



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101925863 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 07

(21) 申请号 200980102858. 6

(22) 申请日 2009. 01. 20

(30) 优先权数据

12/017408 2008. 01. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/000286 2009. 01. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/094120 EN 2009. 07. 30

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·B·雷 A·P·基特森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 林毅斌

(51) Int. Cl.

G03F 7/32(2006. 01)

B41N 3/08(2006. 01)

B41C 1/10(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 02/101469 A1, 2002. 12. 19,

US 2006/0257764 A1, 2006. 11. 16,

EP 1755002 A2, 2007. 02. 21,

W0 2007/057442 A2, 2007. 05. 24,

W0 02/14071 A1, 2002. 02. 21,

审查员 何莉莉

权利要求书 3 页 说明书 40 页

(54) 发明名称

制备平版印刷版的方法

(57) 摘要

一种多层正性工作平版印刷版前体可以用红
外辐射成像并使用 pH 大于 6 并且至多约 11 的单
一处理溶液在单步中处理。这种单一处理溶液显
影该成像的前体并提供不必在平版印刷之前冲洗
掉的防护性涂层。

1. 一种产生图像的方法,包括:

A) 使用红外辐射成像曝光正性工作平版印刷版前体,在所述成像的前体中提供曝光和未曝光区域两者,

所述正性工作平版印刷版前体包括基材,在基材上依次具有:

包括第一聚合物基料的内层,和

包括不同于所述第一聚合物基料的第二聚合物基料的吸油墨外层,

所述正性工作平版印刷版前体还包括红外辐射吸收化合物,和

B) 向所述成像的前体施涂 pH 为 6 至 11 的单一处理溶液,(1) 去除所述曝光区域,和 (2) 在所得平版印刷版的全部的曝光和未曝光区域之上提供保护涂层,所述单一处理溶液包含亲水性聚合物,以提供保护涂层,

其中进行所述方法,且在向成像的前体施涂单一处理溶液之后不使用冲洗或涂胶步骤。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述单一处理溶液进一步包括至少 1wt% 的至少一种阴离子表面活性剂,所述阴离子表面活性剂包含羧酸、磺酸或膦酸基团或其盐。

3. 权利要求 1 的方法,还包括:

C) 使用橡皮刮板或夹紧辊从所述平版印刷版去除过量的处理溶液,和任选干燥所述平版印刷版。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述单一处理溶液进一步包括 1wt% 至 45wt% 的一种或多种阴离子表面活性剂,所述阴离子表面活性剂包含羧酸、磺酸或膦酸基团或其盐。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述单一处理溶液进一步包括至少 0.001wt% 的有机膦酸或其盐,或多羧酸或其盐。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述单一处理溶液进一步包括 0.001wt% 至 10wt% 的多羧酸盐。

7. 权利要求 2 的方法,其中所述单一处理溶液中的所述一种或多种包含羧酸、磺酸或膦酸基团或其盐的阴离子表面活性剂中的至少一种具有磺酸基或其盐,其以 5wt% 至 45wt% 的量的存在。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述单一处理溶液中的所述包含羧酸、磺酸或膦酸基团或其盐的阴离子表面活性剂中的至少一种为以 8wt% 至 30wt% 的量存在的烷基二苯醚二磺酸盐。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述单一处理溶液进一步包括两种或更多种包含羧酸、磺酸或膦酸基团或其盐的阴离子表面活性剂,其中至少一种为烷基二苯醚二磺酸盐。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述单一处理溶液进一步包括两种或更多种不同的包含羧酸、磺酸或膦酸基团或其盐的阴离子表面活性剂,其中至少一种为以 8wt% 至 20wt% 的量存在的烷基萘磺酸碱金属盐。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述红外辐射吸收化合物为以至少 3wt% 的量存在于所述内层中的 IR 吸收染料。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述第二聚合物基料选自以下聚合物材料组中的一个或多个:

a) 类:酚醛清漆树脂,甲阶酚醛树脂,支化或未支化的聚羟基苯乙烯,具有侧挂苯酚基

团的聚乙烯醇缩醛,或它们的任何组合,

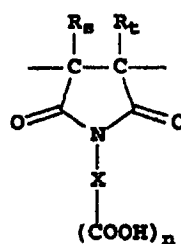
b) 类:具有衍生自选自降冰片烯、四环十二碳烯及其混合物的组(a)的一种或多种单体的重复单元和衍生自选自马来酸酐、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苯甲基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺及其混合物的组(b)的一种或多种单体的重复单元的聚合物,

c) 类:衍生自马来酸酐和式 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1)$ 的单体及其混合物的共聚物,其中 R^1 为氢、卤素、羟基、氰基、磺酰胺、1至6个碳原子的烷基,1至6个碳原子的烷氧基,1至7个碳原子的酰基,1至7个碳原子的酰氧基,1至7个碳原子的羰基烷氧基,或其混合物,

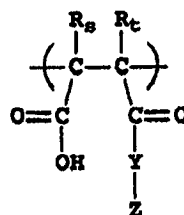
d) 类:衍生自甲基丙烯酸甲酯和含羧酸单体或含羧酸单体的混合物的共聚物,

e) 类:具有连接到聚合物主链的 $-\text{X}-\text{C}(=\text{T})-\text{NR}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 部分的聚合物,其中 $-\text{X}-$ 为氧基或 $-\text{NR}'-$ 基团,T为O或S,R和 R' 独立地为氢、卤素或具有1至6个碳原子的烷基,和

f) 类:具有由以下结构(I-F)或(II-F)表示的重复单元的聚合物:



(I-F)



(II-F)

其中n为1至3, R_s 和 R_t 独立地为氢或烷基或卤素,X为多价连接基团,Y为氧基或 $-\text{NR}-$,其中R为氢或烷基或芳基,Z为一价有机基。

13. 权利要求1的方法,其中所述第一聚合物基料为包括羧基的(甲基)丙烯酸树脂,聚(乙烯基缩醛),马来酸化木松香,乙酸乙烯酯-丁烯酸酯-乙烯基新癸酸酯共聚物,酚醛树脂,至少部分衍生自苯乙烯和马来酸酐的共聚物,至少部分衍生自(甲基)丙烯酰胺的聚合物,至少部分衍生自(甲基)丙烯腈的聚合物,至少部分衍生自N-取代环状酰亚胺的聚合物,至少部分衍生自具有侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯的聚合物,具有侧挂环状脲基团的聚合物,至少部分衍生自N-烷氧基烷基甲基丙烯酰胺的聚合物,至少部分衍生自苯乙烯或苯乙烯衍生物的聚合物,至少部分衍生自磷酸酯(甲基)丙烯酸酯的聚合物,或衍生自N-取代环状酰亚胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸的共聚物。

14. 权利要求1的方法,提供在所述曝光区域中具有暴露的亲水基材的平版印刷版。

15. 权利要求1的方法,其中所述单一处理溶液具有7至10.5的pH,其进一步包括以5至45wt%的总量存在并各自具有磺酸基或其盐的至少一种或多种阴离子表面活性剂。

16. 权利要求1的方法,其中步骤B)之后,印刷版在160℃至220℃下后烘烤至多两分

钟。

17. 由权利要求 1 的方法形成的成像的平版印刷版。

18. 一种平版印刷的方法,包括:

A) 使用红外辐射成像曝光正性工作平版印刷版前体,在所述成像的前体中提供曝光和未曝光区域两者,

所述正性工作平版印刷版前体包括基材,在基材上依次具有:

包括第一聚合物基料的内层,和

包括不同于所述第一聚合物基料的第二聚合物基料的吸油墨外层,

所述正性工作平版印刷版前体还包括红外辐射吸收化合物,

B) 向所述成像的前体施涂 pH 为 6 至 11 的单一处理溶液,(1) 去除所述曝光区域,和
(2) 在所得平版印刷版的全部的曝光和未曝光区域之上提供保护涂层,所述单一处理溶液包含亲水性聚合物,以提供保护涂层,

C) 从所述平版印刷版去除过量的处理溶液,和任选干燥所述平版印刷版,和

D) 不去除所述保护涂层,使用所述平版印刷版用于使用平版印刷油墨印刷图像,

其中进行所述方法,且在向成像的前体施涂单一处理溶液之后不使用冲洗或涂胶步骤。

19. 权利要求 18 的方法,其中使用橡皮刮板或夹紧辊,将所述过量的处理溶液在步骤 C 中去除。

20. 权利要求 18 的方法,其中所述单一处理溶液进一步包括至少 1wt% 的至少一种阴离子表面活性剂,所述阴离子表面活性剂包含羧酸、磺酸或膦酸基团或其盐。

制备平版印刷版的方法

技术领域

[0001] 本发明提供一种用于制备平版印刷版的方法,在成像之后使用单一处理溶液,在印刷版用于平版印刷之前,该处理溶液显影和保护印刷版的成像表面。

背景技术

[0002] 在常规或“湿型”平版印刷中,称为图像区域的吸油墨区域在亲水性表面上产生。当表面用水润湿以及施涂油墨时,亲水性区域留住水并排斥油墨,而吸油墨区域接受油墨并排斥水。油墨被转移到其上再现图像的材料表面。例如,油墨可以首先转移到中间毛毡,其进而用来将油墨转移到其上再现图像的材料表面。

[0003] 可用来制备平版印刷版的可成像元件通常包括在基材亲水性表面之上施加的至少一个可成像层。一个或多个可成像层包括一种或多种辐射敏感组分,其可以分散在适合的基料中。可选地,辐射敏感组分也可以是基料材料。成像之后,可成像层的已成像区域或未成像区域由适合的显影剂去除,露出下层的基材的亲水性表面。如果去除已成像(曝光)区域,则元件被认为是正性工作(positive-working)的。相反地,如果去除未成像(未曝光)区域,则元件被认为是负性工作的。每种情况下,保留下来的可成像层的区域(即图像区域)是吸墨性的,并且由显影过程显露的亲水性表面的区域接受水或润版液并排斥油墨。

[0004] 直接数字成像在印刷工业中已经变得越来越重要。已经研发了供红外激光器使用的用于制备平版印刷版的可成像元件。可热成像多层正性工作元件例如在 US 6,294,311(Shimazu 等人)、6,352,812(Shimazu 等人)、6,593,055(Shimazu 等人)、6,352,811(Patel 等人)和 6,528,228(Savariar-Hauck 等人)以及 US 2004/0067432 A1(Kitson 等人)中描述。US 2005/0037280(Locufier 等人)描述在相同层中包括酚显影剂可溶性聚合物和红外辐射吸收剂的热敏印刷版前体。

[0005] 另外的正性工作可热成像元件在 US 6,200,727(Urano 等人)、6,358,669(Savariar-Hauck 等人)和 6,534,238(Savariar-Hauck 等人)中描述并用于制造使用各种显影剂的平版印刷版。在一些情况下,当上层包括酚醛清漆树脂和溶解抑制剂时,这种可成像元件使用低 pH 显影剂显影。

[0006] 单层正像工作可成像元件例如在 US 6,280,899(Hoare 等人)、6,391,524(Yates 等人)、6,485,890(Hoare 等人)、6,558,869(Hearson 等人)和 6,706,466(Parsons 等人)以及 US 2006/0130689(Müller 等人)中描述。

[0007] 共有未决和普通转让的 US 11/686,981(2006 年 3 月 16 日由 Savariar-Hauck 等人提交)描述和请求保护一种处理正性工作可成像元件来制备平版印刷版的方法。其它可成像元件在 US 6,555,291(Savariar-Hauck)中描述。

[0008] 使用胶液显影负性工作元件例如在 EP 1,751,625(Van Damme 等人,如 WO 2005/111727 公开的),1,788,429(Locufier 等人),1,788,430(Williamson 等人),1,788,431(Van Damme 等人),1,788,434(Van Damme 等人),1,788,441(Van Damme),

1, 788, 442 (Van Damme), 1, 788, 443 (VanDamme), 1, 788, 444 (Van Damme) 和 1, 788, 450 (Van Damme), 和 W02007/057442 (Gries 等人) 中描述。另外, 2007 年 10 月 16 日由 K. Ray, Tao, Miller, Clark 和 Roth 提交的共同未决和普通转让的 US 11/872, 772 描述负性工作可成像元件, 其对红外辐射敏感并可以使用胶液溶液处理。

[0009] 共同未决和普通转让的 US 11/947, 817 (2007 年 12 月 4 日由 K. Ray, Tao 和 Clark 提交) 描述胶液用于显影成像的 UV 敏感负性工作可成像元件的用途, 该元件含有特殊的非聚合物二酰胺添加剂。

[0010] 要解决的问题

[0011] 负性工作和正性工作可成像元件中的成像区域之间存在根本差异。在负性工作可成像元件中, 曝光 (成像) 涂层区域是交联的或聚结的, 并且通常不可溶于处理流体。但是, 如果处理溶液在正性工作可成像元件中保留的一个或多个未曝光涂层的区域上长时间停留, 则未曝光涂层的区域可以被去除。当正性工作可成像元件由 IR- 敏感化学品, 而非以前的二叠氮萘醌化学品组成时, 两种涂层中使用的化学品之间的这种根本差异特别明显。曝光和未曝光 IR- 敏感涂层之间的溶解速度差异较小。因此, 用户需要显影或处理这种涂层并尽快去除残余的处理溶液。

[0012] 虽然已知的正性工作可成像元件已经非常成功地商品化, 但是它们通常使用各种高碱性显影剂来进行处理 (显影)。独立的饰面胶液通常被施涂于显影图像, 以在处理期间保护板。希望在不损失所需成像性能的基础上使用更加环境可接受的处理溶液以简化工艺处理这种元件。虽然负性工作可成像元件已经用胶液溶液处理, 但是直到现在, 人们未预期在印刷之前可以类似地处理和保护含有极不同的化学品和多个层的成像的正性工作可成像元件, 因为上述成像化学品中存在根本差异。

发明内容

[0013] 本发明提供一种产生图像的方法, 包括:

[0014] A) 使用红外辐射成像曝光正性工作平版印刷版前体, 在成像的前体中提供曝光和未曝光区域两者,

[0015] 该正性工作平版印刷版前体包括基材, 在基材上依次具有:

[0016] 包括第一聚合物基料的内层, 和

[0017] 包括不同于第一聚合物基料的第二聚合物基料的吸油墨外层,

[0018] 平版印刷版前体进一步包括红外辐射吸收化合物, 和

[0019] B) 向成像的前体施涂 pH 为约 6 至约 11 的单一处理溶液, (1) 仅主要去除曝光区域, 和 (2) 在所得平版印刷版的全部曝光和未曝光区域之上提供保护涂层。

[0020] 本发明还提供一种平版印刷的方法, 包括:

[0021] A) 使用红外辐射成像曝光正性工作平版印刷版前体, 在成像的前体中提供曝光和未曝光区域,

[0022] 该正性工作平版印刷版前体包括基材, 在基材上依次具有:

[0023] 包括第一聚合物基料的内层, 和

[0024] 包括不同于第一聚合物基料的第二聚合物基料的吸油墨外层,

[0025] 正性工作平版印刷版前体进一步包括红外辐射吸收化合物,

[0026] B) 向成像的前体施涂 pH 为约 6 至约 11 的单一处理溶液, (1) 仅主要去除曝光区域, 和 (2) 在所得平版印刷版的全部曝光和未曝光区域之上提供保护涂层,

[0027] C) 从平版印刷版去除过量的处理溶液 (例如使用涂刷器), 和任选 干燥平版印刷版, 和

[0028] D) 不去除保护涂层, 使用平版印刷版用于使用平版印刷油墨印刷图像。

[0029] 根据本发明制备的平版印刷版可以在处理之后立刻用于平版印刷。这种更简单和基本一步的处理方法在制备用于印刷间的印刷版中提供工作流程和生产率优势。本发明的单一处理步骤代替了传统上独立的显影和涂胶步骤。另外, 单一处理溶液对环境危害较小, 并且易于处理和排放毒性较低。所有这些优点还进一步降低处理成本。

