

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680045164. X

[51] Int. Cl.

B41M 5/36 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101321632A

[22] 申请日 2006.11.21

[21] 申请号 200680045164. X

[30] 优先权

[32] 2005.12.1 [33] US [31] 11/293,554

[86] 国际申请 PCT/US2006/045012 2006.11.21

[87] 国际公布 WO2007/064527 英 2007.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2008.5.30

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 S·萨赖亚 J·帕特尔 T·陶

K·B·雷 F·E·米克尔

J·L·马利根 J·卡拉门

S·A·贝克利 E·克拉克

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 范 赤

权利要求书 5 页 说明书 44 页

[54] 发明名称

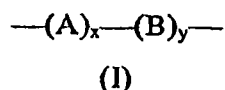
具有改进的耐化学品性的可成像元件

[57] 摘要

本发明涉及单层和多层的可成像元件，其具有基材和至少一层可成像层。这些元件可以用于制备负性或正性工作的成像元件，例如作为石印板。可成像元件还包含辐射吸收性化合物和耐溶剂聚合物，所述聚合物含有聚合物主链和磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基。当此聚合物含有金刚烷基侧基时，这些侧基经由脲或氨酯连接基与所述聚合物的主链连接。由于存在独特的耐溶剂聚合物，可成像元件具有改进的耐化学品性和热烘烤性。

1. 一种可成像的元件，其含有基材和位于基材上的可成像层，所述元件进一步含有辐射吸收性化合物和耐溶剂聚合物，所述聚合物含有聚合物主链和磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基，前提是金刚烷基侧基经由脲或氨酯连接基与所述聚合物的主链连接。

2. 权利要求 1 的元件，其中所述耐溶剂聚合物由以下结构 (I) 表示：



其中 A 和 B 一起表示聚合物主链，其中 A 还包含含有磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基的重复单元，B 还含有不同的重复单元，x 表示 5-100 重量%，y 表示 0-95 重量%，前提是如果 A 含有金刚烷基侧基，则这些基团经由脲或氨酯连接基与聚合物主链连接。

3. 权利要求 2 的元件，其中 B 表示衍生自以下物质的重复单元：苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸或其酯、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或它们的混合物。

4. 权利要求 2 的元件，其中当 A 表示含有磷酸侧基的重复单元时，x 是 5-20 重量%；当 A 表示含有金刚烷基侧基的重复单元时，x 是 5-40 重量%；

5. 权利要求 1 的元件，其中所述辐射吸收性化合物是红外辐射吸收性染料，能吸收波长为 700-1200nm 的辐射。

6. 权利要求 1 的元件，其中所述辐射吸收性化合物的存在量是 0.5-20 重量%，基于包含该化合物的层的总干重计。

7. 权利要求 1 的元件，其中所述基材是经过处理或涂布的铝基材。

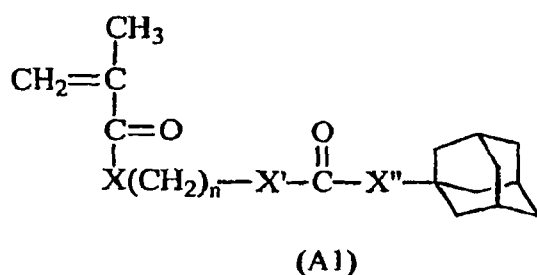
8. 权利要求 1 的元件，其是正性工作的石印板前体。

9. 权利要求 1 的元件，其是负性工作的可成像元件，其中所述可成像层含有所述耐溶剂聚合物、所述作为 IR 吸收性化合物的辐射吸收性化合物、可自由基聚合物的化合物以及能产生自由基的组合物。

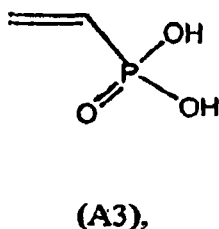
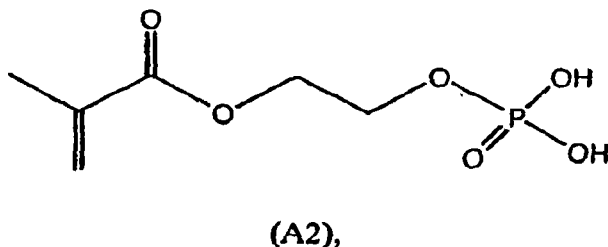
10. 权利要求 9 的元件，其中所述能产生自由基的组合物是可自由基聚合的不饱和单体或低聚物，或可自由基交联的聚合物，并且所述能

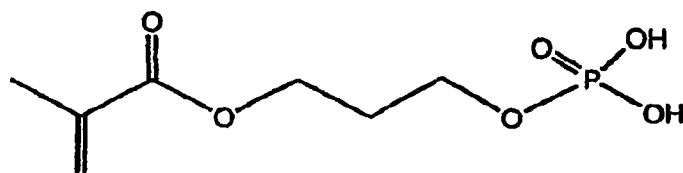
产生自由基的组合物包括：(a) 三嗪，(b) 吡嗪𬨪化合物，(c) 多卤代的能产生自由基的化合物，(d) 被多卤代烷基取代的能产生自由基的化合物和被羧基取代的碳芳族化合物的混合物，(e) 吡嗪𬨪化合物和被羧基取代的碳芳族化合物的混合物，(f) 过氧化苯甲酰、氢过氧化物或偶氮化合物，(g) 二芳基碘𬨪盐和光敏剂，(h) 硼酸盐和有机硼酸盐，(i) 𬨪盐，或它们的混合物。

11. 权利要求 1 的元件，其中所述耐溶剂聚合物具有从一种或多种由以下结构 A1-A5 表示的化合物衍生的重复单元：

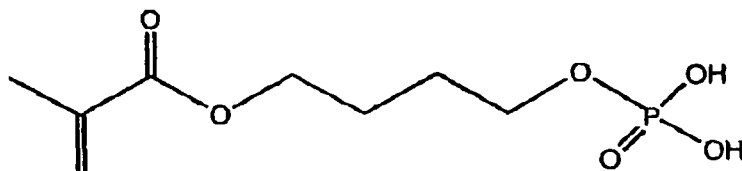


其中 X 是氧基、硫基或-NH-，X' 是-NH-或氧基，X'' 是氧基或-NH-，n 是 1-6，





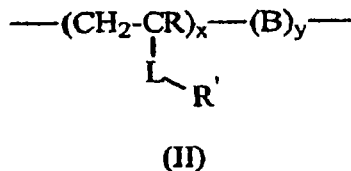
(A4), 和



(A5)。

12. 权利要求 1 的元件, 其中所述可成像层是唯一的可成像层, 且含有在所述基材上的所述辐射吸收性化合物和所述耐溶剂聚合物。

13. 权利要求 12 的元件, 其中所述耐溶剂聚合物由以下结构 (II) 表示:



其中 R 表示氢、低级烷基或卤素基团,

L 表示直接键或连接基,

R' 表示磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基, 前提是当 R' 是金刚烷基侧基时, L 包括脲或氨酯连接基,

B 表示不同的重复单元,

当 R' 表示磷酸侧基时, x 是 5-20 重量%, y 是 80-95 重量%; 和

当 R' 表示金刚烷基侧基时, x 是 5-40 重量%, y 是 60-95 重量%。

14. 权利要求 13 的元件, 其中 L 表示包含至少一个 -C(O)-O-、-NH-CO-NH-、-C(O)-O-(CH₂)₂-或 -NH-CO-O-基团的连接基。

15. 权利要求 13 的元件, 其中 B 表示衍生自以下物质的重复单元: 苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸或其酯、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或它们的混合物。

16. 权利要求 9 的元件, 其中对于所述单层可成像层, 涂料重量是 $0.5-2.5\text{g/m}^2$ 。

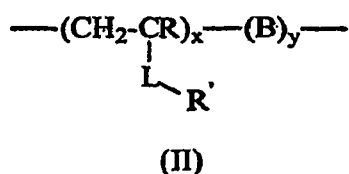
17. 权利要求 11 的元件, 其中所述可成像层还含有溶解抑制剂和酚类粘合剂树脂。

18. 权利要求 1 的元件, 其是正性工作的, 并且在所述基材上按照顺序含有以下各层:

内层, 其含有辐射吸收性化合物和耐溶剂聚合物, 所述聚合物带有磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基, 如这里所述, 和

油墨接收外层, 其在暴露于成像辐射之前不能用碱性显影剂除去。

19. 权利要求 18 的元件, 其中所述耐溶剂聚合物由以下结构 (II) 表示:



其中 R 表示氢、低级烷基或卤素基团,

L 表示直接键或连接基,

R' 表示磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基, 前提是当 R' 是金刚烷基侧基时, L 包括脲或氨酯连接基,

B 表示不同的重复单元,

当 R' 表示磷酸侧基时, x 是 5-20 重量%, y 是 80-95 重量%; 和

当 R' 表示金刚烷基侧基时, x 是 5-40 重量%, y 是 60-95 重量%。

20. 权利要求 19 的元件, 其中 B 表示衍生自以下物质的重复单元: 苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸或其酯、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或它们的混合物。

21. 权利要求 19 的元件, 其中 x 是 5-30 重量%, B 表示从以下物质衍生的重复单元:

a) 一种或多种苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯, 其中这些重复单元占耐溶剂聚合物中所有重复单元的 0-70 重量%, 和

b) 一种或多种丙烯腈或甲基丙烯腈或它们的混合物, 其中这些重

复单元占耐溶剂聚合物中所有重复单元的 20-95 重量%。

22. 权利要求 19 的元件，其中当 R'表示磷酸侧基时，x 是 5-20 重量%；和当 R'表示金刚烷基侧基时，x 是 5-40 重量%。

23. 权利要求 18 的元件，其中所述外层含有酚树脂粘合剂，所述辐射吸收性化合物是红外辐射吸收性化合物，存在量是 8-25 重量%，基于所述内层的总干重计。

24. 一种形成图象的方法，包括：

A) 将权利要求 1 的可成像元件进行热成像，从而形成具有成像区和非成像区的成像元件，

B) 使成像层与碱性显影剂接触，从而仅仅除去成像区或仅仅除去非成像区，和

C) 任选地，烘烤所述成像和显影的元件。

25. 权利要求 24 的方法，其中仅仅除去所述成像区，提供正性工作的成像元件。

26. 权利要求 24 的方法，其中仅仅除去所述非成像区，提供负性工作的成像元件。

27. 权利要求 24 的方法，其中成像使用最大吸收为 700-1200nm 的辐射进行。

28. 一种通过权利要求 24 的方法获得的成像元件。

具有改进的耐化学品性的可成像元件

发明领域

本发明涉及负性和正性工作的可成像元件，其具有成像层，其有改进的耐化学品性和热烘烤性能，这是由于存在特定的耐溶剂聚合物。本发明还涉及成像方法，以提供负性或正性工作的成像元件。

发明背景

在常规的或“湿法”石印印刷(lithographic printing)中，油墨接收区域称为图象区，是在亲水性表面上产生的。当表面用水湿润并施用油墨时，亲水区保留水并排斥油墨，而油墨接收区域能接收油墨并排斥水。将油墨转移到要复制图象的材料表面上。例如，油墨可以先转移到中间转印布(blanket)上，进而用于将油墨转移到要复制图象的材料表面上。

近来在印刷板前体领域的发展涉及使用激光或激光二极管来成像。激光暴露不需要常规卤化银成像膜作为中间信息载体(或“掩模”)，这是因为激光可以直接由计算机控制。在可商购的图象设定器中使用的高性能激光或激光二极管通常释放出波长为至少 700nm 的辐射，因此要求辐射敏感性组合物在电磁光谱的近红外或红外区域中是敏感的。但是，其它有用的辐射敏感性组合物设计用于用紫外光或可见光辐射成像。

用于制备石印印刷板的可成像元件一般含有施用在基材的亲水性表面上的可成像层。可成像层包括一种或多种辐射敏感性组分，它们可以分散在合适的粘合剂中。或者，辐射敏感性组分也可以是粘合剂材料。在成像之后，可成像层的成像区域或非成像区域通过合适的显影剂除去，显示出下面的基材亲水性表面。如果除去成像区域，则元件被认为是正性工作的。如果除去非成像区域，则元件被认为是负性工作的。在每种情况下，可成像层的区域(即，成像区)保持是油墨接收性的，而通过显影过程显示出的亲水表面区域接收水和含水溶液(通常是润版液)并排斥油墨。

用紫外光和/或可见光辐射使可成像元件成像的操作通常经由具有透明和不透明区域的掩模进行。在掩模的透明区域之下的区域中成像，

而在不透明掩模区域之下的区域中不成像。掩模的使用是耗时的，并存在许多明显缺点。

直接数字成像已经避免了通过掩模成像，并且在印刷工业中越来越重要。已经开发了用于制备石印板的可成像元件，与红外激光器一起使用。可热成像的多层元件例如描述在美国专利 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)，美国专利申请 2004/0067432 A1 (Kitson 等)。

美国专利申请 2005/0037280 (Loccufier 等) 描述了热敏性印刷板前体，其在一层中含有可溶于酚类显影剂的聚合物和能吸收红外辐射的化合物。

辐射敏感性化合物和可成像的元件也设计用于成像式暴露和/或显影，同时在使用润版液和/或印刷油墨的印刷机中使用，例如描述在美国专利 6,582,882 (Pappas 等) 和 6,899,994 (Huang 等)，美国专利申请 2004/0260050 (Munnelly 等) 和 WO 2004/101280 (Munnelly 等) 中。这些可成像的元件通常含有在基材上的单层可成像层。

美国专利 6,200,725 (Takechi 等) 和美国专利申请 2004/0018445 (Akita 等) 描述了耐化学品性增强的组合物和使用含有金刚烷基侧基的聚合物形成蚀刻图案的方法。

要解决的问题

在使用中，石印板（负性和正性工作）与润版液和油墨接触。另外，这些元件可以进行转印布洗涤以除去油墨和各种用于转印布和压辊的清洁溶液。虽然石印文献描述了具有有利性能的各种可成像的元件，但是仍然需要改进这些元件的各种性能，特别是提供改进的对各种在显影和印刷中使用的化学品和溶剂的耐受性能。还希望改进成像元件的后显影热烘烤性能。

