



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528465 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200780038955. 4

(22) 申请日 2007. 10. 05

(30) 优先权数据

11/551, 259 2006. 10. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/021455 2007. 10. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02008/048432 EN 2008. 04. 24

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J·帕特尔 S·萨赖亚 T·陶

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林毅斌 韦欣华

(51) Int. Cl.

B41C 1/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1835843 A, 2006. 09. 20, 全文.

US 2005/0287448 A1, 2005. 12. 29, 全文.

US 2005/0037292 A1, 2005. 02. 17, 说明书第
54-81 段.

审查员 张宏伟

权利要求书 2 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

具有改进性质的多层可成像元件

(57) 摘要

本发明涉及正性可成像元件,所述元件包含辐射吸收化合物和具有亲水表面的基材上的内层和外层。所述内层包含两种不同的聚合物基料的组合,其中一种基料的酸值至少为 30,所述聚合物组合提供改进的显影后可烘烤性(在更低的温度下更快地烘烤或固化)和理想的数字成像速度而无耐化学品性的损失。

1. 一种正性可成像元件,所述元件包含辐射吸收化合物和具有亲水表面的基材,且所述基材上依次具有:

包含第一和第二聚合物基料的内层组合物,和

油墨接受外层,

条件是热成像后所述元件的曝光区域可通过碱性显影剂除去,

其中所述第一聚合物基料的酸值至少为 30 并包含沿着聚合物主链含侧酸基的重复单元,和衍生自(甲基)丙烯腈、羧基苯基(甲基)丙烯酰胺或亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯磷酸酯中的一种或多种的重复单元,和

所述第二聚合物基料包含衍生自 N-烷氧基甲基(烷基)丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸烷氧基甲酯或羟甲基(烷基)丙烯酰胺的重复单元。

2. 权利要求 1 的元件,其中所述内层组合物在 160-220℃ 下加热 2-5 分钟或通过 800-850nm 的全面红外辐射曝光时固化。

3. 权利要求 1 的元件,其中所述第一聚合物基料的酸值至少为 50。

4. 权利要求 1 的元件,其中所述第二聚合物基料包含衍生自甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯或其任何组合的重复单元。

5. 权利要求 1 的元件,其中所述第一聚合物基料包含衍生自 4-羧基苯基(甲基)丙烯酰胺、乙二醇(甲基)丙烯酸酯磷酸酯、(甲基)丙烯酸或其组合的重复单元,和衍生自(甲基)丙烯腈的重复单元,所述第二聚合物基料包含衍生自 N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺的重复单元。

6. 权利要求 1 的可成像元件,其中所述内层中所述第一聚合物基料与所述第二聚合物基料的重量比为 0.2 : 1 到 20 : 1。

7. 权利要求 1 的可成像元件,其中所述第一聚合物基料还包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡啶、苯乙烯和其苯乙烯类衍生物、N-取代马来酰亚胺、马来酸酐、醋酸乙烯酯、乙烯基酮、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑和乙烯基聚烷基硅烷的 B 重复单元。

8. 权利要求 1 的可成像元件,其中所述第二聚合物基料包含衍生自 N-烷氧基甲基(烷基)丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸烷氧基甲酯、羟甲基(烷基)丙烯酰胺或其任意组合的 C 重复单元,以及衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡啶、苯乙烯和其苯乙烯类衍生物、N-取代马来酰亚胺、马来酸酐、醋酸乙烯酯、乙烯基酮、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑、含羧基的乙烯基单体和乙烯基聚烷基硅烷的 D 重复单元,其中 C 重复单元以 5-80mol% 的量存在,且 D 重复单元以 20-95mol% 的量存在。

9. 权利要求 1 的可成像元件,其中所述第一和第二聚合物基料的总量为 50-99%,所述第一聚合物基料以 20-90% 重量的量存在,所述第二聚合物基料以 5-80% 重量的量存在,所有百分数均为占所述内层总干重的百分数。

10. 权利要求 1 的可成像元件,其中所述辐射吸收化合物为红外吸收化合物,其以占所述内层总干重的 5-40% 重量的量存在,且所述内层中所述第一聚合物基料与所述第二聚合物基料的重量比为 1 : 1 到 10 : 1。

11. 一种形成图像的方法,所述方法包括:

A) 以热法按图像曝光权利要求 1 的正性可成像元件,从而形成含曝光和未曝光区域的已成像元件,

B) 使所述已成像元件与碱性显影剂接触以仅除去所述曝光区域,和

C) 任选烘烤所述已成像并显影的元件。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述按图像曝光用提供波长 600-1200nm 的辐射的红外激光器进行。

13. 权利要求 11 的方法,其中所述已成像和显影的元件在低于 300℃下烘烤少于 10 分钟。

14. 权利要求 13 的方法,其中所述已成像和显影的元件在 160-220℃下烘烤 2-5 分钟或通过 800-850nm 的全面红外辐射曝光。

15. 权利要求 11 的方法,其中所述第一和第二聚合物基料的总量占内层总干重的 50-99%,所述内层中所述第一聚合物基料与所述第二聚合物基料的重量比为 1 : 1 到 10 : 1,所述第一聚合物基料以占所述内层总干重的 20-80% 重量的量存在,所述第二聚合物基料以占所述内层总干重的 10-80% 重量的量存在,和

所述辐射吸收化合物以 7-20 % 重量的量全部存在于所述内层中并为 $\lambda_{\max}$ 为 700-1200nm 的 IR 染料。

16. 自权利要求 11 的方法获得的已成像元件。

具有改进性质的多层可成像元件

发明领域

[0001] 本发明涉及在成像和显影后可烘烤性方面具有各种改进性质的正性多层可成像元件。本发明也涉及使用这些元件获得平版印刷印版的方法及由其获得的图像。

[0002] 发明背景

[0003] 在常规或“湿法”平版印刷中,油墨接受区域(通常所说的图像区域)在亲水表面上生成。当表面为水所润湿且施加了油墨时,亲水区域将留存水而排斥油墨,疏水区域将接受油墨而排斥水。油墨被转移到其上待复制图像的材料表面上。例如,油墨可先转移到中间橡皮布上,中间橡皮布再用来将油墨转移到其上待复制图像的材料表面上。

[0004] 可用来制备平版印刷印版的可成像元件通常包含施加于基材亲水表面上的可成像层。可成像层含一种或多种辐射敏感组分,辐射敏感组分可分散于适宜的基料(binder)中。或者,辐射敏感组分也可作为基料。成像后,可成像层的成像区域或未成像区域通过适宜的显影剂除去,从而露出基材下面的亲水表面。如果成像区域被除去,则元件被认为是正性的。相反,如果未成像区域被除去,则元件被认为是负性的。在各情况下,保留的可成像层的区域(即图像区域)为油墨接受区域,通过显影过程露出的亲水表面区域接受水和水溶液(通常润版溶液)而排斥油墨。

[0005] 可成像元件用紫外和/或可见辐射的成像通常通过具有透明和不透明区域的掩模进行。成像发生在掩模的透明区域下的区域中而不发生在不透明掩模区域下的区域中。如果最终图像需要校正,则必须制作新的掩模。这是一个耗时的过程。此外,掩模的尺寸可能因温度和湿度的改变而轻微改变。因此,当用在不同的时间或不同的环境中时,同一掩模可能给出不同的结果而可能引起套色(registration)问题。

[0006] 直接数字成像已避免了通过掩模成像的需要而在印刷工业中变得越来越重要。已开发出与红外激光器一起使用的用于制备平版印刷印版的可成像元件。例如美国专利 6,294,311(Shimazu 等)、6,352,812(Shimazu 等)、6,593,055(Shimazu 等)、6,352,811(Patel 等)、6,358,669(Savariar-Hauck 等)和 6,528,228(Savariar-Hauck 等)及美国专利申请公开 2004/0067432 A1(Kitson 等)描述了可热成像的多层元件。

[0007] 美国专利 7,049,045(Kitson 等)描述了具有改进的耐印刷化学品性并可烘烤以增长印刷机运行时间的多层正性可成像元件。

[0008] 待解决的问题

[0009] 成像的多层正性元件常在显影后烘烤以增长其在机运行时间。虽然已知的可成像元件表现出优异的成像和印刷性质,但需要改进已成像元件的显影后可烘烤性同时提高成像敏感性(速度)和保持耐印刷化学品性。特别地,需要降低烘烤温度和缩短烘烤时间同时保持在机运行时间。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了一种正性可成像元件,所述元件包含辐射吸收化合物和具有亲水表面的基材,且所述基材上依次具有:

[0012] 包含第一和第二聚合物基料的内层组合物,和

[0013] 油墨接受外层，

[0014] 条件是热成像后所述元件的曝光区域可通过碱性显影剂除去，

[0015] 其中所述第一聚合物基料的酸值至少为 30 并包含含酸基的重复单元，和

[0016] 所述第二聚合物基料包含衍生自 N- 烷氧基甲基（烷基）丙烯酰胺、羟甲基（甲基）丙烯酰胺、（烷基）丙烯酸烷氧基甲酯或其任意组合的重复单元。

[0017] 在另一方面，本发明提供了一种形成图像的方法，所述方法包括：

[0018] A) 以热法按图像曝光本发明的正性可成像元件，从而形成含曝光和未曝光区域的已成像元件，

[0019] B) 使所述已成像元件与碱性显影剂接触以仅除去曝光区域，和

[0020] C) 任选但优选以如下所述方式烘烤所述已成像并显影的元件。

[0021] 已发现本发明的多层可成像元件具有改进的显影后可烘烤性（或可固化性）同时其也具有快速数字成像速度和理想的耐印刷化学品性。特别地，良好的在机运行时间成为可能，即便所述已成像和显影的元件在比常规温度低的温度下烘烤（或固化）比常规时间少的时间。