[0030] 发明详述

[0031] 定义

[0032] 除非上下文另外指明, 当在此使用时, 术语“可成像元件”、“正性工作可成像元件”和“平版印刷版前体”意指可用于本发明实践中的实施方案。

[0033] 此外, 除非上下文另外指明, 在此所述的各种组分, 例如“第一聚合物基料”、“第二聚合物基料”、“附加聚合物基料”、“阴离子表面活性剂”、“辐射吸收化合物”、“IR 染料”以及类似术语也表示此类组分的混合物。因此, 冠词“一种”或“一个”的使用并不一定仅表示单一组分。

[0034] “多层”可成像元件表示例如平版印刷版的可成像元件, 其具有形成图像所需的至少两个可成像层, 例如以下描述的“内”层和“外”层。但是, 这种元件可以在基材的任一侧上包括另外的非成像层。

[0035] 在显影期间, 术语“仅主要去除所述曝光区域”表示由处理溶液有选择地和优先地去除外层的曝光区域和任何底涂层的对应区域, 但是不以任何显著程度去除未曝光区域 (未曝光区域可以有非实质的去除)。

[0036] “计算机-印刷机”表示在不使用掩模或其它中间成像薄膜的基础上, 对可成像层直接使用计算机-直接成像装置 (例如激光器) 进行的成像手段。

[0037] 除非另有说明, 术语“单一处理溶液”意指用来进行本发明方法的处理步骤 B) 的所述弱酸性至弱碱性溶液。

[0038] 除非另有说明, 百分比表示层组合物或配方的干燥固体, 或层 (例如内层、外层或中间层) 的干燥涂层重量的干重百分比。除非另有说明, wt % 值可以解释为对于层配方或干燥的层涂层。

[0039] 为解释关于聚合物的任何术语的定义, 应参考如由国际纯粹与应用化学联合会 (“IUPAC”) 出版的“聚合物科学基本术语表 (Glossary of Basic Terms in Polymer Science)”, Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)。但是, 在此明确阐述的任何定义应被认为是决定性的。

[0040] 除非另外指明, 术语“聚合物”表示包括低聚物的高和低分子量聚合物, 包括均聚物和共聚物。

[0041] 术语“共聚物”表示衍生自两种或更多种不同单体的聚合物。也即它们包括具有至少两种不同化学结构的重复单元。

[0042] 术语“主链”表示可以连接多个侧基的聚合物中的原子链。这种主链的实例为由

一种或多种烯属不饱和可聚合单体聚合获得的“全碳”主链。但是,其它主链可以包括杂原子,其中聚合物通过缩合反应或一些其它手段形成。

[0043] 用途

[0044] 本发明的方法主要用来提供可以用于如以下更详细描述 of 平版印刷工作的平版印刷版。

[0045] 通常,平版印刷版前体包括基材、内层(本领域中也称为“底层”)和设置在内层上的外层(本领域中也称为“顶层”或“外涂层”)。热(或红外)成像之前,外层在为显影而分配的常用时间内通常不可溶于处理溶液(如以下所定义的)或由处理溶液去除,但是热成像之后,外层的曝光区域可溶于处理溶液。内层通常也可由处理溶液去除。红外辐射吸收化合物(上述)也可以存在,通常仅存在于内层中,但是其任选可以仅存在于或另外存在于内层和外层之间的独立层中。但是,在其它实施方案中,辐射吸收化合物可以仅在外层中或在外层和内层中,例如 EP1,439,058A2(Watanabe 等人)和 EP 1,738,901A1(Lingier 等人)中所述的,或在所述中间层中。

[0046] 基材

[0047] 通过适当地将内层组合物施涂到合适的基材上形成平版印刷版前体。这种基材可以为未处理的或未涂布的载体,但是其在施涂内层组合物之前通常以如下所述的多种方式加以处理或涂布来提供高度亲水性表面。基材包括载体,其可以由通常用来制备平版印刷版前体的任何材料构成。基材可以加以处理提供“中间层”用于提高粘合性或亲水性,并在中间层上施涂内层配方。

[0048] 基材通常为片材、薄膜或箔的形式,并且在使用条件下是坚固的、稳定的、柔性的和耐尺寸变化的,使得彩色记录将呈现一个全色图像。典型地,载体可以为任何自持材料,包括聚合物薄膜(例如聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、纤维素酯聚合物和聚苯乙烯膜)、玻璃、陶瓷、金属片或箔,或刚性纸张(包括树脂涂布和镀金属的纸),或任何这些材料的叠层(例如铝箔在聚酯薄膜上的叠层)。金属载体包括铝、铜、锌、钛及其合金的片或箔。

[0049] 聚合物薄膜载体可以用“附属”层在一面或两面上改性,以提高亲水性,或纸张载体可以类似地涂布以提高平面性。附属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-三乙氧基硅烷和环氧官能聚合物,以及卤化银感光胶片中使用的常规亲水性附属材料(例如明胶和其它天然和合成亲水胶体,以及乙烯基聚合物,包括偏氯乙烯共聚物)。

[0050] 有用的基材由可以使用本领域已知的技术涂布或处理的含铝载体组成,所述技术包括物理表面粗糙化、电化学表面粗糙化、化学表面粗糙化和阳极氧化。例如,铝片可以使用常规程序,使用磷酸或硫酸阳极氧化。

[0051] 可以通过用例如硅酸盐、糊精、氟化锆钙、六氟硅酸、磷酸盐/氟化物、聚(乙烯基膦酸)(PVPA)、乙烯基膦酸-丙烯酸共聚物、聚(丙烯酸),或(甲基)丙烯酸共聚物,或其混合物处理铝载体,形成任选的中间层。例如,表面粗糙化和/或阳极氧化的铝载体可以用聚(膦酸),使用已知的步骤处理,以提高表面亲水性,提供平版亲水性基材。

[0052] 基材的厚度可以变化,但是应足以承受来自印刷的磨损,并且足够薄以包裹印刷版。这种实施方案典型地包括厚度为 100 至 600 μm 的处理的铝箔。

[0053] 基材的背面(非成像侧)可以涂有抗静电剂和/或滑动层或无光泽层,以提高可

成像元件的操控和“手感”。

[0054] 基材也可以为其上施涂可成像层的圆柱形表面,并因此是印刷机集成部分或引入到印刷机圆筒上的套筒。这种成像的圆筒的使用例如在 US 5,713,287 (Gelbart) 中有描述。

[0055] 平版印刷版前体也包括一种或多种红外辐射吸收化合物 (“IR 吸收化合物”),其吸收约 600nm 至约 1200nm 和通常约 700nm 至约 1200nm 的辐射,最少吸收在 300 至 600nm 处。

[0056] 合适的 IR 染料的实例包括但不限于偶氮染料、方酸鎗 (squarylium) 染料、三芳基胺染料、噻唑鎗染料、吡啶鎗染料、氧杂菁染料、噁唑鎗染料、花菁染料、部花菁染料、酞菁染料、吡啶花菁染料、吡啶三羰花菁染料、半菁染料、链菁染料、噁三羰花菁染料、硫菁染料、硫代三羰花菁染料、部花菁染料、隐花菁染料、萘菁染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、硫属吡喃亚芳基 (chalcogenopyrrolyloarylidene) 和双 (硫属吡喃) 聚甲川染料、氧化吡啶染料 (oxyindolizine)、吡喃鎗染料、吡啶偶氮染料、噁嗪染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺染料、甲川染料、芳基次甲基染料、聚甲川染料、斯夸甘 (squaraine) 染料、噁唑染料、克酮 (croconine) 染料、卟啉染料和上述染料类别的任何取代或离子形式。合适的染料例如在 US 4,973,572 (DeBoer)、5,208,135 (Patel 等人)、5,244,771 (Jandrue Sr. 等人) 和 5,401,618 (Chapman 等人) 和 EP 0823 327A1 (Nagasaka 等人) 中描述。

[0057] 具有阴离子发色团的花菁染料也是有用的。例如,花菁染料可以具有一种具有两种杂环基团的发色团。在另一个实施方案中,花菁染料可以具有至少两个磺酸基,更具体地两个磺酸基和两个假吡啶基。此类有用的 IR 敏感花菁染料例如在 US 2005-0130059 (Tao) 中描述。一类合适的花菁染料的一般说明由 WO 2004/101280 (Munnelly 等人) 的 0026 段中的化学式说明。

[0058] 除了低分子量 IR 吸收染料之外,也可以使用键合至聚合物的 IR 染料部分。此外,也可以使用 IR 染料阳离子,也即该阳离子是与在侧链中包括羧基、磺基、二氧磷基或膦酰基的聚合物以离子键方式互相作用的染料盐的 IR 吸收部分。

[0059] 近红外吸收花菁染料也是有用的,并例如在 US 6,309,792 (Hauck 等人)、6,264,920 (Achilefu 等人)、6,153,356 (Urano 等人) 和 5,496,903 (Watanabe 等人) 中描述。合适的染料可以使用常规方法和起始材料形成,或者由各种商业来源获得,包括 American Dye Source (Baie D'Urfe, 魁北克, 加拿大) 和 FEW Chemicals (德国)。其它有用的用于近红外二极管激光器光束的染料例如在 US 4,973,572 (以上注释) 中描述。

[0060] 有用的 IR 吸收化合物包括各种颜料,包括炭黑,例如用增溶基表面功能化的炭黑是本领域中公知的。接枝到亲水、非离子聚合物的炭黑,例如 FX-GE-003 (由 Nippon Shokubai 制造),或用阴离子基团表面功能化的炭黑,例如 CAB-O-JET® 200 或 CAB-O-JET® 300 (由 Cabot Corporation 制造) 也是有用的。其它有用的颜料包括但不限于 Heliogen 绿、尼格色基、氧化铁 (III)、氧化锰、普鲁士蓝和巴黎蓝。颜料颗粒的尺寸不应大于可成像层的厚度。

[0061] 红外辐射吸收化合物通常以至少 0.5wt% 和至多 30wt%, 和典型地为 3wt% 至约 25wt% (基于全部干燥层重量) 的量存在于平版印刷版前体中。这一目的所需的特定量对于本领域技术人员来说将是显而易见的,取决于使用的特定化合物和要使用的碱性显影剂

的性能,在大多数实施方案中,IR 辐射吸收化合物仅存在于内层中,但是如上所述,除了内层之外或者可选地,它任选可以存在于其它位置。

[0062] 内层

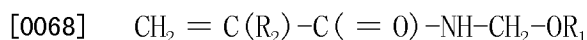
[0063] 内层布置在外层和基材之间。通常,其直接设置在基材(包括如上所述任何亲水性涂层)上。内层包括第一聚合物基料,该第一聚合物基料可由胶液去除并且典型地可溶于胶液以减少处理器中的淤渣。另外,第一聚合物基料通常不可溶于用于涂布外层的溶剂,使得外层可以涂布在内层之上,而不溶解内层。如果内层中需要,可以使用第一聚合物基料的混合物。

[0064] 内层的有用的第一聚合物基料包括(甲基)丙烯腈聚合物(至少部分衍生自(甲基)丙烯腈),包括羧基的(甲基)丙烯酸树脂,聚乙烯醇缩醛,马来酸化木松香,乙酸乙烯酯-丁烯酸酯-乙烯基新癸酸酯共聚物,酚醛树脂,苯乙烯-马来酸酐共聚物,(甲基)丙烯酰胺聚合物(至少部分衍生自(甲基)丙烯酰胺),包括至少部分衍生自N-烷氧基烷基甲基丙烯酰胺的聚合物,至少部分衍生自具有侧挂羟基的(甲基)丙烯酸酯的聚合物,至少部分衍生自N-取代环状酰亚胺的聚合物,具有侧挂环状脲基团的聚合物,至少部分衍生自苯乙烯或苯乙烯衍生物的聚合物,至少部分衍生自磷酸酯(甲基)丙烯酸酯的聚合物,衍生自N-取代环状酰亚胺、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸的共聚物。也可以使用这些聚合物的不同组合。

[0065] 更具体地,有用的第一聚合物基料包括(甲基)丙烯腈聚合物,和衍生自至少一种N-取代环状酰亚胺(特别是N-苯基马来酰亚胺)、(甲基)丙烯酰胺(特别是甲基丙烯酰胺)、具有侧挂环状脲基团的单体和(甲基)丙烯酸(特别是甲基丙烯酸)的组合的共聚物。这种第一聚合物基料包括包含约20至约75mol%和通常约35至约60mol%的衍生自N-苯基马来酰亚胺、N-环己基-马来酰亚胺、N-(4-羧基苯基)马来酰亚胺、N-苯甲基马来酰亚胺或其混合物的重复单元,约10至约50mol%和通常约15至约40mol%的衍生自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或其混合物的重复单元,和约5至约30mol%和通常约10至约30mol%的衍生自甲基丙烯酸的重单元的共聚物。可以使用其它亲水单体,例如甲基丙烯酸羟乙酯代替一部分或全部甲基丙烯酰胺。可以使用其它碱可溶性单体,例如丙烯酸代替一部分或全部甲基丙烯酸。任选,这些聚合物也可以包括衍生自(甲基)丙烯腈或N-[2-(2-氧-1-咪唑烷基)乙基]-甲基丙烯酰胺的重复单元。

[0066] 也可以使用WO 2005/018934(Kitson 等人)和US 6,893,783(Kitson 等人)中描述的可烘烤内层。

[0067] 例如,有用的第一聚合物基料可以以聚合形式包括约5mol%至约30mol%(通常约10mol%至约30mol%)的衍生自具有羧基的烯属不饱和可聚合单体(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和其它本领域中已知的类似单体(优选丙烯酸和甲基丙烯酸)的重复单元,约20mol%至约75mol%(通常约35mol%至约60mol%)的衍生自N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺或其混合物的重复单元,任选约5mol%至约50mol%(通常当存在时,约15mol%至约40mol%)的衍生自甲基丙烯酰胺的重复单元,和约3mol%至约50mol%(通常约10mol%至约40mol%)的衍生自以下结构(IV)的单体化合物的一种或多种重复单元:



[0069] (IV)

[0070] 其中 R_1 为 C_1 至 C_{12} 烷基、苯基、 C_1 至 C_{12} 取代的苯基、 C_1 至 C_{12} 芳烷基, 或 $Si(CH_3)_3$, 和 R_2 为氢或甲基。这些聚合物材料的某些的制备方法在 US 6, 475, 692 (Jarek) 中公开。

[0071] 可在内层中使用的第一聚合物基料也可以为含羟基聚合物材料, 该聚合物材料由衍生自两种或多种烯属不饱和单体的重复单元组成, 其中约 1 至约 50mol% (通常约 10 至约 40mol%) 的重复单元衍生自一种或多种由以下结构 (V) 表示的单体:

[0072] $CH_2 = C(R_3)C(=O)NR_4(CR_5R_6)_mOH$

[0073] (V)

[0074] 其中 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 独立地为氢、取代或未取代的具有 1 至 10 个碳原子的低级烷基 (例如甲基、氯甲基、乙基、异丙基、叔丁基和正癸基), 或取代或未取代苯基, 和 m 为 1 至 20。

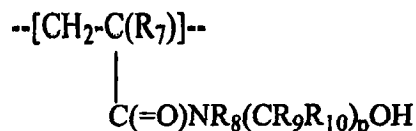
[0075] 含羟基第一聚合物基料的一些实施方案可以由以下结构 (VI) 表示:

[0076] $--(A)_x--(B)_y--(C)_z--$

[0077] (VI)

[0078] 其中 A 表示由以下结构 (VI-A) 表示的重复单元:

[0079]



(VI-A)

[0080] 其中 R_7 至 R_{10} 和 p 定义与以上对于结构 (V) 注释的 R_3 至 R_6 和 m 相同。

[0081] 在结构 (VI) 中, B 表示包括酸性官能团或 N-马来酰亚胺基的重复单元, C 表示不同于 A 和 B 的重复单元, x 为约 1 至约 50mol% (通常约 10 至约 40mol%), y 为约 40 至约 90mol% (通常约 40 至约 70mol%), 和 z 为 0 至约 70mol% (通常 0 至约 50mol%), 基于全部重复单元。

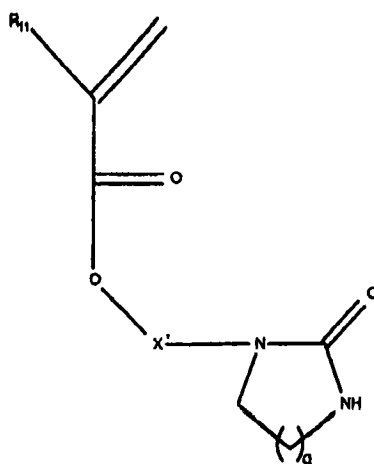
[0082] 在结构 (VI) 的一些实施方案中:

[0083] A 表示衍生自 N-羟甲基丙烯酰胺和 N-羟甲基甲基丙烯酰胺之一或两者的重复单元,

[0084] B 表示衍生自 N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯甲基马来酰亚胺、N-(4-羧基苯基)马来酰亚胺、(甲基)丙烯酸和乙烯基苯甲酸的一种或多种的重复单元,

[0085] C 表示衍生自苯乙烯属单体 (例如苯乙烯及其衍生物)、甲基(丙烯酸酯)、N-取代的(甲基)丙烯酰胺、马来酸酐、(甲基)丙烯腈、丙烯酸烯丙酯和由以下结构 (VI-C) 表示的化合物的一种或多种的重复单元:

[0086]



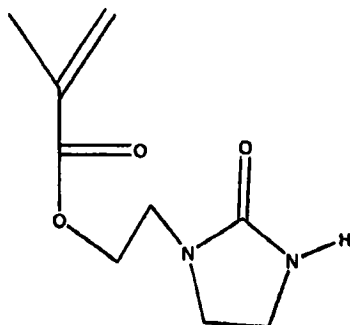
(VI-C)

[0087] 其中 R_{11} 为氢、甲基或卤素, X' 为具有 2 至 12 个碳原子的亚烷基, q 为 1 至 3, x 为约 10 至 40mol%, y 为约 40 至约 70mol%, 和 z 为 0 至约 50mol%, 全部基于全部重复单元。

[0088] 在结构 VI 的一些实施方案中, B 表示约 20 至约 50mol% 的衍生自 N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯甲基马来酰亚胺、N-(4-羧基苯基)马来酰亚胺的至少一种的重复单元, 和约 10 至约 30mol% 的衍生自(甲基)丙烯酸和乙烯基苯甲酸的至少一种的重复单元, 基于全部重复单元。

[0089] 在这种实施方案中, C 表示衍生自甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、马来酸酐, 或以下结构的重复单元

[0090]

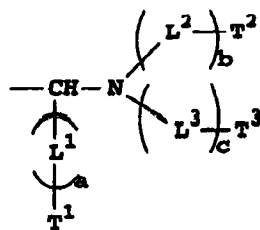


[0091] 其它有用的第一聚合物基料为具有连接的侧挂磷酸基(例如衍生自磷酸酯(甲基)丙烯酸酯)、侧挂金刚烷基或两种侧挂基的聚合物主链的加成或缩合聚合物。侧挂金刚烷基至少经脲或氨基甲酸酯连接基团连接到聚合物主链, 但是也可以存在其它连接基团。这种有用的第一聚合物基料在 US 7, 247, 418 (Saraiya 等人) 中描述, 在此引入作为参考。

[0092] 关于“磷酸”基团, 其还希望包括磷酸的相应盐, 包括但不限于碱金属盐和铵盐。任何合适的正平衡离子可以和侧挂磷酸基团一起使用, 只要该平衡离子不会不利地影响所得聚合物的性能或其它所需成像性能。

[0093] 其它有用的第一聚合物基料包括主链并具有连接到主链的以下结构 Q 基团:

[0094]



(Q)

[0095] 其中 L^1 、 L^2 和 L^3 独立地表示连接基团， T^1 、 T^2 和 T^3 独立地表示端基， a 、 b 和 c 独立地为 0 或 1。

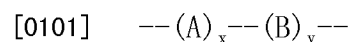
[0096] 更具体地， L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地为取代或未取代的具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基（例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,1-亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、叔亚丁基和正亚丁基），取代或在环状环中具有 5 至 7 个碳原子的亚环烷基（例如亚环戊基和 1,4-亚环己基），取代或未取代的在芳族环中具有 6 至 10 个碳原子的亚芳基（例如 1,4-亚苯基、亚萘基、2-甲基-1,4-亚苯基和 4-氯-1,3-亚苯基），或取代或未取代、芳族或非芳族的在环状环中具有 5 至 10 个碳原子和一个或多个杂原子的二价杂环基团（例如亚吡啶基、亚吡嗪基、亚嘧啶基或亚噻唑基），或两种或多种这些二价连接基团的任何组合。另外， L^2 和 L^3 一起可以表示形成碳环或杂环结构必要的原子。例如， L^1 可以为碳-氢单键或亚甲基、亚乙基或亚苯基， L^2 和 L^3 独立地为氢、甲基、乙基、2-羟乙基或环状 $-(CH_2)_2O(CH_2CH_2)-$ 。

[0097] T^1 、 T^2 和 T^3 独立地为端基，例如氢，或取代或未取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基（例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正己基、甲氧基甲基、苯基甲基、羟乙基和氯乙基），取代或未取代的具有 2 至 10 个碳原子的烯基（例如乙烯基和己烯基），取代或未取代的炔基（例如乙炔基和辛炔基），取代或未取代的在环状环中具有 5 至 7 个碳原子的环烷基（例如环戊基、环己基和环庚基），取代或未取代的在环中具有碳原子和一个或多个杂原子的杂环基团（芳族和非芳族）（例如吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、噻唑基和呋喃基），和取代或未取代的在芳族环中具有 6 至 10 个碳原子的芳基（例如苯基、萘基、3-甲氧基苯基、苯甲基和 4-溴苯基）。另外， T^2 和 T^3 一起表示形成环状结构所需的原子，所述环状结构也可以含有稠环。此外，当“ a ”为 0 时， T^3 不为氢。

[0098] 在一些实施方案中，结构 Q 基团可以直接连接到聚合物主链中的 α -碳原子，在该 α -碳原子上也已经连接吸电子基。在其它实施方案中，结构 Q 基团经由连接基团间接地连接到聚合物主链。

[0099] 这些第一聚合物基料可以通过使聚合物前体中的 α -氢与包括醛基的第一化合物和包括胺基的第二化合物反应来制备，如 US2005/0037280 (Loccufier 等人) 中所述的。

[0100] 第一聚合物基料也可以由以下结构 (X) 表示：

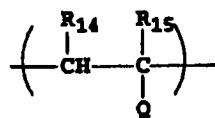


[0102] (X)

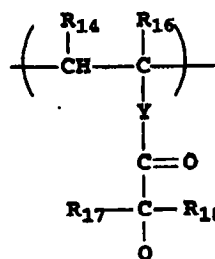
[0103] 其中 A 表示衍生自一种或多种包括相同的或不同的 Q 基团的烯属不饱和可聚合单体的重复单元，B 表示衍生自一种或多种不包括 Q 基团的不同的烯属不饱和可聚合单体的重复单元。

[0104] 更具体地，结构 X 中的 A 重复单元可以由以下结构 (Xa) 或 (Xb) 表示：

[0105]



(Xa)



(Xb)

[0106] 其中 R_{14} 和 R_{16} 独立地为氢或卤素, 取代或未取代的具有 1 至 7 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基或苯甲基), 或取代或未取代苯基。例如, R_{14} 和 R_{16} 可以独立地为氢或甲基或卤素基团, 并且优选它们独立地为氢或甲基。

[0107] 结构 Xa 中的 R_{15} 为以上定义的吸电子基团, 包括但不限于氰基、硝基、取代或未取代的在碳环中具有 6 至 10 个碳原子的芳基, 取代或未取代的在杂芳族环中具有 5 至 10 个碳、硫、氧或氮原子的杂芳基, $-C(=O)OR_{20}$, 和 $-C(=O)R_{20}$ 基团, 其中 R_{20} 为氢或取代或未取代的具有 1 至 4 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、叔丁基), 取代或未取代环烷基 (例如取代或未取代的环己基), 或取代或未取代芳基 (例如取代或未取代苯基)。氰基、硝基、 $-C(=O)OR_{20}$ 和 $-C(=O)R_{20}$ 基团是有用的, 氰基、 $-C(=O)CH_3$ 和 $-C(=O)OCH_3$ 是更有用的。

[0108] 结构 (Xb) 中的 R_{17} 和 R_{18} 独立地为氢或取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、叔丁基、正己基), 取代或未取代的具有 5 或 6 个碳原子的环烷基 (例如环己基), 取代或未取代的具有 6 至 10 个碳原子的芳基 (例如苯基、4-甲基苯基和萘基), 或 $-C(=O)R_{19}$ 基团, 其中 R_{19} 为取代或未取代烷基 (如对于 R_{17} 和 R_{18} 定义的), 取代或未取代的具有 2 至 8 个碳原子的烯基 (例如乙烯基和 1,2-丙烯基), 取代或未取代环烷基 (如以上对于 R_{17} 和 R_{18} 定义的), 或取代或未取代芳基 (如以上对于 R_{17} 和 R_{18} 定义的)。优选, R_{17} 和 R_{18} 独立地为氢或如以上定义的取代或未取代烷基、环烷基、芳基, 或 $-C(=O)R_{19}$ 基团, 其中 R_{19} 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基。

[0109] 在结构 (Xb) 中, Y 为直键或二价连接基团。有用的二价连接基团包括但不限于氧基、硫基、 $-NR_{21}-$ 、取代或未取代亚烷基、取代或未取代亚苯基、取代或未取代亚杂环基、 $-C(=O)-$ 和 $-C(=O)O-$ 基团, 或其组合, 其中 R_{21} 为氢或取代或未取代烷基、取代或未取代环烷基, 或取代或未取代芳基, 如以上对于 R_{17} 和 R_{18} 定义的。例如, Y 为直键或氧基、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)OCH_2CH_2O-$, 或 $-C(=O)CH_2CH_2OC(=O)CH_2-$ 基团。

[0110] 在结构 (X) 中, x 为约 1 至约 70mol%, y 为约 30 至约 99mol%, 基于全部重复单元。更典型地, x 为约 5 至约 50mol% 和 y 为约 50 至约 95mol%, 基于全部重复单元。

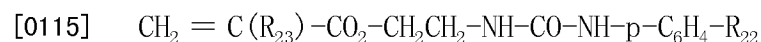
[0111] 同样在结构 (X) 中, B 可以表示衍生自多种烯属不饱和可聚合单体的重复单元。特

别有用的重复单元衍生自一种或多种 N- 取代马来酰亚胺、N- 取代（甲基）丙烯酰胺、未取代（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯腈，或具有酸基的乙烯基单体，和更优选衍生自一种或多种 N- 苯基马来酰亚胺、N- 环己基马来酰亚胺、N- 苯甲基马来酰亚胺、N-(4- 羧基苯基) 马来酰亚胺、（甲基）丙烯酸、乙烯基苯甲酸、（甲基）丙烯酰胺和（甲基）丙烯腈。若干这些单体可以共聚合形成多种 B 重复单元。

[0112] B 重复单元的有用的组合包括衍生自甲基丙烯酸、甲基丙烯酰胺和 N- 苯基马来酰亚胺的两种或多种的那些。

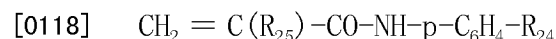
[0113] 第一聚合物基料是内层中的主要的聚合物材料。也即它们构成内层中的全部聚合物材料的 50% 以上和至多 100%（干重）。但是，内层也可以包括一种或多种主要的附加聚合物材料，只要这些主要的附加聚合物材料不会不利地影响内层的耐化学性和溶解性。

[0114] 有用的主要的附加聚合物材料包括多种共聚物，其包括约 1 至约 30mol% 衍生自 N- 苯基马来酰亚胺的重复单元，约 1 至约 30mol% 衍生自甲基丙烯酰胺的重复单元，约 20 至约 75mol% 衍生自丙烯腈的重复单元，和约 20 至约 75mol% 衍生自一种或多种结构 (XI) 的单体的重复单元：



[0116] (XI)

[0117] 其中 R_{22} 为 OH、COOH 或 SO_2NH_2 ，和 R_{23} 为 H 或甲基，以及任选地，约 1 至约 30mol%，约 3 至约 20mol% 衍生自一种或多种结构 (XII) 的单体的重复单元：



[0119] (XII)

[0120] 其中 R_{24} 为 OH、COOH 或 SO_2NH_2 ，以及 R_{25} 为 H 或甲基。

[0121] 内层也可以包括一种或多种次要的附加聚合物材料，其为具有活化的羟甲基和 / 或活化的烷基化羟甲基的树脂。内层中的这些“次要的附加聚合物材料”不应与外层中使用的“第二聚合物基料”混淆。

[0122] 次要的附加聚合物材料可以包括例如甲阶酚醛树脂及其烷基化同型物，羟甲基蜜胺树脂及其烷基化同型物（例如蜜胺 - 甲醛树脂），羟甲基甘脲树脂及其烷基化同型物（例如甘脲 - 甲醛树脂），硫脲 - 甲醛树脂，胍胺 - 甲醛树脂，以及苯并胍胺 - 甲醛树脂。市售的蜜胺 - 甲醛树脂和甘脲 - 甲醛树脂包括例如 CYMEL® 树脂 (Dyno Cyanamid) 和 NIKALAC® 树脂 (Sanwa Chemical)。

[0123] 具有活化的羟甲基和 / 或活化的烷基化羟甲基的树脂优选为甲阶酚醛树脂或甲阶酚醛树脂的混合物。甲阶酚醛树脂是本领域技术人员公知的。它们由苯酚与醛在使用过量苯酚的碱性条件下反应制备。市售的甲阶酚醛树脂包括例如 GP649D99 甲阶酚醛树脂 (Georgia Pacific) 和 BKS-5928 甲阶酚醛树脂 (Union Carbide)。

[0124] 有用的次要的附加聚合物材料也可以包括多种共聚物，其包括约 25 至约 75mol% 衍生自 N- 苯基马来酰亚胺的重复单元，约 10 至约 50mol% 衍生自甲基丙烯酰胺的重复单元，和约 5 至约 30mol% 衍生自甲基丙烯酸的重复单元。这些次要的附加共聚物在 US 6, 294, 311 和 6, 528, 228（都在以上注释）中公开。

[0125] 可用于内层的第一聚合物基料以及主要和次要附加聚合物材料可以从一些商业来源购买或由多种方法制备，例如自由基聚合，这是本领域技术人员公知的并且例如在

H. G. Elias, Plenum, 纽约, 1984, Macromolecules, 2 卷, 第二版的 20 和 21 章中描述。如上所述的第一聚合物基料通常占至少 50wt% 和典型地约 60 至约 90wt%, 并且该量可以根据存在的其它聚合物和化学组分变化。任何主要和次要附加聚合物材料 (例如酚醛清漆、甲阶酚醛树脂, 或上述共聚物) 可以以约 5 至约 45wt% 的量存在。

[0126] 内层也可以包括其它组分, 例如表面活性剂、分散助剂、润湿剂、杀菌剂、稠化剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧剂和色料。

[0127] 内层通常具有约 0.5 至约 2.5g/m², 和典型地为约 1 至约 2g/m² 的干燥涂层覆盖率。

[0128] 外层

[0129] 平版印刷版前体的外层布置在内层之上, 在大多数实施方案中内层和外层之间没有中间层。外层通常基本上不含红外辐射吸收化合物, 表示并未特意将这些化合物引入其中, 并且无显著量从其它层扩散进入其中。

[0130] 一种或多种第二聚合物基料以约 15 至 100wt%, 典型地约 70 至约 98wt% 的干燥覆盖率存在于外层中。

[0131] 外层中使用的第二聚合物基料通常在红外辐射曝光之前不可溶于胶液 (以下定义), 并且在这种热曝光之后可溶于该胶液。第二聚合物基料可以至少选自以下七类聚合物的一种或多种:

[0132] a) 酚醛清漆树脂, 甲阶酚醛树脂, 支化或未支化的聚羟基苯乙烯 (或聚乙烯基苯酚), 具有侧挂苯酚基团的聚乙烯醇缩醛, 及其任何组合,

[0133] b) 具有衍生自选自降冰片烯、四环十二碳烯及其混合物的组 (a) 的一种或多种单体的重复单元和衍生自选自马来酸酐、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苯甲基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺及其混合物的组 (b) 的一种或多种单体的重复单元的聚合物,

