



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102256792 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 200980151905. 6

C08F 16/06 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 14

C08F 18/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 216/06 (2006. 01)

12/339, 469 2008. 12. 19 US

C08F 218/00 (2006. 01)

C08F 116/06 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011. 06. 17

DE 2130283 , 1971. 12. 23, 说明书第2页第6
栏 - 第5页第3栏, 权利要求1-2.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/006533 2009. 12. 14

W0 01/09682 A2, 2001. 02. 08, 权利要求1.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/080102 EN 2010. 07. 15

EP 1543046 B1, 2006. 05. 10, 权利要求1.

审查员 周寻

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·勒瓦龙 G·布里纳 V·卡佩

L·波斯特 M·鲁宾 T·库特塞

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 刘辛 李连涛

(51) Int. Cl.

B41C 1/10 (2006. 01)

C08F 8/12 (2006. 01)

C08F 8/14 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

阳图制版可成像元件及其制造方法

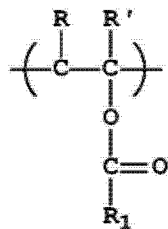
(57) 摘要

一种辐射敏感组合物可被用于制备具有改良的敏感性和耐溶剂性的阳图制版可成像元件(positive-working imageable elements)。这些元件可用于制造平版印版和印刷电路板。该组合物包含水不溶的聚合胶黏剂,其具有至少20mol%的包含羟基芳基羧酸酯基团(部分可被环状酰亚胺部分所取代)的重复单元。

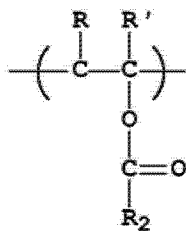
1. 阳图制版可成像元件,其包含其上具有可成像层的衬底,该可成像层包含水不溶性聚合胶黏剂和红外线辐射吸收化合物,

其中所述聚合胶黏剂包含占总重复单元至少 20mol% 的具有悬挂羟基芳基羧酸酯基团的重复单元。

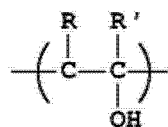
2. 如权利要求 1 所述的元件,其中所述聚合胶黏剂包含由如下结构 (Ia) 至 (Ic) 表示的重复单元:



(Ia)



(Ib)



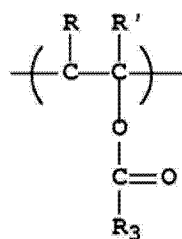
(Ic)

其中基于总重复单元,该结构 (Ia) 的重复单元的量 0 至 22mol%,该结构 (Ib) 的重复单元的量 20 至 85mol%,该结构 (Ic) 的重复单元的量 5 至 40mol%,R 和 R' 独立地为氢或者取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的环烷基基团或者卤素基团,R₁ 为取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的环烷基基团或者非羟基芳基基团的取代或未取代的芳基基团,R₂ 为任选取代的羟基芳基基团。

3. 如权利要求 2 所述的元件,其中 R₂ 为未取代的羟基芳基基团。

4. 如权利要求 2 所述的元件,其中 R₂ 为被环状酰亚胺基团取代的羟基芳基基团。

5. 如权利要求 3 所述的元件,其中所述聚合胶黏剂进一步包含数量为 0 至 60mol% 的结构 (Ib') 表示的重复单元:



(Ib')

其中 R_3 为被环状酰亚胺基团取代的羟基芳基基团,且由结构 (Ib) 和 (Ib') 表示的重复单元的量占至少 20mol%。

6. 如权利要求 5 所述的元件,其中基于总重复单元,该结构 (Ia) 表示的重复单元的量 为 2 至 12mol%,该结构 (Ic) 表示的重复单元的量 为 10 至 35mol%,且由结构 (Ib) 和 (Ib') 表示的重复单元的量 的总和为至少 20mol%。

7. 如权利要求 5 所述的元件,其中 R 和 R' 独立地为氢或者甲基基团, R_1 为具有 1-12 个碳原子的取代或未取代的烷基基团, R_2 为羟苯基基团,而 R_3 为具有取代或未取代的苯邻二甲酰亚胺基团的羟苯基基团。

8. 如权利要求 1 所述的元件,其中所述聚合胶黏剂的量为所述可成像层的总干重的 40 至 95 重量%,所述红外线辐射吸收化合物基于其所处的层的总干重为 0.1 至 30 重量%。

9. 如权利要求 1 所述的元件,进一步在所述可成像层中包含着色染料或者 UV- 或可见光敏感成分,或者在所述可成像层中包含着色染料和 UV- 或可见光敏感成分两者。

10. 如权利要求 1 所述的元件,进一步包含显影增强组合物。

11. 如权利要求 10 所述的元件,其中所述聚合胶黏剂的量为 40 至 95 重量%,且所述红外线辐射吸收化合物的量为 1 至 15 重量%。

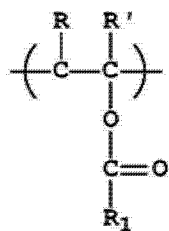
12. 制造成像元件的方法,其包括:

A) 成影像地曝光权利要求 1 所述的阳图制版可成像元件,以在 700-1200nm 的波长下在成影像地曝光后的元件中提供曝光和非曝光区域,和

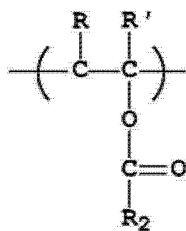
B) 对所述成影像地曝光后的元件显影,以仅去除所述曝光区域。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述可成像元件成像,以提供具有含铝的亲水性衬底的平版印版。

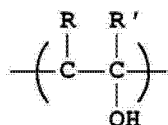
14. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述聚合胶黏剂包含由如下结构 (Ia) 至 (Ic) 表示的重复单元:



(Ia)



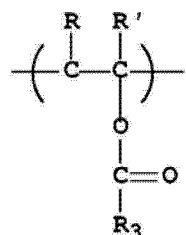
(Ib)



(Ic)

其中基于总重复单元,该结构 (Ia) 的重复单元的量 为 0 至 22mol%,该结构 (Ib) 的重复单元的量 为 20 至 85mol%,该结构 (Ic) 的重复单元的量 为 5 至 40mol%,R 和 R' 独立地为氢或者取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的环烷基基团或者卤素基团,R₁ 为取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的环烷基基团或者非羟基芳基基团的取代或未取代的芳基基团,R₂ 为任选取代的羟基芳基基团。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述聚合胶黏剂进一步包含数量为 0 至 60mol% 的结构 (Ib') 表示的重复单元:



(Ib')

其中 R₃ 为被环状酰亚胺基团取代的羟基芳基基团,且由结构 (Ib) 和 (Ib') 表示的重复单元存在的量为至少 20mol%。

阳图制版可成像元件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及辐射敏感组合物和采用该组合物制备的阳图制版可成像元件。本发明还涉及使这些元件成像以提供可用作平版印版或印刷电路板的成像元件的方法。

[0002] 背景技术

[0003] 在平版印刷中,被称为成像区的接受油墨的区域在亲水表面上形成。当该表面被水润湿时施加油墨,亲水区保留水并排斥油墨,而油墨接受区接受油墨并排斥水。然后将油墨转移至在其上复制该图像的合适材料的表面。在某些情况下,油墨可先被转移至中间胶布,后者随后被用于将油墨转移至在其上复制该图像的材料表面。

[0004] 可用于制备平版(或胶版)印刷板的可成像元件通常包含施加在衬底亲水表面(或中间层)上的一个或多个可成像层。该可成像层可包含一种或多种分散在合适的胶黏剂中的辐射敏感成分。在成像后,可通过合适的显影剂去除可成像层的曝光区域或非曝光区域,露出下方的衬底亲水表面。如果曝光的区域被去除,该元件被认为是阳图制版。相反地,如果非曝光的区域被去除,该元件被认为是阴图制版。在每种情况下,可成像层中剩余的区域是可接受油墨的,且通过显影过程露出的亲水表面的区域接受水或水性溶液(通常是润湿液)并排斥油墨。

[0005] 类似地,阳图制版组合物可被用于在印刷电路板(PCB)生产、厚-薄膜电路、电阻器、电容器和电感器、多晶片装置、集成电路以及激活半导体装置中形成抗蚀图形。

[0006] 已知“激光直接成像”法(LDI)可由来自计算机的数字数据直接形成胶版印版或印刷电路板,并相对于以前使用蒙版用照相胶片的工艺具有众多优点。在该领域中已从更有效的激光、改良的可成像组合物及其成分方面取得了很大的发展。

[0007] 热敏可成像元件可被分类为响应、暴露至或吸收合适量的热能时经历化学转化的可成像元件。热诱导化学转化的性质可融化元件中的可成像组合物,或者改变其在特定显影剂中的溶解度,或者改变该热敏层的表层的粘着性或亲水性或疏水性。这样,热成像可用于曝光可成像层的预定区域,从而用作PCB生产中的平版印刷表面或抗蚀图形。

[0008] 含有酚醛清漆或其他酚聚合胶黏剂以及重氮醌成像成分的阳图制版可成像组合物已在平版印版和感光耐蚀工业中流行多年。基于各种酚醛树脂和红外线辐射吸收化合物的可成像组合物也众所周知。

[0009] 可用于热记录材料的各种热敏组合物描述于专利GB 1,245,924(Brinckman)中,由此可成像层的任意给定区域在给定溶剂中的溶解度可通过加热该层而得到提高,加热该层通过间接暴露至来自最初与记录材料接触的图像所在的背景区域投射或反射的短期高强度可见光和/或红外线辐射达到。

[0010] 热可成像、单层或多层元件还描述于WO 97/39894(Hoare等人)、WO 98/42507(West等人)、WO 99/11458(Ngueng等人)、美国专利5,840,467(Kitatani)、6,060,217(Ngueng等人)、6,060,218(Van Damme等人)、6,110,646(Urano等人)、6,117,623(Kawauchi)、6,143,464(Kawauchi)、6,294,311(Shimazu等人)、6,352,812(Shimazu等人)、6,593,055(Shimazu等人)、6,352,811(Patel等人)、

