



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101971095 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 200980109009. 3

(22) 申请日 2009. 02. 12

(30) 优先权数据

12/048452 2008. 03. 14 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/000896 2009. 02. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/114056 EN 2009. 09. 17

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 G·豪克 C·萨瓦里亚-豪克

U·德瓦斯 H·鲍曼

B·施特勒默尔 C·辛普森

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 林毅斌

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/075 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1458180 A, 2003. 11. 26, 全文.

US 6534235 B1, 2003. 03. 18, 全文.

EP 1508834 A3, 2006. 05. 17, 全文.

EP 1795964 A2, 2007. 06. 13, 全文.

EP 1754597 A2, 2007. 02. 21, 全文.

审查员 周庆成

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

具有改进的耐磨损性的负性工作可成像元件

(57) 摘要

用辐射敏感性可成像层制备的负性工作可成像元件, 该辐射敏感性可成像层含有表面改性的二氧化硅颗粒例如热解法二氧化硅颗粒和溶胶凝胶二氧化硅颗粒, 所述颗粒按大约 1- 大约 40 重量%的量存在, 具有大约 1- 大约 500nm 的平均粒度, 具有表面羟基, 并具有大约 0. 5- 大约 15 重量%的源自含 1-30 个碳原子的表面疏水性基团的碳含量。所述表面改性的二氧化硅颗粒的存在提供改进的耐磨性、降低的粘性和各种其它期望的性能。

1. 一种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:  
可自由基聚合组分,  
在暴露于成像辐射中时提供自由基的引发剂组合物,  
辐射吸收性化合物,  
聚合物粘结剂,和

表面改性的二氧化硅颗粒,所述颗粒按 1-40 重量%的量存在,具有 1-500nm 的平均粒度,具有表面羟基,并具有 0.5-15 重量%的源自含 1-30 个碳原子的表面疏水性基团的碳含量,其中所述表面疏水性基团包括含 1-30 个碳原子的表面烷基或芳族环中含 6 或 10 个碳原子的表面芳基。

2. 权利要求 1 的元件,其中所述表面改性的二氧化硅颗粒具有 50-400m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积。

3. 权利要求 1 的元件,其中所述表面改性的二氧化硅颗粒是热解法二氧化硅颗粒,它们是无定形的并且是通过在有机溶剂和稳定性表面活性剂存在下研磨制备的。

4. 权利要求 1 的元件,其中所述表面改性的二氧化硅颗粒按 5-20 重量%的量存在于所述可成像层中。

5. 权利要求 1 的元件,其中所述表面改性的二氧化硅颗粒具有 100-300m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积,0.5-10 重量%的碳含量和 2-80nm 的平均粒度。

6. 权利要求 1 的元件,其中所述表面疏水性基团基本上由含 1-18 个碳原子的表面烷基,或苯基构成。

7. 权利要求 1 的元件,还包括布置在所述可成像层上的面涂层。

8. 权利要求 1 的元件,其中所述辐射吸收性化合物是按基于它布置于其中的层的总干重计 0.5-30%的量存在的红外辐射吸收性化合物。

9. 权利要求 1 的元件,其中所述辐射吸收性化合物是按基于它布置于其中的层的总干重计 0.5-30%的量存在的 UV 敏感性敏化剂。

10. 权利要求 1 的元件,它是平版印刷板前体并且所述基材是亲水性含铝基材。

11. 权利要求 1 的元件,它是作为多个平版印刷板前体之一安排在堆叠体中的平版印刷板前体,所述多个平版印刷板前体在每个独立平版印刷板前体之间具有隔离纸。

12. 一种负性工作、红外辐射敏感性平版印刷板前体,其包括含铝基材,该含铝基材在其上具有可成像层和任选的布置在所述可成像层上的面涂层,所述可成像层包含:

可自由基聚合组分,  
在暴露到成像红外辐射中时提供自由基的引发剂组合物,  
辐射吸收性化合物,  
聚合物粘结剂,和

表面改性的二氧化硅颗粒,所述颗粒按 5-20 重量%的量存在,具有 2-80nm 的平均粒度,具有表面羟基,100-250m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积,并具有 0.5-5 重量%的源自表面疏水性基团的碳含量,所述表面疏水性基团基本上由含 1-10 个碳原子的烷基或苯基构成。

13. 一种提供图像的方法,包括:

A) 将权利要求 1 的负性工作可成像元件成像,以提供具有曝光区域和未曝光区域的成像元件,和

B) 将所述成像元件显影以仅主要除去所述非曝光区域。

14. 权利要求 13 的方法, 其中所述可成像元件是红外辐射敏感性的, 并且使用处于 700-1400nm 的波长的红外激光进行成像。

15. 权利要求 13 的方法, 其中所述可成像元件是 UV 辐射敏感性的, 并且在 250-450nm 的波长下进行成像。

16. 权利要求 13 的方法, 其中使用具有 6-13 的 pH 值的显影剂进行所述显影。

17. 权利要求 13 的方法, 其中所述可成像元件还包括布置在所述可成像层上的面涂层。

18. 一种通过权利要求 13 的方法制备并具有亲水性含铝基材的平版印刷板。

## 具有改进的耐磨损性的负性工作可成像元件

### 发明领域

[0001] 本发明涉及具有改进的耐磨损和耐刮擦性的负性工作可成像元件,和将这些可成像元件成像和显影以特别提供平版印刷板的方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 在常规或“湿”平版印刷中,在亲水性表面上产生油墨接受区(称为图像区域)。当这种表面用水润湿并施用油墨时,该亲水区保持水并排斥油墨,油墨接受区接受油墨并排斥水。然后将油墨转移到其上将要复制图像的材料表面上。在有些情况下,可以首先将油墨转移到中间转印布上,它进而用于将油墨转移到其上将要复制图像的材料表面上。

[0004] 可用于制备平版印刷板的可成像元件通常包括施加在基材的亲水性表面上的可成像层。这种可成像层包括一种或多种可以分散在适合的粘结剂中的辐射敏感性组分。或者,所述辐射敏感性组分也可以是粘结剂材料。在成像之后,通过适合的显影剂除去所述可成像层的成像区或未成像区,从而使基材的基础性亲水性表面露出。如果除去成像区域,则元件被认为是正性工作的。相反地,如果除去未成像区域,则元件被认为是负性工作的。在每种情况下,可成像层的保留的区域(即,图像面积)是油墨接受性的,而通过显影过程露出的亲水表面的区域接受水和水溶液(通常是润版溶液)并排斥油墨。

[0005] 直接数字成像在印刷工业中已变得越来越重要。已开发出与红外激光器一起使用的用于制备平版印刷板的可成像元件。热可成像的负性工作可成像元件例如描述在 WO 2004/074930(Baumann 等人)和 WO 2007/090550(Strehmel 等人)中。

[0006] 已经出于各种原因将颗粒状材料引入到平版印刷板前体中。例如,已经将有机聚合物颗粒引入到此类元件中以便改进印刷机可显影性,如美国专利号 6,352,811(Patel 等人)所述。金属颗粒的纳米糊剂针对美国专利号 7,217,502(Ray 等人)中的可成像元件进行了描述。核-壳型颗粒已经包括在成像层中,以致它们在成像时聚结,例如 EP1,057,622(Fukino 等)中所述。

[0007] 还已知在各种可成像元件中使用二氧化硅颗粒以改变表面性能或增稠已涂覆的层。例如,EP1,096,313A1(Hanabata)描述了在 UV 敏感性光致抗蚀剂中使用用表面酚基改性的二氧化硅颗粒,该改性颗粒倾向于附聚并在涂料配方中提供增稠。然而,此类酚基倾向于抑制自由基光致聚合。

### [0008] 待解决的问题

[0009] 可成像元件例如平版印刷板前体通常在以独立元件之间具有隔离纸的多重单元或堆叠体形式制造后包装和装运。在可成像元件的制造、包装、运输和后续使用期间,最外层可能由于人或机器处理而被擦伤或磨损。对此类元件的外层的损坏(例如由于刮擦)可能在所得图像中产生“孔穴”或其它缺陷,这是重大的问题。

[0010] 负性工作可成像元件中的另一个问题是可成像层的粘性,这归因于反应性单体和低聚物的高浓度。这种问题是制造、储存、运输和用户最终应用中的关注,导致不希望的印刷机面缺陷(压痕)。当此类可成像元件存储在热和潮湿条件中时该问题是尤其明显的,并且可能产生辊缺陷以及被隔离纸压入外表面的不许可的图案。这些缺陷要求以相当大成本

和低效率刮擦可成像元件。

[0011] 此外,用由含水溶剂涂覆的隔氧面涂层制备一些负性工作可成像元件。可能在面涂配方和基础可成像层配方之间发生掺混并且可成像层的一些亲水性组分可能迁移到面涂层中,导致元件敏感性和打印性能降低。

[0012] 仍需要改进负性工作可成像元件的耐磨性和降低粘性以减少各种缺陷,而不会有所需成像、显影或打印性能的任何损失。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明提供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:

[0015] 可自由基聚合组分,

[0016] 在暴露于成像辐射中时提供自由基的引发剂组合物,

[0017] 辐射吸收性化合物,

[0018] 聚合物粘结剂,和

[0019] 表面改性的二氧化硅颗粒,所述颗粒按大约 1- 大约 40 重量%的量存在,具有大约 1- 大约 500nm 的平均粒度,具有表面羟基,并具有大约 0.5- 大约 15 重量%的源自含 1-30 个碳原子的表面疏水性基团的碳含量。

[0020] 在一些实施方案中,本发明的负性工作、红外辐射敏感性平版印刷板前体包括含铝基材,该含铝基材在其上具有可成像层和任选的布置在该可成像层上的面涂层,该可成像层包含:

[0021] 可自由基聚合组分,

[0022] 在暴露到成像红外辐射中时提供自由基的引发剂组合物,

[0023] 辐射吸收性化合物,

[0024] 聚合物粘结剂,和

[0025] 表面改性的二氧化硅颗粒,所述颗粒按大约 5- 大约 20 重量%的量存在,具有大约 2- 大约 80nm 的平均粒度,具有表面羟基,大约 100- 大约 250m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积,并具有大约 0.5- 大约 5 重量%的源自表面疏水性基团的碳含量,所述表面疏水性基团基本上由含 1-10 个碳原子的烷基或苯基构成。

[0026] 在一些实施方案中,本发明的平版印刷板前体具有亲水性含铝基材并且可以排列在多个平版印刷板前体的堆叠体中,每个独立平版印刷板前体之间具有隔离纸。

[0027] 本发明还提供图像的提供方法,包括:

[0028] A) 将本发明的负性工作可成像元件成像,以提供具有曝光区域和未曝光区域的成像元件,和

[0029] B) 将该成像元件显影以仅主要除去该非曝光区域。

[0030] 本发明的负性工作可成像元件包括具有单一可成像层作为最外层的那些以及具有在可成像层上的最外面涂层的那些。

[0031] 本发明提供当洗掉任何面涂层时(因此,清洁剂预冲洗溶液在冲洗机中)具有改进的耐磨性、降低的粘性和减少的涂层降解的负性工作可成像元件。此外,已经观察到用本发明在打印期间具有改进的耐水性和耐久性(更高的运转寿命)。改进的耐磨性和减小的粘性减少来自辊子接触的缺陷和来自隔离纸的印痕。

[0032] 这些优点是通过将本文描述的表面改性二氧化硅颗粒（热解法二氧化硅颗粒或溶胶凝胶二氧化硅颗粒）引入到可成像元件的可成像层中而达到的。

[0033] 观察到的另一个优点是涂料配方的粘度几乎不受所述表面改性二氧化硅颗粒的存在影响并因此可以使用标准涂覆技术。具有不显著的表面改性或没有表面改性的二氧化硅颗粒引起涂料配方中相当大的粘度提高，而导致涂覆和干燥复杂化。

