



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432139 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200780014819.1

G03F 7/039 (2006.01)

(22) 申请日 2007.04.12

C08F 220/52 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)

(30) 优先权数据

06008510.7 2006.04.25 EP

(56) 对比文件

CN 1512267 A, 2004.07.14, 全文.

CN 1487883 A, 2004.04.07, 全文.

US 2006/0034807 A1, 2006.02.16, 全文.

US 4551410 A, 1985.11.05, 全文.

US 6969579 B1, 2005.11.29, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.10.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/003271 2007.04.12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/121871 EN 2007.11.01

审查员 陈华

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·亚雷克 M·布吕默

(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

(51) Int. Cl.

B41C 1/10 (2006.01)

B41M 5/36 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

权利要求书 5 页 说明书 42 页

(54) 发明名称

具有高耐化学品性的可烘烤平版印刷板

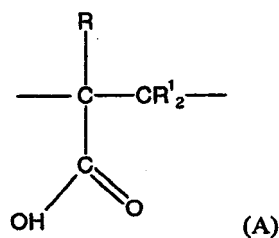
(57) 摘要

单或多层平版印刷板前体包括在基材上的辐射敏感性涂层,该辐射敏感性涂层包含可溶或可分散在碱性水溶液中的并且包含衍生自相应烯属不饱和可聚合单体的(甲基)丙烯基重复单元、酰亚胺重复单元和酰胺重复单元的共聚物;该共聚物为该平版印刷板前体提供提高的耐化学品性,该平版印刷板前体可以是负性工作或正性工作的。

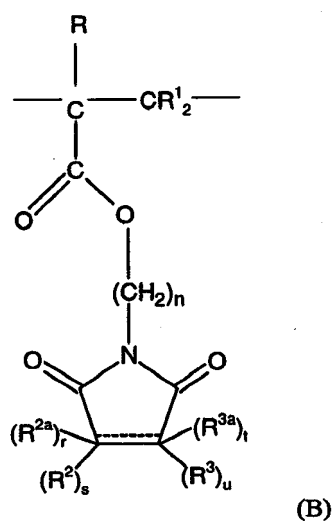
1. 平版印刷板前体, 包含

(a) 具有亲水性表面的基材 ; 和

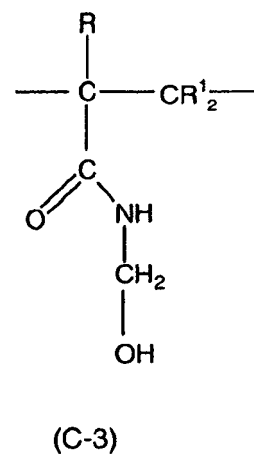
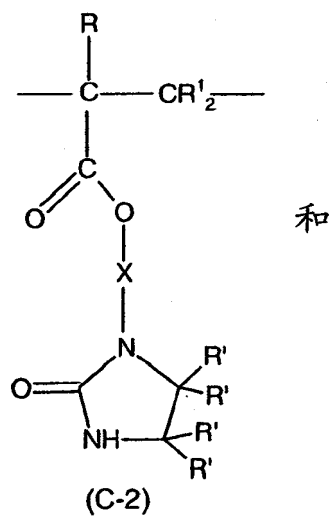
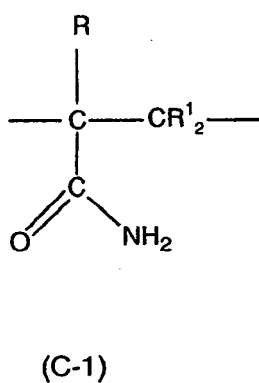
(b) 包含辐射敏感性组分和共聚物 CP 的单层或多层辐射敏感性涂层, 该共聚物 CP 可溶或可分散于碱性水溶液并且包含单元 A、B 和 C, 其中单元 A 具有以下通式



单元 B 具有以下通式



单元 C 是选自以下的至少一个单元



其中

每个 R 和每个 R^I 独立地选自氢、烷基、芳基、卤素和 -CN,

X 是间隔基,

每个 R' 独立地选自氢、烷基和芳基,

n 是 0 或 1, 和

R^{2a}、R²、R^{3a} 和 R³ 独立地选自氢和烷基, 或

R² 和 R³ 或 R^{2a} 和 R^{3a} 与和它们键接的两个 C 原子一起形成芳基、杂芳基或不饱和或饱和碳环或杂环基;

r、s、t 和 u 各自是 0 或 1, 条件是如果与 R² 和 R^{2a} 键接的 C 原子属于 C-C 双键的一部分, 则 r 和 s 之一是 0, 并且条件是如果与 R³ 和 R^{3a} 键接的 C 原子属于 C-C 双键的一部分, 则 t 和 u 之一是 0; 和虚线表示可以存在或可以不存在的双键。

2. 根据权利要求 1 的前体, 其中该辐射敏感性涂层对 750-1, 200nm 的电磁波谱范围敏感。

3. 根据权利要求 1 的前体, 其中该辐射敏感性涂层对 250-750nm 的电磁波谱范围敏感。

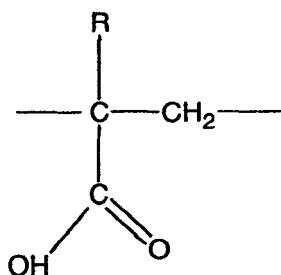
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的前体, 其中该前体是正性工作前体。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的前体, 其中该前体是负性工作前体。

6. 根据权利要求 5 的前体, 还包含在该辐射敏感性涂层上面的氧不透性外涂层。

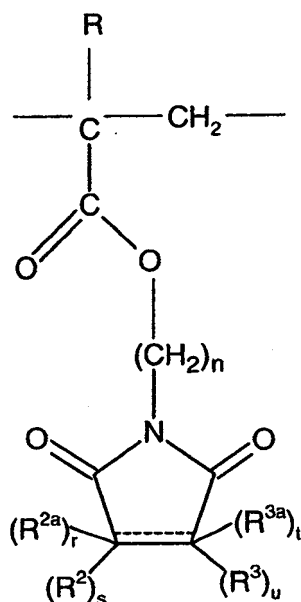
7. 根据权利要求 1-3 中任一项的前体, 其中该共聚物由单元 A、B 和 C 构成。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的前体, 其中单元 A 具有以下通式

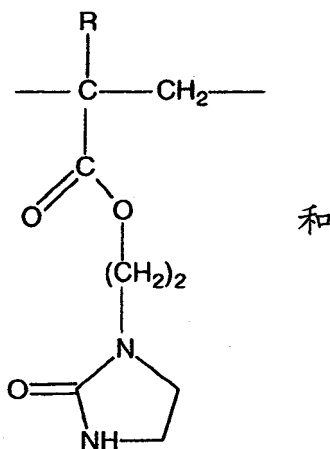
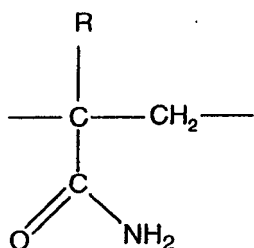


其中 R 代表氢或甲基;

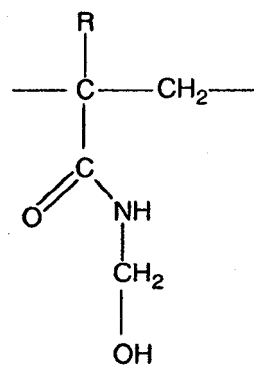
和 / 或单元 B 具有以下通式



其中 R 代表氢或甲基, R^2 、 R^{2a} 、 R^3 、 R^{3a} 、 n 、 r 、 s 、 t 和 u 如权利要求 1 中所定义;和 / 或单元 C 是选自以下的至少一个单元

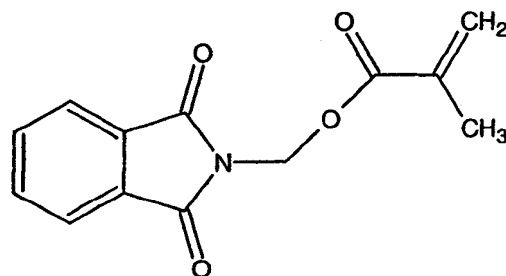
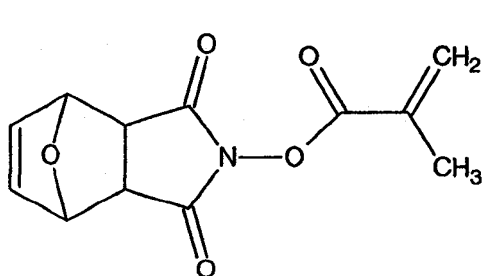
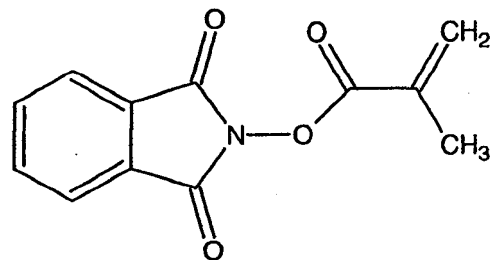
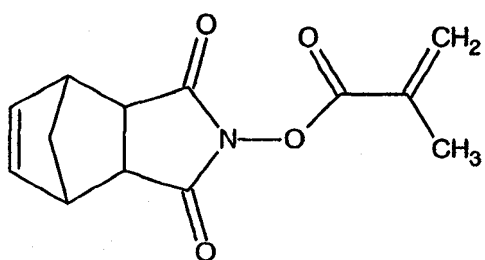


和



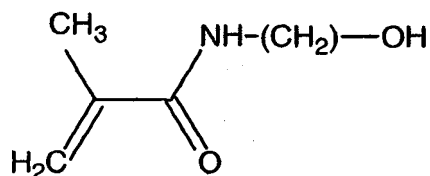
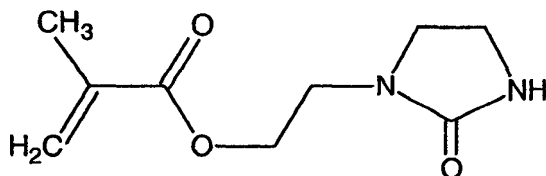
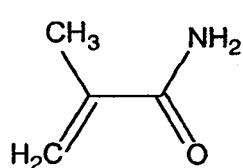
其中 R 代表氢或甲基。

9. 根据权利要求 8 的前体,其中单元 A 衍生自甲基丙烯酸;和 / 或单元 B 衍生自以下单体中的一种或多种:



和 / 或

单元 C 衍生自以下单体中的一种或多种：



10. 根据权利要求 1-3 中任一项的前体, 其中单元 A 的量或, 如果存在不同的单元 A, 则它们的总量占该共聚物的 5-60wt% ;

和 / 或单元 B 的量或, 如果存在不同的单元 B, 则它们的总量占该共聚物的 10-90wt% ;

和 / 或单元 C 的量或, 如果存在不同的单元 C, 则它们的总量占该共聚物的 5-60wt% 。

11. 根据权利要求 2 的前体, 其中除了该共聚物之外该涂层还包含 : 至少一种线型酚醛树脂, 至少一种红外吸收剂和至少一种降低线型酚醛树脂的碱性显影剂水溶液溶解性的组分, 藉此通过施加热使这种溶解性降低颠倒, 其中该至少一种红外吸收剂和至少一种降低线型酚醛树脂溶解性的组分是相同或不同的化合物。

12. 根据权利要求 2 的前体, 其中该涂层包括底层和面层, 其中该底层包含该共聚物, 该面层包含 (i) 可溶于碱性显影剂水溶液的线型酚醛树脂和降低线型酚醛树脂的碱性显影剂水溶液溶解性的组分, 或 (ii) 经化学改性以致它不可溶于、不可分散于碱性显影剂水

溶液和不可被该碱性显影剂水溶液穿透的线型酚醛树脂；并且该红外吸收剂存在于该底层或面层中或它们两者中。

13. 根据权利要求 2 或 3 的前体,其中该辐射敏感性涂层是可光致聚合的并且除了该共聚物之外还包含:

(a) 选自光引发剂和敏化剂/共引发剂体系的吸收剂组分,该吸收剂组分吸收在 250-750nm 范围内的辐射或吸收在 750-1,200nm 范围内的辐射并且引发自由基聚合,和

(b) 自由基可聚合单体、低聚物或预聚物,或它们中两种或更多的混合物。

14. 根据权利要求 3 的前体,其中除了该共聚物之外该辐射敏感性涂层还包含重氮缩聚产物。

15. 根据权利要求 2 的前体,其中除了该共聚物之外该辐射敏感性涂层还包含:

(a) 至少一种当经受红外辐射时形成酸的化合物,和

(b) 至少一种可通过酸交联的组分。

16. 根据权利要求 3 的前体,其中除了该共聚物之外该辐射敏感性涂层还包含一种或多种线型酚醛树脂和一种或多种醌二叠氮化物。

17. 根据权利要求 2 的前体,其中该涂层包含红外吸收剂并且该共聚物是该涂层中的唯一聚合物。

18. 辐射敏感性组合物,其包含辐射敏感性组分和如权利要求 1 和 7-10 中任一项定义的共聚物 CP。

19. 通过将权利要求 1-17 中的任一项定义的前体成像获得的成像平版印刷板。

具有高耐化学品性的可烘烤平版印刷板

[0001] 本发明涉及具有高耐化学品和显影剂性的平版印刷板前体,此外其涂层是可烘烤的以致可以更加提高该耐化学品和耐磨损性。本发明还涉及此类前体的制备和成像方法,以及制备此类前体的辐射敏感性组合物。

[0002] 平版印刷基于油和水的不混溶性,其中含油材料或者印刷油墨优选由图像区域接受,水或者润版溶液优选由非图像区域接受。当用水润湿适当制备的表面并且施加印刷油墨时,背景或非图像区域接受水并排斥印刷油墨,而图像区域接受印刷油墨并排斥水。然后,图像区域中的印刷油墨被转印到将在其上形成图像的材料例如纸张、织物等的表面上。然而,一般而言,印刷油墨首先被转印到中间材料(称为橡皮布)上,然后其进而将印刷油墨转印到将在其上形成图像的材料表面上;这种技术称为胶版印刷。

[0003] 常用类型的平版印刷板前体(在本文中,术语印刷板前体是指在曝光和显影之前的涂层印刷板)包括施加在基于铝的基材上的光敏涂层。该涂层可以对辐射做出反应,从而使曝光的部分变得可以溶解以致于在显影过程中被除去。这样的板称作正性工作(positive working)。另一方面,如果该涂层的曝光部分被辐射硬化,则该板称作负性工作(negative working)。在这两种情况下,剩余的图像区域接受印刷油墨,即是亲油的,而非图像区域(背景)接受水,即是亲水的。在曝光期间,图像区和非图像区出现差异。

[0004] 在常规板中,在真空下将包含待转移的信息的薄膜附着于印刷板前体,以便保证良好的接触。然后借助于辐射源将所述板曝光,辐射源的一部分包括紫外辐射。当使用正性板时,对应于所述板上的图像的薄膜上的区域是不透明的,以致光不能影响所述板,而对应于非图像区域的薄膜上的区域是透明的,并且允许光穿过所述涂层,其溶解度提高。在负性板的情况下,情况相反:对应于所述板上的图像的所述薄膜上的区域是透明的,而非图像区域是不透明的。由于入射光,在透明的薄膜区域下面的涂层被硬化,而未受所述光影响的区域在显影期间被除去。因此,负性工作板的光硬化表面是亲油的并且接受印刷油墨,而非图像区域(其曾经涂有被显影剂除去的涂层)被降低敏感性并因此是亲水的。

[0005] 数十年来,正性工作商业印刷板前体的特征在于使用碱溶性酚醛树脂和萘醌二叠氮化物衍生物;成像借助于紫外辐射进行。

[0006] 平版印刷板前体领域中的最新发展产生适合于制备印刷板前体的辐射敏感性组合物,该印刷板前体可以通过激光直接地寻址。数字成像信息可以用来将图像传送到印刷板前体上,而不必如常规板中常见的那样使用薄膜。

[0007] 在过去几年中,人们已经作出了大量的工作来开发热敏印刷板前体(通常还称为“热板”)。在此,通过直接施加热或通过辐射(例如红外辐射)进行成像,该辐射通过光-热转换器(例如红外吸收器)转换成热。

[0008] 正性工作板、直接激光可寻址印刷板前体的一个实例在 US-A-4,708,925 中进行了描述。该专利描述了平版印刷板前体,其成像层包含酚醛树脂和辐射敏感性鎘盐。如该专利所述,酚醛树脂和鎘盐之间的相互作用导致该组合物的碱不溶性,它通过鎘盐的光分解恢复碱溶性。如果附加工艺步骤添加在曝光和显影之间,则印刷板前体可以用作正性工作印刷板的前体或负性印刷板的前体,如英国专利号 2,082,339 详细所述。

[0009] 可以用作正性工作系统的直接激光可寻址印刷板前体的另一个实例在 US-A-5, 372, 907 和 US-A-5, 491, 046 中进行了描述。这两个专利描述了潜在 Bronsted 酸通过辐射分解以提高树脂基体在成像曝光后的溶解性。如在 US-A-4, 708, 925 描述的印刷板前体的场合下那样, 这些系统也可以与成像和显影之间的附加工艺步骤结合地用作负性工作系统。在负性工作印刷板前体的情况下, 分解副产物随后用来催化树脂之间的交联反应以赋予受辐射区域的层不溶性, 这要求在显影之前的进行加热步骤。

[0010] EP-A-0823327 描述了红外 - 敏感性印刷板前体, 其辐射敏感性层除了红外吸收剂和聚合物例如线型酚醛树脂 (novolak) 之外还包含降低该组合物在碱性显影剂中的溶解性的物质。磺酸酯、磷酸酯、芳族羧酸酯、羧酸酐、芳族酮和醛、芳族胺和芳族醚尤其被提及为此类 " 减溶剂 "。这些印刷板前体显示高的红外敏感性并且不需要曝光和显影之间的附加步骤; 另外, 它们可以在正常照明条件 (具有某部分 UV 辐射的日光) 下处理, 即它们不需要黄光。然而, 开发的印刷板对印刷间化学品 (印刷油墨、洗涤液等中的润版溶液、有机溶剂) 的耐抗性是不令人满意的。

[0011] W099/21725 公开了红外 - 敏感性正性工作印刷板前体, 其热敏层包含改进未加热区域对碱性显影剂的侵蚀的耐抗性的物质; 该物质选自具有聚氧化烯单元的化合物, 硅氧烷, 以及多元醇的酯、醚和酰胺。这些印刷板前体同样具有高红外敏感性的特性并且可以在正常日光下处理。在此同样希望改进的对印刷间化学品的耐抗性。对于涉及大量拷贝的印刷应用, 推荐烘烤步骤。

[0012] W02005/016645 描述了热敏元件, 其中使用 (C₄-C₂₀- 烷基) 酚醛树脂代替 W099/21725 中描述的硅氧烷。

[0013] 在 EP-A-1101607 中, 描述了红外 - 敏感性元件, 其红外 - 敏感性涂层还包含纤维素聚合物的羧酸衍生物。这种酸性纤维素聚合物的使用改进涂层对有机溶剂的耐抗性, 该有机溶剂例如包含在一些印刷油墨、润版溶液和洗涤液中, 以致印刷板产生更多的拷贝。然而, 进一步改进将是所希望的。