发明概述

本发明提供了可成像的元件，其含有基材和位于基材上的可成像层，此元件进一步含有辐射吸收性化合物和耐溶剂聚合物，所述聚合物含有聚合物主链和磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基，前提是金刚

烷基侧基经由脲或氨酯连接基与聚合物主链连接。

在一些实施方案中，可成像层是唯一含有耐溶剂聚合物和辐射吸收性化合物的成像层，并且位于元件中的基材上。

可成像元件可以是负性或正性工作的元件。这些负性工作的可成像元件一般包含可自由基聚合的化合物、能在成像层中产生自由基的组合物以及耐溶剂聚合物和 IR 吸收性化合物。

在另一个实施方案中，可成像的元件是正性工作的，并且在基材上按照顺序含有以下各层：

内层，其含有辐射吸收性化合物和耐溶剂聚合物，所述聚合物带有磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基，如这里所述，和

油墨接收外层，其在暴露于成像辐射之前不能用碱性显影剂除去。

本发明还提供一种形成图象的方法，包括：

A) 将本发明的可成像元件进行热成像，从而形成具有成像区和非成像区的成像元件，

B) 使成像层与碱性显影剂接触，从而仅仅除去成像区或仅仅除去非成像区，和

C) 任选地，烘烤所述成像和显影的元件。

当仅仅除去成像区时，本发明提供了正性工作成像的元件（例如石印板前体），当仅仅除去非成像区时，本发明提供了负性工作成像的元件。

可成像元件具有改进的“耐化学品性”，即对于由于在显影和印刷中使用的化学品和溶剂引起各层的破坏有抵抗性。这种性能通过在基材上的各层之一中存在特定的耐溶剂聚合物实现，这种聚合物含有磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基。已经发现，使用这些耐溶剂聚合物提供了改进的热烘烤性能，即，当在显影后加热元件以提高储存期时抵抗破坏。

本发明的详细描述

定义

除非另有说明，在这里使用的术语“可成像元件”和“印刷板前体”参见本发明的具体实施方案。

“单层”可成像元件表示本发明的可成像元件具有仅仅单层以提供

正性或负性图象。“耐溶剂聚合物”（下面定义）将位于此单个成像层中，此层可以是最外层。但是，这些元件可以在基材的任一侧上含有额外的非成像层（例如摩擦层或面涂层，其含有可透氧的、水溶性聚合物例如聚乙烯醇）。

“多层”可成像元件表示本发明的可成像元件具有至少两层的提供图象的层，例如下面所述的“内层”和“外层”。“耐溶剂聚合物”（下面定义）将通常位于内层中。但是，这些元件可以在基材的任一侧上含有额外的非成像层，包括但不限于面涂层、摩擦层和粘合层。

术语“耐溶剂聚合物”表示这里定义的聚合物，其含有磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基。在下面详细描述这些耐溶剂聚合物。

另外，除非另有说明，在这里描述的各种组分例如“耐溶剂聚合物”、“聚合材料”、“酚类树脂粘合剂”、“溶解抑制剂”、“加成共聚物”、“涂料溶剂”、“辐射吸收性化合物”、“碱性显影剂”和相似的术语也表示这些组分的混合物。因此，使用定语“一种”并不是必须表示仅仅单种组分。

除非另有说明，百分比表示干重量百分比。

对于与聚合物有关的任何术语的清晰定义，请参见“Glossary of Basic Terms in Polymer Science”，International Union of Pure and Applied Chemistry（“IUPAC”）出版，Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311（1996）。但是，本文任何明确的定义应该被认为是非限定性的。

除非另有说明，术语“聚合物”表示高分子量和低分子量的聚合物，包括低聚物、均聚物和共聚物。

术语“共聚物”表示从两种或多种不同单体衍生的聚合物。也就是说，它们含有具有至少两种不同化学结构的重复单元。

术语“主链”表示聚合物中的原子链，多个侧基可以与其连接。这种主链的例子是“全碳”主链，从一种或多种可聚合烯属不饱和单体的聚合获得。但是，其它主链可以包括杂原子，其中聚合物通过缩合反应或一些其它方式形成。

应用

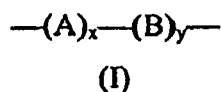
可成像元件可以用于提供用于各种目的的成像元件。优选的应用是石印板前体，如下面详细描述。但是，这并不表示本发明的唯一用途。例如，可成像元件也可以用作热图案形成体系以及形成掩模元件和印刷

电路板。

耐溶剂聚合物

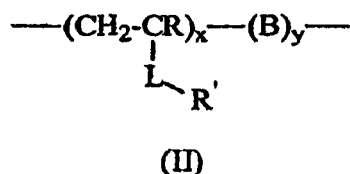
提供本发明优点的耐溶剂聚合物是加成或缩合聚合物，其具有聚合物主链，在主链上连接有磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基。金刚烷基侧基至少经由脲或氨酯连接基与聚合物主链连接，但是也可以存在其它连接基。

优选的耐溶剂聚合物可以由以下结构 (I) 表示：



其中 A 和 B 一起表示聚合物主链，其中 A 还包含含有磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基的重复单元，B 还含有不同的重复单元，x 表示 5-100 重量%，y 表示 0-95 重量%，前提是如果 A 含有金刚烷基侧基，则这些基团经由脲或氨酯连接基与聚合物主链连接（但是也可以存在其它连接基）。

更优选，耐溶剂聚合物可以由以下结构 (II) 表示：



其中 R 表示氢、取代或未取代的具有 1-4 个碳原子的低级烷基（例如甲基、乙基、正丙基或叔丁基），或卤素基团（例如氟、氯、溴或碘）。

L 表示直接键或含有一个或多个碳原子并且任选在连接链中含一个或多个杂原子的连接基。有用的连接基包括但不限于取代或未取代的直链或支化的具有 1-10 个碳原子的亚烷基（例如亚甲基、甲氧基亚甲基、亚乙基、亚异丙基、亚正丁基、亚叔丁基和亚正己基）；取代或未取代的在环基团中具有 5-10 个碳原子的亚环烷基（例如 1,3-亚环戊基和 1,4-亚环己基）、取代或未取代的在环基团中具有 6-10 个碳原子的亚芳基（例如 1,4-亚苯基、3-甲基-1,4-亚苯基或亚萘基），或其组合，例如亚芳基亚烷基、亚烷基亚芳基（例如亚甲基-1,4-亚苯基）和亚烷基亚芳基亚烷基。L 连接基也可以在连接链内包括一个或多个氧基、硫基、酰氨基、

羰基、氧基羰基、羰基氧基、碳酰氨基、磺酰氨基、脲、氨酯和碳酸酯 [-OC(O)-O-]基，具有或不具有上述任何亚烷基、亚环烷基和亚芳基。L 可以包括两种或多种这些基团的组合。

优选，L 是直接键或一种或多种在连接链中具有 1-4 个碳原子的亚烷基、羰基氧基、脲、氨酯、亚烷基氧基、亚烷基羰基氧基和羧基亚烷基。

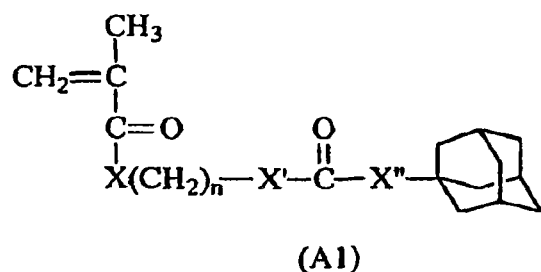
更优选，L 包含至少一个 -C(O)-O-（羰基氧基）、-NH-CO-NH-（脲）、-C(O)-O-(CH₂)₂-或 -NH-CO-O-（氨酯基）。

在结构 (II) 中，R' 表示磷酸侧基、金刚烷基侧基或这两种侧基。耐溶剂聚合物可以含有一种或多种具有磷酸侧基的不同重复单元或一种或多种具有金刚烷基侧基的不同重复单元。或者，耐溶剂聚合物可以包括一种或多种具有磷酸侧基的不同重复单元与一种或多种具有金刚烷基侧基的不同重复单元的混合物。当 R' 是金刚烷基侧基时，L 表示在连接链内的脲或氨酯连接基。

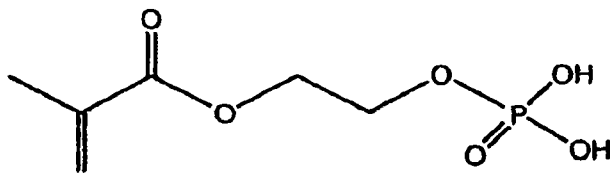
对于“磷酸”基团，也包括磷酸的相应盐，包括但不限于碱金属盐和铵盐。任何合适的抗衡正离子可以与磷酸侧基一起使用，只要抗衡离子不会不利影响所得聚合物的性能或其它所需的成像性能即可。

在结构 I 和 II 的更优选实施方案中，当 A 表示含有磷酸侧基的重复单元时，x 是 5-20 重量%，y 是 80-95 重量%。或者，当 A 表示含有金刚烷基侧基的重复单元时，x 是 5-40 重量%，B 是 60-95 重量%。

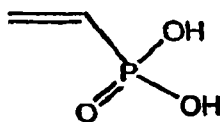
特别有用的可聚合的烯属不饱和单体可以用于提供上述“A”重复单元，包括但不限于以下结构 A1-A5 表示的化合物：



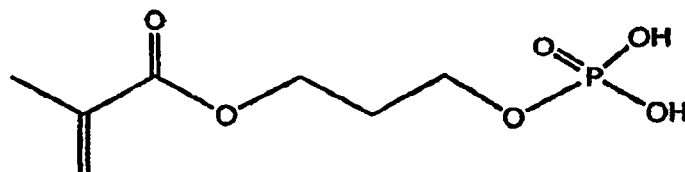
其中 X 是氧基、硫基或 -NH-（优选氧基），X' 是 -NH- 或氧基，X'' 是氧基或 -NH-，n 是 1-6（优选 2-4）。



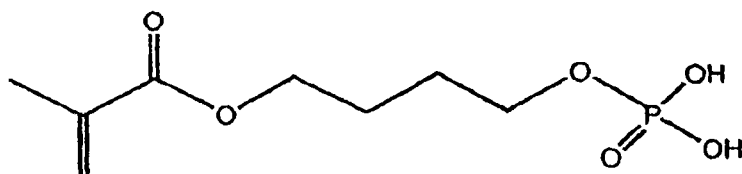
乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (A2)



乙烯基膦酸 (A3)

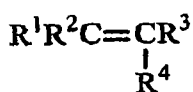


1,3-丙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (A4)

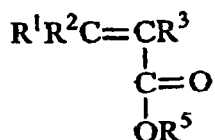


1,4-正丁二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (A5)

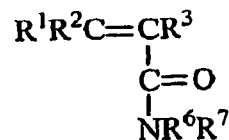
在结构 (I) 和 (II) 中, B 表示从一种或多种不含磷酸侧基或金刚烷基侧基的可聚合的烯属不饱和单体衍生的重复单元。各种单体可以用于提供 B 重复单元, 包括苯乙烯类单体、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸或其酯、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、马来酸酐、N-取代的马来酰亚胺或它们的混合物。但是, 更特别有用的单体由以下结构 (III) - (VII) 表示:



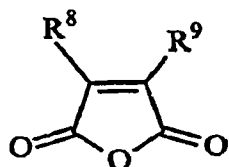
(III)



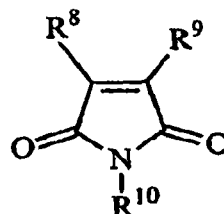
(IV)



(V)



(VI)



(VII)

其中 R^1 和 R^2 各自独立地是氢、取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的烷基、取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的链烯基、取代或未取代的苯基、卤素基团、取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的酰基、取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的酰氧基，或 R^1 和 R^2 一起可以形成环状基团，例如环戊基或环己基，或形成以下二价基团之一： $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ ， $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$ ，和 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2-$ 。 R^1 和 R^2 优选是氢或甲基。

R^3 是氢，取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的烷基，取代或未取代的苯基，或卤素基团。 R^3 优选是氢或甲基。

R^4 是氢，取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的烷基，取代或未取代的苯基，或卤素基团。 R^4 优选是取代或未取代的苯基（即，提供苯乙烯类单体）。

R^5 是氢，取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基，取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的链烯基，取代或未取代的环烷基，取代或未取代的环烯基，取代或未取代的苯基，或取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷氧基亚烷基。 R^5 优选是甲基或乙基。

R^6 和 R^7 各自独立地是氢，取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的烷基，取代或未取代的具有 1-20 个碳原子的链烯基，取代或未取代的环烷基，取代或未取代的环烯基，取代或未取代的苯基，或取代或未取代的具有 1-12 个碳原子的烷氧基亚烷基。 R^6 和 R^7 各自独立地优选是氢或甲基。

R^8 和 R^9 各自独立地是氢，取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的烷基，取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的链烯基，取代或未取代的苯基，卤素基团，氰基，取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的烷氧基，取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的酰基，或取代或未取代的具有 1-6 个碳原子的酰氧基。 R^8 和 R^9 各自独立地优选是氢、甲基或苯基。

R^{10} 是氢，取代或未取代的具有 1-7 个碳原子的烷基（包括苄基），取代或未取代的苯基，或羟基。 R^{10} 一般是氢或取代或未取代的苯基。

优选，由 B 表示的重复单元衍生自苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酸、（甲基）丙烯腈或甲基丙烯酸甲酯，或两种或多种这些单体的混合物。

在对于多层可成像元件（如下所述）的一些优选实施方案中，耐溶剂聚合物由上述结构（II）表示，其中 x 是 5-30 重量%（更优选 5-20 重量%），B 表示从以下物质衍生的重复单元：

a) 一种或多种苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯，其中这些重复单元占耐溶剂聚合物中所有重复单元的 0-70 重量%（更优选 10-50 重量%），和

b) 一种或多种丙烯腈或甲基丙烯腈或它们的混合物，其中这些重复单元占耐溶剂聚合物中所有重复单元的 20-95 重量%（更优选 20-60 重量%）。

用于本发明的耐溶剂聚合物可以根据原料使用常规聚合技术制备。如果制备和使用缩合聚合物，则原料通常是二元羧酸和二元醇，其中任一种可以包含所需的磷酸侧基或金刚烷基侧基。

