0.5-2 g/m^2 。

在可显影元件之下也可存在提高显影性或作为绝热层的层。底涂层应当是可溶的，或至少可分散于显影剂中，并优选具有相对较低的热传导系数。

可成像元件具有许多有用的形式，这些形式包括但不限于印刷版前体，印刷滚筒，印刷套筒，和印刷胶带（包括柔性印刷网）。优选地，可成像元件是任何有用的尺寸和形状（例如正方形或长方形）的印刷版前体，并在适合的基材上放置了需要的成像层。印刷滚筒和印刷套筒已知为旋转印刷元件，具有圆柱形的基材和成像层。中空的或实心的金属芯可用作印刷套筒的基材。

成像条件

使用中，可成像元件暴露于波长在 250-1500 nm 的适合的提供“蓝

紫色”，近红外，或红外辐射的激光，具体波长取决于存在于辐射敏感组合物中的辐射吸收化合物。优选地，采用提供 $\lambda_{\max}$ 在 650-1400 nm 的成像辐射的红外激光器进行成像。用于成像元件曝光的激光器优选为二极管激光器，这是因为二极管激光器系统的可靠性和低维护需要，但也可以使用其它的激光器例如气态和固态激光器。用于激光成像的功率，强度和暴露时间的组合对本领域技术人员是容易确定的。当前，用于可商业获得的照排机（imagesetter）中的高性能激光器或激光二极管发出的红外辐射在波长 800-850nm 或 1060-1120nm。

成像装置可仅作为制版机（platesetter）工作，或者也可将它直接引入到平版印刷机中。在后者情况下，印刷可在成像和显影后立即开始，从而大大减少了印机设定时间。成像装置可设计成平台式记录仪或鼓式记录仪，而可成像元件安装到鼓的内或外圆柱表面上。可获得的有用的成像装置的例子有伊斯曼－柯达公司（加拿大 Burnaby, British Columbia）的 Creo Trendsetter[®]型照排机，其包括在波长 830 nm 发出近红外辐射的激光二极管。其它适合的成像源包括 Gerber Crescent 42T Platesetter，其在波长 1064nm 下操作（可由 Gerber Scientific, Chicago, IL 获得），以及 Screen PlateRite 4300 系列或 8600 系列的制版机（可由 Screen, Chicago, IL 获得）。另外的有用的辐射源包括直接成像印刷机，其可在连接到印刷版滚筒时用于对元件进行成像。适合的直接成像印刷机的例子包括 Heidelberg SM74-DI 印刷机（可由 Heidelberg, Dayton, OH 获得）。“蓝紫色”成像可使用如 Fuji Luxel Vx-9600 影排印版机这类设备进行。

通常，一般可在至少 20 mJ/cm² 至最大 500 mJ/cm² 且包括 500 mJ/cm² 在内的成像（曝光）能量，优选为从 50-300 mJ/cm² 的成像（曝光）能量下进行红外成像。

在光谱的“蓝紫色”区域内的成像辐射，特别是在至少 250 nm 至最大 450 mJ/cm² 且包括 450 nm 在内的波长下的成像辐射一般可在至少 0.01 mJ/cm² 至最大 0.5 mJ/cm² 且包括 0.5 mJ/cm² 在内的能量下，优选至少 0.02 至最大 0.1 mJ/cm² 且包括 0.1 mJ/cm² 的能量下进行。理想的情况如在能量密度自至少 0.5 到最大 50 kW/cm² 并包括 50 kW/cm² 在内的范围，优选自至少 5 到最大 30 kW/cm² 并包括 30 kW/cm² 在内的范围进行对“蓝紫色”敏感的可成像元件的成像。