[0022] 发明详述

[0023] 定义

[0024] 除非上下文中另有指出，否则本文中用到的术语“可成像元件”和“印版前体”意在参考本发明的实施方案。

[0025] 此外，除非上下文中另有指出，否则本文中所述的各种组分如内层中使用的“第一聚合物基料”和“第二聚合物基料”、“辐射吸收化合物”和类似的术语也指这类组分的混合物。因此，单数形式的使用不一定只指单一组分。

[0026] 除非另有指出，否则百分数指占干重的百分数。

[0027] “酸值”（或酸价）用已知方法测定，单位为 mg KOH/g。

[0028] 对于与聚合物有关的任何术语的定义说明，应参考国际纯化学与应用化学联合会（“IUPAC”）出版的“Glossary of Basic Terms in Polymer Science（聚合物科学基本术语表）”，Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)。但应以本文中明确规定的任何定义为准。

[0029] 除非另有指出，否则术语“聚合物”指高和低分子量聚合物（包括低聚物）并包括均聚物和共聚物。

[0030] 术语“共聚物”指衍生自两种或更多种不同单体的聚合物。也就是说，其包含具有至少两种不同化学结构的重复单元。

[0031] 术语“主链”指聚合物中连接了多个侧基的原子链。这类主链的一个实例为由一种或多种烯键式不饱和可聚合单体的聚合获得的“全碳”主链。但其他主链可含杂原子，其中所述聚合物由缩合反应或一些其他途径形成。

[0032] 用途

[0033] 所述多层可成像元件可以多种方式使用。优选的用途是作为平版印刷印版的前体，这将在下文更详细地描述。但这并不意味着是本发明的唯一用途。例如，本发明的可成像元件也可用在光掩模平版印刷和压印平版印刷中以及用来制备化学放大光刻胶、印刷电路板、微电子和微光学装置。含第一和第二聚合物基料的所述内层中使用的制剂可具有其他非成像用途如用在油漆组合中。

[0034] 可成像元件

[0035] 本发明的可成像元件通常包含基材、内层（也称“底层”）和布置在所述内层上的外层（也称“顶层”）。热成像前，所述外层不可被碱性显影剂除去，但在热成像后，所述外层的成像（曝光）区域可被碱性显影剂除去。所述内层也可被碱性显影剂除去。本发明的可成像元件中存在辐射吸收化合物，所述辐射吸收化合物通常为红外辐射吸收化合物（在下文定义）。优选该化合物全部存在于内层中，但任选其也可存在于内层和外层间的单独的层中。

[0036] 本发明的可成像元件通过向适宜的基材上适宜地施加内层组合物形成。基材可为未经处理或未经涂布的载体，但在施加内层组合物之前其常以如下所述的各种方式经过处理或涂布。基材通常具有亲水表面或至少比外层组合物更亲水的表面。基材包括可由常用来制备可成像元件如平版印刷印版的任何材料组成的载体。其通常呈板、膜或箔的形式，且是坚固、稳定和挠性的并耐使用条件下的尺寸变化。通常，所述载体可为任何自支承材料，包括聚合物膜（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、金属板或箔、或硬纸（包括树脂涂布纸和镀金属纸）或任何这些材料的层合物（如铝箔与聚酯膜的层合物）。金属载体包括铝、铜、锌、钛及其合金的板或箔。

[0037] 聚合物膜载体的一个或两个表面可用“胶层”改性以提高亲水性，或纸载体可经类似涂布以增强平面性。胶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（glycidioxy）丙基-三乙氧基硅烷和环氧官能聚合物以及卤化银照相软片中常用的亲水胶层材料（如明胶及其他天然存在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）。

[0038] 优选的基材由铝载体组成，所述铝载体可用本领域熟知的技术处理，所述技术包括物理磨版、电化学磨版、化学磨版和阳极化处理。优选铝板已经受电化学磨版并用硫酸或磷酸阳极化处理。

[0039] 可用例如硅酸盐、糊精、氟化锆钙、六氟硅酸、含碱金属卤化物（如氟化钠）的碱金属磷酸盐溶液、聚（乙烯基膦酸）（PVPA）、乙烯基膦酸共聚物、聚（丙烯酸）或丙烯酸共聚物处理铝载体而形成中间层。优选磨版和阳极化处理的铝载体用已知程序经 PVPA 处理以改进表面亲水性。

[0040] 基材的厚度可变，但应足以承受来自印刷的磨损而又足够薄以包绕印刷版（printing form）。优选的实施方案包括厚 100-600 μm 的经处理的铝箔。

[0041] 基材的背面（非成像侧）可涂有抗静电剂和/或增滑层或不光滑层以改善可成像元件的操作和“手感”。

[0042] 基材也可为其上施加各种层组合物的柱面并从而构成印刷机的一体部分。这类成像滚筒的使用见述于例如美国专利 5,713,287 (Gelbart) 中。

[0043] 内层

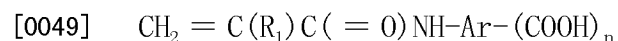
[0044] 内层布置在外层和基材之间，通常直接布置在上述基材上。内层包含至少两类聚合物基料的混合物的组合物。第一类聚合物基料在本文中称为“第一聚合物基料”，同样，第二类聚合物基料在本文中称为“第二聚合物基料”。其他聚合物基料（在下文描述）是任选的并可能有用。第一和第二聚合物基料的组合为本发明的所得可成像元件提供了改进的可烘烤性。可存在多种来自各类聚合物基料的聚合物基料。

[0045] 第一聚合物基料的酸值至少为 30, 优选至少 50, 更优选 60-200。所需酸值通过通常以重复单体单元中的酸基侧基如羧基、磺基、磺酸酯基 (phosphate)、磷酸基 (phospho)、磷酸酯基 (phosphate)、硫酸酯基 (sulfate) 侧基沿聚合物主链引入各种酸性重复酸基提供。这类酸基可以游离酸或以铵盐存在。优选所述酸基为以游离酸基或前体基团如酸酐、羧酸酯或磷酸酯存在的羧基或磷酸基。所述酸基可由聚合并以重复单元结合进聚合物中的单体提供或其可在已制得聚合物后通过例如将酸酐或酯基侧基转化为游离的酸基侧基如羧基、磺基或磷酸基而形成在聚合物主链中。

[0046] 在优选的实施方案中, 第一聚合物基料包含衍生自一种或多种羧基芳基 (烷基) 丙烯酰胺、一种或多种 (烷基) 丙烯酸酯磷酸酯 [包括亚烷基二醇 (烷基) 丙烯酸酯磷酸酯]、一种或多种 (甲基) 丙烯酸或其组合的重复单元。

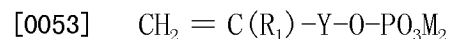
[0047] 第一聚合物基料也可包含衍生自其他烯键式不饱和可聚合单体的重复单元, 所述单体包括含氰基侧基的一种或多种烯键式不饱和可聚合单体, 包括但不限于 (甲基) 丙烯腈。

[0048] 术语“羧基芳基 (烷基) 丙烯酰胺”包括丙烯酰胺以及以烷基取代乙烯基上的一个或多个氢原子的烷基丙烯酰胺。术语“烷基”可具有 1-6 个碳原子, 包括但不限于甲基、乙基、异丙基和苄基, 但优选所述烷基为甲基或乙基, 更优选其为甲基。这类单体中的“芳基”为芳族碳环基如苯基或萘基, 其可被一个或多个羧基以及一个或多个其他取代基如烷基、烯基和卤素基团所取代。优选其为被单个羧基所取代 (更优选在 4- 位) 的苯基。优选的这类单体可由如下结构 (A₁) 代表:



[0051] 其中 R₁ 为所定义的烷基, Ar 为所定义的芳基, n 为 1-5。最优选 R₁ 为氢或甲基, Ar 为苯基, n 为 1, 羧基在苯基上的 4- 位; 也就是说, 4- 羧基苯基 (甲基) 丙烯酰胺。

[0052] 一种或多种 (烷基) 丙烯酸酯磷酸酯包括“丙烯酸酯”和“烷基丙烯酸酯”并也可用来制备第一聚合物基料。这类单体的优选类型包括 (烷基) 丙烯酸亚烷基二醇酯。术语“亚烷基”指取代或未取代的直链或支链烃基, 其含 1-100 个连接到氧基上而形成“亚烷基二醇”部分的碳原子。“烷基”可是取代或未取代的并可含 1-6 个碳原子。这类单体也可由如下结构 (A₂) 代表:

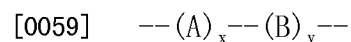


[0055] 其中 R₁ 的定义同上, Y 为碳-氧键或 -O- 亚烷基 (其中亚烷基的定义同上), M 为适宜的一价阳离子如氢、铵离子或碱金属离子。优选 M 为氢。更具体而言, 所述亚烷基可定义为 $-\text{O}(\text{CH}_2)_m]_p$, 其中 m 为 2-4 (优选 2), p 为 1-20 (优选 1-5)。优选的这类单体包括乙二醇或丙二醇 (甲基) 丙烯酸酯磷酸酯。

