

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/029 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

G03F 7/033 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780005613.2

[43] 公开日 2009年3月11日

[11] 公开号 CN 101384962A

[22] 申请日 2007.2.6

[21] 申请号 200780005613.2

[30] 优先权

[32] 2006.2.17 [33] US [31] 11/356,518

[86] 国际申请 PCT/US2007/003077 2007.2.6

[87] 国际公布 WO2007/097907 英 2007.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.15

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 T·陶 P·R·维斯特

S·A·贝克利 N·R·米勒

[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 韦欣华

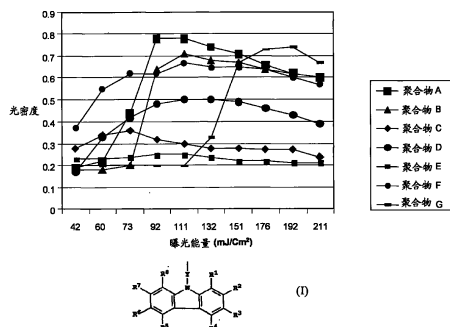
权利要求书5页 说明书26页 附图1页

[54] 发明名称

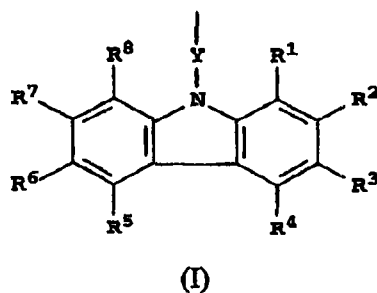
辐射敏感性组合物和可成像材料

[57] 摘要

负性工作辐射敏感性组合物包括聚合物粘结剂，该聚合物粘结剂包括聚合物主链和与该聚合物主链连接的由结构(I)表示的咪唑衍生物，其中Y是直接键或连接基，R¹-R⁸独立地是氢，或烷基、烯基、芳基、卤素、氰基、烷氧基、酰基、酰氧基或羧酸酯基，或任何相邻的R¹至R⁸基团可以一同形成碳环或杂环基团或稠合芳族环。该组合物能对最大波长为150-1500nm的辐射敏感，并且可以用来制备负性工作可成像元件，该可成像元件成像和显影为平版印刷板。



1. 辐射敏感性组合物，包含：
 - 可自由基聚合的组分；
 - 引发剂组合物，该引发剂组合物在暴露于成像辐射下时能够产生足以引发所述可自由基聚合的组分的聚合的自由基，
 - 敏化染料，和
 - 聚合物粘结剂，其包括聚合物主链并具有与该聚合物主链连接的由以下结构 (I) 表示的卟啉衍生物：



其中Y是直接键或连接基， R^1 - R^8 独立地是氢，或烷基、烯基、芳基、卤素、氰基、烷氧基、酰基、酰氧基或羧酸酯基，或任何相邻的 R^1 至 R^8 基团可以一同形成碳环或杂环基团或稠合芳族环。

2. 权利要求1的组合物，其中Y是直接键， R^1 - R^8 独立地是氢或含1-8个碳原子的烷基或卤素基团。

3. 权利要求2的组合物，其中 R^1 - R^8 中的每一个是氢。

4. 权利要求1的组合物，其中所述敏化染料具有650-1500nm的 λ_{\max} 。

5. 权利要求1的组合物，其中所述敏化染料具有150-650nm的 λ_{\max} 。

6. 权利要求5的组合物，其中所述敏化染料由结构G-(Ar₁)₃或Ar₁-G-Ar₂表示，其中Ar₁和Ar₂是相同或不同的取代或未取代的碳环芳基，G是咪喃、咪唑或咪唑二唑环，或Ar₂也可以亚芳基-G-Ar₁或亚芳基-G-Ar₂基。

7. 权利要求6的组合物，其中所述敏化染料具有结构G-(Ar₁)₃，其中所述Ar₁中的每一个被伯、仲或叔胺取代。

8. 权利要求1的组合物，其中所述可自由基聚合的组分包含烯属

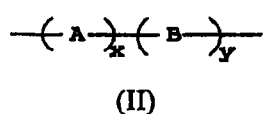
不饱和可聚合基团或可交联烯属不饱和基团。

9. 权利要求1的组合物,其中所述引发剂组合物包括三嗪化合物、过氧化物、2,4,5-三芳基咪唑基二聚物、镧盐、脲醚或酯、N-苯基甘氨酸或其衍生物、苯胺基双乙酸或其衍生物、硫醇化合物或这些化合物中两种或多种的结合物。

10. 权利要求1的组合物,其中所述引发剂组合物包括有机硼盐、碘镧、铊、s-三嗪或这些化合物中两种或多种的结合物。

11. 权利要求1的组合物,其中所述引发剂组合物以0.5-30%的量存在,所述可自由基聚合的组分以10-70%的量存在,所述敏化剂以1-20%的量存在,所述聚合物粘结剂以10-90%的量存在,所有百分率基于组合物总固体计。

12. 权利要求1的组合物,其中所述聚合物粘结剂具有1,000-1,000,000的数均分子量和5-400 mg KOH/g的酸值,并且由以下结构(II)表示:



其中A表示包含由结构(I)表示的咪唑衍生物的重复单元,B表示衍生自不包含咪唑衍生物的烯属不饱和可聚合单体的重复单元,x为0.1-99.9mol%,y为0.1-99.9mol%,基于总重复单元计。

13. 权利要求12的组合物,其中B表示衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸胺、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸、苯乙烯属单体、N-取代的马来酰亚胺、乙酸乙烯酯、马来酸酐或甲基丙烯酸2-羟乙酯的重复单元,x为5-50mol%,y为50-95mol%,和所述聚合物粘结剂具有5,000-100,000的数均分子量和10-200 mg KOH/g的酸值。

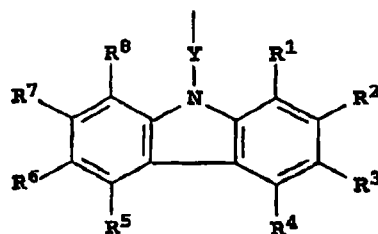
14. 负性工作可成像元件,包括其上具有可成像层的基材,该可成像层包含:

可自由基聚合的组分;

引发剂组合物,该引发剂组合物在暴露于成像辐射下时能够产生足以引发所述可自由基聚合的组分的聚合的自由基,

敏化染料,和

聚合物粘结剂，其包括聚合物主链并具有与该聚合物主链连接的由以下结构 (I) 表示的吡唑衍生物：



(I)

其中Y是直接键或连接基， R^1 - R^8 独立地是氢，或烷基、烯基、芳基、卤素、氰基、烷氧基、酰基、酰氧基或羧酸酯基，或任何相邻的 R^1 至 R^8 基团可以一同形成碳环或杂环基团或稠合芳族环。

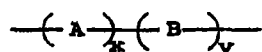
15. 权利要求14的元件，其中所述基材是磷酸阳极化、聚(丙烯酸)处理的铝基材或硫酸阳极化、磷酸盐/氟化物处理的铝基材。

16. 权利要求14的元件，其中所述敏化染料具有750-1200nm的 λ_{max} ，所述可自由基聚合的组分包含烯属不饱和可聚合基团或可交联烯属不饱和基团，所述引发剂组合物包含碘镧硼酸盐、铈或s-三嗪，或两种或多种这些化合物的结合物。

17. 权利要求14的元件，其中所述敏化染料具有150-750nm的 λ_{max} ，所述可自由基聚合的组分包含烯属不饱和可聚合基团或可交联烯属不饱和基团，所述引发剂组合物包含三嗪化合物、过氧化物、2,4,5-三芳基咪唑基二聚物、镧盐、脲醚或酯、N-苯基甘氨酸或其衍生物、苯胺基双乙酸或其衍生物、硫醇化合物或两种或多种这些化合物的结合物。

18. 权利要求14的元件，其中所述引发剂组合物以0.5-30%的量存在，所述可自由基聚合的组分以10-70%的量存在，所述敏化剂以1-20%的量存在，所述聚合物粘结剂以10-90%的量存在，所有百分率基于干可成像层重量计。

19. 权利要求14的元件，其中所述聚合物粘结剂具有1,000-1,000,000的数均分子量和5-400 mg KOH/g的酸值，并且由以下结构 (II) 表示：



(II)

其中A表示包含由结构(I)表示的咪唑衍生物的重复单元, B表示衍生自不包含咪唑衍生物的烯属不饱和可聚合单体的重复单元, x为0.1-99.9mol%, y为0.1-99.9mol%, 基于总重复单元计。

20. 权利要求19的元件, 其中B表示衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸、苯乙烯属单体、N-取代的马来酰亚胺、乙酸乙烯酯、马来酸酐或甲基丙烯酸2-羟乙酯的重复单元, x为5-50mol%, y为50-95mol%, 和所述聚合物粘结剂具有5,000-100,000的数均分子量和10-200 mg KOH/g的酸值。

21. 权利要求14的元件, 其中当所述敏化剂具有750-900nm的 λ_{\max} 时, 所述引发剂组合物包含碘鎓硼酸盐, 或当所述敏化剂具有150-650nm的 λ_{\max} 时, 所述引发剂组合物包含六芳基双咪唑, 所述可自由基聚合的组分衍生自多官能化异氰酸酯化合物和一种或多种含羧基的脲脲烷或脲烷(甲基)丙烯酸酯的反应, 所述聚合物粘结剂包含衍生自N-乙烯基咪唑的重复单元。