更优选，耐溶剂聚合物是从可聚合的烯属不饱和单体使用适用于自由基（或“加成”）聚合的条件、反应物和催化剂制备的，这些是本领域技术人员熟知的，例如参见第 20 和 21 章，*Macromolecules* 第 2 卷，第 2 版，H.G. Elias, Plenum, New York, 1984。有用的自由基引发剂是过氧化物，例如过氧化苯甲酰；氢过氧化物，例如氢过氧化枯烯；偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮二异丁腈（AIBN）。合适的反应溶剂包括对反应物呈惰性且不会不利影响反应的溶剂。

单层可成像元件

单层可成像元件可以是负性或正性工作的可成像元件，这取决于所采用的成像化学。本文所述的耐溶剂聚合物一般作为粘合剂存在于这些

元件的成像层中。

一般，单层可成像元件是通过将含有一种或多种耐溶剂聚合物的成像配料施用到合适的基材上以形成可成像层获得的。在施用配料之前，这种基材通常按照下述各种方式经过处理或涂覆。基材可以经过处理以提供“内层”，从而改进粘合性或亲水性，并且将单层成像层施用到内层上。

基材一般具有亲水性表面，或至少在成像侧上比所施用的成像配料亲水性更强的表面。基材包括载体，载体可以由任何能方便用于制备可成像元件（例如石印板）的材料组成。载体一般是片材、膜或箔的形式，并且是强、稳定和柔性的，并且在使用条件下具有耐尺寸变化性，从而使颜色记录具有全色图象。通常，载体可以是任何自支持性材料，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，或韧性纸（包括树脂涂布的和金属化的纸）或任何这些材料的层压体（例如铝箔层压到聚酯膜上）。金属载体包括铝、铜、锌、钛及其合金的片材或箔。

聚合物膜载体可以在其一个或两个表面上被“辅助层”改性以提高亲水性，或纸载体可以相似地涂布以提高平面性。辅助层材料的例子包括但不限于烷氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷和环氧基官能聚合物，以及常用于卤化银照相膜中的亲水性辅助材料（例如明胶和其它天然和合成的亲水性胶体，和乙烯基聚合物，包括偏二氯乙烯共聚物）。

优选的基材由铝载体组成，其可以使用本领域公知的技术涂布或处理，包括物理造粒、电化学造粒、化学造粒和阳极化。优选，铝片材使用磷酸或硫酸和常规工艺进行阳极化。

任选的内层可以通过用例如以下物质处理铝载体而形成：硅酸盐、糊精、氟化钙锆、六氟硅酸、磷酸盐/氟化物、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。优选，粒化和/或阳极化的铝载体然后用聚丙烯酸按照公知的工序进行处理以改进表面亲水性。

基材的厚度可以变化，但是应当足以耐受由印刷引起的磨损，并且足够薄以卷绕在印刷体周围。优选的实施方案包括厚度为 100-600 微米的经过处理的铝箔。

基材的背面（非成像侧）可以用抗静电剂和/或滑爽层或无光层涂布

以改进可成像元件的“手感”。

基材也可以是涂有辐射敏感性组合物的圆柱形表面，因此是印刷体的一部分。这些成像圆柱体的使用例如描述在美国专利 5,713,287 (Gelbart) 中。

正性工作的可成像元件：

对于正性工作的可成像元件，可成像层含有一种或多种耐溶剂聚合物（如上所述）和优选一种或多种辐射吸收性化合物。虽然这些化合物可以对任何合适的能量形式敏感（例如 UV 辐射），但是它们优选对红外辐射敏感，因此辐射吸收性化合物称为红外辐射吸收性化合物（“IR 吸收性化合物”），能吸收 600-1200nm、优选 700-1200nm 的辐射。

耐溶剂聚合物通常存在于可成像层中，存在量是 1-30 重量%，优选 0.5-20 重量%（基于干层总重量）。可成像层一般是单层可成像元件中的最外层。

合适的 IR 染料的例子包括但不限于偶氮染料、方酸菁染料，克酮酸染料，三芳基胺染料，硫唑鎓(thioazolium)染料，吲哚鎓染料，oxonol 染料，噻唑鎓染料，花青染料，部花青染料，酞菁染料，茛花青染料，碘代三羰花青染料，半花青染料，链花青染料，氧杂三羰花青染料，硫菁染料，硫杂三羰花青染料，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，硫属元素吡喃并亚芳基(chalcogenopyrrolylene)和二(硫属元素吡喃并)bi(chalcogenopyrrolyl)-聚次甲基染料，氧基中氮茛染料，吡喃鎓染料，吡唑啉偶氮染料，噻嗪染料，萘醌染料，蒽醌染料，醌亚胺染料，次甲基染料，芳基次甲基染料，聚次甲基染料，斯夸菁染料，噻唑染料，克酮酸(croconine)染料，卟啉染料，和上述染料的取代形式或离子形式。合适的染料例如参见美国专利 4,973,572 (DeBoer)、5,208,135 (Patel 等)、5,244,771 (J and rue Sr.等)和 5,401,618 (Chapman 等)和 EP 0 823 327A1 (Nagasaka 等)。

具有阴离子发色团的花青染料也是有用的。例如，花青染料可以具有带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团，更特别是两个磺酸基团和两个假吲哚基团。有用的这种 IR 敏感性花青染料例如参见美国专利申请 2005-0130059 (Tao)，将其引入本文供参考。

一种合适种类的花青染料一般由 WO 2004/101280 (Munnelly 等) 的第 0026 段的结构式表示。

除了低分子量的 IR 吸收性染料之外,也可以使用与聚合物键合的 IR 染料结构部分。此外,也可以使用 IR 染料阳离子,即,阳离子是染料盐的 IR 吸收性部分,其与在侧链中含羧基、磺基、磷基或膦基的聚合物发生离子相互作用。

近红外吸收性花青染料也是有用的,例如参见美国专利 6,309,792 (Hauck 等), 6,264,920 (Achilefu 等), 6,153,356 (Urano 等), 5,496,903 (Watanate 等)。合适的染料可以使用两种常规方法和从各种商购来源获得的原料形成,包括 American Dye Source (Baie D'Urfe, Quebec, 加拿大) 和 FEW Chemicals (德国)。其它有用的用于近红外二极管激光束的染料例如参见美国专利 4,973,572 (如上所述)。

有用的 IR 吸收性化合物包括各种颜料,包括碳黑,例如被增溶基团表面官能化的碳黑,它们是本领域公知的。也可以使用接枝到亲水性非离子聚合物上的碳黑,例如 FX-GE-003 (来自 Nippon Shokubai), 或被阴离子基团表面官能化的那些,例如 CAB-O-JET® 200 或 CAB-O-JET® 300 (来自 Cabot Corporation)。其它有用的颜料包括但不限于 Heliogen 绿、Nigrosine Base、氧化铁 (III)、氧化锰、普鲁士蓝和巴黎蓝。颜料颗粒的尺寸应当不超过可成像层的厚度,优选颜料粒径将小于可成像层厚度的一半。

辐射吸收性化合物可以以足以使得成像层在暴露于适当辐射之后不溶于含水显影剂的量存在于可成像元件中。此量一般是至少 0.5 重量%和最高 20 重量%,优选 1-10 重量% (基于层的总干重)。或者,此量可以由在 0.05-3、优选 0.1-1.5 的吸收度确定,在干膜中通过反射 UV 可见光光谱法检测。为此目的所需要的特定量一般对于本领域技术人员而言是显而易见的,取决于所用的具体化合物和要使用的碱性显影剂的性能。

或者,辐射吸收性化合物可包含在与可成像层热接触的单独层中。因此,在成像期间,辐射吸收性化合物的作用可转移到最初没有引入该化合物的可成像层中。

优选地,可成像层包含一种或多种能用作溶解抑制剂的额外化合物,起到对于碱溶性聚合物的溶解抑制作用。溶解抑制剂通常具有极性

官能团，它们被认为用作对于聚合物粘合剂中各种基团结合的氢而言的受体位。受体位包括具有高电子密度的原子，优选选自电负性的第一列元素，例如碳、氮和氧。能溶于碱性显影剂中的溶解抑制剂是优选的。对于溶解抑制剂有用的极性基团包括但不限于醚基、胺基、偶氮基、硝基、二茂铁基、亚砷基、砷基、重氮基、重氮鎓基、酮基、磺酸酯基、磷酸酯基、三芳基甲烷基、鎓基（例如硫鎓、碘鎓和磷鎓基团），其中氮原子被引入杂环的基团，以及含有正电原子的基团（例如季铵基）。含有用于溶解抑制剂的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，例如喹啉鎓化合物、苯并噻唑鎓化合物、吡啶鎓化合物和咪唑鎓化合物。其它细节和用作溶解抑制剂的代表性化合物参见例如美国专利 6,294,311（如上所述）。特别有用的溶解抑制剂包括三芳基甲烷染料，例如乙基紫、晶体紫、孔雀石绿、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 DI I（PCAS, Longjumeau, 法国）。这些化合物也可以用作对比染料，能分辨出在显影的可成像元件中的非成像区和成像区。

当溶解抑制剂存在于可成像层中时，其用量可以在宽范围内变化，但是一般是至少 0.5 重量%且最多 30 重量%，优选 1-15 重量%（基于层的总干重计）。

可成像层也优选包含一种或多种粘合剂树脂，其具有或不具有极性基团，或这些粘合剂树脂的混合物，其中一些具有极性基团，一些不具有极性基团。最合适的粘合剂树脂包括酚树脂，例如线型酚醛清漆树脂和甲阶酚醛树脂，这些树脂也可以包含一种或多种侧挂的重氮、羧酸酯、磷酸酯、磺酸酯、亚磺酸酯或醚基团。酚树脂的羟基可以被转化成-T-Z基团，其中 T 表示极性基团，Z 表示非重氮化物的官能团，参见例如美国专利 6,218,083（McCullough 等）和 WO 99/001795（McCullough 等）。羟基也可以用含重氮基的邻-萘醌重氮化物结构部分衍生，参见例如美国专利 5,705,308（West 等）和 5,705,322（West 等）。

这些粘合剂树脂在可成像层中的存在量可以是 40-90 重量%，优选 55-75 重量%（基于层的总干重计）。

可成像层可以进一步包含各种添加剂，包括分散剂、湿润剂、杀微生物剂、增塑剂、用于可涂布性或其它性能的表面活性剂、粘度助剂，染料或着色剂以使书写图象可见，pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐

剂、抗氧化剂、显影助剂、流变改性剂或这些试剂的混合物，或任何其它在石印领域中常用的助剂，它们以常规量使用。

正性工作的单层可成像元件可以通过使用常规涂布或层压方法将层配料施用到基材表面（和任何在其上提供的其它亲水性层）上来制备。因此，配料可以通过将所需的组分分散或溶解在合适的涂布溶剂中，并使用合适的设备和工序将所得的配料按顺序或同时施用到基材上，例如旋涂、刮刀涂、凹版涂布、模口涂布、狭缝式涂布、棒涂、绕线棒涂布、辊涂或挤出料斗涂布。配料也可以通过喷涂到合适载体（例如正在印刷的印刷圆筒）上施用。

对于所述单层可成像层，涂布重量是 $0.5-2.5\text{g/m}^2$ ，优选 $1-2\text{g/m}^2$ 。

用于涂布层配料的溶剂的选择取决于在配料中聚合物材料和其它组分的性质。一般，可成像层配料从丙酮或另一种酮、四氢呋喃、1-甲氧基-丙-2-醇、乙酸 1-甲氧基-2-丙基酯以及它们的混合物使用本领域公知的条件和技术涂布。

或者，这些层可以通过常规挤出涂布方法从各层组合物的熔体混合物施用。通常，这些熔体混合物不含挥发性有机溶剂。

中间干燥步骤可以在各层配料的施用操作之间进行，从而在涂布其它配料之前除去溶剂。干燥步骤也有助于防止各层的混合。

制备本发明的正性单层可成像元件的代表性方法在下面的实施例 1 中描述。

负性工作的可成像元件：

负性工作的可成像元件一般按照顺序含有基材、含特定负性工作化学组分的可成像层和任选地含有面涂层。

有用的基材如上所述。对于负性工作的可成像元件特别有用的基材是 a) 刷式造粒的、磷酸阳极化的和聚丙烯酸处理的基材，或 b) 电化学造粒的、磷酸阳极化的和聚丙烯酸处理的基材。

含有负性工作可成像组合物的可成像层一般含有至少一种可自由基聚合的化合物、至少一种辐射吸收性化合物、至少一种上述耐溶剂聚合物（用量如上所述）和能产生自由基的组合物。

有用的可自由基聚合的化合物包括含有能通过自由基聚合的可聚合基团的任何化合物。例如，可聚合的化合物可以含有可加成聚合的烯属不饱和基团、可交联的烯属不饱和基团、可开环聚合的基团、叠氮基

团、芳基重氮鎓盐基团、芳基重氮磺酸盐基团或它们的混合物。优选，可自由基聚合的化合物包括可自由基聚合的烯属不饱和单体、预聚物和低聚物，以及可自由基交联的聚合物。也可以使用这些化合物的混合物。这些化合物具有至少一个碳-碳双键，并优选是多官能的，即具有两个或多个不饱和双键（更优选，不饱和双键端基）。

典型的可自由基聚合的多官能不饱和单体和低聚物参见例如美国专利 6,893,797 (Munnelly 等) 的第 5 和 6 栏，将其全部内容引入本文供参考。特别有用的多官能单体和低聚物优选包括醇的不饱和酯，例如多元醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯；丙烯酸或甲基丙烯酸的多官能酯，例如二（甲基）丙烯酸酯、三（甲基）丙烯酸酯和五（甲基）丙烯酸酯。

其它合适的可自由基聚合的化合物包括聚氨酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，环氧化物丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，聚酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，聚醚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，不饱和聚酯树脂，不饱和酰胺，乙烯基酯，二乙烯基苯，琥珀酸二乙烯基酯，苯二甲酸二乙烯基酯，以及苯乙烯类单体。

季戊四醇四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和五甲基丙烯酸酯、二（三羟甲基丙烷）四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、低聚聚氨酯丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯是优选用于本发明的可自由基聚合的化合物。