[0056] 术语“(甲基) 丙烯酸”包括甲基丙烯酸和丙烯酸以及其前体如酸酐。

[0057] 特别有用的第一聚合物基料包含一种或多种衍生自 (甲基) 丙烯酸及羧基苯基 (甲基) 丙烯酰胺、乙二醇或丙二醇 (甲基) 丙烯酸酯磷酸酯或其组合的重复单元。

[0058] 第一聚合物基料还可由如下结构 (I) 代表:



[0060] (I)

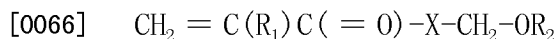
[0061] 其中A代表衍生自如上所定义的(甲基)丙烯酸、羧基芳基(烷基)丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸酯磷酸酯或其组合的重复单元,B代表衍生自用来获得A重复单元的那些之外的一种或多种不同的烯键式不饱和可聚合单体的重复单元并任选衍生自(甲基)丙烯腈的重复单元,x为总重复单元的1-70%摩尔(优选5-50%摩尔),y为总重复单元的30-99%摩尔(优选50-95%摩尔)。

[0062] 自其可衍生B重复单元的有用单体包括但不限于一种或多种(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基咪唑、苯乙烯和其苯乙烯类衍生物、N-取代马来酰亚胺、马来酸酐、醋酸乙烯酯、乙烯基酮、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑、乙烯基聚烷基硅烷和其组合。

[0063] 第二聚合物基料包含衍生自N-烷氧基甲基(烷基)丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸烷氧基甲酯、羟甲基(烷基)丙烯酰胺或其任意组合的重复单元。

[0064] 术语“烷氧基”指含1-12个碳原子、优选1-6个碳原子的取代或未取代烷氧基团。“烷基”的定义同上面关于第一聚合物基料所述。

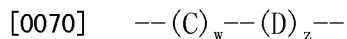
[0065] 第二聚合物基料也可由如下结构(C₁)代表:



[0067] (C₁)

[0068] 其中R₁的定义同上,X为-O-或-NH-,R₂为氢或含1-12个碳原子的取代或未取代烷基或环中含1或10个碳原子的取代或未取代芳基,条件是当X为-O-时,R₂不为氢。优选R₁为氢或甲基,R₂为氢或甲基。例如,这类单体包括甲氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、羟甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甲氧基甲酯或其任意组合。

[0069] 第二聚合物基料也可由如下结构(II)代表:



[0071] (II)

[0072] 其中C代表衍生自N-烷氧基甲基(烷基)丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸烷氧基甲酯、羟甲基(烷基)丙烯酰胺或其任意组合的重复单元,D代表衍生自用来获得C重复单元的那些之外的一种或多种不同的烯键式不饱和可聚合单体的重复单元,w为总重复单元的5-80%摩尔(优选10-60%摩尔),z为总重复单元的20-95%摩尔(优选40-90%摩尔)。

[0073] 自其可衍生D重复单元的单体包括但不限于一种或多种(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基咪唑、苯乙烯和其苯乙烯类衍生物、N-取代马来酰亚胺、马来酸酐、醋酸乙烯酯、乙烯基酮、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡咯烷酮、1-乙烯基咪唑、含羧基的乙烯基单体如(甲基)丙烯酸、乙烯基聚烷基硅烷和其组合。

[0074] D优选代表衍生自一种或多种N-取代马来酰亚胺、N-取代(甲基)丙烯酰胺、未取代的(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯腈、苯乙烯单体和其组合的重复单元,D也可代表衍生自(甲基)丙烯酸的重复单元。

[0075] 本发明特别有用的实施方案包括其中第一聚合物基料包含衍生自(甲基)丙烯酸及4-羧基苯基(甲基)丙烯酰胺、乙二醇(甲基)丙烯酸酯磷酸酯或其组合中的一种或多种的重复单元而第二聚合物基料包含衍生自N-烷氧基甲基(甲基)丙烯酰胺的重复单元的可成像元件。

[0076] 最特别有用的第一和第二聚合物基料在下面的实施例中描述。

[0077] 第一和第二聚合物基料可用已知的起始原料（单体和聚合引发剂）和溶剂及反应条件制备。代表性的合成方法在下文中实施例前描述。

[0078] 内层组合物中存在的第一和第二聚合物基料的总量通常占内层总干重的 50-99% 重量，优选 70-95% 重量。第一聚合物基料的量通常为 20-90% 重量，优选 20-80% 重量。第二聚合物基料的量通常为 5-80% 重量，优选 10-80% 重量。内层中第一聚合物基料与第二聚合物基料的重量比通常为 0.2 : 1 到 20 : 1，优选 1 : 1 到 10 : 1。

[0079] 内层组合物也可定义为在 160-220℃ 下加热 2-5 分钟时或通过 800-850nm 的全面红外辐射曝光“可固化的”。“可固化的”指包含第一和第二聚合物基料的混合物的内层组合物在 160-220℃ 下加热 2-5 分钟或 800-850nm 的全面红外辐射曝光下固化。然后当与 PS 版消影剂 PE-3S(Kodak Polychrome Graphics-Japan, Dainippon Ink & Chemicals, Inv. 经销) 在室温下接触至多 10 分钟时，这样的经固化的内层组合物不会受损或被除去。

[0080] 优选内层组合物还包含全部辐射吸收化合物（优选红外辐射吸收化合物），其吸收 600-1400nm、优选 700-1200nm 的辐射，最小吸收在 300-600nm。该化合物（有时称为“光热转化材料”或“热转化剂”）吸收辐射并将其转化为热。该化合物可为染料或颜料。可用的颜料的实例为 ProJet 900、ProJet 860 和 ProJet 830（均可自 Zeneca Corporation 获得）。虽然辐射吸收化合物对于用热体成像来说不是必需的，但含辐射吸收化合物的可成像元件也可用热体如热头或热头阵列成像。

[0081] 可用的 IR 吸收化合物也包括炭黑，所述炭黑包括本领域众所周知的经增溶基表面官能化的炭黑。也可使用接枝到亲水的非离子聚合物上的炭黑如 FX-GE-003(Nippon Shokubai 生产) 或经阴离子基团表面官能化的炭黑如 CAB-O-JET® 200 或 CAB-O-JET 300® (Cabot Corporation 生产)。

[0082] IR 染料（尤其是可溶于碱性显影剂中的那些）优选能防止显影剂因不可溶材料而淤沉。适宜的 IR 染料的实例包括但不限于偶氮染料、方酸鎗染料、克酮酸酯染料、三芳基胺染料、噻唑鎗(thiazolium) 染料、吡啶鎗(indolium) 染料、氧杂菁染料、噻唑鎗(thiazolium) 染料、花青染料、部花青染料、酞菁染料、吡啶菁染料、吡啶苯胺(indoaniline) 染料、部苯乙烯基染料、吡啶三羰菁染料、氧杂三羰菁染料、硫代花青(thiocyanine) 染料、硫杂三羰花青(thiatricarbocyanine) 染料、部花青染料、隐花青染料、萘菁染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、硫代吡啶并亚芳基(chalcogenopyryloarylidene) 染料和二(硫代吡啶并)聚次甲基染料(bi(chalcogenopyrylo)polymethine dye)、oxyindolizine 染料、吡喃鎗染料、二氢吡啶偶氮染料、噻吩染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺染料、甲川染料、芳基甲川染料、斯夸荻(squaraine) 染料、噻唑染料、克酮酸染料、卟啉染料、和前述染料类别的任何取代或离子形式。适宜的染料也见述于众多出版物包括美国专利 6, 294, 311(上文有述) 和 5, 208, 135(Patel 等) 及其中引用的参考文献，其通过引用结合到本文中。

[0083] 可用的 IR 吸收化合物的实例包括 ADS-830A 和 ADS-1064(American Dye Source, 加拿大魁北克 Baie D'Urfe)、EC2117(FEW, Wolfen, 德国)、Cyasorb® IR 99 和 Cyasorb® IR 165(GPT Glendale Inc. Lakeland, FL) 和下面的实施例中用到的 IR 吸收染料 A。

[0084] 近红外吸收花青染料也可用并见述于例如美国专利 6, 309, 792(Hauck

等)、6,264,920(Achilefu 等)、6,153,356(Urano 等)、6,787,281(Tao 等)和 5,496,903(Watanate 等)中。适宜的染料可用常规方法和起始原料形成或可自各种商品来源获得,包括 American Dye Source(加拿大)和 FEW Chemicals(德国)。对于近红外二极管激光束的其他可用染料见述于例如美国专利 4,973,572(DeBoer)。

[0085] 除低分子量 IR-吸收染料外,也可使用与聚合物结合的 IR 染料部分。此外也可使用 IR 染料阳离子,即所述阳离子为以离子方式与侧链中包含羧基、磺基、磷酸基(phosphor)或膦酰基(phosphono)的聚合物相互作用的染料盐的 IR 吸收部分。

[0086] 辐射吸收化合物通常可以占内层总干重的 5%-40%、优选 7-20%的量存在。本领域技术人员可容易地确定给定 IR 吸收化合物的具体用量。

[0087] 内层可含其他组分如表面活性剂、分散助剂、润湿剂、杀生物剂、增粘剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、着色剂和其他聚合物如线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂或例如美国专利 7,049,045(上文有述)中所述的含活性羟甲基和/或活性烷基化羟甲基的树脂。