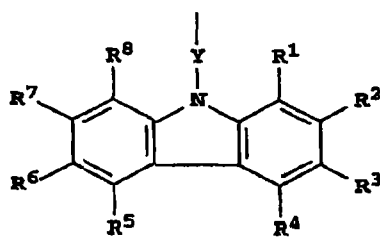
22. 负性工作印刷板的制造方法, 包括:

A) 将可成像元件成像曝光, 该可成像元件包括其上具有可成像层的基材, 该可成像层包含: 可自由基聚合的组分;

引发剂组合物, 该引发剂组合物在暴露于成像辐射下时能够产生足以引发所述可自由基聚合的组分的聚合的自由基,

敏化染料, 和

聚合物粘结剂, 其包括聚合物主链并具有与该聚合物主链连接的由以下结构(I)表示的咪唑衍生物:



(I)

其中Y是直接键或连接基， R^1 - R^8 独立地是氢，或烷基、烯基、芳基、卤素、氰基、烷氧基、酰基、酰氧基或羧酸酯基，或任何相邻的 R^1 至 R^8 基团可以一同形成碳环或杂环基团或稠合芳族环，以在所述可成像层中形成成像和未成像区域，

B) 将所述成像曝光的可成像层显影以仅除去所述未成像区域，和
C) 任选地，在步骤A之后将所述成像曝光的元件烘烤。

23. 权利要求22的方法，其中使用具有最大波长为700-1200nm的辐射进行所述成像曝光步骤A。

24. 权利要求22的方法，其中使用最大波长为150-700nm的辐射进行所述成像曝光步骤A，并且所述可成像元件任选地包括布置在所述可成像层上的氧不透性外涂层。

25. 由权利要求22的方法获得的成像元件。

辐射敏感性组合物和可成像材料

发明领域

本发明涉及辐射敏感性组合物和可成像元件例如负性工作印刷板前体。更具体地说，涉及高度敏感辐射敏感性组合物和可以在150-1500nm的波长下成像的可成像元件。本发明还涉及使用这些可成像元件提供例如，平版印刷板的方法。

发明背景

辐射敏感性组合物通常用于制备可成像材料，包括平版印刷板前体。此种组合物通常包括辐射敏感性组分、引发剂体系和粘结剂，它们中的每一种已经是提供物理性能和因此成像性能的各种改进的研究焦点。

印刷板前体领域的最新发展涉及使用辐射敏感性组合物，该组合物可以借助于激光或激光二极管成像，并且更具体地说，可以在机(on-press)成像和/或显影。激光曝光不要求常规的卤化银图形技术膜作为中间信息载体(或"掩模")，因为激光可以通过计算机直接控制。用于商购图像调节器的高性能激光器或激光二极管通常发射波长至少700nm的辐射，并因此要求该辐射敏感性组合物在电磁波谱的近红外或红外区中是敏感的。然而，其它有用的辐射敏感性组合物经设计采用紫外线或可见辐射成像。

存在两种可能的使用辐射敏感性组合物制备印刷板的方法。对于负性工作印刷板，使辐射敏感性组合物中的曝光区域硬化并在显影期间洗掉未曝光的区域。对于正性工作印刷板，将曝光区域溶于显影剂并且未曝光的区域变成图像。

负性工作辐射敏感性组合物和可成像元件例如，在美国专利6,309,792(Hauck等人)、6,569,603(Furukawa等人)和6,899,994(Huang等人)和EP 1,182,033(Fujimako等人)和EP 1,449,650(Goto)中进行了描述。

待解决的问题

美国专利4,774,163 (Higashi) 描述了用于光刻胶和印刷板制备的可光致聚合组合物, 其包含吡唑衍生物和任选的线性聚合物粘结剂。

虽然许多已知的负性工作辐射敏感性组合物可用于该工业, 但是仍需要改进光敏性。此外, 已知的负性工作可成像元件在成像曝光之后并且在显影之前通常要求预加热步骤以提高可成像层内的交联。

当可能时, 工业中希望减少加工步骤, 包括常规的预加热步骤。还需要一类可以使用各种成像装置在150-1500nm的各种波长下成像的组合物。

发明内容

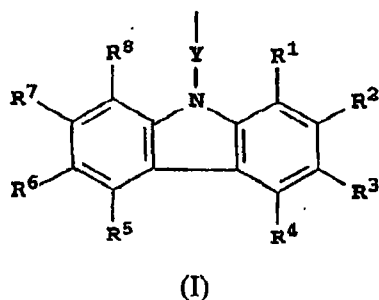
本发明提供辐射敏感性组合物, 其包含:

可自由基聚合的组分;

引发剂组合物, 该引发剂组合物在暴露于成像辐射下时能够产生足以引发该可自由基聚合的组分的聚合的自由基,

敏化染料, 和

聚合物粘结剂, 其包括聚合物主链并具有与该聚合物主链连接的由以下结构 (I) 表示的吡唑衍生物:



其中Y是直接键或连接基, R^1 - R^8 独立地是氢, 或烷基、烯基、芳基、卤素、氰基、烷氧基、酰基、酰氧基或羧酸酯基, 或任何相邻的 R^1 至 R^8 基团可以一同形成碳环或杂环基团或稠合芳族环。

本发明还提供负性工作可成像元件, 其包括其上具有可成像层的基材, 该可成像层包含上述辐射敏感性组合物。

本发明还提供负性工作印刷板的制造方法, 包括:

A) 将本发明的可成像元件 (例如, 如上所述的可成像元件) 成像曝光, 以在该可成像层中形成成像和未成像的区域,

B) 将该成像曝光的可成像层显影以仅除去该未成像区域, 和
C) 任选地, 在步骤A之后将该成像曝光的元件烘烤。

本发明还提供了由上述方法获得的成像元件。本发明提供许多优点。负性工作辐射敏感性组合物和可成像元件可以通过选择合适的敏化染料设计为在150-1500nm的任何波长下是敏感和可成像的。因此, 可以使用紫外线(UV)或可见辐射, 或者使用红外辐射(IR)进行成像。此外, 不需要预加热步骤并且通过使用特定的粘结剂达到了成像辐射的敏感性(数字速度)和耐久性的改进, 该粘结剂包含由结构I表示的侧挂呋唑基团。

附图简述

图1是下面实施例1-4中所述的光密度vs.曝光能量(mJ/cm^2)数据的图示。

发明详述

定义

本文所使用的"酸值"是中和一克物质(例如, 可自由基聚合的组分或聚合物粘结剂, 如下所述)中的游离酸基团所要求的KOH的毫克数。

除了文中另有说明以外, 否则当在本文中使用时, 术语"辐射敏感性组合物"、"可成像元件"和"印刷板前体"意味着参考本发明实施方案。

此外, 除了文中另有说明以外, 本文描述的各种组分例如"聚合物粘结剂"、"敏化染料"、"可自由基聚合的组分"、"聚合物粘结剂"和类似的术语还涉及这些组分的混合物。因此, 冠词"a"的使用不一定意味着仅涉及单一组分。此外, 除非另有说明, 否则百分率是指干重量百分率。

对于任何关于聚合物的术语的定义说明, 请参考International Union of Pure and Applied Chemistry ("IUPAC")出版的"Glossary of Basic Terms in Polymer Science", Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)。然而, 任何在本文中明确给出的定义都应该被认为是决定性的。

术语"聚合物"是指包括低聚物的高和低分子量聚合物并且均聚物

和共聚物。

术语"共聚物"是指衍生自两种或更多种不同单体的聚合物。

术语"主链"是指聚合物中与许多侧基连接的原子链。此种主链的一个实例是由一种或多种烯属不饱和可聚合单体的聚合获得的"全碳"主链。然而,其它主链可以包括杂原子,其中聚合物是通过缩合反应或一些其它手段形成的。

辐射敏感性组合物

本发明一个方面是辐射敏感性组合物,其可以用于需要可使用适合的电磁辐射聚合的涂层的任何场合,并且尤其是希望除去涂覆和成像的组合物的未曝光区域的场合。辐射敏感性组合物可以用于光掩膜平版印刷、光致抗蚀剂、压印平版印刷、微电子和微光设备,印刷电路板、漆和模塑组合物。优选地,它们用来制备负性工作平版印刷板前体和成像的平版印刷板,它们将在下面更详细的限定。

存在于辐射敏感性组合物之中的可自由基聚合的组分包含可以使用自由基引发聚合的任何可聚合基团。例如,可自由基聚合的组分可以包含加成可聚合烯属不饱和基团、可交联烯属不饱和基团、开环可聚合基团、叠氮基、芳基重氮盐基团、芳基重氮磺酸盐基团或它们的结合物。

可以聚合或交联的适合的烯属不饱和化合物包括具有一个或多个可聚合基团的烯属不饱和可聚合单体,包括醇的不饱和酯,例如多元醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。还可以使用低聚物和/或预聚物,例如脲烷丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、环氧化物丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯和不饱和聚酯树脂。

尤其有用的自由基可聚合组分包含具有多丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团和其结合物的加成可聚合烯属不饱和基团,例如多官能化丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体。这些化合物的实例包括但不限于,1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇、新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三丙烯酰氧基乙基异氰脲酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、乙二醇甘油三丙烯酸酯、甘油环氧基三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和相应的甲基丙烯酸酯。

