

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41C 1/055 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03154810.5

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1319734C

[22] 申请日 2003.8.19 [21] 申请号 03154810.5

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 19 [33] JP [31] 2002 - 238284

[32] 2003. 1. 15 [33] JP [31] 2003 - 006757

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 牧野直宪

[56] 参考文献

EP1203660A1 2002.5.8

EP1160083A2 2001.12.5

US6030750A 2000.2.29

JP9127683A 1997.5.16

审查员 史 冉

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 柳春琦

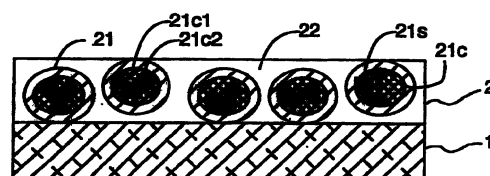
权利要求书 3 页 说明书 73 页 附图 1 页

[54] 发明名称

包含微胶囊的预敏化平版印刷版

[57] 摘要

一种预敏化平版印刷版包括亲水载体和成像层。成像层包含微胶囊。微胶囊由壳和核组成。壳包含聚合物。聚合物具有分解温度 150—280℃。核包含可聚合化合物。



1. 一种包括亲水载体和包含微胶囊的成像层的预敏化平版印刷版,所述微胶囊具有包含聚合物的壳和包含可聚合化合物的核,其中聚合物具有分解温度150-280℃。

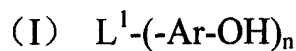
2. 根据权利要求1所要求的预敏化平版印刷版,其中聚合物是聚氨酯,聚脲或其共聚物。

3. 根据权利要求2所要求的预敏化平版印刷版,其中聚氨酯,聚脲或其共聚物是多元醇和聚异氰酸酯的反应产物。

4. 根据权利要求3所要求的预敏化平版印刷版,其中多元醇具有酚羟基基团。

5. 根据权利要求4所要求的预敏化平版印刷版,其中多元醇具有三个或更多酚羟基基团。

6. 根据权利要求4所要求的预敏化平版印刷版,其中多元醇表示为结构式(I):



其中 L^1 是n-价连接基团;Ar是亚芳基基团或取代的亚芳基基团;和n是整数2或更多。

7. 根据权利要求2所要求的预敏化平版印刷版,其中聚合物包含分解温度低于包含在聚氨酯,聚脲或其共聚物中的氨基甲酸酯键或脲键的分解温度的热可分解的键。

8. 根据权利要求7所要求的预敏化平版印刷版,其中热可分解的键的分解温度和氨基甲酸酯键或脲键的分解温度之间的差异等于或者大于10℃。

9. 根据权利要求7所要求的预敏化平版印刷版,其中热可分解的键是磺酸酯键。

10. 根据权利要求3所要求的预敏化平版印刷版,其中多元醇包含磺酸酯键。

11.根据权利要求10所要求的预敏化平版印刷版,其中多元醇表示为结构式(II):



其中 L^2 是 m -价连接基团; $-SO_3-$ 是 $-SO_2-O-$ 或 $-O-SO_2-$; L^3 是二价连接基团;和 m 是整数2-6。

12.根据权利要求3所要求的预敏化平版印刷版,其中聚异氰酸酯是二异氰酸酯。

13.根据权利要求12所要求的预敏化平版印刷版,其中二异氰酸酯是亚二甲苯基二异氰酸酯。

14.根据权利要求1所要求的预敏化平版印刷版,其中可聚合化合物具有烯属不饱和基团。

15.根据权利要求14所要求的预敏化平版印刷版,其中成像层进一步包含热聚合反应引发剂。

16.根据权利要求1所要求的预敏化平版印刷版,其中可聚合化合物是乙烯基醚或环状醚。

17.根据权利要求16所要求的预敏化平版印刷版,其中成像层进一步包含热敏酸前体。

18.根据权利要求1所要求的预敏化平版印刷版,其中成像层进一步包含能够将光转化成热的试剂。

19.根据权利要求18所要求的预敏化平版印刷版,其中微胶囊包含能够将光转化成热的试剂。

20. 根据权利要求1所要求的预敏化平版印刷版,其中预敏化平版印刷版进一步含有包含能够将光转化成热的试剂的层。

21.一种平版印刷工艺,包括步骤:成像方式加热包括亲水载体和包含微胶囊的成像层的预敏化平版印刷版,所述微胶囊具有包含聚合物的壳和包含可聚合化合物的核,所述聚合物具有分解温度150-280°C,这样壳分解和可聚合化合物聚合以形成憎水区域;和去除成像层的未加热区域以形成平版印刷版。

22.一种平版印刷工艺,包括步骤:成像方式加热包括亲水载体和包含微胶囊的成像层的预敏化平版印刷版,所述微胶囊具有包含聚合物的壳和包含可聚合化合物的核,所述聚合物具有分解温度150-280°C,这样壳分解和可聚合化合物聚合以形成憎水区域;在将版连接到印刷机上的同时使印刷机工作以去除成像层的未加热区域和形成平版印刷版;和通过供给油状油墨和湿化水至版而用所形成的版进行印刷。

包含微胶囊的预敏化平版印刷版

技术领域

本发明涉及一种预敏化平版印刷版。更详细地,本发明涉及一种可根据数字信号用激光束扫描以记录图像的预敏化平版印刷版。

背景技术

平版印刷版一般包括在印刷工艺中接收油状油墨的憎水成像区域,和接收湿化水的亲水非成像区域。常规平版印刷工艺通常包括以下步骤:将包括亲水载体和憎水光敏树脂层的预敏化(PS)版用平版膜遮蔽,将版通过平版膜曝光,并随后将版用显影溶液显影以去除非成像区域。

目前计算机电子处理,储存和输出图像信息作为数字数据。预敏化平版印刷版优选直接用强方向性的活性辐射如激光束扫描而没有使用平版膜以根据数字数据形成图像。术语“计算机至版(CTP)”是指根据数字图像数据形成印刷版而没有使用平版膜的平版印刷工艺。

CTP体系优选使用可在没有显影工艺的曝光之后立即附着到印刷机上的预敏化平版印刷版。

没有显影工艺的方法称作联机显影方法(on-press development method),包括,将曝光的预敏化印刷版附着到印刷机的圆筒上,并旋转圆筒,同时将湿化水和油墨供给至版以从版上去除非成像区域。在预敏化版曝光之后不久,该版可安装在印刷机中。平版印刷工艺可在进行常规印刷处理的同时完成。

适用于联机显影方法的预敏化平版印刷版必须具有可溶于湿化水或油墨溶剂的光敏层。预敏化版应该容易地在室内灯下处理,这样能够在置于室内灯下的印刷机中进行联机显影。

日本专利No.2,938,397(对应于欧洲专利No.0770494,和US专利Nos.6,030,750和6,096,481)公开了一种用于制造平版印刷版的方法。该方法使用一种在平版印刷基材的亲水表面上包括成像层的成像元件(预敏化

版), 所述成像层包含能够在热作用下凝聚并分散在亲水粘结剂中的憎水热塑性聚合物颗粒和一种能够将光转化成热的化合物。该方法包括步骤: 将成像元件以成像方式曝光; 和将如此得到的成像方式曝光的成像元件显影, 即, 将它按照到印刷机的印刷机圆筒上并将含水湿化液体或油墨供给至图像形成层, 同时旋转印刷机圆筒。该成像元件可在室内灯下处理, 因为该元件在红外区域内具有灵敏度。

日本专利临时出版物No.9(1997)-127683和国际专利出版物No.W099/10189还公开了一种可在联机显影下处理的包含热塑性颗粒的预敏化平版印刷版。

日本专利临时出版物No.2001-277740,2002-29162和2002-137562公开了一种包含微胶囊以替代热塑性颗粒的预敏化平版印刷版。微胶囊包含热反应性化合物。

发明内容

包含热塑料颗粒的预敏化平版印刷版的问题是版磨损性不好, 因为通过凝聚颗粒而形成的膜机械强度弱。包含热塑性颗粒的预敏化平版印刷版的另一问题在于, 灵敏度根据储存预敏化平版印刷版时的储存条件而变化。另外, 难以在联机显影时完全从印刷版上去除非成像区域。剩余的非成像区域造成背景的染污。

如果预敏化平版印刷版包括包含热反应性化合物的微胶囊以替代热塑性颗粒, 上述问题不太严重。但问题没有通过使用微胶囊完全解决。

已经提出一种包含微胶囊的预敏化平版印刷版以解决上述问题。但即使微胶囊用于替代颗粒, 该问题尚未完全解决。

本发明的一个目的是在联机显影时处理高度敏感和稳定的预敏化平版印刷版以形成具有改进的版磨损性的平版印刷版。

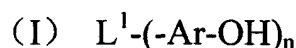
本发明提供了一种包括亲水载体和包含微胶囊的成像层的预敏化平版印刷版, 所述微胶囊具有包含聚合物的壳和包含可聚合化合物的核, 其中聚合物具有分解温度150-280°C。

本发明还提供了一种平版印刷工艺, 包括步骤: 成像方式加热包括亲水载体和包含微胶囊的成像层的预敏化平版印刷版, 所述微胶囊具有包含聚合物的壳和包含可聚合化合物的核, 所述聚合物具有分解温度150-280°C,

这样壳分解和可聚合化合物聚合以形成憎水区域;和去除成像层的未加热区域以形成平版印刷版。

本发明进一步提供了一种平版印刷工艺,包括步骤:成像方式加热包括亲水载体和包含微胶囊的成像层的预敏化平版印刷版,所述微胶囊具有包含聚合物的壳和包含可聚合化合物的核,所述聚合物具有分解温度150-280℃,这样壳分解和可聚合化合物聚合以形成憎水区域;运行印刷机以去除成像层的未加热区域和形成平版印刷版,同时将版附着到印刷机上;和通过供给油状油墨和湿化水至该版而用所形成的版进行印刷。

壳聚合物优选是聚氨酯,聚脲或其共聚物,更优选是多元醇和聚异氰酸酯的反应产物。多元醇优选具有酚羟基基团,和更优选具有三个或更多酚羟基基团。多元醇优选表示为结构式(I):



其中 L^1 是 n -价连接基团; Ar 是亚芳基基团或取代的亚芳基基团;和 n 是整数2或更多。

壳聚合物优选包含热可分解的键,其分解温度低于包含在聚氨酯,聚脲或其共聚物中的氨基甲酸酯键或脲键的分解温度。热可分解的键的分解温度和氨基甲酸酯键或脲键的分解温度之间的差异优选是10℃或更多。热可分解的键优选是磺酸酯键。多元醇优选包含磺酸酯键。多元醇还优选表示为结构式(II):



其中 L^2 是 m -价连接基团; $-SO_3-$ 是 $-SO_2-O$ 或 $-O-SO_2-$; L^3 是二价连接基团;和 m 是整数2-6。

聚异氰酸酯优选是二异氰酸酯,和更优选是亚二甲苯基二异氰酸酯。

可聚合化合物可具有烯属不饱和基团,和成像层可进一步包含热聚合反应引发剂。

可聚合化合物可以是乙烯基醚或环状醚,和成像层可进一步包含热敏酸前体。

成像层或另一可有可无的层可进一步包含一种能够将光转化成热的试剂。微胶囊可包含能够将光转化成热的试剂。

按照本发明的预敏化平版印刷版的特征在于，微胶囊的壳聚合物具有分解温度150-280℃。聚合物在使微胶囊壳破裂的分解温度下分解。壳在分解温度下破裂以释放微胶囊的核。

本发明人已经发现，已有技术的壳聚合物具有高分解温度。如果分解温度高，预敏化平版印刷版具有低灵敏度，因为需要高的能量以使微胶囊破裂。另一方面，预敏化平版印刷版在分解温度低时具有不好的稳定性。在已有技术中，壳聚合物更加根据稳定性而不是灵敏度进行选择。

本发明人进一步发现，如果壳聚合物的分解温度与已有技术相比较低(150-280℃)，可以提高灵敏度而不造成稳定性问题。

根据本发明，高度敏感和稳定的预敏化平版印刷版可在联机显影时进行处理以形成具有改进的版磨损性的平版印刷版。

附图说明

图1是示意地说明预敏化平版印刷版的一个实施方案的截面图。

图2是其中将聚合物的质量和温度进行作图以确定分解温度的图。

具体实施方式

[预敏化平版印刷版的基本结构]

图1是示意地说明预敏化平版印刷版的一个实施方案的截面图。

图1所示的预敏化平版印刷版包括亲水载体(1)和成像层(2)。

成像层(2)包含微胶囊(21)。在图1所示的预敏化平版印刷版中，微胶囊(21)分散在成像层(2)中。每个微胶囊(21)具有核(21c)和壳(21s)。核(21c)包含可聚合化合物，和壳(21s)包含聚合物。在图1所示的预敏化平版印刷版中，核(21c)进一步包含一种能够将光转化成热的试剂(23)。

[微胶囊的壳]

在按照本发明的预敏化平版印刷版中，微胶囊的壳包含具有分解温度(起始热分解的温度)150-280℃的聚合物。分解温度通过将聚合物在加热速率10℃/分钟下加热而测定。

聚合物的分解温度可通过在合适的载体上形成聚合物膜以形成样品而测定。样品在空气中在加热速率10℃/分钟下加热，同时连续地测量样品的质量。

图2是其中将聚合物的质量和温度作图以确定分解温度的图。纵坐标是指质量,和横坐标是指温度(°C)。

该图给出了在质量下降之前的曲线(其中曲线最接近线)的切线(L1)和在质量下降之后的曲线(其中曲线最接近线)的切线(L2)的交点(X)。聚合物的分解温度可作为交点(X)的温度(T1)而得到。

具有低分解温度的聚合物优选是聚氨酯,聚脲,聚酯,聚酰胺,其共聚物或其混合物,更优选是聚氨酯,聚脲,其共聚物或其混合物,和最优选是聚氨酯,聚脲或其共聚物。

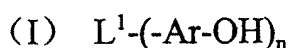
聚氨酯是一种在其主链中具有氨基甲酸酯键(-NH-CO-O-)的聚合物,聚脲是一种在其主链中具有脲键(-NH-CO-NH-)的聚合物,聚酯是一种在其主链中具有酯键(-CO-O-)的聚合物,聚酰胺是一种在其主链中具有酰胺键(-CO-NH-)的聚合物,和共聚物是一种在其主链中具有两个或多个键的聚合物。

聚氨酯,聚脲和其共聚物可通过多元醇和聚异氰酸酯的反应而合成。聚氨酯,聚脲和其共聚物也可通过聚异氰酸酯和多元胺的缩合反应而合成,后者可通过聚异氰酸酯水解而形成。在微胶囊的壳聚合物的合成反应中,1摩尔n-价多元醇可与n摩尔聚异氰酸酯反应以形成加成物作为中间体,然后可反应以合成壳聚合物。在实际的反应体系中,1摩尔n-价多元醇通常与过量(超过n摩尔)量的聚异氰酸酯反应。