[0034] 发明详述

[0035] 定义

[0036] 除了文中另有说明以外，否则当在本文中使用时，术语“可成像元件”、“负性工作可成像元件”和“平版印刷板前体”意味着参考本发明的实施方案。

[0037] 此外，除了文中另有说明以外，否则本文描述的各种组分例如“表面改性的二氧化硅颗粒”、“聚合物粘结剂”、“辐射吸收性化合物”和类似的术语还涉及这些组分的混合物。因此，冠词“一个”或“一种”的使用不一定意味着仅涉及单一组分。

[0038] “单层”可成像元件是指本发明的可成像元件仅具有为提供图像所需的单层。表面改性的二氧化硅颗粒（下面限定）将位于可以是最外层的这种单一可成像层中。然而，此类元件可以在基材的任一侧上并且在可成像层下面包括额外的非成像层。

[0039] 所谓的“多层”可成像元件是指本发明的可成像元件具有可成像层和布置在该层上的面涂层。然而，此类元件可以在基材的任一侧上包括额外的非成像层。表面改性的二氧化硅颗粒（下面限定）一般在可成像层中而不在面涂层中。

[0040] 术语在显影期间“主要除去非曝光区域”是指通过显影剂选择性地且优先地除去可成像层的非曝光区域和任何下方层的相应区域，但不除去曝光区域。

[0041] 除非另有说明，否则百分率是指重量百分率。

[0042] 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。

[0043] 除非另有说明，否则术语“聚合物”是指包括低聚物的高和低分子量聚合物并且包括均聚物和共聚物。

[0044] 术语“共聚物”是指衍生自两种或更多种不同单体的聚合物。即，它们包含具有至少两种不同化学结构的重复单元。

[0045] 术语“主链”是指聚合物中的多个侧基可以与之相连接的原子链。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。

[0046] 用途

[0047] 可成像元件可以用于许多方面例如平版印刷板的前体，如下面更详述描述。然而，这不意味着是它们的唯一用途。例如，所述可成像元件还可以用作热构图系统和用来形成掩模元件和印刷电路板。

[0048] 负性工作辐射敏感性组合物可以用于需要可通过暴露到适合的辐射中而聚合的施涂涂层的任何场合，并且尤其是希望除去涂层的未曝光区域而不是曝光区域的场合。所述辐射敏感性组合物可以用于制备可成像元件中的可成像层，所述可成像元件例如集成电

路的印刷电路板、微光学器件、滤色器、光掩膜和印刷形式例如下面将更详细定义的负性工作平版印刷板前体。

[0049] 表面改性的二氧化硅颗粒

[0050] 用于本发明的可成像层的表面改性的二氧化硅颗粒可以是热解法二氧化硅颗粒或溶胶凝胶二氧化硅颗粒,它们一般按大约 1- 大约 40 重量%的量存在,具有大约 1- 大约 500nm 的平均粒度,具有表面羟基,并具有大约 0.5- 大约 15 重量%的源自含 1-30 个碳原子的表面疏水性基团的碳含量。

[0051] 此外,有用的表面改性二氧化硅颗粒是“惰性的”,意味着它们不与周围的聚合物粘结剂或可成像层的其它组分以任何明显的程度反应。此种反应性对于提供本发明的所需性能是不需要的。

[0052] 颗粒还通常是离散的,意味着它们均匀分散在整个可成像层的聚合物粘结剂中。可以存在少量结块或附聚,但是一般不存在。为了达到此种均匀分散,可以使用球磨机、砂磨机、高剪切流体流研磨机或其它公知的混合技术将表面改性二氧化硅颗粒充分混合到一种或多种聚合物粘结剂中。通过选择合适的添加剂(例如下述表面活性剂),可以按所需比例获得颗粒在有机溶剂中的稳定分散体以提供达到最佳性能的配方。

[0053] 表面改性的二氧化硅颗粒一般具有大约 1nm- 大约 500nm,通常大约 2- 大约 80nm 的使用常规程序测量的平均粒度。这些颗粒一般按至少 1 重量%,通常大约 1- 大约 40 重量%或大约 5- 大约 20 重量%的量存在于可成像层中,基于总可成像层干重。

[0054] 表面改性的二氧化硅颗粒还可以具有大约 50- 大约 400m<sup>2</sup>/g,通常大约 100- 大约 300m<sup>2</sup>/g(例如,大约 120- 大约 220m<sup>2</sup>/g) 的 BET 表面积值。BET 表面积值是使用已知的技术(参见例如,[http://en.wikipedia.org/wiki/BET\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/BET_theory) 和其中引用的文献)和机器(参见例如,<http://kristall.uni-mki.gwdg.de/english/docs/BET.htm>) 测得。

[0055] 表面疏水性基团包括含 1-30 个碳原子的表面烷基(直链或支链的烷基、以及取代或未取代的烷基例如苄基)或芳环中含 6 或 10 个碳原子的表面芳基(包括取代的芳基例如取代的苯基和萘基)。在一些实施方案中,表面疏水性基团主要由含 1-18 个碳原子的表面烷基,或苯基构成。在许多实施方案中,表面改性的二氧化硅颗粒的碳含量是大约 0.5- 大约 10 重量%(或大约 0.5- 大约 5 重量%)。

[0056] 表面改性的二氧化硅颗粒可以是无定形的或结晶的,但是无定形的颗粒更有用。

[0057] 热解法二氧化硅颗粒可以通过在有机溶剂和一种或多种稳定性表面活性剂存在下研磨制备。例如,合成热解法二氧化硅颗粒的一种方法是改性已经通过 SiCl<sub>4</sub> 的水解和湿水解期间的研磨制造的二氧化硅颗粒的亲水性表面。热水解是制造二氧化硅颗粒的优选方法并且在热水解类型下,火焰水解优于激光、等离子和热壁反应器水解。表面可以用上述取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基(包括取代或未取代的芳烷基)或取代或未取代的芳基(例如取代或未取代的苯基)改性。改性的常用方法是烷基或芳基硅烷,即 R<sub>n</sub>(R' -O)<sub>4-n</sub>Si 或 R<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>Si 与二氧化硅颗粒的反应,其中 R 是待引至二氧化硅颗粒表面上的烷基或芳基残基, R' 是 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷基(例如甲基), n 是 1-3 的整数(通常 n 是 1 或 2)。

[0058] 另外,结构改性可以使用聚(二甲基硅氧烷),得到是使用疏水性聚(二甲基硅氧烷)链表面改性的硅酸盐颗粒。例如,用二甲基二氯硅烷的表面改性提供具有大约 120- 大约 220m<sup>2</sup>/g 的 BET 表面积和大约 0.5- 大约 4 重量%的碳含量的表面改性二氧化硅颗粒的

二氧化硅颗粒是尤其有用的。

[0059] 商业起始材料（二氧化硅颗粒）可以从 EVONIK 以商品名称 AEROSIL®R，例如 AEROSIL®R972、AEROSIL®R974、AEROSIL®R104、AEROSIL®R106、AEROSIL®R202、AEROSIL®R805、AEROSIL®R、AEROSIL®R812、AEROSIL®R816、AEROSIL®R7200、AEROSIL®R8200 和 AEROSIL®R9200，从 CABOT 以商品名称 CAB-O-SIL®TS，例如，CAB-O-SIL®TS-720、CAB-O-SIL®TS610、CAB-O-SIL®TS-530 和 CAB-O-SIL®TS-500 和从 WACKER 以商品名称 Hydrophobic HDK®H，例如，HDK®H15、HDK®H17、HDK®H18、HDK®H20、HDK®H30、HDK®H30RM 和 HDK®H2000 获得。

[0060] 表面改性的溶胶-凝胶二氧化硅颗粒也可用于本发明实践。这样的颗粒一般可以通过在水中使四烷基甲硅烷（例如四甲基硅烷或四乙基硅烷）水解以获得具有表面羟基的二氧化硅纳米颗粒来制备。还可以使二氧化硅颗粒水解。然后改性表面羟基以导入上述疏水性基团。由于表面改性，颗粒可作为有机溶剂中的 10-60 重量%溶液获得。商业二氧化硅颗粒和四烷基甲硅烷可以从各种源获得。

[0061] 将表面改性的二氧化硅颗粒引入可成像层配方的最佳方法是通过球磨或其它分散技术制备颗粒的预分散体，接着在搅拌下将该预分散体与涂料溶液混合。可以通过将表面改性的二氧化硅颗粒按大约 10- 大约 70 重量%颗粒的浓度分散在溶剂中制备预分散体。为了得到具有低的附聚倾向的稳定分散体，可以在分散步骤中添加分散剂。此类分散剂可以是阴离子、阳离子或非离子表面活性剂或特定聚合物如具有羧基的聚合物。在一些情况下，可成像层配方的粘结剂可以单独用作分散剂或与其它分散剂组合使用。表面改性的二氧化硅颗粒的商购的分散体还可例如作为 VP Disp. CO1030 从 EVONIK 获得，它是 30 重量%热解法二氧化硅颗粒 AEROSIL®R9200 在 1- 甲氧基-2- 丙基乙酸酯中的分散体。

[0062] 负性工作可成像组合物和元件

[0063] 在本发明的实施方案中，辐射敏感性组合物包含：

[0064] 可自由基聚合的组分，

[0065] 引发剂组合物，该引发剂组合物在暴露于成像辐射中时能够产生足以引发可自由基聚合基团的聚合的自由基，

[0066] 辐射吸收性化合物，

[0067] 聚合物粘结剂，和

[0068] 上述表面改性的二氧化硅颗粒。

[0069] 辐射敏感性组合物（和可成像层）包括一种或多种可自由基聚合的组分，其中每一种含有一个或多个可以使用自由基引发而聚合的可自由基聚合基团。例如，此类可自由基聚合的组分可以含有一种或多种自由基可聚合单体或低聚物，它们具有一个或多个可加成聚合的烯属不饱和基团、可交联烯属不饱和基团、可开环聚合基团、叠氨基、芳基重氮鎓盐基、芳基重氮磺酸根或它们的组合。类似地，也可以使用具有此类可自由基聚合基团的可交联聚合物。

[0070] 可以聚合或交联的适合的烯属不饱和组分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，例如氨基丙烯酸酯和氨基甲基丙烯酸酯、环氧化物丙烯酸酯和环氧化物甲基丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯和聚酯甲基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯和聚醚甲基丙



烯酸酯和不饱和聚酯树脂。在一些实施方案中,可自由基聚合的组分包含羧基。

[0071] 有用的可自由基聚合的组分包括含可加成聚合烯属不饱和基团(包括多重丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基和它们的组合)的自由基可聚合单体或低聚物,或自由基可交联聚合物。自由基可聚合化合物包括衍生自含多个可聚合基团的脲氨酯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯或氨酯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的那些。例如,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.)与丙烯酸羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应来制备。有用的自由基可聚合化合物包括可以从 Kowa American 获得的 NK Ester A-DPH(二季戊四醇六丙烯酸酯),和可以从 Sartomer Company, Inc. 获得的 Sartomer 399(二季戊四醇五丙烯酸酯)、Sartomer 355(二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯)、Sartomer 295(季戊四醇四丙烯酸酯)和 Sartomer 415[乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯]。

[0072] 许多其它自由基可聚合化合物是本领域技术人员所公知的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, 102-177 页, B. M. Monroe, Radiation Curing: Science and Technology, S. P. Pappas, Ed., Plenum, New York, 1992, 399-440 页; 和 "Polymer Imaging", A. B. Cohen 和 P. Walker, Imaging Processes and Material, J. M. Sturge 等 (Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, 226-262 页。例如,有用的自由基可聚合组分还在 EP1, 182, 033A1 (Fujimaki 等人) 中从 [0170] 段起, 和在美国专利 6, 309, 792 (Hauck 等人)、6, 569, 603 (Furukawa) 和 6, 893, 797 (Munnelly 等人) 中进行了描述。可自由基聚合的组分还可以包括羧基, 例如美国专利号 7, 153, 632 (Saraiya 等人) 中所述那样。