或者，可以使用具有自由基可聚合基团的低聚物，例如聚酯丙烯酸酯、脲烷丙烯酸酯、环氧基丙烯酸酯和相应的甲基丙烯酸酯，它们中的每一种可以包括丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

更尤其是有用的自由基可聚合化合物包括衍生自含多个可聚合基团的脲脲烷（甲基）丙烯酸酯或脲烷（甲基）丙烯酸酯的那些。例如，最优的可自由基聚合的组分可以通过使基于六亚甲基二异氰酸酯的 DESMODUR[®] N100脂族多异氰酸酯树脂（Bayer Corp., Milford Conn.）与羟乙基丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应来制备。其它优选的自由基可聚合化合物可以从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）及可能对本领域技术人员显而易见的其它化合物。

许多其它自由基可聚合化合物为本领域技术人员所公知并在相当多文献中进行了描述，包括：Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists. A. Reiser, Wiley, New York, 1989, pp. 102 - 177; "Photopolymers: Radiation Curable Imaging Systems", B. M. Monroe, Radiation Curing: Science and Technology, S.P. Pappas, Ed., Plenum, New York, 1992, pp. 399 - 440; 和"Polymer Imaging", A.B. Cohen 和 P. Walker, Imaging Processes and Material, J.M. Sturge, et al., Eds., Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, pp. 226 - 262。有用的自由基可聚合组分还在EP 1,182,033A1（上面指出）中从[0170]段起进行了描述。

在一些实施方案中，可自由基聚合的组分以足以提供大于0 mg KOH/克可聚合组分，通常0-200 mg KOH/克可聚合组分的酸值的量包含羧基。优选地，酸值为0-100 mg KOH/克可聚合组分，更优选为0-60 mg KOH/克可聚合组分。

含羧基的自由基可聚合化合物可以按许多方法制备。例如，含羧基的低聚物可以如美国专利4,228,232（Rousseau）的第4栏（42行）-第5栏（19行）和第7栏（14行）-第8栏（45行）的教导中所述那样制备。可以优选在自由基可聚合结构部分的加成之后通过使低聚物主链上残存的羟基与含游离羧基的化合物（例如二羧酸或酸酐）反应将羧基添加到该低聚物中。所得的低聚物可以聚合而提供所需羧基取代的聚合

物。

或者，聚（脲脲烷）丙烯酸酯或聚（脲烷）丙烯酸酯可以由二异氰酸酯与含游离羧基的二元醇的反应制备，类似于美国专利5,919,600（Huang等人）描述的烯丙基官能化聚氨酯的制备。

可自由基聚合的组分以通常足以使得辐射敏感性组合物在辐射曝光之后不溶于水性显影剂的量存在于该组合物中。例如，可自由基聚合的组分与聚合物粘结剂的重量比通常为5:95-95:5，优选10:90-90:10，更优选30:70-70:30。基于辐射敏感性组合物中的总固体，或可成像层的总干重，可自由基聚合的组分可以以10-70%，优选20-50%的量存在。

辐射敏感性组合物还包括引发剂组合物，该引发剂组合物在该组合物暴露于成像曝光下时产生足以引发所述可自由基聚合的组分的聚合反应的自由基，该引发剂组合物可以例如，用于使对紫外、可见和/或红外光谱区（对应于150-1500nm的光谱范围）中的电磁辐射敏感的组合物成像。一些引发剂组合物可以用在任何曝光波长下，但是其它在某些区域的电磁波谱内曝光时是最有用的。

一般而言，适合的引发剂组合物包含化合物，这些化合物包括但不限于，胺（例如烷醇胺），硫醇化合物，苯胺双乙酸或其衍生物，N-苯基甘氨酸和其衍生物，N,N-二烷基氨基苯甲酸酯，N-芳基甘氨酸和其衍生物（例如N-苯基甘氨酸），芳族磺酰基卤化物，三卤代甲基砷，亚胺（例如N-苯甲酰氧基苯邻二甲酰亚胺），重氮磺酸酯，9,10-二氢蒽衍生物，含至少2个羧基的N-芳基、S-芳基或O-芳基多元羧酸，所述羧基中至少一个与芳基结构部分的氮、氧或硫原子键接（例如West等人的美国专利5,629,354中描述的苯胺双乙酸和其衍生物及其它“共引发剂”），含1-3个CX₃基团的1,3,5-三嗪衍生物，其中X独立地表示氯或溴原子[例如2-苯基-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪、2,4,6-三（三氯甲基）-s-三嗪、2-甲基-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪、2-（苯乙烯基-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪、2-（对甲氧基苯乙烯基）-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪、2-（4-甲氧基-萘-1-基）-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪、2-（4-乙氧基萘-1-基）-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪和2-（4-（2-乙氧基乙基）-萘-1-基）-4,6-双（三氯甲基）-s-三嗪]、脲醚和脲酯（例如衍生自苯偶姻的那些）， 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（例如氢过氧化异丙苯基），偶氮化合物（例如偶氮双-异丁腈），例如美国专利4,565,769（Dueber等人）中描述的2,4,5-三芳基咪唑基二聚物（亦称六芳基双咪唑，或"HABI"），如美国专利4,997,745（Kawamura等人）所述的与光敏剂结合的三卤甲基三嗪，用于UV和可见光活化的3-酮香豆素，硼酸盐和有机硼酸盐例如美国专利6,562,543（Ogata等人）中描述的那些，和𨭎盐（例如铵盐、二芳基碘𨭎盐、三芳基铊盐、芳基重氮盐和N-烷氧基吡啶𨭎盐）。其它已知的引发剂组合物组分例如在美国专利申请公开2003/0064318（上面指出）中进行了描述。UV和可见光敏感性辐射敏感性组合物的尤其有用的引发剂组合物组分包括六芳基双咪唑例如2,2-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑。上面指出的三嗪可以用于在大约任何波长下的曝光，包括UV和可见辐射曝光。

对于IR-敏感性辐射敏感性组合物，优选的引发剂组合物包含𨭎盐，包括但不限于，铊、氧基氧化铊、氧基铊、氧化铊、铵、硒𨭎、砷𨭎、磷𨭎、重氮𨭎或卤𨭎。有用的𨭎盐（包括代表性实例）的更多细节提供于美国专利申请公开2002/0068241（Oohashi等人）、WO 2004/101280（Munnelly等人）和美国专利5,086,086（Brown-Wensley等人）、5,965,319（Kobayashi）和6,051,366（Baumann等人）。例如，适合的磷𨭎盐包括含四个有机取代基的带正电的高价磷原子。适合的铊盐例如三苯基铊盐包括含三个有机取代基的带正电的高价硫。适合的重氮盐具有带正电的偶氮基（即-N=N⁺）。适合的铵盐包括含四个有机取代基的带正电的氮原子例如取代的季铵盐，和季氮杂环例如N-烷氧基吡啶𨭎盐。适合的卤𨭎盐包括含两个有机取代基的带正电的高价卤素原子。𨭎盐通常包括适合数目的带负电的平衡离子例如卤离子、六氟磷酸根、硫代硫酸根、六氟锑酸根、四氟硼酸根、磺酸根、氢氧根、高氯酸根、正丁基三苯基硼酸根、四苯基硼酸根及本领域技术人员显而易见的其它。

卤𨭎盐是更优选的，碘𨭎盐是最优选的。在一个优选实施方案中，𨭎盐具有带正电的碘𨭎、(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]结构部分和适合的带负电的平衡离子。这样一种碘𨭎盐的代表性实例可从Ciba Specialty Chemicals（Tarrytown, NY）作为Irgacure[®] 250获得，它是六氟磷酸(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]碘𨭎并且在75%碳酸亚

丙酯溶液中提供。

引发剂组合物中的自由基产生化合物通常基于组合物总固体或可成像层的总干重以0.5%-30%，优选1-15%的量存在于辐射敏感性组合物之中。各种敏化剂的最佳量可以对各种化合物和希望的辐射敏感性组合物的敏感性而不同并且将对本领域技术人员是显而易见的。

辐射敏感性组合物包括一种或多种敏化剂，该敏化剂使该组合物对 λ_{\max} 从电磁波谱的UV到IR区域的辐射（即150-1500nm）敏感。一些敏化剂可以用在任何波长下，但是大多数敏化剂在某些波长范围内是最有用的。例如，一些敏化剂对在150-650nm（UV到可见光）的曝光波长下的使用是最佳的，而其它对在650-1500nm（近IR和IR）的曝光波长下的使用是最佳的。

在一些优选的实施方案中，辐射敏感性组合物包含UV敏化剂，其中自由基产生化合物是UV辐射敏感性的（即150-450nm），因此促进光致聚合。典型的UV辐射敏感性自由基产生化合物包括酮香豆素（尤其是与作为副共引发剂的多元羧酸自由基产生化合物，例如苯胺基-N,N-双乙酸结合），例如美国专利4,997,745（Kawamura等人）中描述的二氯甲基三嗪和二芳基碘鎓盐。可以使用副共引发剂，例如二茂钛（titanocenes）、多元羧酸、卤代烷基三嗪、六芳基双咪唑，硼酸盐和包含被烷氧基或酰氧基基团取代的杂环氮原子的光氧化剂，如美国专利5,942,372（West等人）中所述。

