



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101861245 B

(45) 授权公告日 2012.08.29

(21) 申请号 200880102901.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.08.04

B41C 1/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

B41M 5/36 (2006.01)

11/836,840 2007.08.10 US

G03F 7/09 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

B41M 5/42 (2006.01)

2010.02.10

G03F 7/032 (2006.01)

审查员 赵金玲

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/009378 2008.08.04

(87) PCT申请的公布数据

W02009/023103 EN 2009.02.19

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J·帕特尔 T·陶 S·萨雷亚

(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 韦欣华

权利要求书 3 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

具有改进的性能的多层可成像元件

(57) 摘要

正性工作可成像元件包含辐射吸收性化合物和在具有亲水性表面的基材上的内层和外层。所述内层包含由结构 (I) 表示的特定聚合物粘结剂： $-(A)_w-(B)_x-(C)_y-(D)_z-(I)$ 其中 A 表示衍生自一种或多种 N-烷氧基甲基(烷基)丙烯酰胺或(烷基)丙烯酸烷氧基甲基酯的重复单元，B 表示衍生自一种或多种含侧氰基的烯属不饱和可聚合单体的重复单元，C 表示衍生自一种或多种含一个或多个羧基、磺酸或磷酸酯基的烯属不饱和可聚合单体的重复单元，D 表示衍生自一种或多种除由 A、B 和 C 表示的那些以外的烯属不饱和可聚合单体的重复单元，w 是 3-80wt%，x 是 10-85wt%，y 是 2-80wt%，z 是 10-85wt%。

1. 包含辐射吸收性化合物和具有亲水性表面的基材的正性工作可成像元件,且所述基材上依次具有:

包含主聚合物粘结剂的内层组合物和

油墨接受性外层,

条件是在热成像后所述元件的曝光区域可通过碱性显影剂除去,

其中所述主聚合物粘结剂具有至少 40 的酸值,并且

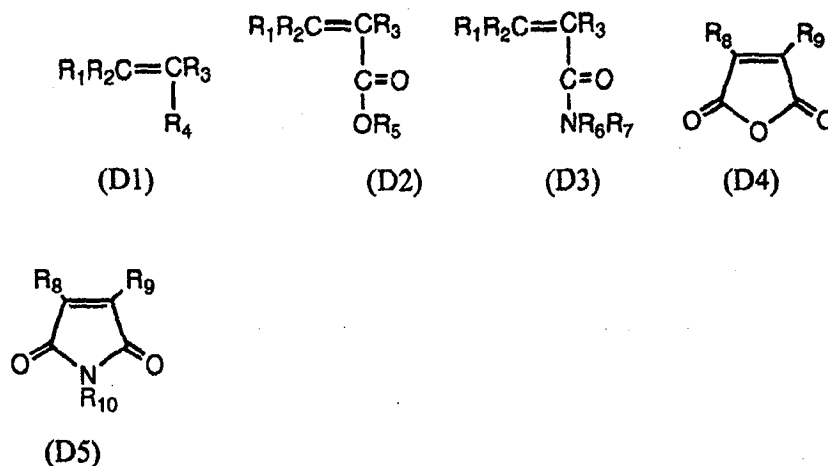
仅具有:

A 重复单元,其衍生自一种或多种 N- 烷氧基甲基丙烯酰胺、N- 烷氧基甲基烷基丙烯酰胺、丙烯酸烷氧基甲基酯或烷基丙烯酸烷氧基甲基酯,

B 重复单元,其衍生自一种或多种含侧氰基的烯属不饱和可聚合单体,

C 重复单元,其衍生自一种或多种含一个或多个羧基、磺酸或磷酸酯基的烯属不饱和可聚合单体,和

D 重复单元,其衍生自一种或多种由以下结构 (D1) 至 (D5) 表示的烯属不饱和可聚合单体:



其中 R_1 和 R_2 独立地是氢或烷基、烯基、苯基、卤素、烷氧基、酰基或酰氧基,或 R_1 和 R_2 一起可以与它们连接的碳原子形成环状环,

R_3 和 R_4 独立地是氢或烷基、苯基或卤基,

R_5 是烷基、烯基、环烷基或苯基,

R_6 至 R_9 独立地是氢或烷基、烯基、苯基、卤基、烷氧基、酰基或酰氧基,和

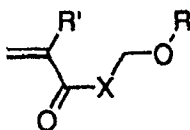
R_{10} 是氢或烷基、苯基或羟基,

A 重复单元的量是 3-80wt%, B 重复单元的量是 10-85wt%, C 重复单元的量是 2-80wt%, D 重复单元的量是 10-85wt%。

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

3. 权利要求 1 的元件,其中所述主聚合物粘结剂具有至少 50 的酸值。

4. 权利要求 1 的元件,其中所述 A 重复单元衍生自一种或多种由以下结构 (II) 表示的烯属不饱和单体:



(II)

其中 R 是含 1-8 个碳原子的烷基、含 1-6 个碳原子的烯基、环烷基或苯基, R' 是氢或含 1-4 个碳原子的烷基, X 是 -O- 或 -NH-。

5. 权利要求 1 的元件, 其中所述 B 重复单元衍生自一种或多种 (甲基) 丙烯腈、氰基苯乙烯和氰基丙烯酸酯。

6. 权利要求 1 的元件, 其中所述 C 重复单元衍生自一种或多种 (甲基) 丙烯酸、羧基苯乙烯、N- 羧基苯基 (甲基) 丙烯酰胺和 (甲基) 丙烯酰基烷基磷酸酯。

7. 权利要求 1 的元件, 其中所述主聚合物粘结剂包含衍生自以下物质的重复单元:

N- 甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N- 异丙氧基甲基甲基丙烯酰胺、N- 正丁氧基甲基甲基丙烯酰胺、N- 乙氧基甲基丙烯酰胺、N- 甲氧基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸异丙氧基甲基酯、N- 环己氧基甲基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸苯氧基甲基酯中一种或多种,

丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基) 丙烯酸、对氰基苯乙烯和 2- 氰基丙烯酸乙酯中一种或多种,

丙烯酸、甲基丙烯酸、对羧基苯乙烯、对羧基苯基甲基丙烯酰胺和 (甲基) 丙烯酰乙基磷酸酯中一种或多种, 和

苯乙烯、N- 苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯中一种或多种。

8. 权利要求 1 的元件, 其中基于内层组合物的干重计, 所述主聚合物粘结剂按 40-98wt% 的量存在。

9. 权利要求 1 的元件, 其中 A 重复单元的量是 10-55wt%, B 重复单元的量是 20-70wt%, C 重复单元的量是 5-50wt%, D 重复单元的量是 20-70wt%。

10. 权利要求 1 的可成像元件, 其中所述辐射吸收性化合物是红外吸收性化合物, 它按 2-50wt% 的量存在于所述内层组合物中, 基于所述内层的总干重计。

11. 权利要求 1 的可成像元件, 其中所述辐射吸收性化合物仅存在于所述内层组合物中, 且所述主聚合物粘结剂占所述内层组合物中的所有聚合物粘结剂的至少 40wt%。

12. 权利要求 1 的可成像元件, 其中在热成像后, 所述元件的曝光区域可通过含有机溶剂的 pH 值小于 12 的显影剂除去。

13. 权利要求 1 的可成像元件, 其中当在 2- 丁氧基乙醇的 80% 水溶液或二丙酮醇的 80% 水溶液中在 25°C 下搅拌 24 小时时, 所述主聚合物粘结剂具有小于 30mg/g 的溶解度。

14. 权利要求 1 的可成像元件, 它是具有亲水性含铝基材的平版印刷板前体。

15. 一种形成图像的方法, 包括:

A) 将权利要求 1 的正性工作可成像元件成像曝光, 从而形成具有曝光和未曝光区域的成像元件,

B) 使所述成像元件与碱性显影剂接触以仅除去所述曝光区域, 和

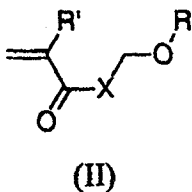
C) 任选地, 烘烤所述成像并显影的元件。

16. 权利要求 15 的方法, 其中所述成像曝光用提供波长 600-1200nm 的辐射的红外激光器进行, 并且使所述成像元件与 pH 值小于 12 的碱性显影剂接触。

17. 权利要求 15 的方法, 其中所述成像和显影的元件在 160-220℃ 下烘烤 2-5 分钟或通过 800-850nm 的全面红外辐射曝光。

18. 权利要求 15 的方法, 其中所述主聚合物粘结剂

按 10-55wt% 的量包含衍生自一种或多种由以下结构 (II) 表示的烯属不饱和单体的重复单元,



其中 R 是含 1-8 个碳原子的烷基、含 1-6 个碳原子的烯基、或苯基, R' 是氢或含 1-4 个碳原子的烷基, X 是 -O- 或 -NH-,

按 20-70wt% 的量包含衍生自一种或多种 (甲基) 丙烯腈、氰基苯乙烯和氰基丙烯酸酯的重复单元,

按 5-50wt% 的量包含衍生自一种或多种 (甲基) 丙烯酸、羧基苯乙烯、羧基苯基 (甲基) 丙烯酰胺和 (甲基) 丙烯酰基烷基磷酸酯的重复单元, 和

按 20-70wt% 的量包含衍生自一种或多种由结构 (D1) 至 (D5) 表示的烯属不饱和可聚合单体的重复单元:

其中所述主聚合物粘结剂按 60-95wt% 的量存在, 所述辐射吸收性化合物是红外吸收性化合物, 它仅按 5-25wt% 的量存在于所述内层组合物中, 基于所述内层的总干重计, 和所述主聚合物粘结剂占所述内层组合物中所有聚合物粘结剂的 60-100wt%。