显影和印刷

在成像后无需进行预热步骤，可使用这里描述的有机溶剂-基的显影剂来“离机”对成像的元件进行显影。

可代替的方案是在这种显影进行之前对成像的元件进行整体热处理。这种热处理可在 85 - 135°C 的温度下进行 20-100 秒。

更具体地，可用于本发明的显影剂为有机溶剂-基的显影剂，其一般为包括一种或多种有机溶剂的单相溶液。特别有用的有机溶剂包括但不限于，苺醇，苯酚与环氧乙烷的反应产物（苯酚乙氧基化物）或苯酚与环氧丙烷的反应产物（苯酚丙氧基化物），例如乙二醇苯醚（2-苯氧基乙醇）和 2-苯氧基乙醇，(b) 具有 6 个或更少碳原子的烷撑二醇例如乙二醇，丙二醇，二乙二醇，2-乙氧基乙醇，2-(2-乙氧基)乙氧基乙醇，和 2-丁氧基乙醇的酯和醚。优选地，苺醇是在显影剂中存在的唯一的有机溶剂。

上述有机溶剂在显影剂中的含量为 0.5-15 重量%（基于显影剂总重量），但优选显影剂含有的苺醇的量为至少 2% 的固体分，且至多 10% 并包括 10% 的固体分在内（基于显影剂总重量），且更优选为 3-5 重量%。

一般而言，这些显影剂的 pH 小于 12，且通常 pH 至少为 6。优选地，pH 为 10 或更少，更优选地，为 6.5-9.5。

优选地，显影剂不含硅酸盐和氢氧化物，这意味着这些成分没有被有意地加入，但如果这些成分无意地存在，则它们的含量小于 0.25 重量%（基于显影剂总重量）。我们使用“硅酸盐”来表示碱金属硅酸盐，其 SiO_2 与 M_2O 的重量比率至少为 0.3，至多为 1.2，其中 M 为碱金属（例如锂，钠，钾，或它们的混合）。优选地， SiO_2 与 M_2O 之比为 0.6-1.1。我们使用“氢氧化物”来表示碱金属氢氧化物，例如氢氧化锂，氢氧化钠，氢氧化钾，和氢氧化铵。

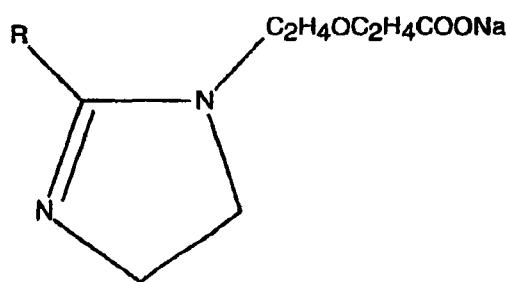
此外，优选显影剂不含以下物质：(a) 苯酚与环氧乙烷的反应产物（苯酚乙氧基化物）或苯酚与环氧丙烷的反应产物（苯酚丙氧基化物），例如乙二醇苯醚（2-苯氧基乙醇）和 2-苯氧基乙醇，(b) 具有 6 个或更少碳原子的烷撑二醇例如乙二醇，丙二醇，二乙二醇，2-乙氧基乙醇，2-(2-乙氧基)乙氧基乙醇，和 2-丁氧基乙醇的酯和醚，以及 (c) 单-和

二乙醇胺类例如单乙醇胺和二乙醇胺。我们使用“不含”也表示这些化合物不是有意加入显影剂中的，但如果有这些成分无意地存在，则它们的含量小于 0.25 重量%（基于显影剂总重量）。

显影剂包含 a) 含有含氮杂环的两性表面活性剂，b) 具有两个或多个氮原子的两性表面活性剂，或者 c) a) 的两性表面活性剂和 b) 的两性表面活性剂。

优选地，两性表面活性剂是 a) 型的，更优选地，其在杂环中包含两个碱性氮原子。在一些实施方式中，该两性表面活性剂含有氮原子和羧基，其中氮原子数大于羧基数。

最为优选的两性表面活性剂具有连接至含氮杂环的羧酸根（通常通过连接基团）。这种两性表面活性剂的一种由如下结构所表示：



其中 R 是取代的或未取代的具有 1-20 个碳原子，优选 3-12 个碳原子的烷基。这类两性表面活性剂的商品例子包括但不限于 Crodateric CyNa50（可由 Croda, Edison, NJ 获得），其为辛酰两性丙酸酯（capryloamphopropionate）以及 ALKAWET.RTM.LF（可由 Lonza, Allendale, NJ 获得）。