多元醇优选是三官能的或更多,和更优选是三官能的。

苯酚(芳族)多元醇相对醇(脂族)多元醇是优选的。多元醇更优选是其中两个或多个羟基芳基基团通过单个键或连接基团连接的化合物。

多元醇最优选表示为结构式(I)。



在结构式(I)中, L^1 是n-价连接基团,Ar是亚芳基基团或取代的亚芳基基团,和n是整数2或更多。

如果n是2, L^1 优选是单个键或选自亚烷基基团,取代的亚烷基基团,亚芳基基团,取代的亚芳基基团,-O-, -S-, -CO-, -S-, -SO₂-, -NH-, -NR-(其中R是烷基基团或取代的烷基基团),硅烷二基(-SiH₂-),取代硅烷二基基团和其组合的

二价基团。

亚烷基基团,取代的亚烷基基团的亚烷基部分,烷基基团和取代的烷基基团的烷基部分可具有环状或支化结构。亚烷基基团,取代的亚烷基基团的亚烷基部分,烷基基团和取代的烷基基团的烷基部分优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-15个碳原子,进一步优选具有1-10个碳原子,和最优选具有1-8个碳原子。

取代的亚烷基基团和取代的烷基基团的取代基基团的例子包括卤素原子(F,Cl,Br,I),芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

亚芳基基团和取代的亚芳基基团的亚芳基部分优选是亚苯基,和更优选是p-亚苯基。芳基基团和取代的芳基基团的芳基部分优选是苯基。

取代的亚芳基基团,取代的芳基基团和取代的硅烷二基基团的取代基基团的例子包括卤素原子(F,Cl,Br,I),烷基基团,取代的烷基基团,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

烷氧基基团的烷基部分与烷基基团或取代的烷基基团相同。

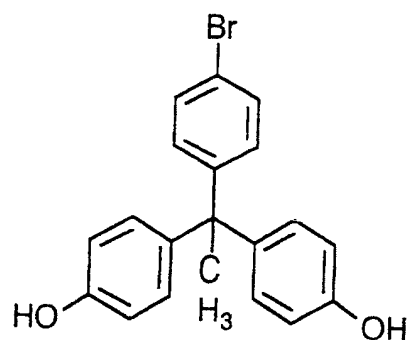
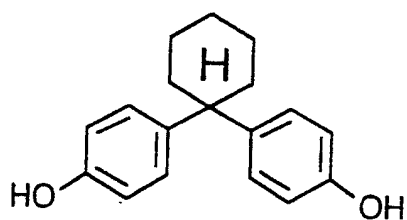
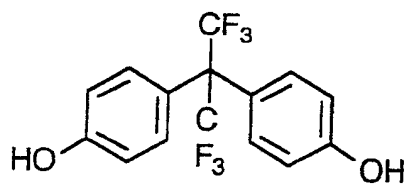
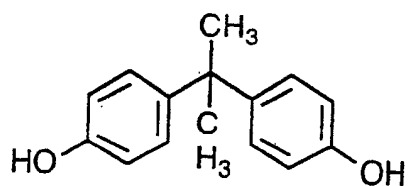
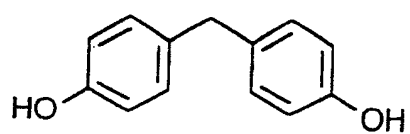
如果n是3或更多,L¹优选是三价或更高脂族基团,三价或更高芳族基团,-N<,或至少一种三价或更高脂族基团,三价或更高芳族基团和-N<与至少一种选自亚烷基基团,取代的亚烷基基团,亚芳基基团,取代的亚芳基基团,-O-, -S-, -CO-, -S-, -SO₂-, -NH-, -NR(其中R是烷基基团或取代的烷基基团),硅烷二基(-SiH₂-)和取代的硅烷二基基团的二价基团的组合。

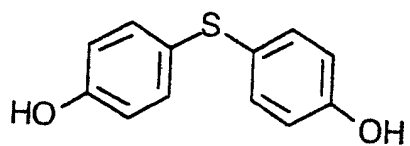
三价或更高的脂族基团优选是饱和脂族基团。脂族基团可具有环状或支化结构。脂族基团优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-15个碳原子,进一步优选具有1-10个碳原子,和最优选具有1-8个碳原子。

脂族基团可具有取代基基团。取代基基团的例子包括卤素原子(F,Cl,Br,I),芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

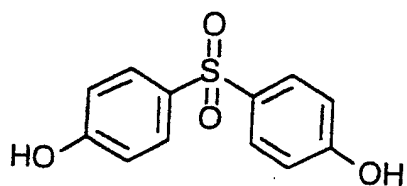
三价或更高芳族基团优选是苯环的残基(基团)。芳族基团可具有取代基基团。取代基基团的例子包括卤素原子(F,Cl,Br,I),烷基基团,取代的烷基基团,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

以下给出表示为结构式(I)的多元醇的例子。

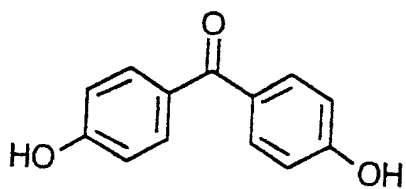




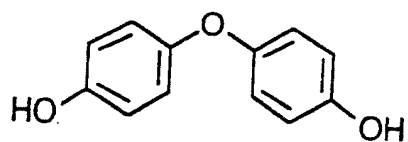
(6)



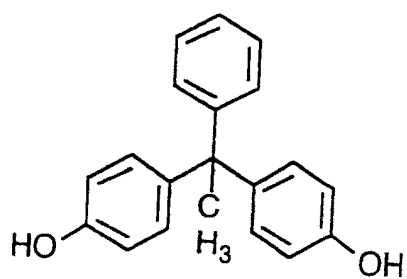
(7)



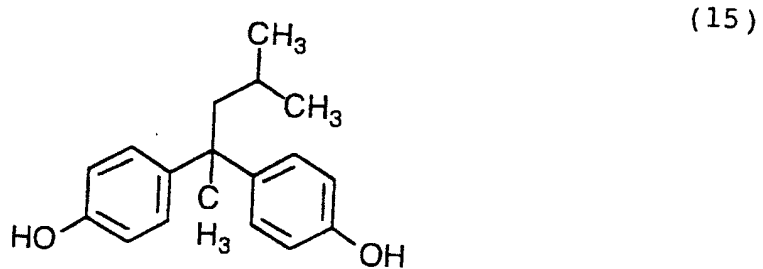
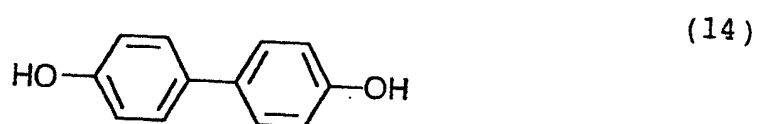
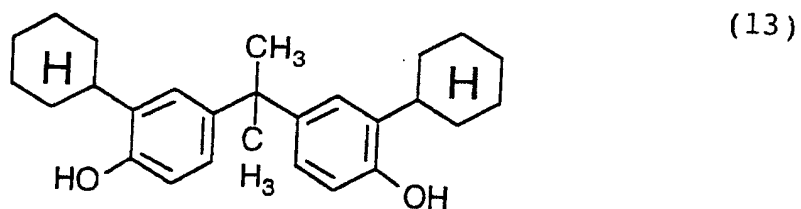
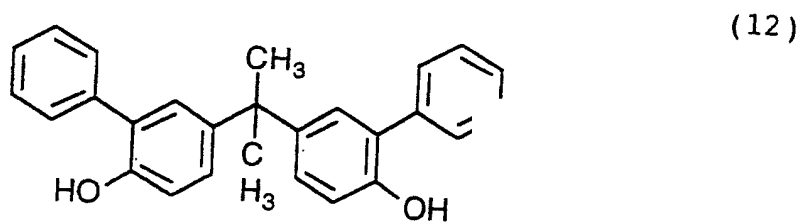
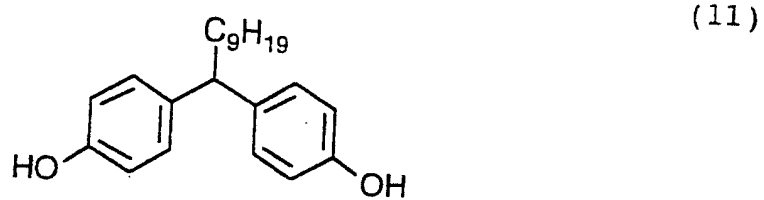
(8)

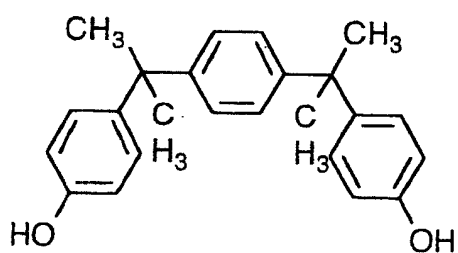
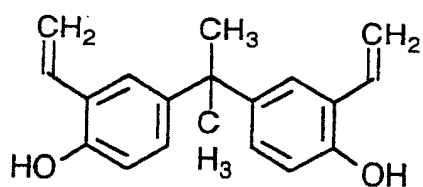
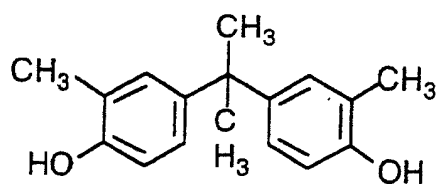
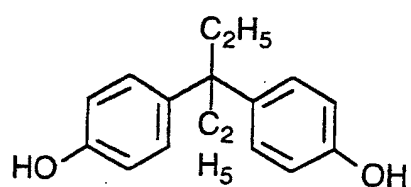
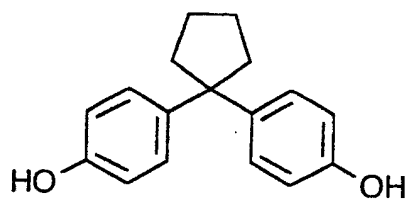


(9)

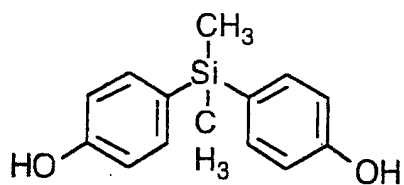


(10)

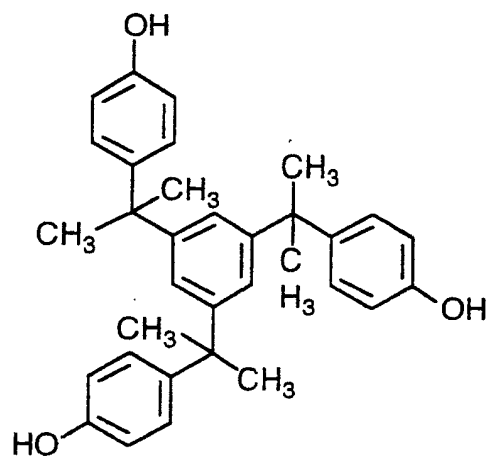




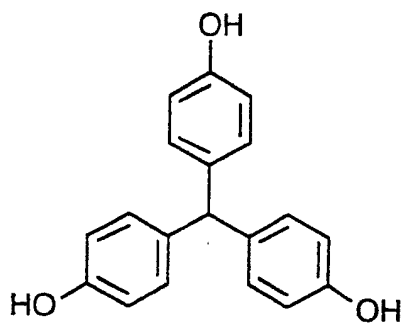
(21)



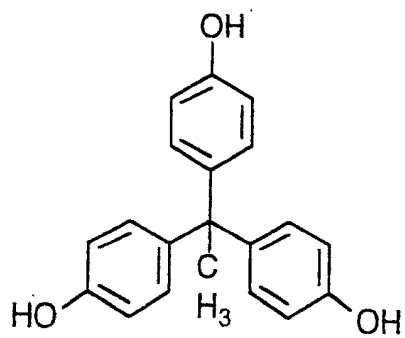
(22)

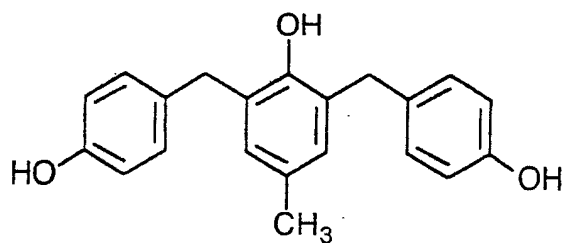
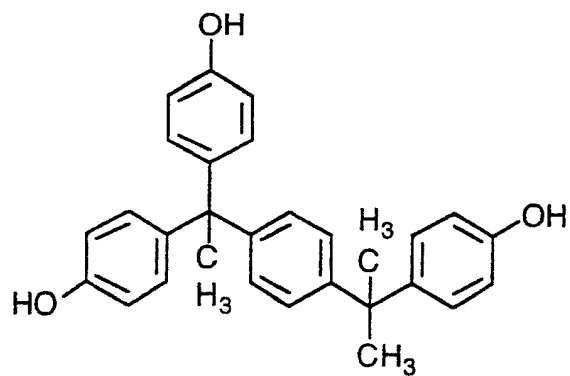
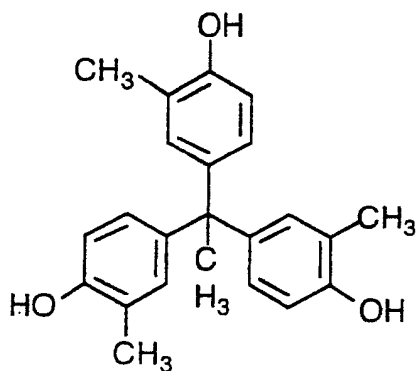
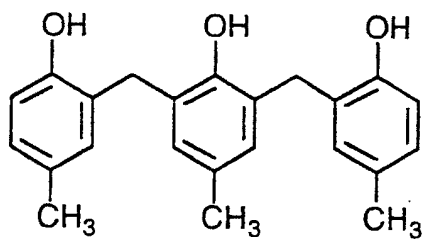


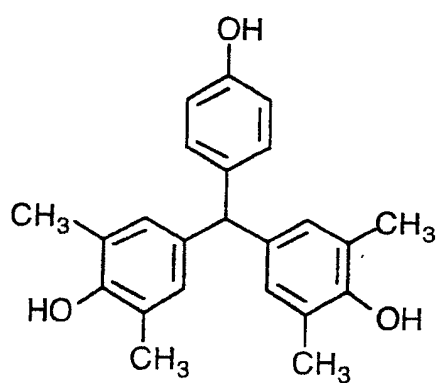
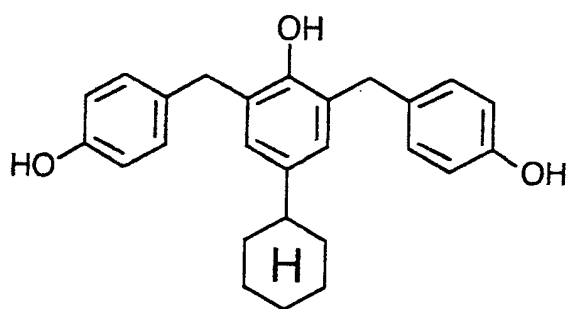
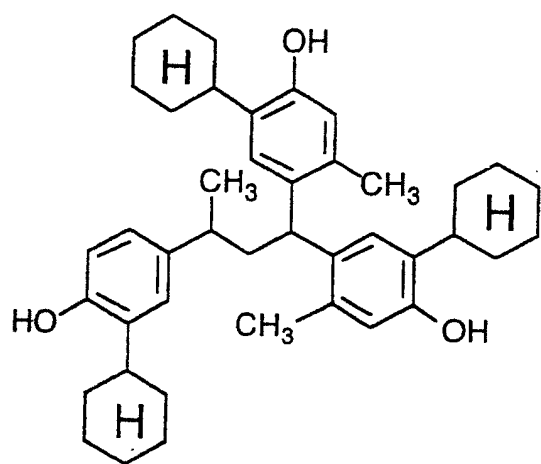
(23)