6,358,669 (Savariar-Hauck 等人) 和 6,528,228 (Savariar-Hauck 等人) 以及美国专利申请公布 2002/0081522 (Miyake 等人) 和 2004/0067432 A1 (Kitson 等人)。

[0011] 包含热敏聚乙烯醇缩醛的阳图制版热可成像元件描述于美国专利 6,255,033 和 6,541,181 (均为 Levanon 等人) 以及 WO 04/081662 (Memetea 等人)。

[0012] 胶版印版最近已成为在成像敏感性 (成像速度) 以及对常见的印刷室化学品的耐受性 (化学品耐受性) 方面提高性能需求的主题。通常用于提供一种所需性能的组合物特征并不总是提高其它性能。

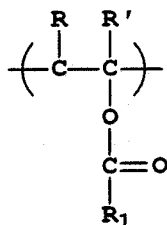
[0013] 发明综述

[0014] 本发明提供了阳图制版可成像元件,其包含其上具有可成像层的衬底,该可成像层包含含有水不溶性聚合胶黏剂以及辐射吸收化合物的辐射敏感组合物,

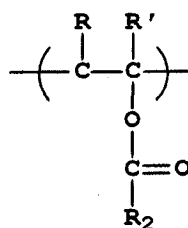
[0015] 其中该聚合胶黏剂包含具有悬挂的取代或未取代的羟基芳基羧酸酯基团的重复单元,其占总重复单元至少 20mol%。

[0016] 本发明更特定的实施方式包括含有由如下结构 (Ia) 至 (Ic) 的一个或多个表示的重复单元的聚合胶黏剂:

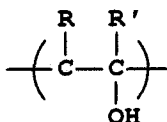
[0017]



(Ia)



(Ib)



(Ic)

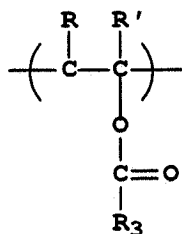
[0018] 其中基于总重复单元,该结构 (Ia) 的重复单元的量 为 0 至 22mol%,该结构 (Ib) 的重复单元的量 为 20 至 85mol%,该结构 (Ic) 的重复单元的量 为 5 至 40mol%,R 和 R' 独立地为氢或者取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的环烷基基团或者卤素基团,R₁ 为取代或未取代的烷基基团、取代或未取代的环烷基基团,或者非羟基芳基基团的取代或未

取代的芳基基团, R_2 为任选取代的羟基芳基基团。

[0019] 在部分实施方式中, R_2 为未取代的羟基芳基基团, 但在其它实施方式中, R_2 为被环状酰亚胺基团取代的羟基芳基基团。

[0020] 在这些实施方式的任意一个中, 该聚合胶黏剂可进一步包含数量为 0 至 60mol% 的结构 (Ib') 表示的重复单元:

[0021]



(Ib')

[0022] 其中 R_3 为被环状酰亚胺基团取代的羟基芳基基团, 且由结构 (Ib) 和 (Ib') 表示的重复单元存在的量为至少 20mol%。

[0023] 此外, 制造印版的方法包括:

[0024] A) 成影像地曝光本发明所述的阳图制版可成像元件, 以提供曝光和非曝光区域, 和

[0025] B) 对该成影像地曝光后的元件显影, 以主要仅去除该曝光区域。

[0026] 我们已经发现对于具有改良的敏感性 (感光速度) 的阳图制版、单层、热可成像元件存在需求。还期望它们耐受印刷化学品例如平印油墨、润湿液以及在洗涤中所用的溶剂, 该耐受性至少相当于该行业中已在使用的阳图制版印版。

[0027] 本发明的阳图制版辐射敏感可成像元件通过显示改良的成像敏感性解决了注意到的问题。此外, 它们对于印刷化学品的耐受性至少相当于行业中已经在使用的印版, 且在部分实施方式中, 其耐受性得到进一步改良。此外, 我们发现该可成像元件提供了具有改良的可印刷性和高分辨率的图像。这些优点已通过采用该可成像层中作为聚合胶黏剂的显著特殊的水不溶性聚 (羟基芳基羧酸乙烯酯) 类实现。该种在悬挂的羟基芳基羧酸酯基团上具有环状酰亚胺基团的聚合胶黏剂的一些提供了出人意料的改良的化学品耐受性的可成像元件。

[0028] 发明详述

[0029] 定义

[0030] 除非上下文另行指明, 在本文中使用术语“聚 (羟基芳基羧酸乙烯酯)”、“可成像元件”、“阳图制版可成像元件”和“平版印版前驱体 (precursor)”意指本发明的实施方式。

[0031] 术语“聚 (羟基芳基羧酸乙烯酯)”意指具有由一种或多种羟基芳基羧酸乙烯酯衍生的至少部分重复单元的聚合物。它包括仅包含该种重复单元的均聚物, 以及具有从一种或多种其它可聚合单体或等同来源衍生的重复单元的共聚物。

[0032] 此外, 除非上下文另行指明, 此处所述的各种成分例如“聚 (羟基芳基羧酸乙烯酯)”、“辐射吸收化合物”、“第二聚合胶黏剂”和“显影增强化合物”也指各种成分的混合物。因此, 冠词“一个”、“一种”和“该”的应用并不一定仅指单种成分。

[0033] 除非另行指明,百分比为重量百分比。重量百分比可基于制剂或组合物中的总固体,或者基于层中的总干涂料重量。

[0034] 术语“单层可成像元件”指仅需要一个成像层的可成像元件,但如下文更具体的指出,该种元件还可在该可成像层之下或之上(例如顶涂层)包含一个或多个层以提供各种特性。

[0035] 此处所用的术语“辐射吸收化合物”指对某些波长辐射敏感并在其所处的层中将光子转化为热的化合物。这些化合物还可被称为“光热转化物质”、“敏化剂”或“光热转化剂”。

[0036] 对于任何有关聚合物的术语的定义澄清,应参考“Glossary of Basic Terms in Polymer Science”,由 International Union of Pure and Applied Chemistry(“IUPAC”)出版,Pure Appl. Chem. 68,2287-2311(1996)。然而,此处列出任何不同的定义时,应视为以此处含义为准。

[0037] 术语“聚合物”和“聚(羟基芳基羧酸乙烯酯)”指包含低聚体的高和低分子量聚合物,其同时包括均聚物和共聚物。

[0038] 术语“共聚物”指从两种或更多种不同的单体衍生的聚合物,或者具有两种或更多种不同的重复单元(即使衍生自相同的单体)的聚合物。

[0039] 术语“骨架”指附着了多个悬挂基团的聚合物中的原子链。该种骨架的一个范例是由一种或多种烯键式不饱和可聚合单体聚合获得的“全碳”骨架。然,其它的骨架可包含杂原子,其中该聚合物通过一些其它方式的缩合反应形成。

[0040] 用途

[0041] 此处披露的辐射敏感组合物可用于在印刷电路板(PCB)生产、厚-薄膜电路、电阻器、电容器和电感器、多晶片装置、集成电路以及激活半导体装置中形成抗蚀图形。此外,它们可用于提供阳图制版可成像元件,后者进而可提供平版印版。该组合物的其它用途将对本领域技术人员显而易见。因此,此处所述的聚合物可用于涂料、油漆以及为任何特定理由需要胶黏剂的其它制剂。

[0042] 在部分实施方式中,本发明的可成像元件为印刷电路板,其在该可成像层之下包含非导电亚层(例如由玻璃环氧复合物或聚酰亚胺组成)上方的导电材料(例如铜或铝)。

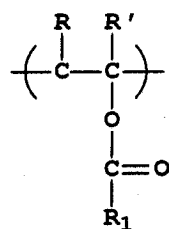
[0043] 辐射敏感组合物

[0044] 辐射敏感组合物和可成像元件包含一种或多种水不溶性和任选地碱性溶液可溶性聚合胶黏剂,该胶黏剂为如下所述的聚(羟基芳基羧酸乙烯酯)。这些聚合物被认为是在该辐射敏感组合物或可成像层中存在的“初级(primary)”聚合胶黏剂。有用的聚合胶黏剂的重均分子量(M_w)通常为至少 5,000 并可高达 500,000,通常为 10,000 至 100,000。最佳的 M_w 可随着特定的聚合物及其用途而变化。

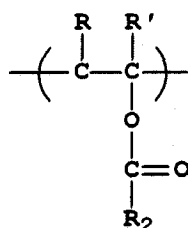
[0045] 该聚合胶黏剂包含具有悬挂的取代或未取代羟基芳基羧酸酯基团的重复单元,该重复单元占总重复单元的至少 20mol%。

[0046] 在部分实施方式中,该初级聚合胶黏剂以任意随机的顺序包含由如下结构(Ia)至(Ic)表示的重复单元:

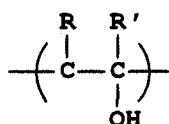
[0047]



(Ia)



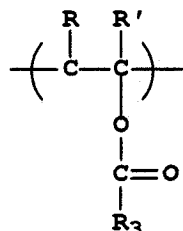
(Ib)



(Ic).