[0014] US6, 294, 311B1、US6, 358, 669B1 和 US6, 555, 291B1 各自描述了双层热敏性双层印刷板前体; 然而, 改进的耐化学品性和耐磨性将是所希望的。

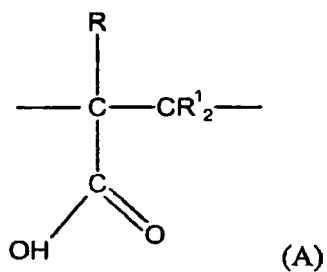
[0015] 近年来, 胶版印刷板必须满足日益增长的对溶剂和常用的印刷间化学品耐抗性的需要, 所述印刷间化学品例如是板清洁剂或橡皮布洗涤液和润版溶液中的醇取代物。尤其是当采用其中使用具有高酯、醚或酮含量的洗涤液的 UV- 固化油墨印刷时, 常规板, 特别是红外 - 敏感性正性工作板的耐化学品性不再足够时, 除非它们经历特殊的稳定处理。

[0016] 因此, 尽管在胶版印刷板的化学耐性粘结剂领域中的深入研究, 目前的技术仍具有改进的余地, 尤其是对于可以更灵活采用的粘结剂。

[0017] 因此, 本发明的目的提供平版印刷板前体, 其辐射敏感性涂层具有高的耐化学品性, 而基本不会影响辐射敏感性。如果该涂层是可烘烤的, 则将是更有利的, 因为烘烤通常导致耐化学品性的进一步增加和耐磨性的增加。

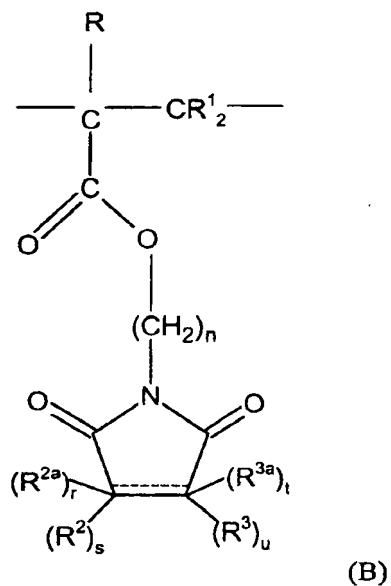
[0018] 该目的由平版印刷板前体 (以下还称为 " 辐射敏感性元件 ") 达到, 该前体包括具有亲水性表面的基材和单层或多层辐射敏感性涂层, 该涂层包含含有 (甲基) 丙烯基单元 A、酰亚胺单元 B 和酰胺单元 C 的共聚物 (CP), 其中单元 A 具有以下通式

[0019]

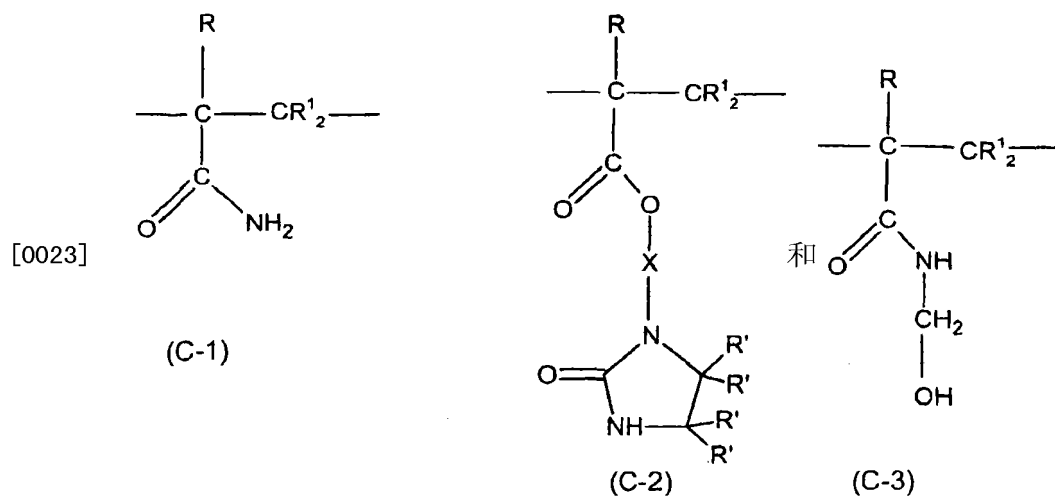


[0020] 酰亚胺单元 B 具有以下通式

[0021]



[0022] 单元 C 是选自以下的至少一个单元



[0024] 其中每个 R 和每个 R¹ 独立地选自氢、烷基、芳基、卤素和 -CN,

[0025] X 是间隔基,

[0026] 每个 R' 独立地选自氢、烷基和芳基,

[0027] n 是 0 或 1, 和

[0028] R^{2a}、R²、R^{3a} 和 R³ 独立地选自氢和烷基, 或

[0029] R^2 和 R^3 或 R^{2a} 和 R^{3a} 与和它们键接的两个 C 原子一起形成芳基、杂芳基或不饱和或饱和碳环或杂环基；

[0030] r 、 s 、 t 和 u 各自是 0 或 1, 条件是如果与 R^2 和 R^{2a} 键接的 C 原子属于 C-C 双键的一部分, 则 r 和 s 之一是 0, 并且条件是如果与 R^3 和 R^{3a} 键接的 C 原子属于 C-C 双键的一部分, 则 t 和 u 之一是 0; 和虚线表示可以存在或可以不存在的双键。

[0031] 除非另外定义, 本发明中使用的术语 " 烷基 " 指直链或支化饱和烃基, 其优选包含 1-18 个碳原子、特别优选 1-10 个碳原子, 最优选 1-6 个碳原子。烷基可以任选地包含一个或多个取代基 (优选 0 或者 1 个取代基), 例如选自以下的取代基: 卤素原子 (氟、氯、溴、碘)、 CN 、 NO_2 、 NR'_2 、 $COOR'$ 和 OR' (R' 独立地表示氢原子或烷基)。

[0032] 除非另外定义, 饱和碳环基应该包含 5-10 个环碳原子。桥联、饱和环烃例如二环烃 (降冰片烷基将是它们的实例) 应该同样被涵盖, 其中该桥也可以包含选自 O、S 和 N 的杂原子。碳环基可以任选地包含一个或多个取代基, 例如选自烷基、卤素原子、 $-OR'$ 、 $-NR'_2$ 和 CN (R' 独立地代表氢原子或烷基)。如果一个或多个 (优选 1 或 2) 环碳原子被选自 O、S 和 NR' (R' 是氢或烷基) 的杂原子代替, 则该基团称为饱和杂环基。如果碳环基包含一个或多个双键而不形成芳环系, 则它称为不饱和碳环基; 在这种情况下, 同样应该涵盖桥联体系 (其中该桥任选地包含选自 O、S 和 N 的杂原子), 例如降冰片烯基。如果杂环基包含一个或多个双键而不形成芳环系, 则它称为不饱和杂环基; 在此同样应该涵盖在桥中任选包含选自 O、S 和 N 的杂原子的桥联体系。不饱和碳环基和饱和和不饱和杂环基可以任选地包含一个或多个取代基, 例如选自同饱和碳环基相连提及的那些。

[0033] 除非另外定义, 本发明中使用的术语 " 芳基 " 指具有一个或多个稠环的芳香碳环基, 其优选包含 5-14 个碳原子。芳基可以任选地包含一个或多个取代基 (优选 0-3 个), 取代基例如选自卤素原子、烷基、烷氧基、 CN 、 NO_2 、 NR'_2 、 $COOR'$ 和 OR' (其中每个 R' 独立地选自氢和烷基)。优选的实例包括苯基和萘基, 其可以任选地是被取代的。

[0034] 本发明中涉及的杂芳基是其中至少 1 (优选 1-3) 个环碳原子被选自 O、S 和 N (优选 N) 的杂原子代替的芳基; 取代基包括上面同芳基相连提及的那些。

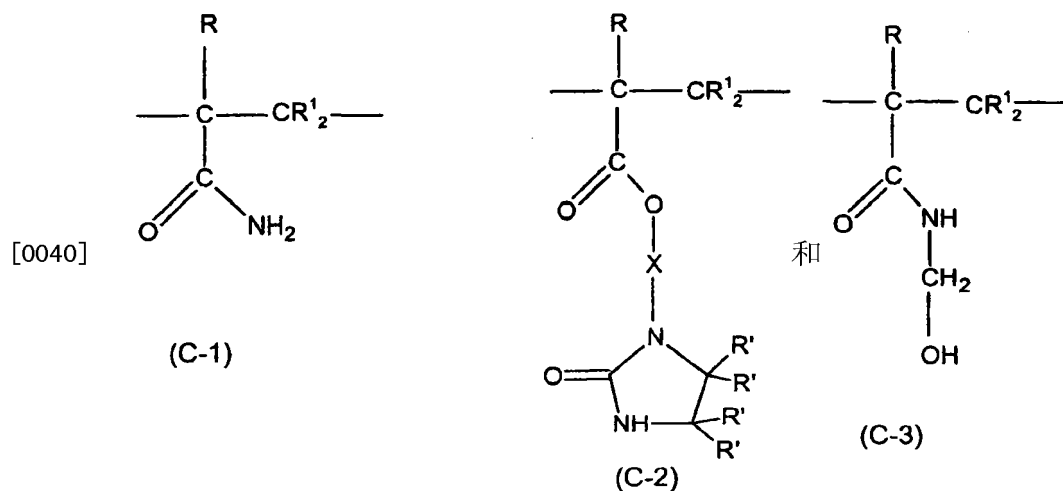
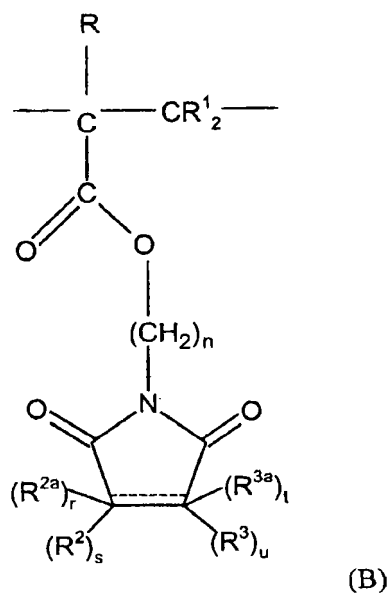
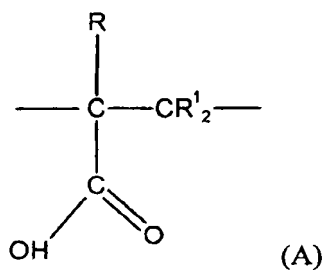
[0035] 本发明中涉及的稠环或环系是与其所稠合的环共用两个原子的环; 例如萘。

[0036] 根据本发明, 涂层可以由一个层或一个接着一个施加的数个层构成。仅涂覆一种涂料溶液但是由于干燥期间的独立过程而形成两个层也是可能的。如果层中至少一个是辐射敏感性的, 则包含数个层的涂层认为是 " 辐射敏感性的 "。

[0037] 共聚物 (CP)

[0038] 本发明中使用的共聚物包含选自 (C-1)、(C-2) 和 (C-3) 的 (甲基) 丙烯基单元 A、酰亚胺单元 B 和酰胺单元 C:

[0039]



[0041] 其中每个 R 和每个 R¹ 独立地选自氢、烷基、芳基、卤素和 -CN,

[0042] X 是间隔基,

[0043] 每个 R' 独立地选自氢、烷基和芳基,

[0044] n 是 0 或 1, 和

[0045] R^{2a}、R²、R^{3a} 和 R³ 独立地选自氢和烷基, 或

[0046] R² 和 R³ 或 R^{2a} 和 R^{3a} 与和它们键接的两个 C 原子一起形成芳基、杂芳基或不饱和或饱和碳环或杂环基; r、s、t 和 u 各自是 0 或 1, 条件是如果与 R² 和 R^{2a} 键接的 C 原子属于 C-C

双键的一部分,则 r 和 s 之一是 0,并且条件是如果与 R^3 和 R^{3a} 键接的 C 原子属于 C-C 双键的一部分,则 t 和 u 之一是 0;和虚线表示可以存在或可以不存在的双键。

[0047] R 优选是氢或任选取代的烷基,特别优选氢或甲基,尤其优选甲基。

[0048] 每个 R^1 优选独立地是任选取代的烷基或氢,特别优选氢。

[0049] n 优选是 0。

[0050] 优选地, R^2 和 R^3 或 R^{2a} 和 R^{3a} 与和它们键接的两个 C 原子一起形成芳基(特别优选任选取代的苯基)或不饱和或饱和碳环基(优选含 6 个环原子)。特别优选的是,碳环基是单不饱和的并且它任选地包含任选含 O 原子的桥; $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{O}-$ 是优选的桥。如果碳环是单不饱和的,则与 R^2 、 R^{2a} 、 R^3 和 R^{3a} 键接的 C- 原子优选不属于 C-C 双键的一部分。如果 R^2 和 R^3 形成环,则 R^{2a} 和 R^{3a} 优选都是氢;如果 R^{2a} 和 R^{3a} 形成环,则 R^2 和 R^3 优选都是氢。

[0051] 如果与 R^2 、 R^{2a} 、 R^3 和 R^{3a} 键接的 C- 原子不属于 C-C 双键的一部分,则优选 R^2 和 R^{2a} 之一和 R^3 和 R^{3a} 之一是氢原子。

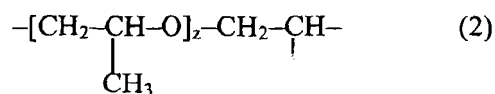
[0052] 在通式 (C-2) 的单元中,每个 R' 独立地代表氢或任选取代的烷基;优选没有或仅一个基团 R' 不同于氢。

[0053] X 优选选自亚烷基、亚芳基、任选不饱和的杂环基、任选不饱和的碳环基、杂芳基(其中上述基团中的每一个任选是单或多取代的)、以下通式 (1) 的基团

[0054] $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-O]}_z\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (1),

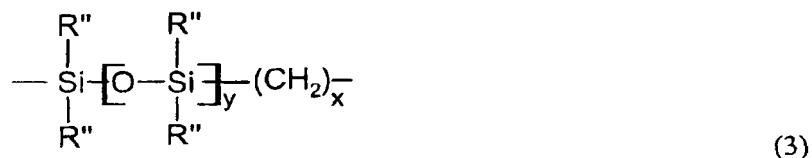
[0055] 以下通式 (2) 的基团

[0056]



[0057] 和以下通式 (3) 的基团

[0058]

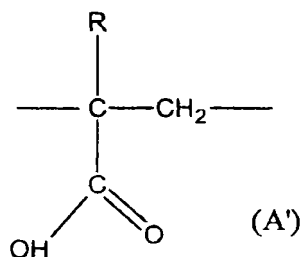


[0059] 其中 z 和 y 独立地代表 0 或 1-20 的整数, x 是 1-20 的整数,每个 R'' 独立地选自烷基和芳基;通式 (2) 的二价基团可以经由 $-\text{CH}_2-$ 端或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 端与羧基的氧原子键接,而通式 (3) 的二价基团可以仅经由 Si 原子与羧基的氧原子键接。

[0060] 特别优选 X 是亚烷基或亚芳基,尤其是亚烷基。

[0061] 特别优选单元 A 具有以下通式 (A') :

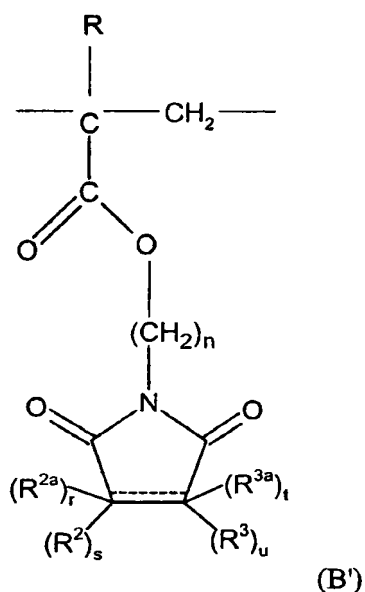
[0062]



[0063] 其中 R 如上面所定义的并且优选代表氢或甲基。

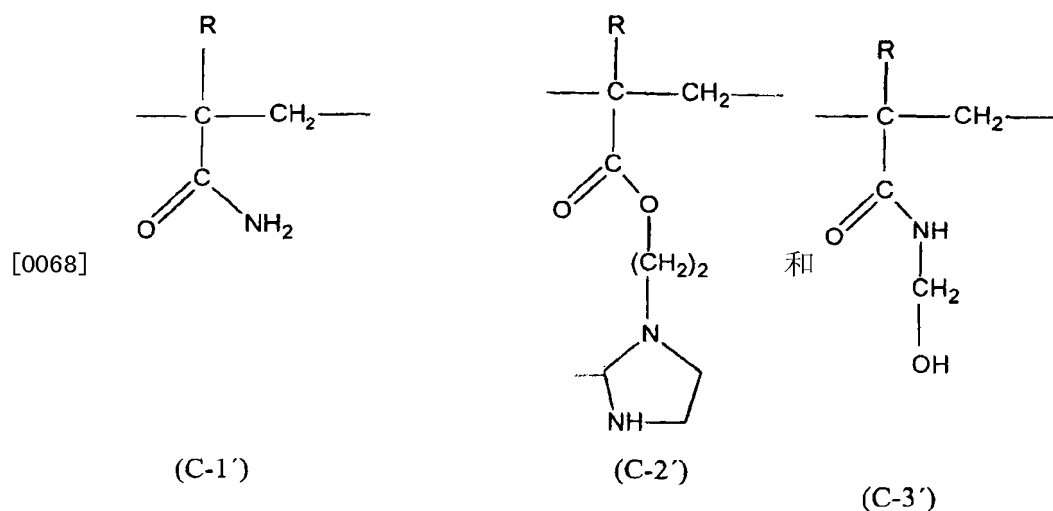
[0064] 特别优选单元 B 具有以下通式 (B') :

[0065]



[0066] 其中 R 如上面所定义的并且优选代表氢或甲基, 和 R^2 、 R^{2a} 、 R^3 、 R^{3a} 、 n 、 r 、 s 、 t 和 u 如上面所定义的。