可成像层一般含有 35-60 重量%、优选 45-55 重量%的可自由基聚合的化合物，基于层的总干重计。

可成像层也包含一种或多种辐射吸收性化合物，例如上述 IR 吸收性化合物。这些化合物一般具有 750-1200nm、优选 800-1100nm 的最大吸收波长，优选包括花青染料、三芳基胺染料、噻唑鎓染料、聚苯胺染料、吲哚鎓染料、噁唑鎓染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料和酞菁染料。在美国专利 6,893,797（上述）的第 6-8 栏和美国专利 6,309,792 (Hauck 等) 的第 5-10 栏中所述的花青染料特别适合用于负性工作的可成像元件中，这些专利在此引用。

能产生自由基的组合物可以是任何能在暴露可成像层时产生自由基的组合物。例如，该组合物可以包括但不限于：（a）三嗪，包括被多卤代烷基取代的三嗪，例如三卤代甲基三嗪，参见美国专利 4,997,745 (Kawamura 等)，（b）吡嗪鎓化合物，（c）多卤代的能产生自由基

的化合物，(d) 被多卤代烷基取代的能产生自由基的化合物和被羧基取代的碳芳族化合物的混合物，参见例如美国专利 6,893,797 (上述)，(e) 吡嗪鎓化合物和被羧基取代的碳芳族化合物的混合物，参见例如美国专利 6,309,792 (上述)，(f) 过氧化苯甲酰和氢过氧化物例如氢过氧化枯烯、偶氮化合物例如偶氮二异丁腈、2,4,5-三芳基咪唑基二聚体(六芳基二咪唑)，参见例如美国专利 4,565,769 (Dueber 等)，(g) 二芳基碘鎓盐和光敏剂，(h) 硼酸盐和有机硼酸盐，参见例如美国专利 6,562,543 (Ogata 等)，和 (i) 鎓盐。其它已知的引发剂组分参见例如美国专利申请 2003/0064318 (上述)。

鎓盐包括但不限于硫鎓、氧基硫鎓、氧基亚砷鎓、氧基砷鎓、氧化硫鎓、铵、硒鎓、砷鎓、磷鎓、重氮鎓或卤鎓盐。使用鎓盐的其它细节，包括代表性例子，参见美国专利申请 2002/0068241 (Oohashi 等)，WO 2004/101280 (Munnelly 等)，和美国专利 5,086,086 (Brown-Wensley 等)，5,965,319 (Kobayashi)，和 6,051,366 (Baumann 等)。例如，合适的磷鎓盐包括具有四个有机取代基的带正电的杂化价磷原子。合适的硫鎓盐，例如三苯基硫鎓盐，包括具有三个有机取代基的带正电的杂化价硫原子。合适的重氮鎓盐具有带正电的偶氮基(即 $-N=N^+$)。合适的铵盐包括带正电的氮原子，例如具有四个有机取代基的取代季铵盐，以及季氮杂环例如 N-烷氧基吡啶鎓盐。合适的卤鎓盐包括具有两个有机取代基的带正电的杂化价卤原子。鎓盐一般包含合适数目的负电抗衡离子，例如卤离子、六氟磷酸根、硫代硫酸根、六氟锑酸根、四氟硼酸根和本领域技术人员熟知的那些。

在一个实施方案中，鎓盐具有带正电的碘鎓、(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-结构部分和合适的带负电的抗衡离子。这种碘鎓盐的代表性例子是 Irgacure[®] 250，来自 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY)，它是碘鎓，(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]，六氟磷酸盐，并且作为 75% 碳酸亚丙酯溶液提供。

特别有用的三嗪是被多卤代烷基取代的三嗪，例如在美国专利 6,893,797 (上述) 的第 9 栏第 15-22 行列出的化合物。此文献还提到了其它有用的卤代化合物，例如三溴甲基苯基砷和 1,2,3,4-四溴-正丁烷。

吡嗪鎓化合物例如参见美国专利 6,309,792 (上述)，包含吡嗪核，例如吡啶鎓、重氮鎓或三氮鎓核。吡嗪鎓核还包含一个或多个芳环，通

常是碳环芳环，与吡嗪环稠合，例如喹啉鎓、异喹啉鎓、苯并重氮鎓或萘并重氮鎓核。在吡嗪环中的氮环的季化取代基能作为自由基释放。

特别有用的能产生自由基的化合物包括三嗪，例如三嗪 A 和鎓盐，例如碘鎓盐。

能产生自由基的组合物在可成像层中的存在量一般根据所用化学试剂的混合物确定。例如，使用上述混合物 (d) 时，被多卤代烷基取代的能产生自由基的化合物的存在量一般是 2-15 重量% (优选 4-7 重量%)，被羧基取代的碳芳族化合物的存在量一般是 1-10 重量% (优选 1.5-3 重量%)，基于层的总干重计。如果使用上述混合物 (e)，则吡嗪化合物的存在量一般是 2-15 重量% (优选 4-7 重量%)，被羧基取代的碳芳族化合物的存在量一般是 1-10 重量% (优选 1.5-3 重量%)，基于层的总干重计。其它能产生自由基的化合物可以按照 1-20 重量%的常规量存在。

可成像层还可以含有多种任选的组分，包括但不限于分散助剂、湿润剂、杀微生物剂、增塑剂、粘度助剂、印刷染料、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、显影助剂、流变改性剂、对比染料、涂料表面活性剂或它们的混合物，以常规量使用。

用于负性工作的可成像元件的可成像层一般具有 $0.5-2\text{g/m}^2$ 、优选 $1-2\text{g/m}^2$ 的涂料干重量。

负性工作的可成像元件可以包含面涂层，其基本是不透氧的，能溶于碱性显影剂，并且对于成像辐射是透明的。这种面涂层也可以保护元件在成像期间免受磨损，并提供耐划性。关于面涂层，例如参见美国专利 6,893,797 (上述)，包括水溶性聚合物，包括但不限于聚乙烯醇、乙醇/乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、乙醇/乙酸乙烯酯/乙烯基吡咯烷酮共聚物、聚乙烯基甲基醚、马来酸酐和共聚单体 (例如甲基乙烯基醚) 的开环共聚物、聚丙烯酸、明胶和明胶衍生物、纤维素醚以及它们的混合物。聚乙烯醇是优选的。

面涂层也可以含有着色剂 (例如水溶性染料)，其不能在电磁光谱的成像区中吸收，但能有效吸收可见光，以及粘合促进剂，例如聚乙烯基咪唑，参见 WO 99/06890 (Pappas 等)。

面涂层一般具有 $0.1-6\text{g/m}^2$ 、优选 $0.5-4\text{g/m}^2$ 的涂布重量。

制备负性工作元件的代表性方法如实施例 4-6 所述。

多层的可成像元件

一般，多层的可成像元件含有基材、内层（也称为“下层”）以及位于内层上的外层（也称为“顶层”或“面涂层”）。在热成像之前，外层不能通过碱性显影剂除去，但是在热成像之后，外层的成像区可以通过碱性显影剂除去。内层也可以通过碱性显影剂除去。一种或多种耐溶剂聚合物（上述）一般存在于内层中。红外辐射吸收性化合物（下面定义）优选也存在于内层中，并任选额外存在于内层和外层之间的单独层中。

多层的可成像元件通过将内层组合物合适地施用到合适的基材上，所述基材如上面关于本发明的单层可成像元件中详述。此基材可以是未处理的或未涂布的载体，其通常按照下述多种方式在施用内层组合物之前处理或涂布。基材通常具有亲水性表面或至少比外层组合物亲水性更强的表面。造粒的和阳极化的铝基材是优选的基材。

在载体和内层之间的夹层可以通过用例如以下物质处理铝载体来形成：硅酸盐、糊精、氟化钙锆、六氟硅酸、磷酸盐/氟化物、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。优选，粒化和阳极化的铝载体然后用 PVPA 按照公知的工序进行处理以改进表面亲水性。

内层位于外层和基材之间。内层位于基材之上，更通常直接位于基材上。内层含有一种或多种上述耐溶剂聚合物。这些聚合物优选不溶于用于涂布外层的溶剂，使得外层可以在不溶解内层的情况下涂在内层上。

内层也可以含有一种或多种主要的额外聚合物材料，前提是这些主要额外聚合物材料不会不利影响耐化学品性和内层的溶解性能。优选的主要额外聚合物材料在存在时是酚醛树脂，当使用后显影烘烤工序时，其能改进印刷元件的操作寿命。

对于内层有用的主要额外聚合物材料包括聚乙烯基缩醛，含羧基的（甲基）丙烯酸树脂，乙酸乙烯酯巴豆酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物酚树脂，马来化木松香，苯乙烯/马来酸酐共聚物，（甲基）丙烯酰胺聚合物，从 N-取代环酰亚胺衍生的聚合物，以及它们的混合物。提供耐润版液和侵蚀性洗涤物质性质的聚合物材料公开在美国专利 6,294,311（上述）中。

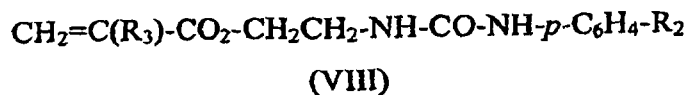
特别有用的主要额外聚合物材料包括聚乙烯基缩醛，从 N-取代环酰

亚胺衍生的聚合物(特别是 N-苯基马来酰亚胺), (甲基)丙烯酰胺(特别是甲基丙烯酰胺), 和(甲基)丙烯酸(特别是甲基丙烯酸)。优选的这类聚合物材料是含有 20-75 重量%、优选 35-60 重量%的从 N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺或其混合物衍生的重复单元, 10-50 重量%、优选 15-40 重量%的从丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或其混合物衍生的重复单元, 以及 5-30 重量%、优选 10-30 重量%的从甲基丙烯酸衍生的重复单元。其它亲水性单体, 例如甲基丙烯酸羟己基酯, 可以用于代替部分或全部甲基丙烯酰胺。其它碱溶性单体, 例如丙烯酸, 可以用于代替部分或全部甲基丙烯酸。任选地, 这些聚合物也可以包含从(甲基)丙烯腈或 N-[2-(2-氧基-1-咪唑基)乙基]甲基丙烯酰胺衍生的重复单元。这些聚合物材料能溶于乳酸甲酯/甲醇/二氧戊环(15:42.5:42.5 重量%)混合物中, 该混合物用作内层的涂布溶剂。但是, 它们在溶剂例如丙酮和甲苯中的溶解性差, 这些溶剂可以作为溶剂用于在内层上涂布外层, 且不会溶解内层。

内层也可以含有一种或多种次要额外聚合物材料, 它们是具有活化的羟甲基和/或活化的烷基化羟甲基的树脂。这些树脂包括例如酚醛树脂和它们的烷基化类似物, 羟甲基蜜胺树脂和它们的烷基化类似物(例如蜜胺-甲醛树脂), 羟甲基甘脲树脂和烷基化类似物(例如, 甘脲-甲醛树脂), 硫脲-甲醛树脂, 胍胺-甲醛树脂, 和苯并胍胺-甲醛树脂。可从商业获得的蜜胺-甲醛树脂和甘脲-甲醛树脂包括例如 CYMEL[®]树脂(Dyno Cyanamid)和 NIKALAC[®]树脂(Sanwa Chemical)。

具有活化的羟甲基和/或活化的烷基化羟甲基的树脂优选是酚醛树脂或酚醛树脂的混合物。酚醛树脂是本领域技术人员熟知的。它们通过苯酚与醛在碱性条件下使用过量的苯酚制备。可从商业获得的酚醛树脂包括例如 GP649D99 酚醛树脂(Georgia Pacific)。

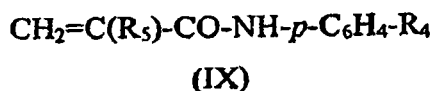
其它有用的主要额外聚合物材料包括这样的共聚物, 其含有 1-30 摩尔%、优选 3-20 摩尔%的从 N-苯基马来酰亚胺衍生的重复单元, 1-30 摩尔%、优选 5-20 摩尔%的从甲基丙烯酰胺衍生的重复单元, 以及 20-75 摩尔%、优选 35-60 摩尔%的从丙烯腈衍生的重复单元以及 20-75 摩尔%、优选 35-60 摩尔%的从具有以下结构(VIII)的一种或多种单体衍生的重复单元:



其中 R_2 是 OH 、 COOH 或 SO_2NH_2 ， R_3 是 H 或甲基，

和

任选地 1-30 摩尔%、优选 3-20 摩尔%的从具有以下结构 (IX) 的一种或多种单体衍生的重复单元：



其中 R_4 是 OH 、 COOH 或 SO_2NH_2 ， R_5 是 H 或甲基。

其它有用的次要额外聚合物材料可以包括这样的共聚物，其含有 25-75 摩尔%、优选 35-60 摩尔%的从 N-苯基马来酰亚胺衍生的重复单元，10-50 摩尔%、优选 15-40 摩尔%的从甲基丙烯酰胺衍生的重复单元，和 5-30 摩尔%、优选 10-30 摩尔%的从甲基丙烯酸衍生的重复单元。这些次要额外共聚物公开在美国专利 6,294,311 和 6,528,228 (都如上所述) 中。

用于内层中的主要和次要的额外聚合物材料可以通过本领域技术人员熟知的方法制备，例如自由基聚合，参见第 20 和 21 章，*Macromolecules* 第 2 卷，第 2 版，H.G. Elias, Plenum, New York, 1984。有用的自由基引发剂是过氧化物，例如过氧化苯甲酰；氢过氧化物，例如氢过氧化枯烯；偶氮化合物，例如 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN)。合适的反应溶剂包括对反应物呈惰性且不会不利影响反应的液体。

在优选的实施方案中，内层还含有红外辐射吸收性化合物 (“IR 吸收性化合物”)，其吸收在 600-1200nm、优选 700-1200nm 的辐射，最小吸收是 300-600nm。这种化合物 (有时称为 “光热转化材料”) 吸收辐射并将其转化成热。尽管一种聚合物材料可以本身含有 IR 吸收性结构部分，但红外辐射吸收性化合物通常是单独的化合物。这种化合物可以是染料或颜料 (包括碳黑)。有用的碳黑的例子是 ProJet 900、ProJet 860 和 ProJet 830 (都来自 Zeneca Corporation)。有用的颜料 (包括碳黑) 和特别有用的 IR 吸收性染料 (“IR 染料”) 在上述关于单层可成像元件中描述。