19. 具有亲水性含铝基材的平版印刷板, 它由权利要求 15 的方法获得。

具有改进的性能的多层可成像元件

发明领域

[0001] 本发明涉及在成像和显影后可烘烤性和耐化学品性方面具有各种改进的性能的正性工作多层可成像元件。本发明还涉及使用这些元件获得平版印刷板的方法和由其得到的图像。

[0002] 发明背景

[0003] 在常规或“湿”平版印刷中,油墨接受区(称为图像区域)在亲水性表面上产生。当这种表面用水润湿并施用油墨时,该亲水区保持水并排斥油墨,油墨接受区接受油墨并排斥水。将油墨转移到其上将要复制图像的材料表面上。例如,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将要复制图像的材料表面上。

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

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

[0006] 直接数字成像已避免了通过掩模成像的需要而在印刷工业中变得越来越重要。已开发出与红外激光器一起使用的用于制备平版印刷板的可成像元件。热可成像、多层元件例如,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),和美国专利申请公开 2004/0067432 A1(Kitson 等)中进行了描述。

[0007] 美国专利 7,049,045(Kitson 等)、7,144,661(Ray 等)、7,186,482(Kitson 等)和 7,247,418(Saraiya 等)描述了具有改进的耐印刷化学品性并可烘烤以增长印刷机运行时间的多层正性工作可成像元件。

[0008] 此外, U. S. S. N. 11/551,259(由 Patel、Saraiya 和 Tao 于 2006 年 10 月 20 日提交)描述了显示改进的热显影后可烘烤性的正性工作可成像元件。

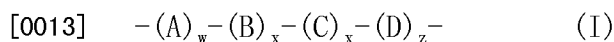
[0009] 待解决的问题

[0010] 成像的多层正性工作元件常在显影后烘烤以增长其印刷机上运行时间。虽然已知的可成像元件表现出优异的成像和印刷性能,但需要改进成像元件的显影后可烘烤性同时提高成像敏感性(速度)和保持耐印刷化学品性。具体来说,希望降低烘烤温度和缩短烘烤

时间同时保持印刷机上运行时间。进一步希望提高耐印刷化学品性,而不削弱其它性能。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明提供包含辐射吸收性化合物和具有亲水性表面的基材的正性工作可成像元件,且所述基材上依次具有:包含主聚合物粘结剂的内层组合物和油墨接受性外层,条件是在热成像后所述元件的曝光区域可通过碱性显影剂除去,其中所述主聚合物粘结剂具有至少 40 的酸值并由以下结构 (I) 表示:



[0014] 其中

[0015] A 表示衍生自一种或多种 N-烷氧基甲基(烷基)丙烯酰胺或(烷基)丙烯酸烷氧基甲基酯的重复单元,

[0016] B 表示衍生自一种或多种含侧氰基的烯属不饱和可聚合单体的重复单元,

[0017] C 表示衍生自一种或多种含一个或多个羧基、磺酸或磷酸酯基的烯属不饱和可聚合单体的重复单元,

[0018] D 表示衍生自一种或多种除由 A、B 和 C 表示的那些以外的烯属不饱和可聚合单体的重复单元,

[0019] w 是 3-80wt%, x 是 10-85wt%, y 是 2-80wt%, z 是 10-85wt%。

[0020] 在另一个方面中,本发明提供形成图像的方法,包括:

[0021] A) 将本发明的正性工作可成像元件成像曝光,从而形成具有曝光和未曝光区域的成像元件,

[0022] B) 使该成像元件与碱性显影剂接触以仅除去该曝光区域,和

[0023] C) 任选地,按如下所述的方式烘烤该成像和显影的元件。

[0024] 已发现本发明的多层可成像元件具有改进的显影后可烘烤性(或可固化性)同时其也具有快速数字速度和改进的耐印刷室化学品性。具体来说,良好的印刷机上运行时间成为可能,即便所述成像和显影的元件在比常规温度低的温度下烘烤(或固化)比常规时间少的时间。

[0025] 本发明方法尤其可用于提供具有亲水性含铝基材的平版印刷板。

[0026] 发明详述

[0027] 定义

[0028] 除了文中另有说明以外,否则当在本文中使用时,术语“可成像元件”和“印刷板前体”的含义参考本发明的实施方案。

[0029] 此外,除了文中另有说明以外,否则本文中所述的各种组分如内层中使用的“主聚合物粘结剂”和“副聚合物粘结剂”、“辐射吸收化合物”和类似的术语还指这类组分的混合物。因此,词语“一个”、“一种”或“该”的使用不一定意味着仅涉及单一组分。

[0030] 除非另有说明,百分数是指按干燥重量计的百分数。

[0031] “酸值”(或酸价)用已知方法测量,单位为 mg KOH/g。

[0032] 对于任何关于聚合物的术语的定义说明,请参考 International Union of Pure and Applied Chemistry (“IUPAC”) 出版的 “Glossary of Basic Terms in Polymer Science”, Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)。然而,任何在本文中明确给出的定义都应该被认为是决定性的。

[0033] 除非另有说明,术语“聚合物”是指包括低聚物的高和低分子量聚合物并且包括均聚物和共聚物。

[0034] 术语“共聚物”是指衍生自两种或更多种不同单体的聚合物。即,它们包含具有至少两种不同化学结构的重复单元。

[0035] 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。

[0036] 用途

[0037] 所述多层可成像元件可以多种方式使用。优选的用途是作为平版印刷板的前体,这将在下文更详细地描述。然而,这不意味着是本发明的唯一用途。例如,可成像元件也可用在光掩模平版印刷和压印平版印刷中以及用来制备化学放大抗蚀剂、印刷电路板和微电子和微光学器件。

[0038] 可成像元件

[0039] 一般而言,本发明的可成像元件包括基材、内层(也称“底层”)和布置在所述内层上的外层(也称“顶层”)。在热成像前,所述外层不可被碱性显影剂除去,但在热成像后,所述外层的成像(曝光)区域可被下述碱性显影剂除去。所述内层也可被碱性显影剂除去。可成像元件中存在辐射吸收性化合物,一般是红外辐射吸收性化合物(下面限定)。通常,该化合物全部存在于内层中,但任选其也可存在于内层和外层间的单独层中。

[0040] 可成像元件通过向适宜的基材上适宜地施加内层组合物形成。该基材可为未经处理或未经涂布的支持体,但在施加内层组合物之前其通常以如下所述的各种方式经过处理或涂布。基材通常具有亲水表面或至少比外层组合物更亲水的表面。基材包括支持体,其可以由常用于制备可成像元件例如平版印刷板的任何材料组成。它通常呈片材、膜或箔片形式,并且在使用条件下是强、稳定和挠性的并且抗尺寸变化。通常,支持体可以是任何自撑材料,包括聚合物膜(例如聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、纤维素酯聚合物和聚苯乙烯膜),玻璃,陶瓷,金属片或箔或刚性纸(包括树脂涂布和敷金属的纸)或任何这些材料的叠片(例如铝箔叠到聚酯薄膜上的叠片)。金属支持体包括铝、铜、锌、钛和它们的合金的片材或箔片。

[0041] 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布以提高平面性。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)。

[0042] 优选的基材包括铝支持体,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、化学磨版和阳极化加以处理。优选铝板已经受电化学磨版并用硫酸或磷酸阳极化处理。

[0043] 中间层可以通过使用例如硅酸盐、糊精、氟化钙锆、六氟硅酸、含碱金属卤化物(例如氟化钠)的碱金属磷酸盐溶液、聚(乙烯基膦酸)(PVPA)、乙烯基膦酸共聚物、聚(丙烯酸)或丙烯酸共聚物处理铝支持体而形成。优选地,使用改进表面亲水性的已知程序用PVPA处理经磨版和阳极化的铝支持体。

[0044] 基材的厚度可以改变但是应该足以承受印刷的磨损和足够薄以卷绕印版。例如,许多实施方案包括厚度为 100–600 μm 的经处理的铝箔。

[0045] 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操作和“触感”。

[0046] 基材也可以是其上涂有各种层组合物的圆柱形表面,因此是印刷机的组成部分。此种成像筒体的使用例如在美国专利 5,713,287 (Gelbart) 中进行了描述。

[0047] 内层

[0048] 内层布置在外层和基材之间,通常直接布置在上述基材上。内层包含一种组合物,该组合物包括下面更详细限定的一种或多种主聚合物粘结剂。附加的“副”聚合物粘结剂(如下所述)是任选的并且可能是有用的。特定主聚合物粘结剂的使用为本发明的所得可成像元件提供改进的可烘烤性和耐化学品性。

[0049] 主聚合物粘结剂具有至少 40, 典型地至少 50, 且最高至 300, 更典型地 50–150 的酸值。所需酸值通过沿着聚合物主链包括各种酸性基提供,所述酸性基通常为下面对 C 重复单元描述的侧基。

[0050] 所述内层组合物也可以定义为在 160–220°C 下加热 2–5 分钟或通过 800–850nm 的全面红外辐射曝光时“可固化”。“可固化的”是指包含主聚合物粘结剂的内层组合物在 160–220°C 下加热 2–5 分钟或 800–850nm 的全面红外辐射曝光下可固化。然后当与 PS 版消影剂 PE-3S (Kodak PolychromeGraphics-Japan, Dainippon Ink & Chemicals, Inv. 经销) 在室温下接触至多 10 分钟时,这样的经固化的内层组合物不会受损或被除去。

[0051] 此外,当在 2-丁氧基乙醇的 80% 水溶液或二丙酮醇(或 4-羟基-4-甲基-2-戊酮)的 80% 水溶液在 25°C 下搅拌(例如,搅动或摇动)24 小时时,主聚合物粘结剂具有小于 30mg/g 的溶解度。

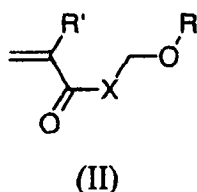
[0052] 聚合物粘结剂可以由以下结构 (I) 表示:

[0053] $-(A)_w-(B)_x-(C)_y-(D)_z-$

[0054] (I)

[0055] 其中 A 表示衍生自一种或多种 N-烷氧基甲基(烷基)丙烯酰胺或(烷基)丙烯酸烷氧基甲基酯的重复单元。有用的 A 重复单元可以衍生自一种或多种由以下结构 (II) 表示的烯属不饱和单体:

[0056]



[0057] 其中 R 是取代或未取代的、支化或直链含 1–8 个碳原子的烷基(例如甲基、甲氧基甲基、乙基、异丙基、正丁基、正己基、苄基和正辛基),取代或未取代的、支链或直链含 1–6 个碳原子的烯基(例如烯丙基、乙烯基和 1,2-己烯基),取代或未取代的在碳环中含 5 或 6 个碳原子的环烷基(例如环己基、对甲基环己基和间-氯代环己基)或取代或未取代的苯基(例如苯基、对甲氧基苯基、对乙基苯基和 2-氯代苯基)。例如, R 可以是取代或未取代的含 1–4 个碳原子的烷基、取代或未取代的环己基或取代或未取代的苯基。

[0058] R' 是氢或取代或未取代的、直链或支化的含 1-4 个碳原子的烷基（例如甲基、甲氧基、乙基、异丙基、叔丁基和正丁基）。典型地， R' 是氢或甲基。

[0059] X 是 $-O-$ 或 $-NH-$ 。

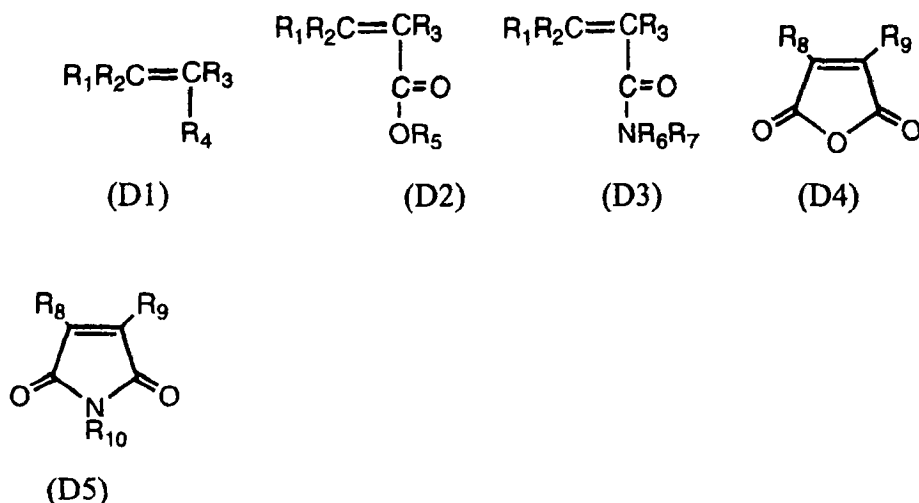
[0060] 例如，A 重复单元可以衍生自 N- 甲氧基甲基甲基丙烯酸酰胺、N- 异丙氧基甲基甲基丙烯酸酰胺、N- 正丁氧基甲基甲基丙烯酸酰胺、N- 乙氧基甲基丙烯酸酰胺、N- 甲氧基甲基丙烯酸酰胺、甲基丙烯酸异丙氧基甲基酯、N- 环己氧基甲基甲基丙烯酸酰胺和甲基丙烯酸苯氧基甲基酯中一种或多种。

[0061] B 表示衍生自一种或多种含侧氰基的烯属不饱和可聚合单体的重复单元。例如，它们衍生自一种或多种（甲基）丙烯腈、氰基苯乙烯和氰基丙烯酸酯。

[0062] C 重复单元衍生自一种或多种含一个或多个羧基、磺酸或磷酸酯基的烯属不饱和可聚合单体，包括但不限于，（甲基）丙烯酸、羧基苯乙烯、N- 羧基苯基（甲基）丙烯酸酰胺和（甲基）丙烯酰基烷基磷酸酯。

[0063] D 表示衍生自一种或多种除由 A、B 和 C 表示的那些以外的烯属不饱和可聚合单体的重复单元，并且可以选自一种或多种由以下结构 (D1) 至 (D5) 表示的烯属不饱和可聚合单体：

[0064]



[0065] 其中 R_1 和 R_2 独立地是氢或取代或未取代的、直链或支化的烷基，取代或未取代的烯基，取代或未取代的苯基，卤基，烷氧基，酰基或酰氧基，或 R_1 和 R_2 一起可以与它们连接的碳原子形成取代或未取代的环状环。这些基团上的任选的取代基将对本领域技术人员是显而易见的。典型地， R_1 和 R_2 独立地是氢或取代或未取代的含 1-4 个碳原子的烷基（例如甲基或乙基）。

[0066] R_3 和 R_4 独立地是氢或取代或未取代的烷基、取代或未取代的苯基或卤基。典型地， R_3 和 R_4 独立地是取代或未取代的含 1-6 个碳原子的烷基、取代或未取代的苯基和氯基。

[0067] R_5 是取代或未取代的烷基、烯基、环烷基或苯基。典型地， R_5 是甲基、乙基或苄基。

[0068] R_6 至 R_9 独立地是氢或取代或未取代的烷基、烯基、烷氧基或苯基，卤基、酰基或酰氧基。典型地， R_6 至 R_9 独立地是氢、甲基或乙基。

[0069] R_{10} 是氢或取代或未取代的烷基或苯基，或羟基。典型地， R_{10} 是取代或未取代的苯基。

[0070] 所有上面所限定的这些基团的任选的取代基将对本领域技术人员是显而易见的。

[0071] 因此, D 重复单元可以衍生自的单体的类别包括苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-苯基马来酰亚胺、异丙基(甲基)丙烯酰胺和马来酸酐。其它可能类别将对本领域技术人员是显而易见的。

[0072] 在结构(I)中, w 是 3-80wt% (典型地 10-5wt%), x 是 10-85wt% (典型地 20-70wt%), y 是 2-80wt% (典型地 5-50wt%), z 是 10-85wt% (典型地 20-70wt%)。

[0073] 在一些实施方案中, 主聚合物粘结剂包含衍生自以下物质的重复单元:

[0074] N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-异丙氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-正丁氧基甲基甲基丙烯酰胺、N-乙氧基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸异丙氧基甲基酯、N-环己氧基甲基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸苯氧基甲基酯中一种或多种,

[0075] 丙烯腈、甲基丙烯腈、(甲基)丙烯酸、对氰基苯乙烯和 2-氰基丙烯酸乙基酯中一种或多种,

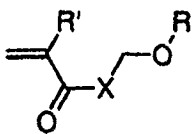
[0076] 丙烯酸、甲基丙烯酸、对羧基苯乙烯、对羧基苯基甲基丙烯酰胺和(甲基)丙烯酰乙基磷酸酯中一种或多种, 和

[0077] 苯乙烯、N-苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸甲酯中一种或多种。

[0078] 一般存在于内层组合物中的主聚合物粘结剂的量是 40-98wt%, 典型地 60-95wt% 的范围, 基于总干燥内层组合物重量。主聚合物粘结剂一般占内层中总聚合物粘结剂的至少 40wt%, 典型地 60-100wt%。

[0079] 在其它实施方案中, 主聚合物粘结剂按 10-55wt% 的量包含衍生自由以下结构(II)表示的一种或多种烯属不饱和单体的重复单元:

[0080]



(II)

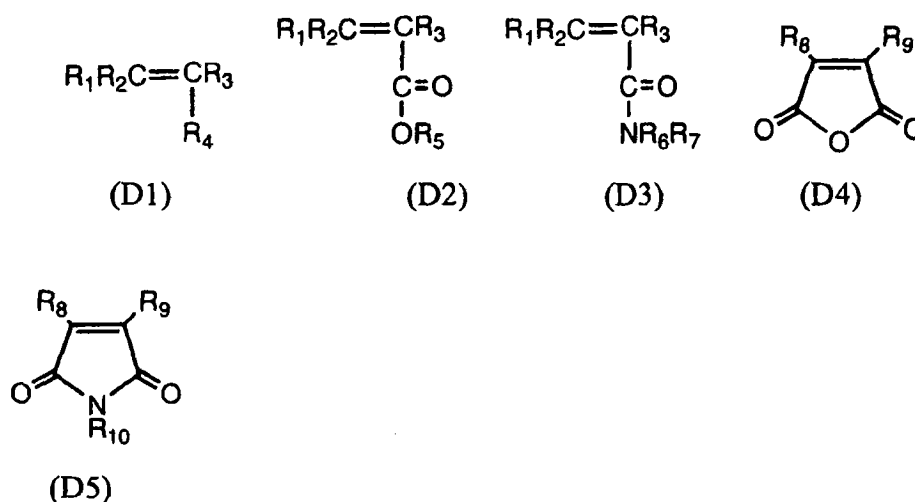
[0081] 其中 R 是含 1-8 个碳原子的烷基、含 1-6 个碳原子的烯基、或苯基, R' 是氢或含 1-4 个碳原子的烷基, X 是 -O- 或 -NH-,

[0082] 按 20-70wt% 的量包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯腈、氰基苯乙烯和氰基丙烯酸酯的重复单元,

[0083] 按 5-50wt% 的量包含衍生自一种或多种(甲基)丙烯酸、羧基苯乙烯、羧基苯基(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酰基烷基磷酸酯的重复单元, 和

[0084] 按 20-70wt% 的量包含衍生自一种或多种由以下结构(D 1)至(D5)表示的烯属不饱和和可聚合单体的重复单元:

[0085]