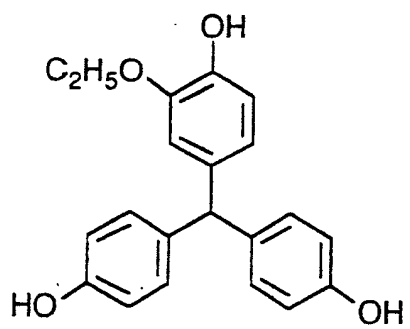
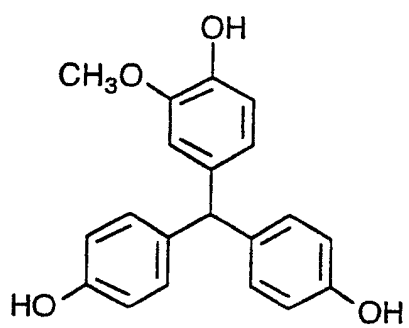
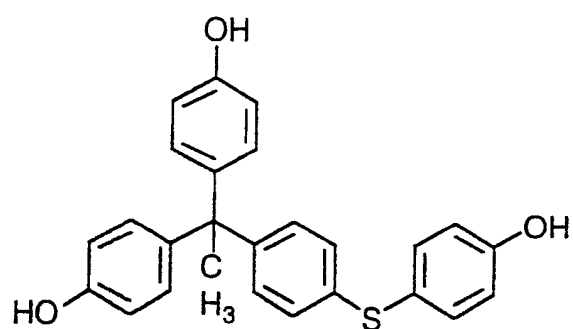


(24)

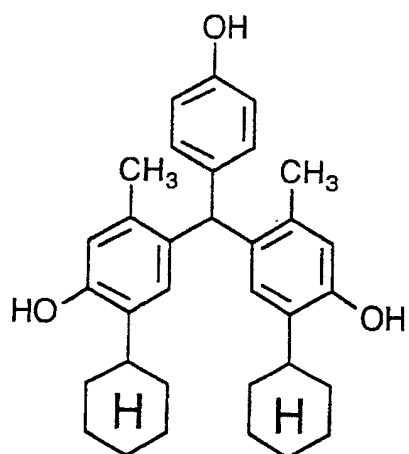




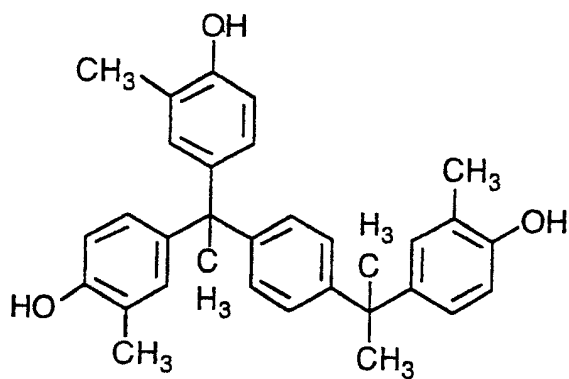




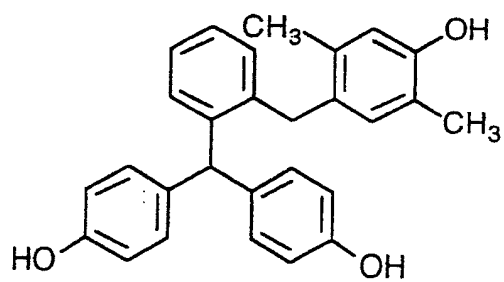
(35)



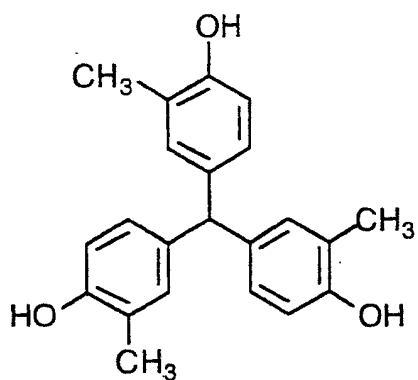
(36)



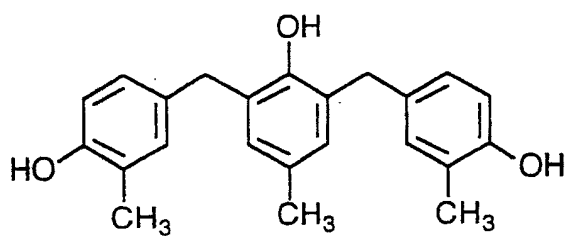
(37)



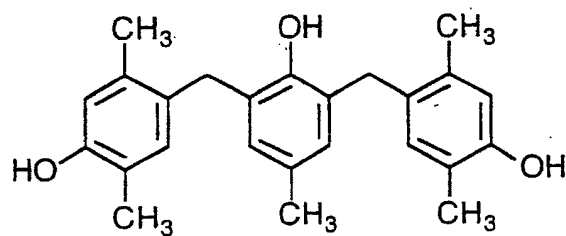
(38)



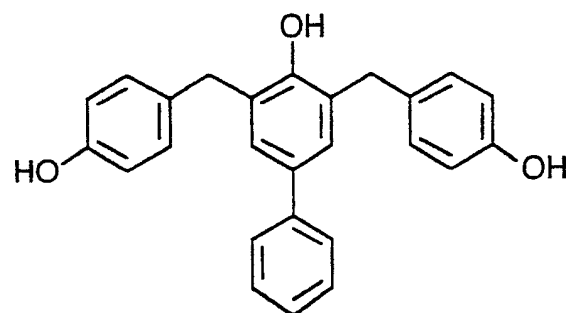
(39)

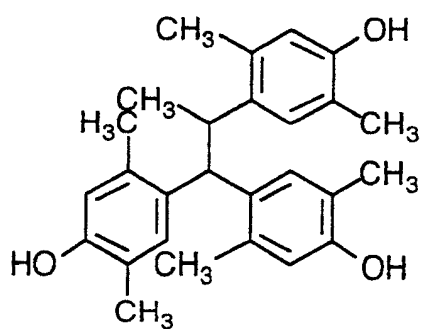
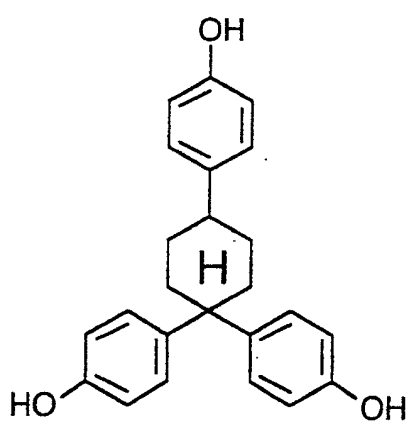
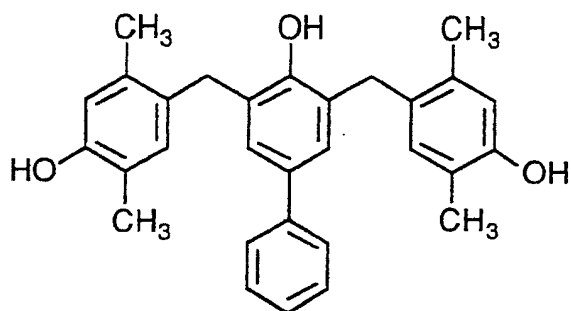


(40)

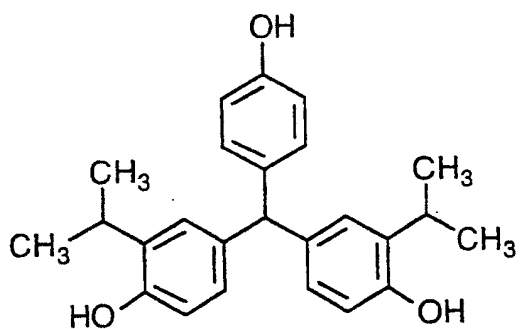


(41)

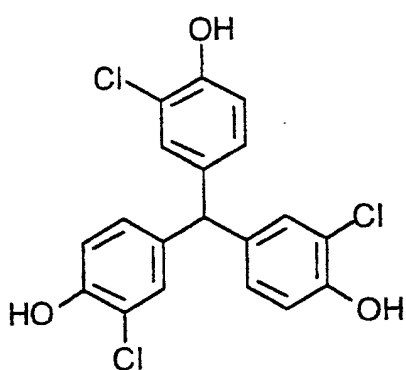




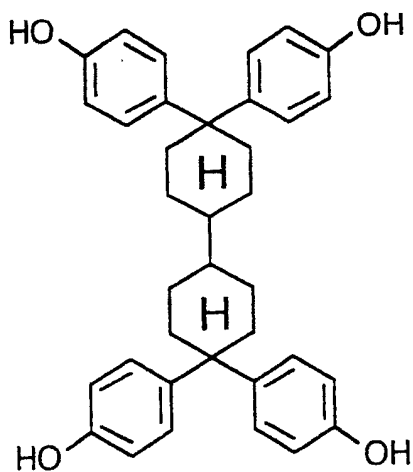
(45)



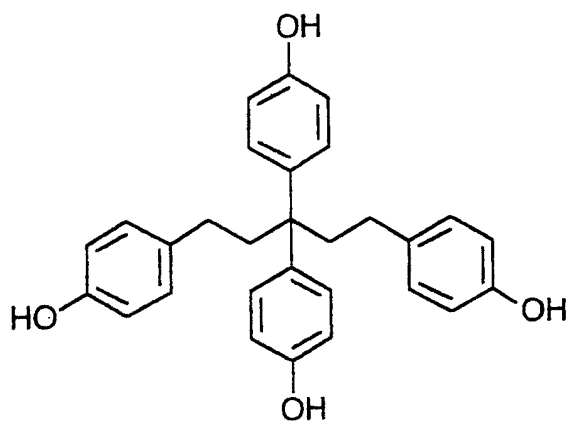
(46)



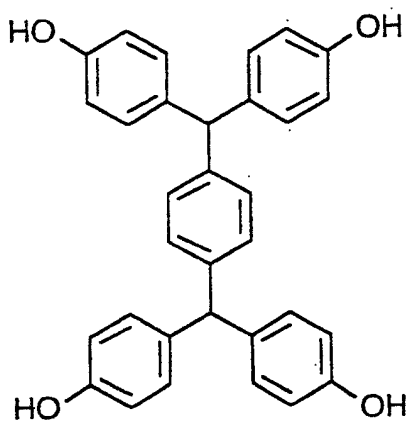
(47)



(48)



(49)



壳聚合物优选包含热可分解的键,其分解温度低于包含在聚氨酯,聚脲或其共聚物中的氨基甲酸酯键或脲键的分解温度。热可分解的键的分解温度和氨基甲酸酯键或脲键的分解温度之间的差异优选是5°C或更多或更多,和更优选10°C或更多。热可分解的键优选是磺酸酯键(-SO₂-O-或-O-SO₂-),后者优选包含在多元醇而不是聚异氰酸酯中。

具有磺酸酯键的多元醇优选表示为结构式(II)。



在结构式(II)中,L²是m-价连接基团,且m是整数2-6。L²优选选自二价或更高脂族基团,二价或更高芳族基团,二价或更高杂环基团,-O-, -S-, -NH-, -N<-, -CO-, -SO-, -SO₂-和其组合,更优选选自二价或更高脂族基团,二价或更高芳族基团和其组合,和最优选是二价或更高芳族基团或二价或更高芳族基团和二价或更高脂族基团的组合。在结构式(II)中,m更优选是2,3或4,和更优选是2或3。

在结构式(II)中,-SO₃-是SO₂-O-或-O-SO₂-,其中-SO₂-O优选为-O-SO₂-。

。

在结构式(II)中,L³是二价连接基团。L³优选选自二价脂族基团,二价芳族基团,二价杂环基团,-O-, -S-, -CO-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR-(其中R是烷基基团或取代的烷基基团)和其组合,更优选选自二价脂族基团,-O-, -CO-, -NH-和其组合,和最优选是二价脂族基团。

在本说明书中,脂族基团可具有环状或支化结构。脂族基团优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-15个碳原子,进一步优选具有1-10个碳原子,另外优选具有1-8个碳原子,和最优选具有1-6个碳原子。

脂族基团可具有取代基基团。取代基基团的例子包括卤素原子(F, Cl, Br, I),氨基,羟基,巯基,羧基,磺基,磺酸酯基团(-SO₂-O-R或-O-SO₂-R),膦酰基,磷酸酯基团,氰基,芳族基团,杂环基团,-O-R-, -S-R-, -CO-R-, -NH-R-, -N(-R)₂-, -N⁺(-R)₃-, -CO-O-R-, -O-CO-R-, -CO-NH-R-, -NH-CO-R和-P(=O)(-O-R)₂。R是脂族基团,芳族基团或杂环基团。羧基,磺基,磺酸酯基团,膦酰基和磷酸酯基团可分裂以释放氢原子(质子)或可以是盐的形式。

芳族基团优选具有6-20个碳原子,更优选具有6-15个碳原子,和最优选具有6-10个碳原子。

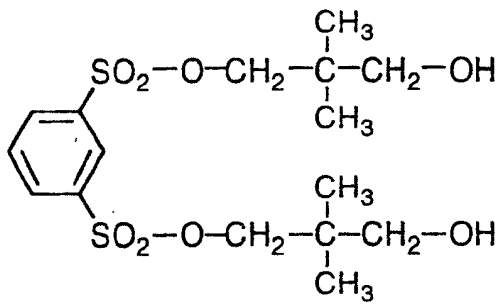
芳族基团可具有取代基基团。取代基基团的例子包括卤素原子(F,Cl,Br,I),氨基,羟基,巯基,羧基,磺基,磺酸酯基团(-SO₂-O-R或-O-SO₂-R),磷酰基,磷酸酯基团,氰基,脂族基团,芳族基团,杂环基团,-O-R,-S-R,-CO-R,-NH-R,-N(-R)₂,-N⁺(-R)₃,-CO-O-R,-O-CO-R,-CO-NH-R,-NH-CO-R和-P(=O)(-O-R)₂。R是脂族基团,芳族基团或杂环基团。羧基,磺基,磺酸酯基团,磷酰基和磷酸酯基团可分裂以释放氢原子(质子)或可以是盐的形式。

杂环基团优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-15个碳原子,进一步优选具有1-10个碳原子,另外优选具有1-8个碳原子,和最优选具有1-6个碳原子。