还可以使用在电磁波谱的可见光谱区（即400-650nm）中吸收的敏化剂。这些敏化剂的实例是本领域中熟知的并且包括美国专利6,569,603（上面指出）的17-22栏中描述的化合物。

其它有用的可见光和UV敏感性增敏组合物包括花青染料、二芳基碘盐和共引发剂（如上所述），如美国专利5,368,990（Kawabata等人）中所述。

在更优选的实施方案中，使辐射敏感性组合物对375-450nm范围内的“紫光”辐射敏感。此类组合物的有用的敏化剂包括某些氧杂苯鎓（pyrilium）和硫代氧杂苯（thiopyrilium）染料。

紫光/可见光谱区敏化的其它有用的敏化剂是2,4,5-三芳基咪唑衍生物，如WO 2004/074930（Baumann等人）中所述。这些化合物可以单独地使用或与上述共引发剂，特别是上述的1,3,5-三嗪一起使用。有

用的2,4,5-三芳基噁唑衍生物可以由结构G-(Ar₁)₃表示,其中Ar₁是相同或不同的取代或未取代的环中含6-12个碳原子的碳环芳基,G是咪喃、噁唑或噁二唑环。Ar₁基可以取代有一个或多个卤素、取代或未取代的烷基、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。因此,芳基可以分别取代有一个或多个R'₁至R'₃基,它们独立地是氢或含1-20个碳原子的取代或未取代的烷基(例如甲基、乙基、异丙基、正己基、苄基和甲氧基甲基)、环中含6-10个碳原子的取代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)、环中含5-10个碳原子的取代或未取代的环烷基、-N(R'₄)(R'₅)基或-OR'₆基,其中R'₄至R'₆独立地表示如上面所限定的取代或未取代的烷基或芳基。优选地,R'₁至R'₃中至少一个是-N(R'₄)(R'₅)基,其中R'₄和R'₅是相同或不同的烷基。每一Ar₁基的优选的取代基包括相同或不同的伯、仲和叔胺,更优选它们是相同的二烷基胺。

另一个类有用的紫光/可见光辐射敏化剂包括由结构Ar₁-G-Ar₂表示的化合物,其中Ar₁和Ar₂是相同或不同的取代或未取代的环中含6-12个碳原子的芳基,或Ar₂可以是亚芳基-G-Ar₁或亚芳基-G-Ar₂基,G是咪喃、噁唑或噁二唑环。Ar₁与上面所限定的相同,Ar₂可以是与Ar₁相同或不同的芳基。"亚芳基"可以是任何对Ar₁限定的芳基但是移除了氢原子以性质上赋予它们二价。

其它有用的紫光-可见光辐射敏化剂是WO 2004/074929 (Baumann等人)中描述的化合物。这些化合物包含与间隔基结构部分相连接的不同或不同的芳族杂环基团,该间隔基结构部分包含至少一个与该芳族杂环基团共轭的碳-碳双键,并且由所述出版物的通式(I)更详细地表示。

在对红外辐射敏感的本发明实施方案中,辐射敏感性组合物可以进一步包含红外辐射吸收性化合物("IR吸收性化合物"),其吸收700-1500nm,优选750-1200nm的辐射。这些IR吸收性化合物与镧盐结合使用是尤其有用的,以提高可聚合组分的聚合和产生更耐用的印刷板。

适合的IR染料的实例包括但不限于,偶氮染料、方酸(squarilium)染料、cro cunate染料、三芳基胺染料、噁唑镧染料、吡啶镧染料、氧

杂菁染料、oxaxolium染料、花青染料、部花青染料、酞菁染料、吡啶菁染料、吡啶三碳菁染料、噻三碳菁染料、硫菁染料、噻三碳菁染料、部花青染料、隐花青染料、茶酞菁染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、chalcogenopyryloarylidene和bi(chalcogenopyrylo) polymethine染料、氧基中氮茛(oxyindolizine)染料、吡喃𬝓染料、吡啶偶氮染料、噻嗪染料、茶醌染料、葱醌染料、醌亚胺染料、甲川染料、芳基甲川染料、斯夸昔染料、噻唑染料、克酮素(croconine)染料、卟吩染料和上述染料类的任何取代的或离子的形式。适合的染料还在美国专利6,569,603(上面指出,参见22-28栏)和5,208,135(Patel等人)中进行了描述。

含阴离子发色团的花青染料也可用于本发明。例如,花青染料可以具有含两个杂环基团的发色团。在另一个实施方案中,花青染料可以具有至少两个磺酸基,更具体地说两个磺酸基和两个假吡啶基。这类有用的IR-敏感性花青染料尤其可用于可即刻显影的辐射敏感性组合物和可成像元件,例如美国专利申请公开2005-0130059(Tao)中所述那样。

花青染料还可以与三卤甲基三嗪和有机硼盐结合地使用,例如美国专利5,496,903(Watanabe等人)中所述那样。

一类适合的花青染料的概述由本文引用的WO 2004/101280第0026段中的通式显示,并且有用的IR吸收性化合物的两个具体实例在下面实施例中命名为IR吸收性染料I和II。

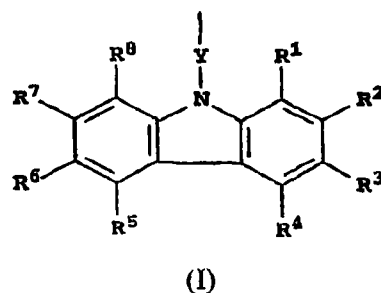
除了低分子量IR-吸收性染料之外,还可以使用与聚合物键接的IR染料结构部分。此外,也可以使用IR染料阳离子,即该阳离子是染料盐的IR吸收性部分,该染料盐与侧链中包含羧基、磺基、二氧磷基或磷酰基的聚合物发生离子相互作用。

近红外吸收性花青染料也是有用的并且例如在美国专利6,309,792(Hauck等人)、6,264,920(Achilefu等人)、6,153,356(Urano等人)、5,496,903(Watanate等人)中进行了描述。适合的染料可以使用常规方法和起始材料形成或由各种商业源获得,包括American Dye Source(Baie D'Urfe, Quebec, Canada)和FEW Chemicals(Germany)。用于近红外二极管激光束的其它有用的染料例如,在美国专利4,973,572(DeBoer)中进行了描述。

有用的IR吸收性化合物包括炭黑，包括用本领域中熟知的增溶基表面官能化的炭黑。与亲水性、非离子聚合物接枝的炭黑例如FX-GE-003（由Nippon Shokubai制造），或用阴离子基团表面官能化的炭黑例如CAB-O-JET[®] 200或CAB-O-JET[®] 300（由Cabot Corporation制造）也是有用的。

辐射敏感性组合物中敏化剂的量可以根据化合物的类型、曝光波长和使用的自由基产生化合物而改变。通常，基于总组合物固体重量或它位于其中的可成像元件层的干重覆盖度，敏化剂的量为1-20%。对于UV和可见光敏化剂，优选的量可以为1-20%，对于IR和近IR敏化剂，覆盖度可以为1-20%，两者都基于总组合物固体重量或干层重量。

可用于本发明的聚合物粘结剂包括聚合物主链并具有与该聚合物主链连接的由以下结构（I）表示的咪唑衍生物：

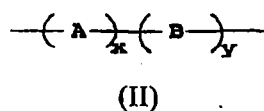


其中Y是直接键或二价连接基。此类连接基可以包括但不限于，含1-4个碳原子的取代或未取代的亚烷基、取代或未取代的亚苯基、氧基、硫、-NR'（其中R'是氢或烷基）、-C(O)-、-C(O)O-、-S(O)₂-或这些基团中两种或更多种的结合。

R¹-R⁸独立地是氢，或取代或未取代的含1-8个碳原子的烷基（例如甲基、乙基、异丙基、正戊基、苜基和异辛基），取代或未取代的含2-4个碳原子的烯基（例如乙烯基、烯丙基或丙烯基），取代或未取代的芳环中含6-10个碳原子的芳基（例如苯基、4-甲基苯基和萘基），卤素基团（例如氯或溴），氰基，取代或未取代的含1-8个碳原子的烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、2-丙氧基和正辛氧基），取代或未取代的酰基或酰氧基，或羧酸酯基。或者，任何相邻的R¹至R⁸基团可以一同形成取代或未取代的碳环或杂环基团或稠合芳环。

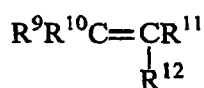
优选地，Y是直接键，R¹-R⁸独立地是氢或含1-8个碳原子的烷基或

卤素基团。更优选, R^1 - R^8 中的每一个是氢。聚合物粘结剂通常具有5-400 mg KOH/g (优选10-200, 更优选30-150 mg KOH/g) 的酸值, 并且也可以由以下结构 (II) 表示:

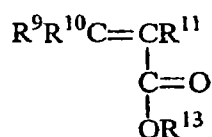


其中A表示包含由结构 (I) 表示的咪唑衍生物的重复单元, B表示衍生自不包含咪唑衍生物的烯属不饱和可聚合单体的重复单元, 基于总重复单元, x 为0.1-99.9mol% (优选5-50mol%), y 为0.1-99.9mol% (优选50-95mol%)。