[0048] 除了或者替代结构 (Ib) 的重复单元, 该聚合胶黏剂还可包含由结构 (Ib') 表示的重复单元:

[0049]



(Ib')

[0050] 其中基于总重复单元, 结构 (Ia) 的重复单元的量 0 至 22mol%, 结构 (Ib) 的重复单元的量 20 至 85mol%, 结构 (Ic) 的重复单元的量 5 至 40mol%, 且结构 (Ib') 表示的重复单元的量 0 至 60mol%。例如, 结构 (Ib) 和 (Ib') 的总重复单元可以为至少 20mol%。

[0051] 在部分实施方式中, 基于总重复单元, 该结构 (Ia) 表示的重复单元的量 2 至约 12mol%, 该结构 (Ib) 表示的重复单元的量 30 至约 60mol%, 该结构 (Ib') 表示的重复单元的量 20 至约 40mol%, 该结构 (Ic) 表示的重复单元的量 10 至约 35mol%, 且由结构 (Ib) 和 (Ib') 表示的重复单元的总量 60 至约 90mol%。

[0052] 在结构 (Ia)、(Ib)、(Ib') 和 (Ic) 中, R 和 R' 独立地为氢, 或者具有 1-6 个碳原子的取代或未取代的直链或支链的烷基基团 (例如, 甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、

正己基、氯甲基、三氯甲基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲丁基和异己基基团),或者在环中具有3-6个碳原子的取代或未取代的环烷基基团(例如环丙基、环丁基、环戊基、甲基环己基以及环己基基团),或者卤素基团(例如,氟、氯、溴或碘)。通常地,R和R'独立地为氢,或者取代或未取代的甲基或氯基团,或者例如,它们独立地为氢或者未取代的甲基。

[0053] 在结构(Ia)中, R_1 为具有1-12个碳原子的取代或未取代的烷基基团(例如甲基、乙基、异丙基、叔丁基和十二烷基)、在环中具有5-10个碳原子的取代或未取代的环烷基基团(例如环戊基、环己基以及4-甲基环己基)或者非羟基芳基基团的取代或未取代的芳基基团。

[0054] 在结构(Ib)中, R_2 为芳香族环中具有6、10或14个碳原子的羟基取代的芳基基团,其具有一个或多个羟基取代基,并任选地具有一个或多个其它取代基,例如卤素(例如氯或溴)、硝基、支链或直链的烷基(具有1-12个碳原子)、支链或直链的卤代烷基(具有1-12个碳原子)、支链或直链的烷氧基(具有1-10个碳原子)以及芳基基团,包括但不限于,烷氧基、芳氧基、硫代芳氧基、卤代甲基、三卤代甲基、卤素、硝基、偶氮基、硫代羟基、硫代烷氧基、腈、氨基、乙烯基、羧基烷基、苯基、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基以及杂脂环基基团。羟基取代的苯基基团特别有用。

[0055] 在结构(Ib')中, R_3 为在芳香族环中具有6或10个碳原子的羟基取代的芳基基团,其被环状酰亚胺基团取代,例如脂肪族或芳香族酰亚胺基团,包括但不限于,马来酰亚胺、苯邻二甲酰亚胺、四氯苯邻二甲酰亚胺、羟基苯邻二甲酰亚胺、羧基苯邻二甲酰亚胺以及萘二甲酰亚胺。

[0056] 包含由结构(Ia)、(Ib)、(Ib')和(Ic)表示的重复单元的初级聚合胶黏剂可包含并未由所示的重复单元定义的重复单元,且该种额外的重复单元对本领域技术人员是显而易见的。因此,可用于本发明的聚合胶黏剂不具体限于由结构(Ia)至(Ic)定义的重复单元。然而,在部分实施方式中,仅存在由结构(Ia)、(Ib)、(Ib')和(Ic)具体定义的重复单元。

[0057] 还可存在来自结构(Ia)至(Ic)定义的任意重复单元类别并具有不同取代基的多种重复单元。例如,存在具有不同 R_1 基团的多种重复单元,存在具有不同 R_2 基团的多种重复单元,或者存在具有不同 R_3 基团的多种重复单元。此外,聚合胶黏剂中重复单元的数量和类型通常呈任意顺序。因此,例如,由结构(Ia)至(Ic)表示的重复单元可以任意随机顺序提供。

[0058] 形成可成像层的辐射敏感组合中初级聚合胶黏剂的含量通常为总干重的40-95%,典型地为总干重的50-80%。

[0059] 本发明中所用的初级聚合胶黏剂可通过在碱性催化剂(例如含于二甲亚砜(DMSO)或N-甲基吡咯烷酮(NMP)的金属氢氧化物、金属醇化物和环胺)存在下羟基取代的芳香族酸的烷基或芳基酯与聚乙烯醇的酯交换制备得到。

[0060] 该初级聚合胶黏剂的部分实施方式具有在芳香族环上被胺或环状酰亚胺(例如苯邻二甲酰亚胺基团)取代的悬挂羟基芳基羧酸基团。该种聚合物可通过碱性催化剂(例如含于DMSO或NMP的金属氢氧化物、金属醇化物或环胺)的存在下羟基取代的芳香族酸的烷基或芳基酯的胺或环状酰亚胺衍生物与聚乙烯醇的酯交换反应制备得到,或者可通过碱

性催化剂（例如含于 DMSO 或 NMP 的金属氢氧化物、金属醇化物或环胺）的存在下羟基取代的芳香族酸的烷基或芳基酯的环状酰亚胺衍生物和羟基取代的芳香族酸的烷基和 / 或芳基酯的混合物与聚乙烯醇的酯交换反应制备得到。

[0061] 在 (Acta Polymerica 41(1990), Nr. 5, 285-289) 中, K. Henning 等人描述了对二甲苯磺酸或离子交换树脂存在下在酸性催化剂下对羟基苯甲酸和邻羟基苯甲酸（水杨酸）与乙烯-聚乙烯醇共聚物的酯化。这些反应导致酯的低转化 - 对于对羟基苯甲酸为 20%, 对于水杨酸仅为 10-12%。

[0062] 对氨基水杨酸的酯与聚乙烯醇的极低转化还可采用 2-羟基-4-氨基苯甲酸氯化物合成 - 在所得的聚合物中具有低于 10mol% 的酯单元 (S. N. Ushakov 等人, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 141, 1117-1119, 1961)。当在碱性催化剂 (NaOCH_3) 下 2-羟基-4-氨基水杨酸的甲酯与聚乙烯醇酯交换时可观察到类似的酯化水平 (I. S. Varga, S. Wolkover, Acta Chum. Acad. Sci. Hung., 41, 431 1964)。

[0063] G. Jialanella and I. Piirma, Polymer Bulletin 18, 385-389 (1987) 描述了聚（乙烯醇-共-乙烯基丙烯酸酯）的合成, 其中在叔丁醇钾存在下含于 DMSO 的 3,4,5-三羟基苯甲酸酯被酯交换。所合成的聚合物为水溶物, 提示转化率很低。

[0064] 为了合成可用于本发明的聚合物, 我们使用了碱性催化剂使羟基苯甲酸的甲基或苯基酯与聚乙烯醇 (PVA) 在能够溶解 PVA 的有机溶剂 (NMP 或 DMSO) 中进行酯交换。所用的催化剂为甲醇钠、叔丁醇钾、干 KOH 和环胺如 DBU (1,8-二氮杂二环 [5,4,0] 十一碳-7-烯 (98%))。在酯交换反应之前干燥 PVA 非常重要。我们意外地得知, 对于邻羟基苯甲酸（水杨酸）, PVA 至共聚物聚（乙烯醇-共-羟基-取代的酸芳香族羧酸酯）的转化率非常高, 达到了 85-90%, 而 3 或 4-羟基取代的苯甲酸、3,4-二羟基苯甲酸和胆汁酸的酯的转化率只有较低的 10-20%。当在硝基水杨酸的甲基酯中含有吸电子基团如硝基基团的邻羟基苯甲酸的酯被用于与 PVA 的酯交换反应时, 该转化率也很低。

[0065] 此处所述的初级聚合胶黏剂可单独使用或与其它碱性可溶聚合胶黏剂相混合, 在此称为“次级聚合胶黏剂”。这些额外的聚合胶黏剂包括聚（乙烯缩醛）, 例如美国专利 6,255,033 和 6,541,181 (如上文指出)、WO 04/081662 (也如上文指出) 以及在 U.S. 专利申请公布 2008/0206678 (Levanon 等人) 中所述的聚（乙烯缩醛）。

[0066] 可与初级聚合胶黏剂联合使用的次级聚合胶黏剂的类型并无特定限制。总体而言, 为了不降低该可成像元件的阳图辐射敏感性, 该次级聚合胶黏剂通常也是碱性可溶聚合物。

[0067] 其它有用的次级聚合胶黏剂包括酚醛树脂, 包括酚醛清漆树脂, 例如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 / 对混合的甲酚和甲醛的缩合聚合物, 酚、甲酚（间、对或间 / 对混合）和甲醛的缩合聚合物, 以及焦倍酚和丙酮的缩合共聚物。此外, 也可使用在侧链中包含酚基团的共聚化合物所得的共聚物。也可使用该种聚合胶黏剂的混合物。

[0068] 有用的酚醛清漆树脂的重均分子量至少为 1,500, 数均分子量至少为 300。通常, 该重均分子量的范围为 3,000 至 300,000, 数均分子量的范围为 500 至 250,000, 分散度（重均分子量 / 数均分子量）的范围为 1.1 至 10。

[0069] 可以使用上文所述的初级聚合胶黏剂的某些混合物, 包括一种或多种上述定义的

聚合物和一种或多种酚醛树脂的混合物。例如,可使用一种或多种由结构 (Ia) 至 (Ic) 的至少一个定义的聚合物和一种或多种酚醛清漆或可溶性酚醛树脂 (或酚甲醛树脂) (或者酚醛清漆和可溶性酚醛树脂两者) 的混合物。

[0070] 其它次级聚合胶黏剂的范例包括如下类别的聚合物, 其主链和 / 或侧链 (悬挂基团) 上具有下文所示的 (1) 至 (5) 的酸性基团。

[0071] (1) 磺酰胺 ($-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$),

[0072] (2) 基于取代的亚磺酰氨基的酸基团 (下文称为活性亚氨基基团) [例如 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{R}$],

[0073] (3) 羧酸基团 ($-\text{CO}_2\text{H}$),

[0074] (4) 磺酸基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$), 和

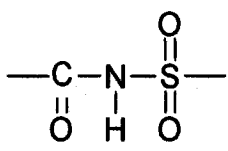
[0075] (5) 磷酸基团 ($-\text{OPo}_3\text{H}_2$)。

[0076] 上述基团 (1)–(5) 中的 R 表示氢或烃基团。

[0077] 具有基团 (1) 磺酰胺基团的代表性的次级聚合胶黏剂为, 例如, 由具有磺酰胺基团的化合物衍生的作为主要成分的最小组成单元组成的聚合物。因此, 该化合物的范例包括在其分子中具有至少一个磺酰胺基团和至少一个可聚合不饱和基团的化合物, 在该磺酰胺基团中至少一个氢原子与氮原子结合。这些化合物包括间氨基磺酰基苯基甲基丙烯酸酯、N-(对氨基磺酰基苯基) 甲基丙烯酰胺以及 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团 (例如, 间氨基磺酰基苯基甲基丙烯酸酯、N-(对氨基磺酰基苯基) 甲基丙烯酰胺以及 N-(对氨基磺酰基苯基) 丙烯酰胺) 的聚合单体的均聚物或共聚物。