两性表面活性剂在显影剂中的含量为至少 2 重量%（优选至少 4 重量%），至多 10 重量%（基于显影剂总重量）。

本发明中使用的显影剂可进一步包含至少 5 重量%（优选至少 6.5 重量%到至多 15 重量%固体分）的苯磺酸或萘磺酸表面活性剂（或两者）。这类表面活性剂的商品（或来源）的例子包括但不限于：含苯磺酸的 Naxionate[®] 4L 和 Naxionate[®] 4ST（来自 Nease Corporation, Blue Ash, OH）和含萘磺酸的 Naxan[®] ABL（来自 Nease Corporation），Geowet WL（来自 GEO Specialty Chemicals, Lafayette, IN），以及 Petro AA（来

自 Monson Corporation, Leominster, MA)。

显影剂中所有的表面活性剂(两性表面活性剂和苯磺酸或萘磺酸表面活性剂的总和)与有机溶剂如苄醇的重量比率的理想范围是至少 2.5: 1, 且优选为至少 3: 1。

用于本发明实施的代表性的溶剂基的显影剂包括但不限于 955 Developer (可由 Eastman Kodak Company 获得)。

一般来说, 显影剂是通过用含显影剂的涂布器在成像的元件的外层上揉擦或擦拭而涂布在成像的元件上的。或者, 可在成像的元件上刷显影剂, 或者通过用足够去除暴露区域的力向外层喷涂显影剂而进行涂布。再有, 成像的元件也可浸入显影剂中。

显影后, 成像元件可用水清洗并适当地加以干燥。干燥的元件也可用传统的涂胶溶液[例如聚乙烯醇, 聚甲基丙烯酸, 聚甲基丙烯酰胺, 聚甲基丙烯酸羟乙酯, 聚乙烯基甲基醚, 明胶, 多醣, 纤维素, 以及优选阿拉伯树胶]进行处理。此外, 可在有或没有 UV 或可见辐射的全面曝光 (blanket exposure) 下进行后焙烘操作。或者, 可使用后 UV 强曝光 (floodwise exposure) (没有热) 来增强成像元件的性能。全面 (强或整体) UV 曝光可采用适当的 UV 辐射源例如 Spectramatch L 1250 重氮/光聚合物灯来进行, 这样的灯例如可由 OLEC Corporation (Irvine, CA) 获得的。

可通过将平版印刷墨和润版液涂布在经成像的和显影的元件的印刷表面上来进行印刷。润版液被非曝光 (未成像的) 区域, 即经显影而显露出的亲水基材的表面, 所吸收, 而墨被成像的层的曝光的 (成像的或未除去的) 区域所吸收。墨然后转移到适合的接受材料 (例如布, 纸, 金属, 玻璃, 或塑料) 上, 从而在其上提供期望的图像的印刷。如果需要, 可使用中间 “橡皮布 (转印布)” 辊来将墨从成像的元件转移到接受材料上。如果需要, 可使用传统的清洁手段和化学品在印刷之间对成像的元件进行清洁。

以下的实施例被提供用来说明本发明的实施, 但并不能以任何方式构成对本发明的限制。

实施例

用于实施例中的组分和材料以及用于评价中的分析方法如下。除

非另外指出, 各种化学品均可通过商业渠道如 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) 获得:

BLO 代表 γ -丁内酯。

Byk[®] 307 是在 25 wt. % 的二甲苯/乙酸甲氧基丙酯溶液中的可由 Byk Chemie (Wallingford, CT) 获得的聚乙氧基化的聚二甲基硅氧烷共聚物。