[0073] 一种或多种可自由基聚合的组分(单体、低聚物或聚合物)可以按基于总干重计至少 10 重量%且至多 70 重量%, 通常大约 20- 大约 50 重量%的量存在于辐射敏感性组合物或可成像层中。可自由基聚合的组分与总聚合物粘结剂(如下所述)的重量比通常是大约 5 : 95- 大约 95 : 5, 通常大约 10 : 90- 大约 90 : 10, 或甚至大约 30 : 70- 大约 70 : 30。

[0074] 辐射敏感性组合物(和可成像层)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辐射中时能够产生足以引发所有各种可自由基聚合的组分的聚合的自由基。引发剂组合物一般响应于与至少 150nm 且至多并包括 1400nm 的光谱范围对应的成像辐射。使用适合于所需成像波长的引发剂组合物。更通常, 它们响应于处于大约 150- 大约 475nm 的波长的 UV(或"紫光")辐射或至少 700nm 且至多并包括 1200nm 的红外辐射。

[0075] 一般而言, 适合的引发剂组合物包含引发剂, 所述引发剂包括但不限于, 胺(例如链烷醇胺), 硫醇化合物, 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, 酰亚胺(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"助引发剂"), 脲醚和脲酯(例如衍生自苯偶姻的那些),  $\alpha$ - 羟基或  $\alpha$ - 氨基- 苯乙酮, 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“HABF”),三卤甲基取代的三嗪,含硼化合物(例如四芳基硼酸盐和烷基三芳基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**鎔**盐(例如铵盐、二芳基**碘鎔**盐、三芳基**铈**盐、芳基重氮**鎔**盐和 N-烷氧基吡啶**鎔**盐)。对于“紫光”敏感性组合物,优选的引发剂是六芳基二咪唑、脞酯或三卤甲基取代的三嗪。

[0076] 有用的 IR- 敏感性辐射敏感性组合物包括**鎔**盐,包括但不限于,铈、氧基氧化铈、氧基铈、氧化铈、铵、**铕**、**铈**、**铈**、**铈**、重氮**鎔**或卤**鎔**盐。有用的**鎔**盐(包括代表性实例)的更多细节提供于美国专利号申请公开 2002/0068241(Ohashi 等人)、WO 2004/101280(Munnelly 等人)和美国专利号 5,086,086(Brown-Wensley 等人)、5,965,319(Kobayashi) 和 6,051,366(Baumann 等人)中。例如,适合的**铈**盐包括含四个有机取代基的带正电的高价磷原子。适合的铈盐例如三苯基铈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**鎔**盐。适合的卤**鎔**盐包括含两个有机取代基的带正电的高价卤素原子。**鎔**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、六氟铈酸根、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。

[0077] 卤**鎔**盐是有用的,例如**碘鎔**盐。在一个实施方案中,**鎔**盐具有带正电的**碘鎔**、(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。通常,**碘鎔**引发剂的阴离子是氯离子、溴离子、硝酸根、高氯酸根、六氟磷酸根、四氟硼酸根、四苯基硼酸根和三苯基丁基硼酸根阴离子。这样一种**碘鎔**盐的代表性实例可从 Ciba Specialty Chemicals(Tarrytown, N.Y.) 作为 Irgacure® 250 获得,它是 (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]**碘鎔**六氟磷酸酯并且在 75%碳酸亚丙酯溶液中提供。

[0078] 有用的含硼化合物包括有机硼盐,它们包括有机硼阴离子例如所述美国专利号 6,569,603(Furukawa) 中描述的那些,该阴离子与适合的阳离子例如碱金属离子、**鎔**或阳离子敏化染料配对。对这种目的有用的**鎔**阳离子包括但不限于,铵、铈、**铈**、**铈**、**碘鎔**和重氮**鎔**阳离子。它们可以按至少 0.5 重量%且至多并包括 10 重量%的量(基于辐射敏感性组合物的总固体)单独使用或与各种助引发剂例如杂环硫基化合物结合使用,所述杂环硫基化合物包括硫基三唑、硫基苯并咪唑、硫基苯并**噁**唑、硫基苯并**噁**唑、硫基苯并**噁**二唑、硫基四唑,例如在美国专利号 6,884,568(Timpe 等人)中描述的那些。有用的硫基三唑包括 3-硫基-1,2,4-三唑、4-甲基-3-硫基-1,2,4-三唑、5-硫基-1-苯基-1,2,4-三唑、4-氨基-3-硫基-1,2,4-三唑、3-硫基-1,5-二苯基-1,2,4-三唑和 5-(对氨基苯基)-3-硫基-1,2,4-三唑。

[0079] 其它有用的引发剂组合物包括一种或多种吡嗪化合物,例如美国专利号 6,936,384(Munnelly 等)中所述。这些化合物是含 6-元环的由碳和氮原子形成的有机杂环化合物。吡嗪化合物包括杂环基例如吡啶、二嗪和三嗪基,以及具有与一个或多个芳族环

例如碳环芳族环稠合的吡啶、二嗪或三嗪取代基的多环化合物。因此，吡嗪化合物包括例如，具有喹啉、异喹啉、苯并二嗪或萘并二嗪取代基的化合物。单环和多环吡嗪化合物都是有用的。

[0080] 有用的吡嗪化合物是包括含 3 个碳原子和 3 个氮原子的 6-元环的三嗪化合物例如美国专利号 6,309,792 (Hauck 等人)、6,010,824 (Komano 等人)、5,885,746 (Iwai 等人)、5,496,903 (Watanabe 等人) 和 5,219,709 (Nagasaka 等人) 中描述的那些。

[0081] 如果需要的话，也可以使用由吡嗪化合物形成的吡嗪鎓。在吡嗪鎓化合物中，吡嗪环中的氮原子的季铵化取代基能够作为自由基释放。使吡嗪鎓核的环氮原子季铵化的烷氧基取代基可以选自各种烷氧基取代基。

[0082] 卤甲基取代的三嗪，例如三卤甲基三嗪可用于引发剂组合物。这类代表性的化合物包括但不限于，1,3,5-三嗪衍生物例如含 1-3 个  $CX_3$  基团的那些，其中 X 独立地表示氯或溴原子，包括多卤代甲基取代的三嗪及其它三嗪，例如 2,4-三氯甲基-6-甲氧基苯基三嗪、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-(苯乙炔基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯乙炔基)-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]、2-(4-甲基硫代苯基)-4,6-双(三氯甲基)-2-三嗪、2-(4-氯苯基-4,6-双(三氯甲基)-2-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-2-三嗪和 2,4,6-三(三溴甲基)-2-三嗪。

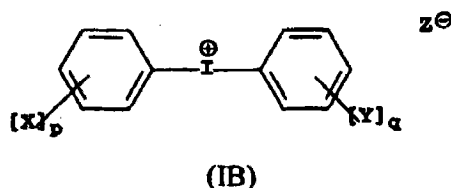
[0083] 吡嗪化合物可以单独地使用或与一种或多种助引发剂例如二茂钛、单和多元羧酸、六芳基双咪唑结合地使用，例如美国专利号 4,997,745 (Kawamura 等人) 中所述。

[0084] 用于 IR-敏感性辐射敏感性组合物的尤其有用的引发剂是硼酸二芳基碘鎓，其中该阳离子的芳基可以是取代或未取代的。可能的取代基下面相对于结构 (IB) 进行了描述。该硼酸根阴离子具有用相同或不同的有机基团填充的 4 价，例如，如下对于结构 (IBz) 所述那样。

[0085] 有用的碘鎓阳离子是本领域中熟知的，包括但不限于，美国专利申请公开 2002/0068241 (Ohashi 等人)、WO 2004/101280 (Munnelly 等人) 和美国专利号 5,086,086 (Brown-Wensley 等人)、5,965,319 (Kobayashi) 和 6,051,366 (Baumann 等人)。例如，有用的碘鎓阳离子包括带正电的碘鎓、(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-部分和适合的带负电的硼酸根平衡离子。

[0086] 有用的硼酸二芳基碘鎓包括，但不限于，由以下结构 (IB) 表示的那些：

[0087]



[0088] 其中 X 和 Y 独立地是卤基（例如，氟、氯或溴），含 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基（例如，甲基、氯代甲基、乙基、2-甲氧基乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、叔丁

基、所有支链和直链戊基、1-乙基戊基、4-甲基戊基、所有己基异构体、所有辛基异构体、苄基、4-甲氧苄基、对甲基苄基、所有十二烷基异构体、所有二十烷基异构体和取代或未取代的单和多、支链和直链卤代烷基), 含 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷氧基(例如, 取代或未取代的甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、(2-羟基十四烷基)氧基和各种其它直链和支链亚烷氧基烷氧基), 碳环芳族环中含 6 或 10 个碳原子的取代或未取代的芳基(例如取代或未取代的苯基和萘基, 包括单和多卤苯基和萘基)或环结构中含 3-8 个碳原子的取代或未取代的环烷基(例如, 取代或未取代的环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基和环辛基)。通常, X 和 Y 独立地是取代的或未取代的含 1-8 个碳原子的烷基、含 1-8 个碳原子的烷氧基或在环上含 5 或 6 个碳原子的环烷基, 更优选地, X 和 Y 独立地是取代的或未取代的含 3-6 个碳原子的烷基(尤其是含 3-6 个碳原子的烷基)。因此, X 和 Y 可以是相同的或不同的基团, 各 X 基团可以是相同或不同的基团, 各 Y 基团可以是相同或不同的基团。本发明同时考虑“对称的”和“非对称的”硼酸二芳基碘鎓, 但“对称的”化合物是有用的(即, 它们在两个苯环上具有相同的基团)。

[0089] 另外, 两个或更多个相邻的 X 或 Y 基团可以组合以形成具有各自的苯基的稠合碳环或杂环。

[0090] X 和 Y 可以在苯环的任何位置, 但通常地, 它们在任一或两个苯环上的 2- 或 4- 位。

[0091] 不论何种类型的 X 和 Y 基团存在于碘鎓阳离子上, 在 X 和 Y 取代基中碳原子之和一般是至少 6, 并通常是至少 8, 并至多 40 个碳原子。因此, 在一些化合物中, 一个或多个 X 基团可以包含至少 6 个碳原子, 且 Y 不存在 (q 是 0)。或者, 一个或多个 Y 基团可以包含至少 6 个碳原子, 且 X 不存在 (p 是 0)。此外, 一个或多个 X 基团可以包含少于 6 个的碳原子, 且一个或多个 Y 基团可以包含少于 6 个的碳原子, 只要 X 和 Y 两者中的碳原子之和是至少 6。同样, 在两个苯环上可以有总共至少 6 个碳原子。

[0092] 在结构 IB 中, p 和 q 独立地是 0 或 1-5 的整数, 条件是 p 或 q 是至少 1。通常, p 和 q 都是至少 1, 或 p 和 q 中的每一个是 1。因此, 应该理解的是在苯环中不被 X 或 Y 基团取代的碳原子在那些环位置上具有氢原子。

[0093]  $Z^{\ominus}$  是由以下结构 (IBz) 表示的有机阴离子:

[0094]



(IBz)

[0095] 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地是除氟代烷基以外的取代的或未取代的含 1-12 个碳原子的烷基(例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、所有戊基异构体、2-甲基戊基、所有己基异构体、2-乙基己基、所有辛基异构体、2,4,4-三甲基戊基、所有壬基异构体、所有癸基异构体、所有十一烷基异构体、所有十二烷基异构体、甲氧基甲基和苄基)、取代的或未取代的在芳环中含 6-10 个碳原子的碳环芳基(例如, 苯基、对甲基苯基、2,4-甲氧基苯基、萘基和五氟苯基), 取代的或未取代的含 2-12 个碳原子的烯基(例如, 乙烯基、2-甲基乙烯基、烯丙基、乙烯基苄基、丙烯酰基和丁烯酰基)、取代的或未取代的含 2-12 个碳原子的炔基(例如, 乙炔基、2-甲基乙炔基和 2,3-丙炔基)、取代的或未取代的在环结