[0067] 特别优选单元 C 是通式 (C-1')、(C-2') 和 (C-3') 中至少一个。



[0069] 其中 R 如上面所定义的并且优选代表氢或甲基。

[0070] 单体单元 A 优选以 1-98wt%, 更优选 5-60wt%, 特别优选 20-40wt% 的量存在于本发明的共聚物中, 基于该共聚物计。

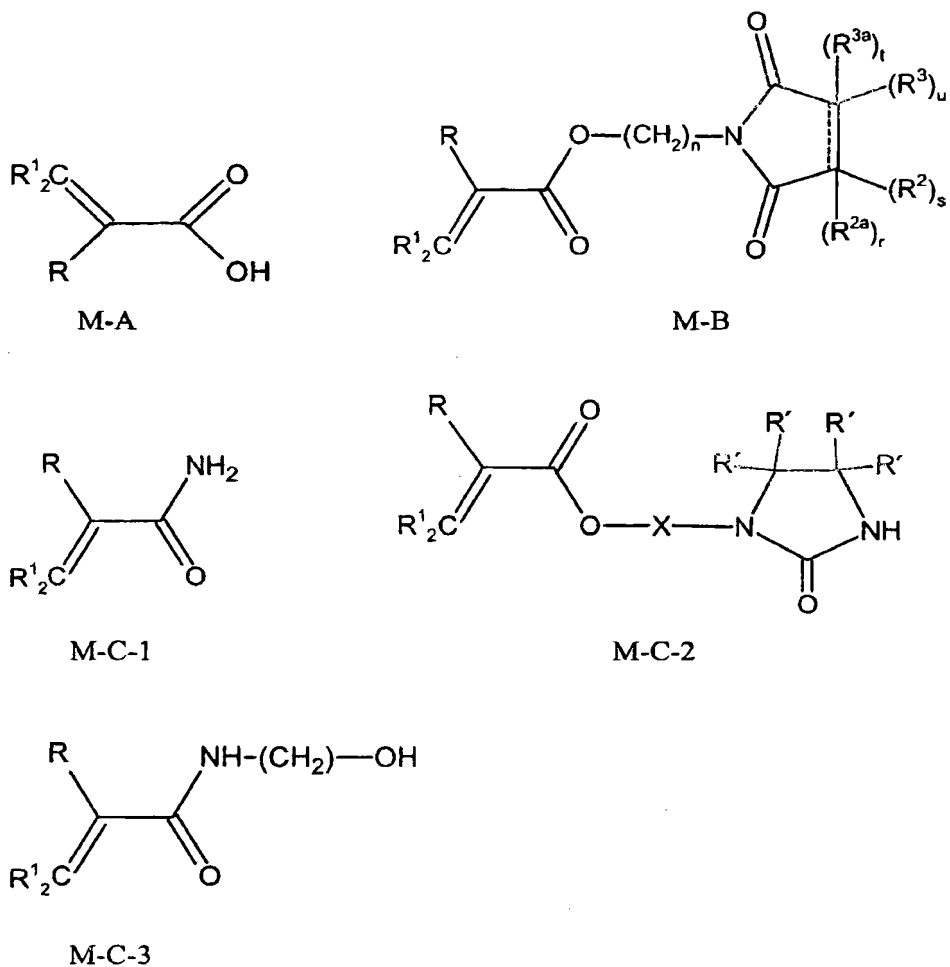
[0071] 单元 B 优选以 1-98wt%, 更优选 10-90wt%, 特别优选 20-80wt% 的量存在, 基于该共聚物计。

[0072] 单元 C 优选以 1-98wt%, 更优选 5-60wt%, 特别优选 20-40wt% 的量存在, 基于该共聚物计。

[0073] 该共聚物的重均分子量 (借助于 GPC 测定) 优选是 1,000-1,000,000, 特别优选 5,000-250,000。

[0074] 该共聚物可以借助于常用的聚合方法（例如溶液聚合、本体聚合、乳液和悬浮聚合）由单体 M-A 和 M-B 以及选自 M-C-1、M-C-2 和 M-C-3 的单体 M-C，和任选地其它单体制备，

[0075]

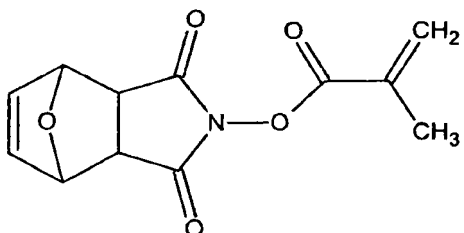
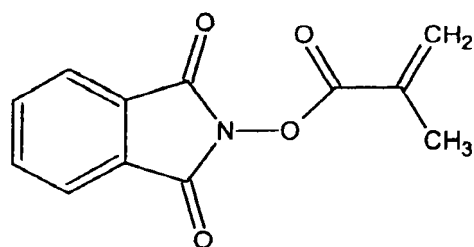
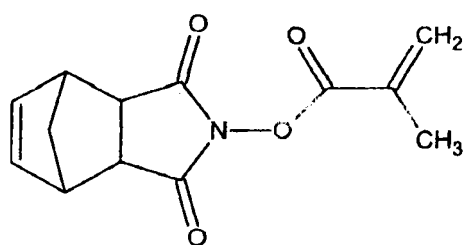


[0076] 其中 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R' 、 X 、 n 、 r 、 s 、 t 和 u 如对 A、B 和 C 的任选的其它单体所定义。优选地，将包含单体 M-A、M-B 和 M-C 的溶液加热并添加常用的引发剂。将引发剂添加到单体混合物中，然后添加有机溶剂并随后加热所得的溶液也是可能的。

[0077] 甲基丙烯酸是特别优选的单体 M-A。

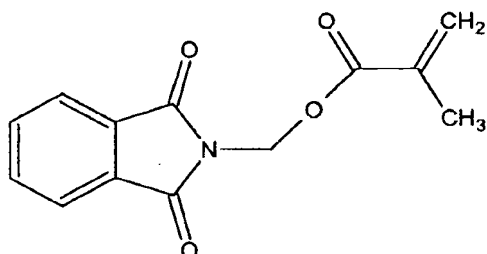
[0078] 特别优选的单体 M-B 是具有 N-O 键（即 $n = 0$ ）的那些；以下是尤其优选的：

[0079]



[0080] 另一种优选的单体 M-B 是：

[0081]



[0082] 特别优选的单体 M-C 是其中 R 代表 $-\text{CH}_3$ 的那些。

[0083] 除了单元 (A)、(B) 和 (C) 之外,共聚物 CP 还可以包含其它结构单元。基于该共聚物计,任选的结构单元的量优选是 0-80wt%,更优选至多 50wt%,特别优选至多 35wt%。根据一个优选的实施方案,除了单元 (A)、(B) 和 (C) 之外该共聚物中不存在其它结构单元。任选的结构单元例如是衍生自苯乙烯和取代的苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、烯丙基化合物等的那些。

[0084] 共聚物 CP 可以用作紫外光/可见光敏感性 (250-750nm, 优选 300-450nm) 元件和红外-敏感性 (大于 750-1,200nm, 优选 800-1,100nm) 元件的粘结剂。它们可以同时用于正性工作和负性工作元件。它们优选用于红外-敏感性元件,尤其优选用于正性工作红外-敏感性元件,因为它们通常显示低耐化学品性的问题。共聚物 CP 进一步具有的优点是它们是可烘烤的。

[0085] 平版印刷板前体

[0086] 平版印刷板的前体包括具有亲水性表面的基材和施加在其上的辐射敏感性涂层。

[0087] 基材

[0088] 用于辐射敏感性前体的基材优选是尺寸稳定的板或箔片形材料。在印刷板前体的制备中,可以使用尺寸稳定的板或箔形材料,它们已经用作印刷物质的基材。这类基材的实例包括纸,涂有塑料材料 (例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯) 的纸,金属板或者箔,例如铝 (包括铝合金)、锌和铜板,由例如二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、丙酸纤维素、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳

酸酯和聚醋酸乙烯酯制造的塑料薄膜,和由纸或塑料薄膜和上述金属的一种制造的层压材料,或已经通过蒸气沉积镀金属的纸 / 塑料薄膜。这些基材当中,铝板或箔是特别优选的,因为其显示出尺寸稳定性程度;是便宜的并且还显示优异的对辐射敏感性涂层的粘附性。此外,可以使用复合薄膜,其中铝箔已经被层压到塑料薄膜例如聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜,或纸,或已经借助于蒸气沉积将铝施加于其上的塑料薄膜上。

[0089] 优选对金属基材,尤其是铝基材,进行至少一种选自以下的表面处理:例如粒化(通过在干燥状态下刷涂或者用悬浮磨料刷涂,或者电化学粒化,例如借助于盐酸电解质或 HNO_3) 和任选地阳极化(例如在硫酸或磷酸中)。

[0090] 优选具有 0.1-0.7mm,更优选 0.15-0.5mm 的厚度的铝箔是特别优选的基材。优选箔片被粒化(优选以电化学方式)然后显示 0.2-1 μm ,特别优选 0.3-0.8 μm 的平均粗糙度。

[0091] 根据一个特别优选的实施方案,还将粒化的铝箔进一步阳极化。所得的氧化铝的层重量优选是 1.5-5 g/m^2 ,特别优选 2-4 g/m^2 。

[0092] 另外,为了改善已经被粒化和任选被阳极化的金属基材的表面的亲水性能,可以使金属基材经受用例如硅酸钠、氟化钙锆、聚乙烯基膦酸或磷酸的水溶液的后处理。

[0093] 上述基材处理的细节是本领域技术人员所熟知的。

[0094] 负性工作辐射敏感性元件

[0095] 负性工作涂层在许多参考文献中进行了描述,例如,基于负性重氮树脂的紫外敏感性涂层在 EP0752430B1 中进行了描述,对 405nm 敏感的光聚合物层在 DE10307451 中进行了描述,对可见光敏感的光聚合物层在 EP0684522B1 中进行了描述和红外敏感性可聚合体系在 DE199068232 中进行了描述。

[0096] 光致聚合(紫外 / 可见光和红外光)

[0097] 施加到基材上的一类负性工作涂层包含 (a) 选自光引发剂和敏化剂 / 共引发剂体系的至少一种吸收剂组分,该吸收剂吸收波长在 250-1,200nm 范围内的辐射并且能够引发自由基聚合和 (b) 自由基可聚合单体、低聚物和 / 或预聚物;在此类涂层中,该新型共聚物可以用作唯一聚合物粘结剂或与其它粘结剂一起使用。

[0098] 吸收剂组分

[0099] 辐射敏感性涂层还包含至少一种选自光引发剂和敏化剂 / 共引发剂体系的吸收剂组分。

[0100] 该吸收剂组分经选择以致它能够在其中待稍后在成像期间继续使用的辐射源发射的范围中显著吸收;优选地,该吸收剂在该范围中显示最大吸收。因此,如果例如将要借助于红外激光使辐射敏感性元件成像,则吸收剂应该在大约 750-1,200nm 的范围内显著吸收辐射并优选在该范围中显示最大吸收。另一方面,如果将借助于红外 / 可见光辐射进行成像,则吸收剂应该在大约 250-750nm 的范围内显著吸收辐射并优选在该范围中显示最大吸收。适合的光引发剂和 / 或敏化剂是本领域技术人员已知的,或可以容易地借助于简单的测试(例如记录吸收光谱)确定显著的吸收是否在所需波长范围中发生。

[0101] 在本发明中,光引发剂是能够当曝光时吸收辐射并独自(即不添加共引发剂)形成自由基的化合物。吸收紫外光或可见光辐射的适合的光引发剂的实例包括具有 1-3 个 CX_3 基团的三嗪衍生物(其中每个 X 独立选自氯或溴原子,优选是氯原子),六芳基双咪唑化

合物, 苯偶姻醚, 苯偶酰缩酮, 脞醚, 脞酯, α -羟基-或 α -氨基-苯乙酮, 酰基膦, 酰基氧化膦, 酰基硫膦, 金属茂, 过氧化物等。适合的三嗪衍生物的实例包括 2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(苯乙烯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪)、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基-萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪和 2-(4-乙氧基萘-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪和 2-[4-(2-乙氧基乙基)-萘-1-基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪。适合的脞醚和脞酯例如是衍生自苯偶姻的那些。优选的金属茂例如是具有两个五元环二烯基例如环戊二烯基和一个或两个六元芳基的二茂钛, 所述六元芳基具有至少一个邻位氟原子和还任选的一个吡咯基; 最优选的金属茂是双(环戊二烯基)-双-[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛和二环戊二烯-双-2,4,6-三氟苯基-钛或锆。

[0102] 在本发明中, 可以使用单一光引发剂或两种或更多种的混合物。

[0103] 光引发剂可以单独地使用或与一种或多种共引发剂结合地使用; 添加共引发剂可以提高光引发的效率。

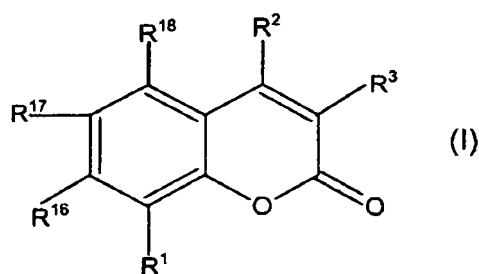
[0104] 光引发剂的量不受特别限制; 然而, 如果存在光引发剂, 优选基于干层重量为 0.2-25wt%, 特别优选 0.5-15wt%。

[0105] 本发明中涉及的敏化剂是当它曝光时可以吸收辐射但是不能独自(即没有添加共引发剂)形成自由基的化合物。

[0106] 光可氧化或光可还原或能够将它们的激发能量转移到受体分子的所有光吸收性化合物是用于本发明的适合的敏化剂。此类染料的实例包括花青染料、部花青染料、oxonol 染料、二芳基甲烷染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料、香豆素衍生物、香豆素酮染料、吡啶染料、吩嗪染料、喹啉染料、吡咯鎓染料或噻吡咯鎓染料、azaanulene 染料(例如酞菁和紫菜碱)、靛青染料、蒽醌染料、聚亚芳基、聚芳基多烯、2,5-二苯基异苯并呋喃、2,5-二芳基呋喃、2,5-二芳基噻吩、2,5-二芳基吡咯、2,5-二芳基环戊二烯、聚芳基亚苯基、聚芳基-2-吡啶、蒹基化合物例如芳族酮或醌, 例如二苯甲酮衍生物、米希勒酮、噻吨酮衍生物、蒹醌衍生物和茛酮衍生物。

[0107] 通式(I)的香豆素敏化剂例如适合于电磁波谱的紫外光范围:

[0108]



[0109] 其中

[0110] R^1 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 独立地选自 -H、卤素原子、 C_1 - C_{20} 烷基、-OH、-O- R^4 和 -NR⁵R⁶, 其中 R^4 是 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{10} 芳基或 C_6 - C_{30} 芳烷基(优选 C_1 - C_6 烷基), 和 R^5 和 R^6 独立地选自氢原子和 C_1 - C_{20} 烷基,

[0111] 或 R^1 和 R^{16} , R^{16} 和 R^{17} 或 R^{17} 和 R^{18} 一起形成 5-或 6-元杂环, 该杂环在与通式(I)

所示的苯基环相邻的一个或两个位置中含选自 N 和 O 的杂原子，

[0112] 或 R^{16} 或 R^{17} 与其两个邻接的取代基一起形成 5- 或 6- 元杂环，该杂环在与通式 (I) 所示的苯基环相邻的一个或两个位置中含选自 N 和 O 的杂原子，

[0113] 其中每个形成的 5- 或 6- 元杂环可以独立地被一个或多个 C_1-C_6 烷基取代，

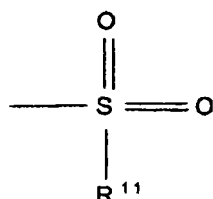
[0114] 条件是 R^1 、 R^{16} 、 R^{17} 和 R^{18} 中至少一个不同于氢和 C_1-C_{20} 烷基，

[0115] R^2 是氢原子、 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_{10} 芳基或 C_6-C_{30} 芳烷基，和

[0116] R^3 是氢原子或选自以下的取代基

[0117] $-COOH$ 、 $-COOR^7$ 、 $-COR^8$ 、 $-CONR^9R^{10}$ 、 $-CN$ 、 C_5-C_{10} 芳基、 C_6-C_{30} 芳烷基、5- 或 6- 元杂环任选苯并稠合的基团、基团 $-CH=CH-R^{12}$ 和

[0118]



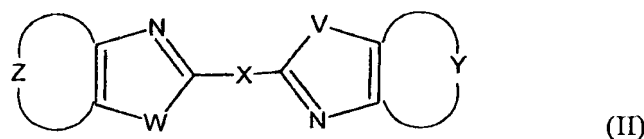
[0119] 其中 R^7 是 C_1-C_{20} 烷基， R^8 是 C_1-C_{20} 烷基或 5- 或 6- 元杂环基， R^9 和 R^{10} 独立地选自氢原子和 C_1-C_{20} 烷基， R^{11} 是 C_1-C_{12} 烷基或烯基，杂环非芳族环或任选具有选自 O、S 和 N 的杂原子的 C_5-C_{20} 芳基，和 R^{12} 是 C_5-C_{10} 芳基或 5- 或 6- 元杂环，任选芳族环；

[0120] 或 R^2 和 R^3 与和它们键接的碳原子一起形成 5- 或 6- 元环，任选芳族环。

[0121] 它们例如在 W02004/049068A1 中进行了更详细描述。

[0122] 另外，通式 (II) 的双噁唑衍生物和类似物适合于紫外光范围

[0123]

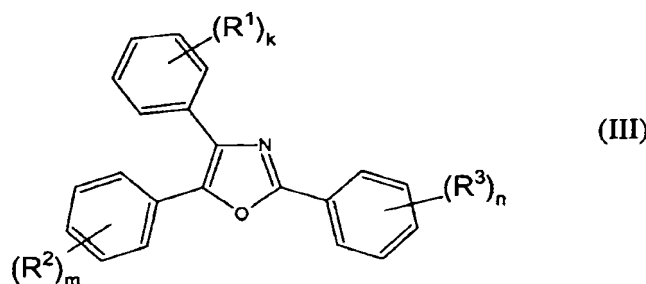


[0124] 其中 X 是间隔基团，含有至少一个共轭到该杂环上的 C-C 双键，

[0125] Y 和 Z 独立表示任选取代的稠合芳族环，和

[0126] V 和 W 独立选自 O、S 和 NR，其中 R 是可以任选被单取代或者多取代的烷基、芳基或芳烷基，如 W02004/074929A2 中更详细描述，和以下通式 (III) 的噁唑化合物

[0127]

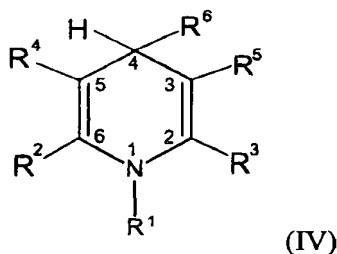


[0128] 其中每个 R^1 、 R^2 和 R^3 独立选自卤素原子、任选取代的烷基、任选取代的芳基（其也可以是稠合的）、任选取代的芳烷基、基团 $-NR^4R^5$ 和基团 $-OR^6$ ，其中 R^4 和 R^5 独立地选自氢原子、烷基、芳基或芳烷基，

[0129] R^6 是任选取代的烷基、芳基或芳烷基、或氢原子, k 、 m 和 n 独立是 0 或 1-5 的整数, 如 WO2004/074930A2 中详细描述。

[0130] WO2004/111731A1 中所述的通式 (IV) 的 1,4-二氢吡啶化合物是适合于紫外光范围的另一类敏化剂的实例

[0131]



[0132] 其中

[0133] R^1 选自氢原子、 $-C(O)OR^7$ 、任选取代的烷基、任选取代的芳基和任选取代的芳烷基,

[0134] R^2 和 R^3 独立地选自任选取代的烷基、任选取代的芳基、CN 和氢原子,

[0135] R^4 和 R^5 独立地选自 $-C(O)OR^7$ 、 $-C(O)R^7$ 、 $-C(O)NR^8R^9$ 和 CN,

[0136] 或 R^2 和 R^4 一同形成任选取代的苯基环或者 5- 到 7- 元碳环或杂环, 其中单元

[0137]