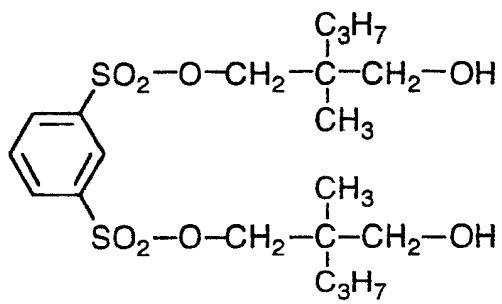
杂环基团可具有取代基基团。取代基基团的例子与芳族基团的取代基基团相同。

以下给出具有磺酸酯键的多元醇的例子。

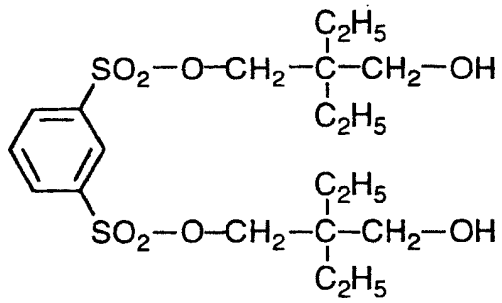
(51)



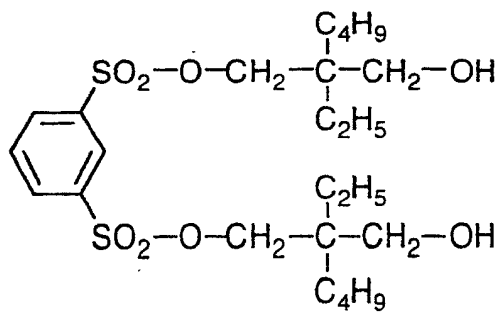
(52)

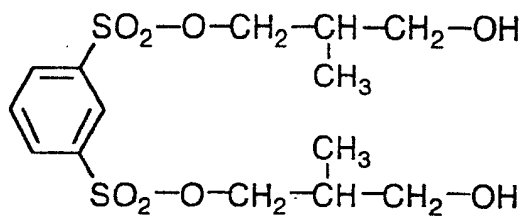


(53)

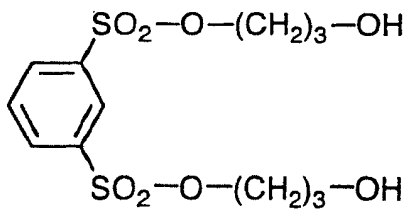


(54)

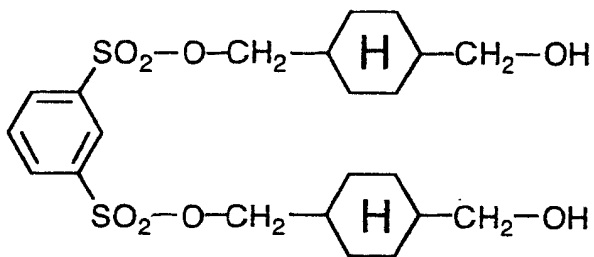




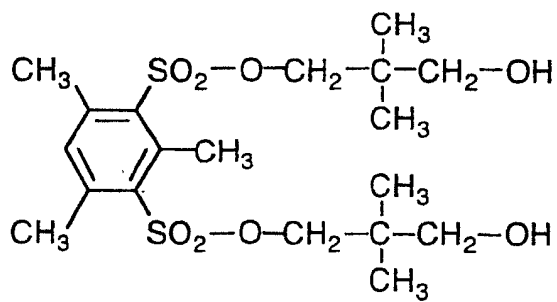
(55)



(56)

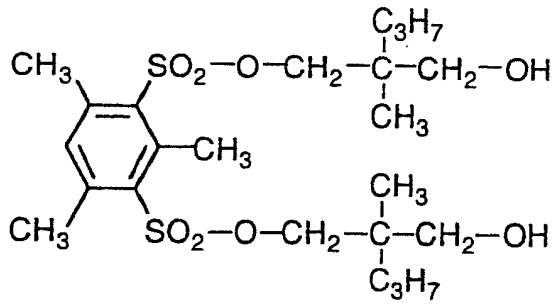


(57)

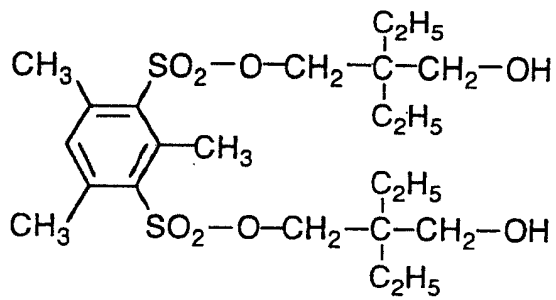


(58)

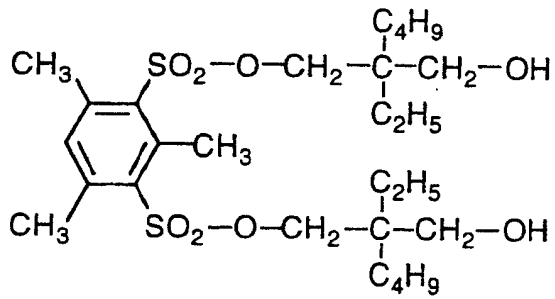
(59)



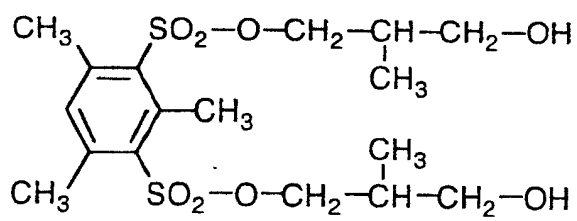
(60)



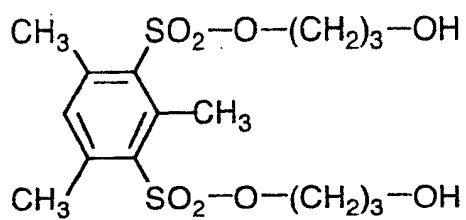
(61)



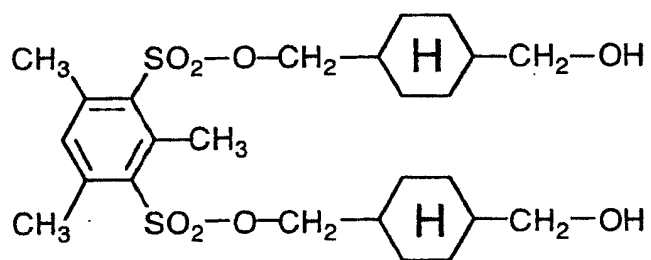
(62)



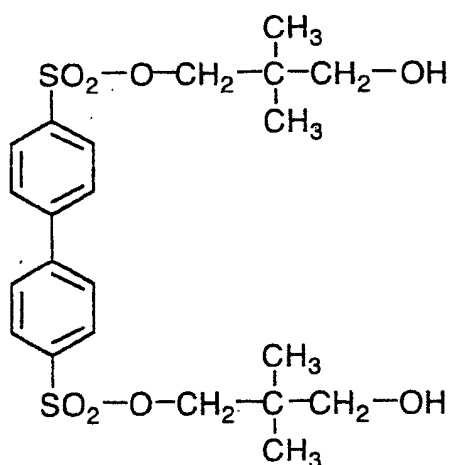
(63)



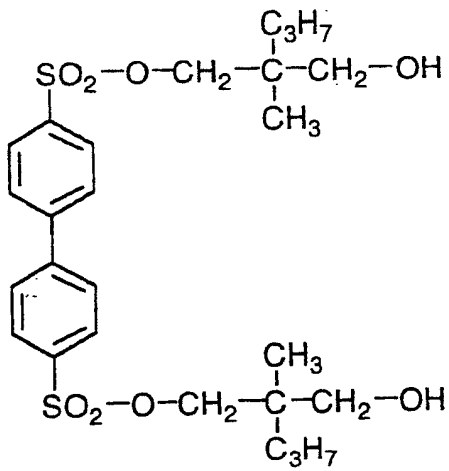
(64)



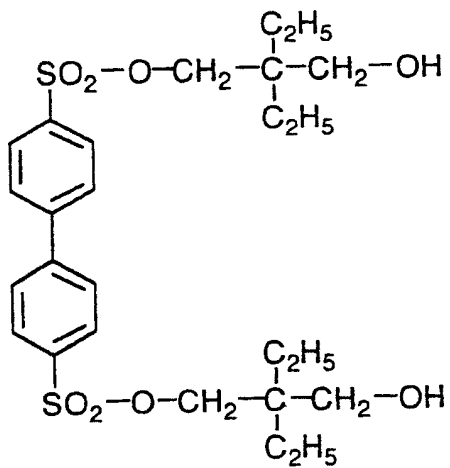
(65)



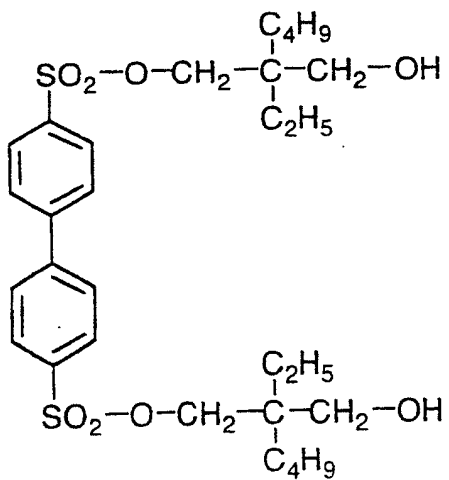
(66)



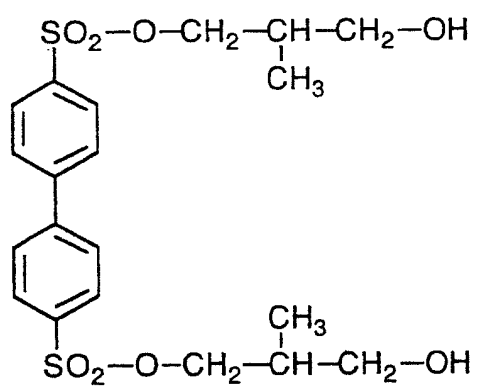
(67)



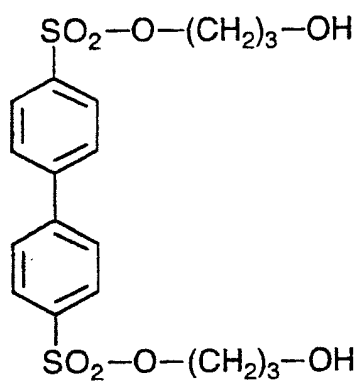
(68)



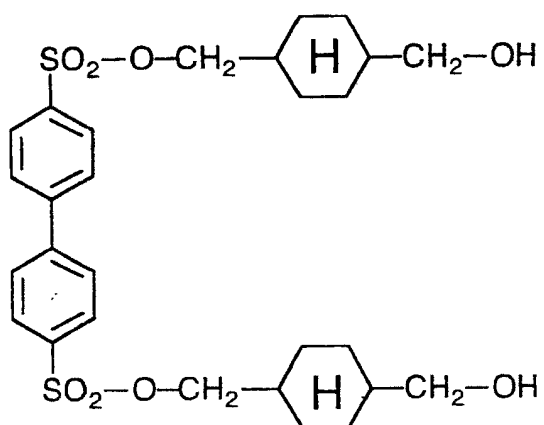
(69)



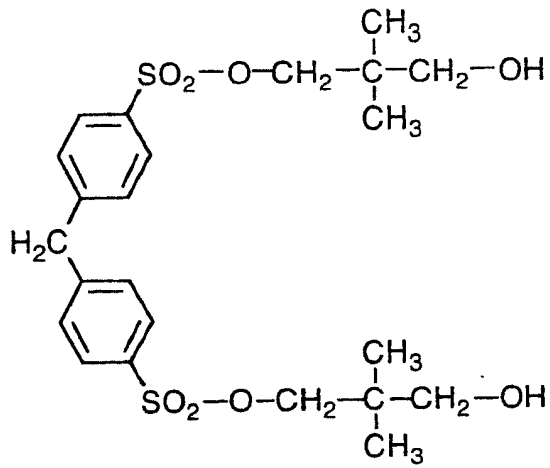
(70)



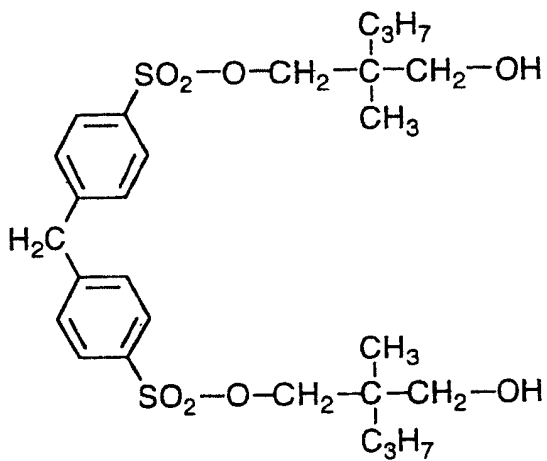
(71)



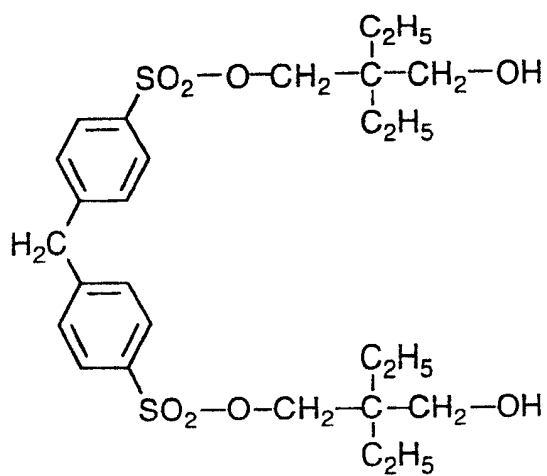
(72)

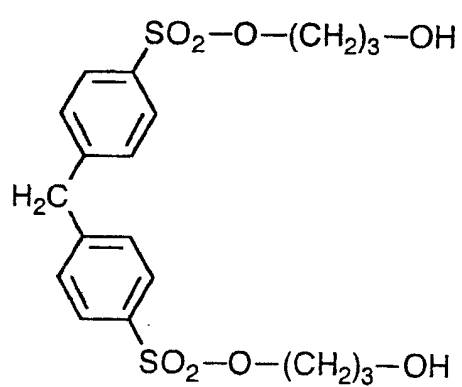
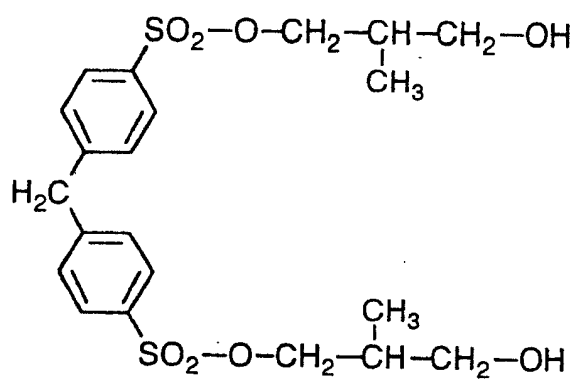
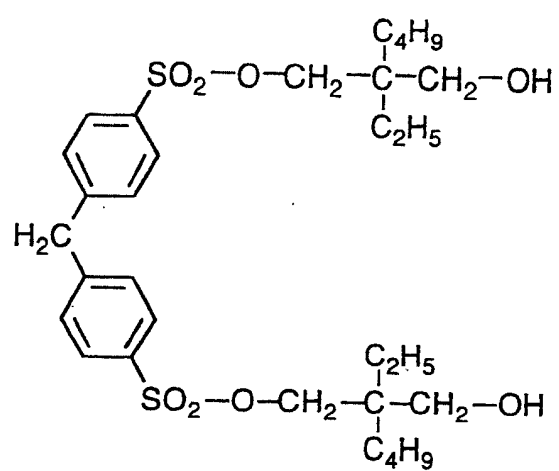