辐射吸收性化合物在多层可成像元件中的存在量一般是至少 8 重量

%且最多 30 重量%，优选 8-25 重量%，基于内层的总干重计。给定的 IR 吸收性化合物的具体用量可以由本领域技术人员确定。

内层可以包括其它组分，例如表面活性剂、分散助剂、湿润剂、杀微生物剂、粘度助剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂和着色剂。

内层一般具有 $0.5-2.5\text{g/m}^2$ 、优选 $1-2\text{g/m}^2$ 的涂料干重量。上述聚合物材料一般占层总干重量的至少 50 重量%，优选 60-90 重量%，并且此量可以根据存在的其它聚合物和化学组分变化。任何主要和次要额外聚合物材料（例如酚醛树脂、酚树脂或上述共聚物）的存在量可以是 5-45 重量%，优选 5-25 重量%，基于内层的总干重计。

可成像元件的外层分布在内层上，在优选实施方案中，在内层和外层之间没有中间层。外层含有光稳定的、水不溶的、能溶于碱性显影剂的、能成膜的粘合剂材料，例如酚树脂、聚氨酯树脂和聚丙烯酸酯。外层一般基本不含红外辐射吸收性化合物，表明这些化合物都没有有目的地引入其中，可忽略量扩散到其它层。特别有用的粘合剂材料例如描述在美国专利 6,352,812（上述）、6,358,669（上述）、6,352,811（上述）、6,294,311（上述）、6,893,783（Kitson 等）和 6,645,689（Jarek）、美国专利申请 2003/0108817（Patel 等）和 2003/0162,126（Kitson 等）和 WO 2005/018934（Kitson 等）中。

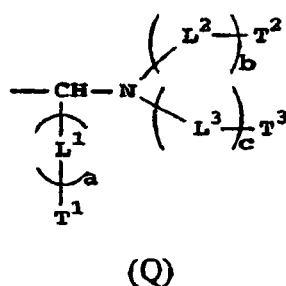
特别有用的用于外层的成膜粘合剂材料是酚树脂或含羟基的聚合物，其含有酚单体单元，可以是不同单体的无规、交替、嵌段或接枝共聚物，可以选自乙烯基苯酚、线型酚醛树脂或酚树脂。线型酚醛树脂是优选的。线型酚醛树脂或酚树脂可以使用常规原料（羟基芳烃和醛或酮）和反应条件制备。重均分子量（Mw），使用凝胶渗透色谱检测，使用标准校准和聚苯乙烯标准，线型酚醛树脂是 $500-150,000\text{g/mol}$ ，更优选 $1500-15,000\text{g/mol}$ 。

有用的聚乙烯基酚树脂可以是一种或多种含羟基苯基单体的聚合物，例如羟基苯乙烯和羟基苯基（甲基）丙烯酸酯。其它不含羟基的单体可以与含羟基的单体共聚。这些树脂可以通过在自由基引发剂或阳离子聚合引发剂存在下使用已知的反应条件聚合一种或多种单体制备。这些聚合物的重均分子量（Mw），按照上述对于线型酚醛树脂检测，线型酚醛树脂是 $1000-200,000\text{g/mol}$ ，更优选 $1500-50,000\text{g/mol}$ 。

有用的含羟基的聚合物的例子包括 ALNOVOL SPN452、SPN400、

HPNI00 (Clariant GmbH), DURITE PD443, SD423A, SDI26A (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), 所有都描述在美国专利申请 2005/0037280 (上述) 中。特别有用的可以如上改进的聚合物是 PD-140, 如下述对于实施例所述。

还可以在外层中包括一种或多种“改性的”酚粘合剂树脂, 其含有酚重复单元, 被下式结构 (Q) 表示的基团取代。



其中 L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地表示连接基, T^1 、 T^2 和 T^3 各自独立地表示端基, a、b 和 c 各自是 0 或 1。

更特别的是, 每个 L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地是取代或未取代的具有 1-4 个碳原子的亚烷基 (例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,1-亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚叔丁基和亚正丁基), 在环中具有 5-7 个碳原子的取代的亚环烷基 (例如亚环戊基和 1,4-亚环己基), 在芳环中具有 6-10 个碳原子的取代或未取代的亚芳基 (例如 1,4-亚苯基、亚萘基、2-甲基-1,4-亚苯基和 4-氯-1,3-亚苯基), 或具有 5-10 个碳和一个或多个杂原子 (氮、氧或硫原子) 的取代或未取代的芳族或非芳族二价杂环基团 (例如亚吡啶基、亚吡嗪基、亚嘧啶基或亚噻唑基), 或两种或多种这些二价连接基的组合。或者, L^2 和 L^3 一起可以表示必须的原子以形成碳环结构或杂环结构。优选, L^1 是碳-氢单键, 或是亚甲基、亚乙基或亚苯基, L^2 和 L^3 各自独立地是氢、甲基、乙基、2-羟基乙基或环状- $(CH_2)_2O(CH_2CH_2)$ -基团。

T^1 、 T^2 和 T^3 各自独立地表示端基, 例如氢, 或取代或未取代的具有 1-10 个碳原子的烷基 (例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正己基、甲氧基甲基、苯基甲基、羟基乙基和氯乙基), 取代或未取代的具有 2-10

个碳原子的链烯基（例如乙烯基和己烯基），取代或未取代的炔基（例如乙炔基和辛炔基），取代或未取代的环中具有 5-7 个碳原子的环烷基（例如环戊基、环己基和环庚基），取代或未取代的在环中具有碳原子和一个或多个杂原子的杂环基（都是芳族和非芳族的）（例如吡啶基、吡唑基、嘧啶基、噻唑基和𫎇唑基），以及在芳环中具有 6-10 个碳原子的取代或未取代的芳基（例如苯基、萘基、3-甲氧基苯基、苜基和 4-溴苯基）。或者， T^2 和 T^3 各自独立地表示形成环结构所需的原子，其可以含有稠合环。

另外，当 a 是 0 时， T^3 不是氢。

上述定义的 L^1 、 L^2 、 L^3 、 T^1 、 T^2 和 T^3 可以被一个或多个取代基取代，例如 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-CO-OR^{11}$ 、 $-OCOR^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、氰基、硝基、卤素、磷酸盐、麟酸盐、氨基、酰氨基、酰亚氨基、磺酰氨基，其中 R^{11} 与上述 T^1 至 T^3 相似地定义。

优选， a 是 0， b 和 c 各自是 1。更优选， a 是 0， T^1 是氢。在另一个优选的实施方案中， T^2 和/或 T^3 含有 5-6 元的杂芳基。

这种改性的酚树脂粘合剂可以通过酚单体单元与含有醛基的第一种化合物和含有胺基的第二种化合物反应制备。有用的第一种化合物作为化合物 AL-01 至 AL-20 列在美国专利申请 2005/0037280（上述）中。在优选的实施方案中，第一种化合物是甲醛、丙醛或苯甲醛。

有用的胺化合物是直链或环状的伯胺或仲胺，例如作为化合物 AM-01 至 AM-27 描述在美国专利申请 2005/0037280（上述）中。优选的胺化合物包括吗啉、乙醇胺和苜基胺。

改性的酚树脂粘合剂可以含有多于一种的取代结构（Q）基团。不同的结构（Q）基团可以连续引入或作为不同的第一种和第二种化合物的混合物在与含羟基的聚合物反应中引入。结构（Q）基团的用量和类型仅仅受到所得改性酚树脂粘合剂在碱性显影剂中的溶解性影响。如果存在于外层中，则通常至少 0.5mol% 和最高 50mol% 改性酚树脂粘合剂重复单元含有相同或不同的结构（Q）基团。优选，结构（Q）基团的存在量是 1-40 摩尔%。

上述结构（Q）基团是改性酚树脂粘合剂中的主要取代基。但是，一些在聚合物链中的结构（Q）基团可以以季化形式存在，例如由于与强酸例如硫酸或盐酸或与烷基卤的反应而导致这种结果。

虽然改性酚树脂粘合剂可以是在外层中唯一的粘合剂材料，还优选在外层中包括一种或多种不含结构（Q）基团的（未改性）酚树脂粘合剂与一种或多种含有结构（Q）基团的改性酚树脂粘合剂的混合物。各种粘合剂材料的量可以优化以提供在所得可成像元件中的所需性能。

除了上述酚树脂之外或代替上述酚树脂，外层还可以含有非酚类聚合物材料作为成膜粘合剂材料。这些非酚类聚合物材料包括从马来酸酐和一种或多种苯乙烯类单体形成的聚合物（也就是在苯环上具有各种取代基的苯乙烯和苯乙烯衍生物），从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，以及它们的混合物。这些聚合物可以含有从上述单体以及从额外的任选单体衍生的重复单元[例如（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯腈和（甲基）丙烯酰胺]。

从马来酸酐衍生的聚合物一般含有 1-50 摩尔%的从马来酸酐和其余从苯乙烯类单体和任选额外的可聚合单体衍生的重复单元。

从甲基丙烯酸甲酯和含羧基的单体形成的聚合物一般含有 80-98 摩尔%的从甲基丙烯酸甲酯衍生的重复单元。含羧基的重复单元可以例如从丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和本领域公知的相似单体衍生。

在一些但不是全部实施方案中，外层还含有单体或聚合物，其包括苯醌二叠氮化物和/或萘醌二叠氮化物（diazide）结构部分。聚合物可以用苯醌二叠氮化物和/或萘醌二叠氮化物结构部分衍生化的酚树脂，如美国专利 5,705,308（West 等）和 5,705,322（West 等）所述。也可以使用这些化合物的混合物。有用的这种聚合物的例子是 P-3000，一种连苯三酚/丙酮树脂的萘醌二叠氮化物（从 PCAS 购得，法国）。其它有用的含二叠氮化物结构部分的化合物例如描述在美国专利 6,294,311（上述）和 5,143,816（Mizutani 等）中。

具有苯醌二叠氮化物和/或萘醌二叠氮化物结构部分的单体或聚合物在外层中的存在量一般是至少 5 重量%，优选 10-50 重量%，基于外层的总干重计。

外层可以任选含有作为着色剂的额外化合物，可以用作碱溶性聚合物的溶解抑制性组分。这些着色剂一般具有极性官能团，认为这些官能团用作在聚合物粘合剂中与各种基团键合的氢的受体位。能溶于碱性显影剂的着色剂是优选的。有用的极性基团包括但不限于重氮基团、重氮鎓基团、酮基、磺酸酯基、磷酸酯基、三芳基甲烷基、鎓基（例如硫鎓、

碘鎓和磷鎓基团)，其中氮原子被引入杂环的基团，以及含有正电原子的基团（例如季铵基）。其它细节和用作溶解抑制剂的代表性化合物参见例如美国专利 6,294,311（上述）。特别有用的着色剂包括三芳基甲烷染料，例如乙基紫、晶体紫、孔雀石绿、亮绿、维多利亚蓝 B、维多利亚蓝 R 和维多利亚纯蓝 BO。这些化合物也可以用作对比染料，能分辨出在显影的可成像元件中的非成像区和成像区。

当在外层中存在着色剂时，其量可以在宽范围内变化，但一般是至少 0.1 重量%且最多 30 重量%，优选 0.5-15 重量%，基于外层的总干重计。

外层可以任选地还含有印刷染料、表面活性剂、分散助剂、润湿剂、杀微生物剂、粘度助剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂和抗氧化剂。

外层一般具有 $0.2-1\text{g/m}^2$ 、优选 $0.4-0.7\text{g/m}^2$ 的涂料干重量。

虽然不是优选的，但是可以在内层和外层之间有单独的层，且该层与内层和外层接触。这种单独的层可以用作阻隔层以使辐射吸收性化合物从内层向外层的迁移最少。这种单独的“阻隔”层一般含有能溶于碱性显影剂的聚合物材料。如果这种聚合物材料与内层中的聚合物材料不同，则优选能溶于至少一种不能溶解内层聚合物材料的有机溶剂中。优选的这种聚合物材料是聚乙烯醇。一般，这种阻隔层的厚度应当小于内层厚度的 $1/5$ ，优选小于内层厚度的 $1/10$ 。

可成像元件可以通过使用常规涂布或层压方法将内层配料顺序施用到基材的表面（和任何其它在其上的亲水性表面）上、然后将外层配料施用到内层上制备。重要的是避免内层配料和外层配料的相互混合。

内层和外层可以通过将所需的组分分散或溶解在合适的涂料溶剂中，使用合适的设备和工序将所得的配料顺序或同时施用到基材上施用，例如旋涂、刮刀涂、凹版涂布、模口涂布、狭缝式涂布、棒涂、绕线棒涂布、辊涂或挤出料斗涂布。配料也可以通过喷涂到合适载体（例如正在印刷的印刷圆筒）上施用。

用于涂布内层和外层的溶剂的选择取决于在配料中聚合物材料和其它组分的性质。为了防止内层和外层配料混合或当施用外层配料时防止内层溶解，外层配料应当从不能溶解内层聚合物材料的溶剂涂布。一般，内层配料从甲基乙基酮（MEK）、1-甲氧基-丙-2-醇、 γ -丁内酯和水的溶剂混合物涂布，从二乙酮（DEK）、水、乳酸甲酯和 γ -丁内酯的混

合物涂布，或从 DEK、水和乳酸甲酯的混合物涂布。外层配料一般从 DEK 或 DEK 和 1-甲氧基-丙-2-醇丙酮的混合物涂布。

或者，内层和外层可以通过常规挤出涂布方法从各层组合物的熔体混合物施用。通常，这些熔体混合物不含挥发性有机溶剂。

中间干燥步骤可以在各层配料的施用操作之间进行，从而在涂布其它配料之前除去溶剂。干燥步骤也有助于防止各层的混合。

制备本发明的多层可成像元件的代表性方法在下面的实施例 2 和 3 中描述。

成像条件

本发明的单层和多层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、印刷圆筒、印刷套筒和印刷带（包括柔性印刷网）。优选，这些可成像元件是印刷板前体。

印刷板前体可以具有任何有用的尺寸和形状（例如，正方形或长方形），具有位于合适基材上的必要可成像层。印刷圆筒和套筒是已知的旋转印刷元件，具有圆筒形式的基材和可成像层。中空或实心的金属核可以用作印刷套筒的基材。