[0088] 内层的干涂层覆盖率通常为 0.5-3.5g/m²,优选 1-2.5g/m²。

[0089] 外层

[0090] 外层布置在内层上,且在优选的实施方案中,内外层之间没有中间层。热暴露后外层变得可溶或可分散于显影剂中。其通常包含一种或多种称为聚合物基料的油墨接受聚合物材料和溶解抑制剂或着色剂。或者或此外,聚合物基料包含极性基团而同时用作基料和溶解抑制剂。

[0091] 先前已用于现有技术的多层可热成像元件的外层中的任何聚合物基料均可用于本发明的可成像元件中。例如。所述聚合物基料可为美国专利 6,358,669(Savarier-Hauck)、6,555,291(Hauck)、6,352,812(Shimazu 等)、6,352,811(Patel 等)、6,294,311(Shimazu 等)、6,893,782(Kitson 等)和 6,645,689(Jarek)、美国专利申请公开 2003/0108817(Patel 等)和 2003/0162126(Kitson 等)及 WO 2005/018934(Kitson 等)中所述的那些中的一种或多种。

[0092] 优选外层中的聚合物基料为光不敏感的不溶于水而可溶于含水碱性显影剂的含多个酚羟基的成膜酚醛树脂。酚醛树脂或在聚合物主链上或在侧基上含多个酚羟基。线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂、含酚基侧基的丙烯酸树脂、和聚乙烯基酚树脂是优选的酚醛树脂。更优选线型酚醛树脂。

[0093] 线型酚醛树脂有市售并是本领域熟知的。线型酚醛树脂通常通过酚如苯酚、间甲酚、邻甲酚、对甲酚等与醛如甲醛、多聚甲醛、乙醛等或酮如丙酮在酸催化剂存在下的缩合反应制备。重均分子量通常为 1,000 到 15,000。典型的线型酚醛树脂包括例如苯酚-甲醛树脂、甲酚-甲醛树脂、苯酚-甲酚-甲醛树脂、对叔丁基苯酚-甲醛树脂和邻苯三酚-丙酮树脂。特别有用的线型酚醛树脂通过采用本领域技术人员熟知的条件使间甲酚、间甲酚与对甲酚的混合物或苯酚与甲醛反应制备。

[0094] 可溶于溶剂的线型酚醛树脂足以溶于涂料溶剂中以产生可经涂布而产生外层的涂料溶液。有时可能需要使用保持其在常用涂料溶剂如丙酮、四氢呋喃和 1-甲氧基-2-丙醇中的溶解性的最高重均分子量的线型酚醛树脂。优选包含线型酚醛树脂的外层,其中所述线型酚醛树脂包括例如仅间甲酚的线型酚醛树脂(即含至少 97%摩尔间甲酚的那些)和含至高 10%摩尔对甲酚的间甲酚/对甲酚线型酚醛树脂,重均分子量至少为 10,000,优

选至少 25,000。也可使用包含间甲酚 / 对甲酚线型酚醛树脂的外层,其中所述间甲酚 / 对甲酚线型酚醛树脂含至少 10% 摩尔的对甲酚,重均分子量为 8,000 到 25,000。有时可能需要通过溶剂缩合制得的线型酚醛树脂。包含这些树脂的外层见公开于例如美国专利 6,858,359(Kitson 等) 中。

[0095] 其他可用的酚醛树脂为聚(乙烯基酚)树脂,其包括一种或多种含羟苯基的单体如羟基苯乙烯和(甲基)丙烯酸羟苯酯的聚合物。其他不含羟基的单体可与含羟基的单体共聚合。这些树脂可通过使一种或多种单体在自由基引发剂或阳离子聚合引发剂的存在下用已知的反应条件聚合制备。这些聚合物的重均分子量(M_w)为 1000-200,000g/mol,更优选 1,500-50,000g/mol。

[0096] 可用的含羟基的聚合物的实例包括 ALNOVOL SPN452、SPN400、HPN100(Clariant GmbH)、DURITE PD443、SD423A、SD126A(Borden Chemical, Inc.)、BAKELITE 6866LB02、AG、6866LB03(Bakelite AG)、KR 400/8(Koyo Chemicals Inc.)、HRJ 1085 和 2606(Schenectady International, Inc.) 和 Lyncur CMM(Siber Hegner),其均见述于美国专利申请公开 2005/0037280(上文有述)中。特别有用的聚合物为下面的实施例中描述的 PD-140A。

[0097] 除上述酚醛树脂外或代替上述酚醛树脂,外层也可含非酚聚合物材料作为成膜基料材料。这样的非酚聚合物材料包括自马来酸酐和一种或多种苯乙烯单体(即苯乙烯和苯环上有各种取代基的苯乙烯类衍生物)形成的聚合物、自甲基丙烯酸甲酯和一种或多种含羧基的单体形成的聚合物、及其混合物。这些聚合物可包含衍生自上述单体的重复单元以及衍生自其他但任选的单体[如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酰胺]的重复单元。

[0098] 衍生自马来酸酐的聚合物通常包含 1-50% 摩尔衍生自马来酸酐的重复单元,剩余的重复单元衍生自苯乙烯类单体及任选其他的可聚合单体。

[0099] 自甲基丙烯酸甲酯和含羧基的单体形成的聚合物通常包含 80-98% 摩尔衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。含羧基的重复单元可衍生自例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和本领域内熟知的类似单体。

[0100] 外层也可包含一种或多种含有的环氧基侧基足以提供 130-1000(优选 140-750)的环氧当量的聚合物基料。“环氧当量”指聚合物的重量(克)除以聚合物中环氧基的当量数(摩尔数)。含所需的环氧基侧基的任何成膜聚合物均可使用,包括缩聚物、丙烯酸类树脂和聚氨酯树脂。环氧基侧基可为用来制备聚合物的可聚合单体或反应性组分的一部分或其可在聚合后用已知的程序添加。优选外层包含一种或多种衍生自一种或多种烯键式不饱和和可聚合单体的丙烯酸类树脂,其中所述单体中的至少之一包含环氧基侧基。

[0101] 特别有用的这类聚合物具有通过羧酸酯基如取代或未取代的 -C(O)O- 亚烷基、-C(O)O- 亚烷基-亚苯基-或 -C(O)O- 亚苯基(其中亚烷基含 1-4 个碳原子)连接到聚合物主链上的环氧基侧基。优选的可用来制备这些聚合物基料的具有环氧基侧基的烯键式不饱和和可聚合单体包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧环己酯和丙烯酸 3,4-环氧环己酯。

[0102] 含环氧基的聚合物也可包含衍生自一种或多种不具有环氧基侧基的烯键式不饱和和可聚合单体的重复单元,所述单体包括但不限于(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（如马来酰亚胺）、N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基吡啶、乙烯基吡啶、（甲基）丙烯腈和苯乙烯类单体。其中优选（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酰胺和苯乙烯类单体，最优选苯乙烯类单体。例如，苯乙烯类单体可与甲基丙烯酸胺、丙烯腈、马来酰亚胺、醋酸乙烯酯或 N- 乙烯基吡咯烷酮组合使用。

[0103] 外层可用的其他聚合物基料包括具有聚合物主链和连接到聚合物主链上的磺酰胺侧基如 $-X-C(=T)-NR-S(=O)_2-$ 侧基的那些，其中 X 为氧或酰胺基，T 为氧或硫，R 为氢、卤素或含 1-6 个碳原子的烷基。

[0104] 外层中的聚合物基料也可作为支化的羟基苯乙烯聚合物，其含衍生自 4- 羟基苯乙烯的重复单元，所述重复单元进一步被位于羟基邻位的重复的 4- 羟基苯乙烯单元所取代。

[0105] 所述一种或多种聚合物基料以至少 60% 重量、优选 65-99.5% 重量的量存在于外层中。

[0106] 外层通常并任选包含溶解抑制剂，溶解抑制剂起到基料的溶解抑制组分的作用。溶解抑制剂通常具有极性官能团，其被认为是用作与例如基料的羟基氢键结合的接受部位。可溶于显影剂中的溶解抑制剂是最适宜的。或者或此外，聚合物基料可含起到溶解抑制剂作用的溶解抑制极性基团。可用的溶剂抑制剂化合物见述于例如美国专利 5,705,308 (West 等)、6,060,222 (West 等) 和 6,130,026 (Bennett 等) 中。

[0107] 可用作溶解抑制剂的含荷正电（即季铵化）氮原子的化合物包括例如四烷基铵化合物、喹啉鎓 (quinolinium) 化合物、苯并噻唑鎓 (benzothiazolium) 化合物、吡啶鎓 (pyridinium) 化合物和咪唑鎓 (imidazolium) 化合物。代表性的四烷基铵溶解抑制剂化合物包括四丙基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基氯化铵、四甲基烷基氯化铵和三甲基烷基溴化铵如三甲基辛基溴化铵和三甲基癸基氯化铵。代表性的喹啉鎓溶解抑制剂化合物包括 1- 乙基-2- 甲基碘化喹啉鎓、1- 乙基-4- 甲基碘化喹啉鎓和包含喹啉鎓部分的花青染料如喹啉蓝。代表性的苯并噻唑鎓化合物包括 3- 乙基-2(3H)- 苯并亚噻唑-2- 甲基-1- (丙烯基) 苯并噻唑鎓阳离子染料和 3- 乙基-2- 甲基碘化苯并噻唑。