构中含 3-8 个碳原子的环烷基（例如，环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基和环辛基）或取代的或未取代的含 5-10 个碳、氧、硫和氮原子的杂环基（包括芳族和非芳族，例如，取代的或未取代的吡啶基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、三唑基、四唑基、吡唑基、噻吩基、噁二唑基和苯并噁唑基）。或者， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中两个或更多个可以连在一起形成含硼原子的杂环，此种环含至多 7 个碳、氮、氧或氮原子。 $R_1$  至  $R_4$  基团中无一包含卤素原子尤其是氟原子。

[0096] 通常地， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  独立地是取代的或未取代的如上限定的烷基或芳基，更通常地， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  中至少 3 个是相同或不同的取代的或未取代的芳基（例如，取代的或未取代的苯基）。例如， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  全部可以是相同或不同的取代的或未取代的芳基，或全部基团是相同的取代的或未取代的苯基。 $Z^0$  可以是四苯基硼酸根，其中苯基是取代的或未取代的（例如，全部是未取代的）。

[0097] 代表性的硼酸碘鎓化合物包括但不限于，四苯基硼酸 4-辛氧基苯基苯基碘鎓、四苯基硼酸 [4-[(2-羟基十四烷基)-氧基]苯基]苯基碘鎓、四苯基硼酸双(4-叔丁基苯基)碘鎓、四苯基硼酸 4-甲基苯基-4'-己基苯基碘鎓、四苯基硼酸 4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓、四(五氟苯基)硼酸双(叔丁基苯基)碘鎓、四苯基硼酸 4-己基苯基-苯基碘鎓、正丁基三苯基硼酸 4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓、四苯基硼酸 4-环己基苯基-苯基碘鎓、四苯基硼酸 2-甲基-4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]-硼酸 4-甲基苯基-4'-戊基苯基碘鎓、四(五氟苯基)硼酸 4-甲氧基苯基-4'-环己基苯基碘鎓、四(4-氟苯基)硼酸 4-甲基苯基-4'-十二烷基苯基碘鎓、四(五氟苯基)硼酸双(十二烷基苯基)碘鎓和四(1-咪唑基)硼酸双(4-叔丁基苯基)碘鎓。在硼酸碘鎓引发剂组合物中还可以使用两种或更多种这些化合物的混合物。

[0098] 通常，可以通过使芳基碘与取代的或未取代的芳烃反应，然后用硼酸根阴离子进行离子交换来制备硼酸二芳基碘鎓化合物。各种制备方法的详细内容在美国专利号 6,306,555 (Schulz 等人) 和其中引用的参考文献，及 Crivello, J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry, 37, 4241-4254 (1999) 中进行了描述。

[0099] 各种自由基产生化合物（引发剂）可以按至少 0.5 重量%且至多并包括 10 重量%的量（基于辐射敏感性组合物的总固体）单独使用或与各种助引发剂例如杂环硫基化合物结合使用，所述杂环硫基化合物包括硫基三唑、硫基苯并咪唑、硫基苯并噁唑、硫基苯并噻唑、硫基苯并噁二唑、硫基四唑，例如在美国专利号 6,884,568 (Timpe 等人) 中描述的那些。有用的硫基三唑包括 3-硫基-1,2,4-三唑、4-甲基-3-硫基-1,2,4-三唑、5-硫基-1-苯基-1,2,4-三唑、4-氨基-3-硫基-1,2,4-三唑、3-硫基-1,5-二苯基-1,2,4-三唑和 5-(对氨基苯基)-3-硫基-1,2,4-三唑。

[0100] 还可以使用助引发剂，例如金属茂（例如二茂钛和二茂铁），多元羧酸（例如 Hauck 等人的 EP1,079,972 中所述），卤代烷基三嗪，硫醇 (thiol) 或硫醇 (mercaptan)（例如硫基三唑），硼酸盐和含杂环氮的光氧化剂，该杂环氮被烷氧基或酰氧基取代，如美国专利 5,942,372 (West 等人) 所述。

[0101] 金属茂是具有一个或多个环戊二烯基配体的有机金属化合物，所述配体在一个或

所有环碳处任选被取代。5 元配体环中的每个碳与过渡金属中心配位。金属茂已知具有各种各样的过渡金属,包括铁、钛、钨、钼、镍、钴、铬、锆和锰。

[0102] 例如,二茂铁具有被至少一个环戊二烯基配体配位的铁中心,但是二茂铁还包括双环戊二烯基“夹层”化合物。适合的二茂铁化合物包括具有与铁中心配位的六合苯配体的那些。此类化合物的实例描述在美国专利号 6,936,384(Munnelly 等人)的第 7 栏中。其它适合的二茂铁包括具有卤化、芳基取代或卤代芳基取代的环戊二烯基配体的化合物。

[0103] 二茂钛也可用于本发明实践。此类化合物具有被至少一个五合环戊二烯基配体配位的钛中心并一般包括可以对有机金属配合物已知的附加配体。一些适合的二茂钛化合物在它们的结构中包括芳基配体、卤代芳基配体或吡咯取代的芳基配体。有用的二茂钛的实例包括美国专利号 6,936,384(上面指出)第 8 栏中描述的那些。一种商购的二茂钛是 Ciba Specialty Chemicals 作为 Irgacure®784 销售的(双)环戊二烯基-(双)2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯-1-基钛,如下面与实施例一起指出。其它适合的二茂钛描述在美国专利号 4,548,891(Riediker 等人)、4,590,287(Riediker 等人)、5,008,302(Husler 等人)、5,106,722(Husler 等人)、6,010,824(Komano 等人)和 6,153,660(Fujimaki 等人)中。

[0104] 本领域技术人员将承认不是所有引发剂(或助引发剂)可以用于帮助下述的所有辐射吸收性化合物(或敏化剂)。例如,引发剂和敏化剂的一些组合可能不适合于感光速度或其它性能,但是鉴于本文为熟练技术人员提供的教导将仅要求常规实验来找到对于给定光谱灵敏度的引发剂、任选的助引发剂和辐射吸收性化合物的优化组合,以提供所需的成像、可显影性和储存性能。

[0105] 引发剂组合物中的自由基产生引发剂一般按至少 0.5% 且至多并包括 30%,通常至少 2 且至多并包括大约 20% 的量存在于辐射敏感性组合物(或可成像层)中,基于组合物(或可成像层)的总干重计。各种引发剂组分(包括助引发剂)的最佳量可能对于各种配混物不同并且辐射敏感性组合物的给定敏感性可以通过本领域技术人员设计。

[0106] 辐射敏感性组合物(和可成像层)一般包括一种或多种吸收成像辐射(或使组合物对成像辐射敏感)的辐射吸收性化合物(或敏化剂),该成像辐射具有从电磁波谱的 UV 到 IR 区域(即至少 150nm 且至多并包括 1500nm)的光谱灵敏度。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,一些敏化剂对在至少 150nm 且至多并包括 650nm(UV 和紫光到可见光)的曝光波长下的使用是最佳的。其它敏化剂对在至少 150nm 且至多并包括 475nm 的 UV(紫光)辐射下曝光的使用尤其最佳,而还有的其它敏化剂对在至少 700nm 且至多并包括 1400nm(近 IR 和 IR)的曝光波长下的使用最佳。

[0107] 在一些实施方案中,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(即至少 150nm 且至多并包括 475nm),因此促进光致聚合。在一些其它实施方案中,使辐射敏感性组合物对至少 250nm 且至多并包括 455nm 范围内的“紫光”辐射敏感。对此类组合物有用的敏化剂包括某些 pyrilium 和 thiopyrilium 染料和 3-酮香豆素。一些其它对于此种光谱灵敏度有用的敏化剂例如,在美国专利号 6,908,726(Korionoff 等人)、描述有用的双噁唑啉衍生物和类似物的 WO 2004/074929(Baumann 等人)、和美国专利申请公开 2006/0063101 和 2006/0234155(都是 Baumann 等人)中进行了描述。

[0108] 还有的其它有用的敏化剂是具有 WO 2006/053689 (Strehmel 等人) 中限定的结构 (I) 单元的低聚物或聚合物, 所述结构 (I) 单元具有在两个杂原子之间共轭  $\pi$ -体系的适合的芳族或杂芳族单元。

[0109] 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相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, 并且由所述公开物的通式 (I) 更详细地表示。

[0110] 还可以使在电磁波谱的可见光谱区 (即至少 400nm 至 650nm 且包括 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号 6,569,603 (上面指出) 的第 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和助引发剂 (如上所述), 如美国专利号 5,368,990 (Kawabata 等人) 中所述。

[0111] 紫光/可见光谱区敏化的其它有用的敏化剂是 2,4,5-三芳基噁唑啉衍生物, 如 WO 2004/074930 (Baumann 等人) 中所述。这些化合物可以单独使用或与上述助引发剂一起使用。有用的 2,4,5-三芳基噁唑啉衍生物可以由结构  $G-(Ar_1)_3$  表示, 其中  $Ar_1$  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,  $G$  是呋喃或噁唑啉环, 或由结构  $G-(Ar_1)_2$  表示, 其中  $G$  是噁二唑啉环。 $Ar_1$  基可以取代有一个或多个卤基、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。 $R'_1$  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  $Ar_1$  基的有用的取代基包括相同或不同的伯、仲和叔胺。

[0112] 另一个类有用的紫光/可见光辐射敏化剂包括由结构  $Ar_1-G-Ar_2$  表示的化合物, 其中  $Ar_1$  和  $Ar_2$  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  $Ar_2$  可以是亚芳基  $-G-Ar_1$  或亚芳基  $-G-Ar_2$  基,  $G$  是呋喃、噁唑啉或噁二唑啉环。 $Ar_1$  与上面所限定的相同,  $Ar_2$  可以是与  $Ar_1$  相同或不同的芳基。“亚芳基”可以是任何对  $Ar_1$  限定的芳基但是移除了氢原子以在性质上赋予它们二价。

[0113] EP 684,522 (上面指出) 描述了含一种或多种染料的可见光辐射敏感性组合物和可成像元件, 所述一种或多种染料具有在大约 250nm- 大约 700nm 范围内的光谱吸收。

[0114] 在本发明的对近红外或红外辐射敏感的实施方案中, 辐射敏感性组合物可以包含吸收至少 700nm 且至多并包括 1500nm, 通常至少 700nm 且至多并包括大约 1200nm 的辐射的红外辐射吸收性化合物。

[0115] 有用的 IR- 敏感性辐射吸收性化合物包括炭黑及其它 IR- 吸收性颜料和各种 IR- 敏感性染料 (“IR 染料”)。适合的 IR 染料的实例包括但不限于, 偶氮染料、方酸 (squarylium) 染料、croconate 染料、三芳基胺染料、噻唑鎓染料、吡啶鎓染料、氧杂菁染料、噻唑鎓染料、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、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、萘酞菁染料、聚苯胺染料、

聚吡咯染料、聚噻吩染料、chalcogenopyrroloarylidene 和 bi(chalcogenopyrrolo) 聚甲川染料、氧基中氮茛 (oxyindolizine) 染料、吡喃鎓染料、吡啶啉偶氮染料、噁嗪染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺染料、甲川染料、芳基甲川染料、斯夸昔染料、唑染料、克酮素 (croconine) 染料、吡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号 5, 208, 135 (Patel 等人)、6, 153, 356 (Urano 等人)、6, 264, 920 (Achilefu 等人)、6, 309, 792 (Hauck 等人) 和 6, 787, 281 (Tao 等人) 和 EP1, 182, 033A2 (上面指出) 中进行了描述。

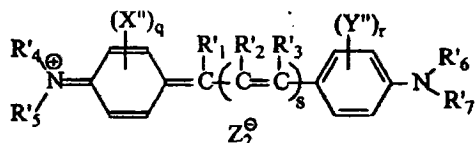
[0116] 一类适合的花青染料的概述由 WO 2004/101280 (Munnelly 等人) 的第 [0026] 段中的通式显示, 引入本文供参考, 并且有用的 IR 吸收性化合物在下面实施例中给出。