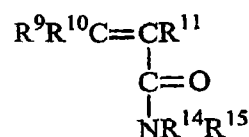
在结构 (II) 中, B表示衍生自不具有侧挂咪唑基团 (或其衍生物) 的一种或多种烯属不饱和可聚合单体的重复单元。各种单体可以用于提供B重复单元, 包括苯乙烯属单体、(甲基)丙烯酸酰胺、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或它们的混合物。然而, 更尤其有用的单体由以下结构 (III) 至 (VII) 表示:



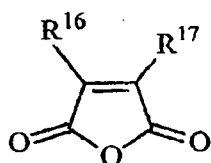
(III)



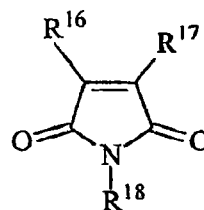
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

其中 R^9 和 R^{10} 独立地是氢, 取代或未取代的含1-6个碳原子的烷基, 取代或未取代的含1-6个碳原子的烯基, 取代或未取代的芳基 (包括芳族碳环和杂环基团), 卤素基团, 取代或未取代的含1-6个碳原子的烷氧基, 取代或未取代的含1-6个碳原子的酰基, 取代或未取代的含1-6个碳

原子的酰氧基, 或 R^9 和 R^{10} 一同可以形成环状基团, 例如环戊基或环己基或形成以下二价基团中的一种: $-NHC(O)CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-NHC(O)CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(O)OC(O)-$ 、 $-(CH_2)_2C(O)OC(O)-$ 和 $-CH_2C(O)OC(O)CH_2-$ 。 R^9 和 R^{10} 优选是氢或甲基。

R^{11} 是氢或取代或未取代的含1-6个碳原子的烷基, 取代或未取代的芳基(包括芳族碳环和杂环基团)或卤素基团。 R^{11} 优选是氢或甲基。

R^{12} 是氢或取代或未取代的含1-6个碳原子的烷基, 取代或未取代的芳基(芳族碳环或杂环基团), 氰基或卤素基团。 R^{12} 优选是取代或未取代的苯基(即, 提供苯乙烯属单体)。

R^{13} 是氢或取代或未取代的含1-20个碳原子的烷基, 取代或未取代的含1-20个碳原子的烯基, 取代或未取代的环烷基, 取代或未取代的环烯基, 取代或未取代的芳基(包括芳族碳环和杂环基团), 或取代或未取代的含1-20个碳原子的烷氧基亚烷基。 R^{13} 优选是甲基、乙基或羟乙基。

R^{14} 和 R^{15} 独立地是氢或取代或未取代的含1-20个碳原子的烷基, 取代或未取代的含1-20个碳原子的烯基, 取代或未取代的环烷基, 取代或未取代的环烯基, 取代或未取代的芳基(包括芳族碳环和杂环基团), 或取代或未取代的含1-12个碳原子的烷氧基亚烷基。 R^{14} 和 R^{15} 优选独立地是氢或甲基。

R^{16} 和 R^{17} 独立地是氢或取代或未取代的含1-6个碳原子的烷基, 取代或未取代的含1-6个碳原子的烯基, 取代或未取代的芳基(包括碳环和杂环基团), 卤素基团, 氰基, 取代或未取代的含1-6个碳原子的烷氧基, 取代或未取代的含1-6个碳原子的酰基, 或取代或未取代的含1-6个碳原子的酰氧基。 R^{16} 和 R^{17} 独立地优选是氢、甲基或苯基。

R^{18} 是氢或取代或未取代的含1-7个碳原子的烷基(包括苄基), 取代或未取代的芳基(包括芳族碳环和杂环基团)或羟基。 R^{18} 通常是氢或取代或未取代的苯基。

优选地, 由B表示的重复单元衍生自苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈、甲基丙烯酸2-羟乙酯或甲基丙烯酸甲酯, 或这些单体中两种或更多种的混合物。

聚合物粘结剂以足以使得辐射敏感性组合物可溶或可分散于水性显影剂的量存在于辐射敏感性组合物中。通常, 该量为10-90wt%, 优

选20-70wt%，更优选30-60wt%。

可用于本发明的聚合物粘结剂是固体并通常具有35-220℃，优选45-180℃，更优选50-130℃的使用常规程序测量的玻璃化转变（T_g）温度。

此外，聚合物粘结剂通常具有1,000-1,000,000，优选5,000-100,000的数均分子量（M_n）。

可以使用常规的自由基聚合条件和已知的起始材料制备包含卟啉衍生物的聚合物粘结剂。关于此种聚合方法的更多细节由Belfield等人（Eds.）的Photoinitiated Polymerization. ASC Symposium Series 847, American Chemical Society, Washington, D.C., 2003, pp. 219-230提供。代表性的聚合方法如下在实施例之前所述。

除了上述聚合物粘结剂之外，辐射敏感性组合物还可以包括一种或多种不含卟啉结构部分的“共粘结剂”。然而，当此种共粘结剂存在时，基于总聚合物粘结剂重量，它们占不到50%。有用的共粘结剂包括但不限于，纤维素聚合物、聚（乙烯醇）、衍生自（甲基）丙烯酸的聚合物、聚（乙烯基吡咯烷酮）、甲基（丙烯酸酯）的聚合物、聚酯、聚缩醛和它们的混合物。此种共粘结剂还可以提供可交联的部位。

辐射敏感性组合物可以进一步包括分子量为200到至多4000（优选500-2000）的聚（烷撑二醇）或它们的醚或酯。这种化合物可以以2-50wt%（优选5-30%）的量存在，基于组合物的总固体含量，或可成像层的总干重。这类尤其有用的化合物包括但不限于，聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇二甲基醚、聚乙二醇一乙醚、聚乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二（甲基）丙烯酸酯和聚乙二醇一甲基丙烯酸酯中一种或多种。还有用的是SR9036（乙氧基化（30）双酚A二甲基丙烯酸酯）、CD9038（乙氧基化（30）双酚A二丙烯酸酯）和SR494（乙氧基化（5）季戊四醇四丙烯酸酯）和类似的化合物，它们都可以从Sartomer Company, Inc.获得。

可以存在于辐射敏感性组合物中的其它材料包括苯乙烯丙烯腈-聚（氧化乙烯）接枝共聚物、着色剂、稠化剂、表面活性剂、分散剂、保湿剂、杀生物剂、增塑剂、pH值调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、显影助剂、流变性改进剂或它们的结合物，或任何常用于平版印刷技术中的其它附加物，按常规量使用。有用的稠化剂包括羟

丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和聚(乙烯基吡咯烷酮)。

辐射敏感性组合物还可以包括硫醇衍生物例如巯基三唑例如3-巯基-1,2,4-三唑、4-甲基-3-巯基-1,2,4-三唑、5-巯基-1-苯基-1,2,4-三唑、4-氨基-3-巯基-1,2,4-三唑、3-巯基-1,5-二苯基-1,2,4-三唑和5-(对氨基苯基)-3-巯基-1,2,4-三唑。还可以存在各种巯基苯并咪唑、巯基苯并噻唑和巯基苯并𫫇唑。

可成像元件

通过将上述辐射敏感性组合物适当地涂覆到适合的基材上形成可成像元件。通常在涂覆辐射敏感性组合物之前按下述各种方法处理或涂覆这种基材。优选地,仅存在包含本发明辐射敏感性组合物的单一可成像层。如果基材已经被处理而提供用于改进粘附性或亲水性的"中间层",则所涂的辐射敏感性组合物认为是"顶"层。

基材通常具有亲水性表面,或至少具有比成像侧上所涂的辐射敏感性组合物更加亲水性的表面。基材包括载体,其可以由常用于制备可成像元件例如平版印刷板的任何材料组成。它通常呈片材、薄膜或箔片形式,并且在使用条件下是强,稳定和挠性的并且抗尺寸变化以致颜色记录将登记全色图象。通常,载体可以是任何自撑材料,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(包括树脂涂覆和敷金属的纸)或任何这些材料的叠片(例如铝箔叠到聚酯薄膜上的叠片)。金属载体包括铝、铜、锌、钛和它们的合金的片材或箔片。

聚合物薄膜载体可以在一个或两个表面上用"替代性(subbing)"层改进以提高亲水性,或者纸载体可以类似地被涂覆以提高平面性。代替性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基官能化聚合物,以及卤化银感光薄膜中使用的常规亲水性代替性材料(例如胶质及其它天然产生和合成的亲水胶体和乙烯基聚合物,包括偏二氯乙烯共聚物)。

优选的基材由铝载体组成,其可以使用本领域中已知的技术,包括物理磨版、电化学磨版、化学磨版和阳极化加以处理。优选地,使用磷酸或硫酸和常规程序将铝片阳极化。

中间层可以通过使用例如硅酸盐、糊精、氟化钙锆、六氟硅酸、

磷酸盐/氟化物、聚(乙烯基磷酸)(PVPA)、乙烯基磷酸共聚物、聚(丙烯酸)或丙烯酸共聚物处理铝载体而形成。优选地,用聚(丙烯酸)使用改进表面亲水性的已知程序处理铝载体。

