



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939166 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 09

(21) 申请号 200980104053. 5

G03F 7/32(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 01. 21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

12/025, 089 2008. 02. 04 US

JP 特开 2006-18203 A, 2006. 01. 19, 说明书第 [0004]-[0233] 段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 04

US 7078162 B2, 2006. 07. 18, 说明书摘要, 第 1 栏第 5-62 行, 第 3 栏第 23 行至第 6 栏第 56 行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/000362 2009. 01. 21

CN 1334492 A, 2002. 02. 06, 说明书第 2 页第 2, 3 段, 第 48 页第 3 段至第 49 页第 2 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/099518 EN 2009. 08. 13

US 6255033 B1, 2001. 07. 03, 说明书第 1 栏第 7-13 行, 第 6 栏第 39 行至第 7 栏第 38 行, 第 8 栏第 30-56 行, 第 15 栏第 15-24 行, 第 20 栏第 21-23 行, 第 23-24 栏应用例 10.

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

US 6255033 B1, 2001. 07. 03, 说明书第 1 栏第 7-13 行, 第 6 栏第 39 行至第 7 栏第 38 行, 第 8 栏第 30-56 行, 第 15 栏第 15-24 行, 第 20 栏第 21-23 行, 第 23-24 栏应用例 10.

(72) 发明人 M·列娃农 M·纳卡什

T·柯特塞尔 J·E·小亚当斯

审查员 张成龙

(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 李连涛

(51) Int. Cl.

B41C 1/10(2006. 01)

B41M 5/36(2006. 01)

G03F 7/039(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 22 页

(54) 发明名称

正性工作可成像元件的成像和显影方法

(57) 摘要

通过使用小于 300mJ/cm<sup>2</sup>的能量将正性工作可成像元件成像曝光以提供曝光和未曝光区域而完成成像元件, 例如平版印刷板的制造方法。使用含碳酸盐的碱性、无硅酸盐溶液将该成像元件显影以仅主要除去曝光区域而提供图像。该可成像元件包括基材和辐射吸收性化合物, 并具有在该基材上的可成像层, 该可成像层包含显影性增强化合物和聚(乙烯醇缩醛), 在该聚(乙烯醇缩醛)中, 其重复单元的至少 25mol% 包含侧硝基-取代的酚基。

CN 101939166 B



## 正性工作可成像元件的成像和显影方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及使用碳酸盐显影剂由含独特聚(乙烯醇缩醛)粘结剂的正性工作可成像元件制备成像元件例如平版印刷板的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 在平版印刷中,油墨接受区(已知为图像区域)在亲水性表面上产生。当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。将油墨转移到其上复制图像的适合材料的表面上。在某些情况下,可以首先将油墨转移到中间转印布(blanket)上,它进而用于将油墨转移到其上复制图像的材料表面上。

[0004] 可用于制备平版印刷(或胶版)印刷板的可成像元件通常包含一个或多个施加在基材的亲水性表面上的可成像层(或中间层)。该可成像层或多层可以包含分散于适合的粘结剂中的一种或多种辐射敏感性组分。在成像之后,通过适合的显影剂将该可成像层的曝光区或未曝光区除去,而使基材的在下面的亲水性表面露出。如果除去曝光区域,则元件被认为是正性工作的。相反地,如果除去未曝光区域,则元件被认为是负性工作的。在每种情况下,可成像层的区域保持是油墨接受性的,而通过显影过程露出的亲水表面的区域接受水和含水溶液(通常是润版溶液)并排斥油墨。

[0005] 类似地,正性工作组合物可以用来在印刷电路板(PCB)制造、厚和薄膜电路、电阻器、电容器和电感器、多片器件、集成电路和有源半导体器件中形成抗蚀剂图案。

[0006] “激光直接成像”方法(LDI)是已知的,它们使用来自计算机的数字数据直接地形成胶版印刷板或印刷电路板,并且提供优于使用感光掩膜的在前方法的许多优点。在这一领域已存在更有效激光、改进的可成像组合物及其组分的相当大的发展。

[0007] 热敏可成像元件可以分类为响应于适合量的热能,暴露到该热能中,或吸附该热能而经历化学转变的那些。热诱导的化学转变的性质可以烧蚀元件中的可成像组合物,或改变其在特定显影剂中的溶解度,或改变热敏层的表面层的粘性或亲水性或疏水性。因而,热成像可以用来使可以充当平版印刷表面或PCB制造中的抗蚀剂图案的可成像层的预定区域暴露出来。

[0008] 包含酚醛清漆或其它酚醛聚合物粘结剂和二偶氮醌成像组分的正性工作可成像组合物在平版印刷板和光致抗蚀剂工业中已经流行多年。基于各种酚醛树脂和红外辐射吸收性化合物的可成像组合物也是熟知的。

[0009] WO 2004/081662(Memetea 等人)描述了各种酸性性质的显影性增强化合物与酚醛聚合物或聚(乙烯醇缩醛)一起用来提高正性工作组合物和元件的敏感性以致降低所要求的成像能的应用。用于这样的组合物和元件的一些尤其有用的聚(乙烯醇缩醛)在美国专利号6,255,033(Levanon 等人)和美国专利号6,541,181(Levanon 等人)中进行了描述。

[0010] 含某些可显影性增强材料和聚(乙烯醇缩醛)的热可成像元件描述在共同未决和共同受让的美国序列号11/677,599(由Levanon、Postel、Rubin和Kurtser于2007年2月22日提交)、美国序列号11/769,766(由Levanon、Lurie和Kampel于2007年6月28日提交)和美国序列号11/959,492(由Nakash和Levanon于2007年12月18日提交)。

[0011] 含酚醛树脂的可成像元件描述在美国专利号 6,410,203 (Nakamura) 中。在成像后,用包括含硅酸盐显影剂、碳酸盐显影剂、磷酸盐显影剂和硼酸盐显影剂的各种显影剂中的任一种将该元件显影。

[0012] 待解决的问题

[0013] 一般使用含硅酸盐或偏硅酸盐的各种高碱性显影剂使正性工作可成像元件成像和显影。虽然此类显影剂有效除去可成像层的成像部分,但是它们可能不希望地与铝基材反应并产生毒性废液,该毒性废液引起处置问题。此外,硅酸盐可能累积在加工设备的管子及其它部分中。仍需要找到更环境可接受且不太昂贵的方法以将成像的正性工作可成像元件(特别是具有单个含聚(乙烯醇缩醛)粘结剂树脂的可成像层的那些)显影。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明提供制造成像元件的方法,包括:

[0016] A) 使用小于  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$  的能量将正性工作可成像元件成像曝光,以提供曝光的和未曝光的区域,和

[0017] B) 用含碳酸盐的碱性、无硅酸盐溶液将该成像曝光的元件显影以仅主要除去曝光区域,从而在已曝光和显影的元件中提供图像,

[0018] 该可成像元件包括基材和辐射吸收性化合物,并在该基材上具有包含显影性增强化合物和聚(乙烯醇缩醛)的可成像层,在该聚(乙烯醇缩醛)中,其重复单元的至少  $25\text{mol}\%$  包含侧硝基-取代的酚基。

[0019] 在一些实施方案中,平版印刷板的制造方法包括:

[0020] A) 使用  $100\text{--}250\text{mJ}/\text{cm}^2$  的能量将正性工作印刷板前体成像曝光,以提供曝光的和未曝光的区域,和

[0021] B) 用具有  $9.5\text{--}11$  的 pH 值并包含  $0.5\text{--}5$  重量%碳酸根离子的碱性、无硅酸盐溶液将该成像曝光的印刷板前体显影,以仅主要除去曝光区域而在所得的平版印刷板中提供图像,

[0022] 该平版印刷板前体包括其上具有可成像层的含铝基材,该可成像层包含红外辐射吸收性化合物、显影性增强化合物和由以下结构 (I) 表示的聚(乙烯醇缩醛):

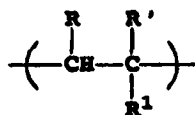
[0023]  $-(A)_k-(B)_l-(C)_m-(D)_n-$

[0024] (I)

[0025] 其中:

[0026] A 代表由以下结构 (Ia) 表示的重复单元:

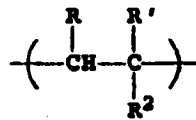
[0027]



(Ia),

[0028] B 代表由以下结构 (Ib) 表示的重复单元:

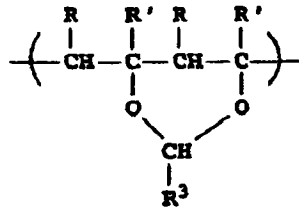
[0029]