[0108] 重氮盐可用作溶解抑制剂化合物，其包括例如取代和未取代的二苯胺重氮盐如甲氧基取代的二苯胺重氮六氟硼酸盐。可用作溶解抑制剂化合物的代表性磺酸酯包括苯磺酸乙酯、苯磺酸正己酯、对甲苯磺酸乙酯、对甲苯磺酸叔丁酯和对甲苯磺酸苯酯。代表性的磷酸酯包括磷酸三甲酯、磷酸三乙酯和磷酸三甲苯酯。可用的砜包括含芳基的那些如二苯砜。可用的胺包括含芳基的那些如二苯胺和三苯胺。

[0109] 可用作溶解抑制剂化合物的含酮基的化合物包括例如醛、酮（特别是芳族酮）和羧酸酯。代表性的芳族酮包括氧杂蒽酮、黄酮酮、黄酮、2,3- 二苯基-1- 茛酮、苯甲酸 1'-(2'- 乙酰萘基) 酯、2,6- 二苯基-4H- 吡喃-4- 酮和 2,6- 二苯基-4H- 噻喃-4- 酮。代表性的羧酸酯包括苯甲酸乙酯、苯甲酸正庚酯和苯甲酸苯酯。

[0110] 其他易得的溶解抑制剂为三芳基甲烷染料如乙基紫、结晶紫、孔雀绿、亮绿、维多利亚蓝 B、维多利亚蓝 R、维多利亚蓝 BO、BASONYL 紫 610。这些化合物也可用作将经显影的可成像元件中的未曝光区域与曝光区域区别开来的对比染料。

[0111] 当外层中存在溶解抑制剂化合物时，其通常占外层干重的至少 0.1% 重量，更通常 0.5-30% 重量，优选 1-15% 重量。

[0112] 或者或此外，外层中的聚合物基料可包含用作与聚合物材料中存在的羟基氢键结

合的接受部位的极性基团而因此同时用作基料和溶解抑制剂。这些衍生化聚合物材料可在外层中单独使用或其可与其他聚合物材料和 / 或溶解抑制组分组合。衍生化程度应足够高以致聚合物材料可用作溶解抑制剂但又不能高到以致热成像后聚合物材料不可溶于显影剂中。虽然所需的衍生化程度将取决于聚合物材料的性质和引入聚合物材料中的含极性基团的部分的性质,但通常 0.5% 摩尔到 5% 摩尔、优选 1% 摩尔到 3% 摩尔的羟基应衍生化。

[0113] 一组包含极性基团并起到溶解抑制剂作用的聚合物材料为其中部分酚羟基已被转化为磺酸酯(优选苯磺酸酯或对甲苯磺酸酯)的衍生化酚类聚合物材料。衍生化可通过聚合物材料与例如磺酰氯如对甲苯磺酰氯在碱如叔胺存在下的反应进行。可用的材料为其中 1-3% 摩尔的羟基已被转化为磺酸苯酯或对甲苯磺酸酯(对甲苯磺酰)基团的线型酚醛树脂。

[0114] 另一组包含极性基团并起到溶解抑制剂作用的聚合物材料为含重氮萘醌部分的衍生化酚醛树脂。聚合的重氮萘醌化合物包括通过含重氮萘醌部分的反应性衍生物与含适宜的反应基团如羟基或氨基的聚合物材料的反应形成的衍生化树脂。酚醛树脂用含重氮萘醌部分的化合物的衍生化是本领域熟知的并见述于例如美国专利 5,705,308 和 5,705,332 (West 等) 中。用包含重氮萘醌部分的化合物衍生化的树脂的实例为 P-3000 (可从法国 PCAS 买到), 其为邻苯三酚 / 丙酮树脂的重氮萘醌。

[0115] 为减少用红外辐射成像的过程中的消融,外层基本无辐射吸收化合物,这意味着那些化合物中没有哪一个被有意结合于其中且自其他层扩散进其中的量不显著。因此,外层中的任何辐射吸收化合物将吸收少于 10% 的成像辐射,优选少于 3% 的成像辐射,且被外层吸收的成像辐射的量(如果有的话)应不足以引起外层的消融。

[0116] 外层也可含其他组分如表面活性剂、分散助剂、润湿剂、杀生物剂、增粘剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、着色剂和对比染料。涂料表面活性剂是特别有用的。

[0117] 外层的干涂层覆盖率通常为 0.2-2g/m², 优选 0.4-1g/m²。

[0118] 虽然不优选,但内外层之间可布置单独的层。该单独的层(或中间层)可用作阻挡层以最大限度地减少辐射吸收化合物自内层向外层的迁移。该中间层通常包含可溶于碱性显影剂中的聚合物材料。优选的这类聚合物材料为聚(乙烯醇)。通常,中间层的厚度应小于内层厚度的五分之一,优选小于外层厚度的十分之一。

[0119] 可成像元件的制备

[0120] 可成像元件可通过用常规涂布或层合方法依次在基材(和其上提供的任何其他亲水层)表面上施加内层制剂、然后在内层上施加外层制剂制备。重要的是避免内层和外层制剂的相互混合。

[0121] 内层和外层制剂可通过在适宜的涂料溶剂中分散或溶解所需成分、然后用任何适宜的设备 and 程序如旋涂、刮刀涂布、凹版涂布、口模涂布、狭缝涂布、棒涂、绕线棒涂布、辊涂或挤出机料斗涂布将所得制剂顺序或同时地施加到基材上施加。所述制剂也可通过喷射到适宜的载体(如在机印刷滚筒)上施加。

[0122] 用来涂布内层和外层的溶剂的选择取决于制剂中聚合物材料和其他组分的性质。为防止当施加外层制剂时内层和外层制剂混合或内层溶解,外层应自内层的聚合物材料不可溶于其中的溶剂涂布。通常,内层制剂自甲基乙基酮 (MEK)、1-甲氧基-2-丙醇 (PGME)、 γ -丁内酯 (BLO) 和水的溶剂混合物;二乙基酮 (DEK)、水、乳酸甲酯和 γ -丁内酯 (BLO)

的混合物；或乳酸甲酯、甲醇和二甲戊烷的混合物涂布。外层制剂通常自 DEK；DEK 和醋酸 1-甲氧基-2-丙酯的混合物；1,3-二甲戊烷、1-甲氧基-2-丙醇 (PGME)、 γ -丁内酯 (BLO) 和水的混合物；MEK 和 PGME 的混合物或 DEK 和丙酮的混合物涂布。

[0123] 或者，内层和外层可通过常规挤出涂布法自各自的层组合物的熔融混合物施加。通常这类熔融混合物不含挥发性有机溶剂。

[0124] 各层制剂的施加之间可使用中间干燥步骤以在涂布其他制剂之前除去溶剂。干燥步骤也可有助于防止各层的混合。

[0125] 制备本发明的可成像元件的代表性方法在下面的实施例中示出。

[0126] 可成像元件具有任何有用的形式，包括但不限于印版前体、印刷滚筒、印刷套管和印刷带（包括挠性印刷网）。优选可成像构件为提供凹版印刷印版的印版前体。

[0127] 印版前体可具有任何有用的尺寸和形状（例如正方形或矩形），其中所需的内层和外层布置于适宜的基材上。印刷筒和套管通称旋转印刷构件，其具有筒形的基材及内层和外层。可使用空心或实心金属芯作为印刷套管的基材

[0128] 成像和显影

[0129] 在使用过程中，可成像元件暴露于使用波长 600-1500nm、优选 600-1200nm 的激光器的适宜的成像辐射（如红外辐射）源中。由于二极管激光器系统的可靠性和低维护成本，故用来曝光本发明的成像构件的激光器优选二极管激光器，但其他激光器如气态或固态激光器也可使用。激光成像的功率、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，市售图像照排机 (image-setter) 中用到的高性能激光器或激光二极管发出波长 800-850nm 或 1040-1120nm 的红外辐射。

[0130] 成像装置可单独起到印版记录仪 (platesetter) 的作用或其可直接结合进平版印刷机中。在后一情形下，印刷可在成像后立即开始，从而显著减少印刷机校械时间。成像装置可构造为平板记录器或鼓式记录器，其中可成像构件安装于鼓的内或外柱面上。可用的成像装置的一个实例可以型号 Creo **Trendsetter®** 的图像照排机从 Creo Corporation（加拿大不列颠哥伦比亚省 Burnaby 的 Eastman Kodak Company 的子公司）买到，其含发出波长 830nm 的近红外辐射的激光二极管。其他适宜的成像源包括在波长 1064nm 下运行的 GerberCrescent 42T 印版记录仪（可从 Gerber Scientific, Chicago, IL 买到）和 Screen PlateRite 4300 系列或 8600 系列印版记录仪（可从 Screen, Chicago, IL 买到）。其他可用的辐射源包括直接成像印刷机，其可在接到印版筒上时用来使元件成像。适宜的直接成像印刷机的实例包括 Heidelberg SM74-DI 印刷机（可从 Heidelberg, Dayton, OH 买到）。

[0131] 成像能可在 50-1500mJ/cm² 范围内，优选 75-400mJ/cm²。更优选成像能低于 140mJ/cm²，最优选低于 120mJ/cm²。

[0132] 虽然在本发明的实践中激光成像是优选的，但成像可由以按图像方式提供热能的任何其他措施提供。例如，成像可用热阻头（热印刷头）以通常所说的“热印刷”及如热敏传真机和升华印刷机中所用到的完成，例如美国专利 5,488,025 (Martin 等) 中所述。热印刷头可以商品买到（例如 Fujitsu 热头 FTP-040 MCS001 和 TDK 热头 F415HH7-1089）。