(73)

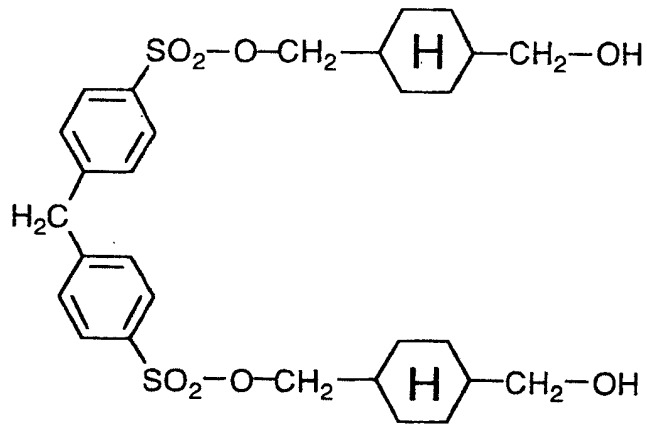


(74)

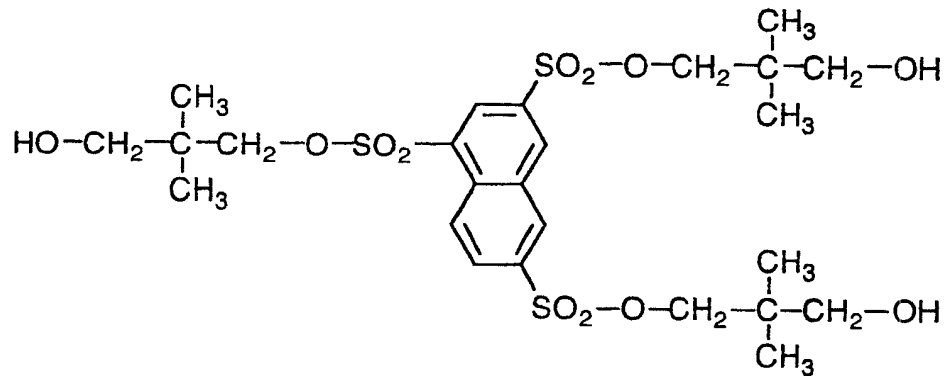




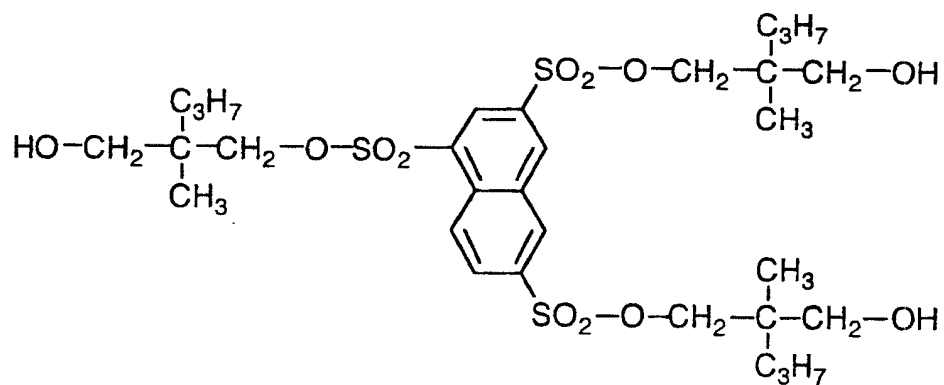
(78)



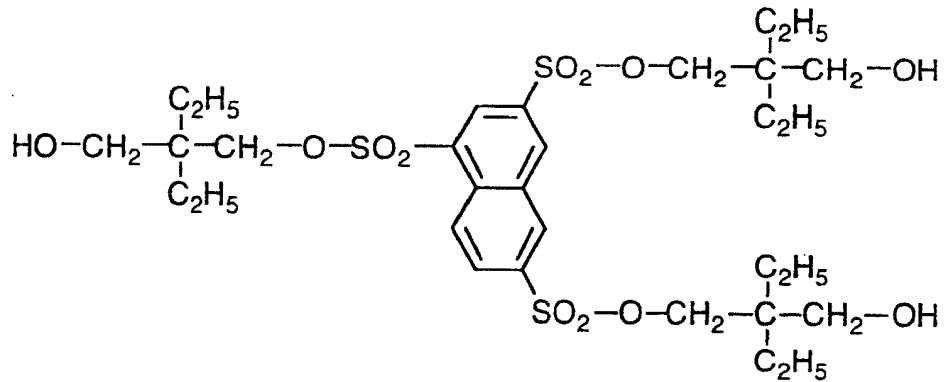
(79)



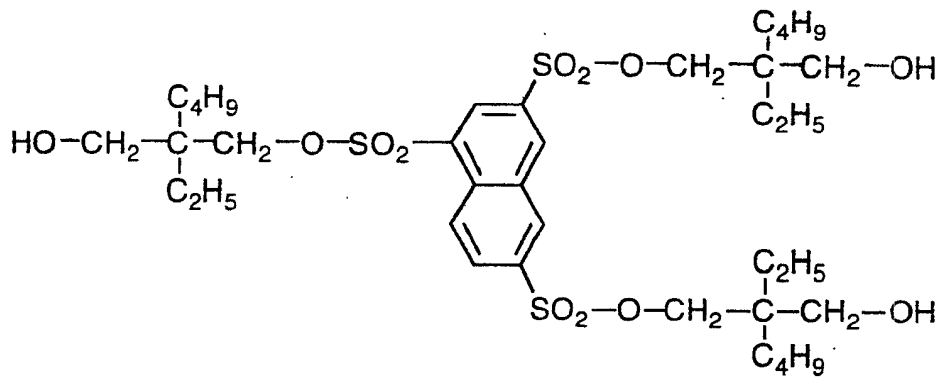
(80)



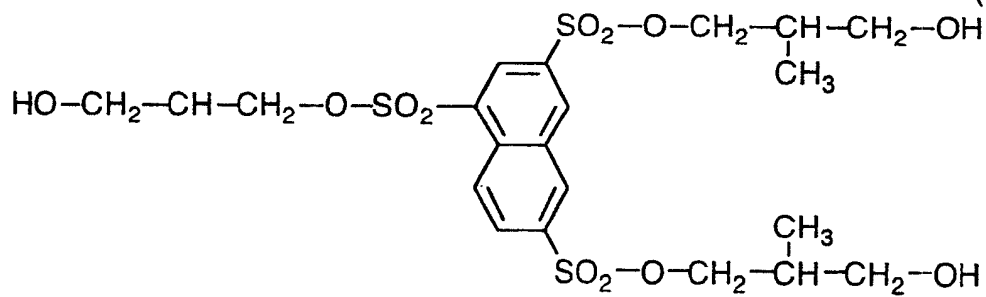
(81)

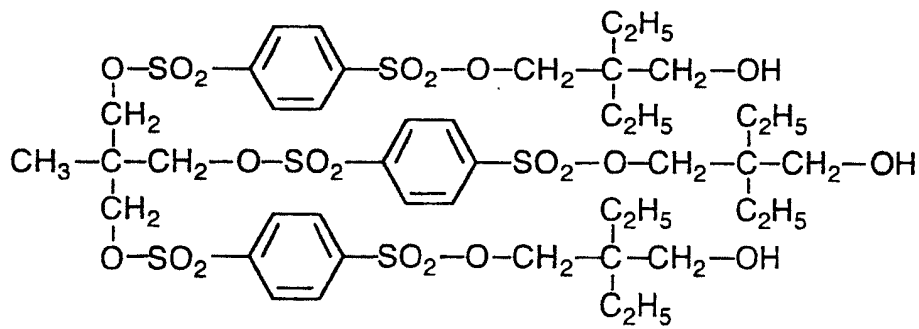
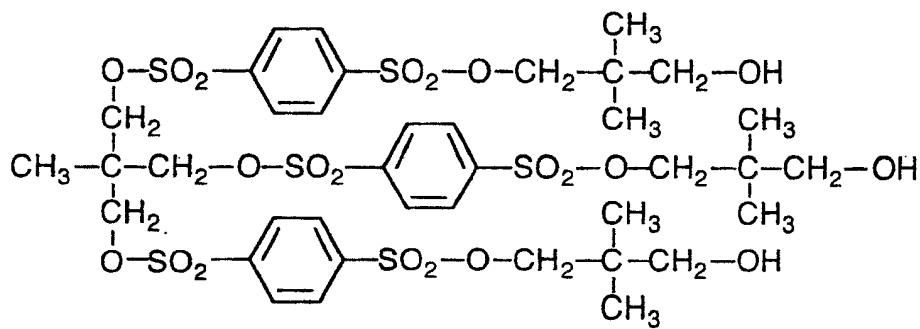
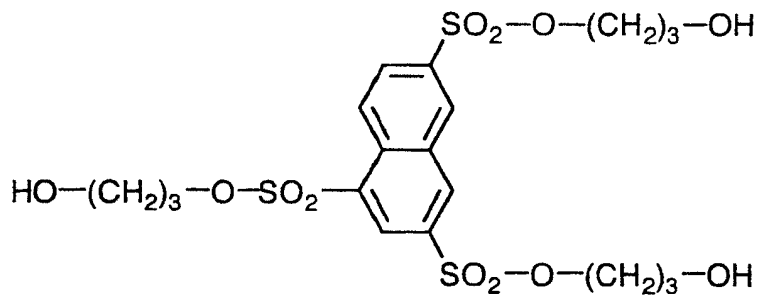


(82)



(83)





两种或多种多元醇可结合使用。

聚异氰酸酯优选是二异氰酸酯,和更优选是表示为结构式(III)的二异氰酸酯。



在结构式(III)中, L^4 是二价连接基团。

L^4 优选是选自亚烷基基团,取代的亚烷基基团,亚芳基基团,取代的亚芳基基团和其组合的二价连接基团,和更优选是包含亚烷基基团和亚芳基基团的二价连接基团。

取代的亚烷基基团的取代基基团的例子包括卤素原子(F,Cl,Br,I),氧代(=O),硫代(=S),芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

亚芳基基团优选是亚苯基和更优选是p-亚苯基。

取代的亚芳基基团和取代的芳基基团的取代基基团的例子包括卤素原子(F,Cl,Br,I),烷基基团,取代的烷基基团,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

取代的烷基基团的取代基基团的例子与取代的亚烷基基团的取代基基团相同。

二异氰酸酯的例子包括亚二甲苯基二异氰酸酯(如,m-亚二甲苯基二异氰酸酯,p-亚二甲苯基二异氰酸酯),4-氯-m-亚二甲苯基二异氰酸酯,2-甲基-m-亚二甲苯基二异氰酸酯,亚苯基二异氰酸酯(如,m-亚苯基二异氰酸酯,p-亚苯基二异氰酸酯),亚甲苯基二异氰酸酯(如,2,6-亚甲苯基二异氰酸酯,2,4-亚甲苯基二异氰酸酯),萘二异氰酸酯(如,萘-1,4-二异氰酸酯),异佛尔酮二异氰酸酯,亚烷基二异氰酸酯(如,三亚甲基二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯,亚丙基-1,2-二异氰酸酯,亚丁基-1,2-二异氰酸酯,环亚己基-1,2-二异氰酸酯,环亚己基-1,3-二异氰酸酯,环亚己基-1,4-二异氰酸酯,二环己基甲烷-1,4-二异氰酸酯,1,4-二(异氰酸根合甲基)环己烷,1,3-二(异氰酸根合甲基)环己烷),二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,3,3'-二甲氧基联苯二异氰酸酯,3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,4,4'-二苯基丙烷二异氰酸酯,4,4'-二苯基六氟丙烷二异氰酸酯和赖氨酸二异氰酸酯。

亚二甲苯基二异氰酸酯和亚甲苯基二异氰酸酯是优选的,亚二甲苯基二异氰酸酯是更优选的,和m-亚二甲苯基二异氰酸酯是最优选的。

两种或多种二异氰酸酯可结合使用。

多元醇优选与聚异氰酸酯反应以形成加成物作为中间体(或预聚物),然后优选反应以合成壳聚合物。

在合成加成物的反应中,多元醇/聚异氰酸酯的质量比率优选是1/100-80/100,和更优选5/100-50/100。

多元醇和聚异氰酸酯可通过在有机溶剂中加热它们的混合物而反应。如果不使用催化剂,加热温度优选为50-100°C。如果使用催化剂,该反应可在相对低的温度(40-70°C)下进行。催化剂的例子包括辛基锡(II)和二乙酸二丁基锡。

有机溶剂是不包含活性氢的液体(即一种不是醇,苯酚也不是胺的液体)。有机溶剂的例子包括酯(如,乙酸乙酯),卤化烃(如,氯仿),醚(四氢呋喃),酮(如,丙酮),腈(如,乙腈)和烃(如,甲苯)。

两种或多种加成物可结合使用。例如,包含磺酸酯键的多元醇和聚异氰酸酯的加成物可与另一多元醇和聚异氰酸酯或另一聚异氰酸酯的加成物结合使用。包含磺酸酯键的多元醇的用量优选不低于10 wt.%,基于壳聚合物的基本材料的总量。如果包含磺酸酯键的多元醇和聚异氰酸酯的加成物与另一加成物结合使用,包含磺酸酯键的加成物的量优选为基于加成物总量的5-80 wt.%,和更优选10-50 wt.%。

多元胺可与多元醇和聚异氰酸酯结合使用。多元胺优选不溶于水。多元胺的例子包括亚乙基二胺,亚丙基二胺,二亚乙基三胺,三亚甲基四胺和四亚甲基五胺。

[微胶囊的核]

微胶囊的核包含可聚合化合物。可聚合化合物可以是聚合物的形式,后者是具有可聚合基团作为可交联官能团的可交联聚合物。

可聚合化合物优选具有两种或多种可聚合官能团。

可聚合官能团可加热反应以被聚合。加速聚合反应的热敏前体(如,酸)可与可聚合化合物(如,乙烯基醚或环状醚)结合使用。另外,热聚合反应引发剂(基团前体)可与可聚合化合物(烯属不饱和可聚合化合物)结合使用。