(Ib),

[0030] C 代表由以下结构 (Ic) 表示的重复单元:

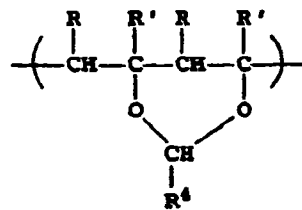
[0031]



(Ic),

[0032] D 代表由以下结构 (Id) 表示的重复单元:

[0033]



(Id),

[0034] k 是 1-20mol%, l 是 5-50mol%, m 是 10-80mol%, 和 n 是 0-40mol%,

[0035] R 和 R' 独立地是氢或取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基或卤基,

[0036] R<sup>1</sup> 是取代或未取代的烷基或芳基羧酸酯,[0037] R<sup>2</sup> 是羟基,[0038] R<sup>3</sup> 是硝基 - 取代的苯酚、硝基 - 取代的萘酚或硝基 - 取代的蒽酚基, 和[0039] R<sup>4</sup> 是取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基或取代或未取代的芳基。

[0040] 本发明可以用于提供具有含铝亲水性基材的成像元件例如平版印刷板。

[0041] 本发明以更环境上可接受的方式由高度敏感的正性工作前体提供成像元件。与已知的高碱性, 含硅酸盐的显影剂相关的问题得到避免。此外, 显影条件与已知方法中使用的那些相比较温和。通过使用较稀的碳酸盐显影剂获得这些优点。

[0042] 发明详述

[0043] 定义

[0044] 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”、“正性工作可成像元件”意味着参考可用于本发明的实施方案。

[0045] 此外, 除了文中另有说明以外, 本文描述的各种组分例如“聚(乙烯醇缩醛)”、“辐射吸收性化合物”和“显影性增强化合物”还涉及这些组分的混合物。因此, 冠词“一个”、“一种”和“该”的使用不一定意味着仅涉及单一组分。

[0046] 除非另有说明, 百分比是指重量百分比, 它们等效地基于辐射敏感性组合物或配方的总固体分, 或基于层的干涂层重量。

[0047] 术语“单层可成像元件”是指仅具有一个用于成像的层的可成像元件, 但是如下

面更详细指出的那样,此种元件还可以包括一个或多个在该可成像层下方或上方(例如面漆)的层以提供各种性能。

[0048] 本文所使用的术语“辐射吸收性化合物”是指对某些波长的辐射敏感且可以在将它们置于其中的层之内将光子转化为热的化合物。这些化合物还可以称为“光热转化材料”、“敏化剂”或“光至热转化剂”。

[0049] 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,任何在本文中给出的不同定义都应该被认为是控制性的。

[0050] 术语“聚合物”(例如,聚乙烯醇缩醛)是指高和低分子量的聚合物,包括低聚物,并且包括均聚物和共聚物。

[0051] 术语“共聚物”是指衍生自两种或多种不同单体的聚合物,或它们具有两种或更多种不同重复单元,即使衍生自相同单体。

[0052] 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。

[0053] 用途

[0054] 本文描述的辐射敏感性组合物和可成像元件可以用来在印刷电路板(PCB)制造、厚和薄膜电路、电阻器、电容器和电感器、多片器件、集成电路和有源半导体器件中形成抗蚀剂图案。此外,它们可以用于提供具有基材的平版印刷板,该基材具有亲水性表面。其它用途对本领域技术人员将是显而易见的。

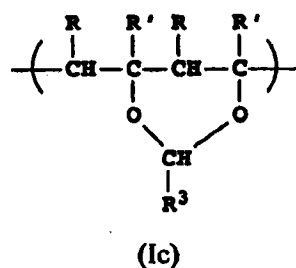
[0055] 辐射敏感性组合物和可成像元件

[0056] 辐射敏感性组合物包括一种或多种含水碱性溶剂(显影剂)可溶聚(乙烯醇缩醛)聚合物粘结剂作为主聚合物粘结剂。该聚(乙烯醇缩醛)的采用标准程序测量的重均分子量(Mw)一般是至少5,000并且可以高达150,000,它通常是20,000-60,000。最佳Mw可能随聚合物的特定类别和其用途而变化。

[0057] 该聚(乙烯醇缩醛)可以是辐射敏感性组合物(或可成像层)中的唯一粘结剂,但是一般地说,它们占至少10重量%,更通常至少50重量%且至多100重量%,基于全部聚合物粘结剂的干重计。在一些实施方案中,聚(乙烯醇缩醛)的量可以是50-90重量%,基于全部聚合物粘结剂的干重计。

[0058] 例如,有用的聚合物粘结剂是包含至少25且至多80mol%由以下结构(Ic)表示的重复单元的聚(乙烯醇缩醛):

[0059]



[0060] 其中 R 和 R' 独立地是氢或取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基或卤基（如下面更详细限定的那样）。

[0061] R<sup>3</sup> 是硝基 - 取代的苯酚基、硝基 - 取代的萘酚基或硝基 - 取代的蒽酚基。这些芳族环上可以存在 1-3 个硝基，但是通常仅存在一个硝基。这些苯酚基、萘酚基和蒽酚基除硝基之外还可以任选地具有附加的取代基。这些取代基包括但不限于羟基、甲氧基及其它烷氧基、芳氧基、硫代芳氧基、卤甲基、三卤甲基、卤基、偶氮基、硫代羟基、硫代烷氧基、氰基、氨基、羧基、乙烯基、羧基烷基、苯基、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基和杂脂环族基。例如，R<sup>3</sup> 可以是还包括一个或多个羟基或卤取代基的硝基 - 取代的苯酚基或硝基 - 取代的萘酚基。

[0062] 更具体地说，有用的聚（乙烯醇缩醛）树脂可以由以下结构 (I) 表示：

[0063]  $-(A)_k-(B)_l-(C)_m-(D)_n-$

[0064] (I)

[0065] 其中：

[0066] A 代表由以下结构 (Ia) 表示的重复单元：

[0067]



(Ia),

[0068] B 代表由以下结构 (Ib) 表示的重复单元：

[0069]

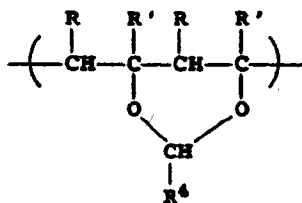


(Ib),

[0070] C 代表由上述结构 (Ic) 表示的重复单元，

[0071] D 代表由以下结构 (Id) 表示的重复单元：

[0072]



(Id),

[0073] k 是 1-20mol%（通常 2-12mol%），l 是 5-50mol%（通常 20-35mol%），m 是 25-80mol%（通常 35-70mol%），和 n 是 0-40mol%（通常 10-30mol%）。

[0074] R 和 R' 独立地是氢，或含 1-6 个碳原子的取代或未取代的直链或支链烷基（例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、氯代甲基、三氯代甲基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基），或环中含 3-6 个碳原子的取代或未取代的环烷

基（例如环丙基、环丁基、环戊基、甲基环己基和环己基）或卤基（例如氟、氯、溴或碘）。通常，R 和 R' 独立地是氢，或取代或未取代的甲基或氯基，或例如，它们独立地是氢或未取代的甲基。应该理解的是，聚合物粘结剂中的不同重复单元的 R 和 R' 可以是选自所定义的相同或不同的基团。

[0075] 在结构 (I) 中，R' 是取代或未取代的烷基或芳基羧酸酯，例如，具有式  $-OC(=O)-R^5$ ，其中  $R^5$  是含 1-12 个碳原子的取代或未取代的烷基（直链或支链）或芳族环中含 6 或 10 个碳原子的取代或未取代的芳基，只是这些芳基没有被硝基取代。通常， $R^5$  是含 1-6 个碳原子的取代或未取代的烷基例如未取代的甲基。

[0076]  $R^2$  是羟基。

[0077]  $R^4$  是含 1-12 个碳原子的取代或未取代的、直链或支链烷基（例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、甲氧基甲基、氯代甲基、三氯甲基、苄基、肉桂酰基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基）、环中含 3-6 个碳原子的取代或未取代的环烷基环（例如环丙基、环丁基、环戊基、甲基环己基和环己基）或芳族环中含 6-10 个碳原子不同于苯酚或萘酚的取代或未取代的芳基（例如取代或未取代的苯基和萘基，包括苯基、二甲苯基、甲苯基、对甲氧基苯基、3-氯苯基和萘基）。通常， $R^4$  是含 1-6 个碳原子的取代或未取代的烷基例如正丙基。