[0078] 具有基团 (2) 活化亚氨基基团的次级聚合胶黏剂的范例为包含由具有作为主要组成成分的活化亚氨基基团的化合物衍生的重复单元的聚合物。该化合物的范例包括具有如下结构式所定义的部分的可聚合不饱和化合物

[0079]



[0080] N-(对甲苯磺酰基) 甲基丙烯酰胺和 N-(对甲苯磺酰基苯基) 丙烯酰胺) 为该种可聚合化合物的范例。

[0081] 具有基团 (3) 至 (5) 的任意一个的次级聚合胶黏剂包括可通过使具有所需酸性基团或可在聚合后转化为该种酸性基团的基团的烯键式不饱和可聚合单体反应容易地制备。

[0082] 对于具有选自 (1) 至 (5) 的酸性基团的最小组成单元, 并不需要在聚合物中仅使用一类酸性基团, 在部分实施方式中, 可使用至少两类酸性基团。显然地, 并非次级聚合胶黏剂中的每个重复单元需要具有酸性基团之一, 但通常至少 10mol% 且典型地 20mol% 包含具有所示酸性基团之一的重复单元。

[0083] 该次级聚合胶黏剂可具有至少 2,000 的重均分子量和至少 500 的数均分子量。通常, 该重均分子量为从 5,000 至 300,000, 该数均分子量为从 800 至 250,000, 且分散度 (重均分子量 / 数均分子量) 为 1.1 至 10。

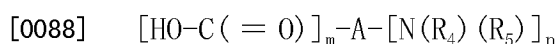
[0084] 可使用次级聚合胶黏剂与一种或多种初级聚合胶黏剂的混合物。该次级聚合胶

黏剂存在的量可以是该辐射敏感组合物或可成像层中总聚合胶黏剂的干重的至少 1% (重量) 且高达 50% (重量), 通常为 5-30% (重量)。

[0085] 该辐射敏感组合物还包含显影增强组合物。W02004/081662 (Memetea 等人) 描述了具有酚醛聚合物或聚(乙烯缩醛)的各种酸性显影增强化合物增强阳图制版组合物和元件的敏感性以减少所需的成像能的用途。

[0086] 酸性显影增强化合物 (ADEC), 例如羧酸或环状酸酐、磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、次膦酸、膦酸酯、酚类、磺酰胺、磺酰亚胺, 可提供进一步改良的显影宽容度和印刷耐久性。该种化合物的代表性范例在美国专利申请公布 2005/0214677 (见上文) 的 [0030] 至 [0036] 中提供, 其针对这些酸显影增强化合物在此引用。该种化合物存在的量为该辐射敏感组合物或可成像层的总干重的 0.1-30% (重量)。

[0087] 该辐射敏感组合物还可包含含有一种或多种显影增强化合物 (DEC) 的显影增强组合物, 该显影增强化合物描述于同时待审和共同转让的美国申请 11/959,492 (由 Levanon 和 Nakash 在 2007 年 12 月 19 日提交)。代表性的显影增强化合物可由如下结构 (DEC) 定义:



[0089] (DEC)

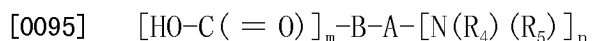
[0090] 在结构 DEC 中, R_4 和 R_5 可以是相同或不同的氢或者具有 1-6 个碳原子的取代或未取代的、直链或支链的烷基基团 (例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、氯甲基、三氯甲基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基基团)、在烃环中具有 5-10 个碳原子的取代或未取代的环烷基基团, 或者在芳香族环中具有 6、10 或 14 个碳原子的取代或未取代的芳基基团。在部分实施方式中, R_4 和 R_5 可以是相同或不同的取代或未取代的芳基基团 (例如苯基或萘基基团), 且 R_4 和 R_5 中至少一个为取代的或未取代的芳基, 其中 A 包括直接连接至 $-\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)]_n$ 的亚烷基基团时特别有用。

[0091] 在其它实施方式中, R_4 和 R_5 可以为相同或不同的氢或者具有 1-6 个碳原子的取代或未取代的、直链或支链的烷基基团 (见上文)、取代或未取代的环己基基团, 或者取代或未取代的苯基或萘基基团。

[0092] 在结构 (DEC) 中, A 是在链中具有至少一个碳、氮、硫或氧原子的取代或未取代的有机连接基团, 其中 A 还包含直接连接至 $-\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)]_n$ 的取代或未取代的亚芳基基团 (例如取代或未取代的亚苯基基团)。因此, A 可包含一个或多个亚芳基 (例如, 在芳香族环中具有 6 或 10 个碳原子)、环亚烷基 (例如, 在碳环中具有 5-10 个碳原子)、亚烷基 (例如, 在链中具有 1-12 个碳原子, 包括直链和支链基团)、氧基、硫、酰胺、羰基、碳酰胺、磺酰胺、亚乙烯基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$)、亚乙炔基 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$)、硒基基团或其任意组合。在部分特别有用的实施方式中, A 由取代或未取代的亚芳基基团 (例如, 取代或未取代的亚苯基基团) 组成。

[0093] 在结构 (DEC) 中, m 为整数 1-4 (通常为 1 或 2), n 为整数 1-4 (通常为 1 或 2), 其中 m 和 n 可以相同或不同。

[0094] 在仍然其它实施方式中, 该显影增强化合物可由如下结构 (DEC_1) 定义:



[0096] (DEC_1)

[0097] 其中 R_4 和 R_5 如上文定义, A 为具有直接至 $-\text{N}(\text{R}_4)(\text{R}_5)]_n$ 的取代或未取代的亚苯

基的有机连接基团, B 为在链中具有至少一个碳、氧、硫或氮原子的单键或有机连接基团, m 为整数 1 或 2, n 为整数 1 或 2。“B”有机连接基团可具有与如上定义的 A 相同的定义, 但并不要求 B 包含亚芳基基团, 且当 B 存在时其与 A 不同。

[0098] 此处所述的芳基(和亚芳基)、环烷基和烷基(和亚烷基)基团可任选地具有多达 4 个取代基, 包括但不限于, 羟基、甲氧基和其它烷氧基基团、芳氧基基团如苯氧基、硫代芳氧基基团、卤代甲基、三卤代甲基、卤素、硝基、偶氮、硫代羟基、硫代烷氧基基团如硫代甲基、氰基、氨基、羧基、乙烯基和其它烯基基团、羧烷基、芳基基团如苯基、烷基基团、炔基、环烷基、杂芳基和杂脂环基团。

[0099] 该可成像元件可包含作为显影增强化合物的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、苯胺二乙酸、N-苯基甘氨酸或其任意组合。例如, 该种化合物可包括但不限于, 4-氨基苯甲酸、4-(N, N'-二甲氨基)苯甲酸、苯胺(二)乙酸、N-苯基甘氨酸、3-吡啶乙酸和 4-氨基水杨酸。

[0100] 上述一种或多种显影增强化合物通常存在的量为 1-30% (重量), 或者通常为 2-20% (重量)。

[0101] 在许多实施方式中, 该辐射敏感组合物和可成像元件可具有以涂层覆盖域的 40-95% (重量) 存在的聚合胶黏剂、以涂层覆盖域的 1-30% (重量) 存在的一种或多种显影增强化合物以及以涂层覆盖域的 1-15% (重量) 存在的为红外线辐射吸收化合物的一种或多种辐射吸收化合物。

[0102] 还可能使用一种或多种结构 (DEC) 或 (DEC₁) 的显影增强化合物联合酸性显影增强化合物 (ADEC), 其在美国专利申请 2005/0214677 (见上文) 中的 [0030] 至 [0036] 中提供, 其针对这些酸显影增强化合物在此引用。

[0103] 在部分实施方式中, 这些酸性显影增强化合物中至少两种可与上述由结构 (DEC) 或 (DEC₁) 定义的一种或多种 (例如两种) 显影增强化合物联用。

[0104] 在上述两种类型显影增强化合物的组合中, 由结构 (DEC) 或 (DEC₁) 表示的一种或多种化合物与一种或多种 (ADEC) 显影增强化合物的摩尔比例可以是 0.1 : 1 至 10 : 1, 更典型为 0.5 : 1 至 2 : 1。

[0105] 此外, 由 (DEC) 或 (DEC₁) 描述的显影增强化合物可与由如下结构 (BDEC) 定义的基础显影增强化合物组合使用:

[0106] $(R^7)_s-N-[(CR^8R^9)_t-OH]_v$

[0107] (BDEC)

[0108] 其中 t 为 1 至 6, s 为 0、1 或 2, 且 v 为 1 至 3, 条件为 s 和 v 之和为 3。当 s 为 1 时, R⁷ 为氢或烷基、烷氨基、环烷基、杂环烷基、芳基、芳氨基或杂芳基基团, 且当 s 为 2 时, 该多个 R⁷ 基团可以为相同或者不同的烷基、烷氨基、环烷基、杂环烷基、芳基、芳氨基或者杂芳基基团, 或者两个 R⁷ 基团与氮原子一起可形成取代或未取代的杂环。R⁸ 和 R⁹ 独立地为氢或烷基基团。

[0109] 该种有机 BDEC 化合物的范例为 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)-乙烯二胺、N, N, N', N'-四(2-羟丙基)-乙烯二胺、3-[(2-羟乙基)苯氨基]丙腈和六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-s-三嗪。两种或多种这些化合物的混

合物同样有用。

[0110] 在上述两种类型显影增强化合物的组合中,由结构 (DEC) 或 (DEC₁) 表示的一种或多种化合物与一种或多种 (BDEC) 显影增强化合物的摩尔比例可以是 0.1 : 1 至 10 : 1,更典型为 0.5 : 1 至 2 : 1。