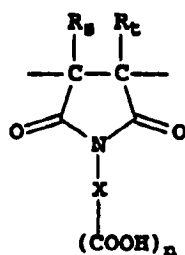
[0134] c) 衍生自马来酸酐和式 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1)$ 的单体及其混合物的共聚物, 其中 R^1 为氢、卤素、羟基、氰基、磺酰胺、1 至 6 个碳原子的烷基、1 至 6 个碳原子的烷氧基、1 至 7 个碳原子的酰基、1 至 7 个碳原子的酰氧基、1 至 7 个碳原子的羰基烷氧基, 或其混合物,

[0135] d) 衍生自甲基丙烯酸甲酯和含羧酸单体或含羧酸单体的混合物的共聚物,

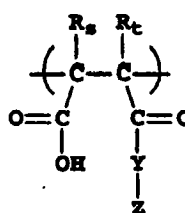
[0136] e) 具有连接到聚合物主链的 $-\text{X}-\text{C}(=\text{T})-\text{NR}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 部分的聚合物, 其中 $-\text{X}-$ 为氧基或 $-\text{NR}'-$ 基团, T 为 O 或 S , R 和 R' 独立地为氢、卤素或具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 和

[0137] f) 具有由以下结构 (I-F) 或 (II-F) 表示的重复单元的聚合物:

[0138]



(I-F)



(II-F)

[0139] 其中 n 为 1 至 3, R_s 和 R_t 独立地为氢或烷基或卤素, X 为多价连接基团, Y 为氧基或 $-NR-$, 其中 R 为氢或烷基或芳基, Z 为一价有机基。

[0140] a) 类聚合物:

[0141] a) 类聚合物的实例包括但不限于聚(羟基苯乙烯)、酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂、具有侧挂苯酚基的聚(乙烯基缩醛), 以及这些树脂的任何混合物(例如一种或多种酚醛清漆树脂和一种或多种甲阶酚醛树脂的混合物)。酚醛清漆树脂是最优选的。

[0142] 通常, 这种树脂具有至少 3,000 和至多 200,000, 以及典型地约 6,000 至约 100,000 的数均分子量, 使用常规程序测定。这些树脂的大多数可商购或者使用已知的反应物和步骤制备。例如, 酚醛清漆树脂可以通过在酸催化剂存在下苯酚与醛的缩合反应制备。典型的酚醛清漆树脂包括但不限于酚醛树脂、甲酚-甲醛树脂、苯酚-甲酚-甲醛树脂、对叔丁基苯酚-甲醛树脂和连苯三酚-丙酮树脂, 例如使用常规条件, 由间甲酚或 m , p -甲酚混合物与甲醛反应制备的酚醛清漆树脂。例如, 一些有用的酚醛清漆树脂包括但不限于二甲苯酚-甲酚树脂, 例如 SPN400、SPN420、SPN460 和 VPN1 100(可购自 AZ Electronics), 和具有较高分子量, 例如至少 4,000 的 EP25D40G 和 EP25D50G。

[0143] 其它有用的 a) 类树脂包括具有酚羟基的聚乙烯基化合物, 例如聚(羟基苯乙烯), 和含有羟基苯乙烯重复单元的共聚物, 以及含有取代的羟基苯乙烯重复单元的聚合物和共聚物。

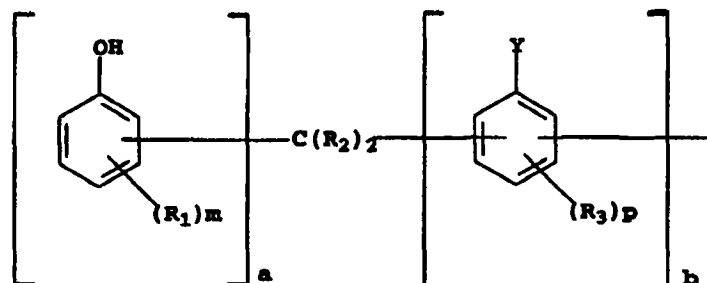
[0144] 同样有用的是具有多个衍生自 4-羟基苯乙烯的支化羟基苯乙烯重复单元的支化聚(羟基苯乙烯), 如 US 5,554,719(Sounik) 和 6,551,738(Ohsawa 等人), 以及 US 2003/0050191(Bhatt 等人) 以及 2005/0051053(Wisnudel 等人), 和共同未决和普通转让的美国专利申请序列号 11/474,020(2006 年 6 月 23 日由 Levanon 等人提交) 中描述的, 在此引入作为参考。例如, 这种支化羟基苯乙烯聚合物包括衍生自羟基苯乙烯, 例如 4-羟基苯乙烯的重复单元, 该重复单元进一步用与羟基邻位的重复的羟基苯乙烯单元(例如 4-羟基苯乙烯单元)取代。这些支化聚合物可以具有约 1,000 至约 30,000, 通常约 1,000 至约 10,000, 或约 3,000 至约 7,000 的重均分子量 (M_w) 另外, 它们可以具有低于 2 和通常为约

1.5 至约 1.9 的多分散性。支化聚(羟基苯乙烯)可以为均聚物或具有非支化羟基苯乙烯重复单元的共聚物。

[0145] 一些有用的聚(羟基苯乙烯)在 EP 1,669,803 A(Barclay 等人)中描述。

[0146] 其它有用的聚合物基料为以下结构(聚合物)表示的改性酚醛清漆或甲阶酚醛树脂:

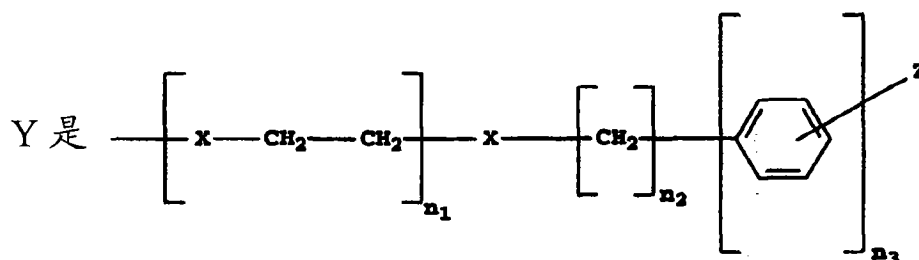
[0147]



(聚合物)

[0148] 其中

[0149]



[0150] a 为约 90 至约 99mol% (通常约 92 至约 98mol%), b 为约 1 至约 10mol% (通常约 2 至约 8mol%), R_1 和 R_3 独立地为氢或羟基、烷基或烷氧基, R_2 为氢或烷基, X 为亚烷基、氧基、硫基、 $-OC(=O)Ar-$ 、 $-OC(=O)CH=CH-$ 或 $-OCO(CH_2)_{n_4}-$, 其中 Ar 为芳基, m 和 p 独立地为 1 或 2, n_1 为 0 或至多 5 的整数 (例如 0、1、2 或 3), n_2 为 0 或至多 5 的整数 (例如 0、1 或 2), n_3 为 0 或 1 (通常 0), n_4 为至少 1 (例如至多 8), 以及 Z 为 $-C(=O)OH$ 、 $-S(=O)_2OH$ 、 $-P(=O)(OH)_2$ 或 $-OP(=O)(OH)_2$ 。

[0151] 聚合物基料中存在的烷基和烷氧基 (对于 R^1 、 R^2 和 R^3) 可以是未取代的或是用一个或多个卤素、硝基或烷氧基取代的, 并且可以具有 1 至 3 个碳原子。这种基团可以为线性、支化或环状的 (也即对本发明来说, “烷基” 还包括 “环烷基”)。

[0152] 当 X 为亚烷基时, 其可以具有 1 至 4 个碳原子并且类似于烷基和烷氧基那样被进一步取代。此外, 亚烷基可以为取代或未取代的在环和链中具有至少 5 个碳原子的亚环烷基。Ar 为取代或未取代的 6 或 10 元碳环芳基, 例如取代或未取代苯基和萘基典型地, Ar 为未取代苯基。

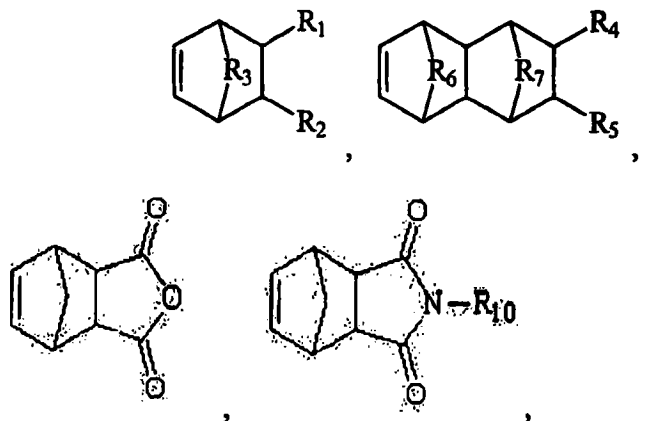
[0153] 在一些实施方案中, 聚合物基料包括由结构(聚合物)表示的重复单元, 其中 a 为约 92 至约 98mol%, b 为约 2 至约 8mol% 和 Z 为 $-C(=O)OH$, 并且以基于外层总干重约 15 至 100wt% 的干燥覆盖率存在。

[0154] b) 类聚合物:

[0155] b) 类聚合物的实例包括但不限于至少部分衍生自以下描述的 (a₁) 组单体和以下描述的 (b₁) 组单体的共聚物, 具有至少约 15mol% 的来自 (a₁) 组单体的重复单元和至少约 10mol% 的来自 (b₁) 组单体的重复单元。当缺电子烯烃, 例如马来酸酐或马来酰亚胺用作 (b₁) 组单体时, 通常产生 1 : 1 交替共聚物 (也即 50mol% 的 (a₁) 组单体和 50mol% 的 (b₁) 组)。

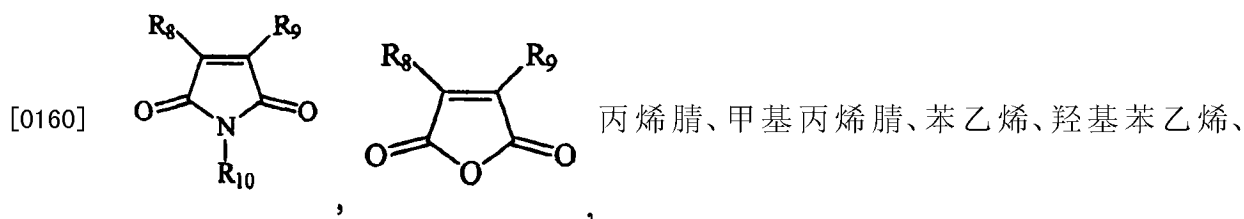
[0156] (a₁) 组单体包括降冰片烯和降冰片烯衍生物, 例如:

[0157]



[0158] 及其混合物。

[0159] (b₁) 组单体包括:



CH(R₁₁)CH(CO₂R₁₂)、CH(R₁₁)CH(CON(R₁₂)₂)、CH₂CH(OR₁₂)、及其混合物。R₁、R₂、R₄ 和 R₅ 各自独立地为氢、苯基、取代苯基、卤素、1 至 6 个碳原子的烷基、1 至 6 个碳原子的烷氧基、1 至 7 个碳原子的酰基、1 至 7 个碳原子的酰氧基、1 至 7 个碳原子的羰基烷氧基, 或其混合物。取代苯基包括例如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-叔丁基苯基、4-甲氧基苯基、3-乙氧基苯基、4-氰基苯基、4-氯苯基、4-氟苯基、4-乙酰氧基苯基、4-羧基苯基、4-羧基甲基苯基、4-羧基乙基苯基、3,5-二氯苯基和 2,4,6-三甲基苯基。卤素包括氟、氯和溴。实例为 CH₃CO-(乙酰基)、CH₃CH₂CO-、CH₃(CH₂)₂CO-、CH₃(CH₂)₃CO-、(CH₃)₃CCO- 和 (CH₃)₃CCH₂CO-。1 至 7 个碳原子的酰氧基为 -OC(O)R 基团, 其中 R 为 1 至 6 个碳原子的烷基, 如上所述。实例为 H₃CC(=O)O-(乙酰氧基)、CH₃CH₂C(=O)O-、CH₃(CH₂)₂C(=O)O-、CH₃(CH₂)₃C(=O)O-、(CH₃)₃CC(=O)O- 和 (CH₃)₃CCH₂C(=O)O-。1 至 7 个碳原子的羰基烷氧基为 -CO₂R 基团, 其中 R 为 1 至 6 个碳原子的烷基, 如上所述。实例为 -C(=O)OCH₃, (羧甲氧基), -C(=O)OCH₂CH₃, -C(=O)O(CH₂)₂CH₃, -C(=O)O(CH₂)₃CH₃, -C(=O)OC(CH₃)₃ (羧叔丁氧基), -C(=O)OCH₂C(CH₃)₃, -C(=O)O(CH₂)₄CH₃ 和 -C(=O)O(CH₂)₅CH₃。R₃、R₆ 和 R₇ 各自为 -CH₂-。每个 R₈ 和 R₉ 各自独立地为氢或甲基, 或其混合物, 通常为氢。R₁₀ 为氢、羟基、1 到 6 个碳原子的烷基、苯基、取代苯基、苯甲基或其混合物。每个 R₁₁ 独立地为氢、甲基或其混合物。每个 R₁₂ 独立地为氢、1 至 6 个碳原子的烷基、苯基或其混合物, 通常为氢、甲基, 或其混合物。

[0161] 更具体地, (a₁) 组单体包括但不限于降冰片烯 (二环 [2.2.1] 庚-2-烯) 及其衍

生物,例如 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯,5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯和 5-降冰片烯-2-羧酸的其它酯;顺式-5-降冰片烯-桥-2,3-二羧酸酐以及相应的酰亚胺,例如 N-甲基、N-羟基、N-苯基、N-环己基和 N-苯甲基酰亚胺;四环十二碳烯(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯)及其衍生物,例如(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯)-8-羧酸的酯,例如(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯)-8-羧酸甲酯,(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯)-8-羧酸乙酯,和(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯)-8-羧酸叔丁酯;(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二-3-烯)-桥-8,9-二羧酸及其相应的酰亚胺,例如 N-甲基、N-羟基、N-苯基、N-环己基和 N-苯甲基酰亚胺;和其混合物。

[0162] (b₁) 组包括但不限于丙烯腈,甲基丙烯腈,羟基苯乙烯,丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸苯基酯;甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸苯基酯;甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺,例如甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺和 p-氨基苯甲酸的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺;马来酸酐;马来酰亚胺,例如 N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苯甲基马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-羟基马来酰亚胺;乙烯基醚,例如乙烯甲醚和乙烯基乙醚;和其混合物。

[0163] b) 类聚合物及其制备方法的更多细节在 US 6,969,570 (Kitson) 中提供。

[0164] c) 类聚合物:

[0165] c) 类聚合物的实例包括但不限于至少部分衍生自马来酸酐和苯乙烯或取代苯乙烯或取代苯乙烯(苯乙烯衍生物)的混合物的共聚物。衍生自马来酸酐的重复单元通常占共聚物的约 1 至约 50mol% 和更可能约 15 至约 50mol%。

[0166] 通常,苯乙烯和取代苯乙烯可以由式 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1)$ 表示。取代基 R^1 可以为乙烯基($\text{CH}_2 = \text{CH}-$)基团的邻位、间位或对位。 R^1 可以为氢、卤素、羟基、氰基、磺酰胺、1 至 6 个碳原子的烷基、1 至 6 个碳原子的烷氧基、1 至 7 个碳原子的酰基、1 至 7 个碳原子的酰氧基、1 至 7 个碳原子的羰基烷氧基,或其混合物。卤素包括氟、氯和溴。磺酰胺基团的实例为 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 。1 至 7 个碳原子的酰基为 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 基团,其中 R 为 1 至 6 个碳原子的烷基,如上所述。实例为 $\text{CH}_3\text{CO}-$ (乙酰基), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}-$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CO}-$ 。1 至 7 个碳原子的酰氧基为 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}$ 基团,其中 R 为 1 至 6 个碳原子的烷基,如上所述。实例为 $\text{H}_3\text{CC}(=\text{O})\text{O}-$ (乙酰氧基), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(=\text{O})\text{O}-$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 。1 至 7 个碳原子的羰基烷氧基为 $-\text{CO}_2\text{R}$ 基团,其中 R 为 1 至 6 个碳原子的烷基,如上所述。实例为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$, (甲氧羰基), $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (乙氧羰基), $-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ (丁氧羰基), $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 。有用的单体为苯乙烯,其中在指明的式中 R_1 为氢。