[0078] 如结构 (I) 中的重复单元的比例指示的那样，聚（乙烯醇缩醛）可以是至少三聚物，这取决于存在的不同重复单元的数目。例如，可能存在多重不同于结构 (Ia) 至 (Id) 所定义的任何类别的重复单元的重复单元。例如，结构 (I) 的聚（乙烯醇缩醛）可以具有含不同  $R^1$  基的结构 (Ia) 重复单元。重复单元的此种多重性也可以适用于由任何结构 (Ib) 至 (Id) 表示的那些。

[0079] 由结构 (I) 表示的聚合物粘结剂可以含有除结构 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 所限定的那些以外的重复单元，并且这些重复单元对本领域技术人员是显而易见的。因此，按其最宽意义的结构 (I) 不限于所限定的重复单元，但是在一些实施方案中，仅存在结构 (I) 中的重复单元。其它可能的重复单元例如描述在美国专利号 6, 255, 033（上面指出）以及所指出的美国系列号 11/677, 599、11/769, 766 和 11/959, 492 中。

[0080] 形成辐射敏感性层或可成像层的辐射敏感性组合物中聚（乙烯醇缩醛）的含量一般是总干重的 10-99%，典型地是总干重的 30-95%。许多实施方案将按占总组合物或层干重 50-90% 的量包括聚（乙烯醇缩醛）。

[0081] 本文描述的聚（乙烯醇缩醛）可以使用已知的起始材料和反应条件制备，所述起始材料和反应条件包括美国专利号 6, 541, 181（上面指出）中描述的那些。

[0082] 例如，聚乙烯醇的缩醛化根据已知的标准方法进行，例如美国专利号 4, 665, 124 (Dhillon 等人)、美国专利号 4, 940, 646 (Pawlowski)、美国专利号 5, 169, 898 (Walls 等人)、美国专利号 5, 700, 619 (Dwars 等人) 和美国专利号 5, 792, 823 (Kim 等人) 和日本 Kokai 09-328, 519 (Yoshinaga) 中所述的那些方法。

[0083] 这种缩醛化反应通常要求添加强无机或有机催化剂酸。催化剂酸的实例是盐酸、硫酸、磷酸和对甲苯磺酸。其它强酸也是有用的，例如全氟烷基磺酸及其它全氟-活化酸。酸的量应该有效地允许质子化进行，但是不会通过引起缩醛基的不希望的水解而显著地改

变最终产物。缩醛化的反应温度取决于醛的种类以及取代的所需水平。它在 0°C 和, 如果适用, 溶剂的沸点之间。对于这种反应, 使用有机溶剂以及水与有机溶剂的混合物。例如, 适合的有机溶剂是醇 (例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和二醇醚), 环醚 (例如 1,4-二噁烷) 和两性非质子溶剂 (例如 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砷)。如果缩醛化在有机溶剂或有机溶剂与水的混合物中进行, 则反应产物通常保持在溶液中, 即使起始聚乙烯醇不完全地溶解。起始聚乙烯醇在有机溶剂中的不完全溶解是可能导致不可再现的转化程度和不同产物的缺点。水或有机溶剂与水的混合物应该用来实现聚乙烯醇的完全溶解和由缩醛化产生的可再现产物。各种缩醛化剂的添加顺序通常不重要并且从不同的制备顺序获得类似的成品。为了离析为固体的成品, 在强烈搅拌下将聚合物溶液引入非溶剂, 滤出并干燥。水特别适合作为聚合物的非溶剂。

[0084] 通过用羟基取代的芳族醛进行缩醛化获得的缩醛基的不希望的水解比由脂族或未取代的芳族醛或由含羧基结构部分的醛在相同合成条件下构建的缩醛更易于发生。即使反应混合物中存在少量水也导致降低的缩醛化度和所使用的芳族羟基醛的不完全转化。另一方面, 发现在没有水的情况下, 羟基-取代的芳族醛立即与醇的羟基反应并几乎 100% 转化。所以, 聚乙烯醇通过羟基-取代的芳族醛的缩醛化过程以获得期望的聚乙烯醇缩醛可以不同于本领域中已知的程序进行。可以在合成期间通过在减压下蒸馏从反应混合物中除去水并用有机溶剂加以替换。可以通过向混合物中添加容易与水反应的有机材料而除去残留的水并且作为反应结果产生挥发性材料或惰性化合物。这些材料可以选自碳酸酯、碳酸或羧酸的原酯, 它们容易与水反应, 含氧化硅的化合物, 例如碳酸二乙酯、原甲酸三甲酯、碳酸四乙酯和硅酸四乙酯。这些材料向反应混合物中的添加导致所使用的醛的 100% 转化。

[0085] 因此, 有用的聚(乙烯醇缩醛)的制备可以从在 80-90°C 下将起始聚乙烯醇溶解在 DMSO 中开始, 然后将溶液冷却至 60°C, 并添加溶解在有机溶剂中的酸性催化剂。然后, 将脂族醛在相同溶剂中的溶液添加到该溶液中, 在 60°C 下保持溶液 30 分钟, 并添加芳族醛和/或羧基取代的醛, 或其它醛在相同溶剂中的溶液。将茴香醚添加到反应混合物中, 并通过蒸馏除去水与茴香醚的共沸混合物并用有机溶剂加以替代。在这一阶段, 芳族羟基醛的转化达到 95-98%。中和反应混合物中的酸并将混合物与水共混以使聚合物沉淀, 将聚合物过滤, 用水洗涤并干燥。实现芳族羟基醛 100% 转化成苯缩醛的第二种方法是在将醛添加到反应混合物中后添加除去有机材料 (例如, 碳酸酯或原甲酸酯) 的水。

[0086] 在可成像层中可以存在与聚(乙烯醇缩醛)树脂掺合的各种酚醛树脂作为“副”聚合物。

[0087] 酚醛树脂可以包括但不限于酚醛清漆树脂例如苯酚和甲醛的缩合聚合物, 间甲酚和甲醛的缩合聚合物, 对甲酚和甲醛的缩合聚合物, 间-/对-混合甲酚和甲醛的缩合聚合物, 苯酚、甲酚 (间、对或间/对混合物) 和甲醛的缩合聚合物和焦桐酚和丙酮的缩合共聚物。此外, 可以使用通过将侧链中含苯酚基的化合物共聚获得的共聚物。也可以使用此类聚合物粘结剂的混合物。

[0088] 重均分子量至少 1500 且数均分子量至少 300 的酚醛清漆树脂是有用的。通常, 重均分子量为 3,000-300,000, 数均分子量为 500-250,000, 多分散度 (重均分子量/数均分子量) 为 1.1-10。

[0089] 可以使用上述主聚合物粘结剂的某些混合物, 包括一种或多种聚(乙烯醇缩醛)

和一种或多种酚醛树脂的混合物。例如,可以使用一种或多种聚(乙烯醇缩醛)和一种或多种酚醛清漆树脂或甲阶酚醛树脂(或酚醛清漆树脂和甲阶酚醛树脂)的混合物。

[0090] 其它有用的树脂包括具有酚羟基的聚乙烯基化合物,包括聚(羟基苯乙烯)类和含羟基苯乙烯的重复单元的共聚物和含取代的羟基苯乙烯的重复单元的聚合物和共聚物。

[0091] 具有衍生自 4-羟基苯乙烯的多个支化羟基苯乙烯重复单元的支化聚(羟基苯乙烯)也是有用的,例如美国专利号 5,554,719(Sounik) 和美国专利号 6,551,738(Ohsawa 等), 和美国公开专利申请 2003/0050191(Bhatt 等) 和 2005/0051053(Wisnudel 等), 和共同未决且共同受让的以援引方式引入本文的美国专利申请序列号 11/474,020(由 Levanon、J. Ray、K. Ray、Postel 和 Korionoff 等于 2006 年 6 月 23 日提交) 中所述。例如, 此类支化羟基苯乙烯聚合物包含衍生自羟基苯乙烯, 例如 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羟基苯乙烯单元(例如 4-羟基苯乙烯单元) 所取代。这些支化聚合物可以具有 1,000-30,000, 优选 1,000-10,000, 更优选 3,000-7,000 的重均分子量(Mw)。此外, 它们可以具有小于 2, 优选 1.5-1.9 的多分散度。支化聚(羟基苯乙烯) 可以是含非支化羟基苯乙烯重复单元的均聚物或共聚物。