[0111] 此外,上述由 (DEC) 或 (DEC₁) 描述的化合物可与上述识别为 ADEC 化合物的一种或多种化合物组合使用,且与上述由结构 (BDEC) 表示的化合物的一种或多种以任意合适的摩尔比例组合使用。

[0112] 该辐射敏感组合可包含其它任选的下文所述用于可成像层的补充物。可成像元件

[0113] 该可成像元件为阳图制版可成像元件,且此处所述的初级聚合胶黏剂通常表现为在单个可成像层中的聚合胶黏剂。如上文指出,它们可以是单独的聚合胶黏剂,或者以与一种或多种次级聚合胶黏剂的混合物使用。

[0114] 总体而言,通过将包含一种或多种初级聚合胶黏剂、辐射吸收化合物(见下文)、任选地显影增强组合物和其他任选的补充物的制剂适当施加至合适的衬底以形成可成像层后形成可成像元件。该衬底通常在施加该制剂之前用下文所述的各种方式处理或涂覆。例如,可处理该衬底以提供“中间层”,从而得到改良的附着或亲水性,再在该中间层上施加可成像层。

[0115] 该衬底通常具有亲水表面,或者比在成像侧上施加的成像制剂更亲水的表面。该衬底包含可由通常用于制备可成像元件(例如平版印版)的任意材料组成的支撑物。它通常呈薄板、薄膜或薄片的形式,并且强韧、稳定、柔软,并且在使用条件下耐受尺寸变化,从而彩色记录可以标示全色彩图像。通常,该种支撑物可以是任何自支撑材料,包括聚合膜(例如聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、纤维素酯聚合物以及聚苯乙烯膜)、玻璃、陶瓷、金属板或片,或者硬纸(包括涂覆树脂和镀金属的纸),或者任意这些材料的叠层(例如在聚酯薄膜上具有铝箔的叠层)。金属支撑物包括铝、铜、锌、钛及其合金的薄板或薄片。

[0116] 聚合膜支撑物可在一个或两个表面用“替代”层改性,以增加亲水性,或者纸支撑物可通过类似的涂覆来提高平面度(planarity)。替代层材料的范例包括但不限于,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官能聚合物,以及在卤化银照相胶片中所用的常规亲水替代材料(例如明胶和其它天然存在和合成的亲水胶体和包括 1,1-二氯乙烯共聚物的乙烯基聚合物)。

[0117] 一种衬底可由采用本领域已知技术(包括物理磨版(graining)、电化学磨版和化学磨版,然后阳极极化)涂覆或处理的铝支撑物构成。该铝片被机械或电化学磨版并采用磷酸或硫酸以及常规方法进行阳极极化。

[0118] 可通过用,例如,硅酸盐、糊精、锆氟酸钙、六氟硅酸、磷酸盐/氟化钠、聚(乙烯基膦酸)、乙烯基膦酸共聚物、聚(丙烯酸)或丙烯酸共聚物溶液或者 GB 2,098,627 和日本 Kokai 57-195697A(均为 Herting 等人)中所述的缩合芳基磺酸的碱盐处理铝支撑物形成可选的中间层。该磨版并阳极极化的铝支撑物可采用聚(丙烯酸)通过已知的步骤处理以提高表面亲水性。

[0119] 该衬底可具有不同厚度,但其厚度应足以抵御印刷中的磨损,且足够薄以便能绕印刷表单缠绕。一些实施方式包括厚度为 100 至 600 μm 的处理过的铝箔。

[0120] 该衬底的背侧（非成像侧）可用抗静电剂和 / 或滑动层或无光泽层涂覆以改善该可成像元件的处理或“触感”。

[0121] 该衬底还可以是具有在其上施加了该辐射敏感组合物的圆柱面，因此成为印刷机整体的一部分。该种成像圆柱体的使用描述于，例如，美国专利 5, 713, 287 (Gelbart)。

[0122] 该可成像层（以及辐射敏感组合物）通常还包含一种或多种辐射吸收化合物。尽管这些化合物可对 150 至 1500nm 之间的任意合适的能量形式（例如，UV、可见和 IR 辐射）敏感，它们通常对红外辐射敏感，因此，该辐射吸收化合物被称为红外辐射吸收化合物（“IR 吸收化合物”），其通常吸收 700 至 1400nm，典型地为 750 至 1200nm 的辐射。该可成像层通常是该可成像元件的最外层。

[0123] 合适的 IR 染料的范例包括但不限于，偶氮染料、方酸染料 (squarylium dyes)、氯康唑染料 (croconate dyes)、三芳胺染料、硫代偶氮鎓染料、吡啶鎓染料、氧杂菁染料、噁唑鎓染料、花青染料、部花青染料、酞菁染料、靛菁染料、吡啶三羰花青染料、半花青染料、链菁染料 (streptocyanine dyes)、氧杂三羰花青染料、硫菁染料、硫代三羰花青染料、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、硫属吡喃并亚芳基 (chalcogenopyrroloarylidene) 和双（硫属吡喃并）聚甲炔染料、氧基中氮茛染料、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、次甲基染料、芳基次甲基染料、聚甲炔染料、斯夸甘染料、噁唑染料、克酮酸染料 (croconine dyes)、卟啉染料，以及前述染料类别的任意取代或离子形式。合适的染料描述于，例如，美国专利 4, 973, 572 (DeBoer)、5, 208, 135 (Patel 等人)、5, 244, 771 (Jandrue Sr. 等人) 和 5, 401, 618 (Chapman 等人) 以及 EP 0 823 327A1 (Nagasaka 等人)。

[0124] 也可使用具有阴离子发色团的花青染料。例如，该花青染料可具有带两个杂环基团的发色团。在另一实施方式中，该花青染料可具有两个磺酸基团，例如两个磺酸基团和两个假吡啶基团。该种类型的有用的 IR- 敏感花青染料描述于，例如，美国专利申请公布 2005-0130059 (Tao)。

[0125] 合适的花青染料的有用类别的总体描述显示为 WO 2004/101280 (Munnelly 等人) 的第 [0026] 段中的式。

[0126] 除了低分子量 IR- 吸收染料，可使用结合至聚合物的 IR 染料部分。此外，还可使用 IR 染料阳离子，即，该阳离子是与在侧链中包含羧基、磺基、二氧磷基或膦酰基基团的聚合物离子型相互作用的染料盐的 IR 吸收部分。

[0127] 也可使用近红外吸收花青染料，其描述于例如美国专利 6, 309, 792 (Hauck 等人)、6, 264, 920 (Achilefu 等人)、6, 153, 356 (Urano 等人) 和 5, 496, 903 (Watanate 等人)。合适的染料可采用常规的方法和起始原料形成，或者可由各种商业来源获得，包括 American Dye Source (Baie D'Urfe, Quebec, 加拿大) 和 FEW Chemicals (德国) 等。其它用于近红外二极管激光束的有用染料描述于，例如，美国专利 4, 973, 572 (见上文)。

[0128] 有用的 IR 吸收化合物还可以是色素，包括炭黑，例如用本领域公知的助溶基团进行表面功能化的炭黑。也可使用连接至亲水、非离子聚合物如 FX-GE-003 (由 Nippon Shokubai 生产) 的炭黑，或者用阴离子基团表面功能化的炭黑，如 CAB-O-JET® 200 或 CAB-O-JET® 300 (由 Cabot Corporation 生产)。其它有用的色素包括，但不限于，Heliogen 绿、尼格罗黑、氧化铁 (III)、氧化锰、普鲁士蓝和巴黎蓝。这些色素颗粒的大小不应超过可

成像层的厚度,优选地,该色素粒度应小于可成像层厚度的一半。

[0129] 在可成像元件中,该辐射吸收化合物通常占干涂层覆盖域 (dry coverage) 的 0.1-30% (重量),或者是以 0.5-25% (重量) 的量存在的 IR 染料。为该目的所需的特定的量对本领域技术人员是显而易见的,其取决于所用的特定化合物。

[0130] 替代性地,该辐射吸收化合物可包含在与该可成像层热接触的单独层中。因此,在成像过程中,单独层中的辐射吸收化合物的作用可被传递至最初并未结合该化合物的可成像层。

[0131] 该可成像层 (和辐射敏感组合物) 还可包含作为着色染料或者 UV 或可见光敏感成分的一种或多种额外的化合物。可使用可溶于碱性显影剂的着色染料。用作着色染料的有效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、重氮基基团、重氮鎓基团、酮基团、磺酸酯基团、磷酸酯基团、三芳基甲烷基团、鎓基团 (例如硫鎓、碘鎓和磷鎓基团)、其中氮原子被结合入杂环的基团以及包含带正电原子的基团 (例如季铵化的胺基团)。可用作着色染料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铵化杂环化合物如喹啉铵化合物、苯并噻唑鎓化合物、吡啶 鎓化合物和咪唑鎓化合物。进一步的细节和可用作解离抑制剂的代表性化合物描述于例如美国专利 6,294,311 (见上文)。有用的着色染料包括三芳基甲烷染料,例如乙基紫、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 B0、BASONYL® 紫 610 和 D11 (PCAS, Longjumeau, France)。这些化合物可用作在显影的可成像元件中区分非曝光 (非成像) 区和曝光 (成像) 区的对比染料。

[0132] 当可成像层中存在着色染料时,其存在的量可在大范围内变化,但其通常存在的量为 0.5% (重量) 至 30% (重量)。

[0133] 该可成像层 (和辐射敏感组合物) 可进一步包含常规含量的各种添加剂,包括分散剂、润湿剂、灭菌剂、塑化剂、针对可涂覆性或其它特性的表面活性剂、增粘剂、填充剂和膨胀剂、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、显影助剂、流变学调节剂或其组合,或者在平版印刷领域中常用的任何其它补充物。

[0134] 该阳图制版可成像元件可通过采用常规的涂层或层压方法在衬底表面 (以及其上提供的任意其它亲水层) 之上施加可成像层 (辐射敏感组合物) 制剂制备得到。因此,可通过在合适的涂覆溶剂中分散或溶解所需的成分施加该制剂,且所得的制剂可通过合适的设备和步骤 (例如旋涂、刀片涂布、照相凹版式涂布、模压涂布、狭缝式涂布、杆式涂布、盘条涂布 (wire rod coating)、辊子涂布或挤出料斗涂布) 被施加至该衬底。该制剂还可通过喷涂在合适的支撑物 (例如在机印刷圆筒) 上进行施加。