热敏酸前体和乙烯基醚或环状醚的组合描述于日本专利临时出版物 No.2001-277740,2002-46361和2002-29162。

热聚合反应引发剂(基团前体)和烯属不饱和可聚合化合物的组合描述于日本专利临时出版物No.2002-137562。

环状醚优选是一种具有三元环氧基团的化合物。该化合物优选具有两个或多个环状醚基团。市售环氧化合物或环氧树脂可以是用作可聚合化合物。

乙烯基醚优选具有两个或多个乙烯基醚基团。乙烯基醚优选表示为结构式(IV)。



在结构式(IV)中, L^5 是 p -价连接基团,和 p 是整数2或更多。每个 R^1 , R^2 和 R^3 独立地是氢,卤素原子,烷基基团或芳基基团。

如果 p 是2, L^5 优选是选自亚烷基基团,取代的亚烷基基团,亚芳基基团,取代的亚芳基基团,二价杂环基团,-O-, -S-, -NH-, -CO-, -SO-, -SO₂-和其组合的二价连接基团。

亚烷基基团和取代的亚烷基基团的亚烷基部分可具有环状或支化结构。亚烷基基团和取代的亚烷基基团的亚烷基部分优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-15个碳原子,进一步优选具有1-10个碳原子,和最优选具有1-8个碳原子。

取代的亚烷基基团的取代基基团的例子包括卤素原子,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

亚芳基基团和取代的亚芳基基团的亚芳基部分优选是亚苯基,和更优选是 p -亚苯基。

二价杂环基团可具有取代基基团。

取代的亚芳基基团,取代的芳基基团和取代的杂环基团的取代基基团的例子包括卤素原子,烷基基团,取代的烷基基团,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

取代的烷基基团的取代基基团的例子与取代的亚烷基基团的取代基基团的例子相同。

如果 p 是3或更多, L^5 优选是三价或更高脂族基团,三价或更高芳族基团,

三价或更高杂环基团,或三价或更高脂族基团,三价或更高芳族基团或三价或更高杂环基团与亚烷基基团,取代的亚烷基基团,亚芳基基团,取代的亚芳基基团,二价杂环基团,-O-, -S-, -NH-, -CO-, -SO-或-SO₂-的组合。三价或更高脂族基团可具有环状或支化结构。脂族优选具有1-20个碳原子,更优选具有1-15个碳原子,进一步优选具有1-10个碳原子,和最优选具有1-8个碳原子。脂族基团可具有取代基基团。取代基基团的例子包括卤素原子,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

芳族基团优选是苯环的残基(基团)。芳族基团可具有取代基基团。取代基基团的例子包括卤素原子,烷基基团,取代的烷基基团,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

杂环基团可具有取代基基团。取代基基团的例子包括卤素原子,烷基基团,取代的烷基基团,芳基基团,取代的芳基基团和烷氧基基团。

L⁵可形成包含重复单元的聚合物的主链,其中p是重复单元的数。

每个R¹, R²和R³优选是氢,卤素原子或烷基基团,更优选是氢,卤素原子或具有1-6个碳原子的烷基基团,进一步优选是氢或具有1-3个碳原子的烷基基团,另外优选是氢或甲基,和最优选是氢。

烯属不饱和可聚合化合物优选具有两个或多个烯属不饱和基团。烯属不饱和可聚合化合物优选表示为结构式(V)。



在结构式(V)中,L⁵是p-价连接基团,和p是整数2或更多。每个R¹, R²和R³独立地是氢,卤素原子,烷基基团或芳基基团。

L⁵, p, R¹, R²和R³的定义和例子与结构式(IV)中的L⁵, p, R¹, R²和R³相同。

除了可聚合化合物,微胶囊的核可包含一种加速热聚合反应的试剂(如,热敏酸前体),热聚合反应引发剂,一种将光转化成热的试剂。

[热敏酸前体]

如果可聚合化合物具有用于阳离子聚合反应的官能团(如乙烯基醚或环状醚),成像层优选进一步包含热敏酸前体。

热敏酸前体是一种当该化合物受热时能够释放酸的化合物。所形成的

酸可引发或加速乙烯基醚或环状醚的聚合反应。

热敏酸前体可加入成像层,和优选加入微胶囊。热敏酸前体优选是鎘盐。

如果壳聚合物包含磺酸酯键,磺酸酯键在受热释放磺酸时分解,这可加速热聚合反应。换句话说,包含在壳聚合物中的磺酸酯键可用作热敏酸前体。

热敏酸前体的例子包括重氮鎘盐(描述于 S.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387(1974),和 T.S.Bal 等人,聚合物(Polymer),21,423(1980)),铵盐(描述于U.S.专利Nos.4,069,055,4,069,056,再颁发的U.S.专利No.27,992和日本专利临时出版物No.4(1992)-365049),磷鎘盐(描述于 D.C.Necker 等人,大分子(Macromolecules),17,2468(1984),C.S.Wen 等人,Teh,Proc.Conf.Rad,Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988),U.S.专利Nos.4,069,055和4,069,056),碘鎘盐(描述于 J.V.Crivello 等人,大分子,10(6),1307(1977),Chem. & Eng.News,Nov.28,p31(1988),欧洲专利 No.104142,U.S.专利 Nos.4,339,049,4,410,201,和日本专利临时出版物Nos.2(1990)-150848和2(1990)-296514),铊盐(J.V.Crivello等人,Polymer J.17,73(1985),J.V.Crivello 等人,J.Org.Chem.,43,3055(1978),W.R.Watt 等人,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,22,1789(1984),J.V.Crivello 等人,Polymer Bull.,14,279(1985),J.V.Crivello等人,大分子,14(5),1141(1981),J.V.Crivello 等人,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,2877(1979),欧洲专利 Nos.370693,390214,233567,297443,297442,U.S.专利 Nos.4,933,377,4,161,811,4,410,201,4,339,049,4,760,013,4,734,444,2,833,827,德国专利 Nos.2,904,626,3,604,580和3,604,581),硒鎘盐(描述于J.V.Crivello等人,大分子,10(6),1307(1977),J.V.Crivello 等人,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,17,1047(1979)和砷鎘盐(描述于 C.S.Wen 等人,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988))。

鎘盐的抗衡阴离子的例子包括 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 和 SbF_6^- 。

两种或多种热敏酸前体可结合使用。

热敏酸前体的用量优选是0.01-20 wt.%,和更优选在量0.1-10 wt.%,基

于成像层的总固体量。

热敏酸前体可包含在微胶囊中。如果热敏酸前体包含在微胶囊中,热敏酸前体优选不可溶于水。如果热敏酸前体被设置在微胶囊之外,热敏酸前体优选可溶于水。

[热聚合反应引发剂]

如果可聚合化合物具有用于自由基聚合反应的官能团(如烯属不饱和可聚合化合物),成像层优选进一步包含热聚合反应引发剂。

热聚合反应引发剂是一种通过热能释放自由基以引发或加速具有不饱和和可聚合基团的化合物的聚合反应的化合物。热聚合反应引发剂的例子包括镧盐,具有三卤代甲基基团的三嗪化合物,过氧化物,偶氮化合物,叠氮基化合物,醌二叠氮基化合物和金属茂化合物。镧盐(如,重氮镧盐,碘镧盐,磺基镧盐,铵盐,吡啶镧盐)是优选的,碘镧盐,重氮镧盐和磺基镧盐是更优选的。

两种或多种热聚合反应引发剂可结合使用。

热聚合反应引发剂(热基团前体)描述于日本专利临时出版物No.2002-137562。

热聚合反应引发剂的用量优选是0.1-50 wt.%,和更优选0.5-30 wt.%,和最优选1-20 wt.%,基于成像层的总固体量。

热聚合反应引发剂可包含在微胶囊。如果热聚合反应引发剂包含在微胶囊中,热聚合反应引发剂优选不可溶于水。如果热聚合反应引发剂被设置在微胶囊之外,热聚合反应引发剂优选可溶于水。

[微胶囊的制备]

微胶囊可根据已知的方法制备,包括凝聚方法(描述于U.S.专利Nos.2,800,457和2,800,458),界面聚合反应方法(描述于英国专利No.990,443,U.S.专利No.3,287,154,日本专利出版物Nos.38(1963)-19574,42(1967)-446和42(1967)-711),聚合物沉积方法(描述于U.S.专利Nos.3,418,250,3,660,304),异氰酸酯/多元醇成壁方法(描述于U.S.专利No.3,796,669),异氰酸酯成壁方法(描述于U.S.专利No.3,914,511),脲/甲醛或脲/甲醛间苯二酚成壁方法(描述于U.S.专利Nos.4,001,140,4,087,376,4,089,802),蜜胺-甲醛或羟基烷基纤维素成壁方法(描述于U.S.专利

No.4,025,445),具有单体聚合反应的现场方法(描述于日本专利出版物Nos.36(1961)-9163, 51(1976)-9079),喷雾干燥方法(描述于英国专利No.930,422,U.S.专利No.3,111,407)和电解质分散冷却方法(描述于英国专利Nos.952,807和967,074)。

微胶囊具有平均颗粒尺寸优选0.01-20 μm ,更优选0.05-2.0 μm ,和最优选0.10-1.0 μm 。

两种或多种微胶囊可结合使用。

包含在成像层中的微胶囊的量优选为10-95 wt.%,和更优选15-90 wt.%,以固体含量计。

[亲水聚合物]

成像层优选包含亲水聚合物。亲水聚合物优选用作微胶囊的粘结剂。亲水聚合物也可在制备微胶囊时用作保护胶体。

亲水聚合物优选具有羟基,羧基或氨基作为亲水基团。羧基可以是盐的形式。

各种天然,半合成或合成聚合物可用作亲水聚合物。

天然或半合成聚合物的例子包括多糖(如,阿拉伯胶,淀粉衍生物,羧甲基纤维素,其钠盐,乙酸纤维素,藻酸钠)和蛋白质(如,酪蛋白,明胶)。

具有羟基作为亲水基团的合成聚合物的例子包括聚甲基丙烯酸羟乙酯,聚丙烯酸羟乙酯,聚甲基丙烯酸羟丙酯,聚丙烯酸羟丙酯,聚甲基丙烯酸羟丁酯,聚丙烯酸羟丁酯,聚烯丙醇,聚乙烯醇和聚-N-羟甲基丙烯酰胺。

具有羧基作为亲水基团的合成聚合物的例子包括聚马来酸,聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸和其盐。具有其它亲水基团(如,氨基,许多醚键,亲水杂环基团,酰氨基键,磺基)的合成聚合物的例子包括聚乙二醇,聚乙烯基甲缩醛,聚乙烯基丁缩醛,聚乙烯基吡咯烷酮,聚丙烯酰胺,聚甲基丙烯酰胺,聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸)和其盐。

亲水聚合物可在其侧链中具有烯属不饱和基团。烯属不饱和基团的定义和例子与可聚合化合物的烯属不饱和基团相同。

亲水聚合物可以是包含上述亲水合成聚合物的两种或多种亲水重复单元的共聚物。亲水聚合物也可以是包含亲水重复单元和憎水重复单元(例

如,聚乙酸乙烯酯或聚苯乙烯的重复单元)的共聚物。

共聚物的例子包括乙酸乙烯酯-马来酸共聚物,苯乙烯-马来酸共聚物和乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物(部分皂化聚乙酸乙烯酯)。如果聚乙酸乙烯酯部分皂化成乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物,皂化度优选不低于60%,和更优选不低于80%。

亲水聚合物优选是阿拉伯胶,羧基甲基纤维素,聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚丙烯酰胺,聚甲基丙烯酰胺,聚(2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸)或皂化度不低于60%的聚乙烯醇,更优选是羧基甲基纤维素,聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸,聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酰胺。

两种或多种亲水聚合物可结合使用。

亲水聚合物可具有交联结构。交联结构可通过使用交联剂而被引入亲水聚合物。交联剂的例子包括醛(如,乙二醛),醛树脂(如,蜜胺-甲醛树脂,脲-甲醛树脂),羟甲基化合物(如,N-羟甲基脲,N-羟甲基蜜胺,羟甲基聚酰胺树脂),活性乙烯基化合物(如,二乙烯基砜,二(β-羟基乙基磺酸),环氧化合物(如,表氯醇,聚乙二醇二缩水甘油基醚,多元胺-聚酰胺表氯醇加成物,聚酰胺表氯醇树脂),酯(如,单氯乙酸酯,硫代乙醇酸酯),多羧酸(如,聚丙烯酸,甲基乙烯基醚/马来酸共聚物),无机酸(如,硼酸),硫酸氧钛,金属盐(如,铜盐,铝盐,锡盐,钒盐,铬盐)和变性聚酰胺聚酰亚胺树脂。交联催化剂(如,氯化铵,硅烷偶联剂,钛酸盐偶联剂)可与交联剂结合使用。

成像层包含亲水聚合物的量优选为2-40 wt.%,和更优选3-30 wt.%。

[能够将光转化成热的试剂]

成像层或视需要形成的层优选包含能够将光转化成热的试剂。能够将光转化成热的试剂优选包含在成像层中,和更优选包含在微胶囊中。

转化剂吸收光并将光能转化成热内以产生热。

该试剂优选吸收在700 nm或更长的波长区域中具有最大吸收的光(红外光)。红外吸收颜料,红外吸收染料和金属细颗粒优选用作转化剂。

红外吸收颜料描述于“颜色指数(CI)手册”,“最新颜料手册(日语撰写)”,1977,由日本颜料技术协会编辑,“最新颜料应用技术(日语撰写)”,1986,由CMC出版,和“印刷油墨技术(日语撰写)”,1984,由CMC出版。

炭黑是最优选的红外吸收颜料。

如果红外吸收颜料包含在微胶囊中,该颜料可经受憎水(亲油的)处理。例如,颜料的表面可涂以亲油的树脂。

如果红外吸收颜料分散在亲水聚合物中,颜料可经受亲水处理。例如,颜料的表面可涂以亲水树脂。表面活性剂可被吸附到颜料表面上以形成亲水表面。反应性亲水物质(如,硅石溶胶,矾土溶胶,硅烷偶联剂,环氧化合物,异氰酸酯化合物)可与颜料结合以形成亲水表面。

颜料颗粒尺寸优选0.01-1 μm ,和更优选0.01-0.5 μm 。

颜料颗粒可根据用于生产印刷油墨或调色剂的常规分散方法而分散在亲水聚合物中。

红外吸收染料描述于“染料手册(日语撰写)”,1970,由有机合成化学协会编辑,“化学工业(日语撰写)”,1986年5月,pp.45-51,题为“近红外吸收染料”的文章,和“官能染料在1990年的发展和市场”,1990,章节2,部分2和3,由CMC出版。

红外吸收染料的例子包括偶氮染料,金属配合物盐偶氮染料,吡唑啉酮偶氮染料,萘醌染料(描述于日本专利临时出版物Nos.58(1983)-112793, 58(1983)-224793, 59(1984)-48187, 59(1984)-73996, 60(1985)-52940和 60(1985)-63744),蒽醌染料,酞菁染料(描述于日本专利临时出版物 No.11(1999)-235883), squarilium染料(描述于日本专利临时出版物 No.58(1983)-112792),吡喃鎗染料(U.S.专利Nos.3,881,924, 4,283,475,日本专利临时出版物Nos.57(1982)-142645, 58(1983)-181051, 58(1983)-220143, 59(1984)-41363, 59(1984)-84248, 59(1984)-84249, 59(1984)-146063, 59(1984)-146061,日本专利出版物Nos.5(1993)-13514和5(1993)-19702),碳鎗染料,醌亚胺染料和次甲基染料(描述于日本专利临时出版物 Nos.58(1983)-173696, 58(1983)-181690和58(1983)-194595)。