[0086] 其中 R_1 和 R_2 独立地是氢或烷基、烯基、苯基、卤素、烷氧基、酰基或酰氧基，或 R_1 和 R_2 一起可以与它们连接的碳原子形成环状环，

[0087] R_3 和 R_4 独立地是氢或烷基、苯基或卤基，

[0088] R_5 是烷基、烯基、环烷基或苯基，

[0089] R_6 至 R_9 独立地是氢或烷基、烯基、苯基、卤素、烷氧基、酰基或酰氧基，和

[0090] R_{10} 是氢或烷基、苯基或羟基，

[0091] 其中所述主聚合物粘结剂按 60-95wt% 的量存在，

[0092] 所述辐射吸收性化合物是仅以 5-25wt% 的量存在于内层组合物中的红外吸收性化合物，基于内层的总干重计，

[0093] 所述主聚合物粘结剂占内层组合物中所有聚合物粘结剂的 60-100wt%。

[0094] 除上述主聚合物粘结剂之外，内层组合物还可以包括一种或多种副聚合物粘结剂，该材料在本领域中一般已知用于多层可成像元件的内层。例如，有用的副聚合物粘结剂包括对用在美国专利 6,294,311、6,352,812、6,593,055、6,352,811、6,358,669、6,528,228、7,049,045、7,186,482、7,144,661 和 7,247,418 和美国专利申请公开 2004/0067432 中描述的可成像元件的内层描述的聚合物粘结剂。这些副聚合物粘结剂在内层组合物中的量是内层中总聚合物粘结剂的至多 60wt%，典型地至多 40wt%。

[0095] 内层组合物一般只包含吸收 600nm-1400nm，典型地 700nm-1200nm 的辐射的辐射吸收性化合物（例如，“红外辐射吸收性化合物”），其最小吸收在 300-600nm。这种化合物（有时称为“光热转化材料”或“热转化剂”）吸收辐射并将它转化成热。这种化合物可为染料或颜料。有用的颜料的实例为 ProJet 900、ProJet 860 和 ProJet 830（均可自 Zeneca Corporation 获得）。虽然辐射吸收化合物对于用热体成像来说不是必需的，但含辐射吸收化合物的可成像元件也可用热体如热头或热头阵列成像。

[0096] 有用的 IR 吸收性化合物还包括炭黑，包括用本领域中熟知的增溶基表面官能化的炭黑。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。

[0097] IR 染料（特别是可溶于碱性显影剂的那些）可用于防止显影剂由于不溶性材料而引起的淤渣。适合的 IR 染料的实例包括但不限于，偶氮染料、方酸鎓 (squarylium) 染料、克

酮酸酯 (croconate) 染料、三芳基胺染料、噻唑鎓染料、吡啶鎓染料、氧杂菁染料、噻唑鎓染料、花青染料、部花青染料、酞菁染料、吡啶菁染料、吡啶苯胺染料、部苯乙烯基染料、吡啶三碳菁染料、噻三碳菁染料、硫菁染料、噻三碳菁染料、部花青染料、隐花青染料、萘酞菁染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、硫代吡啶并亚芳基 (chalcogenopyrrolyloarylidene) 和二 (硫代吡啶并) 聚甲川 (bi(chalcogenopyrrolylo)polymethine) 染料、氧基中氮茛 (oxyindolizine) 染料、吡喃鎓染料、吡啶啉偶氮染料、噻嗪染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞亚胺染料、甲川染料、芳基甲川染料、斯夸昔染料、噻唑染料、克酮素 (croconine) 染料、吡吩染料和上述染料类的任何取代的或离子的形式。适合的染料还在许多出版物中进行了描述,包括美国专利 6,294,311 (Shimazu 等)、6,309,792 (Hauck 等)、6,569,603 (Furukawa)、6,264,920 (Achilefu 等)、6,153,356 (Urano 等)、6,787,281 (Tao 等) 和 5,208,135 (Patel 等) 和 EP 1,182,033 A1 (Fujimaki 等),和其中引用的参考文献。

[0098] 有用的 IR 吸收性化合物的实例包括 ADS-830A 和 ADS-1064 (American Dye Source, Baie D'Urfe, Quebec, Canada)、EC2117 (FEW, Wolfen, Germany)、Cyasorb[®]IR99 和 Cyasorb[®]IR165 (GPT Glendale Inc. Lakeland, FL) 和下面实施例中使用的 IR 吸收性染料 A。

[0099] 近红外吸收性花青染料也是有用的并在例如美国专利 6,309,792 (上面指出)、6,264,920 (上面指出)、6,153,356 (上面指出)、6,787,281 (上面指出) 和 5,496,903 (Watanate 等指出) 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从各种商业源获得,包括 American Dye Source (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 4,973,572 (DeBoer) 中进行了描述。

[0100] 除了低分子量 IR-吸收性染料之外,还可以使用与聚合物链接的 IR 染料结构部分。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。

[0101] 辐射吸收性化合物可以按一般 2% -50%,典型地 5-25% 的量存在,基于总内层干重。本领域技术人员可容易地确定给定 IR 吸收化合物的具体用量。

[0102] 内层可包括其它组分如表面活性剂、分散助剂、保湿剂、杀生物剂、增粘剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、着色剂及其它聚合物如线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂或例如美国专利 7,049,045 (上面指出) 中所述的含活性羟甲基和/或活性烷基化羟甲基的树脂。

[0103] 内层一般具有 0.5-3.5g/m²,典型地 1-2.5g/m² 的干涂层覆盖度。

[0104] 外层

[0105] 外层布置在内层上,且在大多数实施方案中,内外层之间没有中间层。热暴露后外层变得可溶或可分散于显影剂中。其通常包含一种或多种称为聚合物粘结剂的油墨接受聚合物材料和溶解抑制剂或着色剂。或者或此外,聚合物粘结剂包含极性基团并同时用作粘结剂和溶解抑制剂。

[0106] 先前已用于现有技术的多层可热成像元件的外层中的任何聚合物粘结剂均可用于可成像元件的外层中。例如,外层聚合物粘结剂可为美国专利 6,358,669 (Savarier-Hauck)、6,555,291 (Hauck)、6,352,812 (Shimazu 等)、6,352,811 (Patel 等)、6,294,311 (Shimazu 等)、6,893,782 (Kitson 等) 和

6,645,689(Jarek)、美国专利申请公开 2003/0108817(Patel 等)和 2003/0162126(Kitson 等)及 WO 2005/018934(Kitson 等)中所述的那些中的一种或多种。

[0107] 一般而言,外层中的聚合物粘结剂为光不敏感的不溶于水而可溶于含水碱性显影剂的含多个酚羟基的成膜酚醛树脂。酚醛树脂或在聚合物主链上或在侧基上含多个酚羟基。线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂、含酚基侧基的丙烯酸类树脂、和聚乙烯基酚树脂是有用的酚醛树脂。

[0108] 线型酚醛树脂有市售并是本领域熟知的。线型酚醛树脂通常通过酚如苯酚、间甲酚、邻甲酚、对甲酚等与醛如甲醛、多聚甲醛、乙醛等或酮如丙酮在酸催化剂存在下的缩合反应制备。重均分子量通常是 1,000-15,000。典型的线型酚醛树脂包括例如苯酚-甲醛树脂、甲酚-甲醛树脂、苯酚-甲酚-甲醛树脂、对叔丁基苯酚-甲醛树脂和邻苯三酚-丙酮树脂。有用的线型酚醛树脂通过采用本领域技术人员熟知的条件使间甲酚、间甲酚与对甲酚的混合物、或苯酚与甲醛反应制备。

[0109] 可溶于溶剂的线型酚醛树脂足以溶于涂料溶剂中以产生可经涂布而产生外层的涂料溶液。在一些情形下,可能需要使用保持其在常用涂料溶剂如丙酮、四氢呋喃和 1-甲氧基-2-丙醇中的溶解性的最高重均分子量的线型酚醛树脂。有用的是包含线型酚醛树脂的外层,其中所述线型酚醛树脂包括例如仅间甲酚的线型酚醛树脂(即含至少 97%摩尔间甲酚的那些)和含至高 10%摩尔对甲酚的间甲酚/对甲酚线型酚醛树脂,重均分子量至少为 10,000,典型地至少 25,000。也可使用包含间甲酚/对甲酚线型酚醛树脂的外层,其中所述间甲酚/对甲酚线型酚醛树脂含至少 10%摩尔的对甲酚,重均分子量为 8,000 直至 25,000。在某些情况下,可能需要通过溶剂缩合制得的线型酚醛树脂。包含这些树脂的外层例如在美国专利 6,858,359(Kitson 等)中进行了公开。

[0110] 其它有用的酚醛树脂为聚(乙烯基酚)树脂,其包括一种或多种含羟苯基的单体如羟基苯乙烯和(甲基)丙烯酸羟苯酯的聚合物。其它不含羟基的单体可与含羟基的单体共聚合。这些树脂可通过使一种或多种单体在自由基引发剂或阳离子聚合引发剂的存在下用已知的反应条件聚合制备。这些聚合物的重均分子量(Mw)为 1000-200,000g/mol,典型地 1,500-50,000g/mol。

[0111] 有用的含羟基聚合物的实例包括 ALNOVOL SPN452、SPN400、HPN100(Clariant GmbH), DURITE PD443、SD423A、SD 126 A(BordenChemical, Inc.), BAKELITE 6866LB02、AG 6866LB03(Bakelite AG), KR400/8(Koyo Chemicals Inc.), HRJ 1085 和 2606(SchenectadyInternational, Inc.)和 Lyncur CMM(Siber Hegner),它们都在美国专利申请公开 2005/0037280(上面指出)中进行了描述。有用的聚合物为下面的实施例中描述的 PD-140A。