[0167] 也可以存在衍生自附加单体,例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯)、丙烯腈;甲基丙烯腈、甲基丙烯酰胺(例如甲基丙烯酰胺和 N,N-二甲基甲基丙烯酰胺)和丙烯酰胺(例如丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺)的重复单元,但是并非必须。

[0168] c) 类共聚物及其制备方法的更多细节例如在 US 2007/0065737 (Kitson 等人) 中提供。

[0169] d) 类聚合物：

[0170] d) 类聚合物的实例包括但不限于至少部分衍生自甲基丙烯酸甲基酯和含羧酸单体，通常为 14 或更少个碳原子的含羧酸单体，更通常为 9 或更少个碳原子的含羧酸单体的共聚物。也可以使用含羧酸单体的混合物。典型的含羧酸单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、3-乙氧基苯甲酸、4-乙氧基苯甲酸、衣康酸、马来酸和由含羟基单体，例如丙烯酸 2-羟乙酯或甲基丙烯酸 2-羟乙酯与环酐，例如琥珀酸酐或邻苯二甲酸酐反应形成的单体。特别有用的含羧酸单体为甲基丙烯酸。

[0171] 衍生自甲基丙烯酸甲基酯的重复单元对衍生自一种或多种含羧酸单体的重复单元的摩尔比率通常为约 80 : 20 至约 98 : 2，典型地为约 90 : 10 至约 95 : 5。

[0172] 也可以存在衍生自附加单体，例如丙烯酸酯和其它甲基丙烯酸酯单体（例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯）、马来酸酐、乙烯基醚（例如乙烯甲醚）、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酰胺（例如甲基丙烯酰胺和 N,N-二甲基甲基丙烯酰胺）和丙烯酰胺（例如丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺）的重复单元，但是并非必须。通常，共聚物基本上由甲基丙烯酸甲基酯和含羧酸单体或含羧酸单体的混合物组成。d) 类共聚物的分子量通常低于 200,000。d) 类共聚物及其制备方法的更多细节同样例如在 US 2007/0065737 (Kitson 等人) 中提供。

[0173] e) 类聚合物：

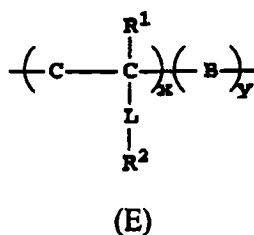
[0174] e) 类聚合物的实例包括但不限于 pKa 为约 6 至约 9（通常约 6 至约 8）的聚合物基料，该聚合物基料包括以将提供所需 pKa 的充足量直接或间接连接到聚合物主链的许多基团（通常侧挂到聚合物主链的基团），所述基团包括但不限于巯基、磺酰胺基和 N-取代磺酰胺基（包括但不限于烷基、酰基、烷氧基羰基、烷基氨基羰基和 β -酮酯取代的磺酰胺基）、 α -氰基酯、 α -氰基酮、 β -二酮和 α -硝基酯。未取代和取代的磺酰胺基是有用的。这些聚合物也可以沿着聚合物主链包括所述侧挂基团的混合物。

[0175] 更具体地，e) 类聚合物的每一个可以包括聚合物主链，和连接到和沿着聚合物主链的 $-X-C(=T)-NR-S(=O)_2-$ 部分，其中 $-X-$ 为氧基 ($-O-$) 或 $-NR'-$ 基团，T 为 O（形成氧代基团）或 S（形成硫代基团），和 R 和 R' 独立地为氢、卤素或取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基。例如，R 为氢，T 为 O，X 为氧基或 $-NH-$ 基团。

[0176] 在一些实施方案中，e) 类聚合物包括衍生自一种或多种烯属不饱和可聚合单体的一种或多种丙烯酸树脂，所述单体的至少一种包括以下定义的侧挂 $-X-C(=T)-NR-S(=O)_2-R^3$ 基团。

[0177] 更具体地，e) 类聚合物可以由以下结构 (E) 表示：

[0178]



[0179] 其中 R^1 为氢或取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基（例如甲基、乙基、氯甲基、异丙基和苯甲基），或卤素（例如氟、氯或溴）。例如， R^1 为氢或取代或未取代的甲基

或氯基团,或其为氢或未取代的甲基。

[0180] R^2 表示 $-X-C(=T)-NR-S(=O)_2-R^3$ 基团,其中 X、T 和 R 如上所定义, R^3 为经由碳原子直接连接到 $-S(=O)_2-$ 的取代或未取代的脂族基或取代或未取代的芳基。更具体地, R^3 可以表示取代或未取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基,取代或未取代的在环中具有 5 至 10 个碳原子的亚环烷基,取代或未取代的在环中具有 6 至 10 个碳原子的芳基,或取代或未取代的杂环基,或直接连接在一起,或利用氧基、羰基、酰胺基、硫基,或其它基团连接在一起的此类基团的任何组合,这对于本领域技术人员来说是显而易见的。例如, R^3 为取代或未取代的苯基。

[0181] L 为直键或连接基团,包括但不限于取代或未取代的亚烷基、亚环烷基、亚芳基、二价杂环、羰基氧基、硫基、氧基或酰胺基,或其组合。取代或未取代的亚烷基可以具有 1 至 6 个碳原子(例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,1-亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、叔亚丁基、正亚丁基和正亚己基),取代的亚环烷基在环中可以具有 5 至 7 个碳原子(例如亚环戊基和 1,4-亚环己基),取代或未取代的亚芳基在芳族环中可以具有 6 至 10 个碳原子(例如 1,4-亚苯基、亚萘基、2-甲基-1,4-亚苯基和 4-氯-1,3-亚苯基),取代或未取代的芳族或非芳族二价杂环基团在环中可以具有 5 至 10 个碳原子和一个或多个杂原子(氮、氧或硫原子)(例如亚吡啶基、亚吡嗪基、亚嘧啶基或亚噻唑基)。可以使用两种或多种这些二价连接基团的组合。

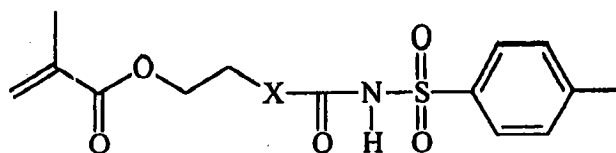
[0182] 有用的是 L 表示羧酸酯基团,例如取代的或未取代的 $-C(=O)O-$ 亚烷基, $-C(=O)O-$ 亚烷基-亚苯基-,或 $-C(=O)O-$ 亚苯基,其中亚烷基具有 1 至 4 个碳原子。更优选 L 为 $-C(=O)O-$ 亚烷基, $-C(=O)O-$ 亚烷基-亚苯基-,或 $-C(=O)O-$ 亚苯基,和最优选其为 $-C(=O)O-$ 亚烷基,其中亚烷基具有 1 或 2 个碳原子

[0183] 在以上指明的结构 (E) 中, B 表示衍生自不含 R^2 基团的一个或多个烯属不饱和可聚合单体的重复单元,包括但不限于衍生自(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基醚、乙烯基酯、乙烯基酮、烯烃、不饱和酰亚胺(例如马来酰亚胺)、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、(甲基)丙烯腈、不饱和酸酐或苯乙烯属单体的重复单元。优选 B 重复单元衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯属单体、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺,或其组合。单体混合物可用于提供在结构 (E) 中由“B”表示的重复单元的混合物。

[0184] 在结构 (E) 中, x 为约 20 至 85wt%, y 为约 15 至约 80wt%。

[0185] 可用于这些聚合物基料的含有 R^2 基团的有用单体的实例为以下烯属不饱和可聚合单体 A-1 至 A-6:

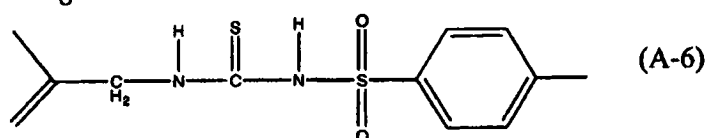
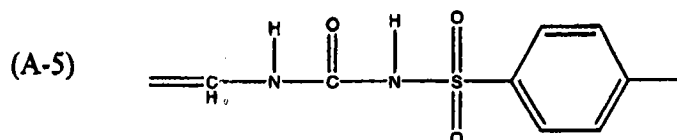
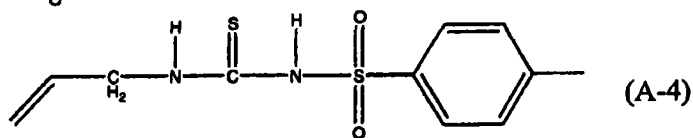
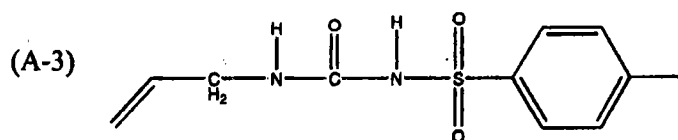
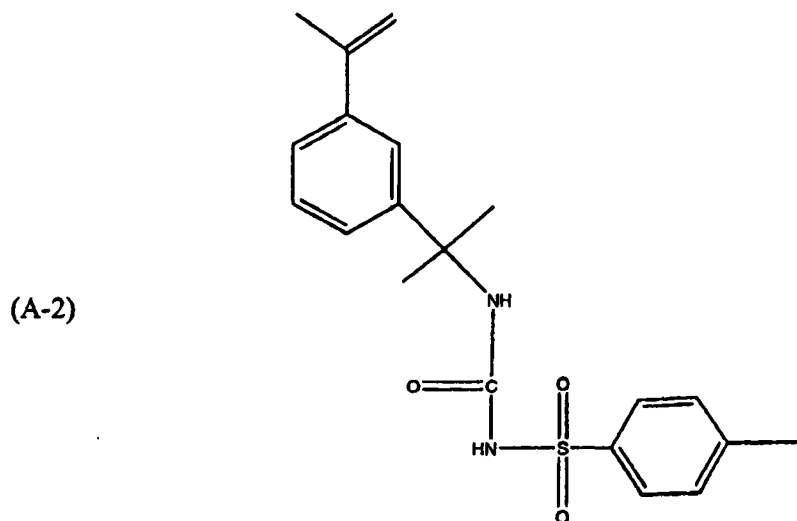
[0186]



(A-1)

[0187] 其中 X 为以上定义的,

[0188]

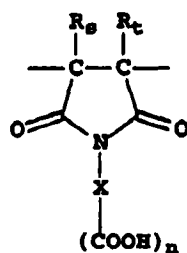


[0189] e) 类聚合物及其制备方法的更多细节在 US 7, 241, 556 (Saraiya 等人) 中提供。

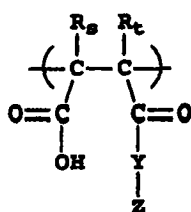
[0190] f) 类聚合物：

[0191] f) 类聚合物的实例包括但不限于 US 7, 169, 518 (Savariar-Hauck 等人) 中描述的那些, 该专利也提供有关制备这些聚合物的细节。具体地, 这些聚合物基料包括通常由以下结构 (I-F) 或 (II-F) 表示的具有侧挂羧基的重复单元, 该重复单元通常占聚合物基料中的全部重复单元的至少 3mol%：

[0192]



(I-F)



(II-F)

[0193] 其中 n 为 1 至 3 (通常为 1 或 2)。 R_s 和 R_t 独立地为氢或取代或未取代的具有 1 至 7 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、叔丁基或苯甲基), 或卤素基团 (例如氯或溴)。例如 R_s 和 R_t 独立地为氢或取代或未取代甲基或氯基团。

[0194] X 为多价连接基团, 包括但不限于多价脂族和芳族连接基团及其组合。在大多数实施方案中, X 为二价连接基团。这种基团可以包括亚烷基、亚芳基、亚烷基亚芳基、亚芳基亚烷基、亚烷基氧基亚烷基、亚芳基氧基亚芳基和亚烷基氧基亚芳基, 所有这些可以是未取代的, 或者用不会不利地影响第二聚合物基料性能的一种或多种取代基取代。例如, X 为取代或未取代的亚苯基, 特别是当 n 为 1 时。

[0195] 在结构 (II-F) 中, Y 为氧基或 $-NR-$, 其中 R 为氢或取代或未取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、异丙基、正己基和苯甲基) 或取代或未取代的芳基 (例如苯基)。

[0196] 同样在结构 (II-F) 中, Z 为一价有机基, 包括但不限于一价脂族或芳族基或其组合。这种基团类似于上述对于 X 的多价基团的定义, 但是也可以包括亚芳基或亚烷基或其组合, 有或者没有羰基 $[-C(=O)-]$ 或氨基 $(-NH-)$ 或其组合。例如, 有用的 Z 基团包括 $-R'-NHC(=O)R''$ 基团, 其中 R' 为取代或未取代的具有 2 至 6 个碳原子的亚烷基 (例如亚乙基和亚异丙基), 和 R'' 为取代或未取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基 (例如甲基、甲氧基甲基、乙基、异丙基、正己基和苯甲基) 或取代或未取代的芳基 (例如苯基)。一种有用的 Z 基团为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=O)-$ 苯基。

[0197] Z 也可以为具有 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基 (例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正己基和苯甲基)。对于 Z , 有用的烷基包括具有 1 至 8 个碳原子的那些 (包括直链和支化丁基)。

[0198] f) 类聚合物基料通常具有至少 20mg KOH/g 和典型地约 25 至约 45mg KOH/g 的酸值, 和至少 1,000 和至多 250,000, 典型地约 10,000 至约 150,000 的数均分子量, 如使用已知技术测量的。

[0199] f) 类聚合物基料也可以由以下结构 (III-F) 表示：

[0200] $-(A)_x-(B)_y-$

[0201] (III-F)

[0202] 其中 A 表示由结构 (I-F) 或 (II-F) 或结构 (I-F) 和 (II-F) 两者定义的重复单元。因此,多种单体可用于提供 A 重复单元。在结构 (III-F) 中,x 为约 3 至约 15mol%,y 为约 85 至约 97mol%。

[0203] B 表示不同于由 A 表示的那些的重复单元。它们可以衍生自能够与 A 重复单元的衍生单体共聚合的一种或多种烯属不饱和可聚合单体,包括马来酸酐。B 重复单元的代表性有用单体包括但不限于 (甲基) 丙烯酸酯, (甲基) 丙烯酰胺, 乙烯基醚, 乙烯基酯, 乙烯基酮, 烯烃, 不饱和酰亚胺, 包括 N- 马来酰亚胺, 不饱和酸酐, 例如马来酸酐, N- 乙烯基吡咯烷酮, N- 乙烯基吡啶, 4- 乙烯基吡啶, (甲基) 丙烯腈, 或苯乙烯属单体, 或这些单体的任何组合。这些特殊单体和类似种类例如在 US 2004/0137366 (相当于 EP 1,433,594A) 的 [0044] 至 [0054] 段中描述。

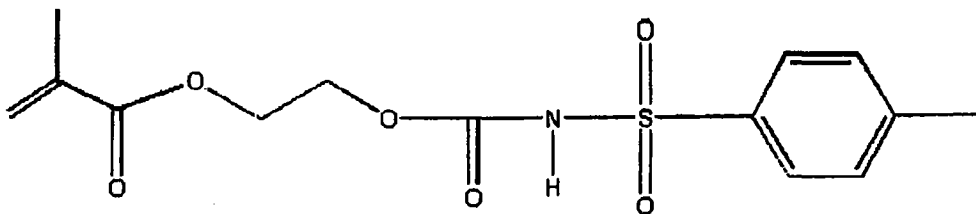
[0204] 例如, B 表示结构 (III-F) 的重复单元, 其衍生自一种或多种 (甲基) 丙烯酸酯, (甲基) 丙烯腈, N- 苯基马来酰亚胺, 或 (甲基) 丙烯酰胺, 例如 N- 烷氧基烷基甲基丙烯酰胺, 或两种或多种此类单体的组合。B 重复单元的一些有用的衍生单体包括甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、具有侧挂环状脲基的烯属不饱和可聚合单体及其组合。