在使用期间，单层和多层的可成像元件暴露于合适的辐射源，例如波长为 300-1400nm 的 UV、可见光或红外辐射，这取决于在辐射敏感组合物中存在的辐射吸收性化合物。优选，成像使用红外激光在 700-1200nm 的波长进行。用于暴露成像元件的激光优选是二极管激光，因为二极管激光系统的可靠性和低保养费用，但是也可以使用其它的激光例如气体或固态激光。对于激光成像的功率、强度和暴露时间的组合对于本领域技术人员而言是显而易见的。目前，在商购图象固定器中的高能激光或激光二极管发射出 800-850nm 或 1060-1120nm 的红外辐射。

成像设备可以仅仅用作板设置器，或可以直接引入到石印工艺中。在后一种情况下，印刷可以在成像后立即开始，从而显著降低印版设置时间。成像设备可以设计成平床记录器或鼓式记录器，其中将可成像元件安装到鼓的内部或外部圆筒表面。有用的成像设备可作为来自 Eastman Kodak Company 的 Creo Trendsetter[®] 图象设置器（Burnaby, British Columbia, Canada），其含有激光二极管，能发射波长为 830nm 的近红外辐射。其它合适的成像源包括在 1064nm 的波长操作的 Crescent 42T Platesetter（来自 Gerber Scientific, Chicago, IL）和 Screen PlateRite

4300 系列或 8600 系列板式设置器（来自 Screen, Chicago, IL）。其它有用的辐射源包括直接成像机，可以用于成像元件并与印刷板圆筒连接。合适的直接成像印刷机的例子包括 Heidelberg SM74-DI 机（来自 Heidelberg, Dayton, OH）。

成像速度可以在 $50\text{-}1500\text{mJ/cm}^2$ 的范围内，更特别是 $75\text{-}400\text{mJ/cm}^2$ 。

虽然激光成像在本发明实践中是优选的，但是成像可以通过任何其它能以图象方式提供热能的方法提供。例如，成像可以使用热蚀刻头（热印刷头）完成，称为“热印刷”，例如描述在美国专利 5,488,025（Martin 等）中。热印刷头可以商购（例如 Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001 和 TDK Thermal Head F415 HH7-1089）。

成像一般通过直接数字成像进行。图象信号作为二进位数据存储在计算机中。这些文件可以由窄平行光栅图象处理器（RIP）或其它合适的措施产生。二进位设计成定义颜色色调以及屏幕频率和角度。

可成像元件的成像产生了成像元件，其含有成像（曝光）和非成像（未曝光）区的潜在图象。用合适的碱性显影剂使成像元件显影，除去了最外层和在其下的层（包括内层）的曝光区域，并使基材的亲水性表面曝光。因此，这些可成像元件是“正性工作”（例如“正性工作”石印板前体）的。亲水性表面的曝光（或成像）区域排斥油墨，同时外层的未曝光（或非成像）区域接受油墨。

当未曝光（或非成像）区域被除去并保持曝光（成像）的区域，可成像元件是“负性工作”的。

对于正性工作更特别的是，显影进行足以除去外层和下层的成像（曝光）区域的时间，但不长到足以除去外层的非成像（未曝光）区域。因此，外层的成像（曝光）区域描述为在碱性显影剂中是“可溶的”或“可除去的”，因为与外层的非成像（未曝光）区域相比，它们在碱性显影剂中更容易被除去、溶解或分散。因此，术语“可溶的”也表示“可分散的”。

成像元件一般使用常规工艺条件显影。含水的碱性显影剂和基于溶剂的碱性显影剂都可以使用，后一种类型的碱性显影剂是优选的。

含水的碱性显影剂一般具有至少 7 的 pH，优选至少 11。pH 较高的碱性显影剂一般最好用于单层元件。有用的含水碱性显影剂包括 3000 Developer，9000 Developer，GOLDSTAR Developer，GREENSTAR

Developer, ThermalPro Developer, PROTHERM Developer, MX1813 Developer, 和 MX1710 Developer (都来自 Kodak Polychrome Graphics, 是 Eastman Kodak Company 的子公司)。这些组合物还通常包含表面活性剂、螯合剂(例如乙二胺四乙酸的盐)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)。

基于溶剂的碱性显影剂一般是一种或多种能与水混溶的有机溶剂的单相溶液。有用的有机溶剂是苯酚与环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物[例如乙二醇苯基醚(苯氧基乙醇)]、苜基醇, 乙二醇或丙二醇与具有6或更少的碳原子的酸形成的酯, 以及乙二醇、二甘醇或丙二醇的具有6或更少的碳原子的醚, 例如2-乙基乙醇和2-丁氧基乙醇。有机溶剂的存在量一般是0.5-15%, 基于显影剂总重量计。

代表性的溶剂碱性显影剂包括 ND-I Developer、955 Developer 和 956 Developer (来自 Kodak Polychrome Graphics, 是 Eastman Kodak Company 的子公司)。

一般, 通过用含显影剂的涂布器摩擦或擦拭外层而将碱性显影剂施用到成像元件上。或者, 成像元件可以用显影剂刷涂, 或显影剂可以通过用足够的力喷涂外层来施用以除去曝光区域。另外, 成像元件可以浸入显影剂中。在所有情况下, 显影的图象在具有优异耐环境化学品性的石印板中产生。

在显影之后, 成像元件可以用水洗涤并按照合适的方式干燥。干燥的元件也可以用常规胶溶液处理(优选阿拉伯胶)。

成像和显影的元件也可以以后烘烤方式烘烤, 从而提高所得成像元件的操作寿命。烘烤可以例如在220-240℃的温度进行7-10分钟或在120℃进行30分钟。

印刷可以通过将石印油墨和润版液施用到成像元件的印刷表面上进行。油墨被外层的非成像(未曝光或未除去)区域吸收, 润版液被由成像和显影工艺暴露的基材亲水性表面吸收。油墨然后被转移到合适的接收材料上(例如布、纸、金属、玻璃或塑料)以提供所需的图象痕迹。如果需要的话, 中间“转印布”辊可以用于将油墨从成像元件转移到接收材料。成像元件可以在痕迹之间清洁, 如果需要的话, 使用常规清洁方式和化学品进行。

以下实施例用于说明本发明, 但不限制本发明。

在实施例和分析方法中使用的组分和材料如下所示：

MEK 是甲基乙基酮。

DEK 是二乙基酮。

DAA 是二丙酮醇。

BLO 是 γ -丁内酯

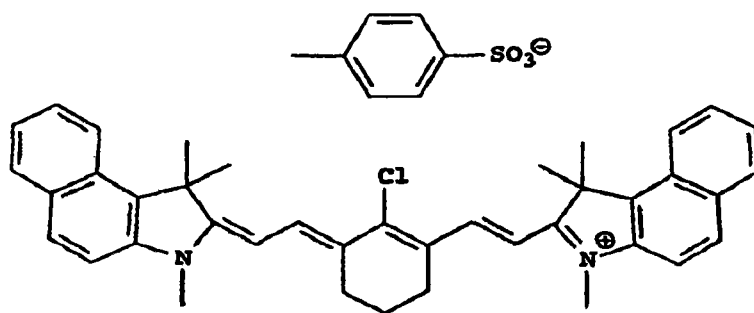
BC 是 2-丁氧基乙醇 (Butyl CELLOSOLVE[®])。

PGME 是 1-甲氧基丙-2-醇 (或 Dowanol PM)

956 Developer 是一种有机溶剂基(苯氧基乙醇)碱性显影剂(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA, 是 Eastman Kodak Company 的子公司)。

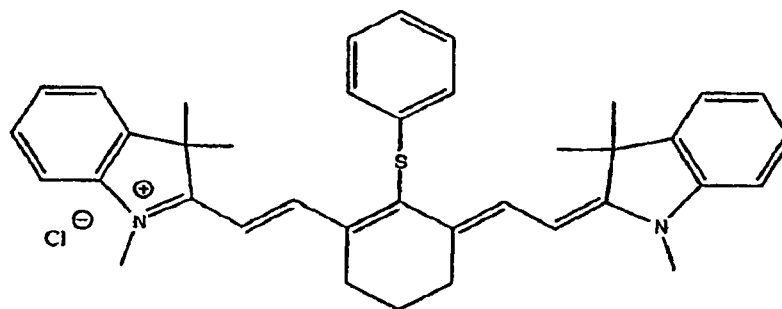
Goldstar Plus Developer 是一种含偏硅酸盐的显影剂, 来自 Kodak Polychrome Graphics.。

IR Dye A 来自 Eastman Kodak Company 并由下式表示：



IR Dye A

IR Dye B 由下式表示：



IR Dye B

乙基紫是 C.I. 42600 (CAS 2390-59-2, $\lambda_{\max}$ =596 nm), 具有式 (p-(CH₃CH₂)₂NC₆H₄)₃C⁺ Cl⁻ (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, USA)。

Basonyl 紫是 Basic Violet 3, $\lambda_{\max}$ =588 nm (Aldrich Chemical Co.)。

P3000 是 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)。

PD-140 是甲酚/甲醛酚醛清漆树脂 (75:25 间甲酚/对甲酚) (Borden Chemical, Columbus, OH, USA)。

LB 6564 是苯酚/甲酚清漆酚醛树脂 (来自 Rutgers-Plenco LLC, Sheboygan, Wisconsin)。

PD 494 是 m/p-甲酚清漆酚醛树脂 (来自 Borden Chemical)。

Durez 33816 是甲酚型酚醛清漆树脂 (来自 Durez-Sumitomo, Grand Island, NY)。

Byk[®] 307 是聚乙氧基化二甲基聚硅氧烷共聚物, 来自 Byk Chemie (Wallingford, CT), 是 25 重量%二甲苯/甲氧基丙基乙酸酯溶液的形式。

XDSA 是 4,6-二甲基-N,N'-二苯基-1,3-苯二磺酰胺。

KP654b 是 2-[2-[2-氯-3-[(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-亚吲哚-2-基)亚乙基]-1-环己烯-1-基]乙烯基]-1,3,3-三甲基-3H-溴化吲哚鎓 (来自 Honeywell Specialty Chemicals, Morristown, NJ)。

Silikophen P50X 是苯基甲基聚硅氧烷 (来自 Tego Chemie Service, Essen, Germany)。

制备以下聚合物并用于以下实施例中:

聚合物 A 的合成:

将 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN, 0.2 g)、N-苯基马来酰亚胺 (PMI, 6 g)、丙烯腈 (8 g)、甲基丙烯酰胺 (3 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (3 g) 和 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAC, 80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60°C, 并在氮气保护下搅拌 6 小时。在室温保持 72 小时后, 加入 AIBN (0.1 g), 将反应混合物加热回 60°C, 并再搅拌 5 小时。将反应溶液缓慢滴入正丙醇 (400 ml) 中, 形成沉淀物。过滤和用另外 200ml 正丙醇进行洗涤。在过滤和在低于 50°C 干燥后, 得到 18.0 g 的粘性固体

(聚合物 A)，此固体溶解在 82g DMAC 中备用。

聚合物 B 的合成:

将 AIBN (0.4 g)、PMI (16 g)、丙烯腈 (20 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (4g) 和 DMAC (80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃, 并在氮气保护下搅拌 6 小时, 然后加入 AIBN (0.1 g), 并继续反应过夜。反应混合物含有 27% 的聚合物 B, 并直接用于涂料配料中。

聚合物 C-1 (非粉末) 的合成:

将 AIBN (0.25 g)、PMI (6 g)、丙烯腈 (9.6g)、甲基丙烯酸 (2.4g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (2g) 和 DMAC (80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃, 并在氮气保护下搅拌 6 小时, 然后加入 AIBN (0.1 g), 并继续反应过夜。反应混合物含有 18% 的聚合物 C-1, 并直接用于涂料配料中。

聚合物 C-2 (粉末) 的合成:

将 AIBN (0.75 g)、PMI (18 g)、丙烯腈 (28.8g)、甲基丙烯酸 (7.2g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (6g) 和 DMAC (240 g) 放入 500-ml 三颈烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃, 并在氮气保护下搅拌 6 小时, 然后加入 AIBN (0.2 g), 并继续反应过夜。反应混合物含有 20% 的聚合物 C, 并缓慢滴入 2000ml 的正丙醇中, 形成沉淀物。过滤和用另外 400ml 正丙醇进行洗涤。在过滤和在低于 50℃ 干燥后, 得到 31g 的固体聚合物 C-2。

聚合物 D 的合成:

将 AIBN (0.4 g)、PMI (12 g)、丙烯腈 (24 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (4g) 和 DMAC (80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃, 并在氮气保护下搅拌 6 小时, 然后加入 AIBN (0.1 g), 并继续反应过夜。反应混合物含有 26% 的聚合物 D, 并直接用于涂料配料中。

聚合物 E 的合成:

将 AIBN (0.5 g)、PMI (22.5 g)、甲基丙烯酰胺 (3 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (4.5g) 和 DMAC (70 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中, 该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60

℃，并在氮气保护下搅拌过夜。反应混合物含有 30% 的聚合物 E，并直接用于涂料配料中。

聚合物 F 的合成：

将 AIBN (0.4 g)、PMI (10.5 g)、丙烯腈 (15 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (4.5g) 和 DMAC (70 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中，该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃，并在氮气保护下搅拌 6 小时，然后加入 AIBN (0.1 g)，并继续反应过夜。反应混合物含有 30% 的聚合物 F，并直接用于涂料配料中。

聚合物 G 的合成：

将 AIBN (0.25 g)、PMI (6 g)、丙烯腈 (9.6 g)、甲基丙烯酰胺 (1.4 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (3g) 和 DMAC (80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中，该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃，并在氮气保护下搅拌 6 小时，然后加入 AIBN (0.1 g)，并继续反应过夜。反应混合物含有 19% 的聚合物 G，并直接用于涂料配料中。

聚合物 H 的合成：

将 AIBN (0.25 g)、PMI (7g)、甲基丙烯酸 (2.4 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (1g) 和 DMAC (80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中，该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃，在 3 小时内分 4 份向烧瓶加入丙烯腈 (9.6 g)，然后加入 AIBN (0.1 g)，并在氮气保护下搅拌过夜。反应混合物含有 18% 的聚合物 H，并直接用于涂料配料中。