[0112] 连同或代替上述酚醛树脂,外层还可以包括非酚类聚合物材料作为成膜粘结剂材料。此类非酚类聚合物材料包括由马来酸酐和一种或多种苯乙烯属单体(即,苯环上含各种取代基的苯乙烯和苯乙烯衍生物)形成的聚合物、由甲基丙烯酸甲酯和一种或多种含羧基单体形成的聚合物和它们的混合物。这些聚合物可以包含衍生自所指出的单体的重复单元以及衍生自附加的,但是任选的单体[例如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈和(甲基)丙烯酰胺]的重复单元。其它含羟基的聚合物粘结剂还包括热不稳定的结构部分,如美国专利 7,163,777(Ray 等)中所述。

[0113] 衍生自马来酸酐的聚合物一般包含 1-50 摩尔%衍生自马来酸酐的重复单元,剩余的重复单元衍生自苯乙烯类单体及任选附加的可聚合单体。

[0114] 自甲基丙烯酸甲酯和含羧基的单体形成的聚合物一般包含 80-98mol% 衍生自甲基丙烯酸甲酯的重复单元。含羧基的重复单元可衍生自例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和本领域内熟知的类似单体。含羧基的聚合物例如在美国专利 7,169,518(Savariar-Hauck 等)中进行了描述。

[0115] 外层还可以包含一种或多种含有的环氧基侧基足以提供 130-1000(优选 140-750)的环氧当量重量的聚合物粘结剂,如美国专利 7,160,653(Huang 等)中所述。含所需的环氧基侧基的任何成膜聚合物均可使用,包括缩聚物、丙烯酸类树脂和氨基甲酸酯树脂。环氧基侧基可为用来制备聚合物的可聚合单体或反应性组分的一部分或其可在聚合后用已知的程序添加。外层可以包含一种或多种衍生自一种或多种烯键式不饱和可聚合单体的丙烯酸类树脂,所述单体中的至少之一包含环氧基侧基。

[0116] 有用的这类聚合物具有通过羧酸酯基如取代或未取代的 $-C(O)O-$ 亚烷基、 $-C(O)O-$ 亚烷基-亚苯基-或 $-C(O)O-$ 亚苯基(其中亚烷基含 1-4 个碳原子)连接到聚合物主链上的环氧基侧基。可用来制备这些聚合物粘结剂的具有环氧基侧基的烯属不饱和可聚合单体包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 3,4-环氧环己酯和丙烯酸 3,4-环氧环己酯。

[0117] 含环氧基的聚合物也可包含衍生自一种或多种不具有环氧基侧基的烯属不饱和可聚合单体的重复单元,所述单体包括但不限于(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、乙烯基醚、乙烯基酯、乙烯基酮、烯炔、不饱和酰亚胺(如马来酰亚胺)、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑、乙烯基吡啶、(甲基)丙烯腈和苯乙烯类单体。例如,苯乙烯类单体可以与甲基丙烯酰胺、丙烯腈、马来酰亚胺、乙酸乙烯酯或 N-乙烯基吡咯烷酮结合使用。

[0118] 外层可用的其它聚合物粘结剂包括具有聚合物主链和连接到聚合物主链上的磺酰胺侧基如 $-X-C(=T)-NR-S(=O)_2-$ 侧基的那些,其中 X 为氧或酰胺基,T 为氧或硫,R 为氢、卤基或含 1-6 个碳原子的烷基,如美国专利 7,163,770(Saraiya 等)所述。

[0119] 外层中的聚合物粘结剂也可作为支化的羟基苯乙烯聚合物,其含衍生自 4-羟基苯乙烯的重复单元,所述重复单元进一步被位于羟基邻位的重复的 4-羟基苯乙烯单元所取代。

[0120] 所述一种或多种聚合物粘结剂以至少 60wt%,典型地 65-99.5wt%的量存在于外层中。

[0121] 外层一般并任选包含溶解抑制剂,溶解抑制剂起到粘结剂的溶解抑制组分的作用。溶解抑制剂一般具有极性官能团,其被认为是用作与例如粘结剂的羟基氢键结合的受体部位。可溶于显影剂中的溶解抑制剂是最适合的。或者或此外,聚合物粘结剂可含起到溶解抑制剂作用的溶解抑制性极性基团。有用的溶剂抑制剂化合物在例如美国专利 5,705,308(West 等)、6,060,222(West 等)和 6,130,026(Bennett 等)中进行了描述。

[0122] 可用作溶解抑制剂的含荷正电(即季铵化)氮原子的化合物包括例如四烷基铵化合物、喹啉鎓(quinolinium)化合物、苯并噻唑鎓(benzothiazolium)化合物、吡啶鎓(pyridinium)化合物和咪唑鎓(imidazolium)化合物。代表性的四烷基铵溶解抑制剂化合物包括四丙基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基氯化铵、四甲基烷基氯化铵和三甲基烷基溴

化铵如三甲基辛基溴化铵和三甲基癸基氯化铵。代表性的喹啉鎓溶解抑制剂化合物包括 1-乙基-2-甲基碘化喹啉鎓、1-乙基-4-甲基碘化喹啉鎓和包含喹啉鎓部分的花青染料如喹啉蓝。代表性的苯并噻唑鎓化合物包括 3-乙基-2(3H)-苯并亚噻唑-2-甲基-1-(丙烯基)苯并噻唑鎓阳离子染料和 3-乙基-2-甲基碘化苯并噻唑。

[0123] 重氮盐可用作溶解抑制剂化合物并包括例如取代和未取代的二苯胺重氮盐如甲氧基取代的二苯胺重氮六氟硼酸盐。可用作溶解抑制剂化合物的代表性磺酸酯包括苯磺酸乙酯、苯磺酸正己酯、对甲苯磺酸乙酯、对甲苯磺酸叔丁酯和对甲苯磺酸苯酯。代表性的磷酸酯包括磷酸三甲酯、磷酸三乙酯和磷酸三甲苯酯。有用的砜包括含芳基的那些如二苯砜。有用的胺包括含芳基的那些如二苯胺和三苯胺。

[0124] 可用作溶解抑制剂化合物的含酮基的化合物包括例如醛、酮（特别是芳族酮）和羧酸酯。代表性的芳族酮包括氧杂蒽酮、黄烷酮、黄酮、2,3-二苯基-1-茛酮、苯甲酸 1'-(2'-乙酰萘基)酯、2,6-二苯基-4H-吡喃-4-酮和 2,6-二苯基-4H-噻喃-4-酮。代表性的羧酸酯包括苯甲酸乙酯、苯甲酸正庚酯和苯甲酸苯酯。

[0125] 其它易得的溶解抑制剂为三芳基甲烷染料如乙基紫、结晶紫、孔雀绿、亮绿、维多利亚蓝 B、维多利亚蓝 R、维多利亚蓝 BO、BASONYL 紫 610。这些化合物也可用作将经显影的可成像元件中的未曝光区域与曝光区域区别开来的对比染料。

[0126] 当外层中存在溶解抑制剂化合物时，其典型地占外层干重的至少 0.1wt%，更典型地 0.5-30wt%，或 1-15wt%。

[0127] 或者或此外，外层中的聚合物粘结剂可包含用作与聚合物材料中存在的羟基氢键结合的受体部位的极性基团而因此同时用作粘结剂和溶解抑制剂。这些衍生化聚合物材料可在外层中单独使用或其可与其它聚合物材料和/或溶解抑制组分组合。衍生化程度应足够高以致聚合物材料可用作溶解抑制剂但又不能高到以致热成像后聚合物材料不可溶于显影剂中。虽然所需的衍生化程度将取决于聚合物材料的性质和引入聚合物材料中的含极性基团的结构部分的性质，但典型地 0.5mol% 到 5mol% 的羟基将被衍生化。

[0128] 一组包含极性基团并起到溶解抑制剂作用的聚合物材料为其中部分酚羟基已被转化为磺酸酯（优选苯磺酸酯或对甲苯磺酸酯）的衍生化酚类聚合物材料。衍生化可通过聚合物材料与例如磺酰氯如对甲苯磺酰氯在碱如叔胺存在下的反应进行。可用的材料为其中 1-3mol% 的羟基已被转化为磺酸苯酯或对甲苯磺酸酯（对甲苯磺酰）基团的线型酚醛树脂。

[0129] 另一组包含极性基团并起到溶解抑制剂作用的聚合物材料为含重氮萘醌结构部分的衍生化酚醛树脂。聚合的重氮萘醌化合物包括通过含重氮萘醌部分的反应性衍生物与含适宜的反应基团如羟基或氨基的聚合物材料的反应形成的衍生化树脂。酚醛树脂用含重氮萘醌结构部分的化合物的衍生化是本领域熟知的并见述于例如美国专利 5,705,308 和 5,705,332 (West 等) 中。用包含重氮萘醌部分的化合物衍生化的树脂的实例为 P-3000 (可从 PCAS, France 买到)，其为邻苯三酚/丙酮树脂的二叠氮化萘醌。

[0130] 为减少用红外辐射成像的过程中的烧蚀，外层一般基本无辐射吸收化合物，这意味着那些化合物中没有哪一个被有意结合于其中且自其它层扩散进其中的量不显著。因此，外层中的任何辐射吸收化合物将吸收少于 10% 的成像辐射，通常少于 3% 的成像辐射，且被外层吸收的成像辐射的量（如果有的话）应不足以引起外层的烧蚀。

[0131] 外层还可以包括其它组分如涂覆表面活性剂、分散助剂、润湿剂、杀生物剂、增粘剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、着色剂和对比染料。

[0132] 外层一般具有 $0.2\text{--}2\text{g/m}^2$ ，典型地 $0.4\text{--}1\text{g/m}^2$ 的干涂层覆盖度。

[0133] 内外层之间可布置单独的层。该单独的层（或中间层）可用作阻挡层以最大限度地减少辐射吸收化合物自内层向外层的迁移。该中间层通常包含可溶于碱性显影剂中的聚合物材料。有用的这类聚合物材料为聚（乙烯醇）。通常，中间层的厚度应小于内层厚度的五分之一。