[0135] 可成像层的涂层重量为 0.5-3.5g/m²,通常为 1-3g/m²。

[0136] 用于涂布该层制剂的溶剂的选择取决于该制剂中的聚合胶黏剂以及其它聚合材料和非聚合并成的性质。通常,该可成像层制剂可采用本领域公知的条件和技术用丙酮、甲基乙基酮或其它酮、四氢呋喃、1-甲氧基-2-丙醇、N-甲基吡咯烷酮、1-甲氧基-2-乙酸丙酯、γ-丁内酯及其混合物涂布。

[0137] 替代性地,该层可通过常规的挤出涂布方法从相应层组合物的熔融混合物施加。典型地,该熔融混合物不包含挥发性有机溶剂。

[0138] 可在各种层制剂的施加之间采用中间干燥步骤以在涂布其它制剂之前去除溶剂。

干燥步骤还可帮助防止各个层的混合。

[0139] 制备阳图制版可成像元件的代表性方法描述于下文的实施例中。

[0140] 在衬底上可成像层制剂干燥后（即，该涂层可自支撑并干燥至可以触碰），该元件可在 40–90℃（通常 50–70℃）下加热处理至少 4 小时，优选至少 20 小时，或至少 24 小时。最大的热处理时间可以是数天，但热处理的最佳时间和温度可通过常规实验容易地确定。该热处理也被称为“调整 (conditioning)”步骤。该种处理描述于，例如，EP 823, 327 (Nagaska 等人) 和 EP 1, 024, 958 (McCullough 等人)。

[0141] 还期望在热处理过程中该可成像元件被包覆或装入不透水片材中，以形成对从前驱体去除的水分的屏障。该片材具有足够的柔性，以紧密贴合可成像元件（或其堆栈）的形状，并通常与该可成像元件（或其堆栈）紧密接触。例如，该不透水片材围绕该可成像元件或其堆栈的边缘密封。该种不透水片材包括聚合膜或金属箔，其围绕该可成像元件或其堆栈的边缘密封。

[0142] 替代性地，该可成像元件（或其堆栈）的热处理（或调整）在相对湿度控制在由 25% 或由 30% 的环境中进行。相对湿度定义为空气中存在的水蒸气的量，其表示为在给定温度下达到饱和所需水量的百分比。

[0143] 通常，在同一时间对至少 5 个且多达 100 个可成像元件进行热处理。更常见地，该种堆栈包括至少 500 个可成像元件。替代性地，该可成像元件可以线圈的形式热处理，然后在随后的时间切割成为单独的元件。该种线圈可包括至少 1000m² 的可成像表面，更通常包含至少 3000m² 的可成像表面。如需要，相邻的线圈或者“螺旋”或线圈或者堆栈的层可通过交错材料分隔，该材料为例如，可用塑料或树脂（例如聚乙烯）调节大小的纸张或薄纸。

[0144] 成像和显影

[0145] 本发明的可成像元件可具有任意有用的形式，包括，但不限于，印版前驱体、印刷滚筒、印刷套筒和印刷带（包括柔性印刷网）。例如，该可成像元件为用于形成平版印版的平版印版前驱体。

[0146] 印版前驱体可以是具有设置在合适衬底上的必要可成像层的任意有用的尺寸和形状（例如，正方形或矩形）。印刷滚筒和套筒已知为旋转印刷构件，其具有圆柱形的衬底和可成像层。中空或实心的金属芯可用作印刷套筒的衬底。

[0147] 在使用中，该可成像元件曝光至合适的辐射源，例如为波长 150–1500nm 的 UV、可见光或红外辐射，取决于该辐射敏感组合物中存在的辐射吸收化合物。对于多数实施方式而言，成像可采用波长 700–1400nm 的红外激光进行。用于曝光该成像层的激光可以是二极管激光器，这是由于二极管激光器系统的可靠性和低维护成本，但也可使用其它的激光器如气态或固态激光器。激光成像的能量、强度和曝光时间的组合对本领域技术人员是显而易见的。目前，已有用市售图文记录机中的高效激光器或激光二极管在 750–1200nm 范围内的一个或多个波长下发射红外辐射。

[0148] 该成像装置仅可作为印版记录机使用，或者它可直接结合在平版印刷机中。在后一种情况下，可在成像后立即开始印刷，从而大量减少印刷机设置时间。该成像装置被配置为平台记录仪或滚筒式记录仪，其中该可成像构件被设置在该滚筒的内部或外部圆柱表面上。一种有用的成像装置是可从 Eastman Kodak 公司 (Burnaby, British Columbia, 加拿大) 获得的 Kodak Trendsetter[®] 图文记录机模型，其包含在 830nm 波长下发射近红外辐射

的激光二极管。其它合适的成像源包括在 1064nm 下运行的 Crescent 42T 印版记录机（可由 Gerber Scientific, Chicago, IL 获得）和 Screen PlateRite 4300 系列或 8600 系列印版记录机（可由 Screen, Chicago, IL 获得）。其它有用的辐射源包括可用于对元件成像且同时附着至印版滚筒的直接成像印刷机。合适的直接成像印刷机的范例包括 Heidelberg SM74-DI 印刷机（可从 Heidelberg, Dayton, OH 获得）。

[0149] IR 成像速度可为从 30 至 1500mJ/cm² 或从 40 至 300mJ/cm²。

[0150] 尽管通常采用激光成像，也可采用能以成像方式提供热能的任意其它方法成像。例如，可在所谓的“热印刷”中采用抗热头（热打印头）实现成像，其描述于例如美国专利 5,488,025 (Martin 等人)。热打印头已有市售（例如，Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001 和 TDK Thermal Head F415 HH7-1089）。

[0151] 成像通常采用直接数字成像进行。成像信号作为位图数据文件存储在计算机上。该种数据文件可通过光栅图像处理器 (RIP) 或其它合适的方法生成。该位图被构建为定义色彩的色调以及屏幕频率和角度。

[0152] 可成像元件的成像生成成像元件，其包含了成像（曝光）和非成像（非曝光）区的潜像。用合适的显影剂对成像元件显影主要仅去除了可成像层的曝光区以及曝光区下的任意层，并曝光该衬底的亲水表面。因此，该种可成像元件是“阳图制版的”（例如，“阳图制版”平版印版前驱体）。

[0153] 因此，该显影进行充分的时间以去除该可成像层的成像（曝光）区，但该时间不会长到去除该可成像层的非成像（非曝光）区。该可成像层的成像（曝光）区被描述为在显影剂中“可溶的”或“可去除的”，因为它们相比可成像层的非成像（非曝光）区更容易被去除、溶解或分散在该显影剂中。因此，术语“可溶的”也表示“可分散的”。

[0154] 该成像的元件通常采用常规的处理条件进行显影。碱性水溶液显影剂和含有机溶剂的显影剂均可使用。在本发明方法的大多数实施方式中，采用通常用于处理阳图制版成像元件的较高 pH 的碱性水溶液显影剂。

[0155] 该种碱性水溶液显影剂通常具有至少 9 的 pH，典型地具有至少 11 的 pH。有用的碱性水溶液显影剂包括 3000 显影剂、9000 显影剂、GoldStar 显影剂、GoldStar Plus 显影剂、GoldStar Premium 显影剂、GREENSTAR 显影剂、ThermalPro 显影剂、PROTHERM 显影剂、MX1813 显影剂和 MX1710 显影剂（均可从 Eastman Kodak 公司获得）以及 Fuji HDP7 显影剂 (Fuji Photo) 和 Energy CTP 显影剂 (Agfa)。这些组合物通常还包含表面活性剂、螯合剂（例如乙二胺四乙酸的盐）和各种碱性试剂（例如无机硅酸盐、有机硅酸盐、氢氧化物和碳酸氢盐）。

[0156] 还可使用常用于处理阴图制版成像元件的显影剂。该种显影剂通常为包含一种或多种与水混溶的有机溶剂的单相溶液。有用的有机溶剂为酚与环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物 [例如乙二醇苯基醚（苯氧乙醇）]、苄醇、乙二醇和丙二醇与具有 6 个或更少碳原子的酸的酯，以及乙二醇、二乙二醇和丙二醇与具有 6 个或更少碳原子的烷基基团的醚，例如甲氧乙醇和 2-丁氧乙醇。该有机溶剂通常存在的量为总显影剂重量的 0.5 至 15%。该显影剂的 pH 可以是中性的、碱性的或略酸性的。这些显影剂大部分具有碱性 pH，例如高达 11 的 pH。

[0157] 代表性的含有机溶剂的显影剂包括 ND-1 显影剂、955 显影剂、“2 合 1”显影剂、956

显影剂和 980 显影剂（可从 Eastman Kodak 公司获得），HDN-1 显影剂（可从 Fuji 获得），以及 EN 232 显影剂（可从 Agfa 获得）。

[0158] 一般而言，显影剂通过用含该显影剂的涂布器摩擦或擦拭施加在成像元件上。替代性地，可用显影剂刷该成像元件，或者可通过用足够大的力喷洒该元件以去除曝光区域施加显影剂。此外，该成像元件可被浸入显影剂中。在所有情况下，在对印刷室化学品具有出色耐受性的平版印版中生成显影图像。显影可在合适的装置中进行，该装置中可根据需要含有用于溶液传递、分配或循环的合适的辊子、刷子、储罐和管道。

[0159] 在显影后，可用水冲洗成像元件，并以合适的方式干燥。干燥的元件也可用常规胶质化溶液（优选阿拉伯胶）进行处理。

[0160] 该成像和显影的元件还可在曝光后的烘烤操作中进行烘烤，可进行该烘烤操作以提高所得成像元件的运转时间。烘烤可在例如 220℃ -260℃ 下进行 1 至 10 分钟或在 120℃ 下进行 30 分钟。