[0133] 任何情况下通常使用直接数字成像来成像。图像信号以位图数据文件存储在计算机上。构造位图数据文件以限定色调以及频率和角度。

[0134] 可成像元件的成像产生包含成像（曝光）和无像（未曝光）区域的潜像的已成像

元件。已成像元件用适宜的碱性显影剂显影将除去外层和其下面的层（包括内层）的曝光区域而露出基材的亲水表面。因此，该可成像元件是“正性”的。亲水表面的曝光（或成像）区域排斥油墨而外层的未曝光（未成像）区域接受油墨。

[0135] 更特别地，显影进行的时间应足以除去外层和下层的成像（曝光）区域而不长到足以除去外层的未成像（未曝光）区域。因此，外层的成像（曝光）区域被描述为在碱性显影剂中“可溶的”或“可除去的”，因为其比外层的未成像（未曝光）区域更易于在碱性显影剂中除去、溶解或分散。因此，术语“可溶的”也指“可分散的”或“可除去的”。

[0136] 已成像元件通常用常规显影条件显影。含水碱性显影剂和基于溶剂的显影剂（优选）均可使用。

[0137] 含水碱性显影剂的 pH 通常至少为 7，优选至少 11。可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（均可从 Eastman Kodak Company 买到）。这些组合物通常也含表面活性剂、螯合剂（如乙二胺四乙酸的盐）和碱性组分（如无机硅酸盐、有机硅酸盐、氢氧化物和碳酸氢盐）。

[0138] 基于溶剂的显影剂通常为一种或多种可与水混溶的有机溶剂的单相溶液。可用的有机溶剂包括酚与环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物 [如乙二醇苯基醚（苯氧基乙醇）]；苯醇、乙二醇和丙二醇与含 6 个或更少碳原子的酸的酯；乙二醇、二乙二醇和丙二醇与含 6 个或更少碳原子的烷基的醚如 2-乙基乙醇和 2-丁氧基乙醇。有机溶剂通常以占总显影剂重量的 0.5-15% 的量存在。特别理想的是碱性显影剂含一种或多种硫代硫酸盐或含被亲水基团如羟基、聚氧化乙烯链或 pKa 小于 7（更优选小于 5）的酸基或其相应的盐（如羧基、磺基、磺酸盐、硫酸盐、膦酸和磷酸盐基团）所取代的烷基的氨基化合物。特别有用的这类氨基化合物包括但不限于单乙醇胺、二乙醇胺、甘氨酸、丙氨酸、氨基乙基磺酸和其盐、氨基丙基磺酸和其盐、及 Jeffamine 化合物（如氨基封端的聚氧化乙烯）。基于溶剂的显影剂的 pH 可为碱性的、中性的或略酸性的，优选其 pH 为碱性的。

[0139] 代表性的基于溶剂的碱性显影剂包括 ND-1 显影剂、955 显影剂和 956 显影剂（可从 Eastman Kodak Company 买到）。

[0140] 通常，碱性显影剂通过用含显影剂的涂抹器擦或揩外层而施加到已成像元件上。或者，已成像元件可用显影剂刷擦或显影剂可通过用足够的力喷射外层以除去曝光区而施加。此外可将已成像元件浸泡在显影剂中。在所有情况下，平版印刷印版中均将产生显影的图像，所述显影的图像对印刷车间化学品具有优异的耐性。

[0141] 显影后，已成像元件可用水显影并以适宜的方式干燥。经干燥的元件也可用常规的胶溶液（优选阿拉伯胶）处理。

[0142] 显影后烘烤

[0143] 已成像并显影的元件优选在为延长所得已成像元件的运行时间而进行的后烘烤操作中烘烤（或固化）。烘烤可在适宜的烘箱中在例如低于 300℃、优选低于 250℃ 的温度下进行 2-10 分钟。最优选烘烤在 160-220℃ 的温度下非常快速地进行 2-5 分钟。

[0144] 或者，已成像并显影的元件（例如印版）可通过全面暴露于波长 800-850nm 的 IR 辐射下“烘烤”或固化。该曝光产生在极小变形的同时实现非常可控的烘烤效果的条件。例如可使已成像并显影的元件（例如印版）以 4 英尺（1.3m）每分钟的速率通过红外灯功

率设置为 45% 的市售 QuickBake 1250 烘箱（可自 Eastman Kodak Company 买到）以获得与在 200℃ 的烘箱中加热元件 2 分钟所获得的相似的烘烤结果。

[0145] 印刷

[0146] 印刷可通过向已成像元件的印刷表面上施加平印油墨和润版溶液进行。油墨被外层的未成像（未曝光或未除去的）区域吸收，而润版溶液被成像和显影步骤露出的基材的亲水表面吸收。油墨然后转移到适宜的接受材料（如布、纸、金属、玻璃或塑料）上而在其上提供所需的印痕。如果需要，可使用中间“橡皮布”辊来将油墨从成像的构件转移到接受材料上。如果需要，可在压印之间用常规清洗措施和化学品清洗成像构件。

[0147] 提供下面的实施例是为了说明本发明的实施而非意在以任何方式限制本发明。

[0148] 实施例中用到的材料和方法：

[0149] 实施例中用到了如下材料。化学组分均可从诸多商品来源包括 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 获得，另有指出除外。

[0150] BLO 代表 γ -丁内酯。

[0151] Byk® 307 为聚乙氧基化二甲基聚硅氧烷共聚物，其以 25% 重量的二甲苯 / 乙酸甲氧基丙酯溶液中的形式自 Byk Chemie (Wallingford, CT) 获得。

[0152] D11 染料为 N-[4-[[4-(二乙氨基)苯基][4-(乙氨基)-1-萘基]亚甲基]-2,5-环己二烯-1-亚基]-N-乙基乙铵 5-苯甲酰-4-羟基-2-甲氧基苯磺酸 (1 : 1) 盐，由 PCAS (Longjumeau, France) 供应。

[0153] DAA 代表双丙酮醇。

[0154] DEK 代表二乙基酮。

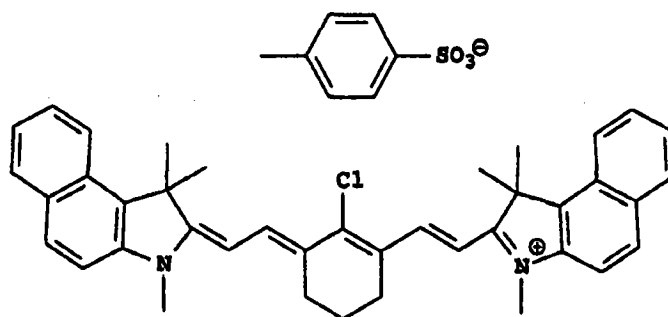
[0155] 956 显影剂为基于有机溶剂（苯氧基乙醇）的碱性负性显影剂，可从 Eastman Kodak Company (Rochester, NY) 买到。

[0156] DMAC 代表 N,N-二甲基乙酰胺。

[0157] 乙基紫为 C. I. 42600 (CAS 2390-59-2, $\lambda_{\max} = 596 \text{ nm}$)，式为 $(p-(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+\text{Cl}^-$ 。

[0158] IR 染料 A 由下式代表：

[0159]



[0160] IR 染料 A

[0161] MEK 代表甲基乙基酮。

[0162] N-15 代表对 / 间 - 甲酚线型酚醛树脂。

[0163] P-3000 代表 1,2-萘醌-5-磺酰氯与邻苯三酚 / 丙酮缩合物的反应产物 (PCAS, Longjumeau, France)。

[0164] PD-140 为甲酚 / 甲醛线型酚醛树脂 (间甲酚 / 对甲酚 75 : 25) (Borden Chemical, Louisville, KY)。

[0165] PGME 代表 1- 甲氧基 -2- 丙醇 (或 Dowanol PM)。

[0166] PMI 代表 N- 苯基马来酰亚胺。

[0167] RX-04 代表衍生自苯乙烯和马来酸酐的共聚物, 自 Gifu (日本) 获得。

[0168] Vazo-64 为偶氮二异丁腈 (“AIBN”), 自 DuPont (Wilmington, DE) 获得。

[0169] N-(4- 羧基苯基) 甲基丙烯酰胺 (N-BAMAAm) 的合成 :

[0170] 将乙腈 (300ml)、甲基丙烯酸 (47.6g) 和氯甲酸乙酯 (60.05g) 加入装配有加热套、温度控制器、机械玻璃搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 2 升四颈圆底玻璃烧瓶中。然后于室温下缓慢加入三乙胺 (55.8g), 经一小时加完, 同时保持反应温度不超过 40℃。反应混合物然后再于室温下搅拌一小时。移除三乙胺盐酸盐, 得到理论量的 TEA:HCl 盐。母液放回烧瓶中并加入 4- 氨基苯甲酸 (68.55g)。反应混合物然后加热至 50℃ 并保持 3 小时。混合物在 2.5 升 1N HCl 溶液中沉淀并用 1.25 升水洗涤。过滤收集粉末并在真空炉中于 40℃ 以下干燥过夜。

[0171] 聚合物 A 的合成 :