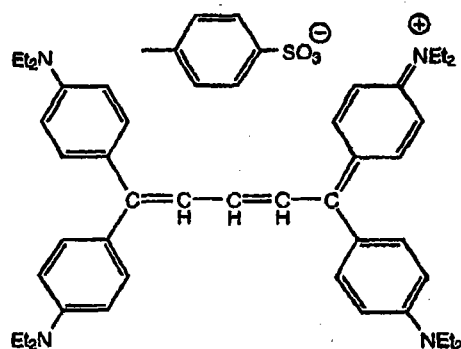
共聚物 2 是丙烯腈, 甲基丙烯酸甲酯, 乙烯基吡啶和甲基丙烯酸以 43/24/24/9 重量百分比组成的共聚物。

接枝共聚物 1 是聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯 ($M_n \sim 1,100$), 丙烯腈, 苯乙烯, 和甲基丙烯酸以 10/60/20/10 重量百分比组成的共聚物, 具有的酸值为 65。

接枝共聚物 3 是聚乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯 ($M_n \sim 1,100$), 丙烯腈, 乙烯基吡啶, 和甲基丙烯酸以 10/55/25/10 重量百分比组成的共聚物, 具有的酸值为 65。

HB-NK Ester BPE 500 是乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯, 可由 NK-Esters (日本) 获得。

IR 染料 1 (也称之为 IRT 染料) 是由 Showa Denko (Japan) 获得, 并由下式表示:



IR 染料 1

引发剂 A 是二(4-叔丁基苯基)碘鎓四苯基硼酸盐。

Irganox[®] 1035 是硫代二乙撑二(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸), 由 Ciba Specialty Chemicals Company 获得。

Kayamer PM-2 是甲基丙烯酸 2-羟乙酯的混合磷酸酯, 由 Nippon

Kayaku (日本) 获得。

MEK 代表甲乙酮。

低聚物 1 是氨基甲酸酯丙烯酸酯在乙酸乙酯中的 30%重量的溶液，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯是将 2 份六亚甲基二异氰酸酯，2 份甲基丙烯酸羟乙酯和 1 份 2-(2-羟乙基)哌啶反应制得。

低聚物 A 是使 Desmodur N 100 与丙烯酸羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯 (在 MEK 中的 80%重量) 经反应制得的氨基甲酸酯丙烯酸酯。

PEGDA 是聚乙二醇双丙烯酸酯 (MW = 700)。

PGME 表示 1-甲氧基-2-丙醇，也称之为 Dowanol PM。

Phosmer PE 是具有 4-5 个乙二醇单元的甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯，由 Uni-Chemical Co., Ltd. (日本) 获得。

颜料 A (951) 是含 27%固体分的分散液，含 7.7 份的衍生自用乙醛，丁醛和 4-甲酰苯甲酸乙酰化的聚乙烯醇的聚乙烯基缩醛，76.9 份的 Irgalith Blue GLVO (Cu-酞菁染料 C.I. 颜料蓝 15:4) 和 15.4 份的 Disperbyk® 167 在 1-甲氧基-2-丙醇中的分散液 (Byk Chemie)。

SR-349 是乙氧化双酚 A 双丙烯酸酯，由 Sartomer Company, Inc. (Exton, PA) 获得。

SR-399 是双季戊四醇五丙烯酸酯，由 Sartomer Company, Inc. (Exton, PA) 获得。

955 Developer 是溶剂-基显影剂，由 Eastman Kodak Company (Rochester, NY) 获得。

聚合物 A 的制备：

将 AIBN [2,2'-偶氮二(异丁腈)，Vazo-64, 1.6 g]，甲基丙烯酸甲酯 (20 g)，丙烯腈 (24 g)，N-乙烯基吡唑 (18 g，来自 Polymer Dajac)，甲基丙烯酸 (18 g) 和 N,N'-二甲基乙酰胺 (DMAC, 320 g) 置于配备了磁搅拌器，冷凝器，温度控制器和 N₂ 入口的 1000 ml 的 3 颈烧瓶中。反应混合物被加热至 60°C 并在 N₂ 保护下搅拌过夜 (16 小时)。以 20% 测量 % N. V。

向上述反应混合物中 (在移去氮气保护后) 缓慢加入氢氧化钾 (5.2 g) 在水 (40 g) 中的溶液，形成粘稠的液体。搅拌混合物 10 分钟后，加入烯丙基溴 (13.3 g)，在 55°C 搅拌混合物 3 小时。向烧瓶中加入浓的