[0092] 还有的其它“副”聚合物粘结剂包括以下类别的聚合物, 它们在主链和/或侧链(侧基) 上具有下面所示的(1)至(5)中的酸基。

[0093] (1) 磺酰胺(-SO<sub>2</sub>NH-R),

[0094] (2) 基于取代的磺酰氨基的酸基(下文中, 称为活性亚氨基)[例如 -SO<sub>2</sub>NHCOR、SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>R、-CONHSO<sub>2</sub>R],

[0095] (3) 羧酸基(-CO<sub>2</sub>H)、

[0096] (4) 磺酸基(-SO<sub>3</sub>H), 和

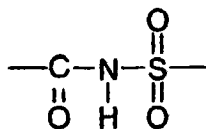
[0097] (5) 磷酸基(-OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)。

[0098] 上述基团(1)-(5)中的 R 代表氢或烃基。

[0099] 具有基团(1)磺酰胺基的代表性副聚合物粘结剂是例如, 由作为主组分的最少组成单元构成的聚合物, 所述主组分衍生自具有磺酰胺基的化合物。因此, 此种化合物的实例包括在其分子中具有至少一个磺酰胺基和至少一个可聚合不饱和基团的化合物, 在该磺酰胺基中, 至少一个氢原子与氮原子键接。这些化合物包括甲基丙烯酸间氨基磺酰基苯基酯、N-(对氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺和 N-(对氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺。因此, 可以使用具有磺酰胺基的单体例如甲基丙烯酸间氨基磺酰基苯基酯、N-(对氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺或 N-(对氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺聚合的均聚物或共聚物。

[0100] 含基团(2)活化亚氨基的副聚合物粘结剂的实例是含衍生自具有活化亚氨基的化合物的重复单元作为主要组成组分的聚合物。此类化合物的实例包括具有由以下结构式限定的结构部分的可聚合不饱和化合物。

[0101]



[0102] N-(对甲苯磺酰基)甲基丙烯酰胺和 N-(对甲苯磺酰基)丙烯酰胺是此类可聚合化合物的实例。

[0103] 具有任何基团 (3) 至 (5) 的副聚合物粘结剂包括可容易通过使具有所需酸基,或在聚合后可以转变成这些酸基的基团的烯属不饱和可聚合单体反应制备的那些。

[0104] 至于具有选自 (1) 至 (5) 的酸基的最小组成单元,不必仅在聚合物中使用一种酸基,并且在一些实施方案中,具有至少两种酸基可能是有用的。显然,不是副聚合物粘结剂中的每个重复单元必须具有所述酸基之一,而是通常至少 10mol%,典型地至少 20mol% 包含具有所指酸基之一的重复单元。

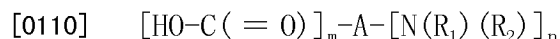
[0105] 副聚合物粘结剂可以具有至少 2,000 的重均分子量和至少 500 的数均分子量。通常,重均分子量为 5,000-300,000,数均分子量为 800-250,000,多分散度(重均分子量/数均分子量)为 1.1-10。

[0106] 可以使用副聚合物粘结剂与一种或多种聚(乙烯醇缩醛)聚合物粘结剂的混合物。副聚合物粘结剂可以按至少 1 重量%且至多 50 重量%,通常 5-30 重量%的量存在,基于辐射敏感性组合物或可成像层中的总聚合物粘结剂的干重计。

[0107] 辐射敏感性组合物还包含可以选自一类或多类化合物的显影性增强化合物。例如,有用的可显影性增强化合物描述在 WO 2004/081662(上面指出)中。

[0108] 其它有用的显影性增强化合物是取代有一个或多个氨基和一个或多个羧酸基(羧基)的有机酸(尤其是芳族酸)。这些基团可以经由一个或多个脂族或芳族基连接。例如,氨基可以与亚烷基、亚芳基和亚环烷基直接地连接,如下面更详细限定的那样。此外,氨基可以是芳族或非芳族含 N 杂环的一部分。氨基和羧酸基中各自至多 4 个可以存在于显影性增强化合物分子中,具体地说,至少一个氨基可以存在并与取代或未取代的芳基(例如取代或未取代的苯基)直接地连接。

[0109] 代表性的显影性增强化合物可以由以下结构(DEC)限定:



[0111] (DEC)

[0112] 在结构 DEC 中, $R_1$  和  $R_2$  可以是相同或不同的氢或含 1-6 个碳原子的取代或未取代的直链或支链烷基(例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、氯代甲基、三氯代甲基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基),或烃环中含 5-10 个碳原子的取代或未取代的环烷基或芳族环中含 6、10 或 14 个碳原子的取代或未取代的芳基。在一些实施方案中, $R_1$  和  $R_2$  可以是相同或不同的取代或未取代的芳基(例如苯基或萘基),并且当 A 包括与  $-[N(R_1)(R_2)]_n$  直接连接的亚烷基时, $R_1$  和  $R_2$  中至少一个是取代或未取代的芳基是尤其有用的。

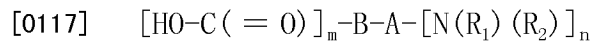
[0113] 在其它实施方案中,结构(DEC)中的  $R_1$  和  $R_2$  可以是相同或不同的氢或含 1-6 个碳原子的取代或未取代的直链或支链烷基(如上所述)、取代或未取代的环己基或取代或未取代的苯基或萘基。

[0114] 在结构(DEC)中,A 是链中含至少一个碳、氮、硫或氧原子的取代或未取代的有机连接基,其中 A 还包含与  $-[N(R_1)(R_2)]_n$  直接连接的取代或未取代的亚芳基(例如取代或未取代的亚苯基)。因此,A 可以包括一个或多个亚芳基(例如,芳族环中含 6 或 10 个碳原子)、亚环烷基(例如,碳环中含 5-10 个碳原子)、亚烷基(例如,链中含 1-12 个碳原子,包括直链和支链基)、氧基、硫基、酰氨基、羰基、碳酰氨基、磺酰氨基、亚乙烯基( $-CH=CH-$ )、亚乙炔基( $-C\equiv C-$ )或硒基或它们的任何组合。在一些尤其有用的实施方案中,A 由取代

或未取代的亚芳基（例如取代或未取代的亚苯基）构成。

[0115] 在结构 (DEC) 中,  $m$  是 1-4 (通常 1 或 2) 的整数,  $n$  是 1-4 (通常 1 或 2) 的整数, 其中  $m$  和  $n$  可以是相同或不同的。

[0116] 在还有的其它实施方案中, 显影性增强化合物可以由以下结构 (DEC<sub>1</sub>) 限定:



[0118] (DEC<sub>1</sub>)

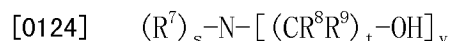
[0119] 其中  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  如上面所限定, A 是具有与  $-\text{N}(\text{R}_1)(\text{R}_2)]_n$  直接连接的取代或未取代的亚苯基的有机连接基, B 是单键或链中含至少一个碳、氧、硫或氮原子的有机连接基,  $m$  是 1 或 2 的整数,  $n$  是 1 或 2 的整数。" B " 有机连接基可以限定与上面所限定的 A 相同, 不同之处在于不要求 B 含有亚芳基, 并且 B (如果存在) 通常不同于 A。

[0120] 本文描述的芳基 (和亚芳基)、环烷基和烷基 (和亚烷基) 可以任选地具有至多 4 个取代基, 包括但不限于羟基、甲氧基及其它烷氧基、芳氧基如苯氧基、硫代芳氧基、卤甲基、三卤甲基、卤基、硝基、偶氮基、硫代羟基、硫代烷氧基例如甲硫基、氰基、氨基、羧基、乙烯基及其它烯基、羧基烷基、芳基例如苯基、烷基、炔基、环烷基、杂芳基和杂脂环族基。

[0121] 可成像元件可以包括一种或多种氨基苯甲酸、二甲基氨基苯甲酸、氨基水杨酸、吡啶乙酸、苯胺双乙酸、N- 苯基甘氨酸或它们的任何组合作为显影性增强化合物。例如, 此类化合物可以包括但不限于 4- 氨基苯甲酸、4-(N, N' - 二甲基氨基) 苯甲酸、苯胺基双乙酸、N- 苯基甘氨酸、3- 吡啶乙酸和 4- 氨基水杨酸。

[0122] 还有用的其它可显影性增强化合物是酸性显影性增强化合物 (ADEC), 例如羧酸或环酸酐、磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、磷酸、次磷酸、磷酸酯、酚类、磺酰胺或磺酰亚胺, 因为这样的组合可以允许进一步改进的显影宽容度和印刷耐久性。此类化合物的代表性实例提供在美国专利申请公开 2005/0214677 (上面所指出) 的 [0030]-[0036] 中, 该文献的关于这些酸显影性增强化合物的内容引入本文供参考。