[0134] 可成像元件的制备

[0135] 可成像元件可通过用常规涂布或层压方法如下制备：依次在基材（和其上提供的任何其它亲水层）表面上施加内层组合物（或配方），然后在内层上施加外层配方。避免内层和外层配方的掺合是重要的。

[0136] 内层和外层配方可通过在适合的涂料溶剂中分散或溶解所需成分来施加，并用任何适宜的设备和程序如旋涂、刮刀涂布、凹版涂布、口模涂布、狭缝涂布、棒涂、绕线棒涂布、辊涂或挤出机料斗涂布将所得配方顺序或同时地施加到基材上施加。所述配方也可通过喷涂到适宜的支持体（如印刷机上印刷滚筒）上施加。

[0137] 用来涂布内层和外层的溶剂的选择取决于配方中聚合物材料及其它组分的性质。为防止当施加外层配方时内层和外层配方混合或内层溶解，外层应自内层的聚合物材料不可溶于其中的溶剂涂布。通常，内层配方自甲基乙基酮（MEK）、1-甲氧基-2-丙醇（PGME）、 γ -丁内酯（BLO）和水的溶剂混合物；二乙基酮（DEK）、水、乳酸甲酯和 γ -丁内酯（BLO）的混合物；或乳酸甲酯、甲醇和二氧戊环的混合物涂布。外层配方通常自 DEK；DEK 和醋酸 1-甲氧基-2-丙酯的混合物；1,3-二氧戊环、1-甲氧基-2-丙醇（PGME）、 γ -丁内酯（BLO）和水的混合物；MEK 和 PGME 的混合物或 DEK 和丙酮的混合物涂布。

[0138] 或者，内层和外层可通过常规挤出涂布法自各自的层组合物的熔融混合物施加。通常，这些熔融混合物不包含挥发性有机溶剂。

[0139] 各种层配方的施加之间可以采用中间干燥步骤，以在涂布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。

[0140] 制备本发明可成像元件的代表性方法在下面实施例中示出。

[0141] 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（网幅或板）、印刷筒、印刷套和印刷带（包括挠性印刷网）。例如，可成像构件是提供平版印刷板的平版印刷板前体。

[0142] 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），其中必要的内层和外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内和外层。中空或实心金属芯可以用作印刷套的基材。

[0143] 成像和显影

[0144] 在使用过程中，可成像元件暴露于使用波长 $600\text{--}1500\text{nm}$ ，典型地 $600\text{--}1200\text{nm}$ 的激光器的适合的成像辐射（如红外辐射）源中。用来将本发明成像构件曝光的激光优选是二极管激光，原因在于二极管激光系统的可靠性和低的维护，但是也可以使用其它激光例如气体或固体激光。激光成像的功率、强度和曝光时间的组合对本领域技术人员将是显而易见的。当前，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 1040-1120nm 的红外辐射。

[0145] 成像设备可以仅发挥印版照排机作用或它可以直接地引入到平版印刷机中。在后一种情况下,印刷可以在成像之后立即开始,由此大大降低印刷准备时间。成像设备可以配置为平板式记录器或鼓式记录器,其中可成像构件安装到鼓的内或外圆柱表面。有用的成像设备的实例可作为 Creo Trendsetter® 图像照排机从 Creo Corporation (Eastman Kodak Company 的子公司 (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 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)。

[0146] 成像能可在 $50-1500\text{mJ}/\text{cm}^2$, 典型地 $75-400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围内。更典型地,成像能小于 $140\text{mJ}/\text{cm}^2$ 或小于 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0147] 虽然激光成像在本发明实践中是通常的,但是可以通过以成像方式提供热能的任何其它手段提供成像。例如,成像可用热阻头 (热印刷头) 以例如美国专利 5,488,025 (Martin 等) 中所述及如热敏传真机和升华印刷机中所用到的所谓“热印刷”完成。热印刷头可商购 (例如 Fujitsu 热头 FTP-040MCS001 和 TDK 热头 F415HH7-1089)。

[0148] 任何情况下,通常使用直接数字成像来成像。将图像信号以位图数据文件存储在计算机上。构造位图数据文件以限定色调以及筛选频率和角度。

[0149] 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。成像元件用适合的碱性显影剂显影将除去外层和其下面的层 (包括内层) 的曝光区域而露出基材的亲水表面。因此,可成像元件是“正性工作的”。亲水表面的曝光 (或成像) 区域排斥油墨而外层的未曝光 (未成像) 区域接受油墨。

[0150] 更具体地说,显影进行的时间应足以除去外层和下层的成像 (曝光) 区域而不长到足以除去外层的未成像 (未曝光) 区域。因此,外层的成像 (曝光) 区域被描述为在碱性显影剂中“可溶的”或“可除去的”,因为其比外层的未成像 (未曝光) 区域更易于在碱性显影剂中除去、溶解或分散。因此,术语“可溶的”也指“可分散的”或“可除去的”。

[0151] 通常使用常规加工条件将成像元件显影。可以使用含水碱性显影剂和含有机溶剂的显影剂。

[0152] 含有机溶剂的碱性显影剂通常是一种或多种有机有机溶剂的单相溶液,所述有机溶剂可与水混容。有用的有机溶剂包括苯酚与氧化乙烯和氧化丙烯的反应产物 [例如乙二醇苯基醚 (苯氧基乙醇)], 苄醇,乙二醇和丙二醇与含 6 或更少碳原子的酸的酯,和乙二醇、二乙二醇和丙二醇与含 6 或更少碳原子的烷基的醚,例如 2-乙基乙醇和 2-丁氧基乙醇。有机溶剂通常以 0.5-15% 的量存在,基于总显影剂重量。

[0153] 尤其有用的碱性显影剂是含有机溶剂的 pH 值小于 12 或通常 7-12 的显影剂。代表性的含溶剂的碱性显影剂包括 ND-1 显影剂、955 显影剂和 956 显影剂 (可以从 Eastman Kodak Company 获得)。

[0154] 含水碱性显影剂通常具有至少 7,优选至少 11 的 pH 值。有用的碱性显影剂水溶液

包括 3000 显影剂、9000 显影剂、GoldStar™ 显影剂、GreenStar 显影剂、ThermalPro 显影剂、Protherm® 显影剂、MX1813 显影剂和 MX1710 显影剂（都可以从 Eastman Kodak Company 获得）。这些组合物还通常包括表面活性剂、螯合剂（例如亚乙基二胺四乙酸的盐）和碱性组分（例如无机偏硅酸盐、有机偏硅酸盐、氢氧化物和碳酸氢盐）。

[0155] 还可能的是，碱性显影剂含一种或多种硫代硫酸盐或含被亲水基团如羟基、聚氧化乙烯链或 pKa 小于 7（更优选小于 5）的酸性基或其相应的盐（如羧基、磺基、磺酸盐、硫酸盐、膦酸和磷酸盐基团）所取代的烷基的氨基化合物。尤其有用的这类氨基化合物包括但不限于单乙醇胺、二乙醇胺、甘氨酸、丙氨酸、氨基乙基磺酸和其盐、氨基丙基磺酸和其盐、及 Jeffamine 化合物（如氨基封端的聚氧化乙烯）。含溶剂的显影剂的 pH 可为碱性的、中性的或略酸性的。

[0156] 通常，通过用含显影剂的涂布器摩擦或擦拭外层将碱性显影剂涂布到成像元件上。或者，可以用显影剂刷成像元件或可以通过用足够除去曝光区域的力通过喷涂外层来施加显影剂。同样，可以将成像元件浸于显影剂中。在所有情况下，将产生显影的图像，所述显影的图像对印刷室化学品，例如下面实施例中的各种溶剂试验所示的印刷室化学品具有优异的耐性。

[0157] 显影之后，可以用水冲洗成像元件并按适合的方式干燥。还可以用常规的树胶溶液（优选阿拉伯胶）处理干燥的元件。

[0158] 显影后烘烤

[0159] 也可以将成像和显影的元件在后烘烤操作中烘烤（或固化），这可以进行以提高所获成像元件的运行时间。烘烤可在适合的烘箱中在例如低于 300℃，典型地低于 250℃ 的温度下进行 2-10 分钟。例如，烘烤在 160-220℃ 的温度下非常快速地进行 2-5 分钟。

[0160] 或者，成像并显影的元件（例如，印刷板）可通过全面暴露于波长 800-850nm 的 IR 辐射下“烘烤”或固化。该曝光产生在极小变形的同时实现非常可控的烘烤效果的条件。例如，可使已成像并显影的元件（例如，平版印刷板）以 4 英尺（1.3m）每分钟的速率通过红外灯功率设置为 45% 的市售 QuickBake 1250 烘箱（可自 Eastman Kodak Company 买到）以获得与在 200℃ 的烘箱中加热元件 2 分钟所获得的相似的烘烤结果。

[0161] 印刷

[0162] 可以通过将平版油墨和润版溶液施涂到成像元件的印刷面上进行印刷。通过外层的未成像（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溶液。然后将该油墨转移至适合的接收材料（例如布、纸、金属、玻璃或塑料）而在其上提供图像的所需压印。如果需要的话，可以使用中间“转印布”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。提供以下实施例来说明本发明实践，但是在任何情况下都没有以任何方式限制本发明的意图。

[0163] 实施例中用到的材料和方法：

[0164] 下述材料用于实施例。除非另有说明，化学组分均可从诸多商品来源包括 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) 获得。

[0165] AIBN 是偶氮二异丁腈 [自由基引发剂，从 DuPont (Wilmington, DE) 获得的 Vazo-64]。

[0166] BLO 代表 γ -丁内酯。

[0167] Byk[®]307 是多乙氧基化二甲聚硅氧烷共聚物, 它从 Byk Chemie (Wallingford, CT) 按 10wt% PGME 溶液获得。