[0138] 存在于与二氢吡啶环的位置 5 接近的碳环或者杂环, 并且其中所述碳环或者杂环任选地包含另外的取代基,

[0139] 或 R^2 和 R^4 以及 R^3 和 R^5 两者形成任选取代的苯基环, 或形成 5- 到 7- 元碳环或者杂环, 其中单元

[0140]



[0141] 存在于与二氢吡啶环的位置 3 和 5 接近的碳环或者杂环, 并且其中所述碳环或者杂环任选地包含另外的取代基,

[0142] 或者配对 R^2/R^4 和 R^3/R^5 的一对形成 5- 到 7- 元碳环或者杂环, 其中单元

[0143]



[0144] 存在于与二氢吡啶环的位置 5 或者 3 接近的碳环或者杂环, 并且其中所述碳环或者杂环任选地包含另外的取代基, 并且另一个配对形成任选取代的苯基环,

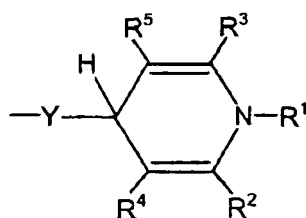
[0145] 或 R^2 和 R^1 或者 R^3 和 R^1 形成 5- 到 7- 元杂环, 其可以任选地包含一个或多个取代基, 并且除其与 1,4-二氢吡啶环共用的氮原子之外, 其任选地包含另外的氮原子、 $-NR^{13}$ 基团、 $-S-$ 或 $-O-$,

[0146] R^{13} 选自氢原子、烷基、芳基和芳烷基,

[0147] R^6 选自任选地被卤素原子或 $-C(O)$ 基团取代的烷基、任选取代的芳基、任选取代的

芳烷基、任选取代的杂环基和基团

[0148]



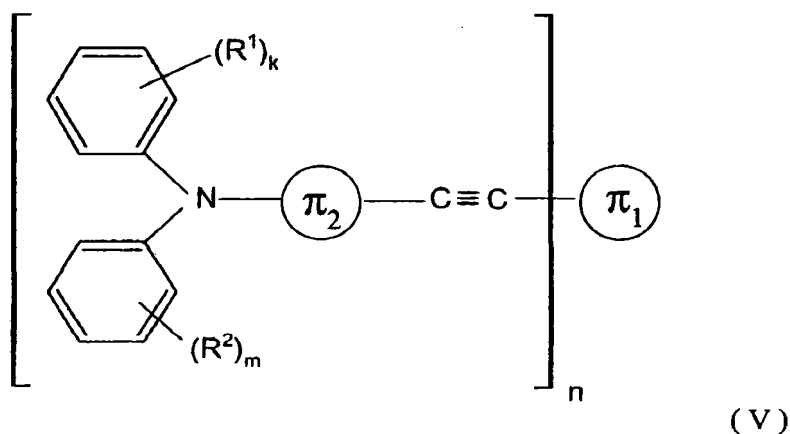
[0149] Y 是亚烷基或者亚芳基,

[0150] R⁷ 是氢原子、芳基、芳烷基或者烷基, 其中烷基和芳烷基的烷基单元任选地包含一个或多个 C-C 双键和 / 或 C-C 三键,

[0151] 和 R⁸ 和 R⁹ 独立地选自氢原子、任选取代的烷基、任选取代的芳基和任选取代的芳烷基。

[0152] 通式 (V) 的敏化剂

[0153]



[0154] 其中

[0155] (π₁) 和每个 (π₂) 独立地代表芳族或杂芳族单元,

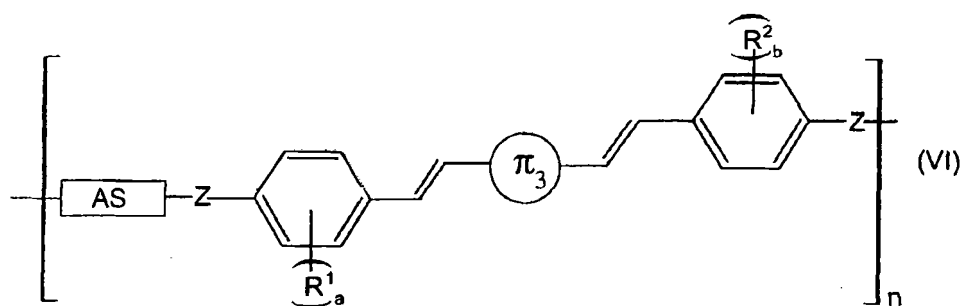
[0156] 每个 R¹ 和 R² 独立地选自卤素原子、烷基、芳基或芳烷基、基团 -NR⁴R⁵ 或基团 -OR⁶,

[0157] R⁴、R⁵ 和 R⁶ 独立地选自烷基、芳基和芳烷基, 和

[0158] n 是至少 2 的整数,

[0159] k 和 m 独立地代表 0 或 1-5 的整数, 其在 DE102004051810 中进行了更详细地描述, 以及以下通式 (VI) 的低聚物或聚合物也是适合用于紫外敏感性元件的敏化剂,

[0160]



[0161] 其中 π_3 是芳族或杂芳族单元或这两者的组合以致共轭 π -体系存在于结构 (I) 中的两个基团 Z 之间,

[0162] 每个 Z 独立地代表连接该间隔基 AS 和共轭体系的杂原子,

[0163] 每个 R^1 和 R^2 独立地选自卤素原子、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基、基团 $-NR^3R^4$ 和基团 $-OR^5$,

[0164] 每个 R^3 、 R^4 和 R^5 独立地选自烷基、芳基、烷芳基和芳烷基, a 和 b 独立地代表 0 或 1-4 的整数, n 具有 >1 的值,

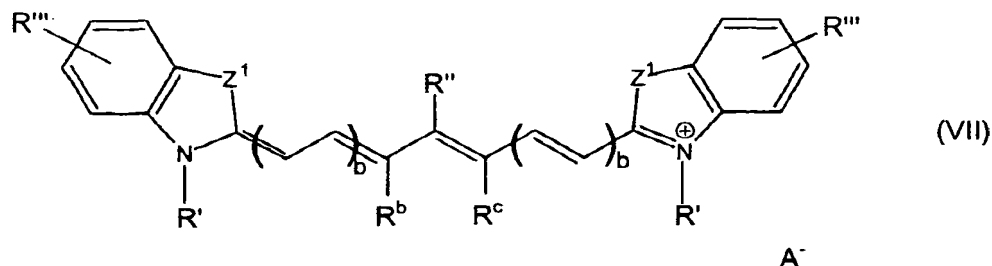
[0165] AS 是脂族间隔基, 它们在 DE102004055733 中进行了更详细地描述。

[0166] 如果辐射敏感性元件将采用 VIS 激光二极管曝光, 则 W003/069411A1 中描述的氰基吡啶酮衍生物例如适合作为敏化剂。

[0167] 对于红外-敏感性元件, 敏化剂例如选自炭黑, 酞菁颜料/染料和聚噻吩、方酸(squarylium)、噻唑鎓、croconate、部花青、花青、吲嗪、吡喃鎓或 metaldithiolin 类的颜料/染料, 特别优选选自花青类。US6, 326, 122 的表 1 中提及的化合物例如是适合的红外吸收剂。其它实例可以参见 US4, 327, 169、US4, 756, 993、US5, 156, 938、W000/29214、US6, 410, 207 和 EP1176007A1。

[0168] 根据一个实施方案, 使用以下通式 (VII) 的花青染料

[0169]



[0170] 其中每个 Z^1 独立地代表 S、O、 NR^a 或 $C(烷基)_2$;

[0171] 每个 R' 独立地代表烷基、烷基磺酸盐基或烷基铵基;

[0172] R'' 代表卤素原子、 SR^a 、 OR^a 、 SO_2R^a 或 NR^a_2 ; 每个 R''' 独立地代表氢原子、烷基、 $-COOR^a$ 、 $-OR^a$ 、 $-SR^a$ 、 $-NR^a_2$ 或卤素原子;

[0173] R''' 也可以是苯并稠合环;

[0174] A^- 代表阴离子;

[0175] R^b 和 R^c 都代表氢原子或与和它们键接的碳原子一起形成碳环五或六元环; R^a 代表氢原子、烷基或芳基; 每个 b 独立地是 0、1、2 或 3。

[0176] 如果 R' 代表烷基磺酸盐基, 可以形成内盐以致不必要阴离子 A^- 。如果 R' 代表烷基铵基, 则需要与 A^- 相同或不同的第二平衡离子。

[0177] 通式 (VII) 的红外染料中, 具有对称结构的染料是特别优选的。

[0178] 特别优选的染料的实例包括:

[0179] 2-[2-[2-苯磺酰基-3-[2-(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-吲哚-2-叉基)-乙叉基]-1-环己烯-1-基]-乙烷基]-1,3,3-三甲基-3H-吲哚氯化物、

[0180] 2-[2-[2-硫苯基(thiophenyl)-3-[2-(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-吲哚-2-叉基)-乙叉基]-1-环己烯-1-基]-乙烷基]-1,3,3-三甲基-3H-吲哚氯化物、

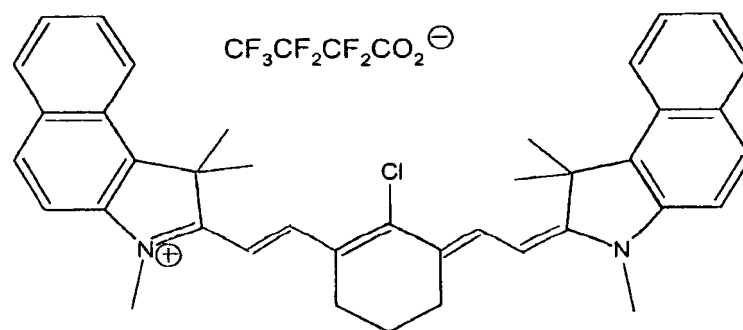
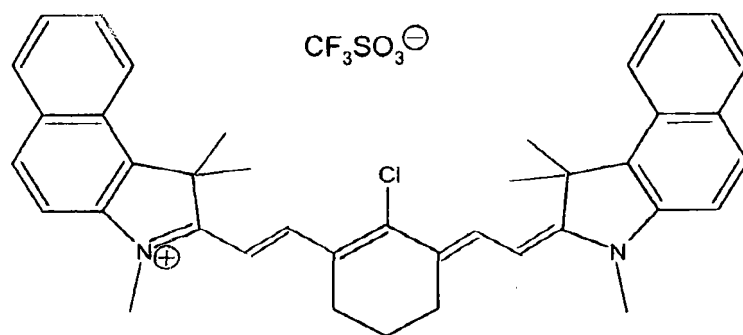
[0181] 2-[2-[2-硫苯基-3-[2-(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-吲哚-2-叉基)-乙叉基]-1-环戊烯基-1-基]-乙烯基]-1,3,3-三甲基-3H-吲哚甲苯磺酸酯、

[0182] 2-[2-[2-氯-3-[2-(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-苯并[e]-吲哚-2-叉基)-乙叉基]-1-环己烯-1-基]-乙烯基]-1,3,3-三甲基-1H-苯并[e]-吲哚甲苯磺酸酯和

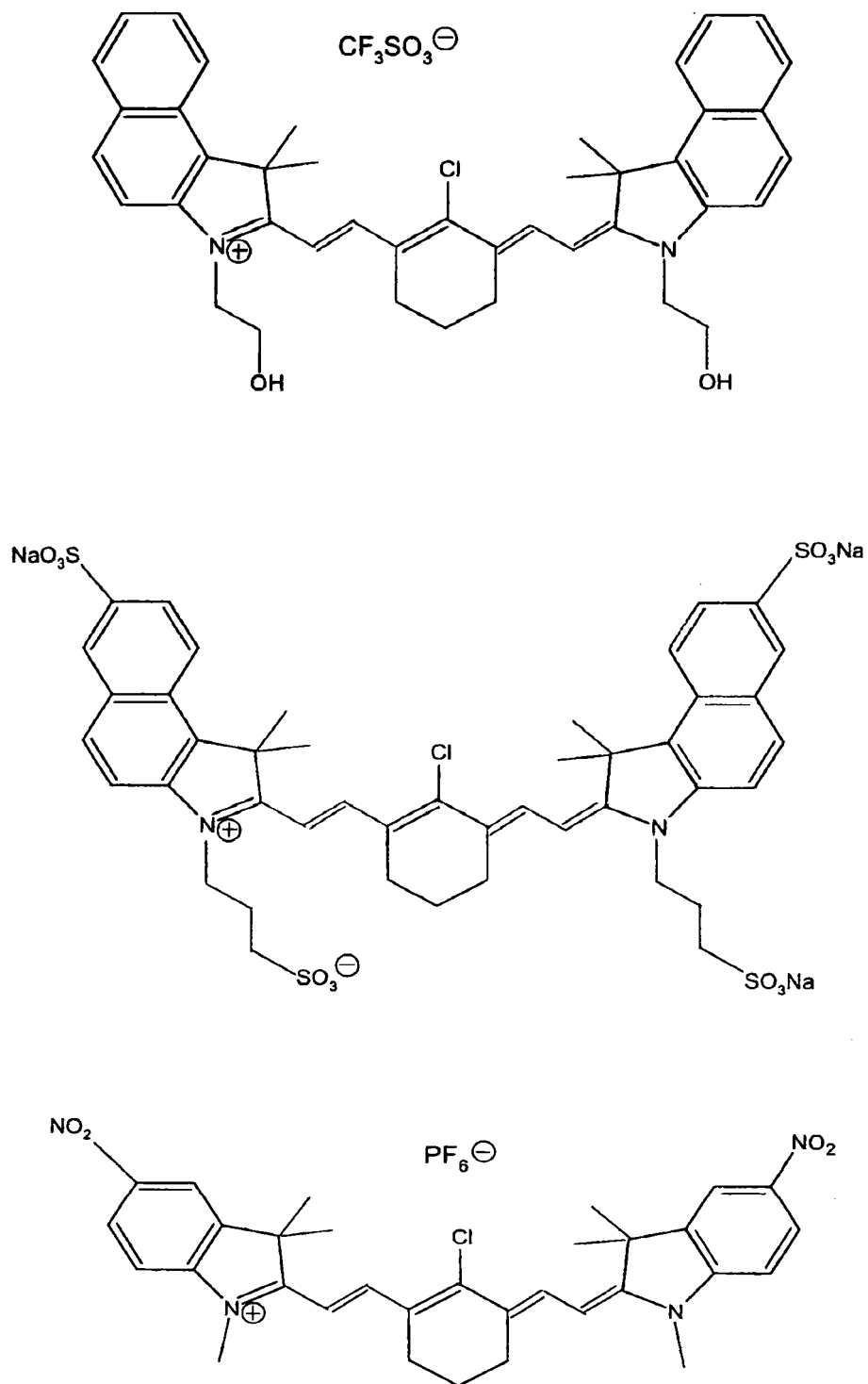
[0183] 2-[2-[2-氯-3-[2-乙基-(3H-苯并噻唑-2-叉基)-乙叉基]-1-环己烯-1-基]-乙烯基]-3-乙基-苯并噻唑甲苯磺酸酯。

[0184] 以下化合物也是适合于本发明的红外吸收剂：

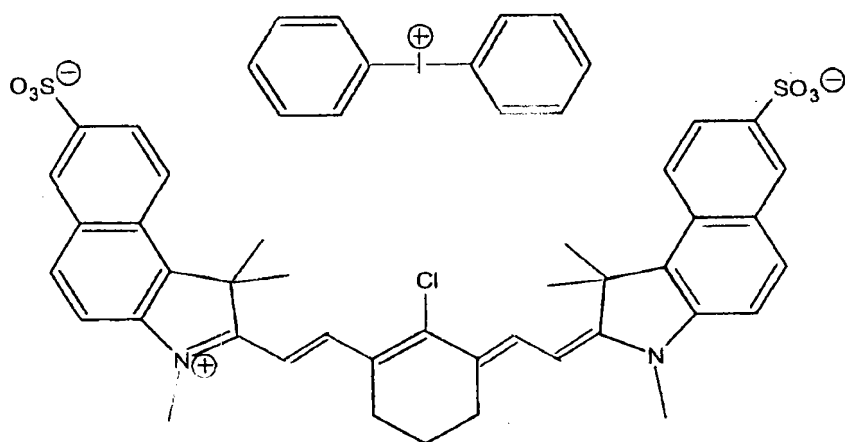
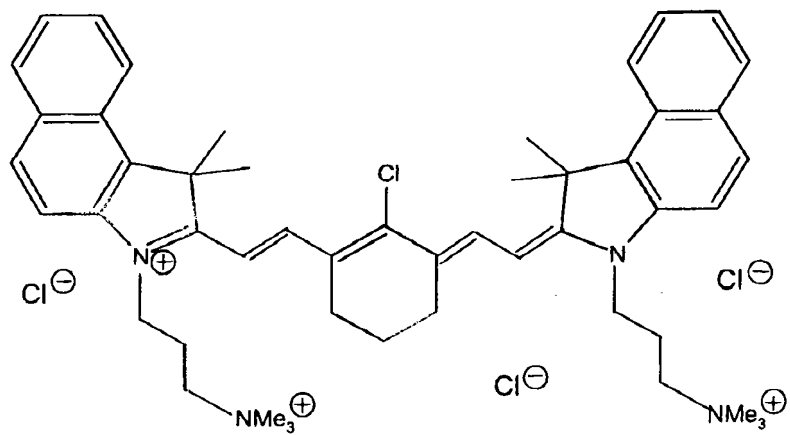
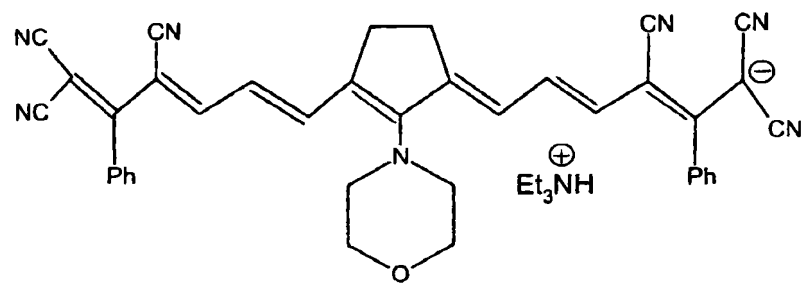
[0185]