[0123] 此外, 显影性增强化合物可以是描述在共同未决且共同受让的美国序列号 11/677, 599 (上面指出) 中描述的碱性显影性增强化合物, 这些化合物引入本文供参考。此类化合物可以由以下结构 (BDEC) 限定:



[0125] (BDEC)

[0126] 其中  $t$  是 1-6,  $s$  是 0, 1 或 2,  $v$  是 1-3, 条件是  $s$  和  $v$  之和是 3。当  $s$  是 1 时,  $\text{R}^7$  是氢或烷基、烷基胺、环烷基、杂环烷基、芳基、芳基胺或杂芳基, 当  $s$  是 2 时, 多个  $\text{R}^7$  基可以是相同或不同的烷基、烷基胺、环烷基、杂环烷基、芳基、芳基胺或杂芳基, 或两个  $\text{R}^7$  基团可以与氮原子合起来形成取代或未取代的杂环。

[0127]  $\text{R}^8$  和  $\text{R}^9$  独立地是氢或烷基。

[0128] 此类有机 BDEC 化合物的实例是 N-(2- 羟乙基)-2- 吡咯烷酮、1-(2- 羟乙基) 哌嗪、N- 苯基二乙醇胺、三乙醇胺、2-[ 双 (2- 羟乙基) 氨基 ]-2- 羟甲基-1, 3- 丙二醇、N, N, N', N' - 四 (2- 羟乙基)- 亚乙基二胺、N, N, N', N' - 四 (2- 羟丙基)- 亚乙基二胺、3-[ (2- 羟乙基) 苯基氨基 ] 丙腈和六氢-1, 3, 5- 三 (2- 羟乙基)-s- 三嗪。这些化合物中两种或更多种的混合物也是有用的。

[0129] 辐射敏感性组合物可以包括下面对可成像层描述的其它任选的附加物。

[0130] 一般而言,通过将含有一种或多种包括一种或多种聚(乙烯醇缩醛)树脂的聚合物粘结剂、一种或多种显影性增强化合物和辐射吸收性化合物(如下所述)以及其它任选的附加物的辐射敏感性组合物的配方适合地施加到适合的基材上以形成可成像层而形成可成像元件。可以在施加该配方之前按下述各种方法处理或涂覆这种基材。例如,可以处理该基材而提供用于改进粘附性或亲水性的“中间层”,并在该中间层上施加可成像层。

[0131] 基材通常具有亲水性表面,或具有比成像侧上所施加的成像配方更加亲水性的表面。基材包括支持体,其可以包含常用于制备可成像元件例如平版印刷板的任何材料。它通常呈片材、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,支持体可以是任何自支持材料,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(包括树脂涂覆和镀金属的纸)或任何这些材料的层合物(例如铝箔层叠到聚酯薄膜上的层合物)。金属支持体包括铝、铜、锌、钛和它们的合金的片材或箔片。

[0132] 聚合物膜支持体可以在一个或两个表面上用“亚(subbing)”层改性以提高亲水性,或者纸支持体可以类似地被涂覆以提高平面性。亚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亚层材料(例如明胶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)。

[0133] 一种基材由铝支持体制成,其可以使用本领域中已知的技术,包括物理磨版、电化学磨版和化学磨版,阳极化加以涂覆或处理。可以将铝片以力学或电化学方式磨版,然后使用磷酸或硫酸和常规程序阳极化。

[0134] 任选的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/氟化钠、聚(乙烯基膦酸)(PVPA)、乙烯基膦酸共聚物、聚(丙烯酸)或丙烯酸共聚物溶液处理铝支持体而形成。可以用聚(丙烯酸)使用改进表面亲水性的已知程序处理已磨版和阳极化的铝支持体。

[0135] 可以改变基材的厚度但是应该足以承受印刷的磨损和足够薄以卷绕印版。一些实施方案包括厚度为100–600 μm的经处理的铝箔。

[0136] 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”。

[0137] 基材也可以是其上涂有辐射敏感性组合物的圆柱形表面,因此是印刷机的整体部件。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。

[0138] 可成像层包含一种或多种辐射吸收性化合物。虽然这些化合物可能对150–1500nm的任意适合的能量形式(例如,UV、可见光和IR辐射)敏感,但是它们通常对红外辐射敏感,并且由此,辐射吸收性化合物已知为红外辐射吸收性化合物(“IR吸收性化合物”),其通常吸收600–1400nm,更可能700–1200nm的辐射。可成像层一般是可成像元件中的最外层。

[0139] 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、oxonol染料、oxazolium染料、花青染料、部花青染料、酞菁染料、吡啶花青染料、吡啶三羰花青染料、半花青染料、链霉花青染料、氧杂三羰花青染料、硫代花青染料、硫代三羰花青染料、部花青染料、隐花青染料、

萘酞花青染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、chalcogenopyryloarylidene 和双(chalcogenopyrylo)-聚甲川染料、氧化吡啶染料、吡喃染料、吡啶偶氮染料、噁唑染料、萘酞染料、蒽酞染料、酞亚胺染料、甲川染料、芳基甲川染料、聚甲川染料、斯夸昔染料、噁唑染料、croconine 染料、卟啉染料和前述染料类别的任意取代或离子化的形式。适合的染料例如在美国专利号 4,973,572(DeBoer)、美国专利号 5,208,135(Patel 等人)、美国专利号 5,244,771(Jandrue Sr. 等人)和美国专利号 5,401,618(Chapman 等人),和 EP 0 823 327A1(Nagasaka 等人)中进行了描述。

[0140] 具有阴离子发色团的花青染料也是有用的。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,例如两个磺酸基和两个假吡啶基。有用的 IR- 敏感性花青染料描述于例如美国专利申请公开 2005-0130059(Tao) 中。

[0141] 有用类型的适合的花青染料的一般描述由 WO 2004/101280(Munnelly 等人)的第 [0026] 段中的通式显示。

[0142] 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、磷光体或膦酰基的聚合物发生离子相互作用。

[0143] 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)、美国专利号 6,264,920(Achilefu 等人)、美国专利号 6,153,356(Urano 等人)、美国专利号 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,在美国专利号 4,973,572(上面指出)中进行了描述。

[0144] 有用的 IR 吸收性化合物还可以是颜料,包括炭黑,如采用本领域中众所周知的增溶基进行表面官能化的炭黑。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。其它有用的颜料包括,但不限于,酞菁绿、苯胺黑碱、铁(III)氧化物、氧化锰、普鲁士蓝和巴黎蓝。颜料颗粒的尺寸不应大于可成像层的厚度,并且通常,颜料颗粒尺寸将小于可成像层厚度的一半。

[0145] 在可成像元件中,辐射吸收性化合物一般以 0.1-30 重量%,或通常以 0.5-20 重量%的干基范围存在。为此需要的具体量对本领域技术人员显而易见的,这取决于所使用的具体化合物。

[0146] 或者,辐射吸收性化合物可以包括在与单个可成像层热接触的单层中。因此,在成像期间,可以将辐射吸收性化合物的作用转移到可成像层中,无需最初将该化合物结合到该可成像层中。

[0147] 可成像层还可以包括一种或多种附加的化合物,它们充当着色染料。可溶于碱性显影剂的着色染料是有用的。适用于着色染料的极性基团包括但不限于,醚基团、胺基团、偶氮基团、硝基基团、二茂铁基团、亚砷基团、砷基团、重氮基团、重氮基团、酮基团、磺酸酯基团、磷酸酯基团、三芳基甲烷基团、基团(如铈、碘、和磷基团),其中氮原子结合到杂环中的基团,和含有带正电原子(如季铵化铵基团)的基团。可用作溶解抑制剂的

含带正电氮原子的化合物包括,例如,四烷基铵化合物和季化杂环化合物如喹啉鎓化合物、苯并噻唑鎓化合物、吡啶鎓化合物和咪唑鎓化合物。有用的着色染料包括三芳基甲烷染料,如乙基紫、结晶紫、孔雀绿、亮绿、维多利亚蓝 B、维多利亚蓝 R 和维多利亚纯蓝 BO、BASONYL® 紫 610 和 D11 (PCAS, Longjumeau, France)。这些化合物也可以充当对比染料,它们在显影的可成像元件中区分未曝光(未成像)区域与曝光(成像)区域。