[0117] 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 染料发色团。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、二氧磷基或膦酰基的聚合物发生离子相互作用。

[0118] 近红外吸收性花青染料也是有用的并且例如在美国专利号 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, 在美国专利号 4, 973, 572 (DeBoer) 中进行了描述。

[0119] 具有所需发色团的其它有用的 IR- 敏感性染料可以由以下结构 DYE-I 限定:

[0120]



DYE-I

[0121] 其中  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  各自独立地表示氢或卤基、氰基、取代或未取代的烷氧基 (含 1-8 个碳原子的、直链和支链的烷氧基)、取代或未取代的芳氧基 (碳环中含 6-10 个碳原子)、取代或未取代的酰氧基 (含 2-6 个碳原子)、氨基甲酰基、取代或未取代的酰基、取代或未取代的酰基酰氨基、取代或未取代的烷基氨基 (含至少一个碳原子)、取代或未取代的碳环芳基 (芳族环中含 6-10 个碳原子, 例如苯基和萘基)、取代或未取代的烷基 (含 1-8 个碳原子的、直链和支链异构体)、取代或未取代的芳氨基或取代或未取代的杂芳基 (环中含至少 5 个碳和杂原子)。或者,  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  基团中任何两个可以联合在一起或与相邻的杂环联合以完成相同或不同的 5- 至 7- 元取代或未取代的碳环或杂环。

[0122] 例如,  $R'_1$ 、 $R'_2$  和  $R'_3$  独立地是氢、取代或未取代的碳环芳基和取代或未取代的杂芳基。

[0123]  $R'_4$ 、 $R'_5$ 、 $R'_6$  和  $R'_7$  各自独立地表示氢、取代或未取代的烷基 (含 1-10 个碳原子)、取代或未取代的环烷基 (环中含 4-6 个碳原子)、取代或未取代的芳基 (环中含至少 6 个碳原子) 或取代或未取代的杂芳基 (环中含 5-10 个碳和杂原子)。

[0124] 或者,  $R'_4$  和  $R'_5$  或  $R'_6$  和  $R'_7$  可以联合在一起形成取代或未取代的 5- 至 9- 元杂环, 或  $R'_4$ 、 $R'_5$ 、 $R'_6$  或  $R'_7$  可以与相邻的芳族环的碳原子在与苯胺基氮的连接位置邻



位的位置联合,与同它们连接的氮一起形成取代或未取代的 5- 或 6- 元杂环。

[0125] 例如,  $R_4'$ 、 $R_5'$ 、 $R_6'$  和  $R_7'$  独立地是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,或  $R_4'$  和  $R_5'$  或  $R_6'$  和  $R_7'$  可以联合在一起形成取代或未取代的 5- 至 7- 元杂环。此外,它们可以独立地是含 1-8 个碳原子的取代或未取代的烷基、取代或未取代的苯基,或  $R_4'$  和  $R_5'$  或  $R_6'$  和  $R_7'$  可以联合在一起形成取代或未取代的 5- 至 7- 元杂芳基。

[0126] 在 DYE I 结构中,  $s$  是 1、2 或 3,  $Z_2$  是一价阴离子,  $X''$  和  $Y''$  各自独立地是  $R_1'$  或完成取代或未取代的 5- 至 7- 元稠合碳环或杂环所必要的原子,  $q$  和  $r$  独立地是 1-4 的整数。

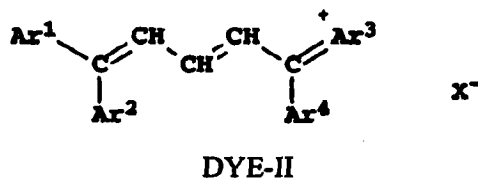
[0127] 例如,  $X''$  和  $Y''$  独立地是氢或提供稠合芳基或杂芳基环所需要的碳和杂原子。

[0128] 此类双(氨基芳基)戊二烯 IR 染料的更多细节提供在美国专利号 6,623,908 (Zheng 等人) 中,包括称为 DYE1 至 DYE17、DYE19 和 DYE 20 的代表性 IR 染料。

[0129] 一些有用的红外辐射吸收性染料具有四芳基戊二烯发色团。此类发色团一般包括链中含 5 个碳原子的戊二烯连接基,两个取代或未取代的芳基在该连接基的每种端与该连接基连接。所述戊二烯连接基还可以被代替氢原子的一个或多个取代基取代,或两个或更多个氢原子可以被原子替代以在连接基中形成环,只要链中存在可选的碳碳单键和碳-碳双键。

[0130] 此类 IR- 敏感性染料可以由以下结构 DYE-II 表示:

[0131]



[0132] 其中  $Ar_1$  至  $Ar_4$  是芳族环中至少含碳原子的相同或不同的取代或未取代的芳基(例如苯基、萘基和蒽基,或其它芳族稠环体系),其中芳基中的 1-3 个取代有相同或不同的叔氨基(例如在苯基的 4- 位)。通常,芳基中的两个取代有相同或不同的叔氨基,并通常在多次甲基链(即,分子)的不同端处。例如,  $Ar_1$  或  $Ar_2$  和  $Ar_3$  或  $Ar_4$  带有叔胺基。代表性的氨基包括但不限于取代有含至多 10 个碳原子的取代或未取代的烷基或取代有芳基的那些例如二烷基氨基(例如二甲基氨基和二乙基氨基)、二芳基氨基(例如二苯基氨基)、烷芳基氨基(例如 N- 甲基苯胺基),和杂环基例如吡咯烷基、吗啉基和哌啶基。叔氨基可以形成稠环的一部分以致  $Ar_1$  至  $Ar_4$  中的一个或多个可以代表久洛里定基。

[0133] 除上面指出的叔基团之外,芳基还可以取代有一个或多个含 1-10 个碳原子的取代或未取代的烷基、卤原子(例如氯或溴)、羟基、硫醚基和含 1-10 个碳原子的取代或未取代的烷氧基。为共轭体系提供电子密度的取代基是有用的。虽然它们没有特别示于结构(DYE-II)中,但是取代基或稠环也可以存在于连接芳基的共轭链上(或为该共轭链的一部分)。

[0134] 在结构(DYE-II)中,  $X^-$  是可以衍生自强酸的适合的平衡离子,并包括诸如  $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$  和全氟乙基环己基磺酸根的阴离子。其它阳离子包括上述含硼阴离子(硼酸根)、甲基苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸、对羟基苯磺酸、对氯苯磺酸和卤离子。

[0135] 本发明的一些实施方案包括硼酸根阴离子,例如四-取代的硼酸根阴离子,该取代基可以是相同或不同的烷基(含1-20个碳原子)或芳基(苯基或萘基),该基团如果需要可以进一步被取代。这种类型的尤其有用的含硼平衡离子包括烷基三芳基硼酸根、二烷基二芳基硼酸根和四芳基硼酸根。这些含硼平衡离子的实例例如在EP 438,123A2(Murofushi等人)中进行了描述。

[0136] 有用的辐射吸收性化合物可以从许多商业源获得或它们可以使用已知的起始材料和程序制备。

[0137] 辐射吸收性化合物(或敏化剂)可以按一般至少0.5%且至多并包括30%,通常至少1且至多并包括25%的量存在于辐射敏感性组合物(和可成像层)中,基于总固体分计。为此需要的具体量对本领域技术人员显而易见的,这取决于用来提供所需发色团的具体化合物。

[0138] 可成像层包括一种或多种在暴露到成像辐射中之前提供在碱性显影剂中的所需溶解性的聚合物粘结剂。所述一种或多种聚合物粘结剂一般按大约10-大约95%,或通常大约30-大约90%的量存在于辐射敏感性组合物(可成像层)中,基于总层干重计。

[0139] 在一些实施方案中,聚合物粘结剂是具有侧1H-四唑基团的聚合物,如共同未决和共同受让的美国系列号11/949,810(由Baumann, Dwars, Strehmel, Simpson, C. Savariar-Hauck和G. Hauck于2007年12月4日提交)中所述,该文献涉及那些聚合物粘结剂的内容引入本文供参考。

[0140] 其它有用的聚合物粘结剂包括但不限于具有一个或多个与聚合物主链连接的烯属不饱和侧基(反应性乙烯基)的那些。此类反应性基团能够在自由基存在下经历聚合或交联。所述侧基可以用碳碳直接键直接地与聚合物主链连接,或经由连接基("X")与聚合物主链连接,该连接基不受特别限制。所述反应性乙烯基可以取代有至少一个卤素原子、羧基、硝基、氰基、酰胺基或烷基、芳基、烷氧基或芳氧基,尤其是一个或多个烷基。在一些实施方案中,反应性乙烯基经由亚苯基与聚合物主链连接,例如,美国专利号6,569,603(Furukawa等人)中所述。还有的其它有用的聚合物粘结剂在侧基中具有乙烯基,它们例如在EP1,182,033A1(Fujimaki等人)和美国专利号4,874,686(Urabe等人)和7,041,416(Wakata等人)中进行了描述,将这些文献引入供参考,尤其涉及EP1,182,033A1中指出的通式(1)至(3)的内容。一些有用的侧反应性乙烯基是烯基,包括但不限于烯丙酯、苯乙烯基和(甲基)丙烯酸基。例如,此类基团可以通过(甲基)丙烯酸烯丙酯提供,或通过使用本领域中技术人员显而易见的条件使聚合物前体与烯丙基卤、4-乙烯基苄基氯或(甲基)丙烯酸氯反应来提供。

[0141] 其它有用的聚合物粘结剂可以是在本领域中已知用于负性工作辐射敏感性组合物的除上述那些以外的任何那些。

[0142] 例如,聚合物粘结剂可以是匀质的,即溶解中涂料溶剂中,或可以作为离散颗粒存在。此类聚合物粘结剂包括但不限于,(甲基)丙烯酸和酸酯树脂[例如(甲基)丙烯酸酯]、聚乙烯醇缩醛、酚醛树脂、衍生自苯乙烯、N-取代的环酞亚胺或马来酸酐的聚合物,例如EP 1,182,033(Fujimaki等人)和美国专利号6,309,792(Hauck等人)、6,352,812(Shimazu等人)、6,569,603(Furukawa等人)和6,893,797(Munnelly等人)中描述的那些。还有用的是美国专利7,175,949(Tao等人)中描述的乙烯基吡唑聚合物。聚

乙二醇甲基丙烯酸酯 / 丙烯腈 / 苯乙烯的呈颗粒形式的共聚物, 衍生自羧基苯基甲基丙烯酸酯 / 丙烯腈 / 甲基丙烯酸酰胺 / N- 苯基马来酰亚胺的溶解共聚物, 衍生自聚乙二醇甲基丙烯酸酯 / 丙烯腈 / 乙烯基吡唑 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸的共聚物, 衍生自 N- 苯基马来酰亚胺 / 甲基丙烯酸酰胺 / 甲基丙烯酸的共聚物, 衍生自氨基甲酸酯 - 丙烯酸类中间体 A (对甲苯磺酰基异氰酸酯和甲基丙烯酸羟乙酯的反应产物) / 丙烯腈 / N- 苯基马来酰亚胺的共聚物和衍生自 N- 甲氧基甲基甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸 / 丙烯腈 / 正苯基马来酰亚胺的共聚物是有用的。

[0143] 还有的其它有用的聚合物粘结剂是分布 (通常均匀地) 在整个可成像层中的颗粒状聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸类) 杂化物。这些杂化物中的每一种具有大约 50,000- 大约 500,000 的分子量并且颗粒具有大约 10- 大约 10,000nm (通常大约 30- 大约 500nm 和 / 或大约 30- 大约 150nm) 的平均粒度。这些杂化物性质上可以是 " 芳族 " 或 " 脂族 " 的, 这取决于它们的制造中使用的具体反应物。也可以使用两种或更多种聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸类) 杂化物的颗粒的共混物。例如, 可以使用 Hybridur® 570 聚合物分散体与 Hybridur® 870 聚合物分散体的共混物。