聚合物 I 的合成：

将 AIBN (0.25 g)、PMI (7 g)、丙烯腈 (10 g)、甲基丙烯酸 (3g) 和 DMAC (80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中，该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃，并在氮气保护下搅拌过夜。检测到 19.1% 的固含量。将溶液在 1L 水中沉淀，过滤固体，并在 50℃ 干燥 5 小时。得到聚合物 I (17g)。

聚合物 J 的合成：

将 AIBN (0.4 g)、PMI (14g)、甲基丙烯酸 (3g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (3g) 和 DMAC (60 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中，该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 80℃，并

在氮气保护下搅拌过夜。检测到 20.1% 的固含量。将溶液在 1L 水中沉淀，过滤固体，并在 50℃ 干燥 5 小时。得到聚合物 J (18g)。

聚合物 K 的合成:

将 AIBN (0.4 g)、丙烯腈 (18 g)、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (2g) 和 DMAC (80 g) 放入 250-ml 三颈烧瓶中，该烧瓶配备有磁力搅拌、温度控制器和氮气入口。将混合物加热到 60℃，并在氮气保护下搅拌过夜。反应混合物含有 20% 的聚合物 K，并直接用于涂料配料中。

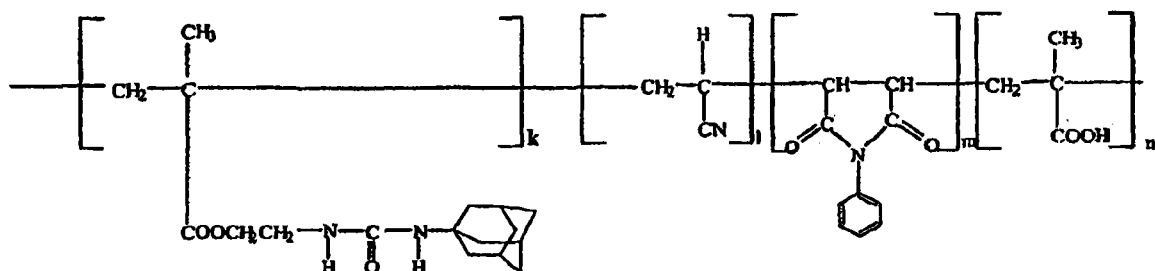
中间体 I 的合成:

DMAC (115.7 g) 和 1-金刚烷胺 (25 g, 0.1653 当量) 加入 500 ml 两颈玻璃烧瓶中，该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。将反应混合物加热到 90℃，直到溶液变透明。然后冷却到室温，在 30 分钟内滴加入 24.36 g 甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯 (IEM, 0.1570 当量)。反应放热达到 46℃，10 分钟后冷却到 35℃。然后将反应混合物再搅拌 1 小时。反应的完成通过使用 IR 光谱检测异氰酸酯基在 2275cm^{-1} (UR4446) 处消失来确认。质子 NMR (在 DMSO- d_6 中): δ (ppm) 1.50-2.00 (18H, m), 3.19 (2H, quartet), 3.98 (2H, t), 5.60 (1H, s), 5.65 (1H, s), 5.77 (1H, t), 和 6.02 (1H, s)。NMR 光谱也显示在 1.92, 2.74 和 2.90 ppm 处的溶剂二甲基乙酰胺峰。

聚合物 L 的合成:

将 DMAC (172.66 g)、中间体 I (11 g, 30% NV)、丙烯腈 (6 g)、PMI (1.5 g)、甲基丙烯酸 (1.2 g) 和 AIBN (0.125g, Vazo-64, 来自 Dupont de Nemours Co) 加入 500 ml 四颈玻璃烧瓶中，该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。在氮气氛下将反应混合物加热到 80℃。然后，在 2 小时内于 80℃ 加入含有中间体 I (34 g, 30% NV)、丙烯腈 (18 g)、N-PMI (6 g)、甲基丙烯酸 (3.8 g) 和 AIBN (0.25 g, Vazo-64) 的预混物。添加结束之后，加入 0.4 g 的 AIBN。反应再在 80℃ 继续 14 小时，并在此期间再加入 0.4 g AIBN。聚合物转化率是 >98%，基于非挥发性物质的百分比确定。在 20.1% 非挥发物质下的溶液粘度是 "A" (G.H'33)，约 50 cps。用来自 Silverston (Model # L4RT-A) 的多用途高剪切实验室混合物在 6000RPM 使用 4500 g 水 & 1500 g 冰将树脂溶液以粉末形式沉淀。溶液然后过滤，

产物聚合物 L 使用干燥烘箱(来自 InterMetro Industries Corporation, PA) 在 40℃ 干燥。最终的聚合物酸值是 65.0 mg/KOH。单体中间体 I/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酸的重量的比是 27/48/15/10。聚合物 L 的结构如下所示:



聚合物 M 的合成:

将 DMAC (170.5g)、中间体 I (5.5g, 30% NV)、丙烯腈 (5.25 g)、PMI (2.5 g)、甲基丙烯酸 (1.25 g) 和 AIBN (0.125g, Vazo-64) 加入 500 ml 四颈玻璃烧瓶中, 该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。在氮气氛下将反应混合物加热到 80℃。然后, 在 2 小时内于 80℃ 加入含有中间体 I (34 g, 30% NV)、丙烯腈 (15g)、PMI (7.5 g)、甲基丙烯酸 (5 g) 和 AIBN (0.25 g, Vazo-64) 的预混物。添加结束之后, 加入 0.4 g 的 AIBN, 反应在 80℃ 再进行 14 小时。在反应期间, 再分两次加入 AIBN (0.4 g)。聚合物转化率是 >98%, 基于非挥发性物质的百分比确定。在 20.0% 非挥发物质下的溶液粘度是 "A" (G.H'33), 约 50 cps。用来自 Silverston (Model # L4RT-A) 的多用途高剪切实验室混合物在 6000RPM 使用 4500 g 水 & 1500 g 冰将树脂溶液以粉末形式沉淀。溶液然后过滤, 固体产物使用干燥烘箱在 40℃ 干燥。最终的聚合物酸值是 80.70 mg/KOH。中间体 I/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酸的重量的比是 27/40.5/20/12.5。

聚合物 N 的合成:

将 DMAC (170.5g)、中间体 I (5.5g, 30% NV)、丙烯腈 (6.0 g)、PMI (3.25 g)、甲基丙烯酸 (1.25 g) 和 AIBN (0.125g, Vazo-64) 加入 500 ml 四颈玻璃烧瓶中, 该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。在氮气氛下将反应混合物加热到 80℃。然后, 在 2 小时内于 80℃ 加入含有中间体 I (34 g, 30% NV)、

丙烯腈 (18g)、PMI (9.75 g)、甲基丙烯酸 (5.0 g) 和 AIBN (0.25 g, Vazo-64) 的预混物。添加结束之后, 加入 0.4 g 的 AIBN, 反应在 80℃ 再进行 14 小时, 在此期间加入 AIBN (0.5 g)。聚合物转化率是 >98%, 基于非挥发性物质的百分比确定。在 20.0% 非挥发物质下的溶液粘度是 "A" (G.H'33), 约 50 cps。用来自 Silverston (Model # L4RT-A) 的多用途高剪切实验室混合物在 6000RPM 使用 4500 g 水 & 1500 g 冰将树脂溶液以粉末形式沉淀。溶液然后过滤, 产物使用干燥烘箱在 40℃ 干燥。最终的聚合物酸值是 80.70 mg/KOH。中间体 I/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酸的重量比是 13.5/48/26/12.5。

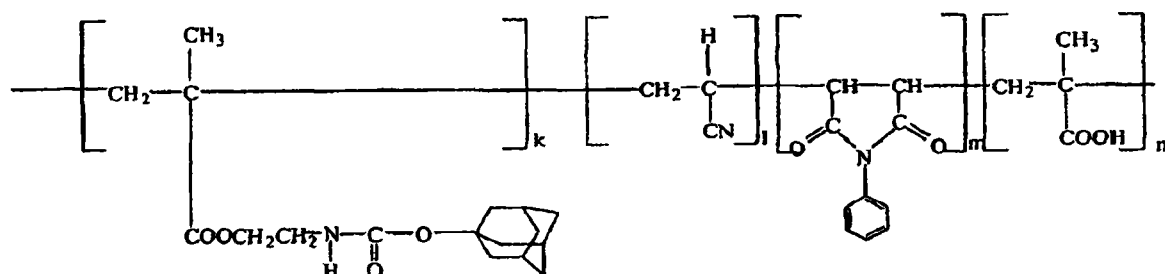
中间体 II 的合成:

DMAC (115.4 g) 和 1-金刚烷醇 (25 g, 0.1642 当量)、二月桂酸二丁锡 (0.25g) 和甲氧基苯酚 (0.10g) 加入 250 ml 三颈玻璃烧瓶中, 该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。将反应混合物加热到 60℃。所得溶液是透明的。然后在 60 分钟内滴加入甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯 (24.20 g, 0.1560 当量)。反应混合物于 65℃ 再搅拌 8 小时。反应的完成通过使用 IR 光谱检测异氰酸酯基在 2275cm^{-1} 处消失来确认。质子 NMR (在 DMSO- d_6 中): δ (ppm) 1.40-2.10 (18H, m), 3.16 (2H, quartet), 4.01 (2H, t), 5.63 (1H, s), 6.02 (1H, s) 和 6.98 (1H, t)。NMR 光谱也显示在 1.92, 2.74 和 2.90 ppm 处的溶剂 DMAC 峰。

聚合物 O 的合成:

将 DMAC (170.5 g)、中间体 II (11.0 g, 30% NV)、丙烯腈 (5.25 g)、PMI (2.5 g)、甲基丙烯酸 (1.25 g) 和 AIBN (0.125g, Vazo-64) 加入 500 ml 四颈玻璃烧瓶中, 该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。在氮气氛下将反应混合物加热到 80℃。然后, 在 2 小时内于 80℃ 加入含有中间体 II (34 g, 30% NV)、丙烯腈 (15.0g)、PMI (7.5 g)、甲基丙烯酸 (5.0 g) 和 AIBN (0.25 g, Vazo-64) 的预混物, 然后加入 0.4 g 的 AIBN。反应在 80℃ 再继续进行 14 小时, 在此期间加入 0.70 g 的 AIBN。聚合物转化率是 >98%, 基于非挥发性物质的百分比确定。在 20.0% 非挥发物质下的溶液粘度是 "A" (G.H'33), 约 50 cps。用来自 Silverston (Model # L4RT-A) 的多用途高剪切实验室混合物在 6000RPM 使用 4500 g 水 & 1500 g 冰将树脂

溶液以粉末形式沉淀。溶液然后过滤，产物使用干燥烘箱在 40℃ 干燥。最终的聚合物酸值是 80.7 mg/KOH。中间体 II/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酸的重重量比是 27/40.5/20/12.5。聚合物的结构如下所示：



聚合物 P 的合成：

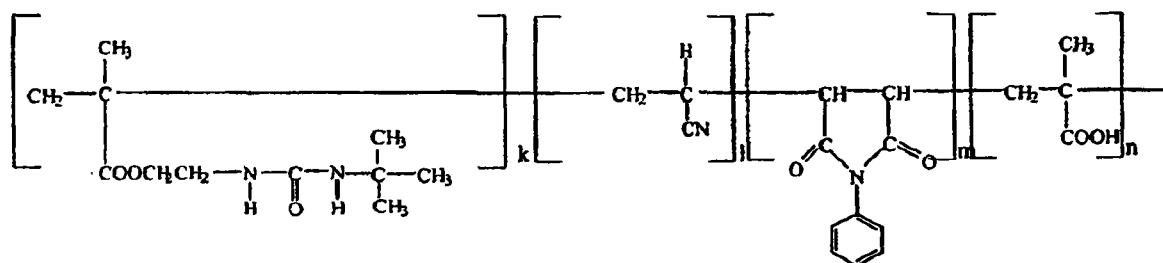
将 DMAC (170.5g)、中间体 II (5.5g, 30% NV)、丙烯腈 (6.0 g)、PMI (3.25g)、甲基丙烯酸 (1.25 g) 和 AIBN (0.125g, Vazo-64) 加入 500 ml 四颈玻璃烧瓶中，该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。在氮气氛围下将反应混合物加热到 80℃。然后，在 2 小时内于 80℃ 加入含有中间体 I (17.0 g, 30% NV)、丙烯腈 (18.0g)、PMI (9.75 g)、甲基丙烯酸 (5.0 g) 和 AIBN (0.25 g, Vazo-64) 的预混物，然后加入 0.4 g 的 AIBN，反应在 80℃ 再进行 14 小时，在反应期间加入 AIBN (0.35g)。聚合物转化率是 >98%，基于非挥发性物质的百分比确定。在 20.0% 非挥发物质下的溶液粘度是 "A" (G.H'33)，约 50 cps。用来自 Silverston (Model # L4RT-A) 的多用途高剪切实验室混合物在 6000RPM 使用 4500 g 水 & 1500 g 冰将树脂溶液以粉末形式沉淀。溶液然后过滤，产物使用干燥烘箱在 40℃ 干燥。最终的聚合物酸值是 80.7 mg/KOH。中间体 II/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酸的重重量比是 13.5/48/26/12.5。

中间体 III 的合成：

DMAC (103.4 g) 和叔丁胺 (14.83 g, 0.2 当量) 加入 250 ml 三颈玻璃烧瓶中，该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。然后在 30 分钟内在室温滴加入甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯 (29.5 g, 0.19 当量)。反应放热达到 37℃，10 分钟后加热到 40℃。反应混合物再搅拌 1 小时。反应的完成通过使用 IR 光谱检测异氰酸酯基在 2275cm⁻¹ 处消失来确认。

聚合物 Q 的合成:

将 DMAC (170.5 g)、中间体 III (11.0 g, 30% NV)、丙烯腈 (5.25 g)、PMI (2.5 g)、甲基丙烯酸 (1.25 g) 和 AIBN (0.125g, Vazo-64) 加入 500 ml 四颈玻璃烧瓶中, 该烧瓶配备有加热套、温度控制器、磁力搅拌器、冷凝器、等压加料漏斗和氮气入口。在氮气氛下将反应混合物加热到 80℃。然后, 在 2 小时内于 80℃ 加入含有中间体 III (34.0 g, 30% NV)、丙烯腈 (15.0g)、PMI (7.5 g)、甲基丙烯酸 (5.0 g) 和 AIBN (0.25 g, Vazo-64) 的预混物。添加结束之后, 再加入 0.4 g 的 AIBN。反应在 80℃ 再继续进行 14 小时, 在此期间加入 1.2 g 的 AIBN。聚合物转化率是 >98%, 基于非挥发性物质的百分比确定。在 20.0% 非挥发物质下的溶液粘度是 "A" (G.H'33), 约 50 cps。用来自 Silverston (Model # L4RT-A) 的多用途高剪切实验室混合物在 4000RPM 使用 4500 g 水 & 1500 g 冰将树脂溶液以粉末形式沉淀。溶液然后过滤, 产物使用干燥烘箱在 40℃ 干燥。最终的聚合物酸值是 80.7 mg/KOH。中间体 III/丙烯腈/N-苯基马来酰亚胺/甲基丙烯酸的重量的比是 27/40.5/20/12.5。聚合物的结构如下所示:



实施例 1: 正性工作的单层可成像元件

通过将下表 I 中所列的配料 1、2、3、4、5a 和 5b 的组分溶解在溶剂中制备单层可成像元件。为了对比, 配料 1、2 和 3 含有 10% 耐溶剂性粘合剂 (聚合物 A-C), 而配料 4、5a 和 5b 不包含这些粘合剂。

表1

组分	配料1 (重量%)	配料2 (重量%)	配料3 (重量%)	配料4 (重量%)	配料5a (重量%)	配料5b (重量%)
LB6564	30.6	40.1	30.6	63.3	63.3	63.3
PD494	0	0	0	0	24.8	24.8
Durez 33816	43.4	33.9	43.4	24.8	-	-
本发明 聚合物	聚合物A (10.2)	聚合物B (10.2)	聚合物C (10.2)	2.0*	2.0*	2.0*
XDSA	5.6	5.6	5.6	5.5	-	-
Basonyl violet	1.9	1.9	1.9	1.9	2	2
KF654b	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
IR Dye A	1.4	1.4	1.4	1.4	1.0	1.0
Silikophen P50X	6	6	6	6	6	6
Byk® 307	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
Dioxolane					65	
MEK	65	65	60	20		20
PGME	15	15	10	80	15	80
BLO	10	10	30		10	
Water	10	10			10	

* 乙酸纤维素邻苯二甲酸氢盐 (Sigma-Aldrich) 用作耐溶剂性组分。

用 Meyer 棒所有配料涂在同一批次的粒化并阳极化的铝上,得到在所有元件上的干涂布重量为 1.5g/m^2 。溶剂通过在 123°C 干燥 50 秒来除去。在可成像元件涂布和干燥之后,将它们在 55°C 和 80%RH 相对湿度下调节 72 小时。

在调节之后,可成像元件使用常规 Creo Trendsetter 3244 (Creo Inc. Burnaby, British Columbia, Canada) 成像,然后在 Americas 处理器 (Kodak Polychrome Graphics) 的水银中在 750 mm/min 的处理速度下在 23°C 显影,其中含有商购的 Goldstar Plus 显影剂。

数字成像速度和可成像元件的耐溶剂性使用以下方法测定。结果列在下表 II 中。

板的数字成像速度限定在曝光水平 (单位是 mJ/cm^2), 要求清除 50% 十字板图案, 使用 D196 密度计检测 (Gretag MacBeth, Regensdorf, Switzerland)。

耐溶剂性通过读取在浸入浓缩润版液中 8 小时之前和之后的固体表面上的 ΔOD (Δ 光学密度) 检测。浓缩润版液含有 6% 的 Astro Mark 3 自来水添加剂 (Nikken Chemical Ltd., Tokyo, Japan)、10% 的异丙醇 (Sigma-Aldrich St Louis, MO) 和 84% 的通过反渗透提纯的水。

表 II

配料	数字速度 (mJ)	耐溶剂性 (ΔOD)
1	160	-0.04
2	200	-0.06
3	200	0.00
4	160	-0.10
5a	170	-0.23
5b	160	-0.16

结果显示,在配料 1-3 中使用所有三种聚合物 A、B 和 C 改进了所得涂料的耐溶剂性 (也就是,在浸泡在润版液之前和之后的 OD 变化很小)。

实施例 2: 正性工作的多层可成像元件
多层可成像元件如下制备:

底层(内层): 通过将本发明聚合物(6.0137 g, 表 III)溶解在 BLO (9.27 g)、PGME (13.9 g)、MEK (60.26 g) 和水 (9.27 g) 的溶剂混合物中制备涂料配料。然后向此溶液中加入 IR Dye A (1.06 g), 随后加入 BYK[®]307 (0.211 g)。所得的溶液布在铝基材上, 达到 1.5 g/m^2 的干涂料重量。

顶层(外层): 将 P-3000 (1.5025 g)、PD-140 (3.4685 g)、乙基紫 (0.014 g)、BYK[®]307 (0.149 g) 在 DEK (85.38 g) 和丙酮 (9.48 g) 中的涂料配料涂在底层(外层)上, 得到 0.5 g/m^2 的干涂料重量。

可成像元件被热成像到常规 Creo Trendsetter 3244 (Creo Products, Burnaby, BC, Canada) 上, 其具有激光二极管排列, 在 830 nm 发射, 并具有 $80\text{-}140 \text{ mJ/cm}^2$ 的各种曝光功率。曝光的元件使用 956 Developer (Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA) 显影。除去曝光区域以显现出亲水性基材。

含有聚合物 A、C-1、C-2 和 H 的元件显示在显影后在 $<120 \text{ mJ/cm}^2$ 的良好图象。也观察"显影剂清除时间"(也就是, 当施用显影剂时, 完全或部分除去内层且不存在外层的时间)。

通过以下方法检测在内部含有各种聚合物的元件的耐溶剂性和热烘烤性, 结果列在表 III 中。

(a) BC 滴落实验: 将丁基溶纤剂溶液(80%水溶液)以最大 15 分钟的有规则间隔滴在内层表面上。使用的评价标准是: 优异(在达到 15 分钟时没有明显的涂料损伤), 良好(达到 10 分钟时没有明显的涂料损伤), 差(在 5 分钟内有明显的涂料损伤)。

(b) DAA 滴落实验: 将双丙酮醇溶液(80%水溶液)以最大 15 分钟的有规则间隔滴在内层表面上。使用的评价标准是: 优异(在达到 15 分钟时没有明显的涂料损伤), 良好(达到 10 分钟时没有明显的涂料损伤), 差(在 5 分钟内有明显的涂料损伤)。

(c) 热烘烤性实验: 将一种 PS 板图象清除剂 PE-35 (来自 DIC, 日本)以最大 5 分钟的有规则间隔涂到已经在 230°C 烘烤 8 分钟的内层表面上。使用的评价标准是: 优异(在达到 5 分钟时没有明显的涂料损伤), 良好(达到 1 分钟时没有明显的涂料损伤), 差(在 1 分钟内有明显的涂料损伤)。

表 III

聚合物 编号	显影剂清除时间 (秒)	BC滴落实验	DAA滴落实验	热烘烤性
A	5	良好	良好	良好
D	>30	优异	优异	良好
B	>30	优异	优异	良好
E	>30	良好	差	差
F	>30	优异	优异	良好
G	>30	优异	优异	良好
C-1	5-10	优异	良好	优异
C-2	5-10	优异	良好	优异
H	5	优异	良好	良好
I	5-10	良好	差	差
J	5-10	差	良好	差
K	N/a	优异	差	优异

这些结果显示含有从乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯和丙烯腈衍生的重复单元的聚合物提供改进的耐溶剂性和热烘烤性。考虑所有三种性能，即显影性、耐化学品性和热烘烤性，聚合物 C-1 和 C-2 是用于内层中的最好聚合物。

实施例 3：正性工作的多层可成像元件

多层可成像元件如下制备：

底层（内层）：通过将上述本发明聚合物（6.0137 g，表 IV）溶解在 BLO（9.27 g）、PGME（13.9 g）、MEK（60.26 g）和水（9.27 g）的溶剂混合物中制备涂料配料。然后向此溶液中加入 IR Dye A（1.06 g）随后加入 BYK[®]307（0.211 g）。所得的溶液布在铝石印基材上，达到 1.5 g/m² 的干涂料重量。

顶层（外层）：将 P-3000（1.5025 g）、PD-140（3.4685 g）、乙基紫（0.014 g）、BYK[®]307（0.149 g）在 DEK（85.38 g）和丙酮（9.48 g）中的涂料配料涂在底层（内层）上，得到 0.5 g/m² 的干涂料重量。

所得的可成像元件被热成像到 Creo Trendsetter 3244（Creo Products, Burnaby, BC, Canada）上，其具有激光二极管排列，在 830

nm 发射, 并具有 $100\text{-}200\text{ mJ/cm}^2$ 的各种曝光功率。曝光的元件使用 956 Developer (Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA) 显影。除去曝光区域以显现出亲水性基材。

含有聚合物 L、M、N、O、P 和 Q 的元件显示在显影后在 $140\text{-}180\text{ mJ/cm}^2$ 的良好图象。也观察"显影剂清除时间"(也就是, 当施用显影剂时, 完全或部分除去内层且不存在外层的时间)。

通过以下方法检测在含有聚合物 L-Q 的元件的耐溶剂性和热烘烤性, 结果列在表 IV 中。实验如实施例 2 所述进行。

表 IV

聚合物编号	显影剂清除时间 (秒)	BC 滴落 实验	DAA 滴落 实验	热烘烤性
L	20	优异	良好	优异
M	10	优异	良好	优异
N	15	优异	良好	优异
O	20	优异	良好	优异
P	25	优异	良好	优异
Q	10	差	差	优异

这些结果显示使用含有金刚烷基侧基的聚合物提供了改进的耐溶剂性并同时保持所需的热烘烤性。

实施例 4: 负性工作的多层可成像元件

涂料配料通过将 0.58 g 的聚合物 N、0.69 g 的聚氨酯丙烯酸酯 (UR 3447, (通过 Desmodur 100 与丙烯酸羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应制备)、0.12 g 的 Sartomer 355 (二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯, Sartomer Co., Inc.)、0.068g 的 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-二(三氯甲基)-2-三嗪、0.036 g 的 N-苯基亚氨基二乙酸、0.023 g 的 IR Dye B、0.017 g 的晶体紫 (PCAS, Longjumeau, France) 和 0.03 g 的 10% Byk[®] 307 溶解在 8.16 g 的 PGME、8.21 g 的 MEK 和 1.85 g 的 BLO 中制备。

用上述配料涂布已经用氟化磷后处理的电化学粒化和阳极化的铝

基材, 从而提供干涂料重量为约 1.2 g/m^2 的内层。涂料配料使用绕线棒涂布, 然后在 Ranar 转换炉中在约 90°C 干燥约 30 秒停留时间。

外层配料通过将 16.3 g 的 9.7% Airvol 203 (一种聚乙烯醇) 水溶液、1.39 g 的 20% 聚乙烯基咪唑水溶液、1.18 g 的 2-丙醇和 11.1 g 的水混合制备。将此配料按照与内层配料相似的方式涂布, 前提是得到具有约 0.8 g/m^2 的干涂料重量的两层元件。

所得的可成像元件 (即, 印刷板前体) 被放到 CREO Trendsetter 3244 x 图象固定器 (Creo, Burnaby, British Columbia, Canada, Eastman kodak Company 的子公司) 上, 并暴露于 $80\text{-}420 \text{ mJ/cm}^2$ 成像功率下的 830 nm IR 激光。所得的印刷板然后在 956 Developer (Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT 制造) 中于 25°C 显影。在曝光区域中得到了强的实心图象, 成像功率是约 250 mJ/cm^2 。

实施例 5: 负性工作的多层可成像元件

涂料配料通过将 0.58 g 的聚合物 P、0.69g 的 UR 3447、0.12 g 的 Sartomer 355、0.068g 的 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-二(三氯甲基)-2-三嗪、0.036g 的 N-苯基亚氨基二乙酸、0.023 g 的 IR Dye B、0.017 g 的晶体紫 (PCAS, Longjumeau, France) 和 0.03 g 的 10% Byk[®] 307 溶解在 8.16 g 的 PGME、8.21 g 的 MEK 和 1.85 g 的 BLO 中制备。按照实施例 4 所述的方式, 用上述配料涂布已经用氟化磷后处理的电化学粒化和阳极化的铝基材, 从而提供干涂料重量为约 1.2 g/m^2 的内层。

外层配料通过将 16.3 g 的 9.7% Airvol 203 水溶液、1.39 g 的 20% 聚乙烯基咪唑水溶液、1.18 g 的 2-丙醇和 11.1 g 的水混合制备。将此配料按照相似的方式涂布, 得到具有约 0.8 g/m^2 的外层干涂料重量的两层可成像元件。

所得的可成像元件如实施例 4 所述进行成像和显影。在曝光区域中得到了强的实心图象, 成像功率是约 250 mJ/cm^2 。

实施例 6: 负性工作的多层可成像元件

涂料配料通过将 0.58 g 的聚合物 C-2、0.69g 的 UR 3447、0.12 g 的 Sartomer 355、0.068g 的 2-(4-甲氧基苯基)-4,6-二(三氯甲基)-2-三嗪、0.036g 的 N-苯基亚氨基二乙酸、0.023 g 的 IR Dye B、0.017 g 的晶体紫

(PCAS, Longjumeau, France) 和 0.03 g 的 10% Byk[®] 307 溶解在 8.16 g 的 PGME、8.21 g 的 MEK 和 1.85 g 的 BLO 中制备。按照实施例 4 所述的方式, 用上述配料涂布已经用氟化磷后处理的电化学粒化和阳极化的铝基材, 从而提供干涂料重量为约 1.2 g/m^2 的内层。

外层配料通过将 16.3 g 的 9.7% Airvol 203 水溶液、1.39 g 的 20% 聚乙烯基咪唑水溶液、1.18 g 的 2-丙醇和 11.1 g 的水混合制备。将此外层配料按照相似的方式涂布, 得到具有约 0.8 g/m^2 的外层干涂料重量的两层可成像元件。

所得的可成像元件如实施例 4 所述进行成像和显影。在曝光区域中得到了弱图象, 成像功率是约 400 mJ/cm^2 。