尤其有用的可成像元件具有是磷酸阳极化、聚(丙烯酸)处理的铝基材或硫酸阳极化、磷酸钠/氟化钠处理的铝基材的基材。

基材的厚度可以改变但是应该足以承受印刷的磨损和足够薄以卷绕印版。优选的实施方案包括厚度为100-600 μm 的经处理的铝箔。

基材的背面(非成像侧)可以涂有抗静电剂和/或滑动层或消光层以改进可成像元件的操作和"触感"。

基材也可以是其上涂有辐射敏感性组合物的圆柱形表面,因此是印刷机的组成部分。此种成像筒体的使用例如在美国专利5,713,287(Gelbart)中进行了描述。

可以使用任何适当的设备和程序,例如旋涂、刀涂、凹版涂布、模涂、槽涂、棒涂、线杆涂、辊涂或挤出料斗涂将辐射敏感性组合物作为在涂覆液体中的溶液或分散体涂覆到基材上。也可以通过喷涂到适合的载体(例如即刻印刷筒)上来涂覆该组合物。

此类方法的示例是在适合的有机溶剂[例如甲基乙基酮(2-丁酮)、甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、正丙醇及本领域中容易知道的其它,以及它们的混合物]中将辐射敏感性组合物的聚合物粘结剂及其它组分混合,将所得的溶液分散在水介质中,将所得的分散体施涂在基材上,并通过在适合的干燥条件下蒸发除去溶剂。在适当的干燥之后,可成像层的涂层重量通常为0.1-5 g/m^2 ,优选0.5-3.5 g/m^2 ,更优选0.5-1.5 g/m^2 。

可成像元件可以进一步包含氧不透性外涂层,其通过包含氧不透性化合物即在通过辐射曝光产生的自由基的寿命期间阻止氧从大气扩散到可成像层中的化合物可以用作氧屏障。该外涂层还可以用作水分屏障。该外涂层被布置在可成像层上并且应该显影剂可溶、可分散或至少可渗透的。该外涂层还可以设计用来阻止由于处理、运输或过度曝光对可成像元件造成的物理或化学破坏。此类外涂层的更多细节提供于WO 99/06890(Pappas等人)。

垫层也可以存在于可成像层之下以提高可显影性或充当隔热层。该垫层应该可溶或至少可分散在显影剂中并且优选具有较低的热导系

数。

可成像元件具有任何有用的形式，包括但不限于印刷板前体、印刷筒、印刷套和印刷带（包括挠性印刷膜幅）。优选地，可成像构件是印刷板前体。

印刷板前体可以具有任何有用的尺寸与形状（例如，正方形或矩形），其中必要的可成像层置于适合的基材上。印刷筒和套称为旋转印刷构件，其具有呈圆柱形的基材和可成像层。中空或实心金属芯可以用作印刷套的基材。

成像条件

在使用过程中，将可成像元件暴露于在150-1500nm波长下的适合的辐射源例如UV、可见光或红外辐射中，这取决于辐射敏感性组合物的敏感性。如上所述，在一些实施方案中，使用波长700-1200nm的红外激光进行成像，在其它实施方案中，在电磁波谱的UV或可见光谱区（即150-700nm）中进行成像。用来将本发明成像构件曝光的激光优选是二极管激光，原因在于二极管激光系统的可靠性和低的维护，但是也可以使用其它激光例如气体或固体激光。激光成像的功率、强度和曝光时间的组合对本领域技术人员将是显而易见的。

成像设备可以仅发挥板调节器作用或它可以直接地引入到平版印刷机中。在后一种情况下，可以在成像之后立即开始印刷，从而显著地减少印刷机安装时间。成像设备可以配置为平板式记录器或鼓式记录器，其中可成像构件安装到鼓的内或外圆柱表面。有用的成像设备的实例可作为Creo Trendsetter[®]图像调节器从Creo（Eastman Kodak Company的子公司（Burnaby, British Columbia, Canada））获得，其包括发射波长830nm的近红外线辐射的激光二极管。其它适合的成像源包括在1064 nm的波长下操作的Crescent 42T Platesetter和Screen PlateRite 4300系列或8600系列固定器（可以从Screen, Chicago, IL获得）。其它有用的辐射源包括可以用来使元件成像的直接成像印刷机，同时它与印刷板筒体附接。适合的直接成像印刷机的实例包括Heidelberg SM74-DI印刷机（可以从Heidelberg, Dayton, OH获得）。

有用的“紫光”激光成像设备包括得自Heidelberger Druckmaschinene（Heidelberg, Germany）的Prosetter固定器、得自ECRM

Imaging Systems (Tewksbury, MA) 的Mako 8 CTP固定器、得自Agfa Graphics (Mortsel, Belgium) 的Polaris固定器、得自Krause CTP Ltd. (Milford, CT) 的LaserStar Jet CTP固定器、得自Screen Media Technology (Rolling Meadows, IL) 的PlateRite 2044Vi固定器和得自Fuji Photo (Valhalla, NY) 的Saber Luxel Vx-9600 CTP固定器。

使用红外辐射成像的成像速度可以为 $20-1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更尤其是 $75-400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。对于使用紫外线/可见光辐射的成像，成像速度可以为 $10-200\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。

虽然激光成像优选用于本发明的实践，但是可以通过以成像方式提供热能的任何其它手段提供成像。例如，可以使用耐热头（热敏印刷头）以所谓的“热敏印刷”完成成像，例如美国专利5,488,025 (Martin等人) 所述。热印刷头可例如，作为Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001和TDK Thermal Head F415 HH7-1089商购。

可以使用常规加工条件和常规含水碱性显影剂将成像元件显影。含水显影剂组合物取决于聚合物粘结剂的性质，但是常用的组分包括表面活性剂、螯合剂（例如亚乙基二胺四乙酸的盐）、有机溶剂（例如苯醇）和碱性组分（例如无机偏硅酸盐、有机偏硅酸盐、氢氧化物和碳酸氢盐）。含水显影剂的pH值优选为5-14。

含水碱性显影剂通常具有至少7，优选至少11的pH值。较高pH值显影剂通常对加工单层元件最佳。有用的碱性含水显影剂包括3000显影剂、9000显影剂、GOLDSTAR显影剂、GREENSTAR显影剂、ThermalPro显影剂、PROTHERM显影剂、MX1813显影剂和MX1710显影剂（都可以从Kodak Polychrome Graphics (Eastman Kodak Company的子公司) 获得）。这些组合物还通常包括表面活性剂、螯合剂（例如亚乙基二胺四乙酸的盐）和碱性组分（例如无机偏硅酸盐、有机偏硅酸盐、氢氧化物和碳酸氢盐）。

溶剂碱性显影剂通常是一种或多种有机溶剂的单相溶液，所述有机溶剂可与水混溶。有用的有机溶剂包括苯酚与氧化乙烯和氧化丙烯的反应产物[例如乙二醇苯基醚（苯氧基乙醇）]，苯醇，乙二醇和丙二醇与含6或更少碳原子的酸的酯，和乙二醇、二乙二醇和丙二醇与含6或更少碳原子的烷基的醚，例如2-乙基乙醇和2-丁氧基乙醇。有机溶剂通常以0.5-15%的量存在，基于总显影剂重量。

代表性的溶剂碱性显影剂包括ND-1显影剂、955显影剂、显影剂980和956显影剂（可以从Kodak Polychrome Graphics（Eastman Kodak Company的子公司）获得）。

Developers T-190-4和T-190-11可以优选用于使用"紫色"光成像的辐射敏感组合物。这些显影剂可以从Kodak Polychrome Graphics（Eastman Kodak Company的子公司）获得。

通常，通过用含显影剂的涂覆器摩擦或擦拭外层将碱性显影剂涂覆到成像元件上。或者，可以用显影剂刷成像元件或可以通过用足够除去曝光区域的力通过喷涂外层来施加显影剂。同样，可以将成像元件浸于显影剂中。在一切情况下，在平版印刷板中产生显影的图像，该印刷板具有优异的耐印刷间化学品性。

显影之后，可以用水冲洗成像元件并按适合的方式干燥。还可以用常规的树胶溶液（优选阿拉伯胶）处理干燥的元件。此外，可以进行后烘烤操作。

可以通过将平版油墨和润版溶液涂覆到成像元件的印刷面上进行印刷。该润版溶液被亲水性基材的由成像和显影步骤揭露的表面的未成像区域吸收，并且油墨被成像层上的成像（未除去）区域吸收。然后将该油墨转移至适合的接收材料（例如布、纸、金属、玻璃或塑料）而在其上提供图像的所需压印。如果需要的话，可以使用中间"覆盖"辊来将油墨从成像构件转移到接收材料。如果需要的话，在压印之间使用常规的工具清洁成像构件。

提供以下实施例来说明本发明实践，但是在任何情况下都没有以任何方式限制本发明的意图。

实施例

用于实施例和分析的组分和材料如下：

聚合物H是衍生自13mol%甲基丙烯酸和87mol%甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

低聚物A是通过使Desmodur[®] N 100与丙烯酸羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯（80wt%，在MEK中）反应制备的脲烷丙烯酸酯。