(36%) 氢氯酸 (12 g) 在 DMAC (40 g) 中的溶液, 对反应混合物再搅拌 3 小时。然后将所得反应混合物在搅拌下缓慢滴入 12 升冰水和 20 g 浓氢氯酸的混合物中。过滤得到的沉淀并用 2000 ml 正丙醇清洗, 然后用 2000 ml 水清洗。过滤后得到细的白色粉末。粉末在室温下干燥过夜, 然后在 50°C 下放置 5 小时, 获得 63 g 聚合物固体。

聚合物 B 的制备:

将 AIBN [2,2'-偶氮二(异丁腈), Vazo-64, 1.6 g], 甲基丙烯酸甲酯 (20 g), 丙烯腈 (28 g), N-乙烯基吡啶 (14 g), 甲基丙烯酸 (18 g), 和 N,N'-二甲基乙酰胺 (DMAC, 320 g) 置于配备了磁搅拌器, 冷凝器, 温度控制器和 N₂ 入口的 1000 ml 的 3 颈烧瓶中。反应混合物被加热至 60°C 并在 N₂ 保护下搅拌过夜 (16 小时)。以 20% 测量 % N. V.

向上述反应混合物中 (在移去氮气保护后) 缓慢加入氢氧化钾 (5.2 g) 在水 (40 g) 中的溶液, 形成粘稠的液体。搅拌混合物 10 分钟后, 加入烯丙基溴 (13.3 g), 在 55°C 搅拌混合物 3 小时。向烧瓶中加入浓的 (36%) 氢氯酸 (12 g) 在 DMAC (40 g) 中的溶液, 对反应混合物再搅拌 3 小时。然后将所得反应混合物在搅拌下缓慢滴入 12 升冰水和 20 g 浓氢氯酸的混合物中。过滤得到的沉淀并用 2000 ml 正丙醇清洗, 然后用 2000 ml 水清洗。过滤后得到细的白色粉末。粉末在室温下干燥过夜, 然后在 40°C 下放置 5 小时, 获得 60 g 聚合物固体。

聚合物 C 的制备:

将 AIBN [2,2'-偶氮二(异丁腈), Vazo-64, 1.6 g], 甲基丙烯酸甲酯 (10 g), 丙烯腈 (24 g), N-乙烯基吡啶 (20 g, 来自 Polymer Dajac), 甲基丙烯酸 (26 g), 和 N,N'-二甲基乙酰胺 (DMAC, 320 g) 置于配备了磁搅拌器, 冷凝器, 温度控制器和 N₂ 入口的 1000 ml 的 3 颈烧瓶中。反应混合物被加热至 60°C 并在 N₂ 保护下搅拌过夜 (16 小时)。以 20% 测量 % N. V.

向上述反应混合物中 (在移去氮气保护后) 缓慢加入氢氧化钾 (12.7 g) 在水 (40 g) 中的溶液, 形成粘稠的液体。搅拌混合物 10 分钟后, 加入烯丙基溴 (27.5 g), 在 55°C 搅拌混合物 3 小时。向烧瓶中加入浓的 (36%) 氢氯酸 (25 g) 在 DMAC (40 g) 中的溶液, 对反应混合

物再搅拌 3 小时。然后将所得反应混合物在搅拌下缓慢滴入 12 升冰水和 20 g 浓氢氯酸的混合物中。过滤得到的沉淀并用 2000 ml 正丙醇清洗, 然后用 2000 ml 水清洗。过滤后得到细的白色粉末。粉末在室温下干燥过夜, 然后在 50°C 下放置 5 小时, 获得 66 g 聚合物固体。

实施例 1:

通过将聚合物 A (1.2 g), 低聚物 A (0.83 g), IR 染料(0.094 g), Irganox[®] 1035 (0.50 g, 在 MEK 中浓度为 5%), SR-399 (1.28 g), 颜料 951 (0.34 g), PEGDA (0.28 g), Phosmer PE (0.038 g), Byk[®] 307 (0.32 g), 和引发剂 A (0.22 g)溶解在 PGME (29.9 g) 和 MEK (15.0 g)中配制成可成像层配方。用该配方涂布经聚乙烯基磷酸后处理过的电化学磨版和硫酸阳极氧化的铝基材, 当在旋转鼓上于 77°C 下适当干燥约 2 分钟后, 干燥涂层重量约为 1.3 g/m²。

将所得可成像元件置于 CREO[®] Trendsetter 3244x 照排机 (Creo, 加拿大 Burnaby, British Columbia, 伊斯曼 - 柯达公司的子公司) 上, 并用 830 nm IR 激光器在 4.5 W 功率下和变化的鼓速度(250-60 RPM)下曝光。然后将成像元件在 25°C 下用 955 Developer 在盘中进行显影。获得稳定的固体密度图像和清晰背景的最小能量约为 120 mJ/cm²。将所得印刷版在 48°C 或 38°C/80%湿度下恒温保持 5 天后, 其显示出类似的数字速度和清晰的背景。

实施例 2:

通过将聚合物 B (1.2 g), 低聚物 A (0.83 g), IR 染料(0.094 g), Irganox[®] 1035 (0.50 g, 在 MEK 中浓度为 5%), SR-399 (1.28 g), 颜料 951 (0.34 g), PEGDA (0.28 g), Phosmer PE (0.038 g), Byk[®] 307 (0.32 g), 和引发剂 A (0.22 g)溶解在 PGME (29.9 g) 和 MEK (15.0 g)中配制成可成像层配方。用该配方涂布经聚乙烯基磷酸后处理过的电化学磨版和硫酸阳极氧化的铝基材, 当在旋转鼓上于 77°C 下适当干燥约 2 分钟的干燥涂层重量约为 1.3 g/m²。

然后将所得的可成像元件按实施例 1 中的描述进行成像和处理。获得稳定的固体密度图像和清晰背景的最小能力约为 130 mJ/cm²。将所得印刷版在 48°C 或 38°C/80%湿度下恒温保持 5 天后, 其显示出类

似的数字速度和清晰的背景。

实施例 3:

按实施例 1 中的描述制备出可成像层配方并涂布在经聚乙烯基磷酸后处理过的电化学磨版和硫酸阳极氧化的铝基材上, 当在旋转鼓上于 77°C 下适当干燥约 2 分钟后, 干燥涂层重量约为 1.3 g/m²。

在可成像层上涂布顶涂层配方, 其含有 Airvol 203 聚乙烯醇 (67.9 g 的 9.7% 水溶液), 聚乙烯基咪唑 (5.8 g 的 20% 水溶液), 2-丙醇 (20.7 g) 和水 (405.6 g)。在以与可成像层配方类似的方式涂布顶涂层配方后, 在旋转鼓上于 77°C 干燥可成像元件约 2 分钟以提供约 0.35 g/m² 的干燥的顶涂层。

按实施例 1 中的描述 (除了成像中的功率为 2.5 W 外) 对所得的可成像元件进行成像和处理。为获得稳定的固体密度图像和清晰背景的最小能量约为 60 mJ/cm²。将所得印刷版在 48°C 恒温保持 5 天后, 其显示出类似的数字速度和清晰的背景。

将这种类型的另一个元件在 120 mJ/cm² 下曝光, 然后安装在 Miehle 单张纸印刷机上, 使用含 1.5% 碳酸钙的研磨墨水, 以产生至少 15,000 次良好的印刷。

实施例 4:

如在实施例 2 中的描述准备可成像层并将其涂布在经聚乙烯基磷酸后处理过的电化学磨版和硫酸阳极氧化的铝基材上, 当在旋转鼓上于 77°C 下适当干燥约 2 分钟的干燥涂层重量约为 1.3 g/m²。