[0172] 将二甲基乙酰胺 (65g)、N-BAMAAm (6.5g)、丙烯腈 (8.4g)、甲基丙烯酰胺 (1.7g)、N- 苯基马来酰亚胺 (0.9g) 和 Vazo-64 (0.175g) 加到装配有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 500ml 四颈圆底烧瓶中。于氮气氛下将反应混合物加热至 80℃。然后在 80℃ 下加入二甲基乙酰胺 (100g)、N-BAMAAm (19.4g)、丙烯腈 (25.2g)、甲基丙烯酰胺 (5.3g)、N- 苯基马来酰亚胺 (2.6g) 和 Vazo-64 (0.35g) 的预混合物, 经两小时加完。反应再继续八小时并再分两次加入 Vazo-64 (0.35g)。聚合物转化率高于 99% (基于非挥发物百分数的测定)。所得 N-BAMAAm/-AN/ 甲基丙烯酰胺 /N- 苯基马来酰亚胺聚合物的重量比为 37 : 48 : 10 : 5。30% 的非挥发物 /DMAC 的粘度 (G.H'33) 为 G+(~ 170cps)。

[0173] 使用乙醇 / 水 (60 : 40) 和 Lab Dispersator (4000RPM) 以粉末形式沉淀树脂溶液并过滤, 将淤浆再溶于乙醇中并过滤。所得粉末于室温下干燥 48 小时。收率为 85%, 聚合物实际酸值为 94.4 (理论值为 95)。

[0174] 聚合物 B 的合成 :

[0175] 将 Vazo-64 (0.75g)、PMI (18g)、丙烯腈 (28.8g)、甲基丙烯酸 (MAA, 7.2g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (6g) 和 DMAC (240g) 置于装配有磁力搅拌、冷凝器、温度控制器和 N₂ 入口的 500ml 三颈烧瓶中。将反应混合物加热至 60℃ 并在 N₂ 保护下搅拌 6 小时, 然后加入 Vazo-64 (0.2g), 继续反应过夜。反应混合物含 20% 的非挥发物 (N.V.)。将反应混合物缓慢滴入 2000ml 正丙醇中, 沉淀物形成, 过滤并用另外 400ml 正丙醇洗涤。过滤并在 50℃ 以下干燥后得到 31g 固体聚合物。

[0176] 聚合物 C 的合成 :

[0177] 将甲基溶纤剂 (199.8g)、N- 甲氧基甲基甲基丙烯酰胺 (18g)、甲基丙烯酸苄酯 (11.4g)、甲基丙烯酸 (3g)、十二烷硫醇 (0.075g) 和 Vazo-64 (0.6g) 加到装配有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 500ml 四颈圆底玻璃烧瓶中。于氮气氛下将反应混合物加热至 80℃。然后在 80℃ 下加入 N- 甲氧基甲基甲基丙烯酰胺

(55g)、甲基丙烯酸苄酯 (34g)、甲基丙烯酸 (9g)、十二烷硫醇 (0.225g) 和 Vazo-64 (1.2g) 的预混合物,两小时内加完。反应再继续八小时并再分两次加入 Vazo 64 (0.35g)。聚合物转化率高于 99% (基于非挥发物百分数的测定)。聚合物中 N- 甲氧基甲基甲基丙烯酰胺 / 甲基丙烯酸苄酯 / 甲基丙烯酸的重量比为 56/34.8/9.2。使用去离子水 / 冰 (3 : 1) 和 Lab Dispersator (4000RPM) 以粉末形式沉淀树脂溶液并然后过滤。所得粉末于室温下干燥 24 小时。第二天将含聚合物的托盘置于 110° F (43°C) 的烘箱中再保持两天。收率为 95%, 聚合物实际酸值为 58 (理论值为 58.8)。

[0178] 聚合物 E 的合成:

[0179] 将 Arcosolve PM Acetate (来自 Acro Chemicals 的丙二醇甲基醚乙酸酯, 116g)、m-TMI (来自 Cytec Industries 的 1-(1- 异氰酸根合 -1 甲基) 乙基 -3-(1- 甲基), 乙烯基苯, 33.80g)、丙烯酸乙酯 (3.80g) 和过氧苯甲酸叔丁酯 (6g) 加到装配有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 500ml 四颈圆底玻璃烧瓶中。于氮气氛下将反应混合物加热至 120°C。然后在 120°C 下加入 m-TMI (101.20g)、丙烯酸乙酯 (11.20g) 和过氧苯甲酸叔丁酯 (12g, Aldrich Chemicals) 的预混合物, 两小时内加完。加入完毕后, 分两份加入另外 9g 过氧苯甲酸叔丁酯。16 小时内完成反应至理论非挥发物百分数 (60%)。然后再使含游离 -NCO 基团的部分该溶液 (118g) 与对氨基酚 (26.65g) 以 1 : 1.02 当量比反应。反应用 IR- 光谱监测 -NCO 基团在 2275cm^{-1} 处的消失并加热到 40°C 结束。所得产物为丙烯酸乙酯与 m-TMI / 对氨基酚脲加合物的共聚物, 用水 / 冰使其以粉末形式沉淀, 过滤, 并于室温下干燥。

[0180] 聚合物 F 的合成:

[0181] 将二甲基乙酰胺 (61.0g)、4- 羟基苯基甲基丙烯酰胺 (2.5g)、丙烯腈 (6.0g)、甲基丙烯酰胺 (1.25g)、正苯基马来酰亚胺 (2.75g) 和 Vazo-64 (0.125g) 加到装配有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 250ml 四颈圆底玻璃烧瓶中。于氮气氛下将反应混合物加热至 80°C。然后在 80°C 下加入二甲基乙酰胺 (70.0g)、羟基苯基甲基丙烯酰胺 (7.5g)、丙烯腈 (18.0g)、甲基丙烯酰胺 (3.75g)、正苯基马来酰亚胺 (8.25g) 和 Vazo-64 (0.25g) 的预混合物, 经两小时加完。反应继续十六小时, 其间再分两次加入 Vazo-64 (总量 = 0.38g)。聚合物转化率高于 98% (基于非挥发物百分数的测定)。粘度 (G. H' 33) 为 A (~50cps)。使用 5000g 乙醇 / 水 (1 : 3) 和 Lab Dispersator (4000RPM) 以粉末形式沉淀树脂溶液。粉末于室温下干燥 48 小时并于 43°C 下干燥两天, 得到 95% 的收率。

[0182] 聚合物 G 的合成:

[0183] 将二甲基乙酰胺 (65g)、丙烯腈 (8.4g)、甲基丙烯酰胺 (3.1g)、正苯基马来酰亚胺 (3.1g)、甲基丙烯酸 (2.9g) 和 Vazo-64 (0.175g) 加到装配有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 500ml 四颈圆底玻璃烧瓶中。于氮气氛下将反应混合物加热至 80°C。然后在 80°C 下加入二甲基乙酰胺 (100g)、丙烯腈 (25.2g)、甲基丙烯酰胺 (9.3g)、正苯基马来酰亚胺 (9.3g)、甲基丙烯酸 (8.7g) 和 Vazo-64 (0.525g) 的预混合物, 两小时内加完。反应继续十四小时, 其间再分两次加入 Vazo-64 (总量 = 0.5g)。聚合物转化率高于 98% (基于非挥发物百分数的测定)。粘度 (G. H' 33) 为 F (~140cps)。将该聚合物溶液 (30% 的非挥发物 / 二甲基乙酰胺) 直接用于内层制剂中。

[0184] 聚合物 H 的合成：

[0185] 将二甲基乙酰胺 (100.0g)、丙烯腈 (12.0g)、甲基丙烯酰胺 (5.5g)、正苯基马来酰亚胺 (5.5g)、甲基丙烯酸 (1.25g) 和 Vazo-64 (0.25g) 加到装配有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 500ml 四颈圆底玻璃烧瓶中。于氮气氛下将反应混合物加热至 80℃。然后在 80℃ 下加入二甲基乙酰胺 (136.66g)、丙烯腈 (36.0g)、甲基丙烯酰胺 (18.0g)、正苯基马来酰亚胺 (18.0g)、甲基丙烯酸 (3.75g) 和 Vazo-64 (0.5g) 的预混合物, 经两小时加完。反应继续十四小时, 其间再分两次加入 Vazo-64 (总量 = 0.6g)。聚合物转化率高于 97% (基于非挥发物百分数的测定)。粘度 (G.H' 33) 为 D (~ 100cps)。将该聚合物溶液 (30% 的非挥发物 / 二甲基乙酰胺) 直接用于内层制剂中。

[0186] 聚合物 I 的合成：

[0187] 将二甲基乙酰胺 (100.0g)、N-BAMAAm (9.25g)、甲基丙烯酰胺 (3.6g)、正苯基马来酰亚胺 (7.2g)、苯乙烯 (5.0g) 和 Vazo-64 (0.25g) 加到装配有加热套、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、恒压滴液漏斗和氮气入口的 500ml 四颈圆底玻璃烧瓶中。于氮气氛下将反应混合物加热至 80℃。然后在 80℃ 下加入二甲基乙酰胺 (136.66g)、N-BAMAAm (27.75g)、甲基丙烯酰胺 (10.7g)、正苯基马来酰亚胺 (21.5g)、苯乙烯 (15.0g) 和 Vazo-64 (0.5g) 的预混合物, 经两小时加完。反应继续六小时, 其间再分两次加入 Vazo-64 (总量 = 0.25g)。聚合物转化率高于 98% (基于非挥发物百分数的测定)。粘度 (G.H' 33) 为 J (~ 240cps)。将该聚合物溶液 (30% 的非挥发物 / 二甲基乙酰胺) 直接用于内层制剂中。