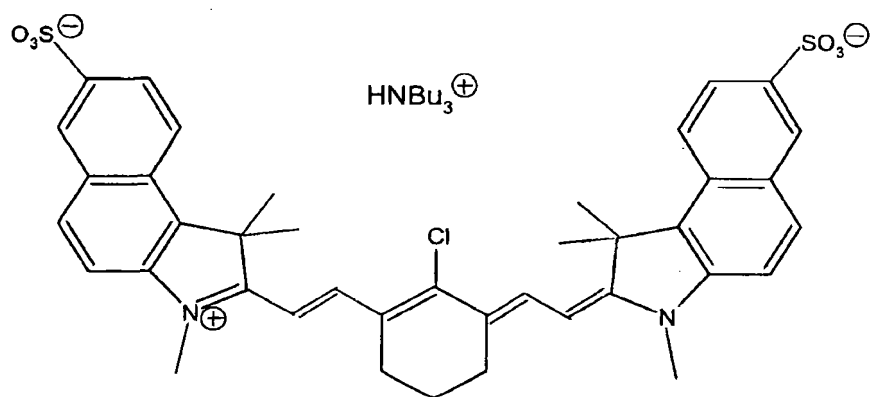
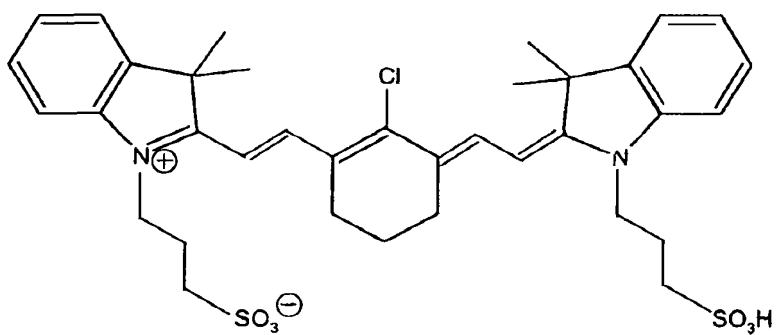
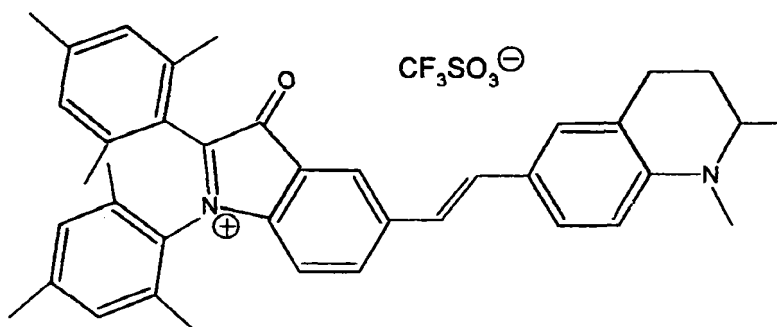
[0186]



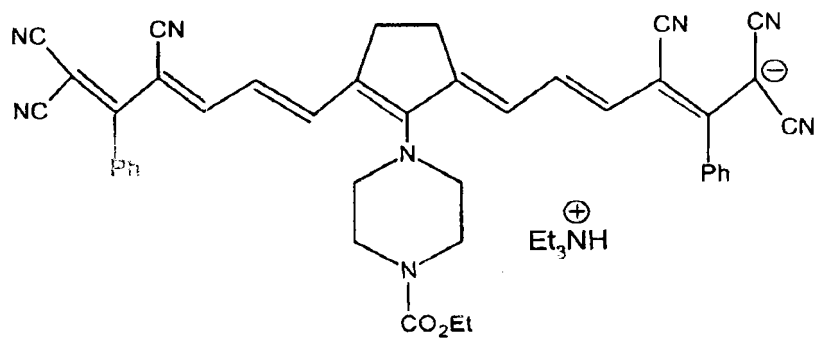
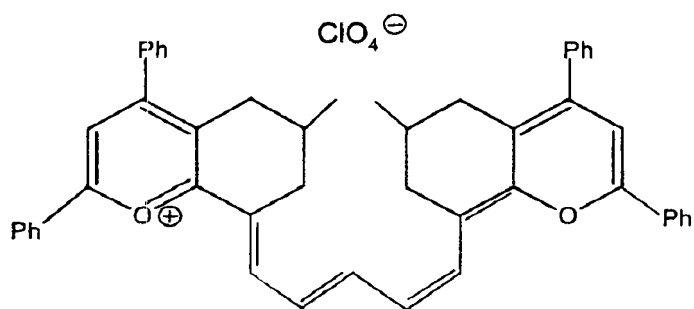
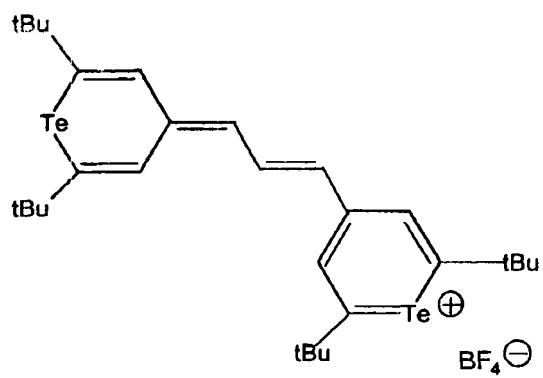
[0187]



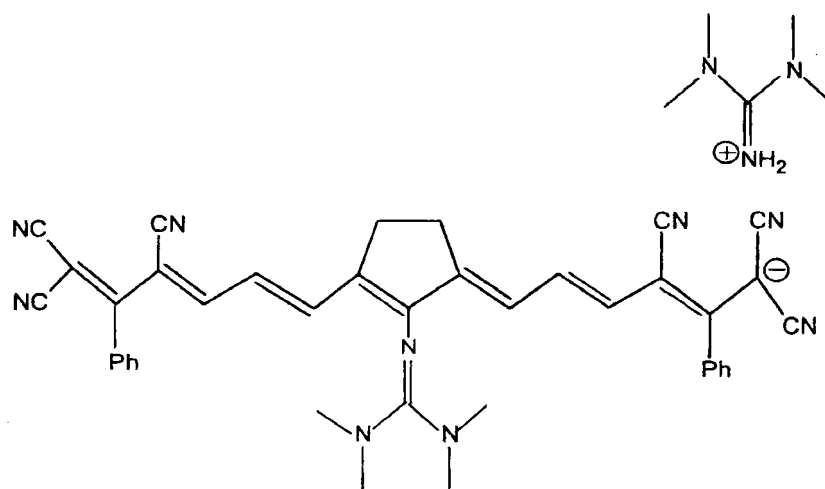
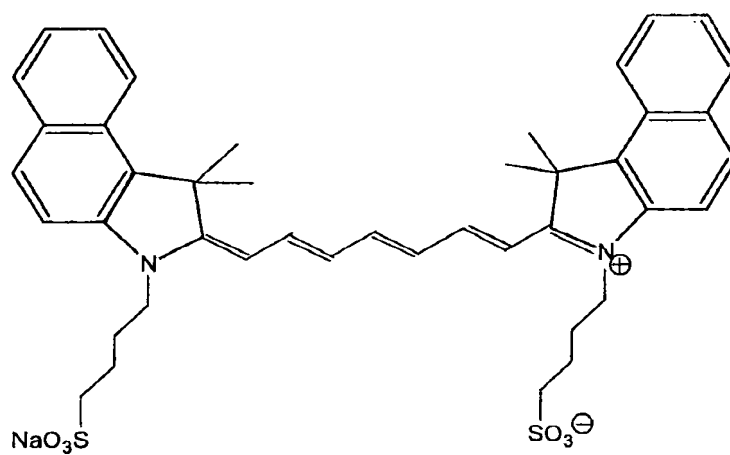
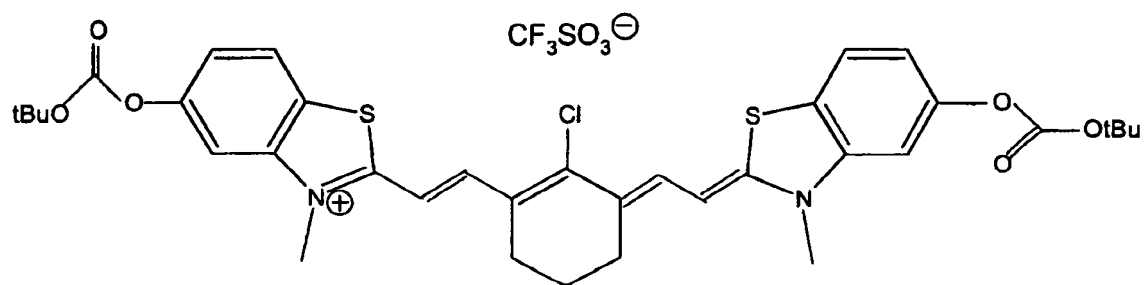
[0188]



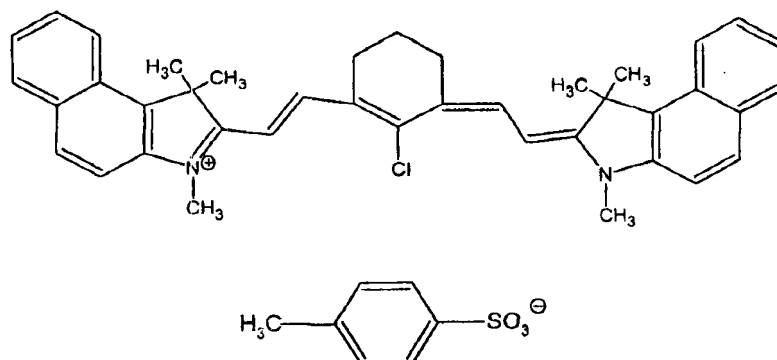
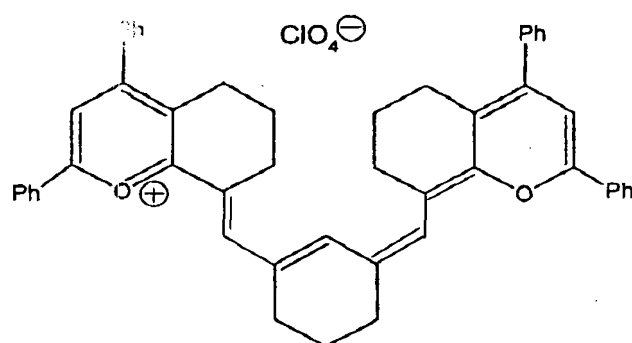
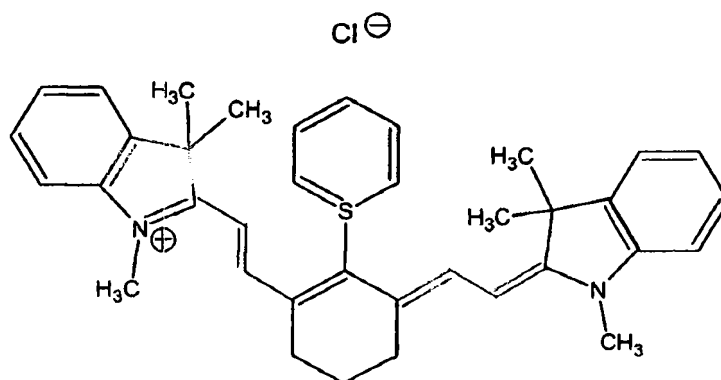
[0189]



[0190]



[0191]



[0192] 在本发明中,可以使用一种敏化剂或两种或更多种的混合物。

[0193] 敏化剂与一种或多种共引发剂结合使用。此外,可以使用光引发剂;然而,它不是优选的。

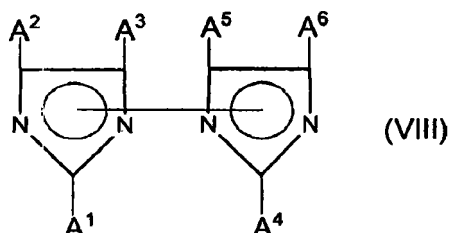
[0194] 敏化剂的量不受特别限制;然而,如果存在敏化剂,优选基于干层重量为 0.2-15wt%,特别优选 0.5-10wt%。如果光引发剂和敏化剂都存在于涂层中,则它们的总量基于干层重量优选是 0.5-30wt%,特别优选 1-15wt%。

[0195] 本发明涉及的共引发剂是当受辐射时基本上不能吸收辐射但是与本发明中使用的辐射吸收性敏化剂一起形成自由基的化合物。共引发剂例如选自鎗化合物,例如其中鎗阳离子选自碘鎗(例如三芳基碘鎗盐)、铊(例如三芳基铊盐)、磷鎗、烃氧基氧化铊

(oxylsul foxonium)、氧基磺、氧化磺、铵、重氮、硒鎗、砷鎗和N-取代的N-杂环鎗阳离子的那些,其中N取代有任选取代的烷基、烯基、炔基或芳基;N-芳基甘氨酸和其衍生物(例如,N-苯基甘氨酸);芳族磺酰卤;三卤甲基芳基砒;酰亚胺例如N-苯甲酰氧基邻苯二甲酰亚胺;重氮磺酸盐;9,10-二氢蒽衍生物;具有至少两个羧基的N-芳基、S-芳基或O-芳基多元羧酸,其中至少一个羧基键合到所述芳基单元的氮、氧或硫原子上(例如,在US-A-5629354中描述的苯胺二乙酸和其衍生物以及其它共引发剂);六芳基二咪唑;硫醇化合物(例如,巯基苯并噻唑、巯基苯并咪唑和巯基三唑);具有1-3个CX₃基团的1,3,5-三嗪衍生物(其中每个X独立选自氯或溴原子,优选是氯原子),例如2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2,4,6-三(三氯甲基)-s-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-苯乙烯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(对甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪、2-(4-甲氧基-萘并-1-基)-4,6-双-三氯甲基-s-三嗪、2-(4-乙氧基-萘并-1-基)-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪和2-[4-(2-乙氧基乙基)-萘并-1-基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪;脲醚和脲酯,例如衍生自苯偶姻的那些;金属茂(优选二茂钛,特别优选具有两个五元环二烯基例如环戊二烯基和一个或两个六元芳基的那些,所述六元芳基具有至少一个邻位氟原子还有任选的吡咯基,例如双(环戊二烯基)-双-[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛和二环戊二烯-双-2,4,6-三氟苯基-钛或锆);酰基氧化膦、二酰基氧化膦和过氧化物(例如,在EP-A1-1035435中列出的作为有机过氧化物类型活化剂的那些)、 α -羟基-或者 α -氨基-苯乙酮、酰基膦、酰基硫膦、羰基化合物例如芳族酮或醌、例如二苯甲酮衍生物、米希勒酮、噻吨酮衍生物、蒽醌衍生物和茚酮衍生物。

[0196] 适合的2,2',4,4',5,5'-六芳基二咪唑(在下面简称为六芳基二咪唑)由以下通式(VIII)表示:

[0197]



[0198] 其中A¹-A⁶是取代或未取代的C₅-C₂₀芳基,它们彼此是相同的或者不同的,并且在环中一个或多个碳原子可以任选地被选自O、N和S的杂原子取代。芳基的适当的取代基是不抑制光诱导分解成为三芳基咪唑基自由基的那些,例如卤素原子(氟、氯、溴、碘)、-CN、C₁-C₆烷基(任选地具有一个或多个选自卤素原子、-CN和-OH的取代基)、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆烷硫基、(C₁-C₆烷基)磺酰基。

[0199] 优选的芳基是取代和未取代的苯基、联苯基、萘基、吡啶基、呋喃基和噻吩基。特别优选的是取代和未取代的苯基,尤其优选的是卤素取代的苯基。

[0200] 实例包括:

[0201] 2,2'-双(溴苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(对-羧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(对-甲氧基苯基)-二咪唑、2,2'-双(对-氯苯基)-4,4',5,5'-四(对-甲氧基苯基)-二咪唑、2,2'-双(对-氰基苯基)-4,4',5,5'-四(对-甲氧基苯基)-二咪唑、2,2'-双

(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(2,4-二甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻乙氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(间-氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(对-氟苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻己氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻己基苯基)-4,4',5,5'-四(对-甲氧基苯基)-二咪唑、2,2'-双(3,4-亚甲基二氧苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(间-甲氧基苯基)二咪唑、2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四[间-(β -苯氧基乙氧基苯基)]二咪唑、2,2'-双(2,6-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(对-甲氧基苯基)-4,4'-双(邻甲氧基苯基)-5,5'-二苯基二咪唑、2,2'-双(邻硝基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(对-苯基磺酰基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(对-氨基磺酰基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(2,4,5-三甲基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-二-4-联苯基-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-二-1-萘基-4,4',5,5'-四(对-甲氧基苯基)-二咪唑、2,2'-二-9-菲基-4,4',5,5'-四(对-甲氧基苯基)-二咪唑、2,2'-二苯基-4,4',5,5'-四-4-联苯基二咪唑、2,2'-二苯基-4,4',5,5'-四-2,4-二甲苯基二咪唑、2,2'-二-3-吡啶基-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-二-3-噻吩基-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-二-邻甲苯基-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-二-对-甲苯基-4,4'-二-邻甲苯基-5,5'-二苯基二咪唑、2,2'-二-2,4-二甲苯基-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2',4,4',5,5'-六(对苄基硫苯基)二咪唑、2,2',4,4',5,5'-六-1-萘基二咪唑、2,2',4,4',5,5'-六苯基二咪唑、2,2'-双(2-硝基-5-甲氧基苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(邻硝基苯基)-4,4',5,5'-四(间甲氧基苯基)二咪唑和 2,2'-双(2-氯-5-磺苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑,

[0202] 特别优选:

[0203] 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、

[0204] 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(对-氟苯基)二咪唑、

[0205] 2,2'-双(邻溴苯基)-4,4',5,5'-四(对-碘苯基)二咪唑、

[0206] 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(对-氯萘基)二咪唑、

[0207] 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(对-氯苯基)二咪唑、

[0208] 2,2'-双(邻溴苯基)-4,4',5,5'-四(对-氯-对-甲氧基苯基)二咪唑、

[0209] 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(邻,对-二氯苯基)二咪唑、

[0210] 2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(邻,对-二溴代苯基)二咪唑、

[0211] 2,2'-双(邻溴苯基)-4,4',5,5'-四(邻,对-二氯苯基)二咪唑或

[0212] 2,2'-双(邻,对-二氯苯基)-4,4',5,5',-四(邻,对-二氯苯基)二咪唑;

[0213] 但是本发明不局限于这些化合物。

[0214] 适合的六芳基二咪唑可以根据已知的方法制备(参见例如 US-A-3,445,232)。优选的方法是用在碱溶液中的六氰基铁(II)酸铁(III)将相应的三芳基咪唑氧化二聚。

[0215] 使用那种六芳基二咪唑异构体(例如 1,2'-、1,1'-、1,4'-、2,2'-、2,4'-和

4,4' - 异构体) (或异构体的混合物) 对本发明目的来说是不重要的, 只要它可光解并在该过程中提供三芳基咪唑基自由基。

[0216] 适合作为共引发剂的三卤甲基化合物能够形成自由基。三卤甲基取代的三嗪和三卤甲基 - 芳基砒是优选的。以下物质可以提及作为实例 (而不将本发明限制到这些化合物) :

[0217] 2-(4- 甲氧基苯基)-4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、

[0218] 2-(4- 氯苯基)-4,6- 双 -(三氯甲基)-s- 三嗪、

[0219] 2- 苯基 -4,6- 双 (三氯甲基)-s- 三嗪、

[0220] 2,4,6- 三 -(三氯甲基)-s- 三嗪、

[0221] 2,4,6- 三 -(三溴甲基)-s- 三嗪和三溴甲基苯基砒。

[0222] 许多共引发剂当它们在它们的吸收带中曝光时也可以用作光引发剂。这样, 可以获得例如在宽光谱区内敏感的光敏性层, 因为光引发剂或敏化剂涵盖长的波长光谱区 (红外和 / 或可见光区) 并且共引发剂涵盖短的波长光谱区 (例如 UV 区)。如果消费者想要用不同辐射源辐射相同材料, 则这种效果可能是有利的。在这种情况下, 共引发剂对于红外或可见光区用作在上面给出定义的意义上的实际共引发剂, 而它对于 UV 区用作光引发剂。