[0161] 可通过将胶印油墨和润湿液施加至成像元件的印刷表面进行印刷。该油墨被可成像层的非成像（非曝光或非去除）区吸收，而润湿液被成像和显影过程所显现的衬底的亲水表面吸收。然后该油墨被转移至合适的接受材料（例如布、纸、金属、玻璃或塑料）以在上面提供所需的图像印模。如果需要，可使用中间“垫层”辊子将油墨从成像构件转移至接受材料。如果需要，可采用常规的清洁方法和化学品在印模之间清洁成像构件。

[0162] 如下的实施例可用于阐述本发明的实施，但本发明并不受其限制。

实施例：

[0163] 以下成分被用于实施例的制备和使用。除非另行指明，该成分可从 Aldrich 化学公司 (Milwaukee, WI) 获得：

[0164] BF-03 表示从 Chang Chun Petrochemical Co.Ltd.（台湾）获得的聚（乙烯醇），98% 水解 ($M_w = 15,000$)。

[0165] 结晶紫 (C. I. 42555) 为碱性紫 3 ($\lambda_{\max} = 588\text{nm}$)。

[0166] DBU 表示 1,8- 二氮杂二环 [5,4,0] 十一碳 -7- 烯 (98%)。

[0167] DMABA 表示 4-(二甲氨基)苯甲酸。

[0168] DMFA 表示 N,N- 二甲基甲酰胺。

[0169] DNSEPC 表示从 Sanbo Chemical Industries Co.Ltd.（日本）获得的对甲酚树脂的 2- 重氨基 -1- 萘酚 -4- 磺酸酯。

[0170] DMSO 表示二甲亚砜。

[0171] KOH 作为氢氧化钾颗粒 (85% +ACS 级) 使用。

[0172] LB9900 为可从 Hexion Specialty Chemicals (Columbus, OH) 获得的可溶性酚醛树脂。

[0173] MEK 表示甲基乙基酮。

[0174] MMS 表示从 Acros Organics (Geel, Belgium) 获得的甲基水杨酸的甲基酯。

[0175] NMP 表示 N- 甲基吡咯烷酮。

[0176] PM 表示可从 LyondellBasell Industries（荷兰）作为 Arcosolve® PM 获得的 1- 甲氧基 -2- 丙醇。

[0177] S0094 为从 FEW Chemicals(法国)获得的红外辐射吸收染料($\lambda_{\max} = 813\text{nm}$)。

[0178] Sal. 水杨酸表示从 Acros Organics(Geel, BE)获得的水杨酰基水杨酸。

[0179] 萨罗表示水杨酸的苯基酯。

[0180] 苏丹黑 B 为中性重氮基染料(C. U. 26150)。

[0181] 维多利亚蓝 R 为三芳基甲烷染料(碱性蓝 11, C. I. 44040)。

[0182] N-苯二甲酰亚氨基水杨酸甲酯的制备:

[0183] 将 200 克氨基水杨酸甲酯和 183 克邻苯二甲酸酐装入配备了机械搅拌子和 Dean-Stark 分离柱的 2.5 升圆底玻璃容器。然后,将 1.5kg 的苯甲醚装入反应容器。将混合物在搅拌下加热至苯甲醚回流。从 Dean-Stark 分离器中的苯甲醚分离水。当水量达到计算值,再加热一小时。然后停止加热,将反应混合物冷却至室温。滤去沉淀产物,在过滤器上用甲苯洗涤,并干燥。产物的产率为 85-90%。产物已具有足够的纯度,因而不需要结晶, m. p. 218-219°C。

[0184] 聚合物 A 的制备:

[0185] 向配备了水冷冷凝器、滴液漏斗和温度计并包含 DMSO(450g)的反应容器添加 BF-03(50g)。在连续搅拌下,将混合物在 80°C 下加热 30 分钟,直至得到澄清溶液。向该溶液添加苯甲醚(100g)并抽真空(10mm Hg)。蒸馏掉水:苯甲醚的共沸混合物和部分 DMSO。添加叔丁醇钾(12.5g)和水杨酸甲酯(150g)。在搅拌和加热下向反应混合物施加真空 18 小时(10mm Hg),蒸馏掉释放的甲醇和叔丁醇。将反应混合物冷却至室温并用 10g 37% HCl 中和,并与 6kg 1:1 水/甲醇混合物混合。用水洗涤沉淀的聚合物,过滤并在 50°C 下真空干燥 24 小时,以提供 148g 干燥的聚合物 A。

[0186] 聚合物 B 的制备:

[0187] 按制备聚合物 A 的所述方法制备聚合物 B,但用 KOH(15.5g)代替叔丁醇钾添加至反应混合物。当 KOH 完全溶解后,向反应混合物添加苯甲醚(100g),蒸馏掉苯甲醚:水共沸混合物。蒸馏后,搅拌反应混合物,在 80°C 下真空加热另外 12 小时。将反应混合物冷却至室温并用 10g 37% 盐酸中和,并与 6kg 1:1 水/甲醇混合物混合。用水洗涤沉淀的聚合物,过滤并在 50°C 下真空干燥 24 小时,以提供 136g 干燥的聚合物 B。

[0188] 聚合物 C 的制备:

[0189] 向配备了水冷冷凝器和温度计并包含 50g DMSO 的反应容器添加 BF-03 聚乙烯醇(8.8g)。在连续搅拌下,将混合物在 80°C 下加热 0.5 小时,直至得到澄清溶液。然后,向该反应混合物添加 3.05g DBU 和 13.0g 水杨酸甲酯。在搅拌和加热下向混合物施加真空 12 小时(10mm Hg),蒸馏掉释放的甲醇。冷却至室温并与 0.5kg 1:1 水/甲醇混合物混合。用水洗涤所得的沉淀聚合物,过滤并在 50°C 下真空干燥 24 小时,以提供 24.5g 干燥的聚合物 C。

[0190] 聚合物 D 的制备:

[0191] 向配备了水冷冷凝器和温度计并包含 450g DMSO 的反应容器添加 BF-03 聚乙烯醇(50g)。在连续搅拌下,将反应混合物在 80°C 下加热 0.5 小时,直至得到澄清溶液。然后,向该反应混合物添加 12.5g 叔丁醇钾和 240g 萨罗。在搅拌和加热下进行反应 12 小时,将反应混合物冷却至室温,用 10g 37% 盐酸中和,并与 6kg 1:1 水/甲醇混合物混合。用水洗涤所得的沉淀聚合物,过滤,溶解于丙酮,再次沉淀进入 MECH. 过滤所得的沉淀物,过滤并在

50℃下真空干燥 24 小时,以提供 128g 干燥的聚合物 D。

[0192] 聚合物 E 的制备:

[0193] 重复用于制备聚合物 A 的步骤,但用 185g MMS 代替水杨酸甲酯以提供 152 克聚合物 E。

[0194] 聚合物 F 的制备:

[0195] 重复用于制备聚合物 A 的步骤,但用 186.1g 4-氨基水杨酸甲酯代替水杨酸甲酯以提供 123 克聚合物 F。

[0196] 聚合物 G 的制备:

[0197] 重复用于制备聚合物 A 的步骤,但用 200g 4-苯二甲酰亚氨基水杨酸甲酯代替水杨酸甲酯以提供 208 克聚合物 G。

[0198] 聚合物 H 的制备:

[0199] 重复用于制备聚合物 G 的步骤,但用 132g 4-苯二甲酰亚氨基水杨酸甲酯联合 101g 水杨酸甲酯以提供 198.5 克聚合物 H。

[0200] 本发明实施例 1:

[0201] 本发明的可成像元件按如下方式制备。采用如下成分制备辐射敏感组合物:

[0202]

聚合物 A	8.38 g
LB9900 (50%, 含于 PM)	8.82 g
维多利亚蓝 R	0.36 g
S 0094 IR 染料	0.36 g
苏丹黑 B	0.14 g
DMABA	0.79 g
MEK	37 g
PM	63 g

[0203] 过滤该组合物并施加至电化学粗糙化和阳极极化的铝衬底,其已经通过常规方法采用磷酸钠和氟化钠水溶液处理过,所得的可成像层涂层在 Glunz&Jensen “Unigraph Quartz” 烤炉中在 100℃下干燥 1 分钟。该可成像层的干涂层重量为 1.5g/m²。

[0204] 所得的可成像元件采用衬垫纸在 60℃和 30% RH 下调整 48 小时。然后将其暴露至能量在 40mJ/cm² 至 150mJ/cm² 范围内的 Kodak® Lotem 400 Quantum 图像仪中,并在 Glunz&Jensen “InterPlater 85HD” 处理器中 23℃下采用 7.5%硅酸钾溶液显影 20 秒。评估所得的印版的灵敏度(清除点:在给定温度和时间下曝光区被显影剂完全去除的最低成像能,以及线性点:在 200lpi 的屏幕中 50%的点以 50% ± 0.2% 的点重现的能量)、在非成像(非曝光)区中的青色密度(cyan density)的损失、溶剂耐受性、烘烤能力以及在印刷机上的运转长度(非烘烤、在 200lpi 下 1%的点未损伤)。

[0205] 成像元件在曝光后于 Wisconsin SPC-HD 34/125 烤炉中在 260℃下以 0.5m/min-1.0m/min 的速度烘烤。将 DMFA 施加至印版表面 5 分钟,然后用布擦拭。未有涂层被去除时的条件考虑为完全烘烤。所得的结果显示于下文表 I。

[0206] 表 I

[0207]

清除点 (mJ/cm ²)	线性点 (mJ/cm ²)	青色密度 损失(%)	可烘烤性(T/ 速 度)	运转长度 (x 1000) 印模
45	90	1.3	260°C/1 m/min.	200

[0208] 表 I 中的结果显示, 包含本发明范围内的初级聚合物聚(水杨酸乙烯酯)的辐射敏感组合物提供了容易烘烤的可成像元件, 该可成像元件在数字成像装置中 700-1000nm 下成像时具有出色的灵敏度, 还具有出色的印刷性能。

[0209] 本发明实施例 2:

[0210] 本发明的另一可成像元件按如下方式制备。采用如下成分制备辐射敏感组合物:

[0211]