[0168] D11 染料为 N-[4-[[4-(二乙氨基)苯基][4-(乙氨基)-1-萘基]亚甲基]-2,5-环己二烯-1-叉基]-N-乙基乙铵 5-苯甲酰-4-羟基-2-甲氧基苯磺酸 (1:1) 盐, 由 PCAS (Longjumeau, France) 供应。

[0169] DAA 表示二丙酮醇。

[0170] DEK 代表二乙基酮。

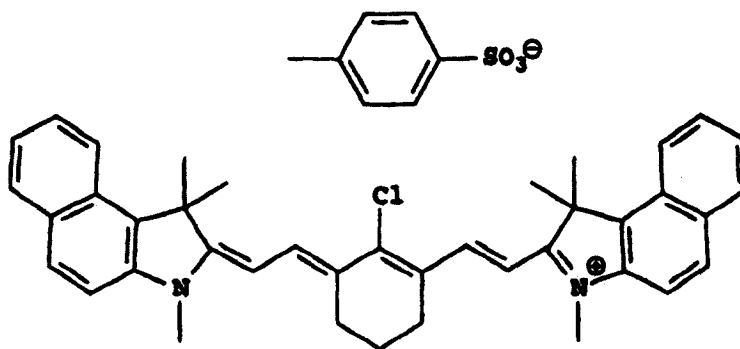
[0171] 956 显影剂为基于有机溶剂(苯氧基乙醇)的碱性负性显影剂, 可从 Eastman Kodak Company (Norwalk, CT) 买到。

[0172] DMAC 代表 N,N-二甲基乙酰胺。

[0173] 乙基紫为 C. I. 42600 (CAS 2390-59-2, $\lambda_{\max} = 596\text{nm}$), 式为 $(p-(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_3\text{C}^+\text{Cl}^-$ 。

[0174] IR 染料 A 由下式表示:

[0175]



[0176] MEK 表示甲基乙基酮。

[0177] P-3000 代表 1,2-萘醌-5-磺酰氯与邻苯三酚/丙酮缩合物的反应产物 (PCAS, Longjumeau, France)。

[0178] PD-140 为甲酚/甲醛线型酚醛树脂(间甲酚/对甲酚 75:25) (Borden Chemical, Louisville, KY)。

[0179] PGME 表示 1-甲氧基-2-丙醇(或 Dowanol PM)。

[0180] RX-04 表示衍生自苯乙烯和马来酸酐的共聚物, 自 Gifu (日本) 获得。

[0181] 合成实施例 S1 (聚合物 A-本发明)

[0182] 将 AIBN (0.4g)、PMI (4.0g)、丙烯腈 (9.0g)、甲基丙烯酸 (2.0g)、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺 (3.0g)、甲基丙烯酰胺 (2.0g) 和 DMAC (80g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器、冷凝器和 N₂ 入口的 500ml 3-颈烧瓶中。将反应混合物加热到 60°C 并在 N₂ 保护下搅拌 16 小时, 此后, 添加 AIBN (0.1g) 并再继续反应 6 小时。在搅拌同时将反应混合物缓慢地滴入 3000ml 冰水并形成沉淀。在 50°C 以下过滤和干燥之后, 获得 16.2g 所需固体聚合物。

[0183] 通过将 0.502g 聚合物 A 与 20.0g 80% 的 2-丁氧基乙醇(在水中)混合并在 25°C 下搅拌一整夜 (~16h) 估算聚合物 A 的溶解度(耐溶剂性)。过滤所得的混合物并用 20ml 水洗涤三次。在 45°C 下干燥回收的聚合物 A 24 小时, 提供 0.481g。此外, 在 20.0g 80% 的

二丙酮醇（在水中）混合 0.504g 聚合物 A 并回收 0.473g 聚合物 A。在任一溶剂中获得大约 1.5mg/g 的溶解度。

[0184] 合成实施例 S2 : (聚合物 B- 本发明)

[0185] 将 AIBN(1.6g)、PMI(24.0g)、丙烯腈(36.0g)、甲基丙烯酸(12.0g)、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺(8.0g)和 DMAC(320g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器、冷凝器和 N₂ 入口的 1000ml 3-颈烧瓶中。将反应混合物加热到 60℃ 并在 N₂ 保护下搅拌 16 小时,此后,添加 AIBN(0.1g) 并再继续反应 6 小时。在搅拌同时将反应混合物缓慢地滴入 12 升冰水并形成沉淀。在 50℃ 以下过滤和干燥之后,获得 69g 所需固体聚合物。

[0186] 合成实施例 S3 : (聚合物 C- 对比, 没有重复单元 A)

[0187] 将 AIBN(0.3g)、PMI(7.0g)、丙烯腈(10.0g)、甲基丙烯酸(3.0g)和 DMAC(80g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器、冷凝器和 N₂ 入口的 500ml 3-颈烧瓶中。将反应混合物加热到 60℃ 并在 N₂ 保护下搅拌 16 小时。在搅拌同时将反应混合物缓慢地滴入 2000ml 冰水并形成沉淀。在 50℃ 以下过滤和干燥之后,获得 16g 所需固体聚合物。

[0188] 合成实施例 S4 : (聚合物 D- 对比, 没有重复单元 B)

[0189] 将 AIBN(0.4g)、PMI(10.0g)、甲基丙烯酸(3.0g)、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺(2.0g)、甲基丙烯酰胺(5.0g)和 DMAC(80g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器、冷凝器和 N₂ 入口的 500ml 3-颈烧瓶中。将反应混合物加热到 80℃ 并在 N₂ 保护下搅拌 16 小时。在搅拌同时将反应混合物缓慢地滴入 3000ml 冰水并形成沉淀。在 50℃ 以下过滤和干燥之后,获得 18.2g 所需固体聚合物。

[0190] 合成实施例 S5 : (聚合物 E- 对比, 没有重复单元 C)

[0191] 将 AIBN(0.8g)、PMI(8.0g)、丙烯腈(18.0g)、N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺(6.0g)、甲基丙烯酰胺(8.0g)和 DMAC(160g) 放入配备有磁力搅拌、温度控制器、冷凝器和 N₂ 入口的 500ml 3-颈烧瓶中。将反应混合物加热到 70℃ 并在 N₂ 保护下搅拌 16 小时。在搅拌同时将反应混合物缓慢地滴入 3000ml 冰水并形成沉淀。在 50℃ 以下过滤和干燥之后,获得 35g 所需固体聚合物。

[0192] 合成实施例 S6 [N-(4-羧基苯基)甲基丙烯酰胺 (N-BAMAAm)] :

[0193] 将乙腈(300ml)、甲基丙烯酸(47.6g)和氯甲酸乙基酯(60.05g) 添加在配备有暖气罩、温度控制器、机械玻璃搅拌器、冷凝器、压力补偿加料漏斗和氮气入口的 2-升 4-颈圆底玻璃烧瓶中。然后在室温下经一小时缓慢地添加三乙胺(55.8g),同时维持反应温度最大在 40℃。然后在室温下再搅拌反应混合物一小时。除去三乙胺盐酸盐 (TEA:HCl) 并获得 TEA:HCl 盐的理论量。将该母液加回烧瓶并添加 4-氨基苯甲酸(68.55g)。然后将反应混合物加热到 50℃ 并保持 3 小时。在 2.5 升 0.1NHCl 溶液中使该混合物沉淀并用 1.25 升水洗涤。通过过滤收集粉末并在真空烘箱中在 40℃ 以下干燥一整夜。

[0194] 合成实施例 S7 : (聚合物 F- 对比)

[0195] 将二甲基乙酰胺(65g)、N-BAMAAm(6.5g)、丙烯腈(8.4g)、甲基丙烯酰胺(1.7g)、N-苯基马来酰亚胺(0.9g)和 AIBN(0.175g) 添加到配备有暖气罩、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力补偿加料漏斗和氮气入口的 500ml 4-颈圆底玻璃烧瓶中。在氮气气氛下将该反应混合物加热到 80℃。然后经两小时在 80℃ 下添加二甲基乙酰胺(100g)、N-BAMAAm(19.4g)、丙烯腈(25.2g)、甲基丙烯酰胺(5.3g)、N-苯基马来酰亚胺(2.6g)和

Vazo-64(0.35g)的预混合物。再继续反应混合物八小时并再添加AIBN(0.35g)两次。基于非挥发物的百分数测定,聚合物转化率>99%。使用乙醇/水(60:40)使用Lab Dispersator(4000RPM)使树脂溶液以粉末沉淀并过滤,在乙醇中使该淤浆再溶解并过滤。在室温下干燥所得的粉末48小时。所得的产率是85%。

[0196] 合成实施例 S8:(聚合物 G-对比)

[0197] 将甲基溶纤剂(199.8g)、N-甲氧基甲基甲基丙烯酸酰胺(18g)、甲基丙烯酸苄基酯(11.4g)、甲基丙烯酸(3g)、十二烷硫醇(0.075g)和AIBN(0.6g)添加到配备有暖气罩、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力补偿加料漏斗和氮气入口的500ml 4-颈圆底玻璃烧瓶中。在氮气气氛下将该反应混合物加热到80℃。然后,经两小时在80℃下添加N-甲氧基甲基甲基丙烯酸酰胺(55g)、甲基丙烯酸苄基酯(34g)、甲基丙烯酸(9g)、十二烷硫醇(0.225g)和AIBN(1.2g)的预混合物。再继续反应混合物八小时并再添加AIBN(0.35g)两次。使用DI水/冰(3:1)和Lab Dispersator(4000RPM)使树脂溶液以粉末沉淀,然后过滤。在室温下干燥所得的粉末24小时。第二天,将含所需聚合物的托盘放入110°F(43℃)的烘箱中再放置两天。产率是95%。

[0198] 以下合成实施例 S9-S11 证实,为了制备用于可成像元件内层的聚合物粘结剂,N-羟甲基(甲基)丙烯酸酯不是适合的提供“A”重复单元的单体。在聚合物合成期间发生凝胶化,表明N-羟甲基(甲基)丙烯酸酯是不稳定的并倾向于交联。