红外吸收染料还描述于U.S.专利Nos.4,756,993, 5,156,938和日本专利临时出版物No.10(1998)-268512。

市售红外吸收染料(如,Epilight III-178,III-130,III-125,EPOLINE)也可用于本发明。

次甲基染料是优选的。菁染料(描述于英国专利No.434,875,U.S.专利 No.4,973,572,日本专利临时出版物Nos.58(1983)-125246, 59(1984)-84356,

59(1984)-216146和60(1985)-78787)是更优选的。菁染料由以下结构式定义。

(菁染料)

Bo-Lo=Bs

在式中,Bs是基本核,Bo是基本核的鎓形式,和Lo是由奇数个次甲基组成的次甲基链。在红外吸收次甲基染料中,Lo优选是由7个次甲基组成的次甲基链。

亲水染料优选当红外吸收染料加入成像层的亲水聚合物中时使用。相对憎水染料优选当红外吸收染料被引入微胶囊时使用。

金属一般具有自放热性能。因此,吸收红外,可见或紫外(尤其,红外)光的金属能够将光转化成热的。以细颗粒形式使用的金属优选通过热而熔化和聚结。该金属优选具有熔点1,000℃或更低。

形成细颗粒的金属的例子包括Si,Al,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,Y,Zr,Mo,Ag,Au,Pt,Pd,Rh,In,Sn,W,Te,Pb,Ge,Re,Sb和其合金。Re,Sb,Te,Ag,Au,Cu,Ge,Pb和Sn是优选的,Ag,Au,Cu,Sb,Ge和Pb是更优选的,和Ag,Au和Cu是最优选的。

金属合金可包含具有低熔点的金属(如,Re,Sb,Te,Au,Ag,Cu,Ge,Pb,Sn)和高度自放热金属(如,Ti,Cr,Fe,Co,Ni,W,Ge)。高度吸收光的金属(如,Ag,Pt,Pb)的细颗粒可与其它金属的细颗粒结合使用。

金属细颗粒优选经受亲水表面处理,和分散在亲水聚合物中。亲水表面处理的例子包括使用亲水材料(如,表面活性剂)的表面处理,使用亲水材料的表面化学反应和(保护胶体)亲水聚合物涂布膜的形成。使用亲水材料的表面化学反应是优选的,和表面硅酸盐处理是最优选的。在用于铁细颗粒的表面硅酸盐处理中,颗粒在70℃下浸渍在3 wt.%钠硅酸盐水溶液中30秒以形成颗粒上的亲水表面。其它金属的细颗粒也可按照类似方式经受表面硅酸盐处理。

金属氧化物或金属硫化物的细颗粒可用于替代金属细颗粒。

细颗粒的尺寸优选不超过10 μm,更优选0.003-5 μm,和最优选0.01-3 μm。

[成像层中的其它可有可无的组分]

成像层可包含着色剂。包含着色剂所成像区域可在形成图像之后容易地区别于非成像区域。着色剂是在可见区域内具有大吸收带的染料或颜料。着色剂的例子包括油黄#101,油黄#103,油粉#312,油绿BG,油蓝BOS,油蓝#603,油黑BY,油黑BS和油黑T-505(来自Orient Chemical Industries Co.,Ltd);Victoria纯蓝,晶体紫(CI42555),甲基紫(CI42535),乙基紫,若丹明B(CI145170B),孔雀绿(CI42000)和亚甲基蓝色(CI52015)。可用作着色剂的染料描述于日本专利临时出版物No.62(1987)-293247。另外,无机颜料如氧化钛也可用作着色剂。

着色剂的量优选为基于成像层的量的0.01-10 wt.%。成像层可包含非离子表面活性剂(描述于日本专利临时出版物Nos.62(1987)-251740和3(1991)-208514)或两性表面活性剂(描述于日本专利临时出版物Nos.59(1984)-121044和4(1992)-13149)以提高联机显影的稳定性。

非离子表面活性剂的例子包括脱水山梨醇三硬脂酸盐,脱水山梨醇单棕榈酸酯,脱水山梨醇三油酸酯,硬脂酸单甘油酯和聚氧基亚乙基壬基苯基醚。两性表面活性剂的例子包括烷基二(氨基乙基)甘氨酸,烷基聚氨基乙基甘氨酸的氢氯酸盐,2-烷基-N-羧基乙基-N-羟基乙基咪唑啉鎓甜菜碱和N-十四烷基-N,N-甜菜碱型表面活性剂(Amorgen K,Dai-ichi Kogyo Co.,Ltd.)。

非离子或两性表面活性剂的量优选为0.05-15 wt.%,和更优选0.1-5 wt.%,基于成像层的量。

可以加入增塑剂以使成像层柔性。增塑剂的例子包括聚乙二醇,柠檬酸三丁基酯,邻苯二甲酸二乙基酯,邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二己基酯,邻苯二甲酸二辛酯,磷酸三甲酚基酯,磷酸三丁基酯,磷酸三辛基酯和油酸四氢糠基酯。

[成像层的形成]

成像层可通过以下步骤形成:将微胶囊和其它组分溶解,分散或乳化在合适的溶剂中以制备涂布溶液,将该溶液涂布在载体上,和将其干燥以去除溶剂。

溶剂的例子包括二氯乙烯,环己烷,甲基乙基酮,甲醇,乙醇,丙醇,乙二醇单甲基醚,1-甲氧基-2-丙醇,乙酸2-甲氧基乙酯,乙酸1-甲氧基-2-丙基酯,二甲氧基乙烷,乳酸甲酯,乳酸乙酯,N,N-二甲基乙酰胺,N,N-二甲基甲酰胺

,四甲基脲,N-甲基吡咯烷酮,二甲基亚砷,环丁砷, γ -丁基内酯,甲苯和水。两种或多种溶剂可结合使用。

涂布溶液中的固体含量优选为1-50 wt.%。

涂布溶液可包含表面活性剂,这样容易施用到载体上。表面活性剂优选是含氟表面活性剂(描述于日本专利临时出版物No.62(1987)-170950)。表面活性剂的量优选为基于固体含量的0.01-1 wt.%,更优选0.05-0.5 wt.%。

成像层的干涂布量优选为0.5-5.0 g/m²。

[亲水载体]

亲水载体可以是金属版,塑料膜或纸。载体优选是表面-处理的铝版,亲水处理的塑料膜或防水纸。载体更优选是经受阳极氧化的铝版,具有亲水层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜和层压有聚乙烯膜的纸。

经受阳极氧化的铝版是尤其优选的。

铝版可以是纯铝的版,或包含主要组分铝和痕量的其它金属的合金版。除铝之外的金属的例子包括Si,Fe,Mn,Co,Mg,Cr,Zn,Bi,Ni和Ti。其它金属的量优选为10 wt.%或更低。用于印刷版的铝版是市售的。

铝版的厚度优选是0.05-0.6 mm,更优选0.1-0.4mm,和最优选0.15-0.3 mm。

铝版的表面优选经受糙化处理。糙化处理可机械地,电化学地或化学方式地进行。机械糙化处理的例子包括球研磨处理,刷研磨处理,鼓风研磨处理和擦研磨处理。电化学糙化处理可通过其中将直流或交流电流在包含酸如氢氯酸或硝酸的电解溶液中施加到版上的工艺而进行。电解质糙化处理可在两种或多种酸的混合物中进行(描述于日本专利临时出版物No.54(1979)-63902)。化学糙化处理可通过其中铝版优选浸渍在铝盐与无机酸的饱和水溶液中的工艺而进行(描述于日本专利临时出版物No.54(1979)-31187)。在糙化处理之后,铝版优选具有表面粗糙度Ra(沿着中心线的平均值)0.2-1.0 μm 。

在糙化处理之后,铝版可经受碱刻蚀处理。碱刻蚀溶液优选是氢氧化钾或氢氧化钠的水溶液。中和处理优选在碱刻蚀处理之后进行。

铝版优选经受阳极氧化处理以提高载体的耐磨性。

阳极氧化处理可使用各种电解质以形成多孔氧化物膜。电解质的例子包括硫酸,氢氯酸,草酸,铬酸,和其混合物。

阳极氧化处理一般在以下条件下进行：电解质溶液的浓度是1-80 wt. %，溶液的温度是5-70℃，电流密度是5-60 A/dm²，电压是1-100 V和用于电解的时间是10秒-5分钟。

通过阳极氧化形成的氧化物膜的厚度优选是1.0-5.0 g/m²，和更优选1.5-4.0 g/m²。

[水溶性外涂层]

水溶性外涂层可提供在成像层上以保护成像层的表面不受亲油的物质所造成的染污。

水溶性外涂层由可容易地在印刷中被去除的物质组成。该物质优选是水溶性有机聚合物。水溶性有机聚合物的例子包括聚乙烯醇，聚乙酸乙烯酯，聚丙烯酸，其与碱金属和胺的盐，聚甲基丙烯酸，其与碱金属和胺的盐，聚-丙烯酰胺，聚丙烯酸羟乙基酯，聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯基甲基醚，聚-2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸，其与碱金属和胺的盐，阿拉伯胶，纤维素醚(如，羧基甲基纤维素，羧基乙基纤维素，甲基纤维素)，糊精和其衍生物(如，白色糊精，用酶分解的糊精，醚化糊精，支链淀粉)。

聚合物可以是具有水溶性有机聚合物的两种或多种重复单元的共聚物。共聚物的例子包括乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物(部分皂化聚乙酸乙烯酯)和乙烯基甲基醚-马来酸酐共聚物。如果乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物通过部分皂化聚乙酸乙烯酯而制成，皂化度优选为65%或更多。

两种或多种水溶性有机聚合物可结合使用。

外涂层可包含一种如上所述的能够将光转化成热的试剂。包含在外涂层中的转化剂优选是水溶性的。

用于外涂层的涂布溶液可包含非离子表面活性剂(如，聚氧基亚乙基壬基苯基醚，聚氧基亚乙基十二烷基醚)。

外涂层的涂布量优选为0.1-2.0 g/m²。

[成像方式加热步骤]

预敏化平版印刷版以成像方式加热以形成图像。预敏化版可用热记录头以成像方式加热。使用热头的成像无需能够将光转化成热的试剂。

优选使用能够将光转化成热的试剂，因为热记录头一般得到具有低分辨率的图像。成像方式曝光一般得到具有较高分辨率的图像。

预敏化版可通过原始图像(模拟数据)以成像方式曝光。预敏化版也可用

对应于原始图像数据(通常,数字数据)的光扫描。

在前者模拟曝光中,光源优选是氙放电灯或红外灯。闪光曝光可短时间进行,其中高功率灯如氙灯用作光源。

在后者扫描曝光中,一般使用激光器,尤其红外激光器。红外激光器优选发射在波长区域700-1,200 nm内的射线。激光器优选是高功率固体红外激光器(如,半导体激光器,YAG激光器)。

如果包含能够将光转化成热的试剂的成像层暴露于扫描激光束,光束的光能量转化成热能量。微胶囊的壳聚合物分解以在预敏化版的加热区域(成像区域)释放可聚合化合物。可聚合化合物聚合以硬化该加热区域。因此,憎水区域在亲水载体上形成。

另一方面,未加热区域(非成像区域)中的可聚合化合物在版中没有变化。

[显影和印刷步骤]

成像方式曝光的版被显影以形成平版印刷版。

未加热区域(非成像区域)可容易地用水或水溶液在显影工艺中从版上去除。去除未加热区域的步骤(显影工艺)可替代以联机显影。在联机显影中,成像方式加热版安装在印刷机(连接到圆筒上)中,并经受常规的印刷处理。该版可通过印刷处理使用湿化水和油墨显影,并随后通过使用版,湿化水和油墨进行印刷工艺。成像层的未加热区域(非成像区域)在印刷机工作时用湿化水,油墨或印刷处理的摩擦力去除。

该工艺可包括步骤:将预敏化平版印刷版安装到印刷机的圆筒上,将版暴露于激光(由连接到印刷机上的光源发射),和将版用湿化水和油墨进行联机显影。配有激光-曝光装置的印刷机(公开于日本专利No.2,938,398)可用于连续地进行印刷步骤。

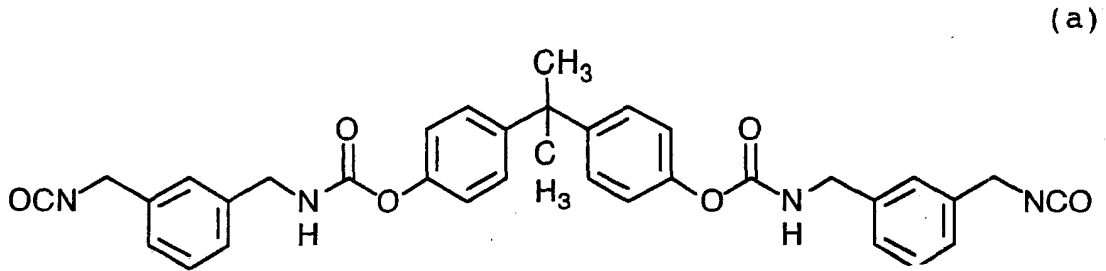
在显影之后,印刷版可受热以引起未反应可聚合化合物(留在成像区域中)反应以进一步提高印刷版的耐久性(版磨损性)。

预备实验1

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol充分干燥的多元醇(2)与脱水乙酸乙酯混合。混合物用水冷却。在氮气氛下向混合物中加入,2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯和催化量的辛酸锡(II)。所得混合物在室温下搅拌1小时。混合物在50℃下进一步搅拌

3小时以合成异氰酸酯加成物(a)。



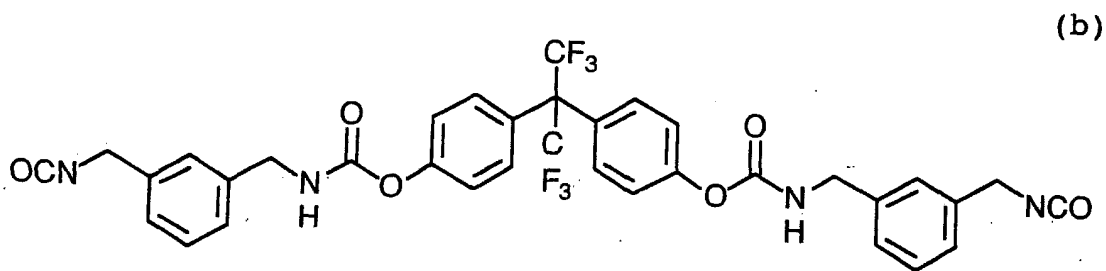
(分解温度的测量)