低聚物B是通过使2份六亚甲基二异氰酸酯与2份甲基丙烯酸羟乙酯和1份2-（2-羟乙基）哌啶反应制备的脲烷丙烯酸酯。

PMI是N-苯基马来酰亚胺。

Kayamer PM-2是磷酸一和二酯与甲基丙烯酸2-羟乙酯的混合物并且从Nippon Kayaku (Tokyo, Japan) 获得。

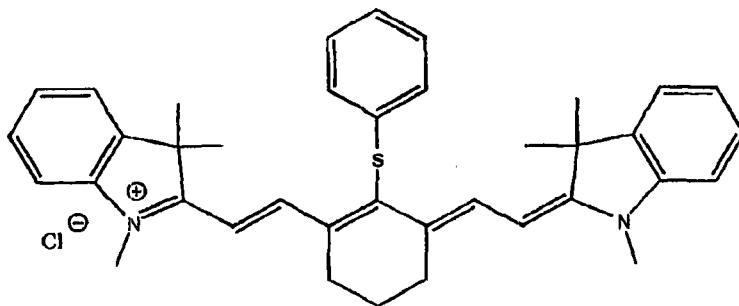
NK Ester BPE-500是从Shin-Nakamura Chemical Co. (Wakayama City, Japan) 获得的2,2-双[4-(甲基丙烯酰氧基多乙氧基)苯丙烷。

引发剂A是从Ciba Specialty Chemicals获得的4-甲基苯基-4'-异丁基苯基碘鎓四苯基硼酸盐。

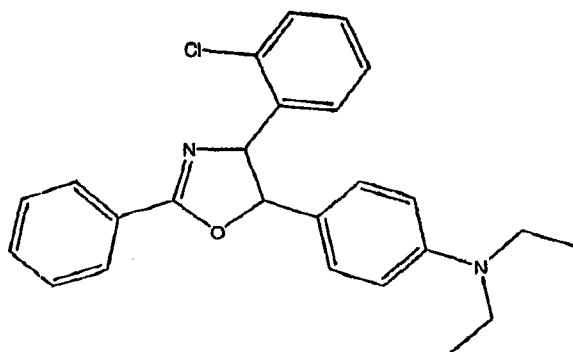
o-Cl-HABI是从Hampford Research Inc. (Stratford, CT) 获得的2,2-双(-2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-二咪唑。

IRT是可以从Showa Denko, Tokyo, Japan获得的IR染料。

IR染料1具有以下结构:



UV染料2从Clariant (Frankfort, 德国) 获得并且具有以下结构:



颜料A (951) 是7.7份衍生自用乙醛、丁醛和4-甲酰基苯甲酸乙缩醛化的聚乙烯醇的聚乙烯醇乙缩醛, 76.9份Irgalith Blue GLVO (Cu-酞菁C.I.颜料蓝15:4) 和15.4份Disperbyk[®] 167分散助剂(得自Byk Chemie) 在1-甲氧基-2-丙醇中的27%固体分散体。

Byk[®] 307是多乙氧基化二甲聚硅氧烷共聚物的分散体 (Byk Chemie, Wallingford, CT, USA)。

956显影剂是可从Kodak Polychrome Graphics (Norwalk, CT) (Eastman Kodak Company的子公司) 商购的碱性显影剂。

ND-1显影剂是可从Kodak Polychrome Graphics, Japan (Eastman Kodak Company的子公司) 商购的碱性显影剂。

T190-4显影剂是可从Kodak Polychrome Graphics (Norwalk, CT) (Eastman Kodak Company的子公司) 商购的碱性显影剂。

T190-11显影剂是可从Kodak Polychrome Graphics, Inc. (Norwalk, CT) 商购的碱性显影剂。

PGME是1-甲氧基-2-丙醇。

MEK是甲基乙基酮。

BLO是 γ -丁内酯。

制备以下聚合物粘结剂并用于下面实施例:

聚合物A的合成 (发明):

将偶氮双 (异丁腈) (AIBN, 0.4 g)、甲基丙烯酸甲酯 (5 g)、丙烯腈 (9 g)、N-乙基吡啶 (5 g)、甲基丙烯酸 (2 g) 和N,N-二甲基乙酰胺 (80 g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器和N₂入口的500 ml 3-颈烧瓶中。将混合物加热到60°C并在N₂保护下搅拌一整夜 (~ 16小时) 以提供20 %固体。然后缓慢地将反应混合物滴入3升冰水, 同时搅拌。过滤所得的沉淀并用250 ml正丙醇洗涤, 并在烘箱中50°C下干燥3小时而提供18.4 g白色固体。

聚合物B的合成 (发明):

将AIBN (0.4 g)、甲基丙烯酸甲酯 (4 g)、丙烯腈 (9 g)、N-乙基吡啶 (5 g)、甲基丙烯酸 (2 g) 和N,N-二甲基乙酰胺 (80 g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器和N₂入口的500 ml 3-颈烧瓶中。将混合物加热到60°C并在N₂保护下搅拌一整夜 (~ 16小时) 以提供大约20 %固体。然后缓慢地将反应混合物滴入3升冰水, 同时搅拌。过滤所得的沉淀并用250 ml正丙醇洗涤, 并在烘箱中50°C下干燥3小时而提供18.0 g

白色固体。

聚合物C的合成 (对比):

将AIBN (0.4 g)、甲基丙烯酸甲酯 (4 g)、丙烯腈 (9 g)、PMI (5 g)、甲基丙烯酸 (2 g) 和N,N-二甲基乙酰胺 (80 g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器和N₂入口的500 ml 3-颈烧瓶中。将混合物加热到60℃并在N₂保护下搅拌一整夜 (~16小时) 以提供18.6 %固体。然后缓慢地将反应混合物滴入3升冰水, 同时搅拌。过滤所得的沉淀并用250 ml正丙醇洗涤, 并在烘箱中50℃下干燥3小时而提供15.5 g白色固体。

聚合物D的合成 (对比):

将AIBN (0.4 g)、甲基丙烯酸甲酯 (4 g)、丙烯腈 (9 g)、苯乙烯 (4 g)、甲基丙烯酸 (2 g) 和N,N-二甲基乙酰胺 (80 g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器和N₂入口的500 ml 3-颈烧瓶中。将混合物加热到60℃并在N₂保护下搅拌一整夜 (~16小时) 以提供19.3 %固体。然后缓慢地将反应混合物滴入3升冰水, 同时搅拌。过滤所得的沉淀并用250 ml正丙醇洗涤, 并在烘箱中50℃下干燥3小时而提供18.5 g白色固体。

聚合物E的合成 (对比):

将AIBN (0.4 g)、甲基丙烯酸甲酯 (9 g)、丙烯腈 (9 g)、甲基丙烯酸 (2 g) 和N,N-二甲基乙酰胺 (80 g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器和N₂入口的500 ml 3-颈烧瓶中。将混合物加热到60℃并在N₂保护下搅拌一整夜 (~16小时) 以提供19.2 %固体。然后缓慢地将反应混合物滴入3升冰水, 同时搅拌。过滤所得的沉淀并用250 ml正丙醇洗涤, 并在烘箱中50℃下干燥3小时而提供17.0 g白色固体。

聚合物F的合成 (发明):

将AIBN (0.4 g)、甲基丙烯酸甲酯 (2 g)、N-乙烯基吡啶 (7 g)、丙烯腈 (9 g)、甲基丙烯酸 (2 g) 和N,N-二甲基乙酰胺 (80 g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器和N₂入口的500 ml 3-颈烧瓶中。将混合物加热到60℃并在N₂保护下搅拌一整夜 (~16小时) 以提供大约20 %固体。然后缓慢地将反应混合物滴入3升冰水, 同时搅拌。过滤所得的沉

淀并用250 ml正丙醇洗涤，并在烘箱中50℃下干燥3小时而提供19.0 g白色固体。

聚合物G的合成（发明）：

将AIBN（0.4 g）、甲基丙烯酸2-羟乙酯（2 g）、丙烯腈（7 g）、苯乙烯（4 g）、N-乙烯基吡啶（5 g）、甲基丙烯酸（2 g）和N,N-二甲基乙酰胺（80 g）放入配备有磁力搅拌、温度控制器和N₂入口的500 ml 3-颈烧瓶中。将混合物加热到60℃并在N₂保护下搅拌一整夜（~16小时）以提供大约20%固体。然后缓慢地将反应混合物滴入3升冰水，同时搅拌。过滤所得的沉淀并用250 ml正丙醇洗涤，并在烘箱中50℃下干燥3小时而提供17.7 g白色固体。

发明实施例1-4和对比实施例1-3：

如下制备IR-敏感性可成像层涂料制剂：将0.98 g发明聚合物A、B、F和G（分别对应实施例1-4）或对比聚合物C、D和E（分别对应对比实施例1-3），低聚物A（0.91 g），引发剂A（0.22 g），IRT（0.09 g），3-巯基三唑（0.05 g），颜料A（0.30 g），聚乙二醇甲基醚（0.54 g，MW = 750，Aldrich）和10% Byk[®]307（0.27 g）溶解在PGME（25.8 g）、MEK（16.2 g）和BLO（4.7 g）中。用每种涂料制剂涂覆已经用聚（丙烯酸）后处理的机械打磨和磷酸阳极化的铝基材以当在转鼓上适当地在170°F（77℃）下干燥大约2分钟时在可成像层中提供大约1.3 g/m²的干涂层重量。

在CREO Trendsetter 3244x图像调节器（Creo，Eastman Kodak Company的子公司，Burnaby，British Columbia，Canada）上使用在40-210 mJ/cm²的范围内的830nm IR激光使发明实施例1-4和对比实施例1-3的所得可成像元件成像。然后使用装有ND-1显影剂的Anitec Duplex 16处理器在25℃下将每一成像元件显影而提供成像的印刷板。