在可成像层上涂布顶涂层配方, 其含有 Airvol 203 聚乙烯醇 (67.9 g 的 9.7% 水溶液), 聚乙烯基咪唑 (5.8 g 的 20% 水溶液), 2-丙醇 (20.7 g) 和水 (405.6 g)。在以与可成像层配方类似的方式涂布顶涂层配方后, 在旋转鼓上于 77°C 干燥可成像元件约 2 分钟以提供约 0.35 g/m² 的干燥的顶涂层覆盖。

然后将所得的可成像元件按实施例 3 中的描述进行成像和处理。获得稳定的固体密度图像和清晰背景的最小能力约为 60 mJ/cm²。将所得印刷版在 48°C 恒温保持 5 天后, 其显示出类似的数字速度和清晰的背景。

将这种类型的另一个元件在 120 mJ/cm^2 下曝光，然后安装在 Miehle 单张纸印刷机上，使用含 1.5% 碳酸钙的研磨墨水，以产生至少 15,000 次良好的印刷。

实施例 5:

将含 14.2% 胶体 140 (由 Kemira Chemicals, Kennesaw, GA 获得), 4.3% 磷酸和 1.3% 表面活性剂 10G (由 Arch Chemicals, Norwalk, Connecticut 提供) 水溶液的底涂层配方涂布在刷磨版和磷酸阳极氧化的铝金属板上，并干燥至最终涂布重量为 0.03 g/m^2 。然后将按表 I 中描述配制的可成像层配方涂布在底涂布基材上，并经干燥提供涂层覆盖为 1.6 g/m^2 的可成像层。然后用由 5.64% 聚乙烯醇(88%水解的), 0.3% 聚乙烯吡咯烷酮, 3.76% 异丙醇和 90.3% 水组成的溶液涂布干燥的可成像层，并干燥至涂层覆盖为 1.9 g/m^2 。所得的可成像元件在 Fuji Luxel Vx-9600 制版机上成像，曝光量为 $30 \mu\text{J/cm}^2$ ，并用 Kodak Polychrome Graphics 955 负性版显影剂显影。用所得的印刷版使用研磨墨水在 Komori Sprint 26 印刷机上进行印刷，在固体图像开始显示出磨损前进行了 40,000 次印刷。

实施例 6:

如下表 I 所述配制出可成像层配方并涂布在电化学磨版的硫酸阳极氧化的铝上，该铝用含氟化钠的磷酸一钠溶液进行后处理。涂层经干燥提供 1.6 g/m^2 的覆盖。然后用由 5.64% 聚乙烯醇(88%水解的), 0.3% 聚乙烯吡咯烷酮, 3.76% 异丙醇和 90.3% 水组成的溶液涂布可成像层，并干燥至涂层覆盖为 1.9 g/m^2 。所得的可成像元件在 Fuji Luxel Vx-9600 制版机上成像，曝光量为 $44 \mu\text{J/cm}^2$ ，并用 Kodak Polychrome Graphics 955 负性版显影剂显影。用所得的印刷版使用研磨墨水在 Miehle 印刷机上进行印刷，在固体图像开始显示出磨损前进行了 13,000 次印刷。

实施例 7:

如下表 I 所述配制出可成像层配方并涂布在电化学磨版的硫酸阳极氧化的铝上，该铝用含氟化钠的磷酸一钠溶液进行后处理。可成像层经干燥提供 1.6 g/m^2 的覆盖。然后用由 5.64% 聚乙烯醇(88%水解的),

0.3%聚乙烯吡咯烷酮, 3.76%异丙醇和 90.3% 水组成的溶液涂布可成像层, 并干燥至覆盖为 1.9 g/m^2 。所得的可成像元件在 Fuji Luxel Vx-9600 制版机上成像, 曝光量为 $22 \mu\text{J/cm}^2$, 并用 Kodak Polychrome Graphics 955 负性版显影剂显影。用所得的印刷版使用研磨墨水在 Komori Sprint 26 印刷机上进行印刷, 在固体图像开始显示出磨损前进行了 35,000 次印刷。从印刷测试的第 200 张到最后一张在 50%色彩的印刷面积没有变化产生。