[0223] 在本发明中, 可以使用一种共引发剂或共引发剂的混合物。

[0224] 共引发剂的量不受特别限制; 然而, 优选基于干层重量为 0.2-25wt%, 特别优选 0.5-15wt%。

[0225] 对红外 - 敏感性涂层适合的敏化剂和共引发剂的其它实例也在 WO2004/041544、WO2000/48836 和 DE102004003143 中被提到。

[0226] 自由基可聚合组分

[0227] 所有含有至少一个 C-C 双键的单体、低聚物和聚合物可用自由基可聚合单体、低聚物和聚合物。也可以使用具有 C-C 三键的单体 / 低聚物 / 聚合物, 但它们是不优选的。合适的化合物是本领域技术人员公知的并且可以没有任何特殊限制地用于本发明。优选单体、低聚物或者预聚物形式的、具有一个或多个不饱和基团的丙烯酸和甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸和异巴豆酸、马来酸和富马酸的酯。它们可以以固体或液体形式存在, 优选固体形式和高粘度形式。适用作单体的化合物包括例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯和五甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯和六甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯、二 (三羟甲基) 丙烷四丙烯酸酯和四甲基丙烯酸酯、二 (乙二醇) 二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、三 (乙二醇) 二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯或四 (乙二醇) 二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯。合适的低聚物和 / 或预聚物是例如脲烷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或不饱和聚酯树脂。

[0228] 除了单体和 / 或低聚物以外, 还可以采用在主链或侧链中含有可自由基聚合 C-C 双键的聚合物。它们的实例包括马来酸酐共聚物和 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯的反应产物 (参见例如 DE-4311738C1); 部分或完全用烯丙醇酯化的 (甲基) 丙烯酸聚合物 (参见例如 DE-3332640A1); 聚合多元醇和异氰酸根合烷基 (甲基) 丙烯酸酯的反应产物; 不饱和聚酯; (甲基) 丙烯酸酯封端的聚苯乙烯、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (甲基) 丙烯酸、聚 (甲

基) 丙烯酰胺 ; (甲基) 丙烯酸聚合物, 其部分或者全部被含有可自由基聚合基团的环氧化物酯化 ; 和具有烯丙基侧基的聚合物, 其可以例如通过使 (甲基) 丙烯酸烯丙基酯, 任选地与其它共聚单体聚合而获得。

[0229] 可以用于本发明的自由基可聚合化合物还包括分子量为 3,000 或更低并且是通过二异氰酸酯同时与 (i) 具有一个羟基的烯属不饱和化合物和 (ii) 具有一个 NH 基团和一个 OH 基团的饱和有机化合物反应获得的反应产物的化合物, 其中所述反应物以根据以下条件的量使用 :

[0230] 异氰酸酯基团的摩尔数 $\leq$ OH 加 NH 基团的摩尔数。

[0231] 二异氰酸酯的实例由以下通式表示 :

[0232] $O = C = N - (CR^9)_a - D - (CR^9)_b - N = C = O$ (IX)

[0233] 其中 a 和 b 独立地表示 0 或 1-3 的整数, 每个 R^9 独立地选自 H 和 C_1-C_3 烷基, 并且 D 是饱和或者不饱和的间隔基, 其可以任选地包含除所述两个异氰酸酯基团之外的另外的取代基。D 可以是链状的或者环状的单元。本发明中使用的术语 " 二异氰酸酯 " 指包含两个异氰酸酯基团, 但是不包含 OH 基团或仲或者伯氨基的有机化合物。

[0234] D 可以是例如亚烷基 $(CH_2)_w$, 其中 w 是 1-12, 优选 1-6 的整数, 并且一个或多个氢原子任选地被替换为取代基, 例如烷基 (优选 C_1-C_6), 亚环烷基, 亚芳基或饱和或者不饱和的杂环基。

[0235] 包含羟基的烯属不饱和化合物 (i) 包含至少一个非芳族 C-C 双键, 其优选是末端的。羟基优选不键接到双键连接的碳原子 ; 所述羟基不是羧基的一部分。除所述一个 OH 基团之外, 烯属不饱和化合物 (i) 不包含任何可以与异氰酸酯起反应的其它官能团, 例如 NH。

[0236] 烯属不饱和化合物 (i) 的实例包括

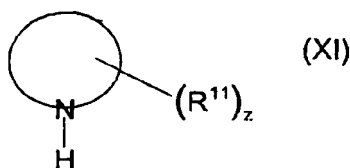
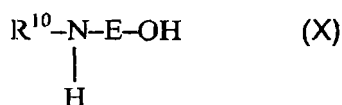
[0237] 羟基 (C_1-C_{12}) 烷基 (甲基) 丙烯酸酯 (例如 2- 羟乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2- 或者 3- 羟丙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-、3- 或者 4- 羟丁基 (甲基) 丙烯酸酯)、羟基 (C_1-C_{12}) 烷基 (甲基) 丙烯酰胺 (例如 2- 羟乙基 (甲基) 丙烯酰胺、2- 或者 3- 羟基 - 丙基 (甲基) 丙烯酰胺、2-、3- 或者 4- 羟丁基 (甲基) 丙烯酰胺)、低聚的或者聚合的乙二醇或者丙二醇的单 (甲基) - 丙烯酸酯 (例如聚乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、三乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯)、烯丙醇、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、4- 羟基 (C_1-C_{12}) 烷基苯乙烯 (例如 4- 羟甲基苯乙烯)、4- 羟基苯乙烯、羟基环己基 (甲基) 丙烯酸酯。

[0238] 本发明中使用的术语 " (甲基) 丙烯酸酯 " 既表示甲基丙烯酸酯又表示丙烯酸酯等。

[0239] 饱和有机化合物 (ii) 是具有一个 OH 和一个 NH 基的化合物。

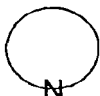
[0240] 饱和有机化合物 (ii) 可以例如由以下通式 (X) 或者 (XI) 表示 :

[0241]



[0242] 其中 R^{10} 是直链（优选 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ，特别优选 $\text{C}_1\text{-C}_4$ ）、支链（优选 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ ，特别优选 $\text{C}_3\text{-C}_6$ ）或环状（优选 $\text{C}_3\text{-C}_8$ ，特别优选 $\text{C}_5\text{-C}_6$ ）烷基，

[0243] E 是直链（优选 $\text{C}_1\text{-C}_6$ ，特别优选 $\text{C}_1\text{-C}_2$ ）、支链（优选 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ ，特别优选 $\text{C}_3\text{-C}_6$ ）或环状（优选 $\text{C}_3\text{-C}_8$ ，特别优选 $\text{C}_5\text{-C}_6$ ）亚烷基，

[0244]  表示具有 5-7 个环原子的饱和杂环，其除以上显示的氮原子之外任选地包

含另外的选自 S、O 和 NR^{12} 的杂原子，其中 R^{12} 是任选地被 OH 基团取代的烷基，

[0245] R^{11} 是 OH 或者被 OH 基团取代的直链、支链或环状的烷基，和

[0246] 如果所述杂环包含 NR^{12} ，并且 R^{12} 是被 OH 取代的烷基，则 $z = 0$ ，

[0247] 如果所述饱和杂环不包含 NR^{12} ，或者如果饱和杂环包含 NR^{12} ，并且 R^{12} 是未被取代的烷基，则 $z = 1$ 。

[0248] 异氰酸酯基团的摩尔数必须不超过 OH 基团和 NH 基团的总摩尔数，因为产物不应该再包含游离异氰酸酯基。

[0249] 其它适合的 C-C 不饱和和自由基可聚合化合物例如在 EP1176007A2 中进行了描述。

[0250] 以混合物形式使用不同种类的单体、低聚物或聚合物当然是可能的；另外，单体和低聚物和 / 或聚合物的混合物以及低聚物和聚合物的混合物可以用于本发明。

[0251] 自由基可聚合组分优选以 5-95wt%，特别优选 10-85wt% 的量使用，基于干层重量计。

[0252] 粘结剂

[0253] 上述共聚物 CP 可以用作可光致聚合的体系（UV/VIS 或红外 - 敏感性）中的粘结剂。

[0254] 如果共聚物 CP 用作唯一的粘结剂，则它们优选以 5-95wt%，特别优选 10-85wt% 的量存在，基于干层重量计。

[0255] 然而，共聚物 CP 也可以按与可溶或可分散于碱性显影剂水溶液的其它聚合物 / 共聚物，例如酚醛树脂例如线型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂，和（甲基）丙烯酸、N- 苯基马来酰亚胺和（甲基）丙烯酰胺的共聚物掺合地使用（参见 DE19936331）。则粘结剂的总量优选是 5-95wt%，特别优选 10-85wt%，基于干层重量计。新型共聚物的量优选占粘结剂总量的 5-95wt%，特别优选 10-85wt%。

[0256] 负性重氮基体系（UV- 敏感性）

[0257] 另一类施加到基材上的负性工作 UV- 敏感性涂层包含重氮缩聚产物；上述共聚物 CP 在此同样可以用作唯一的粘结剂或与其它粘结剂一起使用。

[0258] 本领域普通技术人员已知的重氮缩聚产物可以用作重氮缩聚产物。此类缩合产物可以例如根据已知的方法通过使 EP-A-0104863 中描述的重氮单体与缩合剂例如甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛或苯甲醛缩合来制备。另外,使用共缩合产物,其除了重氮盐单元之外还包含非光敏性并且衍生自可缩合化合物,尤其是芳族胺、酚、酚醚、芳族硫醚、芳族烃、芳族杂环和有机酸酰胺的其它单元。重氮缩聚产物的特别有利的实例包括二苯胺-4-重氮盐和甲醛或 4,4'-双甲氧基甲基二苯醚的反应产物,该重氮盐任选地在携带重氮基的苯基中包含甲氧基。芳族磺酸根例如 4-甲苯基磺酸根或均三甲苯磺酸根,四氟硼酸根,六氟磷酸根,六氟锑酸根和六氟砷酸根特别适合作为这些重氮树脂的阴离子。重氮缩聚产物优选以占光敏性组合物的 3-60wt% 的量存在。

[0259] 重氮缩聚产物和上述 UV- 敏感性自由基可聚合体系的混合体系也可以与共聚物 CP 一起用作负性工作辐射敏感性涂层中的粘结剂。

[0260] 在这类负性工作 UV- 敏感性涂层中,作为唯一粘结剂的上述共聚物优选以 5-95wt%, 特别优选 10-85wt% 的量存在,基于干层重量计。

[0261] 然而,上述共聚物 CP 也可以按与可溶或可分散于碱性显影剂水溶液的其它聚合物/共聚物,例如酚醛树脂例如线型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂,和(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺和(甲基)丙烯酰胺的共聚物掺合地使用(参见 DE19936331)。则粘结剂的总量优选是 5-95wt%, 特别优选 10-85wt%, 基于干层重量计。上述共聚物 CP 的量优选占粘结剂总量的 5-95wt%, 特别优选 10-85wt%。

[0262] 单层负性工作红外-敏感性元件

[0263] 上述共聚物 CP 也可以用作另一类型负性作用单层红外-敏感性元件的生产中的粘结剂,其中基材上的辐射敏感性层在红外辐射下不溶于碱性显影剂水溶液或不被它穿透并且包含(i)至少一种在施加热时形成酸的化合物(在以下还称为“潜在布朗斯台德酸”),和(ii)通过酸可交联的组分(在以下还称为“交联剂”)或它们的混合物,和(iii)至少一种红外吸收剂。

[0264] 基于这一原理的体系例如在 EP0625728B1 和 EP0938413B1 中进行了描述。

[0265] 上述吸收红外范围(大于 750-1,200nm)的辐射的所有敏化剂可以用作红外吸收剂。

[0266] 离子和非离子布朗斯台德酸可以用作潜在布朗斯台德酸。离子潜在布朗斯台德酸的实例包括鎔盐,尤其是碘鎔、铊、羟化氧化铊、氧基铊、磷鎔、硒鎔、碲鎔、重氮和砷鎔盐。具体实例是六氟磷酸二苯基碘、六氟锑酸三苯基铊、三氟甲烷磺酸苯基甲基-邻氰基苄基铊和六氟磷酸 2-甲氧基-4-氨基苯基-重氮。

[0267] 非离子潜在布朗斯台德酸的实例包括 RCH_2X 、 $RCHX_2$ 、 RCX_3 、 $R(CH_2X)_2$ 和 $R(CH_2X)_3$ 、其中 X 代表 Cl、Br、F 或 CF_3SO_3 , R 是芳族、脂族或芳脂族基。

[0268] 以下通式的离子潜布朗斯台德酸

[0269]



[0270] 也是适合的,其中如果 X 代表碘,则 R^{1c} 和 R^{1d} 是自由电子对并且 R^{1a} 和 R^{1b} 是芳基或取代的芳基,

[0271] 如果 X 代表 S 或 Se,则 R^{1d} 是自由电子对并且 R^{1a} 、 R^{1b} 、 R^{1c} 独立地选自芳基、取代的

芳基、脂族基或取代的脂族基，

[0272] 如果 X 代表 P 或 As，则 R^{1d} 可以是芳基、取代的芳基、脂族基或取代的脂族基，和其中 W 选自 BF_4 、 CF_3SO_3 、 SbF_6 、 CCl_3CO_2 、 ClO_4 、 AsF_6 或 PF_6 。

[0273] C_1-C_5 -烷基磺酸盐、芳基磺酸盐（例如苯偶姻甲苯磺酸盐、2-羟基甲基苯偶姻甲苯磺酸盐和 2,6-二硝基苄基甲苯磺酸盐）和 $N-C_1-C_5$ -烷基-磺酰基磺酰胺（例如 N -甲磺酰基-对甲苯-磺酰胺和 N -甲磺酰基-2,4-二甲苯磺酰胺）也是适合的。

[0274] 具体的适合鎘化合物例如在 US5,965,319 中作为通式 (I)-(III) 进行了详细列出。

[0275] 基于干层重量计，潜在布朗斯台德酸优选以 0.5-50wt%，特别优选 3-20wt% 的量使用。

[0276] 交联剂可以例如是选自甲阶酚醛树脂、 C_1-C_5 -烷氧基甲基蜜胺、 C_1-C_5 -烷氧基甲基-甘脲树脂、聚(C_1-C_5 -烷氧基甲基-苯乙烯)和聚(C_1-C_5 -烷氧基甲基丙烯酸酰胺)、环氧化线型酚醛树脂和脲树脂的树脂。具体来说，分子中包含至少 2 个与芳族环键接的选自羟甲基、烷氧基甲基、环氧基和乙烯基醚基的基团的化合物可以用作交联剂；它们中，具有至少 2 个与苯环键接的选自羟甲基和烷氧基甲基的基团，具有 3-5 个苯环和 1,200 或更低的分子量的酚衍生物（如 US5,965,319 的 31-37 栏所列）是优选的。

[0277] 交联剂优选以 5-90wt%，特别优选 10-60wt% 的量使用，基于干层重量计。

[0278] 共聚物 CP 可以充当辐射敏感性层中的粘结剂。然而，一种或多种其它的粘结剂可以任选地存在，例如选自碱可溶性或可分散性（共）聚合物，例如 US5,965,319 中作为组分 (C) 列出的线型酚醛树脂、丙酮焦桐酚树脂、聚羟基苯乙烯和羟基苯乙烯- N -取代的马来酰亚胺共聚物，US5,919,601 中作为粘结剂树脂提及的聚合物和 DE19936331 中所述的共聚物。

[0279] 如果共聚物 CP 用作唯一的粘结剂，则它们优选以 5-95wt%，特别优选 5-60wt% 的量存在，基于干层重量计。如果它们以与其它聚合物 / 共聚物的掺合物使用，则它们在粘结剂总量中的量占优选 5-95wt%，特别优选 10-85wt%，基于粘结剂的总量计（基于干层重量，优选 5-95wt%，特别优选 10-85wt%）。

[0280] 原则上，可以通过在涂层中附加使用共聚物 CP 将具有单层结构的已知的红外-敏感性元件改性，例如 US5,919,601 和 W000/17711A1 中所述那样。在单层结构中，基于干层重量计，优选以 5-80wt%，特别优选 20-60wt% 的量使用该改性聚合物。

[0281] 正性工作辐射敏感性元件

[0282] 紫外敏感性

[0283] 正性工作紫外-敏感性元件可以例如基于醌二叠氮化物（优选萘醌二叠氮化物）和线型酚醛树脂，例如 US4,594,306 中所述那样。上述共聚物 CP 可以用作此类涂层中的粘结剂。

[0284] 如果共聚物 CP 用作唯一的粘结剂，则它们优选以基于干层重量计的 5-95wt%，特别优选 10-85wt% 的量存在。

[0285] 然而，共聚物 CP 也可以按与可溶或可分散于碱性显影剂水溶液的其它聚合物 / 共聚物，例如酚醛树脂例如线型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂，和（甲基）丙烯酸、 N -苯基马来酰亚胺和（甲基）丙烯酰胺的共聚物掺合地使用（参见 DE19936331）。则粘结剂的总量优选

是 5-95wt%，特别优选 10-85wt%，基于干层重量计。上述共聚物 CP 的量优选占粘结剂总量的 5-95wt%，特别优选 10-85wt%。

[0286] 红外 - 敏感性

[0287] 存在正性工作红外 - 敏感性元件的许多实例，它们可以分成两组：具有一个层的那些和具有两个层的那些。

[0288] 单层板

[0289] 上述共聚物 CP 也可以用作单层正性工作红外 - 敏感性元件中的粘结剂以提高它们的耐化学品性和耐磨性。已知的单层正性工作红外 - 敏感性元件通常是不可烘烤的以致烘烤不是改进这些性能的选项。共聚物 CP 的使用改进耐性即使没有烘烤并且甚至可以通过烘烤进一步改进耐性。通常，单层正性工作红外 - 敏感性元件包含

[0290] (a) 任选预处理的基材

[0291] (b) 正性工作热敏层，其包含

[0292] (i) 至少一种可溶于碱性显影剂水溶液的聚合物，例如线型酚醛树脂，

[0293] (ii) 至少一种降低该显影剂可溶性聚合物（例如线型酚醛树脂 (novolak)）的碱性显影剂水溶液溶解性的组分，其中所述溶解性的降低在施加热时颠倒（“减溶剂”），和

[0294] (iii) 任选地，红外吸收剂（即吸收红外辐射并将它转化成热的化合物），

[0295] 其中组分 (i) 和 (ii) 不必作为独立的物质存在，而是可以呈相应官能化的线型酚醛树脂形式使用。使用还充当减溶剂的红外吸收剂也是可能的。此类单层红外 - 敏感性正性工作元件例如在 EP825927B1 中进行了描述。