聚合物 B	1.16 g
LB9900 (50%, 含于 PM)	1.03 g
结晶紫	0.04 g
S 0094 IR 染料	0.05 g
DNSEPC	0.1 g
苏丹黑 B	0.04 g
DMABA	0.12 g
MEK	4.6 g
PM	7.9 g

[0212] 过滤该组合物并施加至电化学粗糙化和阳极极化的铝衬底, 其已经通过常规方法采用磷酸钠和氟化钠水溶液处理过, 该涂层在 Glunz&Jensen “Unigraph Quartz” 烤炉中在 100°C 下干燥 1 分钟。该可成像层的干涂层重量为 1.5g/m²。

[0213] 所得的可成像元件采用带高分辨率图像的蒙片在“ACTINA E”荧光框架中成像 20 秒。然后将成像元件在 23°C 下 6% 硅酸钾溶液中显影 20 秒, 提供具有 4.8% 的青色密度损失 (CDL) 的清晰图像。

[0214] 将本实施例的第二可成像元件暴露至能量在 40mJ/cm² 至 120mJ/cm² 范围内的 Kodak® Lotem 400 Quantum 图像仪中, 并在 23°C 下 6% 硅酸钾溶液中显影 30 秒。评估所得的印版的灵敏度 (清除点: 成像区被显影剂完全去除的最低成像能, 线性点: 在 2001pi 的屏幕中 50% 的点以 50% ± 0.2% 的点重现的能量)、以及在非成像区中的青色密度损失。该第二印版的结果提供于下文表 II。

[0215] 表 II

[0216]

清除点 (mJ/cm ²)	线性点 (mJ/cm ²)	青色密度损失 (%)
50	90	10.3

[0217] 表 II 中的结果显示,包含本发明范围内的初级聚合物聚(水杨酸乙烯酯)和 DNQ 衍生物的辐射敏感组合物提供了在数字成像装置中 700–1000nm 下或者 300–500nm 下成像时具有出色的灵敏度的可成像元件。

[0218] 本发明实施例 3:

[0219] 本发明的另一可成像元件按如下方式制备。采用如下成分制备辐射敏感组合物:

[0220]

聚合物 C	1.7 g
LB9900	1.4 g
维多利亚蓝 R	0.07 g
苏丹黑 B	0.028 g
DNSEPC	0.14 g
DMABA	0.154 g
MEK	6 g
PM	10.4 g

[0221] 过滤该辐射敏感组合物并施加至电化学粗糙化和阳极极化的铝衬底,其已经通过常规方法采用磷酸钠和氟化钠水溶液处理过,该涂层在 Glunz&Jensen “Unigraph Quartz” 烤炉中在 100℃ 下干燥 1 分钟。该可成像层的干涂层重量为 1.5g/m²。

[0222] 所得的可成像元件采用带高分辨率图像的蒙片在“ACTINA E”荧光框架中成像 20 秒。将成像元件在 23℃ 下 6% 硅酸钾中显影 13 秒,提供具有 4.0% 的青色密度损失的清晰图像。

[0223] 本发明实施例 4:

[0224] 本发明的另一可成像元件按如下方式制备。采用如下成分制备辐射敏感组合物:

[0225]

聚合物 G	10.02 g
S 0094 IR 染料	0.34 g
苏丹黑 B	0.14 g
结晶紫	0.27 g
2,4-二羟基苯甲酸	2 g
NMP	70 g
PM	86 g

[0226] 过滤该组合物并施加至电化学粗糙化和阳极极化的铝衬底,其已经通过常规方法采用磷酸钠和氟化钠水溶液处理过,所得的可成像层涂层在 Glunz&Jensen “Unigraph Quartz” 烤炉中在 130℃ 下干燥 1 分钟。该可成像层的干涂层重量为约 1.5g/m²。

[0227] 所得的可成像元件采用衬垫纸在 60℃ 和 30% RH 下调整 48 小时。然后将其暴露至能量在 60mJ/cm² 至 180mJ/cm² 范围内的 Kodak® Lotem 400 Quantum 图像仪中,并在 Glunz&Jensen “InterPlater 85HD” 处理器中 23℃ 下采用基于 6.8% 硅酸钾溶液的显影剂显影 30 秒。评估所得的印版的灵敏度 (清除点: 在给定温度和时间下曝光区被显影剂完全去除的最低成像能, 以及线性点: 在 200lpi 的屏幕中 50% 的点以 50% ± 0.2% 的点重现的能量)、在非成像 (非曝光) 区中的青色密度的损失、溶剂耐受性、烘烤能力以及在印刷机上的运转长度 (非烘烤、在 200lpi 下 1% 的点未损伤)。

[0228] 成像元件在曝光后于 Wisconsin SPC-HD 34/125 烤炉中在 260℃ 下以 0.5m/min-1.0m/min 的速度烘烤。将 DMFA 施加至印版表面 5 分钟, 然后用布擦拭。未有涂层被去除时的条件可考虑为完全烘烤。所得的结果显示于下文表 III。

[0229] 表 III

[0230]

清除点 (mJ/cm ²)	线性点 (mJ/cm ²)	青色密度 损失(%)	可烘烤性 (T/ 速度)	运转长度 (x 1000) 印模
90	170	0.5	250°C/0.75 m/min	150

[0231] 本发明实施例 5:

[0232] 本发明的另一可成像元件按如下方式制备。采用如下成分制备辐射敏感组合物:

[0233]

聚合物 H	1.7 g
S 0094 IR 染料	0.04 g
维多利亚蓝 R	0.037 g
苏丹黑 B	0.014 g
Sal.水杨酸	0.135g
DMABA	0.134 g
NMP	6 g
PM	10.4 g

[0234] 过滤该组合物并施加至电化学粗糙化和阳极极化的铝衬底, 其已经通过常规方法采用磷酸钠和氟化钠水溶液处理过, 所得的可成像层涂层在 Glunz&Jensen “Unigraph Quartz” 烤炉中在 130℃ 下干燥 1 分钟。该可成像层的干涂层重量为约 1.5g/m²。

[0235] 所得的可成像元件采用衬垫纸在 60℃ 和 30% RH 下调整 48 小时。然后将其暴露至能量在 60mJ/cm² 至 180mJ/cm² 范围内的 Kodak® Lotem 400 Quantum 图像仪中,并在 Glunz&Jensen “InterPlater 85HD” 处理器中 23℃ 下采用基于 6.0% 硅酸钾溶液的显影剂显影 30 秒。评估所得的印版的灵敏度 (清除点: 在给定温度和时间下曝光区被显影剂完全去除的最低成像能, 以及线性点: 在 200lpi 的屏幕中 50% 的点以 50% ± 0.2% 的点重现的能量)、在非成像 (非曝光) 区中的青色密度的损失、溶剂耐受性、烘烤能力以及在印刷机上的运转长度 (非烘烤、在 200lpi 下 1% 的点未损伤)。

[0236] 成像元件在曝光后于 Wisconsin SPC-HD 34/125 烤炉中在 260℃ 下以 0.5m/min-1.0m/min 的速度烘烤。将 DMFA 施加至印版表面 5 分钟,然后用布擦拭。未有涂层被去除时的条件可考虑为完全烘烤。所得的结果显示于下文表 IV。

[0237] 表 IV

[0238]

清除点 (mJ/cm ²)	线性点 (mJ/cm ²)	青色密度 损失(%)	可烘烤性(T/ 速度)	运转长度 (x 1000) 印模
60	140	0.5	250°C/0.75 m/min	200

[0239] 溶剂耐受性评估

[0240] 比较实施例 1 和 2

[0241] 将两种商用阳图制版印版前驱体与本发明的可成像元件进行比较。这两种商用元件为可从 Eastman Kodak 公司 (Norwalk, CT) 获得的 Kodak SWORD ULTRA 热印版和 Fuji Photo 的 LH-PJE 印版。Kodak SWORD ULTRA 热印版包含含有在本发明范围之外的主要聚合胶黏剂的可成像层。Fuji Photo 的 LH-PJE 印版具有也在本发明范围之外的单个可成像层。

[0242] 在如下测试中评估本发明实施例 1、4 和 5 以及比较实施例 1 和 2 的元件。

[0243] 对 UV 洗液耐受性的测试 1:以 5 分钟至长达 10 分钟的间隔向成像和显影的印版上放置数滴 Varn UV 洗液,然后用布去除该液滴。评估去除的印刷层的量。

[0244] 对 UV 洗液耐受性的测试 2:以 5 分钟至长达 10 分钟的间隔向成像和显影的印版上放置数滴比例为 4 : 1 的双丙酮醇 (DAA) 和水的混合物,然后用布去除该液滴。评估去除的印刷层的量。

[0245] 对醇-替代润湿液耐受性:以 5 分钟至长达 10 分钟的间隔向成像和显影的印版上放置数滴比例为 4 : 1 的 2-丁氧乙醇 (BC) 和水的混合物,然后用布去除该液滴。评估去除的印刷层的量。

[0246] 这些测试的结果显示于下文的表 V 中。

[0247] 这些结果显示,包含本发明范围内的具有环状酰亚胺部分的初级胶黏剂聚(羟基芳基羧酸乙烯酯)的组合物可提供对多种印刷机化学品具有出色溶剂耐受性的可成像元件。

[0248] 本发明已特别参考某些优选的实施方式进行详细描述,但应当理解,可在本发明的精神和范围内进行各种变化和修改。

[0249] 表 V

[0250]

实施例	聚合物	溶剂耐受性					
		对醇-润湿液的耐受性		对 UV 洗液的耐受性			
		BC:H ₂ O (4:1)		DAA:H ₂ O (4:1)		UV 洗液(Varn)	
		5 min	10 min	5 min	10 min	5 min	10 min
本发明 1	A	*	*	*	*	*	*
本发明 4	G	0	0	0	3	0	2
本发明 5	H	3.5	5%	0	5%	3	17%
比较 1 (Kodak SWORD ULTRA)		14%	19%	15%	38%	8%	12%
比较 2 (Fuji LH-PJE)		0	1%	28%	70%	1%	1.2%

[0251] * 涂层溶解或几乎溶解