[0144] 一些聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸类) 杂化物可从 Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, Pa.) 以分散体形式商购, 例如, 作为 Hybridur® 540、560、570、580、870、878、880 的聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸类) 杂化物颗粒的聚合物分散体商购。这些分散体一般包括在适合的水介质中的至少 30% 聚 (氨基甲酸酯 - 丙烯酸类) 杂化物颗粒的固体分, 所述水介质还可以包括市售的表面活性剂、消泡剂、分散剂、防腐剂和必要的染料和水混容性有机溶剂。关于每种市售 Hybridur® 聚合物分散体的更多细节可以通过访问 Air Products and Chemicals, Inc. 网址获得

[0145] 辐射敏感性组合物和可成像层可以进一步包含一种或多种磷酸酯丙烯酸酯, 它们中的每一种具有一般大于 200, 通常至少 300 且至多并包括 1000 的分子量。所谓的 " 磷酸酯 (甲基) 丙烯酸酯 " 还指 " 磷酸酯甲基丙烯酸酯 " 及其它在丙烯酸酯结构部分中的乙烯基上具有取代基的衍生物。

[0146] 每个磷酸酯部分通过脂族链 [ 即 - (脂族 - O) - 链 ] 例如由至少一个亚烷氧基单元组成的亚烷氧基链 [ 即 - (亚烷基 - O) <sub>m</sub> - 链 ] 与丙烯酸酯结构部分连接, 其中亚烷基结构部分含 2-6 个碳原子并且可以是直链或支链的并且 m 是 1-10。例如, 亚烷氧基链包含亚乙氧基单元, m 为 2-8, 或 m 为 3-6。特定化合物中的亚烷氧基链长度上可以是相同或不同并且具有相同或不同的亚烷基基团。

[0147] 有用的磷酸酯 (甲基) 丙烯酸酯可以由以下结构 (III) 表示:

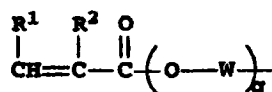
[0148] 
$$P(=O)(OM)_n(OR)_{3-n}$$

[0149] (III)

[0150] 其中 n 是 1 或 2, M 是氢或一价阳离子 (例如碱金属离子、铵阳离子, 包括含 1-4 个氢原子的阳离子)。例如, 有用的 M 阳离子包括但不限于钠、钾、-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、-NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub><sup>+</sup> 和 -NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub><sup>+</sup>。当 n 是 2 时, M 基团是相同或不同的。其中 M 是氢的化合物是尤其有用的。

[0151] R 基团独立地是由以下结构 (IV) 表示的相同或不同的基团:

[0152]



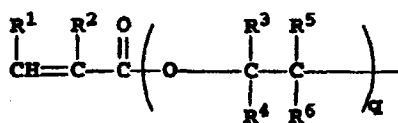
(IV)

[0153] 其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  独立地是氢或卤素（例如氯或溴）或取代或未取代的含 1-6 个碳原子的烷基（例如甲基、氯代甲基、甲氧基甲基、乙基、异丙基和叔丁基）。在许多实施方案中， $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  之一或两者是氢或甲基，在一些实施方案中， $\text{R}^1$  是氢和  $\text{R}^2$  是甲基。

[0154] W 是在链中含至少 2 个碳或氧原子，或碳和氧原子的组合的脂族基， $q$  是 1-10。因此，W 可以包括一个或多个含 1-8 个碳原子的亚烷基，它们被一个或多个氧原子（氧基）、羰基、氧羰基或羧基插入。例如，一个这样的脂族基是亚烷基羧基亚烷基。包括在脂族基中的有用的亚烷基含 2-5 个碳原子并且形式上可以是支链或直链的。

[0155] R 基团还可以独立地是由以下结构 (V) 表示的相同或不同的基团：

[0156]



(V)

[0157] 其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $q$  如上面所限定， $\text{R}^3$  至  $\text{R}^6$  独立地是氢或取代或未取代的含 1-6 个碳原子的烷基（例如甲基、甲氧基甲基）、乙基、氯代甲基、羟甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基和正戊基）。通常， $\text{R}^3$  至  $\text{R}^6$  独立地是氢或甲基，在大多数实施方案中，都是氢。

[0158] 在结构 IV 和 V 中， $q$  是 1-10，或 2-8，例如 3-6。

[0159] 可用于本发明的代表性的磷酸酯（甲基）丙烯酸酯例如，在美国专利号 7, 175, 969 (Ray 等人) 中进行了描述。

[0160] 磷酸酯丙烯酸酯可以按至少 0.5 且至多并包括 20%，通常至少 0.9 且至多并包括 10% 的量存在，按总固体的重量计。

[0161] 辐射敏感性组合物和可成像层可以进一步包含一种或多种（甲基）丙烯酸三烷氧基甲硅烷基烷基酯或乙烯基三烷氧基硅烷，其中每一种具有一般大于 120 且通常至少 145 且至多并包括 1,000 的分子量。

[0162] 辐射敏感性组合物（和可成像层）还可以包括“主添加剂”，它是分子量为至少 200 且至多并包括 4000 的聚（亚烷基二醇）或它们的醚或酯。这种主添加剂按至少 2 重量%且至多并包括 50 重量%的量存在，基于总干重计。有用的主添加剂包括但不限于，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的一种或多种。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。在一些实施方案中，主添加剂可以是“非反应性的”，这是指它不含可聚合乙烯基基团。

[0163] 辐射敏感性组合物（和可成像层）还可以按至多并包括 20 重量%的量包括是聚（乙烯醇）、聚（乙烯基吡咯烷酮）、聚（乙烯基咪唑）或聚酯的“副添加剂”，基于总干重计。

[0164] 辐射敏感性组合物（和可成像层）还可以按常规量包括各种任选的化合物，包括但不限于，分散剂、保湿剂、杀生物剂、增塑剂、用于可涂覆性或其它性能的表面活性剂、增粘剂、允许书写的图像可见的染料或着色剂（例如结晶紫、甲基紫、乙基紫、维多利亚蓝、孔雀绿和亮绿，和酞菁颜料例如铜酞菁和不含金属的酞菁）、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组合，或常用于平版印刷技术的任何其它附加物。有用的稠化剂包括羟基丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和聚（乙烯基吡咯烷酮）。

[0165] 对 UV/ 紫光辐射敏感的辐射敏感性组合物可以包括一种或多种热聚合抑制剂例如 WO 2004/074929（上面指出）的第 10 页（14-22 行）描述的那些。

[0166] 可成像元件

[0167] 可以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层来形成负性工作可成像元件。可以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以改进亲水性。通常，仅存在直接施加于基材上而无任何中间层的含辐射敏感性组合物的单一可成像层。

[0168] 基材通常具有亲水性表面，或至少具有比成像侧上所施加的可成像层更加亲水性的表面。基材包括支持体，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、膜或箔片（或网幅）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，支持体可以是任何自撑材料，包括聚合物膜（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）。金属支持体包括铝、铜、锌、钛和它们的合金的片材或箔片。

[0169] 一种有用的基材由铝支持体组成，其可以使用本领域中已知的技术，包括通过物理（机械）磨版、电化学磨版、化学磨版的某种类型的粗糙化，通常接着酸阳极化加以处理。可以通过物理或电化学磨版粗糙化铝支持体，然后使用磷酸或硫酸和常规程序加以阳极化。有用的亲水性平版印刷基材是以电化学方式磨版并磷酸或硫酸阳极化的铝支持体，该支持体提供用于平版印刷的亲水性表面。

[0170] 铝支持体的硫酸阳极化一般在表面上提供大约 1.5- 大约 5g/m<sup>2</sup>，更通常大约 3- 大约 4.3g/m<sup>2</sup> 的氧化物重量（覆盖度）。磷酸阳极化一般在表面上提供大约 1.5- 大约 5g/m<sup>2</sup>，更通常大约 1- 大约 3g/m<sup>2</sup> 的氧化物重量。当用于硫酸阳极化时，更高的氧化物重量（至少 3g/m<sup>2</sup>）可以提供更长的印刷机寿命。

[0171] 铝支持体还可以用例如硅酸盐、糊精、氟化钙锆、六氟硅酸、聚（乙烯基膦酸）（PVPA）、乙烯基膦酸共聚物、聚〔（甲基）丙烯酸〕或丙烯酸共聚物处理以提高亲水性。此外，可以用磷酸盐溶液处理铝支持体，该磷酸盐溶液可以进一步含无机氟化物（PF）。可以将铝支持体电化学磨版、磷酸阳极化并用 PVPA 或 PF 使用改进表面亲水性的已知程序处理。

[0172] 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。有用的实施方案包括具有至少 100 μm 且至多并包括 700 μm 的厚度的经处理铝箔。

[0173] 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手感和“触感”。

[0174] 基材也可以是其上具有可成像层的圆柱形表面，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号 5,713,287 (Gelbart) 中进行了描述。

[0175] 可以使用任何适当的设备和程序,例如旋涂、刮刀涂布、凹版涂布、模涂、狭槽涂布、棒涂、绕线杆涂、辊涂或挤出料斗涂布将含上述组分着辐射敏感性组合物作为在涂料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支持体(例如印刷机上印刷筒)上来涂覆组合物。

[0176] 此类制造方法的示例是在包括水、有机溶剂[例如包括 1-甲氧基丙-2-醇的二醇醚、甲基乙基酮(2-丁酮)、甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇、丙酮、 $\gamma$ -丁内酯、正丙醇、四氢呋喃及本领域中容易知道的其它,以及它们的混合物]或它们的混合物的适合的涂料溶剂中将可自由基聚合的组分、聚合物粘结剂、引发剂组合物、辐射吸收性化合物,具有 1H-四唑基团的组分和辐射敏感性组合物的任何其它组分混合,将所得的溶液施涂到基材上,并通过在适合的干燥条件下蒸发除去溶剂。一些代表性的涂料溶剂和负性工作可成像层配方在下面实施例 1-5 中进行了描述。在适当干燥之后,可成像层的涂层重量一般是至少  $0.1\text{g/m}^2$  且至多并包括  $5\text{g/m}^2$  或至少  $0.5\text{g/m}^2$  且至多并包括  $3.5\text{g/m}^2$ 。

[0177] 因此,在一些实施方案中,可成像元件可以包括布置在可成像层上的通常称为外涂层(亦称“氧不透性面涂层”或“氧阻隔层”)的层,例如,如 EP 专利公开 1,788,429 (Loccufier 等人)、1,788,431 (Van Damme 等人) 和 1,788,434 (Van Damme 等人) 和美国专利申请公开 2005/0266349 (Van Damme 等人) 中所述。此类外涂层包含聚(乙烯醇)作为主聚合物粘结剂。如果存在,外涂层是可成像元件的最外层。

[0178] 一旦已经在基材上施加并干燥了可成像层配方并已经施加和干燥了任何外涂层配方,就可以将可成像元件封装在显著抑制湿气往返于可成像元件转移的防水材料中。

[0179] 所谓的“封装”是指以上表面和下表面和所有边缘都在放水片材内的方式包裹、包覆、包封或包含可成像元件。因此,一次被封装,则可成像元件均不暴露于环境中。单一可成像元件或可成像元件的堆叠体的这种工艺的更多细节提供在美国专利号 7,175,969 (上面指出) 中。

[0180] 成像和显影

[0181] 可成像元件可以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(实心或中空芯)和印刷带(包括挠性印刷网)。例如,可成像构件可以是印刷板前体,后者可用于提供具有亲水性基材的平版印刷板。

[0182] 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),其中必要的一个或多个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,其具有基材和呈圆柱形的至少一个可成像层。中空或实心金属芯可以用作印刷套的基材。

[0183] 在使用过程中,将可成像元件暴露于在大约 150- 大约 1500nm 波长下的适合的辐射源例如 UV、可见光或红外辐射中,这取决于元件中存在的辐射吸收性化合物。在一些实施方案中,成像可以使用大约 250- 大约 450nm 的 UV (紫光) 区域进行,在其它实施方案中,成像使用处于大约 600- 大约 1500nm,通常大约 700- 大约 1400nm 的波长的红外激光进行。用来将可成像元件曝光的激光通常是二极管激光,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。当前,商购的图像照排机中使用的高性能激光或激光二极管发射处于大约 800- 大约 1200nm 的波长的红外辐射。