[0205] 一种或多种聚合物基料 (任何种类) 可以以约 15 至 100wt% 和典型地约 30 至约 95wt% 的干燥覆盖率存在于外层中。

[0206] 在一些实施方案中, 平版印刷版前体内层包括第一聚合物基料, 该第一聚合物基料为至少部分衍生自 (甲基) 丙烯酰胺的聚合物, 至少部分衍生自 (甲基) 丙烯腈的聚合物, 至少部分衍生自 N- 取代环状酰亚胺 的聚合物, 或至少部分衍生自苯乙烯或苯乙烯衍生物的聚合物, 并且

[0207] 外层包括第二聚合物基料, 该第二聚合物基料为衍生自苯乙烯和马来酸酐的共聚物或至少部分衍生自具有侧挂 $-O-C(=O)-NH-S(=O)_2-$ 甲基苯基的单体的聚合物。例如, 第二聚合物基料可以具有衍生自以下单体的重复单元：

[0208]



[0209] 此外, 任选将溶解性抑制组分引入外层中。这种组分起溶解抑制剂的作用, 用作聚合物基料的溶解性抑制组分。溶解抑制剂通常具有极性官能团, 据信起与聚合物基料中的各种基团氢键合的受体部位的作用。受体部位包括具有高电子密度的原子, 并且可以选自电负性第一排元素, 例如碳、氮和氧。可溶于碱性显影剂的溶解抑制剂是有用的。溶解抑制剂的有用的极性基团包括但不限于醚基、胺基、偶氮基、硝基、二茂铁基团、亚砷基、砷基、重氮基、重氮鎓 (diazonium) 基、酮基、磺酸酯基、磷酸酯基、三芳基甲烷基团、鎓基 (例如铈、碘鎓和磷鎓基团)、其中氮原子被引入杂环的基团, 和含有带正电荷原子的基团 (例如季铵化胺基)。可用作溶解抑制剂的含有带正电荷氮原子的化合物包括例如四烷基铵化合物

和季铵化杂环化合物,例如喹啉鎓化合物、苯并噻唑鎓化合物、吡啶鎓化合物和咪唑鎓化合物。更多细节和可用作溶解抑制剂的代表性化合物例如在 US 6, 294, 311 (以上注释) 中描述。有用的溶解抑制剂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、维多利亚蓝 R 和维多利亚纯蓝 B0、BASONYL®紫 610 和 D11 (PCAS, Longjumeau, 法国)。

[0210] 外层通常也包括色料。有用的色料例如在 US 6, 294, 311 (以上注释) 中描述,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、维多利亚蓝 R 和维多利亚纯蓝 B0。这些化合物可以起对比染料的作用,将显影的平版印刷版中的未曝光区域与曝光区域区别开。

[0211] 外层也可以任选包括对比染料、打印输出染料、涂层表面活性剂、分散助剂、润湿剂、杀菌剂、稠化剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂和抗氧化剂。

[0212] 外层通常具有约 0.2 至约 2g/m²,和典型地为约 0.4 至约 1.5g/m² 的干燥涂层覆盖率。

[0213] 可成像层可以以常规的量进一步包括各种添加剂,包括分散剂、润湿剂、杀菌剂、增塑剂、用于涂布或其它性能的表面活性剂、稠化剂、允许目视观察书写图像的染料或色料、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,或其组合,或平版技术领域通常使用的任何其它助剂。

[0214] 在施涂各层配制料至涂布其它配制料之前去除溶剂之间,可以使用中间干燥步骤。干燥步骤也可以帮助防止各层混合。

[0215] 在内层和外层之间可以存在独立的层,并与内层和外层接触。这一独立的层可以起使辐射吸收化合物从内层至外层的迁移最小化的阻隔作用。这一独立的“阻隔”层通常包括可溶于胶液的第三聚合物基料。如果该第三聚合物基料与内层中的第一聚合物基料不同,那么其通常可溶于至少一种其中内层第一聚合物基料不可溶的有机溶剂。有用的第三聚合物基料为聚(乙烯醇)。通常,该阻隔层应低于内层厚度的五分之一,和典型地低于内层厚度的十分之一。

[0216] 另外,在内层和外层之间可以存在含有红外辐射吸收化合物的独立的层,该红外辐射吸收化合物也可以存在于内层中,或仅存在于独立的层中。

[0217] 制备平版印刷版前体

[0218] 可以使用常规的涂布或叠层方法,顺序地在亲水性基材(和其上提供的任何其它亲水性层)的表面之上施涂内层配制料,然后在内层之上施涂外层配制料,制备多层平版印刷版前体。重要的是避免内层和外层配制料的混合。

[0219] 例如,多层平版印刷版前体可以制备成具有包括第一聚合物基料和辐射吸收化合物的内层,和包括第二聚合物基料的吸油墨外层,该第二聚合物基料:(1) 不同于第一聚合物基料,(2) 在红外辐射曝光之前不可溶于处理溶液(以下定义),和(3) 在这种曝光之后可溶于处理溶液。

[0220] 内层和外层可以通过将所需成分分散或溶解在一种或多种合适的涂料溶剂中来施涂,所得配制料使用合适的设备和方法顺序或同时施涂到基材上,所述方法例如是旋涂、刮涂、凹版涂布、口模涂布、槽缝涂布、棒涂、盘条涂布、辊涂或挤出机料斗涂布。配制料也可以通过喷涂施涂到合适的载体(例如即印(on-press)印刷筒)上。

[0221] 用来涂布内层和外层的溶剂的选择取决于配制料中的第一和第二聚合物基料、其

它聚合物材料和其它组分的性质。为防止内层和外层配制料混合,或者当施涂外层配制料时内层溶解,外层配制料应由在其中内层的第一聚合物基料不可溶的溶剂涂布。

[0222] 通常,内层配制料涂布自甲基乙基酮 (MEK)、1- 甲氧基 -2- 丙基乙酸酯 (PMA)、 γ -丁内酯 (BLO) 和水的溶剂混合物, MEK、BLO、水和 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (亦称 Dowanol[®] PM 或 PGME) 的混合物,二乙基甲酮 (DEK)、水、乳酸甲酯和 BLO 的混合物,DEK、水和乳酸甲酯的混合物,或乳酸甲酯、甲醇和二氧戊环的混合物。

[0223] 外层配制料可以涂布自不溶解内层的溶剂或溶剂混合物。用于这一目的的典型溶剂包括但不限于乙酸丁酯、乙酸异丁基酯、甲基异丁酮、DEK、1- 甲氧基 -2- 丙基乙酸酯 (PMA)、异丙醇、PGME 及其混合物。特别有用的是 DEK 和聚 (乙二醇) 甲基醚甲基丙烯酸酯 (PGMEA) 的混合物,或 DEK、PMA 和异丙醇的混合物。

[0224] 可选地,可以通过挤压涂布方法,由各个层组合物的熔融混合物施涂内层和外层。通常,这种熔融混合物不含挥发性有机溶剂。

[0225] 在施涂各层配制料至涂布其它配制料之前去除溶剂之间,可以使用中间层干燥步骤。干燥步骤也可以帮助防止各层混合。

[0226] 干燥各层之后,平版印刷版前体可以在抑制水汽从干燥的各层脱除的条件下,用约 40 至约 90℃ 的热处理进一步“调整”至少 4 小时 (例如至少 20 小时)。例如,热处理在约 50 至约 70℃ 进行至少 24 小时。热处理期间,平版印刷版前体被包裹或包覆在水不可渗透片材中,提供对从前体除湿的有效阻隔,或该前体的热处理在其中相对湿度控制为至少 25% 的环境中进行。此外,水不可渗透片材可以围绕前体的边缘进行密封,该水不可渗透片材为围绕前体的边缘进行密封的聚合物薄膜或金属箔。

[0227] 在一些实施方案中,可以对包括至少 100 个相同的平版印刷版前体的组,或者该前体为卷材或网片的形式时,进行这一热处理。当在组中调整时,单个前体可以由合适的衬纸隔开。这种纸可以得自一些 商业来源。衬纸可以在包装和运输期间保留在调整之后的前体之间,直到它们由用户使用。

[0228] 制备本发明的多层平版印刷版的代表性方法在以下实施例中说明。

[0229] 成像和处理

[0230] 平版印刷版前体可以具有任何有用的形式,包括但不限于平板、印刷筒、印刷套筒 (实心或中空型芯) 和印刷带 (包括柔性印刷网片)。

[0231] 平版印刷版前体可以具有任何尺寸或形状 (例如正方形或长方形),具有设置在合适的基材上的必要的一个或多个可成像层。印刷筒和套筒被称为旋转印刷元件,具有圆柱形的基材和至少一个可成像层。中空或实心金属型芯可以用作印刷套筒的基材。

[0232] 使用期间,平版印刷版前体暴露于波长为约 600 至约 1500nm 和典型地为约 700 至约 1200nm 的合适的红外辐射源。用来曝光的激光器通常为二极管激光器,因为二极管激光器体系安全和维修费低,但是也可以使用其它激光器,例如气态或固态激光器。激光成像的电源、强度和曝光时间的组合对于本领域技术人员来说将是显而易见的。目前,用于市售激光照排仪的高性能激光器或激光二极管发射波长为约 800 至约 850nm 或约 1040 至约 1120nm 的红外辐射。

[0233] 成像设备可以仅起平板照排仪的作用,或者其可以直接引入到平版印刷机中。在后一情况下,印刷可以紧接着成像之后开始,由此显著减少印刷机准备时间。成像设

备可以配置为平板记录仪或鼓记录仪,具有安装到鼓的内或外圆柱形表面的印刷版。有用的成像设备的实例可以使用 Kodak®Trendsetter 激光照排仪,购自 Eastman Kodak Company (Burnaby, British Columbia, 加拿大),其包含发射波长为约 830nm 的近红外线辐射的激光二极管。其它合适的成像源包括 Crescent 42T 平板照排仪,其以 1064nm 的波长工作,以及 Screen PlateRite 4300 系列或 8600 系列平板照排仪(购自 Sreen, Chicago, IL)。其它有用的辐射源包括直接成像印刷机,当将其安装在印刷版圆筒上时可用于使前体成像。合适的直接成像印刷机的实例包括 Heidelberg SM74-DI 印刷机(购自 Heidelberg, Dayton, OH)。

[0234] 成像速率可以为约 50 至约 1500mJ/cm²,和通常为约 75 至约 400mJ/cm²。

[0235] 虽然激光器成像可用于本发明的实践,但是成像可以由以成像方式提供热能的任何其它手段提供。例如,成像可以在所谓的“热敏印刷”中使用耐热头(热敏印刷头)实现,如 US 5,488,025 (Martin 等人)中描述的,以及如热传真机和升华打印机中使用的。热印刷头是可商购的(例如 Fujitsu Thermal Head FTP-040MCS001 和 TDK Thermal Head F415HH7-1089)。

[0236] 直接数字成像通常用于成像。图像信号在计算机上储存为位图数据文件。光栅图像处理机(RIP)或其它合适的装置可以用来产生这种文件。位图构造为确定颜色的色调以及屏栅频率和角度。

[0237] 平版印刷版前体的成像产生包括成像(曝光)的潜像和未成像(未曝光)区域的平版印刷版。

[0238] 成像之后和处理之前,在有或没有曝光后烘烤(或预热)步骤的基础上,使用如以下描述的处理溶液在“印刷机外”处理成像的平版印刷版前体。用处理溶液处理成像的元件一段时间,该时间足以仅显著去除外层的曝光区域和底层的下层部分(例如内层),并暴露基材的亲水性表面,但是不足以去除显著量的未曝光区域。因此,平版印刷版前体是“正性工作”的。暴露的亲水性表面排斥油墨,而未曝光(或未成像)区域接收油墨。一个或多个可成像层的成像(曝光)区域被称作“可溶于”处理溶液或在处理溶液中“可去除”,因为它们比未成像(未曝光)区域更容易去除、溶解或分散在处理溶液中。因此,术语“可溶”也表示“可分散”。

[0239] 单一处理溶液通过仅显著去除曝光区域(显影)使成像的前体“显影”,并在整个成像和显影表面上提供保护层或涂层。在该第二个方面,处理溶液可以表现为有点类似于胶液,其能够保护印刷版上的平版图像避免污染或损坏(例如氧化、指印、灰尘或划痕)。

[0240] 通常存在两种本领域中已知的“胶液”溶液:

[0241] (1)“烘烤”、“烘焙”或“预烘烤”胶液通常含有在用于制备平版印刷版的常用预烘烤温度下不蒸发的一种或多种化合物,通常为阴离子或非离子表面活性剂,和(2)“修整”胶液,其通常含有一种或多种亲水性聚合物(合成和天然存在的,例如阿拉伯胶液纤维素化合物,(甲基)丙烯酸聚合物和多糖),用于在印刷版上提供保护外涂层。本发明实践中使用的处理溶液通常可以被认为是“预烘烤”胶液,因此通常没有修整胶液的亲水性聚合物。

[0242] 通过使用在此描述的单一处理溶液,避免了含有硅酸盐或偏硅酸盐或各种有机溶剂的常规水性碱性显影剂组合物。此外,本发明的优点为一旦以这种方式使用处理溶液,在使用所得平版印刷版用于印刷之前无需独立的冲洗步骤。但是,在印刷之前,可以通过擦拭

或在装置中使用橡皮刮板或一对夹紧辊,随后使用任何合适的干燥手段任选进行干燥,从平版印刷版去除任何过量的处理溶液。

[0243] 处理溶液可以以稀释或浓缩形式提供。下述各组分的量表示稀释的处理溶液中的量,所述稀释的处理溶液是本发明实践中最可能使用的形式。但是,应理解本发明包括使用浓缩的处理溶液,并且各种组分(例如阴离子表面活性剂)的量将相应地更高。

[0244] 本发明实践中使用的处理溶液为通常具有大于6和至多约11,典型地约6.5至约11,或约7至约10.5的pH的水溶液,pH使用合适量的酸或碱调节。处理溶液的粘度可以通过添加合适量的增粘化合物,例如聚(乙烯醇)或聚(环氧乙烷),调节至约1.7至约5cP的值。

[0245] 除了以上具体排除的那些组分之外,多种组分可以存在于单一处理溶液中,提供显影和胶液功能。

[0246] 例如,一些单一处理溶液具有一种或多种阴离子表面活性剂作为必要组分,尽管如此,如果需要,可以存在任选的组分(以下描述)。有用的阴离子表面活性剂包括具有羧酸、磺酸或膦酸基团(或其盐)的那些。具有磺酸(或其盐)基团的阴离子表面活性剂是特别有用的。例如,这种阴离子表面活性剂可以包括脂肪酸盐,松香酸酯,羟基烷基磺酸盐,烷基磺酸盐,二烷基磺基琥珀酸盐,烷基二苯醚二磺酸盐,直链烷基苯磺酸盐,支化烷基苯磺酸盐,烷基萘磺酸盐,烷基苯氧基聚氧乙烯丙基磺酸盐,聚氧乙烯烷基磺基苯基醚的盐,N-甲基-N-油烯基氨基乙磺酸钠,N-烷基磺基丁二酸单酰胺二钠,石油磺酸盐,磺化蓖麻油,磺化牛油,脂肪族烷基酯的硫酸酯盐,烷基硫酸酯的盐,聚氧乙烯烷基醚的硫酸酯,脂肪族 monoglucерide 的硫酸酯的盐,聚氧乙烯烷基苯基醚的硫酸酯的盐,聚氧乙烯苯乙基苯基醚的硫酸酯的盐,烷基磷酸酯的盐,聚氧乙烯烷基醚的磷酸酯的盐,聚氧乙烯烷基苯基醚的磷酸酯的盐,苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分皂化化合物,烯炔-马来酸酐共聚物的部分皂化化合物,和萘磺酸盐福尔马林缩合物。烷基二苯基醚二磺酸盐(例如十二烷基苯氧基苯二磺酸钠),烷基化萘磺酸,磺化烷基二苯醚和亚甲基二萘磺酸特别可用作主要的阴离子表面活性剂。这种表面活性剂可以得自如 McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, 2007 版中描述的各个供应商。