[0296] 具有羟基、羧酸、氨基、酰胺和马来酰亚胺基的聚合物可以例如用作可溶于碱性显影剂水溶液的聚合物。具体来说，这些化合物包括酚醛树脂，4-羟基苯乙烯和 3-甲基-4-羟基苯乙烯或 4-甲氧基苯乙烯的共聚物，（甲基）丙烯酸和苯乙烯的共聚物，马来酰亚胺和苯乙烯的共聚物，羟基 - 或羧基 - 官能化纤维素，马来酸酐和苯乙烯的共聚物和马来酸酐的部分水解的聚合物。酚酸，尤其是线型酚醛树脂是特别优选的。

[0297] 适合的线型酚醛树脂是酚类，例如苯酚本身、C-烷基 - 取代的酚（包括甲酚、二甲苯酚、对叔丁基苯酚、对苯基苯酚和壬基苯酚）和联酚（例如双酚-A），与适合的醛例如甲醛、乙醛、丙醛和糠醛的缩合产物。催化剂的类型和反应物的摩尔比决定分子结构并因此决定树脂的物理性能。使用大约 0.5:1-1:1，优选 0.5:1-0.8:1 的醛 / 酚比，和酸催化剂以生产称为“线型酚醛树脂”并具有热塑性性质的那些酚醛树脂。然而，本申请中使用的术语“线型酚醛树脂”应该还涵盖称为“甲阶酚醛树脂”的酚醛树脂，其在更高的醛 / 酚比和在碱性催化剂存在下获得。

[0298] 基于干层重量计，酚醛清漆树脂优选以至少 40wt%，更优选至少 50wt%，更加优选至少 70wt%，尤其优选至少 80wt% 的量存在。通常，该量不超过 95wt%，更优选不超过 85wt%。

[0299] 红外吸收剂的化学结构不受特别限制，只要它能够将吸收的辐射转化成热。可以使用上面连同可光致聚合红外 - 敏感性元件提及的红外吸收剂。该红外吸收剂优选以至少 0.1wt%，更优选至少 1wt%，尤其优选至少 2wt% 的量存在，基于干层重量计。通常，红外吸收剂的量不超过 25wt%，更优选不超过 20wt%，尤其优选不超过 15wt%。可以存在单一红外吸收剂或两种或更多种的混合物；在后一种情况下，给出的量是指所有红外吸收剂的总

量。

[0300] 还必须鉴于涂层的干层厚度考虑待使用的红外吸收剂的量。它应该优选经由选择满足涂层的光学密度（例如对透明聚酯薄膜测量）优选在辐射该涂层的红外光的波长下显示 0.4 和 1.0 之间的值。

[0301] 红外 - 敏感性涂层还包含至少一种降低聚合物如线型酚醛树脂的碱性显影剂水溶液溶解性的物质，藉此通过施加热使这种溶解性降低颠倒。以下，这种物质简称为“减溶剂”。减溶剂可以或可以不与聚合物共价链接。

[0302] 可以使用在现有技术中已经描述了的减溶剂或不同的那些。

[0303] 适合的减溶剂包括例如 W098/42507 和 EP-A0823327 中描述的化合物，它们不是光敏性的并且包含可以与线型酚醛树脂的酚 OH 基进入氢键的官能团。W098/42507 提及砒、亚砒、硫羰、phosphin oxide、腈、酰亚胺、酰胺、硫醇、醚、醇、脲、亚硝基、偶氮、氧化偶氮基和硝基，卤素和尤其是酮基作为适合的官能团。提及氧杂蒽酮、黄烷酮、黄酮、2,3-二苯基-1-二氢茛酮、吡喃酮、硫代吡喃酮和 1'-(2'-乙酰萘酰基)苯甲酸酯作为适合的化合物的实例。

[0304] 在 W099/01795 中，具有特定官能团 Q 优选不包含二叠氨基、酸基或形成酸基的聚合物用作减溶剂，并且根据一个优选的实施方案，Q 选自氨基、单烷基氨基、二烷基氨基、酰胺基、单烷基酰氨基、二烷基酰氨基、氟原子、氯原子、羰基、亚磺酰基或磺酰基。这些聚合物减溶剂也可以用于本发明。

[0305] W099/01796 中描述的减溶剂（在这种情况下具有二叠氨基单元的化合物）也可以用于本发明。

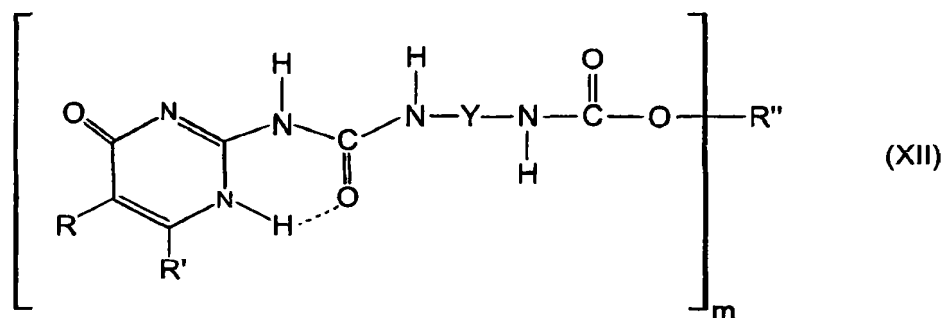
[0306] 适合用于本发明的减溶剂的另一组在 W097/39894 中进行了描述。它们例如是含氮化合物，其中至少一个氮原子被季铵化并形成杂环的一部分；实例包括例如喹啉鎓化合物、苯并噻唑鎓化合物和吡啶鎓化合物，尤其是阳离子三甲基甲烷染料例如维多利亚蓝（CI 碱性蓝 7）、结晶紫（CI 碱性紫 3）和乙基紫（CI 碱性紫 4）。另外，提及具有羰基官能团的化合物例如 N-(4-溴丁基)-邻苯二甲酰亚胺、二苯甲酮和菲醌。也可以使用通式 $Q_1-S(O)_n-Q_2$ 的化合物（其中 Q_1 = 任选取代的苯基或烷基； $n = 0, 1$ 或 2 ； Q_2 = 卤素原子或烷氧基）、吡啶橙碱和二茂铁鎓化合物。

[0307] 如果红外吸收剂包含在 W097/39894 中提到的结构单元，则它们也用作减溶剂。

[0308] US6,320,018B 中描述的官能化线型酚醛树脂也可以用于本发明的热敏元件。这些线型酚醛树脂包含允许在聚合物分子之间提供两或四个中心氢键（优选四个中心氢键，也称为四极氢键 QHB）的取代基。这也降低基础线型酚醛树脂的碱性显影剂水溶液溶解性。此种氢键通过加热断裂并且该线型酚醛树脂的原始溶解性得到恢复。如果使用此种官能化线型酚醛树脂，则它呈现热敏组合物的组分 (i) 和 (ii) 的作用以致另外使用没有相应官能团的线型酚醛树脂和 / 或上述减溶剂是不必要的，但也不排除。

[0309] 官能化线型酚醛树脂包含至少一个共价链接的单元和至少一个非共价链接的单元，其中非共价键是热不稳定的；这些线型酚醛树脂在基本上每一非共价链接的单元具有两个或四个中心氢键。可以用作具有同时减溶作用的线型酚醛树脂的此类官能化线型酚醛树脂的优选组可以用以下通式 (XII) 描述：

[0310]



[0311] 其中R和R' 独立地选自氢原子和优选含1-22个碳原子的环状或直链或支化饱和或不饱和烃基(优选氢和C₁-C₄烷基),R'' 是衍生自线型酚醛树脂R'' (OH)_p的酚基,Y是优选含1-22个碳原子的二价环状或直链或支化饱和或不饱和烃基,其衍生自通式Y(NCO)₂的二异氰酸酯(例如异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯-1,2-二异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基-1-甲基环己基异氰酸酯),m是至少1,p是1或2。

[0312] 通式(XII)的官能化线型酚醛树脂的制备可以例如参见US2002/0,150,833A1。

[0313] 另一类适合的官能化树脂,例如官能化酚醛树脂尤其是官能化线型酚醛树脂在US6,537,735B中进行了公开。虽然非官能化树脂可溶于碱性显影剂水溶液,但是官能化树脂不溶于显影剂;然而,施加热(例如由红外辐射产生)导致它可溶于显影剂。优选地,非官能化树脂包含OH或SH基,它们在官能化树脂中至少部分地转变成共价键接的官能团Q;优选地,官能团Q经由OH基的酯化反应形成并且优选选自-O-SO₂-甲基、-O-磺酰基、-O-SO₂-噻吩基、-O-SO₂-萘基和-O-CO-苯基。官能团Q与OH基的比例优选是1:100-1:2,更优选1:50-1:3。上述具有酚类侧链和羟基苯乙烯的线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂、丙烯酸系树脂可以例如用作非官能化树脂。这类特别优选的官能化树脂是用甲苯磺酸或磺酰氯部分(例如10-20%)酯化的酚醛树脂(优选线型酚醛树脂);然而,US6,537,735中描述的所有其它官能化树脂也可以用于本发明。

[0314] 虽然上述所有减溶剂可以用于本发明的热敏涂层,但是以下是优选的:花青染料、三芳基甲烷染料、喹啉鎓化合物、上述具有(a)酮基的减溶剂和上述具有(a)砜基的减溶剂,以及用能够形成四个中心氢键的取代基官能化的线型酚醛树脂。花青染料、三芳基甲烷染料、喹啉鎓化合物、酮和砜可以用作低分子物质或与聚合物键接。

[0315] 单一减溶剂或两种或更多种化合物的混合物可以用于本发明的热敏元件。

[0316] 减溶剂的量不受特别限制,只要它降低线型酚醛树脂的碱性显影剂水溶液溶解性。然而,溶解性降低必须达到以下程度,即当使用碱性显影剂水溶液时,该涂层的加热区域比非加热区域被除去得显著更快。

[0317] 不管该减溶剂还是否用作红外吸收剂,它优选以至少0.1wt%,更优选至少0.5wt%,特别优选至少1wt%,尤其优选至少2wt%的量存在,基于干层重量计。优选地,使用至多25wt%,更优选至多15wt%。

[0318] 如果上述共聚物CP用作唯一的粘结剂,则它们优选以1-99wt%,特别优选10-98wt%的量存在,基于干层重量计。

[0319] 然而,共聚物CP也可以按与可溶或可分散于碱性显影剂水溶液的其它聚合物/共聚物,例如酚醛树脂例如线型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂,和(甲基)丙烯酸、N-苯基马来酰亚胺和(甲基)丙烯酰胺的共聚物掺合地使用(参见DE19936331)。则粘结剂的总量优选

是 1-99wt%，特别优选 10-98wt%，基于干层重量计。共聚物 CP 的量优选占粘结剂总量的 5-95%。

[0320] 已经表明共聚物 CP 的至少一些也可以用作红外-敏感性单层元件中的唯一聚合物；即该正性工作热敏层不包含线型酚醛树脂等作为与减溶剂相互作用的组分，而是它除了任选的涂层组分之外仅包含 (a) 至少一种共聚物 CP，(b) 减溶剂和任选地 (c) 红外吸收剂，藉此它还可能使用同时充当减溶剂的红外吸收剂。

[0321] 尤其是如果共聚物 CP 的单元 (C) 是通式 (C-2) 的单元，例如甲基丙烯酸脲基酯，则由红外吸收剂和该共聚物（和可能任选的添加剂）构成的层是可成像的。

[0322] 双层板

[0323] 它们也可以是正性工作双层元件，其中可溶于碱性显影剂水溶液的第一层提供在基材的亲水性表面上，面层（“罩层”）提供在该第一层的上面，该面层不可分散或不可溶于碱性显影剂水溶液且不可被它穿透，并且通过红外辐射导致该面层可溶性或可分散于该显影剂或可被它穿透。

[0324] 上述共聚物 CP 适合作为此种双层正性工作红外-敏感性元件的第一（“下”）层的粘结剂；它们可以用作唯一的粘结剂或与可溶或可分散于碱性显影剂水溶液的其它聚合物 / 共聚物，例如酚醛树脂例如线型酚醛树脂和甲阶酚醛树脂，和（甲基）丙烯酸、N- 苯基马来酰亚胺和（甲基）丙烯酰胺的共聚物掺合地使用（参见 DE19936331）。

[0325] 如果共聚物 CP 用作唯一的粘结剂，则它们优选基于干层重量计以 5-99wt%，特别优选 10-98wt% 的量存在。如果它们与其它粘结剂掺合地使用，则它们的量优选占粘结剂总量的 5-95%。

[0326] 红外吸收剂（“光热转化材料”）存在于该第一层，或面层中或存在于这两个层中；它也可以存在于独立的“吸收剂层”中。优选地，红外吸收剂存在于第一层中。

[0327] 红外吸收剂的化学结构不受特别限制，只要它能够将吸收的红外辐射转化成熟。可以使用上面连同可光致聚合红外-敏感性元件提及的红外吸收剂。红外吸收剂优选以至少 1wt%，更优选至少 2wt%，尤其优选至少 5wt% 的量存在，基于它存在于其中的层的干层重量计。通常，红外吸收剂的量不超过它存在于其中的层的 35wt%，更优选不超过 30wt%，尤其优选不超过 25wt%。如果红外吸收剂仅存在于第一层中，则它在所述层中的量优选基于该第一层的干层重量计为 10-20wt%。可以存在单一红外吸收剂或两种或更多种的混合物；在后一种情况下，给出的量是指存在于一个层中的所有红外吸收剂的总量。

[0328] 面层保护第一层不被碱性显影剂水溶液溶解。因此该面层本身不可溶或不可分散在碱性显影剂水溶液或不可被它穿透是必要的。表述“不可溶或不可分散在碱性显影剂水溶液或不可被它穿透”是指该面层可以抵抗 pH 值至少 8 的碱性显影剂水溶液的侵蚀至少 2 分钟。然而，当暴露到红外辐射中时，该面层变得可被碱性显影剂水溶液除去（必要的停留时间：小于 2 分钟）。

[0329] 各种双层板是本领域中已知的，然而，由于暴露到红外辐射中而引起溶解性 / 可分散性 / 渗透性改变的机理仍没有完全理解。此种双层体系例如在 US6, 352, 812、US6, 352, 811、US6, 358, 669、US2002/0, 150, 833A1、US6, 320, 018、US6, 537, 735 和 W002/14071 中进行了描述。

[0330] 原则上，以下类型的面层是已知的：

[0331] a) 面层包含本身可溶 / 可分散于碱性显影剂水溶液的聚合物如线型酚醛树脂和“减溶剂”, 该减溶剂将溶解性 / 可分散性降低到如此高的程度以致该层在显影条件下不可溶或不可穿透。该聚合物和抑制剂之间的相互作用被认为被红外辐射削弱到这样的程度以致该层的受辐射 (加热) 的区域变得可溶 / 可分散于该显影剂或可被它穿透。此种体系例如在 US6, 352, 811 和 US6, 358, 669 中进行了描述。该聚合物 / 减溶剂体系可以与上面单层板描述的那些相同。

[0332] (b) 面层包含同样可溶 / 可分散于碱性显影剂水溶液的聚合物如线型酚醛树脂, 但是该聚合物已经经化学改性 (例如通过化学键接“减溶剂”) 以致它不可被碱性显影剂水溶液溶解 / 分散 / 穿透。此种官能化树脂 (例如官能化线型酚醛树脂) 例如在 US2002/0, 150, 833A1、US6, 320, 018B 和 US6, 537, 735B 中进行了描述。

[0333] 面层也可以包含在常规显影条件下不可溶 / 不可分散于碱性显影剂水溶液的聚合物 (即该面层可以抵抗显影剂的侵蚀至少 2 分钟) 。

[0334] 认为面层内存在被红外辐射削弱的任何相互作用或者微裂纹和 / 或气泡在该面层中或在第一层和面层之间的界面层由于暴露到红外辐射 (和由此产生的热) 中而形成, 这允许曝光区域中起初不溶 / 不可穿透的面层与可溶的底层一起被显影剂除去。

[0335] 具有酚 OH 基的聚合物和共聚物, 即酚醛树脂优选用于上述类型 (a) 的面层。适合的酚醛树脂包括例如线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂、具有酚类侧链的丙烯酸系树脂和聚乙烯基酚醛树脂, 其中线型酚醛树脂是特别优选的。

[0336] 适合于本发明的线型酚醛树脂是适合的酚类, 例如苯酚本身、C- 烷基 - 取代的酚 (包括甲酚、二甲苯酚、对叔丁基苯酚、对苯基苯酚和壬基苯酚) 和联酚 (例如双酚 -A), 与适合的醛例如甲醛、乙醛、丙醛和糠醛的缩合产物。催化剂的类型和反应物的摩尔比决定分子结构并因此决定树脂的物理性能。使用大约 0.5:1-1:1, 优选 0.5:1-0.8:1 的醛 / 酚比, 和酸催化剂以生产称为“线型酚醛树脂”的具有热塑性性质的那些酚醛树脂。然而, 本申请中使用的术语“线型酚醛树脂”应该还涵盖称为“甲阶酚醛树脂”的酚醛树脂, 其在更高的醛 / 酚比和在碱性催化剂存在下获得。

[0337] 上面类型 (a) 的面层中的减溶剂的量不受特别限制, 只要它降低线型酚醛树脂的碱性显影剂水溶液溶解性。然而, 溶解性降低必须达到以下程度, 即当使用碱性显影剂水溶液时, 该涂层的加热区域比非加热区域被除去得显著更快。

[0338] 减溶剂优选以基于干层重量计至少 0.1wt%, 更优选至少 0.5wt%, 特别优选至少 2wt%, 尤其优选至少 5wt% 的量存在。优选地, 使用至多 40wt%, 更优选至多 25wt%。

[0339] 可用于类型 (b) 的面层的聚合物是例如官能化线型酚醛树脂如上述通式 (XII) 的那些和官能化酚醛树脂如 US6, 537, 735B 中提到的那些 (例如甲苯磺酸化线型酚醛树脂), 还参见上面大标题“单层板”下的内容。改性烷基酚树脂 (如可从 Schenectady 以商品名 SP1077 和 HRJ302 商购的那些) 以及基于二甲苯酚和甲酚的线型酚醛树脂 (如可从 AZ-Electronics 以商品名 SPN-572 商购的那些) 也可用于类型 (b) 的面层。

[0340] 任选的组分

[0341] 不管元件是否是 UV/VIS- 或红外 - 敏感性的, 辐射敏感性涂层除了所述主要基本组分之外还可以包含以下任选组分中的一种或多种。如果涂层由数个层构成, 则任选的组分可以存在于一个、数个或所有层中。在可见光谱范围中具有高吸收率的染料或颜料可以

存在以提高对比度（“对比染料和颜料”）。尤其适合的染料和颜料是充分溶于用于涂覆的溶剂或溶剂混合物的那些或可容易地以颜料的分散形式引入。适合的对比染料尤其包括若丹明染料、三芳基甲烷染料例如维多利亚蓝 R 和维多利亚蓝 B0、结晶紫和甲基紫、蒽醌颜料、偶氮颜料和酞菁染料和 / 或颜料。基于干层重量计，着色剂优选以 0-15wt%，更优选 0.5-10wt%，尤其优选 1.5-7wt% 的量存在。