[0199] 合成实施例 S9:(聚合物 H-对比):

[0200] 将二甲基乙酰胺(51.5g)、N-苯基马来酰亚胺(5.0g)、丙烯腈(11.0g)、甲基丙烯酸(2.5g)、N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺(6.6g,可以从ABCRGermany作为MP9078获得,60%的水溶液)、甲基丙烯酸酰胺(2.5g)和AIBN(0.25g)加入配备有暖气罩、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力补偿加料漏斗和氮气入口的500ml 4-颈圆底玻璃烧瓶中。在氮气气氛下将该反应混合物加热到80℃。然后,在80℃下将二甲基乙酰胺(89.7g)、N-苯基马来酰亚胺(15.0g)、丙烯腈(34.0g)、甲基丙烯酸(7.5g)、N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺(18.3g)、甲基丙烯酸酰胺(7.5g)和AIBN(0.5g)的预混合物添加到该烧瓶中。在该添加完成之前发生凝胶化。

[0201] 合成实施例 S10:(聚合物 I-对比):

[0202] 将二甲基乙酰胺(51.5g)、N-苯基马来酰亚胺(7.5g)、丙烯腈(11.0g)、甲基丙烯酸(4.0g)、N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺(4.0g)和AIBN(0.25g)加入配备有暖气罩、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力补偿加料漏斗和氮气入口的500ml 4-颈圆底玻璃烧瓶。在氮气气氛下将该反应混合物加热到80℃。然后,在80℃下经两小时将二甲基乙酰胺(93.3g)、N-苯基马来酰亚胺(22.5g)、丙烯腈(34.0g)、甲基丙烯酸(11.0g)、N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺(12.7g)和AIBN(0.5g)的预混合物添加到该烧瓶中。在完成该添加后一小时,发生凝胶化。

[0203] 合成实施例 S11:(聚合物 J-对比):

[0204] 将二甲基乙酰胺(44.8g)、N-苯基马来酰亚胺(12.5g)、甲基丙烯酸(4g)、N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺(4.0g)、甲基丙烯酸酰胺(6.0g)和AIBN(0.25g)加入配备有暖气罩、温度控制器、机械搅拌器、冷凝器、压力补偿加料漏斗和氮气入口的500ml 4-颈圆底玻璃烧瓶。在氮气气氛下将该反应混合物加热到80℃。然后,在80℃下将二甲基乙酰胺(100g)、N-苯基马来酰亚胺(37.5g)、甲基丙烯酸(11.0g)、N-羟甲基甲基丙烯酸酰胺(12.7g)、甲基丙烯酸酰胺

(19.0g) 和 AIBN(0.5g) 的预混合物添加到该烧瓶中。在该添加完成之前发生凝胶化。

[0205] 发明实施例 1 : 在内层中含聚合物 A 的正性工作多层可成像元件

[0206] 如下制备根据本发明的多层可成像元件：

[0207] 内层：通过将本发明聚合物 A(5.25g) 溶解在 BLO(9.27g)、PGME(139g)、MEK(60.26g) 和水 (927g) 的溶剂混合物中制备涂料组合物。然后将 IR 染料 A(0.94g) 和 D11(0.04g) 添加到这一溶液中接着添加在 PGME(0.19g) 中的 10% Byk[®]307。将所得的溶液涂布到铝基材上而获得 1.5g/m² 的干涂层重量。

[0208] 外层：将 RX-04(4.971g)、乙基紫 (0.014g)、10 % Byk[®]307 (0.149g)、DEK(85.38g) 和丙酮 (9.48g) 的涂料配方涂布在内层上而获得 0.5g/m² 的干涂层重量。

[0209] 在具有发射波长 830nm 的激光二极管阵列及 80-167mJ/cm² 的多种曝光能量的常规 Creo Trendsetter[®]3244 (Kodak) 印版照排机上将该可成像元件热成像。使用 956 显影剂 (得自 Kodak) 在 NE-34 处理器中将曝光的元件显影, 从而除去曝光区域以露出亲水性基材。所得的平版印刷板在显影后在大约 90mJ/cm² 曝光量下显示好的图像 (外形净化点 (clean-outpoint))。

[0210] 发明实施例 2 : 在内层中含聚合物 B 的正性工作多层可成像元件

[0211] 如下制备本发明的多层可成像元件：

[0212] 内层：通过将本发明聚合物 A(5.25g) 溶解在 BLO(9.27g)、PGME(13.9g)、MEK(60.26g) 和水 (9.27g) 的溶剂混合物中制备涂料组合物。然后将 IR 染料 A(0.94g) 和 D11(0.04g) 添加到这一溶液中接着添加在 PGME(0.19g) 中的 10% Byk[®]307。将所得的溶液涂布到铝基材上而获得 1.5g/m² 的干涂层重量。

[0213] 外层：将 P3000(4.01g)、乙基紫 (0.014g)、10% Byk[®]307 (0.149g)、DEK(85.3g) 和丙酮 (9.5g) 的涂料配方涂布在内层上而获得 0.5g/m² 的干涂层重量。

[0214] 在具有发射波长 830nm 的激光二极管阵列及 80-167mJ/cm² 的多种曝光能量的常规 Creo Trendsetter[®]3244 (Kodak) 上将该可成像元件热成像。使用 956 显影剂 (得自 Kodak) 在 NE-34 处理器中将曝光的元件显影, 从而除去曝光区域以露出亲水性基材。所得的平版印刷板在显影后在大约 103mJ/cm² 曝光量下显示好的图像 (外形净化点)。

[0215] 对比实施例 1 : 内层中含聚合物 C 的正性工作多层可成像元件

[0216] 如发明实施例 1 所述制备多层可成像元件, 不同在于使用聚合物 C 替代聚合物 A。

[0217] 对比实施例 2 : 内层中含聚合物 D 的正性工作多层可成像元件

[0218] 如发明实施例 1 所述制备多层可成像元件, 不同在于使用聚合物 D 替代聚合物 A。

[0219] 对比实施例 3 : 内层中含聚合物 E 的正性工作多层可成像元件

[0220] 如发明实施例 1 所述制备多层可成像元件, 不同在于使用聚合物 E 替代聚合物 A。

[0221] 对比实施例 4 : 在内层中使用聚合物 F 和 G 的正性工作多层可成像元件 (得自 USSN 11/551,259 的实施例 1)

[0222] 通过在 9.27g BLO、13.9g PGME、60.27g MEK 和 9.27g 水的溶剂混合物中溶解 3.834g 聚合物 F 和 2.13g 聚合物 G 制备内层涂料配方。然后将 IR 染料 A(1.06g) 添加到这一溶液中接着添加 0.211g Byk[®]307 (在 PGME 中的 10% 溶液)。将所得的溶液涂布到磨版并阳极化的铝平版印刷基材上以提供 1.5g/m² 干内层重量。

[0223] 通过混合 1.503g P3000、3.469g PD-140、0.014g 乙基紫、0.149g 在 85.38g DEK 中的 10% Byk[®]307 和 9.48g 丙酮制备外层配方。将这种配方涂布在上述内层配方上以提供 0.5g/m² 的干外层重量。

[0224] 在具有发射波长 830nm 的激光二极管阵列及 60-140mJ/cm² 的多种曝光能量的可商购 Creo Trendsetter[®]3244 上将该干燥的可成像元件热成像。在商业处理器中用 956 显影剂显影所得的成像元件。获得所需图像的最低能量为大约 100mJ/cm²。

[0225] 通过下列方法 (a)-(d) 试验上述全部可成像元件以评价它们的对提供高质量印刷板前体可能重要的性能。结果概括在下表 I 中。

[0226] (a) 显影剂清洁时间试验 : 当应用显影剂 956 时, 这是完全或充分除去内层而不存在外层的时间。对于获得好的图像, 5-20 秒的清洁时间认为是合适的。

[0227] (b) BC 滴落试验 : 以至多 15 分钟的规则间隔将丁基溶纤剂 (80% 水溶液) 溶液滴到内层表面上。所使用的评定等级是 : 优异 (至 15 分钟没有明显的涂层损坏)、好 (至 10 分钟没有明显的涂层损坏) 和差 (在 5 分钟内有明显的涂层损坏)。

[0228] (c) DAA 滴落试验 : 以至多 15 分钟的规则间隔将二丙酮醇 (或 4-羟基-4-甲基-2-戊酮, 80% 水溶液) 溶液滴到内层表面上。所使用的评定等级是 : 优异 (至 15 分钟没有明显的涂层损坏)、好 (至 10 分钟没有明显的涂层损坏) 和差 (在 5 分钟内有明显的涂层损坏)。

[0229] (d) 热可烘烤性试验 : 以至多 5 分钟的规则间隔将 PS 板图像去除剂 PE-35 (得自 DIC, Japan) 施涂于已经在 190°C 下烘烤 2 分钟的内层表面上。所使用的评定等级是 : 优异 (至 5 分钟没有明显的涂层损坏)、好 (至 1 分钟没有明显的涂层损坏) 和差 (在 1 分钟内有明显的涂层损坏)。

[0230] 表 I

[0231]

聚合物 ID	显影剂清洁 时间 (秒)	BC 滴落试验	DAA 滴落试 验	热可烘烤 性试验
发明实施例 1	8	优异	好	优异
发明实施例 2	12	优异	好	优异
对比实施例 1	15	优异	好	差
对比实施例 2	15	差	差	差
对比实施例 3	> 120	优异	好	差
对比实施例 4	10	优异	差	优异

[0232] 这些结果 (表 I) 显示根据本发明制备的聚合物 (含衍生自结构 I 的全部 A、B、C 和 D 重复单元) 在可显影性、耐溶剂性和热可烘烤性试验中提供最佳性能。