所得的图像随曝光能量变化的光学密度示于图1中。结果表明使用实施例1-4中的含吡啶的聚合物A、B、F和G在图像区域中提供比使用对比实施例1-3中的对比聚合物C、D和E高的光学密度，表明使用根据本发明的含吡啶的聚合物改进聚合效率。

发明实施例5:

如下制备IR-敏感性可成像层涂料制剂(本发明的组合物):将聚合物A(2.5 g)、低聚物A(2.34 g)、引发剂A(0.57 g)、IRT(0.21 g)、3-巯基三唑(0.13 g)、颜料A(0.76 g)、聚乙二醇甲基醚(1.36 g, MW = 750, Aldrich)和10% Byk[®] 307(0.69 g)溶解在PGME(45.9 g)、MEK(40.9 g)和BLO(4.7 g)中。用该涂料制剂涂覆已经用聚(丙烯酸)后处理的机械打磨和磷酸阳极化的铝基材以当在转鼓上适当地在170°F(77°C)下干燥大约2分钟时提供具有大约1.3 g/m²的干涂层重量的可成像层。

将所得的可成像元件放置在CREO Trendsetter 3244x图像调节器上并暴露于在大约120 mJ/cm²下的830nm IR激光中。然后使用装有ND-1显影剂的Anitec Duplex 16处理器在25°C下将该成像元件显影。将所得的成像印刷板安装在使用含1.5%碳酸钙的油墨的Miehle供纸印刷机上以产生至少10,000个良好的压印。

发明实施例6:

如下制备IR-敏感性可成像层涂料制剂(本发明的组合物):将聚合物B(2.71 g)、低聚物A(3.21 g)、Sartomer 355(0.54 g, 二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯, Sartomer Co., Inc.)、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-2-三嗪(0.32 g)、N-苯基亚氨基双乙酸(0.17 g)、IR染料1(0.11 g)、结晶紫(0.08 g)和10% Byk[®] 307(0.14 g)溶解在PGME(50.4 g)、MEK(36.7 g)和BLO(4.7 g)中。用涂料制剂涂覆用磷酸钠/氟化钠后处理的电化学打磨和阳极化的铝基材以当在转鼓上适当地在170°F(77°C)下干燥大约2分钟时提供具有大约1.2 g/m²的干涂层重量的可成像层。

如下制备外涂制剂:将9.7% Airvol 203(67.9 g, 聚乙烯醇)、20%聚(乙烯基咪唑)(5.83 g)、2-丙醇(20.7 g)和去离子水(405.6 g)混合。在将该外涂制剂涂覆在可成像层上之后,在转鼓上在170°F(77°C)下干燥该元件大约1分钟而产生大约0.5 g/m²的干涂层重量。

将所得的可成像元件放置在CREO Trendsetter 3244x图像调节器上并暴露于在大约20-120 mJ/cm²下的830nm IR激光中。然后在25°C下手工用稀956显影剂将该成像元件显影。达到最大加工密度的最小曝光能

量为大约40 mJ/cm²。该图像印刷板通过在50℃下的5天保持试验，但是它在38℃和80%湿度下的5天保持试验期间损失图像。

发明实施例7和对比实施例4:

采用表I所示的组分制备UV敏感性可成像层制剂:

表I

	本发明实施例7 (重量份)	对比实施例4 (重量份)
聚合物A	1.50	-
聚合物H	-	1.50
NK Ester BPE 500	0.50	0.50
低聚物B	2.73	2.74
Kayamer PM-2	0.07	0.07
UV 染料2	0.93	0.93
o-Cl-HABI	0.23	0.23
3-巯基三唑	0.41	0.41
颜料A	0.93	0.94
Byk [®] 307	0.01	0.01
1-甲氧基-2-丙醇	36.26	64.67
2-丁酮	20.55	20.54
乙酸乙酯	7.47	7.47
N,N-二甲基乙酰胺	28.43	-

涂覆可成像层制剂并干燥而在电化学打磨和硫酸阳极化的铝上提供1.6 g/m²的可成像层覆盖度。用磷酸钠/氟化钠后处理发明实施例7的基材，而用聚(乙烯基膦酸)后处理对比实施例4的基材。

通过将聚(乙烯基吡咯烷酮)/聚(乙烯醇)的5%溶液涂覆在可成像层上提供1.9g/m²的氧阻隔层。在常规Luxel Vx-9600紫光板调节器上以一系列曝光量使所得的可成像元件成像并在25℃下使用装有Kodak Polychrome Graphics T190-11显影剂的Glunz & Jensen Raptor 85聚合物

处理器加工（省略进入加热器）。

对于本发明实施例7元件，5-160 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的曝光量获得均匀的图像密度。对于对比实施例4的元件，仅在大于100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的曝光量下获得均匀图像密度。

发明实施例8:

如发明实施例7所述制备UV敏感性可成像层制剂（本发明的组合物）和可成像元件，不同之处在于将聚合物A的量增加到2.14重量份。在19 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 下使用Luxel Vx-9600紫光板调节器使可成像元件成像并使用T190-4显影剂手工加工。将成像的印刷板安装在Komori Sprint 26印刷机上并用来采用含1.5%碳酸钙的研墨印刷10,000个压印，在实心图像区域中没有显示印刷密度损失。

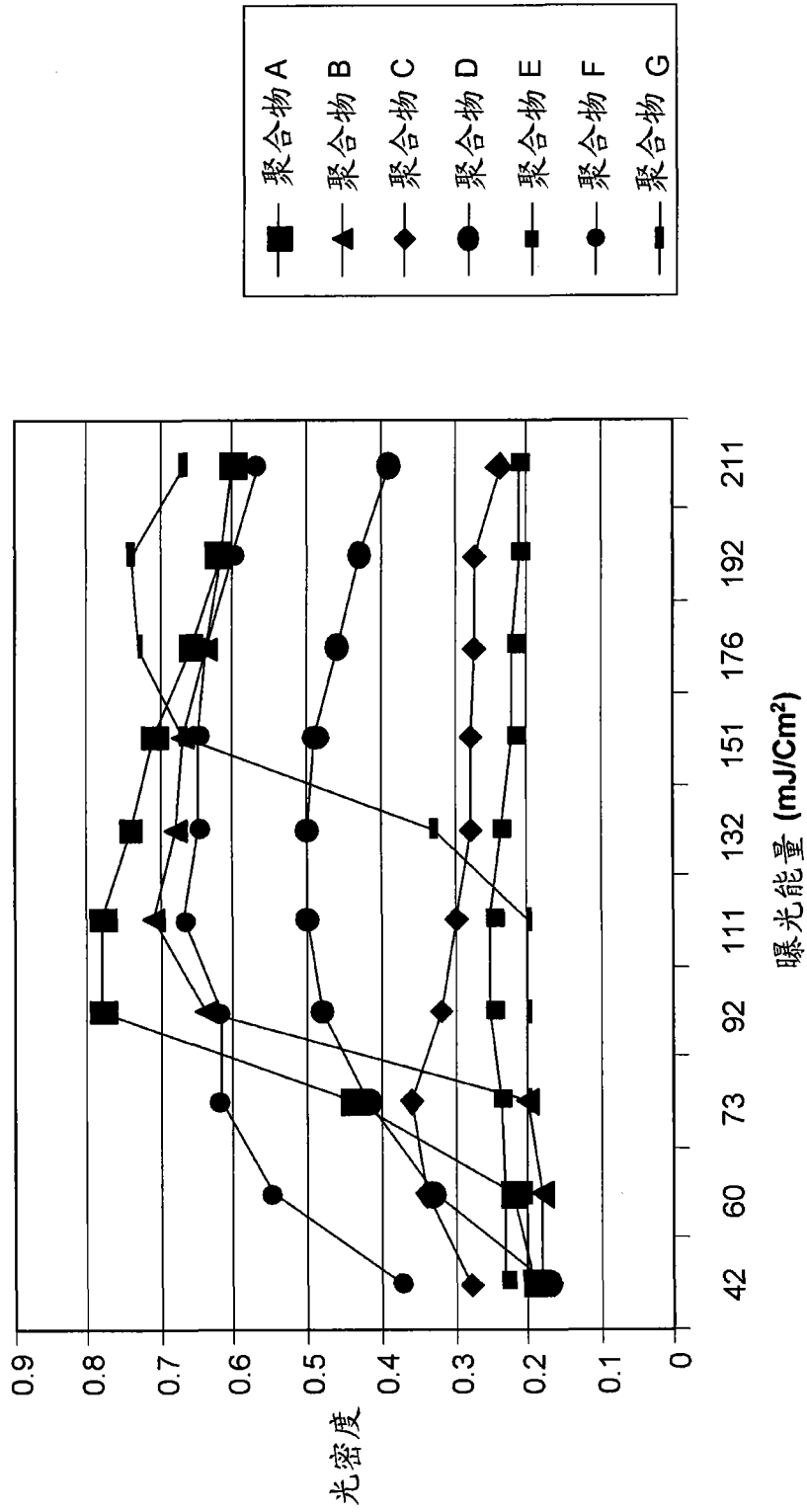


图 1