[0247] 这种阴离子表面活性剂的特殊实例包括但不限于十二烷基苯氧基氧基苯二磺酸钠、烷基化萘磺酸钠盐、亚甲基-二萘二磺酸二钠、十二烷基苯磺酸钠、磺化烷基-二苯基醚、全氟烷基磺酸铵或全氟烷基磺酸钾和二辛磺基琥珀酸钠。

[0248] 一种或多种阴离子表面活性剂通常可以以至少1wt%,和典型地至少约5wt%或至少约8wt%和至多约45wt%,或至多约30wt%(固体%)的量存在。在一些实施方案中,一种或多种阴离子表面活性剂可以以约8至约20wt%的量存在。

[0249] 也可以组合使用两种或多种阴离子表面活性剂(“第一”、“第二”等)。在这种混合物中,第一阴离子表面活性剂,例如烷基二苯醚二磺酸盐通常可以以至少1wt%和典型地至少约5至约20wt%的量存在。第二表面活性剂(与第一阴离子表面活性剂相同或不同)可以以至少1wt%和典型地至少约3至约20wt%的总量存在。第二或另外的阴离子表面活性剂可以选自取代的芳族烷基磺酸碱金属盐和脂族硫酸碱金属盐。阴离子表面活性剂的特殊组合包括一种或多种烷基二苯醚二磺酸盐和一种或多种芳族烷基磺酸碱金属盐(例如烷基萘磺酸碱金属盐)。

[0250] 本发明中有用的单一处理溶液可以任选包括如 EP 1, 751, 625 (以上指明) 的 [0029] 中描述的非离子型表面活性剂, 或 [0024] 中描述的亲水性聚合物, 在此引入作为参考。特别有用的非离子表面活性剂包括 Mazol® PG031-K (三甘醇一油酸酯, Tween® 80 (脱水山梨糖醇衍生物), Pluronic® L62LF (环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物), 和 Zonyl® FSN (氟烃), 和成功地在印刷版表面上涂布处理溶液的非离子表面活性剂, 例如非离子聚乙二醇。这些非离子表面活性剂可以以至多 10wt%, 但是通常低于 2wt% (固体%) 的量存在。

[0251] 单一处理溶液的其它任选组分包括无机盐 (例如以上指明的 US2005/0266349 的 [0032] 中描述的那些), 润湿剂 (例如乙二醇), 金属螯合剂, 防腐剂, 有机胺, 消泡剂, 吸墨试剂 (例如 US' 349 的 [0038] 中描述的那些) 和稠化剂, 如上所述。从其在传统碱性显影剂或胶液溶液中的用途来看, 这种组分的有用量是本领域中已知的。其它有用的附加物包括但不限于不同于上述阴离子表面活性剂的膦酸或多羧酸或其盐。这种酸可以以至少 0.001wt% 和典型地至少约 0.001 至约 10wt% (固体%) 的量存在, 并且可以包括但不限于多氨基多羧酸, 氨基多羧酸, 或其盐 [例如乙二胺四乙酸的盐 (EDTA, 钠盐)], 有机膦酸及其盐, 和膦酰基烷烃三羧酸及其盐。

[0252] 通常, 成像之后, 通过摩擦、喷涂、喷射、浸渍、浸没、涂布单一处理溶液, 或者用单一处理溶液擦拭外层或使成像的前体与含有单一处理溶液的辊、浸渍垫片或施涂器接触, 将单一处理溶液施涂至成像的前体。例如, 成像的元件可以用处理溶液刷涂, 或处理溶液可以倒在成像表面上或通过使用例如 EP 1, 788, 431A2 (以上指明) 的 [0124] 中所述的喷嘴体系, 用足够力喷涂成像表面而施涂至成像表面, 以去除曝光区域。此外, 可以将成像的元件浸入单一处理溶液中并用手或用各种装置摩擦。

[0253] 单一处理溶液也可以施涂于作为适宜装置的一个组件的处理单元 (或部位) 中, 所述组件具有至少一个用于在施涂单一处理溶液时摩擦或刷涂前体的辊。通过使用这种处理单元, 成像层的曝光区域可以更彻底和迅速地 from 基材去除。剩余的单一处理溶液可以去除 (例如使用橡皮刮板或夹紧辊) 或者保留在所得印刷版上 (并干燥), 不进行任何冲洗步骤。理想的是在使用机械装置 (例如刷涂或绒辊) 之前, 使用处理器系统和装置, 该处理器系统和装置允许处理溶液在成像前体上停留充足的处理溶液和前体成像涂层之间相互作用时间。

[0254] 过量的单一处理溶液可以收集在罐中并多次使用, 并且必要时由“新鲜的”单一处理溶液的储罐重新补足。显影液再生剂溶液可以具有与处理期间所使用的相同的浓度, 其可以以浓缩形式提供并在适当时间用水稀释, 或其可以包括完全不同的组合物。

[0255] 处理之后, 所得平版印刷版可以用于印刷, 无需任何使用水的单独的冲洗步骤。

[0256] 所得平版印刷版也可以在后烘烤工序中烘烤, 可以进行所述后烘烤工序以延长运转周期。烘烤可以例如在低于 300°C 和典型地低于 250°C 的温度下, 在合适的烘箱中进行约 2 至约 10 分钟。更通常, 烘烤在约 160°C 至约 220°C (例如 190°C) 的温度下极快地进行至多五分钟 (例如 至多两分钟)。在一些实施方案中, 平版印刷版在约 160 至约 220°C 下后烘烤至多两分钟。

[0257] 另外, 平版印刷版可以通过整体暴露于波长为约 800 至约 850nm 的 IR 辐射来加以烘烤或固化。这种曝光产生的条件使烘烤效果非常可控, 并且变形最小。例如, 平版印刷版

可以在红外灯的 45% 功率设定下,以每分钟 4 英尺 (1.3m) 经过商业 QuickBake 1250 烘箱 (购自 EastmanKodak Company),实现由在 200°C 烘箱中加热该板 2 分钟产生的类似烘烤效果。

[0258] 可以向要印刷的平版印刷版的印刷面施涂平版油墨和润版液。最外层的未曝光区域吸收油墨,由成像和处理暴露的基材的亲水性表面吸收润版液。然后将油墨转印到适合的接收材料 (例如织物、纸张、金属、玻璃或塑料),在其上提供一个或多个所需的图像印次。如果需要,中间层“毛毡”辊可用于将油墨从印刷版转印至接收材料。如果需要,可以使用常规的清洗工具和化学品在印次之间清洗印刷版。

[0259] 给出以下实施例来说明本发明的实践,但是并不用来以任何方式加以限制。

实施例:

[0260] 材料和方法:

[0261] Agfa Thermotect 清洗存储胶液得自 Agfa 公司 (Ridgefield Park, NJ)。

[0262] Agfa RC510 清洗存储胶液也得自 Agfa 公司。

[0263] Aqua- 图像清洁剂 / 防护剂购自 Eastman Kodak Company (Rochester, NY)。

[0264] Byk® 307 为购自 Byk Chemie (Wallingford, CT) 的 25wt% 二甲苯 /- 甲氧基丙基醋酸酯溶液中的聚乙氧基化二甲聚硅氧烷共聚物。

[0265] Byk® 331 为购自 Byk Chemie 的聚醚改性的二甲聚硅氧烷共聚物。

[0266] BLO 表示 γ -丁内酯。

[0267] 共聚物 A 表示具有使用常规条件和步骤,衍生自 N- 苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸 (41.5 : 37.5 : 21mol%) 的重复单元的共聚物。

[0268] 共聚物 B 表示具有使用常规条件和步骤,衍生自 N- 苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯腈、苯乙烯和甲基丙烯酸乙二醇酯磷酸盐 (12 : 33 : 12 : 34 : 6 : 3mol%) 的重复单元的共聚物。

[0269] 共聚物 C 表示使用常规条件和步骤,衍生自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苄基酯和中间体 A (以下描述) (30 : 15 : 55wt%) 的共聚物。

[0270] 共聚物 D 表示使用常规条件和步骤,衍生自羧基苯基甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯酰胺和 N- 苯基马来酰亚胺 (37/48/10/5wt%) 的共聚物。

[0271] 共聚物 E 是使用常规条件和步骤,衍生自甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸苄基酯和中间体 A (24/24/52wt%) 的共聚物。

[0272] 结晶紫为紫色染料 C. I. 42555 ;CAS 548-62-9 [$p-(CH_3)_2NC_6H_4)_3C^+Cl^-$], 购自 Aldrich (Milwaukee, WI)。

[0273] D11 表示 N-[4-[[4-(二乙基氨基)苯基][4-(乙基氨基)-1-萘基]亚甲基]-2,5-环己二烯-1-亚基]-N-乙基-乙铵 5-苯甲酰基-4-羟基-2-甲氧基苯磺酸 (1 : 1) 盐,由 PCAS (Longjumeau, 法国) 提供。

[0274] DEK 表示二乙基甲酮。

[0275] Dow Additive 19 为购自 Dow Corning, Michigan, USA 的硅氧烷添加剂。

[0276] 乙基紫为指定的 C. I. 42600 (CAS 2390-59-2, $\lambda_{max} = 596nm$), 化学式为 $p-(CH_3CH_2)_2NC_6H_4)_3C^+Cl^-$ 。

[0277] Gum M1 为预烘烤胶液,由 MX 1591(960 份)和 EDTA 四钠盐(40 份)构成,并具有 9.9 的 pH。

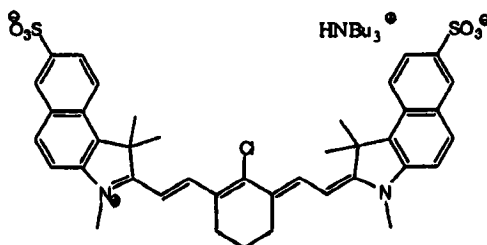
[0278] Gum N1(也为 N1 修整胶液(finisher gum))为预烘烤胶液,由 MX1591(980 份)和 EDTA 四钠盐(20 份)构成,并具有 9.4 的 pH。

[0279] 将二甲基乙酰胺(246.6g),HEMA,甲基丙烯酸 2-羟乙酯(65g)和二月桂酸二丁锡(0.42g)加入装有加热罩、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力补偿加料漏斗和氮气进口的 500ml 4-口磨砂玻璃烧瓶中,制备中间体 A。在氮气气氛下将反应混合物加热至 60℃。然后,在 60℃经 1 小时添加对甲苯磺酰异氰酸酯(98.6g)。如由 2275cm^{-1} 处的异氰酸酯红外吸收带消失所测定的,反应在六小时内完成。在反应结尾添加甲醇(5g)。所得中间体具有 163.6 的酸值并用来制备共聚物 C。

[0280] IR 染料 A 为 Kayasorb PS210CnE,一种由 Nippon Kayaku Co, Ltd., 东京,日本提供的红外吸收染料。

[0281] IR 染料 B 为由 Eastman Kodak of Rochester, NY 提供的红外吸收染料并具有以下结构:

[0282]



IR 染料 B

[0283] Mathias labdrier 购自 Mathis USA Inc. (Concord, NC)。

[0284] MX1591 为购自 Eastman Kodak(Rochester, NY) 的预烘烤胶液溶液。

[0285] PE3-S 正性工作版图图像去除剂购自 Kodak Japan Ltd. (东京)。

[0286] PGME 表示 1-甲氧基丙-2-醇(以 Dowanol®PM 获得)。

[0287] PGMEA 表示聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯(50%水),购自 Aldrich Chemical Company(密尔沃基, WI)。

[0288] Quartz 冲洗/胶液单元购自 Eastman Kodak Company(Rochester, NY)。

[0289] RX-04 为购自 Gifu Shellac, 日本的苯乙烯和马来酸酐的共聚物。

[0290] 基材 A 为 0.3mm 规格铝片,其已经电粗糙化、阳极氧化并用聚(乙烯基膦酸)处理。

[0291] T-95 树脂为根据以下步骤合成的聚合物:

[0292] 将甲基溶纤剂(199.8g), N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺(18g), 甲基丙烯酸苄基酯(11.4g), 甲基丙烯酸(3.0g), 十二烷硫醇(0.075g)和偶氮二异丁腈(Vazo-64, 购自 DuPont, 0.6g)加入到装有加热罩、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器和压力均衡加料漏斗和氮进口的 500ml 4-口磨砂玻璃烧瓶中。在氮气气氛下将反应混合物加热至 80℃。然后,在 80℃经两小时添加 N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺(55.0g), 甲基丙烯酸苄基酯(34.0g), 甲基丙烯酸(9.0g), 十二烷硫醇(0.225g), 偶氮二异丁腈(1.2g)的预混合物。反应持续另

外 8 小时,期间再添加两次引发剂 (0.35g)。所得聚合物转化率为约 99%,基于对挥发物百分比的测定。N- 甲氧基甲基甲基丙烯酰胺 / 甲基丙烯酸苄基酯 / 甲基丙烯酸的重量比为 56/34.8/9.2。使用实验室分散搅拌机 (4000rpm),使用去离子水 / 冰 (3 : 1),将树脂溶液以粉末形式沉淀,然后过滤。在室温下将粉末干燥 24 小时,第二天在烘箱中放置托盘并在 43℃干燥两天。产率为 95%,酸 值为 58(实际),对照 58.8(理论)。

[0293] UV 板清洁剂购自 Allied Pressroom Chemistry, Inc. (Hollywood, FL)。

[0294] Varn Litho Etch 142W 润版液购自 Varn International (Addison, IL)。

[0295] Varn-120 板清洁剂同样购自 Varn International。

[0296] Varn PAR 醇替换物购自 Varn International。

[0297] 内层配制料 1 :

[0298]

共聚物 A	4.54 g
共聚物 D	2.25 g
IR 染料 A	0.756 g
IR 染料 B	0.504 g
Byk [®] 307 (DEK 中的 10%溶液)	0.840 g
溶剂: (MEK/PGME/BLO/水 50/30/10/10 wt%)	110 g

[0299] 内层配制料 2 :

[0300]

共聚物 B	6.47 g
IR 染料 A	0.936 g
D11	0.078 g
Dow Additive 19	0.234 g
Byk [®] 307 (DEK 中的 10%溶液)	0.780 g
溶剂: (MEK/PGME/BLO/水 50/30/10/10 wt%)	112 g

[0301] 内层配制料 3 :

[0302]

共聚物 A	7.01 g
共聚物 D	5.34 g
IR 染料 A	1.22 g
IR 染料 B	0.910 g
D11	0.110 g
Dow Additive 19	0.530 g
Byk® 307 (DEK 中的 10%溶液)	1.14 g
溶剂: (MEK/PGME/BLO/水 50/30/10/10 wt%)	234 g

[0303] 内层配制料 4:

[0304]

共聚物 B	11.1 g
IR 染料 A	1.59 g
D11	0.100 g
Dow Additive 19	0.430 g
Byk® 331	0.030 g
溶剂: (MEK/PGME/BLO/水 50/30/10/10 wt%)	237 g

[0305] 内层配制料 5:

[0306]

共聚物 A	0.543 g
共聚物 D	0.700 g
T95 树脂	0.263 g
IR 染料 A	0.210 g
D11	0.018 g
Byk® 307 (DEK 中的 10%溶液)	1.75 g
溶剂: (MEK/PGME/BLO/水 50/30/10/10 wt%)	16.4 g

[0307] 外层配制料 1:

[0308]

共聚物 C	3.96 g
乙基紫	0.012 g
Byk® 307 (DEK 中的 10%溶液)	0.280 g
溶剂: (DEK/PGMA 92/8 wt%)	75.8 g

[0309] 外层配制料 2:

[0310]

RX-04	3.56 g
乙基紫	0.011 g
Byk® 307 (DEK 中的 10%溶液)	0.252 g
溶剂: (DEK/PGMA 92/8 wt%)	76.2 g

[0311] 外层配制料 3:

[0312]

共聚物 E	7.28 g
乙基紫	0.022 g
Byk® 307 (DEK 中的 10%溶液)	0.51 g
溶剂: (DEK/PGMA 92/8 wt%)	192 g

[0313] 外层配制料 4:

[0314]

RX-04	5.44g
结晶紫	0.060g
Dow Additive 19	0.020g
溶剂: (DEK/PGMA 92/8wt%)	194g

[0315] [0315] 外层配制料 5:

[0316]