[0188] 聚合物 J 的合成：

[0189] 将 Vazo-64 (0.4g)、正苯基马来酰亚胺 (14g)、甲基丙烯酸 (3g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (3g) 和 N,N-二甲基乙酰胺 (60g) 置于装配有磁力搅拌、冷凝器、温度控制器和 N₂ 入口的 250ml 三颈烧瓶中。将反应混合物加热至 80℃ 并在 N₂ 保护下搅拌过夜 (~ 16h)。聚合物转化率高于 90% (基于非挥发物百分数的测定)。然后在搅拌下将反应混合物缓慢滴入 3000ml 水中。过滤所得沉淀物并用 200ml 丙醇洗涤。过滤并于 50℃ 下干燥 3 小时得到 16g 固体粉末。

[0190] 实施例 1：

[0191] 按如下制备本发明的可成像元件：

[0192] 内层涂布制剂通过将 3.834g 聚合物 A 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BL0、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g), 接着加入 0.211g Byk® 307 (在 PGME 中的 10% 溶液)。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 1.5g/m² 的内层干重。

[0193] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 Byk® 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 0.5g/m² 的外层干重。

[0194] 经干燥的可成像元件在具有发射波长 830nm 的激光二极管阵列及 60-140mJ/cm² 的多种曝光能量的市售 Creo Trendsetter 3244 (Creo, 加拿大不列颠哥伦比亚省 Burnaby 的 Eastman Kodak Company 的子公司) 上热成像。所得成像的元件在市售显影机中用 956 显影剂显影。获得所需图像的最小能量为 100mJ/cm²。

[0195] 用如下两种可烘烤性 (可固化性) 试验评估该成像并显影的印版, 特别是评估内

层组合物的可固化性：

[0196] (1) 在对流烘箱中于 190℃加热元件 2 分钟，

[0197] (2) 使元件以 4 英尺 / 分 (1.2m / 分) 的速率通过红外灯功率设置为 30% 的市售 QuickBake 1250 烘箱 (可自 Eastman Kodak Company 获得)。

[0198] 然后于室温下以至多 10 分钟的规律间隔向上述经烘烤 (固化) 的涂层表面上施加 PS 版消除剂 PE-3S (来自日本 Dainippon Ink Co.)。对于两种烘烤方法, 在经 PE-3S 处理至多 5 分钟的区域上均未见明显的涂层损坏。

[0199] 对比例 1：

[0200] 按如下制备本发明之外的可成像元件：

[0201] 内层涂布制剂通过将 6.01g 聚合物 A 溶解于 9.27g BLO、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g), 接着加入 0.211g **Byk® 307** (在 PGME 中的 10% 溶液)。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 1.5g/m² 的内层干重。

[0202] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 **Byk® 307**/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 0.5g/m² 的外层干重。

[0203] 经干燥的可成像元件按实施例 1 中所述热成像和显影。获得所需图像的最小能量高于 180mJ/cm²。

[0204] 进行上面关于实施例 1 所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法, 在经 PE-3S 处理 1-5 分钟的区域上均见到严重的涂层损坏。将成像的元件在烘箱中于 230℃加热 8 分钟进行另一试验。所得经烘烤的元件在经 PE-3S 处理至多 5 分钟后没有损坏。

[0205] 实施例 2：

[0206] 按如下制备本发明的可成像元件：

[0207] 内层涂布制剂通过将 3.834g 聚合物 B 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BLO、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g), 接着加入 0.211g **Byk® 307** 和 0.0497g D-11 染料。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 1.5g/m² 的内层干重。

[0208] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g 聚合物 E、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 **Byk® 307**/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 0.5g/m² 的外层干重。

[0209] 经干燥的可成像元件按实施例 1 中所述热成像和显影。获得所需图像的最小能量为约 100mJ/cm²。

[0210] 进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法, 在经 PE-3S 处理至多 5 分钟的区域上均未见明显的涂层损坏。

[0211] 对比例 2：

[0212] 按如下制备本发明之外的可成像元件：

[0213] 内层涂布制剂通过将 6.014g 聚合物 B 溶解于 9.27g BLO、13.9g PGME、60.26g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g), 接着加入 0.211g **Byk® 307**。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供

1.5g/m² 的内层干重。

[0214] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g 聚合物 E、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 Byk® 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 0.5g/m² 的外层干重。

[0215] 经干燥的可成像元件按实施例 1 中所述热成像和显影。获得所需图像的最小能量高于 180mJ/cm²。

[0216] 也进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法,在经 PE-3S 处理 1-5 分钟的区域上均见到严重的涂层损坏。将成像的元件在烘箱中于 230℃ 加热 8 分钟进行另一试验。所得经烘烤的元件在经 PE-3S 处理至多 5 分钟后没有损坏。

[0217] 实施例 3:

[0218] 按如下制备本发明的可成像元件:

[0219] 内层涂布制剂通过将 3.834g 聚合物 B 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BL0、13.9g PGME、60.26g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g),接着加入 0.211g Byk® 307 和 0.0497g D-11 染料。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 1.5g/m² 的内层干重。

[0220] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g N-15、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 Byk® 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 0.5g/m² 的外层干重。

[0221] 经干燥的可成像元件按实施例 1 中所述热成像和显影。获得所需图像的最小能量为约 100mJ/cm²。

[0222] 进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法,在经 PE-3S 处理至多 5 分钟的区域上均未见明显的涂层损坏。

[0223] 实施例 4:

[0224] 按如下制备本发明的另一可成像元件。

[0225] 内层涂布制剂通过将 3.834g 聚合物 B 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BL0、13.9g Dowanol PM、60.26g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g),接着加入 0.211g Byk® 307 和 0.0497g D-11 染料。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 1.5g/m² 的内层干重。

[0226] 外层制剂通过混合 4.971g RX-04、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 Byk® 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 0.5g/m² 的外层干重。

[0227] 经干燥的可成像元件按实施例 1 中所述热成像和显影。获得所需图像的最小能量为约 100mJ/cm²。

[0228] 进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法,在经 PE-3S 处理至多 5 分钟的区域上均未见明显的涂层损坏。

[0229] 对比例 3:

[0230] 按如下制备本发明之外的另一可成像元件:

[0231] 内层涂布制剂通过将 3.834g 聚合物 F 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BL0、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g),

接着加入 0.211g **Byk®** 307 (在 PGME 中的 10% 溶液)。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的内层干重。

[0232] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 **Byk®** 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 的外层干重。

[0233] 经干燥的可成像元件按实施例 1 中所述热成像和显影。但该已成像元件不可在 956 显影剂中显影。

[0234] 进行实施例 1 中所述的可烘烤性试验。当元件在对流烘箱中于 190°C 加热 2 分钟时,在经 PE-3S 处理 1-5 分钟的区域上见到严重的涂层损坏。将成像的元件于 220°C 加热 2 分钟重复试验,所得经烘烤的元件在与 PE-3S 接触 1-5 分钟时也损坏。

[0235] 实施例 5:

[0236] 按如下制备本发明的可成像元件。

[0237] 内层涂布制剂通过将 12.8g 聚合物 G (30%, DMAC 中) 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BL0、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g),接着加入 0.211g **Byk®** 307 (PGME 中的 10% 溶液)。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的内层干重。外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 **Byk®** 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 的外层干重。

[0238] 经干燥的可成像元件按实施例 1 中所述热成像和显影。获得所需图像的最小能量为约 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0239] 进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法,在经 PE-3S 处理至多 5 分钟的区域上均未见明显的涂层损坏。

[0240] 实施例 6:

[0241] 按如下制备本发明的可成像元件。

[0242] 内层涂布制剂通过将 12.8g 聚合物 H (30%, DMAC 中) 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BL0、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g),接着加入 0.211g **Byk®** 307 (PGME 中的 10% 溶液)。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的内层干重。

[0243] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 **Byk®** 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 的外层干重。

[0244] 进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法,在经 PE-3S 处理 4-5 分钟的区域上仅见到轻微的涂层损坏。

[0245] 实施例 7:

[0246] 按如下制备本发明的另一可成像元件。

[0247] 内层涂布制剂通过将 12.8g 聚合物 I (30%, DMAC 中) 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BL0、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g),接着加入 0.211g **Byk®** 307 (PGME 中的 10% 溶液)。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的内层干重。外层制剂通过混

合 1.503g P-3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 10%的Byk® 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 的外层干重。

[0248] 进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法,在经 PE-3S 处理 3-4 分钟的区域上仅见到轻微的涂层损坏。

[0249] 实施例 8:

[0250] 按如下制备本发明的又一可成像元件。

[0251] 内层涂布制剂通过将 3.84g 聚合物 J 和 2.13g 聚合物 C 溶解于 9.27g BLO、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中制备。然后向该溶液中加入 IR 染料 A (1.06g), 接着加入 0.211g Byk® 307 (PGME 中的 10% 溶液)。将所得溶液涂布到经磨版并阳极化处理的铝平版印刷基材上以提供 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的内层干重。

[0252] 外层制剂通过混合 1.503g P-3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 10% 的 Byk® 307/85.38g DEK 和 9.48g 丙酮制备。将该制剂涂布到上述内层制剂上以提供 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 的外层干重。

[0253] 进行实施例 1 中所述的两种可烘烤性试验。对于两种烘烤方法,在经 PE-3S 处理 3-4 分钟的区域上仅见到轻微的涂层损坏。