[0148] 当着色染料存在于可成像层中时,其用量可以在很大程度上变化,但是通常其存在量为 0.5 重量% -30 重量% (基于总干层重量计)。

[0149] 可成像层(和辐射敏感性组合物)可以进一步包括常规用量的各种其它添加剂,包括分散剂、保湿剂、杀生物剂、增塑剂、用于涂布性能或其它性能的非离子或两性表面活性剂(例如氟聚合物)、耐磨聚合物(例如聚氨酯、聚酯、环氧树脂、聚酰胺和丙烯酸类树脂)、增粘剂、填料和增量剂、用于能使绘图显象的染料或着色剂、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧剂、显影助剂、流变学改性剂或其组合,或平版印刷领域中常用的任何其它附加物(例如, Nagashima 的美国专利申请公开 2005/0214677 中所述那样)。

[0150] 正性工作可成像元件可以通过采用常规涂覆或层合方法将可成像层配方施加到基材的表面(和提供于其上的任何其它亲水性层)之上来制备。因此,可以通过将所期望的成分分散或溶解于适合的涂覆溶剂中,并采用适合的设备和方法(如旋涂、刮刀涂布、凹版涂布、口模涂布、狭槽涂布、刮条棒涂布、绕线棒涂布、辊涂或挤出机料斗涂布)将所得的配方施加到基材上。也可以通过喷涂到适合的支持体(例如印刷机上印刷筒)上来施加所述配方。

[0151] 单个可成像层的涂层重量为  $0.5\text{-}3\text{g}/\text{m}^2$  或  $1\text{-}2\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0152] 用于涂覆层配方的溶剂的选择取决于该配方中聚合物粘结剂及其它聚合物材料和非聚合物组分的性质。通常,使用本领域中熟知的条件和技术自丙酮、甲基乙基酮或另一种酮、四氢呋喃、1-甲氧基丙-2-醇(或 1-甲氧基-2-丙醇)、N-甲基吡咯烷酮、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、 $\gamma$ -丁内酯和它们的混合物涂覆可成像层配方。

[0153] 或者,可以通过常规挤出涂覆方法由各个层组合物的熔体混合物施加层。通常,此类熔体混合物不包含挥发性有机溶剂。

[0154] 各种层配方的施加之间可以采用中间干燥步骤,以在涂覆其它配方之前除去溶剂。干燥步骤也可以有助于防止各种层的混合。

[0155] 制备和使用正性工作单层可成像元件的代表性方法在下面实施例中进行了描述。

[0156] 在将基材上的可成像层干燥后(即,涂层是自支持的并且触摸时是干燥的),可以在  $40\text{-}90^\circ\text{C}$  (通常  $50\text{-}70^\circ\text{C}$ ) 下热处理该元件至少 4 小时,通常至少 20 小时,或至少 24 小时。最大热处理时间可以高达 96 小时,但是热处理的最佳时间和温度可以通过常规实验容易地确定。此种热处理例如在 EP 823,327 (Nagasaka 等人) 和 EP 1,024,958 (McCullough 等人) 中进行了描述。

[0157] 还可能希望的是,在热处理期间,将可成像元件包裹或封闭在水不可渗透片材中,该水不可渗透片材代表从前体除湿的有效屏障。可成像元件的个体、叠片或卷材的这种调理方法的更多细节提供于美国专利号 7,175,969 (Ray 等人) 中。

[0158] 成像和显影

[0159] 用于本发明实施的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、印刷套和印刷带（包括挠性印刷网幅）。例如，可成像构件是设计用来形成平版印刷板的平版印刷板前体。

[0160] 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。

[0161] 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中存在的辐射吸收性化合物。对于大多数实施方案，使用波长为 700-1400nm 的红外或近红外激光器进行成像。用来将成像构件曝光的激光可以是二极管激光，原因在于二极管激光系统的可靠性和低维护性，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，可商购的图像照排机中使用的高性能激光器或激光二极管发射波长为 800-850nm 或 1060-1120nm 的红外辐射。

[0162] 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。有用的成像设备可以 Kodak Trendsetter<sup>®</sup>型图像照排机从 Eastman Kodak Company (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 1064nm 的波长下操作的 Crescent 42T 印版照排机（可以从 Gerber Scientific, Chicago, IL 获得）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）。

[0163] IR 成像速度可以最高至 300mJ/cm<sup>2</sup>，或通常为 100-250mJ/cm<sup>2</sup>。

[0164] 通常采用直接数字成像来进行成像。将图像信号以位图数据文件存储在计算机上。这些数据文件可以通过光栅图像处理机 (RIP) 或其它合适的设备产生。构成位图以定义颜色的色调以及筛网频率和角度。

[0165] 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。采用适合的显影剂（如下所述）使成像元件显影除去可成像层的曝光区域和其下的任何层，并使基材的亲水表面暴露。因此，此种可成像元件是“正性工作的”（例如，“正性工作”平版印刷板前体）。

[0166] 因此，进行显影足够时间以仅主要除去可成像层的成像（曝光）区域，但是如本领域技术人员将领会的那样，不会长到除去可成像层的大量未成像（未曝光）区域。可成像层的成像（曝光）区域描述为是在碱性显影剂中“可溶解”或“可除去”的，因为相对于可成像层的未成像（未曝光）区域更容易地除去、溶解、或分散于显影剂中。术语“可溶解”还是指“可分散”。

[0167] 使用含碳酸盐的显影剂将成像元件显影，该含碳酸盐的显影剂不含大多数常规显影剂中存在的硅酸盐和偏硅酸盐。这种含碳酸盐的显影剂一般具有 9.5-11，通常 10-10.8 的 pH 值。碳酸根离子可以由一种或多种来源例如碱金属和铵碳酸盐，包括但不限于碳酸钠和碳酸钾提供。显影剂中的碳酸根浓度一般是至少 0.5 重量%且小于或等于 5 重量%，通

常为 1-3 重量%，更通常为 1-2 重量%。

[0168] 一般在温和条件下进行显影。例如，可以在最高 35°C，通常 23-28°C 下进行显影至少 0.5 分钟且至多并包括 3 分钟。

[0169] 通常，通过用含显影剂的涂覆器摩擦或擦拭它将显影剂施加到成像元件上。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元件来施加显影剂。同样，可以将成像元件浸于显影剂中。

[0170] 显影之后，可以用水漂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。

[0171] 也可以将成像和显影的元件在曝光后烘烤操作中烘烤，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 220°C -240°C 下进行 0.5-10 分钟，或在 120°C 下进行 30 分钟。

[0172] 可以通过将平版油墨和润版液施涂到成像元件的印刷面上进行印刷。通过可成像层的未成像（未曝光或未去除）区域吸收油墨，并且通过成像和显影处理而露出的基材亲水表面吸收润版液。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。

[0173] 提供以下实施例作为说明本发明实施的手段，而是本发明不希望因此受到限制。

## 实施例

[0174] 以下组分用于实施例的制备和使用。除非另有说明，这些组分可以从 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 获得：

[0175] BF-03 代表从 Chang Chun Petrochemical Co. Ltd. (台湾) 获得的聚(乙烯醇)，98% 水解 ( $M_w = 15,000$ )。

[0176] 结晶紫 (C. I. 42555) 是碱性紫 3 或六甲基碱性副品红盐酸盐 ( $\lambda_{\max} = 588\text{nm}$ )。

[0177] DMABA 代表 4-(二甲基氨基)苯甲酸。

[0178] DMSO 代表二甲亚砜。

[0179] LB 9900 是从 Hexion Specialty Chemicals AG (德国) 获得的甲阶酚醛树脂。

[0180] M-1 代表碳酸钾 (1 重量%)、苜醇 (1.5 重量%)、2-丁氧基乙醇 (1 重量%) 和乙氧基化壬基苯酚 (NP12, 0.04 重量%) 的水溶液。

[0181] M-2 代表碳酸钾的水溶液 (1 重量%)。

[0182] M-3 代表碳酸钾的水溶液 (1.5 重量%)。

[0183] MEK 表示甲基乙基酮。

[0184] MSA 代表甲烷磺酸 (99%)。

[0185] Polyfox® PF 652 是从 Omnova (Fairlawn, OH) 获得的表面活性剂。

[0186] PM 代表 1-甲氧基-2-丙醇 (亦已知为从 Dow Chemical 获得的 Dowanol® PM 或从 LyondellBissel Industries 获得的 Arcosolve® PM)。

[0187] S 0094 是从 FEW Chemicals (Germany) 获得的 IR 染料 ( $\lambda_{\max} = 813\text{nm}$ )。