[0184] 成像设备可以仅发挥印版照排机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,印刷可以在成像之后立即开始,由此大大降低印刷准备时间。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型号 Kodak Trendsetter® 图像照排机从 Eastman Kodak Company (Burnaby, British Columbia, Canada) 获得,其包括发射波长处于大约 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 1064nm 的波长下操作的 Crescent 42T Platesetter 和 Screen PlateRite 4300 系列或 8600 系列印版照排机(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)。

[0185] 用红外辐射成像一般可以在至少  $30\text{mJ}/\text{cm}^2$  且至多并包括  $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 通常至少  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  且至多并包括  $400\text{mJ}/\text{cm}^2$  的成像能量下进行,这取决于可成像层的敏感性。

[0186] 在 UV 至可见光谱区,尤其是 UV 区(例如至少 250nm 至 450nm 且包括 450nm)中的成像辐射一般可以使用至少至少  $0.01\text{mJ}/\text{cm}^2$  且至多并包括  $0.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 通常至少 0.02 且至多并包括大约  $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$  的能量进行。例如,在至少 0.5 且至多并包括  $50\text{kW}/\text{cm}^2$ , 通常至少 5 且至多并包括  $30\text{kW}/\text{cm}^2$  的功率密度下使 UV/ 可见光辐射敏感性可成像元件成像将是受希望的。

[0187] 有用的 UV 和“紫光”成像设备包括 Prosetter(得自 Heidelberger Druckmaschinen, Germany)、Luxel V-8(得自 FUJI, Japan)、Python(Highwater, UK)、MakoNews, Mako 2、Mako 4 或 Mako 8(得自 ECRM, US)、Micra(得自 Screen, Japan)、Polaris and Advantage(得自 AGFA, Belgium)、Laserjet(得自 Krause, Germany) 和 Andromeda A750M(得自 Lithotech, Germany) 图像照排机。

[0188] 虽然激光成像可用于本发明实践,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,成像可用热阻头(热印刷头)以例如美国专利号 5,488,025(Martin 等人)中所述及如热敏传真机和升华印刷机中所用到的所谓“热印刷”完成。热印刷头可商购(例如,作为 Fujitsu 热头 FTP-040MCS001 和 TDK 热头 F415HH7-1089 商购)。

[0189] 通常使用直接数字成像来成像。将图像信号以位图数据文件存储在计算机上。光栅图象处理器(RIP)或其它适合的装置可用来产生此种文件。构成位图以定义颜色的色调以及筛网频率和角度。

[0190] 可成像元件的成像产生包括成像(曝光)和未成像(未曝光)区域的潜像的成像元件。用适合的冲洗溶液显影成像元件,此种碱性显影剂仅主要除去可成像层的非曝光区域和任何底层的基础部分并暴露出基材的亲水性表面。因此,可成像元件是“负性工作的”(例如,负性工作平版印刷板前体)。

[0191] 进行显影足够时间以仅主要除去成像元件的非成像(非曝光)区域,但是不会长到除去曝光区域。因此,可成像层的非成像(非曝光)区域描述为是在显影剂中“可溶”或“可除去的”,因为它们比成像(曝光)区域更容易在显影剂内除去、溶解或分散。因此,术语“可溶解”还是指“可分散”。

[0192] 有用的显影剂包括一般具有大约 8- 大约 14,更通常至少 12 的 pH 值的碱性显影剂水溶液。有用的碱性显影剂水溶液包括 3000Developer、9000Developer、GoldStar®

Developer、Goldstar® Plus Developer、GoldStar® Premium、GREENSTARDeveloper、ThermalPro Developer、PROTHERM Developer、MX1813 Developer 和 MX1710 Developer (都可以从 Eastman Kodak Company 获得) 以及 Fuji HDP7 Developer (Fuji Photo) 和 Energy CTP Developer (Agfa)。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)。

[0193] 更通常, 有用的显影剂是含有机溶剂的显影剂, 它们可以稍微酸性至中等碱性。这些显影剂一般具有低 pH 值 (例如, 大约 6 且至多并包括 13) 并一般是可与水混溶的一种或多种有机溶剂, 例如 2- 乙基乙醇和 2- 丁氧基乙醇的单相溶液。代表性的含溶剂的碱性显影剂包括 ND-1 Developer、955 Developer、956 Developer、989 Developer、Violet 500 和 980 Developer (都可以从 Eastman Kodak Company 获得)、HDN-1 Developer (可以从 Fuji 获得) 和 EN 232 Developer (可以从 Agfa 获得)。

[0194] 具有大约 4- 大约 9 的 pH 值的显影剂可用于在没有显影之后的后冲洗和涂胶步骤的情况下将成像元件显影 (所谓的 "单一浴显影")。此类显影剂在大多数情况下含有亲水性聚合物如阿拉伯胶、聚乙烯醇、聚 (丙烯酸) 或其它亲水性聚合物以保护显影板防指纹和防止所述板当用在印刷机上时的调色。

[0195] 通常, 通过用含显影剂的涂布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。可以将成像元件浸于显影剂中。在所有情况下, 产生显影的图像, 尤其是在平版印刷板中。

[0196] 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, 进行或不进行覆盖暴露到 UV 或可见光辐射中。或者, 后 UV 泛射曝光 (没有加热) 可以用来提高成像元件的性能。

[0197] 例如, 也可以将成像和显影的元件在后烘烤操作中烘烤, 这可以进行以提高所获成像元件的运转寿命。烘烤可以在例如大约 220°C - 大约 240°C 下进行大约 7- 大约 10 分钟, 或在大约 120°C 下进行 30 分钟。

[0198] 可以将平版油墨和润版溶液施加到用于印刷的成像元件的印刷表面上。最外层的曝光区域吸收油墨并且基材的通过成像和显影过程而露出的亲水性表面吸收润版溶液。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 "转印" 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清洁工具和化学物质清洁成像构件。

[0199] 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

[0200] 用于实施例和分析方法的组分和材料如下。除非另有说明, 这些组分可从各种商业源例如 Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI) 获得。

[0201]



|                  |                                                                           |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Aerosil® 200     | 具有12 nm的平均粒度可从EVONIK ( Germany ) 获得的热解法亲水性二氧化硅颗粒                          |
| Desmodur® N100   | 三官能化异氰酸酯( 六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲), 可以从Bayer ( Germany ) 获得                         |
| HEMA             | ( 2-羟乙基 ) 甲基丙烯酸酯                                                          |
| HEPi             | 2-( 2-羟乙基 ) 哌啶                                                            |
| HMDI             | 六亚甲基二异氰酸酯                                                                 |
| Joncryl® 683     | 从SC Johnson & Son Inc.获得的具有162 mg KOH/g的酸值的丙烯酸系树脂                         |
| Kayamer PM-2     | 可以从Nippon Kayaku ( Japan ) 获得的1 mol磷酸和1.5 mol甲基丙烯酸羟乙酯的酯                   |
| Nanopol® C784    | 表面改性的二氧化硅颗粒 ( NanoResins GmbH, Germany ), 平均粒度20 nm, 在乙酸正丁酯中的29重量%溶液      |
| NK Ester BPE-500 | 具有甲基丙烯酸系端基的乙氧基化双酚A, 可以从Shin Nakamura ( Japan ) 获得                         |
| Polymer P1       | 衍生自甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸 ( 摩尔比87:13 ) 的共聚物                                        |
| Polymer P2       | 衍生自甲基丙烯酸苄基酯、N-异丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸 ( 摩尔比27:20:39:13 ) 的共聚物            |
| Polymer P3       | 衍生自N-异丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸 ( 摩尔比21:72:7 ) 的共聚物                         |
| S1               | 2-苯基-4-( 2-氯苯基 ) -5-( 4-二乙基氨基苯基 ) 噁唑                                      |
| S2               | 4-[ ( E ) -2-( 5-叔丁基 ( 1,3-苯并噁唑-2-基 ) ) 乙烯基]-9-乙基-9H-咔唑                   |
| VP Disp. CO1030  | 可以从EVONIK ( Germany ) 获得的30重量%表面改性二氧化硅颗粒AEROSIL® R9200在1-甲氧基-2-丙基乙酸酯中的分散体 |

[0202] 发明实施例 1-11 和对比实施例 1-11

[0203] 使用聚( 乙烯基磷酸 ) 的水溶液处理具有  $3\text{g}/\text{m}^2$  的氧化物重量的以电化学方式粗糙化和阳极化的铝箔。表面的平均粗糙度是  $0.55\ \mu\text{m}$ 。用绕线棒涂覆机将下面表 I、II 和 III 中描述的可成像层涂料组合物在过滤后施涂于基材上。在  $90^\circ\text{C}$  下干燥涂料 4 分钟。对于在  $405\text{nm}$  下敏化的配方 ( 表 I ), 涂层重量是  $1.6\text{g}/\text{m}^2$ , 对于在  $810\text{--}830\text{nm}$  下敏化的配方 ( 表 II ), 涂层重量是  $1.4\text{g}/\text{m}^2$ 。对比实施例 5 和 6 的配方由于太高粘度不在平版印刷基材上产生封闭光聚合物膜。

[0204] 然后用绕线棒涂覆机用聚(乙烯醇)的水溶液(从 Air Products and Chemicals 获得的 Celvol® 203, 具有 88% 的水解度)外涂可成像层以提供在 90℃ 下干燥 4 分钟之后具有 2.1g/m<sup>2</sup> 的干涂层重量的面涂层。

[0205] 使用图像照排机(得自 Lithotech 的 Andromeda® A750M)将实施例 1-3 和对比实施例 1-3 的所得的可成像元件曝光, 该图像照排机安装有于 405nm(P = 30mW)发光的激光二极管。使用具有限定的色调值的 UGRA 灰标 V2.4(所有数据线性化以大致获得期望的色调值)作为图像。在暴露到 90℃ 中 2 分钟后直接地加热成像元件。在用水洗去水溶性面涂层后, 使用 Violet 500 Developer 显影成像元件。

[0206] 使用具有总溢流暴露的 UGRA Offset 试验等级 1982 使用上面公开的印版照排机测定可成像元件的敏感性。“曝光能量”定义为为了获得经显影印刷板的 UGRA 等级的两个灰标步骤需要的能量。结果示于下表 III 中。

[0207] 使用 UGRA/FOGRA Postscript Strip 版本 2.0EPS(可以从 UGRA 获得)(它含有评价拷贝的质量的不同元件)以便使用 Kodak Trendsetter 3244 印版照排机(830nm)将发明实施例 4 和对比实施例 4 的元件成像。通过用不同能量将该板曝光评价在 830nm 下曝光的可成像元件的敏感性(感光度)。在暴露到 90℃ 中 2 分钟后直接地加热成像元件。在用水洗去水溶性面涂层后, 使用 Developer 980 显影成像元件。与经显影的板所测得的色调值相比具有目标色调值的最低偏差的最低能量定义为“曝光能量”。结果示于表 III 中。

[0208] 为了测量每个成像元件的“显影时间”, 在玻璃烧杯中将 5×30cm<sup>2</sup> 的非曝光板试验条浸入相应的显影剂中, 并且每 5 秒使该试验条深入显影剂 4cm。在此之前, 在烘箱中在 90℃ 下处理该板 2 分钟。在 50 秒后, 从显影剂中取出试验条, 用水冲洗, 并将完成第一清洁步骤需要的时间指定为显影时间。这些结果概括在表 III 中。