表 I

组分	实施例 5	实施例 6	实施例 7
接枝共聚物 1	2.21	0	0
共聚物 2	0	2.05	0
接枝共聚物 3	0	0	2.05
HB-NK Ester BPE 500	0.33	0.41	0
SR-349	0	0	1.34
低聚物 1	6.10	7.53	4.46
Kayamer PM-2	0.04	0	0
Phosmer PE	0	0.07	0.07
2-苯基-5-(4-二乙基氨基苯基)-4-(2-氯苯基)噁唑	0.85	0.93	0.93
2,2'-二(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑	0.21	0.23	0.23
3-巯基-1,2,4-三唑	0.38	0.41	0.41
颜料 A (951)	0.86	0.93	0.93
Byk®307	0.01	0.01	0.01
1-甲氧基-2-丙醇	65.11	46.20	46.19
2-丁酮	20.66	20.54	20.54
乙酸乙酯	3.24	2.20	4.35
二甲基乙酰胺	0	18.49	18.49

实施例 8:

四个柯达蓝紫色印刷版 (由 Eastman Kodak 公司提供) 在 Fuji Luxel Vx-9600 制版机上成像, 曝光量为 $31 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 并加热到约 110°C 的温度。成像的版 1 用柯达蓝紫色 500 显影剂显影, 成像的版 2 用柯达 Polychrome Graphics 955 负性板显影剂显影, 成像的版 3 用柯达 Polychrome Graphics 980 显影剂显影, 成像的版 4 用柯达 Polychrome Graphics 二合一显影剂显影。每个印刷版被用来在 Miehle 印刷机上用研磨墨水进行 15,000 次印刷, 并在第 500 次和在最后一次印刷时测量 50% 色彩的印刷面积。结果示于下表 II 中。对版 1, 3 和 4 的成像和显影在本发明范围之外。通过从“500 次印刷后的面积百分比”中减去“1500 次印刷后的面积百分比”然后将所得结果除以“500 次印刷后的面积百分比”得出了相对点锐化数据百分比。

表 II

	版 1	版 2	版 3	版 4
500 次印刷后的 面积%	75.5	71.5	70	70
15000 次印刷后的 面积%	72.5	66	65.5	56
相对点锐化	4%	8%	6%	20%

这些结果表明, 经实施本发明 (对版 2 进行显影) 提供了较使用毒性和腐蚀性更强的负性工作的显影剂 (对版 1 和 3 的显影) 更可接受的印刷结果, 而用版 4 得到的结果是不合需要的。

实施例 9:

通过将聚合物 C (1.2 g), 低聚物 A (0.83 g), IR 染料 (0.094 g), Irganox[®] 1035 (0.50 g, 在 MEK 中浓度为 5%), SR-399 (1.28 g), 颜料 951 (0.34 g), PEGDA (0.28 g), Phosmer PE (0.048 g), Byk[®] 307 (0.32 g), 和引发剂 A (0.22 g) 溶解在 PGME (29.9 g) 和 MEK (15.0 g) 中配制成可

成像层配方。用该配方涂布经聚乙烯基磷酸后处理过的电化学磨版和硫酸阳极氧化的铝基材，当在旋转鼓上于 77°C 下适当干燥约 2 分钟的干燥涂层重量约为 1.3 g/m²。

将所得可成像元件置于 CREO[®] Trendsetter 3244x 照排机 (Creo, 伊斯曼 - 柯达公司的子公司加拿大 Burnaby, British Columbia) 上，并用 830 nm IR 激光器在 4.5 W 功率下和变化的鼓速度(250-60 RPM)下曝光。然后将成像的元件在 25°C 下用 955 Developer 在盘中进行显影。获得稳定的固体密度图像和清晰背景的最小能量约为 70 mJ/cm²。将所得印刷版在 48°C 恒温保持 5 天后，其显示出类似的数字速度和清晰的背景。将这种类型的另一个元件在 120 mJ/cm² 下曝光，然后安装在 Miehle 单张纸印刷机上，使用含 1.5% 碳酸钙的磨耗墨水，以进行至少 20,000 次良好的印刷。