[0188] 苏丹黑 B 是可以从 Acros Organics (Geel, Belgium) 获得的中性重氮染料

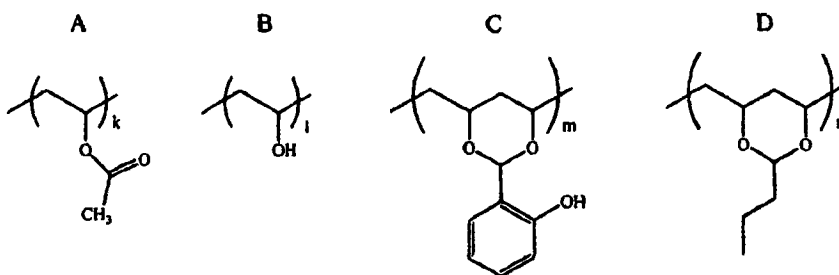
(C. U. 26150)。

[0189] TEA 代表三乙醇胺。

[0190] 聚合物 A 的制备:

[0191] 将 BF-03 (50g) 添加到配备水冷冷凝器、滴液漏斗和温度计并含 DMSO (200g) 的反应容器中。在连续搅拌下, 在 80°C 下加热该混合物 30 分钟直到它变成透明溶液。然后将温度调节在 60°C 并添加在 DMSO (50g) 中的 MSA (2.7g)。经 15 分钟, 将丁醛 (10.4g) 的溶液添加到该反应混合物中并将它在 55-60°C 下保持 1 小时。将在 DMSO (100g) 中的 2-羟基苯甲醛 (水杨醛, 39g) 添加到该反应混合物中。然后用茴香醚 (350g) 稀释该反应混合物并开启真空蒸馏。从反应混合物蒸馏出茴香醚: 水共沸物 (小于 0.1% 水残留在溶液中)。将反应混合物冷却到室温并用溶解在 DMSO (30g) 中的 TEA (8g) 中和, 然后与 6kg 水混合。用水洗涤所得的沉淀聚合物, 过滤, 并在真空中在 50°C 下干燥 24 小时, 获得 86g 干聚合物 A, 该聚合物 A 具有以下式所示的重复单元的摩尔比:

[0192]



[0193] 聚合物 A  $k = 2\%$ ,  $l = 27\%$ ,  $m = 48\%$ ,  $n = 23\%$

[0194] 聚合物 B 的制备:

[0195] 将 BF-03 (20g) 添加到配备水冷冷凝器、滴液漏斗和温度计并含 DMSO (170g) 的反应容器中。在连续搅拌下, 在 80°C 下加热该混合物 30 分钟直到它变成透明溶液。然后将温度调节在 60°C 并添加 MSA (1.0g)。经 15 分钟, 将丁醛 (4.0g) 在 DMSO (20g) 中的溶液添加到该反应混合物中并将它在 55-60°C 下保持 30 分钟。将 2-羟基-5-硝基苯甲醛 (5-硝基-水杨醛, 18.78g) 和 DMSO (40g) 添加到该反应混合物中, 然后将该反应混合物在 55-60°C 下保持 1 小时。然后用茴香醚 (140g) 稀释该反应混合物并开启真空蒸馏。从反应混合物蒸馏出茴香醚: 水共沸物 (小于 0.1% 水残留在溶液中)。将反应混合物冷却到室温并用溶解在 DMSO (120g) 中的 TEA (2g) 中和, 然后与 3.2kg 水混合。用水洗涤所得的沉淀聚合物, 过滤, 并在真空中在 50°C 下干燥 24 小时, 获得 34.6g 干聚合物 B。聚合物 B 中的重复单元的摩尔比显示如下。

[0196] 聚合物 C 的制备:

[0197] 将 BF-03 (20g) 添加到配备水冷冷凝器、滴液漏斗和温度计并含 DMSO (170g) 的反应容器中。在连续搅拌下, 在 80°C 下加热该混合物 30 分钟直到它变成透明溶液。然后将温度调节在 60°C 并添加 MSA (1.0g)。经 15 分钟, 将丁醛 (2.4g) 在 DMSO (20g) 中的溶液添加到该反应混合物中, 然后将它在 55-60°C 下保持 30 分钟。将 2-羟基-5-硝基苯甲醛 (5-硝基-水杨醛, 22.54g) 和 DMSO (40g) 添加到该反应混合物中, 然后将该反应混合物在 55-60°C 下保持 1 小时。然后用茴香醚 (140g) 稀释该反应混合物并开启真空蒸馏。从反应混合物蒸馏出茴香醚: 水共沸物 (小于 0.1% 水残留在溶液中)。将反应混合物冷却到室

温并用溶解在 DMSO (120g) 中的 TEA (2g) 中和, 然后与 3.2kg 水混合。用水洗涤所得的沉淀聚合物, 过滤, 并在真空中在 50°C 下干燥 24 小时, 获得 36.2g 干聚合物 C。重复单元的摩尔比显示如下。

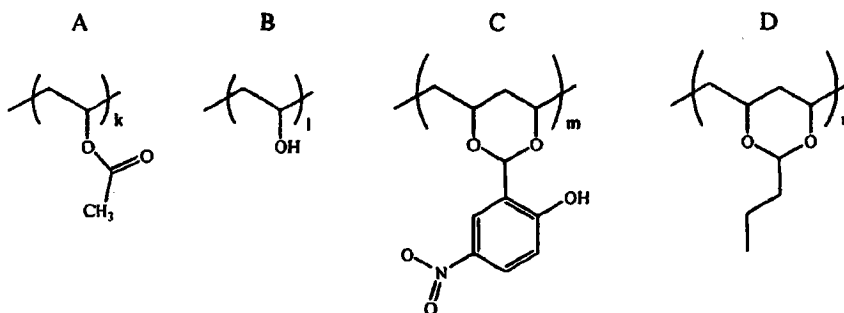
[0198] 聚合物 D 的制备:

[0199] 将 BF-03 (20g) 添加到配备水冷冷凝器、滴液漏斗和温度计并含 DMSO (170g) 的反应容器中。在连续搅拌下, 在 80°C 下加热该混合物 30 分钟直到它变成透明溶液。然后将温度调节在 60°C 并添加 MSA (1.0g)。经 15 分钟, 将丁醛 (5.6g) 在 DMSO (20g) 中的溶液添加到该反应混合物中, 然后将它在 55-60°C 下保持 30 分钟。将 2-羟基-5-硝基苯甲醛 (5-硝基-水杨醛, 18.78g) 和 DMSO (40g) 添加到该反应混合物中, 然后将该反应混合物在 55-60°C 下保持 1 小时。然后用茴香醚 (140g) 稀释该反应混合物并开启真空蒸馏。从反应混合物蒸馏出茴香醚: 水共沸物 (小于 0.1% 水残留在溶液中)。将反应混合物冷却到室温并用溶解在 DMSO (120g) 中的 TEA (2g) 中和, 然后与 3.2kg 水混合。用水洗涤所得的沉淀聚合物, 过滤, 并在真空中在 50°C 下干燥 24 小时, 获得 29.7g 干聚合物 D。重复单元的摩尔比显示如下。

[0200] 聚合物 E 的制备:

[0201] 将 BF-03 (20g) 添加到配备水冷冷凝器、滴液漏斗和温度计并含 DMSO (170g) 的反应容器中。在连续搅拌下, 在 80°C 下加热该混合物 30 分钟直到它变成透明溶液。然后将温度调节在 60°C 并添加 MSA (1.0g)。将 2-羟基-5-硝基苯甲醛 (5-硝基-水杨醛, 28.2g) 和 DMSO (40g) 添加到该反应混合物中, 然后将该反应混合物在 55-60°C 下保持 1 小时。然后用茴香醚 (140g) 稀释该反应混合物并开启真空蒸馏。从反应混合物蒸馏出茴香醚: 水共沸物 (小于 0.1% 水残留在溶液中)。将反应混合物冷却到室温并用溶解在 DMSO (120g) 中的 TEA (2g) 中和, 然后与 3.2kg 水混合。用水洗涤所得的沉淀聚合物, 过滤, 并在真空中在 50°C 下干燥 24 小时, 获得 36.3g 干聚合物 E。重复单元的摩尔比在下面示于以下聚合物示意图中。

[0202]



[0203] 聚合物 B  $k = 2\%$ ,  $l = 32\%$ ,  $m = 45\%$ ,  $n = 21\%$

[0204] 聚合物 C  $k = 2\%$ ,  $l = 32\%$ ,  $m = 54\%$ ,  $n = 12\%$

[0205] 聚合物 D  $k = 2\%$ ,  $l = 27\%$ ,  $m = 42\%$ ,  $n = 29\%$

[0206] 聚合物 E  $k = 2\%$ ,  $l = 33\%$ ,  $m = 65\%$

[0207] 发明实施例 1

[0208] 使用以下辐射敏感性组合物配方按以下方式制备本发明的可成像元件:

[0209] 聚合物 B 0.5536g

[0210]	LB 9900 (49%, 在 PM 中)	0.2449g
[0211]	S 0094 IR 染料	0.0200g
[0212]	结晶紫	0.0160g
[0213]	苏丹黑 B	0.0160g
[0214]	DMABA	0.0720g
[0215]	Polyfox ® PF 652 (10%, 在 PM 中)	0.0240g
[0216]	MEK	3.220g
[0217]	PM	5.830g

[0218] 将配方过滤并施用于以电化学方式粗糙化并阳极化的铝基材上, 该铝基材已经经历磷酸钠 / 氟化钠的水溶液通过常用方法的处理, 并将所得的可成像层涂层在 100°C 下在 Glunz & Jensen " Unigraph Quartz " 烘箱中干燥 30 秒。该可成像层的干覆盖度为约 1.5g/m<sup>2</sup>。该单个可成像层是可成像元件的最外层。用交织纸 (interleave paper) 在 60°C 和 25% RH 下调理该可成像元件两天。

[0219] 在 Kodak Lotem 400 量子成像器上以 60mJ/cm<sup>2</sup>- 约 180mJ/cm<sup>2</sup> 的能量范围将所得的可成像元件曝光并在含 M-1 显影剂的皿盘中在 26°C 下显影 30 秒。评价所得的印刷板的敏感性: 透明点 (在给定温度和时间下通过显影剂完全地除去曝光区域的最低成像能量)、线性点 (在 2001pi 筛网下 50% 的点再现为 50% ± 0.2% 的点时的能量) 和未曝光 (非成像) 区域中的青色密度损失, 它是测量未曝光区域中涂层重量损失的量度。结果示于下表 I 中。

#### [0220] 发明实施例 2

[0221] 使用上面对发明实施例 1 描述的相同的一般程序制备、成像和显影可成像元件, 只是这次在 24°C 下显影该板材 30 秒并使用以下辐射敏感性组合物配方:

[0222]	聚合物 C	0.5536g
[0223]	LB 9900 (49%, 在 PM 中)	0.2449g
[0224]	S0094 IR 染料	0.0200g
[0225]	结晶紫	0.0160g
[0226]	苏丹黑 B	0.0160g
[0227]	DMABA	0.0720g
[0228]	Polyfox ® PF 652 (10%, 在 PM 中)	0.0240g
[0229]	MEK	3.220g
[0230]	PM	5.830g

[0231] 对发明实施例 2 获得的结果示于下表 I 中。

#### [0232] 发明实施例 3

[0233] 使用上面对发明实施例 1 描述的相同的一般程序制备、成像和显影可成像元件, 只是这次使用以下涂料溶液:

[0234]	聚合物 D	0.5536g
[0235]	LB 9900 (49%, 在 PM 中)	0.2449g
[0236]	S0094 IR 染料	0.0200g
[0237]	结晶紫	0.0160g

- |        |  |         |
|--------|--|---------|
| [0238] | 苏丹黑 B                                    | 0.0160g |
| [0239] | DMABA                                    | 0.0720g |
| [0240] | Polyfox <sup>®</sup> PF 652(10%, 在 PM 中) | 0.0240g |
| [0241] | MEK                                      | 3.220g  |
| [0242] | PM                                       | 5.830g  |
- [0243] 对发明实施例 3 获得的结果示于下表 I 中。
- [0244] 发明实施例 4
- [0245] 使用上面对发明实施例 1 描述的相同的一般程序制备、成像和显影可成像元件，只是这次使用以下辐射敏感性组合物配方。
- |        |  |         |
|--------|--|---------|
| [0246] | 聚合物 E                                    | 0.5536g |
| [0247] | LB 9900(49%, 在 PM 中)                     | 0.2449g |
| [0248] | S0094IR 染料                               | 0.0200g |
| [0249] | 结晶紫                                      | 0.0160g |
| [0250] | 苏丹黑 B                                    | 0.0160g |
| [0251] | DMABA                                    | 0.0720g |
| [0252] | Polyfox <sup>®</sup> PF 652(10%, 在 PM 中) | 0.0240g |
| [0253] | MEK                                      | 3.220g  |
| [0254] | PM                                       | 5.830g  |
- [0255] 对发明实施例 4 获得的结果示于下表 I 中。
- [0256] 发明实施例 5
- [0257] 使用上面对发明实施例 1 描述的相同的一般程序制备、成像和显影可成像元件，只是这次在 150mJ/cm<sup>2</sup>-270mJ/cm<sup>2</sup> 的能量范围将可成像元件曝光并在含 M-2 显影剂的皿盘中在 26°C 下显影 120 秒。对发明实施例 5 获得的结果示于下表 I 中。
- [0258] 发明实施例 6
- [0259] 使用上面对发明实施例 1 描述的相同的一般程序制备、成像和显影可成像元件，只是这次在 150mJ/cm<sup>2</sup>-270mJ/cm<sup>2</sup> 的能量范围将可成像元件曝光并在含 M-3 显影剂的皿盘中在 26°C 下显影 90 秒。对发明实施例 6 获得的结果示于下表 I 中。
- [0260] 对比实施例 1
- [0261] 使用上面对发明实施例 1 描述的相同的一般程序制备、成像和显影可成像元件，只是在 M-1、M-2 或 M-3 显影剂中在 26°C 下显影成像元件 3 分钟。使用以下辐射敏感性组合物配方制备元件。
- |        |  |         |
|--------|--|---------|
| [0262] | 聚合物 A                                    | 22.35g  |
| [0263] | LB 9900(49%, 在 PM 中)                     | 23.41g  |
| [0264] | S0094IR 染料                               | 0.9600g |
| [0265] | 结晶紫                                      | 0.7700g |
| [0266] | 苏丹黑 B                                    | 0.7700g |
| [0267] | DMABA                                    | 2.300g  |
| [0268] | Polyfox <sup>®</sup> PF 652(10%, 在 PM 中) | 1.150g  |
| [0269] | PM                                       | 273.0g  |

[0270] MEK 154.5g

[0271] 对比实施例 1 的获得的结果示于下表 I 中。

[0272]

表 I

可成像元件	敏感度 (透明点) mJ/cm <sup>2</sup>	线性点 (LP) mJ/cm <sup>2</sup>	青色密度损失 (CDL) (%)	备注
发明实施例 1 (M-1 显影剂, 26°C/30 sec)	90	150	11	
发明实施例 2 (M-1 显影剂, 24°C/30 sec)	90	150	7	
发明实施例 3 (M-1 显影剂, 26°C/30 sec)	160	170	9	
发明实施例 4 (M-1 显影剂, 26°C/30 sec)	<60	120	12	"软"涂层, 刮擦和洗刷
发明实施例 5 (M-2 显影剂, 26°C/120 sec)	150	200	0	
发明实施例 6 (M-3 显影剂, 26°C/90 sec)	150	200	2	
对比实施例 1 (M-1, M-2, 或 M-3 显影剂各自在 26°C/180 sec)	--	--	--	无涂层溶解且 观察不到图像

[0273] 表 I 中的结果表明, 虽然不能用含碳酸盐的 M-1、M-2 或 M-3 显影剂显影使用含聚合物 A 的配方制备的可成像元件 (参见表 I 中的对比实施例 1), 但是使用含硝基 - 取代的

聚合物 B(发明实施例 1、5 和 6)、聚合物 C(发明实施例 2)、聚合物 D(发明实施例 3) 的类似配方制备的可成像元件被含碳酸盐的 M-1、M-2 或 M-3 显影剂有效地显影,从而露出潜像(参见表 I 中的发明实施例 1-6)。

[0274] 将由发明实施例 1-4 获得的结果与由发明实施例 5 和 6 获得的那些比较(表 I)证实在 M-1 显影剂中使用苯醇和 2-丁氧基乙醇提高可成像元件的敏感性(低透明点)以及青色密度损失(更高"CDL")

[0275] 表 I 中的结果还表明,硝基-取代的聚(乙烯醇缩醛)树脂的反应性和因此显影成像元件的速度与硝基-取代的缩醛重复单元 C 的百分率成正比并与脂族缩醛重复单元 D 的百分率成反比(参见上面的聚合物示意图)。反应性的顺序如下:聚合物 E >> 聚合物 C > 聚合物 B > 聚合物 D。