[0209] 表面的“粘性”定义为遵循 1-5 的相对等级的手指接触粘性, 其中 1 代表无可检测的粘性, 5 是非常粘性。

[0210] 如下测定“针对起皱衬纸引起的压痕的敏感性”: 在具有 40℃ 的温度和 80% 的相对湿度的气候室中将包裹在涂铝包装纸中的非曝光可成像元件的堆叠体保温 10 天。在这些条件下, 衬纸变得起皱。这种敏感性以 1-5 的相对等级限定, 其中 1 代表没有来自在板表面上可见的起皱衬纸的可见图案, 5 代表来自板表面上可见的起皱衬纸的非常强的图案。

[0211] 通过用具有 3cm 的直径、5cm 的宽度和 150g 的重量的橡皮辊在非曝光元件表面上辊压 20 次测量“对辊痕的敏感性”。在这一处理后, 在 90℃ 下在烘箱中存储该元件 60 分钟。基于 1-5 的相对等级限定“压力敏感性”, 其中 1 代表无可见压痕可见, 5 代表强可见压痕。

[0212] 如下测量“耐预冲洗水性”: 让非曝光元件通过装有具有 45℃ 的温度的水的浸渍槽处理器并让 2 个用长毛绒材料覆盖的刷辊接触元件表面。在温水浴中的停留时间是 20 秒。基于 1-5 的相对等级限定“耐预冲洗水性”, 其中 1 代表无可见侵蚀, 5 代表强可见侵蚀(元件涂层面积的多于 50% 被除去)。

[0213] 为了测量“运转寿命”, 将印刷板装到使用研墨(可以从 Sun Chemical 获得的含 10% 碳酸钙的 Offset S 7184)的供片胶印机里。该板的运转寿命是该板的实面积中的第一磨损标志变得可见之前拷贝的数目。

[0214] 表 III 显示本发明的在可成像层中具有表面改性二氧化硅颗粒的可成像元件与

不在本发明内的元件（无表面改性二氧化硅颗粒）相比具有低得多的粘性且对辊痕和由起皱衬纸引起的压痕不那么敏感。另外，本发明元件的耐热水性得到改进。本发明中使用的表面改性二氧化硅颗粒对感光度、可显影性和打印运转寿命没有负面影响。然而，不具有有机表面基团的二氧化硅颗粒的使用对可成像层配方的粘度有巨大影响并且当颗粒含量足够高到获得使用本发明获得的所需改进时可能不能使用已知的涂覆技术。

[0215] 为了研究根据本发明的表面改性二氧化硅颗粒对可成像层涂层和面涂层在干燥期间的掺混的影响，研究不同的干燥温度和停留时间。表 IV 中的数据显示根据本发明的所述颗粒的添加如何降低掺混现象，这由降低的感光度（成像敏感性）表示。这在通过降低干燥温度而再调节的某些干燥条件下发生。发现，根据本发明的表面改性二氧化硅颗粒的添加导致可成像层涂层在预冲洗段中的耐性的改进并甚至在不充分干燥后也导致更高的感光度。

[0216] 表 I

[0217]

|        |                                                                                                                                 |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.81 g | 对应于表III的聚合物粘结剂                                                                                                                  |
| X g    | 对应于表III的颗粒分散体                                                                                                                   |
| 1.89 g | 含9重量%铜酞菁和1重量%聚（乙烯醇缩醛）粘结剂的在丙二醇单甲醚中的分散体，该粘结剂含39.9 mol%乙醇、1.2 mol%乙酸乙烯酯、15.4 mol%得自乙醛的缩醛基、36.1 mol%得自丁醛的缩醛基和7.4 mol%得自4-甲酰基苯甲酸的缩醛基 |
| Y g    | 对应于表III的敏化剂                                                                                                                     |
| 0.05 g | Kayamer PM-2                                                                                                                    |
| 7.1 g  | 通过HMDI + HEMA + HEPi的反应制得的低聚物在甲基乙基酮中的30重量%溶液                                                                                    |
| 0.37 g | NK Ester BPE-500                                                                                                                |
| 0.17 g | 2,2-双-（-2-氯苯基）-4,5,4',5'-四苯基-2'H-[1,2']联咪唑啉                                                                                     |
| 0.31 g | 1H-1,2,4-三唑-5-硫醇                                                                                                                |
| 23 ml  | 丙二醇单甲基醚                                                                                                                         |
| 12 ml  | 甲醇                                                                                                                              |
| 16 ml  | 甲基乙基酮                                                                                                                           |

[0218] 表 II

[0219]

|        |                                                                                                                                  |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2.72g  | 20 mol%甲基丙烯酸和80 mol%甲基丙烯酸烯丙酯的共聚物，酸值= 95 mg KOH/1 g                                                                               |
| X g    | 对应于表III的颗粒分散体                                                                                                                    |
| 0.19 g | Kayamer PM-2                                                                                                                     |
| 1.1 g  | BPE-500                                                                                                                          |
| 1.4 g  | 氨基甲酸酯丙烯酸酯（在甲基乙基酮中的80%溶液；通过使Desmodur <sup>®</sup> N100与丙烯酸羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应制备；双键的量：当所有异氰酸酯基已经反应时，0.5个双键/100 g）                      |
| 0.15 g | 苯基亚氨基二乙酸                                                                                                                         |
| 0.07 g | 氯化2-[2-[2-硫苯基-3-[2-(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-吡啶-2-叉基)-乙叉基]-1-环己烯-1-基]-乙烷基]-1,3,3-三甲基-3H-吡啶鎓                                           |
| 0.39 g | 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪                                                                                                 |
| 0.06 g | 含9重量%铜酞菁和1重量%聚(乙烯醇缩醛)粘结剂的在丙二醇单甲醚中的分散体，该粘结剂含39.9 mol%乙烯醇、1.2 mol%乙酸乙烯酯、15.4 mol%得自乙醛的缩醛基、36.1 mol%得自丁醛的缩醛基和7.4 mol%得自4-甲酰基苯甲酸的缩醛基 |
| 0.15 g | 1H-1,2,4-三唑-5-硫醇                                                                                                                 |
| 38 ml  | 丙二醇单甲基醚                                                                                                                          |
| 4 ml   | 甲基乙基酮                                                                                                                            |

[0220]

表 III

|            | 可成像<br>层 | 聚合物<br>粘剂 | Xg<br>颗粒                         | Yg<br>敏化剂 | 可成像层<br>溶液的粘度,<br>mPa·s | 曝光能量                       | 显影时间 | 粘性 | 针对起皱衬纸<br>引起的压痕的<br>敏感性 | 对划痕的<br>敏感性 | 耐预冲洗<br>水性 | 运转寿命<br>(拷贝) |
|------------|----------|-----------|----------------------------------|-----------|-------------------------|----------------------------|------|----|-------------------------|-------------|------------|--------------|
| 发明<br>实施例1 | 表 I      | P1        | 1 g VP Disp.<br>CO 1030          | 0.70 g SI | 2.1                     | 50 $\mu$ l/cm <sup>2</sup> | 7 秒  | 1  | 1                       | 2           | 1          | 110,000      |
| 发明<br>实施例2 | 表 I      | P2        | 0.9 g VP Disp.<br>CO 1030        | 0.70 g SI | 2.1                     | 45 $\mu$ l/cm <sup>2</sup> | 7 秒  | 2  | 1                       | 1           | 1          | 130,000      |
| 发明<br>实施例3 | 表 I      | P3        | 0.9 g VP Disp.<br>CO 1030        | 0.22 g S2 | 2.1                     | 90 $\mu$ l/cm <sup>2</sup> | 7 秒  | 1  | 1                       | 1           | 1          | 120,000      |
| 发明<br>实施例4 | 表 II     | -         | 1 g VP Disp.<br>CO 1030          | -         | 2.2                     | 100 ml/cm <sup>2</sup>     | 5 秒  | 1  | 1                       | 1           | 1          | 110,000      |
| 发明<br>实施例5 | 表 I      | P1        | 1 g Nanopol <sup>®</sup><br>C784 | -         | 2.15                    | 45 ml/cm <sup>2</sup>      | 7 秒  | 1  | 1                       | 2           | 1          | 120,000      |
| 发明<br>实施例6 | 表 II     | -         | 1 g Nanopol <sup>®</sup><br>C784 | -         | 2.1                     | 90 ml/cm <sup>2</sup>      | 7 秒  | 1  | 1                       | 1           | 1          | 110,000      |
| 对比<br>实施例1 | 表 I      | P1        | -                                | 0.70 g SI | 2.2                     | 50 $\mu$ l/cm <sup>2</sup> | 7 秒  | 4  | 5                       | 5           | 4          | 110,000      |
| 对比<br>实施例2 | 表 I      | P2        | -                                | 0.70 g SI | 2.2                     | 45 $\mu$ l/cm <sup>2</sup> | 7 秒  | 5  | 5                       | 4           | 4          | 130,000      |
| 对比<br>实施例3 | 表 I      | P3        | -                                | 0.22 g S2 | 2.2                     | 80 $\mu$ l/cm <sup>2</sup> | 10 秒 | 5  | 4                       | 4           | 5          | 120,000      |
| 对比<br>实施例4 | 表 II     | -         | -                                | -         | 2.4                     | 100 ml/cm <sup>2</sup>     | 5 秒  | 4  | 4                       | 3           | 4          | 110,000      |
| 对比<br>实施例5 | 表 I      | P1        | 1 g<br>Aerosil <sup>®</sup> 200  | 0.70 g SI | > 20 <sup>1)</sup>      |                            |      |    |                         |             |            |              |
| 对比<br>实施例6 | 表 II     | -         | 1 g<br>Aerosil <sup>®</sup> 200  | -         | > 20 <sup>1)</sup>      |                            |      |    |                         |             |            |              |

1) 涂料溶液的高粘度不允许在平版印刷基材上制造可成像层涂膜

表 IV

|             | 可成像层 | 干燥器中的<br>温度 | 干燥器中的<br>停留时间 | 聚合物<br>粘结剂 | X g<br>颗粒               | Y g<br>敏化剂 | 曝光能量                          | 耐预冲洗<br>水性 | 运转寿命<br>(拷贝) |
|-------------|------|-------------|---------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------------|------------|--------------|
| 发明<br>实施例7  | 表 I  | 60°C        | 1 分钟          | P3         | 1 g VP Disp.<br>CO 1030 | 0.22 g S2  | 90 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  | 2          | 100,000      |
| 发明<br>实施例8  | 表 I  | 90°C        | 1 分钟          | P3         | 1 g VP Disp.<br>CO 1030 | 0.22 g S2  | 90 $\text{mJ}/\text{cm}^2$    | 2          | 110,000      |
| 发明<br>实施例9  | 表 I  | 110°C       | 1 分钟          | P3         | 1 g VP Disp.<br>CO 1030 | 0.22 g S2  | 80 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  | 1          | 120,000      |
| 发明<br>实施例10 | 表 I  | 110°C       | 0.5 分钟        | P3         | 1 g VP Disp.<br>CO 1030 | 0.22 g S2  | 90 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  | 1          | 110,000      |
| 发明<br>实施例11 | 表 I  | 110°C       | 0.25<br>分钟    | P3         | 1 g VP Disp.<br>CO 1030 | 0.22 g S2  | 90 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  | 2          | 100,000      |
| 对比<br>实施例7  | 表 I  | 60°C        | 1 分钟          | P3         | -                       | 0.22 g S2  | 190 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ | 4          | 40,000       |
| 对比<br>实施例8  | 表 I  | 90°C        | 1 分钟          | P3         | -                       | 0.22 g S2  | 170 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ | 4          | 40,000       |
| 对比<br>实施例9  | 表 I  | 110°C       | 1 分钟          | P3         | -                       | 0.22 g S2  | 145 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ | 5          | 50,000       |
| 对比<br>实施例10 | 表 II | 110°C       | 0.5 分钟        | P3         | -                       | 0.22 g S2  | 185 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ | 5          | 40,000       |
| 对比<br>实施例11 | 表 I  | 110°C       | 0.25<br>分钟    | P3         | -                       | 0.22 g S2  | 210 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ | 5          | 30,000       |

[0222] 已经特别参考本发明的某些优选实施方案对本发明进行了详细描述,但是应该理解的是可以在本发明的精神和范围内作出改变和修改。