聚合物 E	1.49 g
乙基紫(丙酮中的 1%溶液)	0.45 g
Byk® 307 (DEK 中的 10%溶液)	0.11 g
溶剂: (DEK/PGMA 92/8 wt%)	23.0 g

[0317] 平版印刷版前体 1:

[0318] 通过使用 0.012 英寸 (0.030cm) 绕线棒将内层配制料 1 施涂到基材 A 上并在 120℃ 干燥 35 秒, 达到大约 1.5g/m² 的干燥涂层重量, 制备双层 IR- 敏感的正性工作平版印刷版前体。然后使用 0.006 英寸 (0.030cm) 绕线棒将外层配制料 1 施涂到干燥的内层上并在 120℃ 干燥 35 秒, 达到大约 0.5g/m² 的干燥涂层重量。

[0319] 平版印刷版前体 2:

[0320] 通过使用 0.012 英寸 (0.030cm) 绕线棒将内层配制料 2 施涂到基材 A 上并在 120℃ 干燥 35 秒, 达到大约 1.35g/m² 的干燥涂层重量, 制备双层 IR- 敏感的正性工作平版印刷版前体。然后使用 0.006 英寸 (0.030cm) 绕线棒将外层配制料 2 施涂到干燥的内层上并在 120℃ 干燥 30 秒, 达到大约 0.45g/m² 的干燥涂层重量。

[0321] 平版印刷版前体 3:

[0322] 根据以下方法制备双层 IR- 敏感的正性工作平版印刷版前体:

[0323] 使用实验室进料斗涂布机将内层配制料 3 施涂到基材 A 上。调整施涂速率以达到

1.5g/m² 的干燥涂层重量。将涂层在 70℃干燥 60 秒。用进料斗涂布机施涂外层配制料 3, 达到 0.60g/m² 的干燥涂层重量并在 65℃干燥 60 秒。随后在 120℃将可成像元件 3 再次干燥 30 秒。

[0324] 平版印刷版前体 4 :

[0325] 根据以下方法制备双层 IR- 敏感的正性工作平版印刷版前体 :

[0326] 使用实验室进料斗涂布机将内层配制料 4 施涂到基材 A 上。调整施涂速率以达到 1.3g/m² 的干燥涂层重量。将涂层在 70℃干燥 60 秒。用进料斗涂布机施涂外层配制料 4, 达到 0.45g/m² 的干燥涂层重量并在 65℃干燥 60 秒。随后在 120℃将可成像元件 4 再次干燥 30 秒。

[0327] 平版印刷版前体 5 :

[0328] 根据以下方法制备双层 IR- 敏感的正性工作平版印刷版前体 :

[0329] 使用 0.012 英寸 (0.030cm) 绕线棒将内层配制料 5 施涂到基材 A 上并在 120℃干燥 35 秒, 达到大约 1.5g/m² 的干燥涂层重量。使用 0.006 英寸 (0.015cm) 绕线棒施涂外层配制料 5 并在 120℃干燥 35 秒, 达到大约 0.6g/m² 的干燥涂层重量。

[0330] 发明实施例 1 和 2 :

[0331] 使用 Kodak Trendsetter 800 II 量子平板照排仪使平版印刷版前体 1 和 2 成像。在 9 瓦的机头能量下, 以 69、73、78、89、96、104、113、124、138 和 155mJ/cm² 的曝光能量使内部测试图“曲线 0”成像。使用 Gum M1 作为处理溶液, 通过将其施涂到元件表面 20-30 秒, 然后用柔软的胶液吸收垫片柔和地摩擦该表面, 直到成像区域没有涂层, 来人工显影成像的前体。使用涂刷器从板表面擦净过量的处理溶液。评价前体的显影时间、产生干净的图像所需的曝光能量和产生最佳图像再现所需的曝光能量。结果在以下表 I 中给出。结果显示平版印刷版前体 1 和 2 均形成了其中能够分辨一个像素 (1 微米) 线条和间隔的图像。

[0332]

表 I

发明实施例	前体	显影时间	曝光 (清除)	曝光(最佳再现)	注释
1	1	20 秒浸泡, 20 秒柔和摩擦	96 mJ/cm ²	124 mJ/cm ²	优良图像, 高分辨率, 极易显影
2	2	20 秒浸泡, 40 秒柔和摩擦	96 mJ/cm ²	124 mJ/cm ²	优良图像, 高分辨率, 易显影
3	1	30 秒浸泡, 30 秒柔和摩擦	96 mJ/cm ²	124 mJ/cm ²	优良图像, 高分辨率, 易显影
4	2	30 秒浸泡, 30 秒柔和摩擦	96 mJ/cm ²	124 mJ/cm ²	优良图像, 高分辨率, 易显影
5	1	20 秒浸泡, 20 秒柔和摩擦	70%能量	85%能量	优良图像, 高分辨率, 易显影
6	2	30 秒浸泡, 30 秒柔和摩擦	65%能量	80%能量	优良图像, 高分辨率, 易显影

[0333] 发明实施例 3 和 4：

[0334] 根据发明实施例 1 和 2 所述的相同步骤，成像和处理平版印刷版前体 1 和 2，除了

Gum N1 用作处理溶液。以上表 I 中显示的结果与发明实施例 1 和 2 几乎相同。需要略微更长的显影时间。平版印刷版前体 1 和 2 均形成了其中能够分辨一个像素 (10 微米) 线条和间隔的图像。

[0335] 发明实施例 5 和 6 :

[0336] 在 Screen PTR4300 上使平版印刷版前体 1 和 2 成像。以 45-100% 的能量以及 5% 的增量,应用内部测试图 C1。鼓速率设定为 1000rpm。根据与发明实施例 1-2 相同的步骤处理成像的前体。评价前体的显影时间、产生干净的图像所需的曝光能量和产生最佳图像再现所需的曝光能量。结果在以上表 I 中示出。那些结果显示可以制备具有高曝光敏感度的高品质、易加工的平版印刷版前体。前体的高敏感度允许生产率最大,因为丝网平板照排仪可以以最大速率 (1000rpm) 工作。

[0337] 实施例 7 和 8 :

[0338] 使用 Kodak Trendsetter 800 II 量子平板照排仪使平版印刷版前体 1 和 2 成像。在 9 瓦的机头能量下,以 $130\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量在整个元件上使内部测试图“曲线 12”成像。从成像区域剪下 15cm 正方形并放置在托盘中,100ml 的 Gum N1 用作处理溶液。使用的处理溶液收集在玻璃瓶中。开始,由于去除的外层的分散颗粒,其是不透明的。将瓶子放置在辊上,记录处理溶液变清澈所需的时间 (“清澈时间”)。结果在以下表 II 中显示。

[0339] 表 II

[0340]

发明实施例	平版印刷版前体	清澈时间
7	1	< 10 分钟
8	2	4-5 小时

[0341] 这些数据意味着本发明的平版印刷版前体的一步法 (或用于处理的装置) 不会遇到与不可溶涂层颗粒的沉降有关的问题。

[0342] 发明实施例 9 和 10 :

[0343] 使用 Kodak Trendsetter 800 II 量子平板照排仪,以 $130\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光能量,利用合适的测试文件使平版印刷版前体 1 和 2 成像。使用 Gum N1 作为处理溶液,如发明实施例 1 和 2 所述处理成像的前体。去除过量的处理溶液之后,将所得平版印刷版直接安装在装有 Van Son RubberBase 黑色油墨 (Van Son Ink, Mineola, NY) 的 A.B.Dick 9870 复制印刷机上 (A.B.Dick, Niles, IL)。水性润版液含有水中的约 23.4ml/ 升 (3 盎斯每加仑) Varn Litho Etch 142W (Varn International, Addison, IL) 和约 23.4ml/ 升 (3 盎斯每加仑) Varn PAR (醇代替物)。用浸透润版液的非磨料抹布擦拭平版印刷版。起动印刷机,接合阻尼系统,用润版液进一步润湿印刷版。若干循环之后,接合油墨系统并印刷 200 个拷贝。按照印刷一个干净背景所需的纸张数、达到完全油墨密度的纸张数和一般图像质量,评价印刷的纸张。

[0344] 以下表 III 中所示结果显示使用 Gum N1 作为处理溶液的本发明方法对印刷拷贝的背景清洁度或图像质量没有不良影响。

[0345]

表 III

发明实施例	平版印刷版前体	印刷干净背景的纸 张数	完全油墨密度的纸 张数	注释
9	1	1	20	支持 1 个像素 (10 微米点) 的优良图像
10	2	1	20	支持 1 个像素 (10 微米点) 的优良图像

[0346] 发明实施例 11 和 12：

[0347] 使用 Kodak Trendsetter 800 II 量子平板照排仪，以 120mJ/cm² 的曝光能量，利用

合适的测试文件使平版印刷版前体 1 和 2 成像。使用 GumN1 作为处理溶液,对成像的前体进行人工处理。将处理溶液施涂到板表面上 20-30 秒,然后用柔软的吸收处理溶液的垫片柔和地摩擦该板,直到成像的区域没有涂层。使用涂刷器从板表面擦净过量的处理溶液。

[0348] 将所得平版印刷版安装在 Miehle 单张纸印刷机上。使用含有 1.5% 碳酸钙的磨损油墨和含有 Varn Litho Etch 142W (23.4ml/升) 和 PAR 醇代替物 (23.4ml/升) 的润版液进行印刷。针对以下特征评价板。

[0349] 起始堵塞 - 在测试开始时记录达到完全油墨密度的印刷的印次数。

[0350] 运转周期 - 在观察到固体和高亮磨损之前印刷的印次数。

[0351] 耐化学性 - 在 5000 次印刷下,将 UV 板清洁剂和 Varn 120 板清洁剂施涂到印刷版图像的不同区域。恢复印刷之前,使化学品在板表面上干燥 15 分钟。记录图像恢复的印刷的印次数。

[0352] 隔夜保持 - 在工作日结尾,用水剂 - 图像板清洁剂 / 防护剂清洁印刷版。次日早晨,评价印刷版相对于前晚的印刷能力。

[0353] 结果在以下表 IV 中示出。

[0354] 发明实施例 13a-c :

[0355] 使用内部测试图 ‘曲线 0’,使用 Kodak Trendsetter 800 II 量子平板照排仪使平版印刷版前体 3 成像。

[0356] 在 9 瓦的机头能量下,以 $73-138\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量范围施加曝光带。曝光的元件经过 Quartz Rinse/Gum 单元,在该设备的清洗和胶液部分均含有 Gum N1 作为唯一的处理溶液。清洗和胶液部分中的处理溶液温度分别为 30°C 和 23°C 。以 1.5、2.0 和 2.5 英尺 / 分 (0.45、0.61 和 0.76m/min) 处理成像的前体。评价所得平版印刷版在各自处理速率下产生干净图像所需的曝光能量和产生最佳图像再现所需的曝光能量。以下表 V 中所示的结果表明在市售清洗 / 胶液单元中处理时,该前体具有低曝光要求并且提供优良的图像质量。

[0357]

表 IV

发明实施例	前体	起始堵塞	运转周期 固体磨损	运转周期 高亮磨损	耐化学性	隔夜保持
11	1	25 张	25,000 印次	> 25,000 印次	< 10 张	没问题
12	2	20 张	25,000 印次	> 25,000 印次	< 10 张	没问题

表 V

发明实施例	前体	处理速率	曝光-清除	曝光-最佳再现	注释
13a	3	1.5 ft/min 或 0.45 m/min	< 73 mJ/cm ²	89 mJ/cm ²	极好图像，良好分辨率
13b	3	2.0 ft/min 或 0.61 m/min	< 73 mJ/cm ²	113 mJ/cm ²	极好图像，良好分辨率
13c	3	2.5 ft/min 或 0.76 m/min	< 73 mJ/cm ²	138 mJ/cm ²	极好图像，良好分辨率

[0358] 发明实施例 14a-b：

[0359] 使用内部测试图‘曲线 0’，使用 Kodak Trendsetter 800 II 量子平板照排仪使平

版印刷版前体 4 成像。

[0360] 在 9 瓦的机头能量下,以 $73\text{--}138\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量范围施加曝光带。曝光的前体经过 Quartz Rinse/Gum 单元,在该设备的清洗和胶液部分均含有 Gum N1 作为唯一的处理溶液。清洗和胶液部分中的处理溶液温度分别为 30°C 和 23°C 。以 1.0 和 1.5 英尺 / 分 (0.30 和 0.45m/min) 处理成像的前体。评价所得平版印刷版在各自处理速率下产生干净图像所需的曝光能量和产生最佳图像再现所需的曝光能量。以下表 VI 中所示的结果表明当使用市售清洗 / 胶液单元处理时,该前体具有低曝光要求并且提供优良的图像质量。

[0361]

表 VI

发明实施例	前体	处理速率	曝光-清除	曝光-最佳再现	注释
14a	4	1.0 ft/min 或 0.30 m/min	< 73 mJ/cm ²	138 mJ/cm ²	极好图像，良好分辨率
14b	4	1.5 ft/min 或 0.45 m/min	104 mJ/cm ²	138 mJ/cm ²	极好图像，良好分辨率

[0362] 发明实施例 15：

[0363] 使用内部测试图‘曲线 0’，使用 Kodak Trendsetter 800 II 量子平板照排仪使平

版印刷版前体 1 成像。

[0364] 在 8 瓦的机头能量下,以 $69\text{--}155\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量范围施加曝光带。在保持在 40°C 温度下的含有 Agfa Thermotect 清洗存储胶液作为处理溶液的盘中处理曝光的前体。利用轻摩擦,在约 60 秒中显影成像的前体。产生干净图像的最小曝光要求为 $78\text{mJ}/\text{cm}^2$,产生最佳分辨率所需的曝光能量为 $113\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0365] 发明实施例 16:

[0366] 使用内部测试图‘曲线 0’,使用 Kodak Trendsetter 800II 量子平板照排仪使平版印刷版前体 2 成像。

[0367] 在 8 瓦的机头能量下,以 $69\text{--}155\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的能量范围施加曝光带。在保持在 40°C 温度下的含有 Agfa Thermotect 清洗存储胶液作为处理溶液的盘中处理曝光的前体。利用轻摩擦,在约 60 秒中显影成像的前体。得到干净图像的最小曝光要求为 $78\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。产生最佳分辨率所需的曝光能量为 $104\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0368] 发明实施例 17:

[0369] 使用 Screen PTR4300 平板照排仪使平版印刷版前体 3 成像。以 80% 的曝光能量和 1000rpm 的鼓速率,应用内部测试图 C1。在使用保持在 40°C 温度下的 Agfa RC510 清洗存储胶液作为处理溶液的盘中处理曝光的前体。利用轻摩擦,在约 120 秒中显影成像的前体。产生具有优异对比度的高分辨率图像。

[0370] 发明实施例 18:

[0371] 以 60–100% 的能量和 5% 的增量,以及设定为 1000rpm 的鼓速率,使用内部测试图‘C1’,在 Screen PTR4300 平板照排仪上使平版印刷版前体 5 成像。根据与发明实施例 1 和 2 相同的步骤处理成像的前体,除了使用 Gum N1 胶液作为处理溶液。前体需要 80% 的曝光能量来清除曝光区域,最佳分辨率发生在 90% 的曝光能量下。

[0372] 将平版印刷版前体 5 切成两条,分别放置在 190°C 和 230°C 的 MathisLabdrier 烘箱中 2 分钟。将 PE3-S 图像去除剂施涂到烘烤的前体表面上 10 分钟,用水洗掉。然后评价由图像去除剂去除的涂层量。由于图像去除剂去除少于 20% 的涂层,认为在 190°C 烘烤的前体大部分固化。在 230°C 烘烤的前体充分固化并且完全不能被图像去除剂侵蚀。

[0373] 发明实施例 18 表明可以制备在较低温度下也可充分烘烤的易加工的平版印刷版前体。例如,可以联机(组合)使用清洗/胶液单元(例如 Quartz 850R/G)和 Kodak Quickbake 烘箱来实现各步骤的组合。与常规烘箱相比,Quickbake 烘箱使用较少的能量并且具有更小的环境影响。烘烤的前体可以经受更严酷的印刷条件并且可用来印刷更多的印次。

[0374] 本发明已经特别参考其某些优选实施方案加以详细描述,但是应理解在本发明精神和范围内可以实现各种变化和改进。