[0342] 另外，层可以包含表面活性剂（例如阴离子型、阳离子型、两性型或非离子型表面活性剂或它们的混合物）。适合的实例包括含氟聚合物，含氧化乙烯和 / 或氧化丙烯基的聚合物、山梨糖醇 - 三硬脂酸酯和烷基 - 二 -（氨基基）- 甘氨酸。基于干层重量计，它们优选以 0-10wt%，特别优选 0.2-5wt% 的量存在。

[0343] 层可以还包含印出染料例如结晶紫内酯或光致变色染料（例如螺吡喃等）。基于干层重量计，它们优选以 0-15wt%，特别优选 0.5-5wt% 的量存在。

[0344] 此外，流动改进剂可以存在于层中，例如聚（二醇）醚改性的硅氧烷；基于干层重量计，它们优选以 0-1wt% 的量存在。

[0345] 层可以还包含抗氧化剂例如巯基化合物（2- 巯基 - 苯并咪唑、2- 巯基苯并噻唑、2- 巯基苯并噁唑和 3- 巯基 -1,2,4- 三唑）和磷酸三苯酯。基于干层重量计，它们优选以 0-15wt%，特别优选 0.5-5wt% 的量使用。

[0346] 当然也可以存在其它涂层添加剂。

[0347] 前体的制备

[0348] 可以借助于常用的涂覆法，例如旋涂、浸涂、喷涂、用狭槽涂覆机涂覆和利用刮刀涂覆将辐射敏感性组合物和任选的附加层施加到基材的表面上。有可能将辐射敏感性组合物和其它的层施加在基材的两面上；然而，优选仅将辐射敏感性涂层施加到基材的一面上。

[0349] 成像

[0350] 如果敏化剂吸收 UV/VIS 辐射，则按本领域普通技术人员已知的方式采用波长 250-750nm 的 UV/VIS 辐射将所制备的辐射敏感性元件成像曝光。为此，可以使用常用的灯，例如碳弧灯、汞灯、氙气灯和金属卤化物灯，或激光或激光二极管。发射在大约 405nm（例如 405 ± 10 nm）范围内的紫外辐射的紫外激光二极管、在可见区（488nm 或 514nm）中发射的氩离子激光器和在大约 532nm 发射的倍频 Nd:YAG 激光器作为辐射源尤其有利。

[0351] 如果敏化剂吸收红外辐射（即，显著吸收波长大于 750-1200nm 范围内的辐射），而且优选其吸收谱在此范围内显示出峰值，则可以用红外辐射源进行成像曝光。适合的辐射源是例如在 750-1200nm 的范围内发射的半导体激光器或激光二极管，例如 Nd:YAG 激光器（1,064nm），在 790 和 990nm 之间发射的激光二极管，和 Ti:蓝宝石 激光器。激光辐射可以经由计算机数字控制，即它可以打开或关闭以致板的成像曝光可以经由计算机中的储存数字信息进行；这样，可以获得所谓的计算机对板（ctp）印刷板。可以使用本领域普通技术人员已知的配备有红外激光器的任何图像调节器。

[0352] 取决于辐射敏感性元件是否是正性工作或负性工作的，随后用显影剂（优选碱性显影剂水溶液）分别除去受辐射区域或未辐射区域以致获得印刷图像区域和未印刷背景区域。

[0353] 显影的元件通常用防腐剂（“涂胶”）处理。防腐剂是亲水性（共）聚合物、湿润剂及其它已知的添加剂的水溶液。

[0354] 对于某些应用,通过使所获得的图像区域经历热处理(称作“烘烤”)和/或总体曝光(例如紫外光)以提高它们的机械强度也是有利的。为此,在该处理之前,用保护非图像区域的溶液处理成像板以致该热处理步骤不引起这些区域接受油墨。适合于这一目的的溶液例如在 US-A-4,355,096 中进行了描述。烘烤通常在 150-250℃ 的温度下进行。当既进行烘烤又进行总体曝光时,该两个处理步骤可以同时或相继地进行。

[0355] 根据本发明的元件的特征在于改进的耐化学品性;显影的印刷板显示极好的耐磨性,这允许印刷大量拷贝。

[0356] 在本发明的范围内,术语“平版印刷板前体”、“前体”和“辐射敏感性元件”还涵盖其中基材在两面上都包括辐射敏感性涂层的元件/前体。然而,单面涂层是优选的。

[0357] 将在以下实例中更详细地描述本发明。

[0358] 实施例

[0359] 使用以下简称:

[0360] DAA 二丙酮醇

[0361] BG 丁基二醇

[0362] DMSO 二甲亚砜

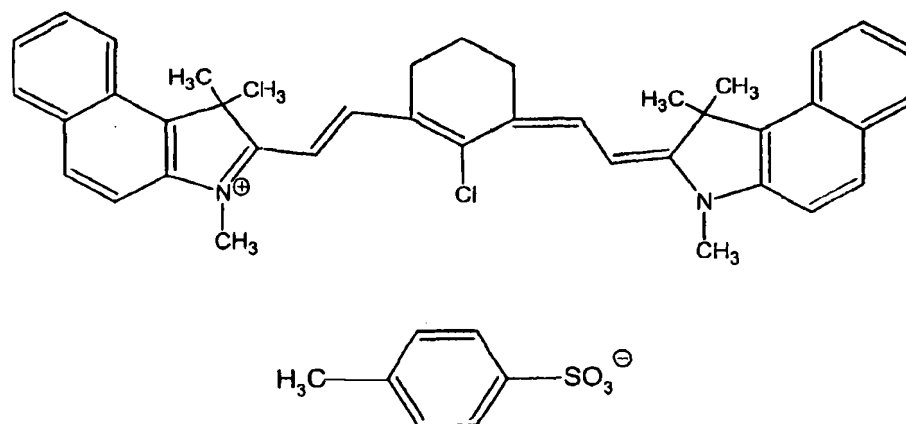
[0363] TN13 部分甲苯磺酸化的线型酚醛树脂

[0364] PD-140 间/对-甲酚线型酚醛树脂, $M_w = 7,000$

[0365] P-3000 2,1,5-萘醌二叠氮化物

[0366] Trump 染料

[0367]



[0368] 红外-吸收剂 (830nm)

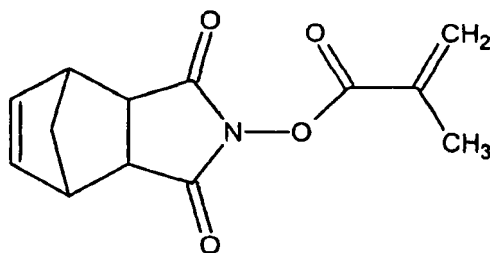
[0369] LB6564 甲酚/苯酚线型酚醛树脂, $M_w = 7,000$

[0370] PD494 间/对-甲酚线型酚醛树脂, $M_w = 9,000$

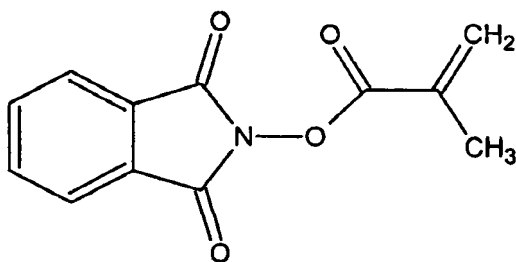
[0371] Violet612 三苯甲烷染料

[0372]

M-NHND

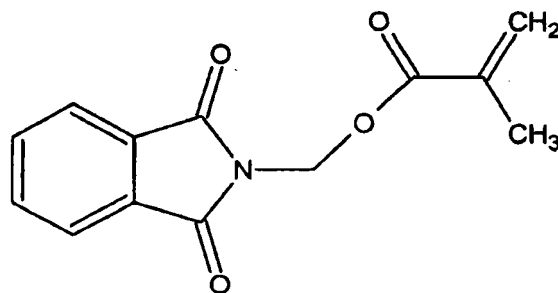


M-NHP

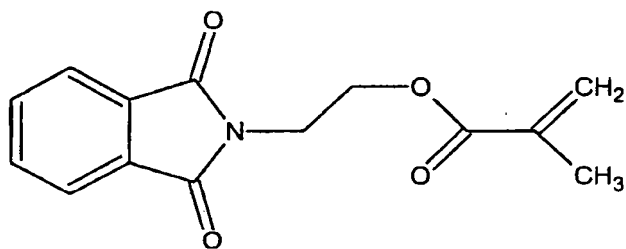


[0373]

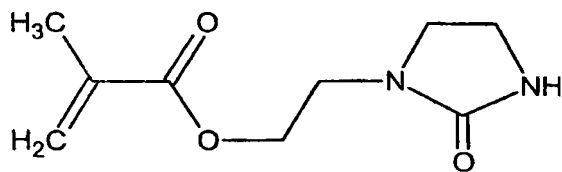
M-NHMP



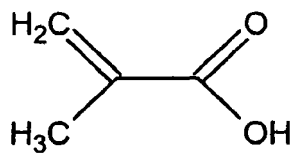
M-NHEP



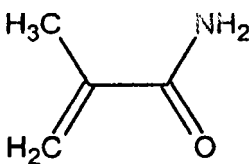
[0374] UMA (甲基丙烯酸脲基酯)



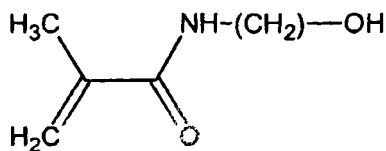
[0375] MAS (甲基丙烯酸)



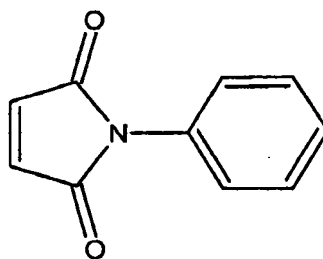
[0376] MAm(甲基丙烯酰胺)



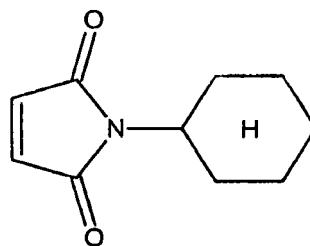
[0377] MMAA(N- 羟甲基甲基丙烯酰胺)



[0378] N-PMI (N- 苯基马来酰亚胺)



[0379] N-CHMI (N- 环己基马来酰亚胺)



[0380] 共聚物 CP 的合成 :

[0381] 由列于表 1 中的单体制备共聚物。对于聚合,在 60℃下在甲基乙二醇中(总单体浓度:2.5 摩尔/升)将单体放入配备有搅拌器和氮气入口的烧瓶中并添加 0.1 摩尔%偶氮二异丁腈作为引发剂。在三倍量的甲醇中进行再沉淀。在 50℃下干燥所得的共聚物 48 小时。

[0382] 表 1

[0383]

	甲基丙烯酸 [wt.-%]	酰亚胺	[wt.-%] 酰亚胺	酰胺	[wt.-%] 酰胺
VP1	21	PMI	41.6	MAm	37.4
VP2	15	PMI	50	MAm	35
VP3	20	PMI	45	MAm	35
P1	20	M-NHND	50	MAm	30
P2	20	M-NHP	50	MAm	30
P3	20	M-NHMP	50	MAm	30
VP4	20	M-NHEP	50	MAm	30
VP5	20	PMI	50	UMA	30
P5	20	M-NHND	50	UMA	30
P6	25	M-NHND	45	UMA	30
P7	30	M-NHND	45	UMA	25
P8	30	M-NHND	40	UMA	30
p9	35	M-NHND	35	UMA	30

P10	40	M-NHND	30	UMA	30
P11	20	M-NHP	50	UMA	30
P12	25	M-NHP	45	UMA	30
P13	30	M-NHP	40	UMA	30
P14	35	M-NHP	35	UMA	30
P15	20	M-NHMP	50	UMA	30
VP6	20	M-NHEP	50	UMA	30
VP7	20	PMI	50	MMAA	30
P17	20	M-NHND	50	MMAA	30
P18	20	M-NHP	50	MMAA	30
P19	25	M-NHP	45	MMAA	30
P20	30	M-NHP	40	MMAA	30

[0384] 共聚物的性能

[0385] 检查所得的共聚物的化学和力学性能。

[0386] 将各种共聚物在合适有机溶剂（例如甲基乙二醇）中的溶液涂覆到粒化和阳极化的铝基材上以致获得大约 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 的干层重量。

[0387] 该涂层对二丙酮醇 / H_2O （比例：80:20）和丁基乙二醇 / H_2O （比例：80:20）的耐性检查如下：

[0388] 使该板样品以 30s 递增经受该液体处理直至 8 分钟。视觉上评价涂层表面上的侵蚀。

[0389] 另外，检查经烘烤涂层的耐磨性：用含磨料（ $25\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 颗粒）的水悬浮液处理样品 15 分钟。然后，以重量分析测定磨损并表示为原始层重量的百分率。

[0390] 上述试验的结果可以参见表 2。

[0391] 另外，当在 235°C 下烘烤由此制备的涂层 8 分钟时，检查共聚物的性能。

[0392] 如上所述检查耐磨性。

[0393] 另外，检查涂层对 DMSO 和商购修正液（购自 Kodak PolychromeGraphics 的修正液 243）的耐性。进行如下试验：

[0394] 使该板样品以 30s 递增经受该液体处理直至 8 分钟。视觉上评价涂层表面上的侵蚀。

[0395] 上述经烘烤涂层的试验结果也可以参见表 2。

[0396] 表 2

[0397]

聚合物	未烘烤		已烘烤 (235°C, 8 min)		
	DAA / H ₂ O	BG / H ₂ O	修正液 243	DMSO	由于磨损的损失
VP2	2-3 min	4-5 min	<< 1 min	<< 1 min	1.46 g/m ²
VP3	2-3 min	4-5 min	<< 1 min	<< 1 min	1.42 g/m ²
P1	>> 4 min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.71 g/m ²
P2	>> 4 min	>> 4 min	>> 8 min	2 min	0.48 g/m ²
P3	>> 4 min	>> 4 min	3-4 min	1-2 min	0.56 g/m ²
VP4	>> 4 min	>> 4 min	3-4 min	1-2 min	0.96 g/m ²
VP5	4 min	>> 4 min	1-2 min	<< 1 min	1.17 g/m ²
P6	>> 4 min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.53 g/m ²
P10	>> 4min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.59 g/m ²
P11	4 min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.61 g/m ²
P14	>> 4min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.63 g/m ²
P15	3-4 min	>> 4 min	> 8 min	> 8 min	0.76 g/m ²
VP6	2-3 min	>> 4 min	2-3 min	1-2 min	1.03 g/m ²
VP7	0.5 min	0.5 min	2.3 min	1-2 min	1.14 g/m ²
P17	>> 4 min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.90 g/m ²
P18	>> 4 min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.50 g/m ²

[0398] 双层印刷板前体

[0399] 将如表 3 所示的两个层施加到上述铝基材上以测试在双层红外-敏感性印刷板前体中的本发明共聚物。

[0400] 表 3

[0401]

底层：
15% Trump 染料
85% 聚合物
面层：
69.50% PD-140
29.80% P-3000
0.7% 乙基紫

[0402] 首先, 仅将底层施加到铝基材上并检查在未烘烤和烘烤状态下的耐性。结果可以参见表 4 ; 如上所述进行测试。

[0403] 表 4

[0404]

聚合物	未烘烤		已烘烤 (235°C, 8 min)		
	DAA / H ₂ O	BG / H ₂ O	修正液 243	DMSO	由于磨损的损失
VP2	1-2 min	2 min	< 1min	< 1min	1.0 g/m ²
VP3	1-2 min	2 min	< 1min	< 1min	1.1 g/m ²
P1	> 4 min	> 4 min	> 8 min	4 min	0.64 g/m ²
VP5	2 min	> 4 min	2-4 min	1 min	1.03 g/m ²
P6	2 min	> 4 min	> 8 min	> 8 min	0.60 g/m ²
P10	2 min	> 4 min	> 8 min	> 8 min	0.53 g/m ²
P11	2 min	> 4 min	> 8 min	> 8 min	0.70 g/m ²
P14	2 min	> 4 min	> 8 min	> 8 min	0.63 g/m ²
P15	2-3 min	> 4 min	> 8 min	> 8 min	0.77 g/m ²
VP6	1 min	> 4 min	> 8 min	> 8 min	0.91 g/m ²
VP7	< 0.5 min	1 min	1-2 min	< 0.5 min	1.03 g/m ²
P17	>> 4 min	>> 4 min	>> 8 min	>> 8 min	0.76 g/m ²
P18	< 0.5 min	2 min	>> 8 min	>> 8 min	0.54 g/m ²

[0405] 另外,制备(参见表3)双层前体,用Creo成像调节器(830nm)成像曝光并使用购自Kodak Polychrome Graphics的显影剂956显影。测量在1x1、2x2和4x4屏幕点获得使用UGRA灰度标V2.0EPS测得的相同色调值所必须的能量(即所有屏幕点具有相同亮度或暗度)。显影板的最佳曝光能量值和光学评价在表5中给出。

[0406] 表5

[0407]

底层中的聚合物	最佳曝光能量	备注
VP1	150mJ	板充分显影,具有清洁背景
P8	200mJ	清洁背景
P13	200mJ	清洁背景
VP7	>250mJ	背景区域中有少许残留物
P10	150	清洁背景
P14	150	清洁背景

[0408] 单层印刷板前体

[0409] 由表6所示的组合物使用上述基材制备单层红外-敏感性印刷板前体。

[0410] 表6

[0411]

	参照	系列A	系列B
LB6564	1.6250g	1.6250g	1.0375g
PD494	0.5875g	0	0.5875g
聚合物	0	0.5875g	0.5875g
Violet612	0.0500g	0.0500g	0.0500g
Trump染料	0.0375g	0.0375g	0.0375g

[0412] 检查(未烘烤)涂层对Goldstar显影剂和有机溶剂(石脑油/异丙醇/水

79:20:1) 的耐性 ;结果可以参见表 7。

[0413] 表 7

[0414]

	耐 Goldstar 性	耐溶剂性
参照	120s	0min
P1-B	120s	3-4min
P6-A	180s	>>4min
P11-B	120s	>>4min
VP7-A	90s	2-3min
VP7-B	180s	2-3min
P17-A	>120s	>>4min
P17-B	>>180s	>>4min

[0415] *)A 和 B 分别是指表 5 的系列 A 和 B ;

[0416] VP 和 P 是指所使用的共聚物 (参见表 1)

[0417] 具有共聚物 CP 作为唯一粘结剂的单层印刷板前体

[0418] 将含 15wt% Trump 染料和 85wt% 共聚物 (参见表 8) 的干层重量为 $1.7\text{g}/\text{m}^2$ 的涂层施加到上述铝基材上。

[0419] 检查是否获得其涂层在红外辐射后变得更可溶的可成像印刷板前体。表 8 显示何时可能观察到涂层 (在未曝光区域) 由于 Goldstar 显影剂而被侵蚀,和在用 200mJ 曝光之后在显影期间要求多长时间获得清洁的背景 ;每当在曝光前后显影剂耐性之间的时间差太小时,不可能获得图像。

[0420] 表 8

[0421]

	耐 Goldstar 显影剂性	清洁背景要求的时间 [秒]	曝光能量 [Creo Trendsetter]
VP1	<5s	<5s	没有获得图像
VP3	<5s	<5s	没有获得图像
P5	120s	60s	200-300mJ
P6	50s	40s	200mJ
P12	40s	25s	200mJ