在玻璃版上涂布33 wt.%异氰酸酯加成物(a)的乙酸甲酯溶液,然后在80℃下干燥1分钟。将版浸渍于在40℃下预热的水中3小时以使异氰酸酯基团与水反应。版在室温下干燥一个日夜以形成聚合物膜。聚合物膜在加热速率10℃/分钟下在热分析器(Tg/DTA22,Seiko仪器公司)中加热以得到质量下降的起始温度作为热分解起始温度。试验结果在表1中给出。

预备实验2

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(3)按照预备实验1的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(b)。



(分解温度的测量)

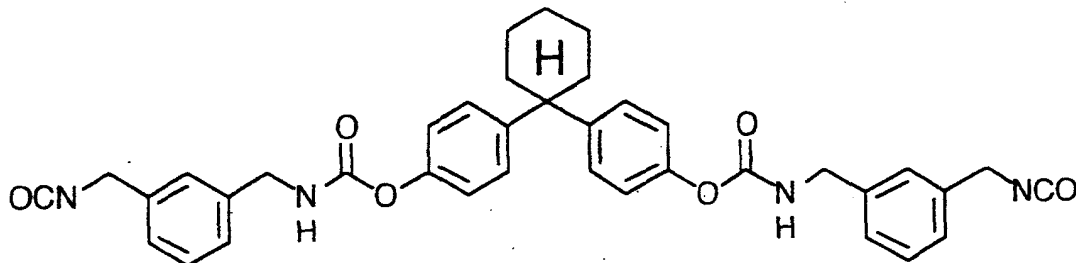
质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度,只是使用异氰酸酯加成物(b)。试验结果在表1中给出。

预备实验3

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(4)按照预备实验1的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(c)。

(c)



(分解温度的测量)

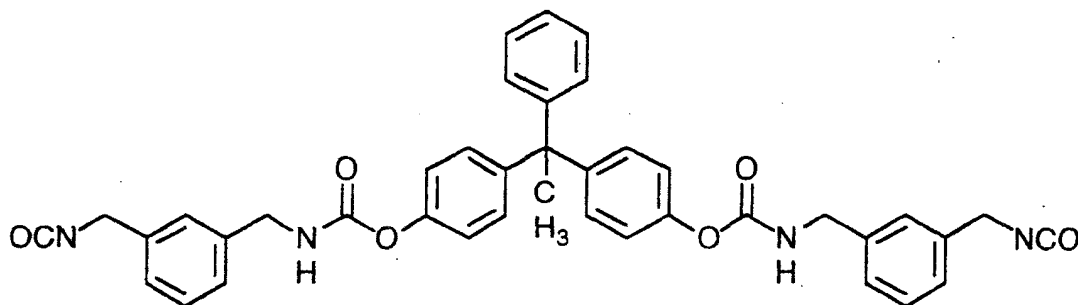
质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(c)。试验结果在表1中给出。

预备实验4

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(10)按照预备实验1的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(d)。

(d)



(分解温度的测量)

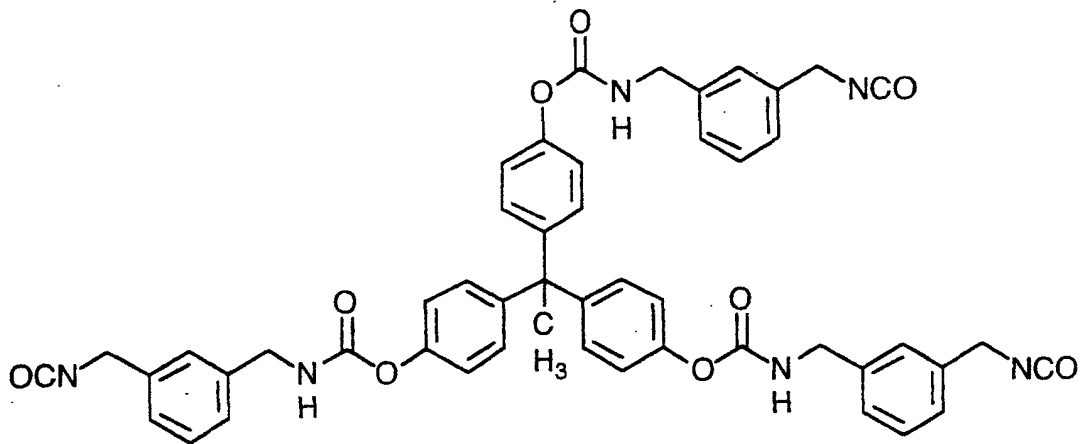
质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(d)。试验结果在表1中给出。

预备实验5

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(24)按照预备实验1的相同方式与4 mol(过量)m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(e)。

(e)



(分解温度的测量)

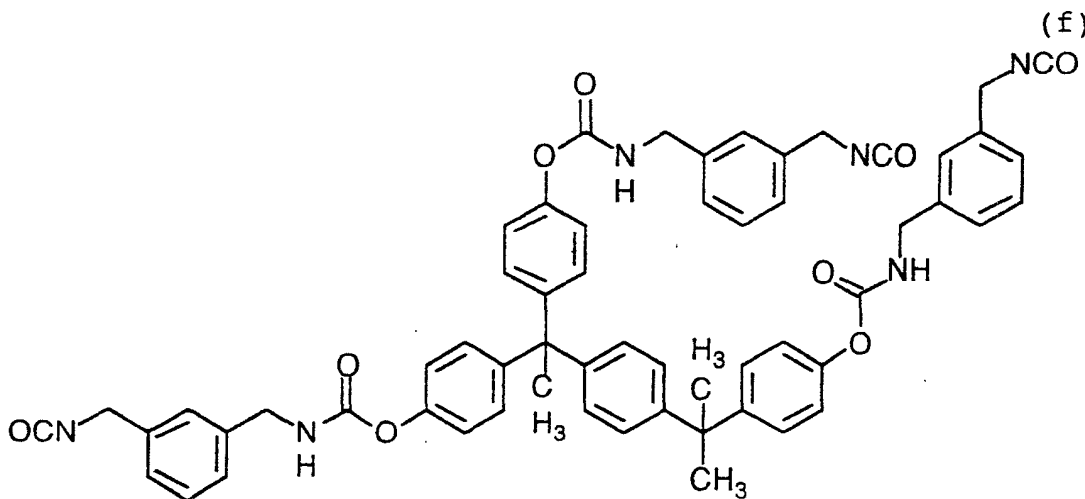
质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(e)。试验结果在表1中给出。

预备实验6

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(27)按照预备实验1的相同方式与4 mol(过量)m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(f)。

(f)



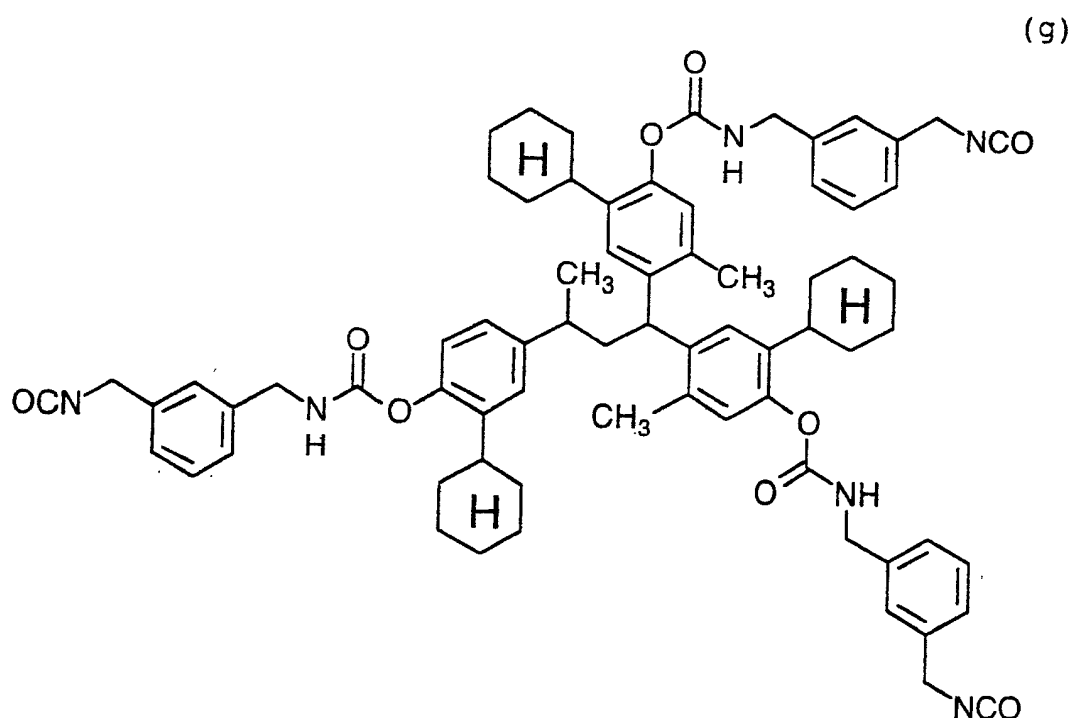
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(f)。试验结果在表1中给出。

预备实验7

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(29)按照预备实验1的相同方式与4 mol(过量)m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(g)。



(分解温度的测量)

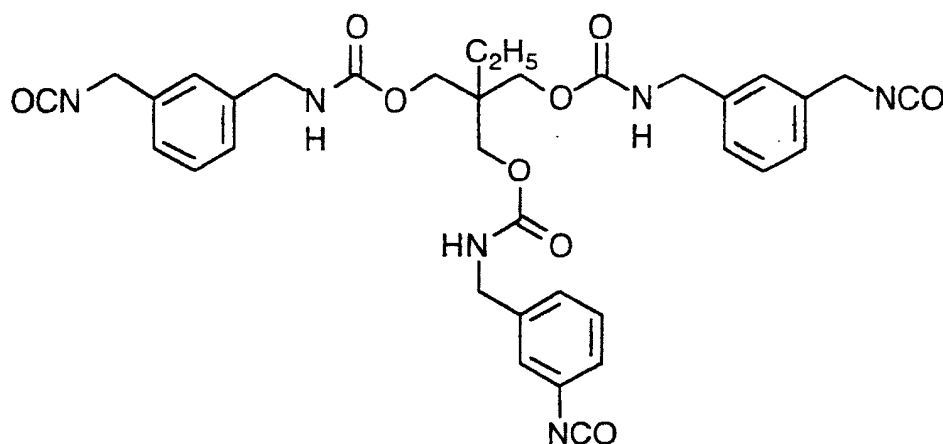
质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(g)。试验结果在表1中给出。

预备实验8

(异氰酸酯加成物的合成)

三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸盐的加成物(Takenate D-110N, Mitsui Takeda Chemicals, Inc.)用作异氰酸酯加成物(x)。

(x)



(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(x)。试验结果在表1中给出。

预备实验9

(分解温度的测量)

将0.3重量份异氰酸酯加成物(a)与0.7重量份异氰酸酯加成物(x)混合。质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用该混合物。试验结果在表1中给出。

预备实验10

(分解温度的测量)

将0.5重量份异氰酸酯加成物(b)与0.5重量份异氰酸酯加成物(x)混合。质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用混合物。试验结果在表1中给出。

预备实验11

(分解温度的测量)

将0.5重量份异氰酸酯加成物(f)与0.5重量份异氰酸酯加成物(x)混合。质量下降的起始温度按照预备实验1的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用该混合物。试验结果在表1中给出。

表1

初步实验	多元醇		m-亚二甲 苯基二异 氰酸酯的 量	异氰酸酯 加成物	分解温度
	化合物	量			
1	(2)	1 mol	2 mol	(a)	265°C
2	(3)	1 mol	2 mol	(b)	252°C
3	(4)	1 mol	2 mol	(c)	265°C
4	(10)	1 mol	2 mol	(d)	280°C
5	(24)	1 mol	4 mol	(e)	235°C
6	(27)	1 mol	4 mol	(f)	246°C
7	(29)	1 mol	4 mol	(g)	242°C
8	三羟甲基 丙烷	1mol	3 mol	(x)	294°C

表1 (续)

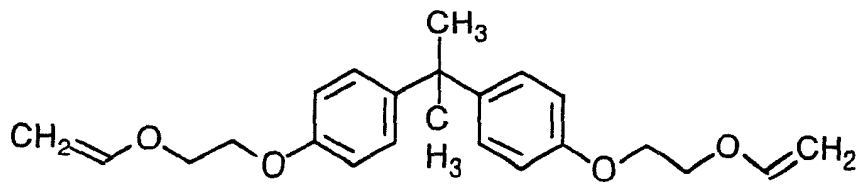
初步实验	异氰酸酯加成物 (I)		异氰酸酯加成物 (II)		分解温度 , °C
	化合物	用量, 重 量份	化合物	用量, 重 量份	
9	(a)	0.3	(x)	0.7	274
10	(b)	0.5	(x)	0.5	230
11	(f)	0.5	(x)	0.5	269

实施例1

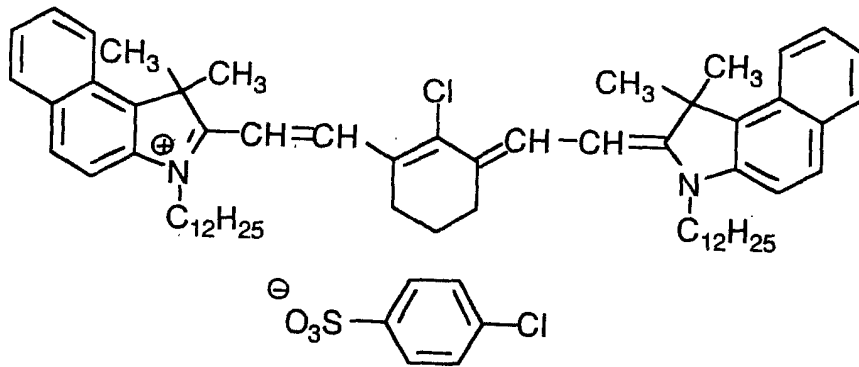
(微胶囊分散体的制备)

将在预备实验1中制成的异氰酸酯加成物(a)溶解在乙酸乙酯中以制备50 wt.%溶液。在25 g乙酸乙酯中,溶解30 g所制溶液,10 g以下的可聚合化合物(乙烯基醚),3 g以下的能够将光转化成热的试剂和0.2 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C,Takemoto Oil & Fat Co.,Ltd.)以制备油相。

(可聚合化合物)



(能够将光转化成热的试剂)



聚乙烯醇(PVA205,Kuraray Co.,Ltd.)以4 wt.%的量溶解在水中以制备80 g水相。

油相和水相在匀化器中在12,000 rpm下乳化10分钟。将所得乳液加入50 g 1.5 wt.%四亚乙基五胺水溶液。混合物在室温下搅拌30分钟,并进一步在40°C下搅拌3小时以制备微胶囊分散体。该分散体用蒸馏水稀释至固体含量20 wt.%。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.4 μm 。

(亲水载体的制备)

将包含Al(99.5%或更多),Fe(0.30%),Si(0.10%),Ti(0.02%)和Cu(0.013%)的根据JIS-A-1050的铝合金的熔体清洁并模塑。为了清洁该熔体,将熔体脱气以去除污染气体如氢气,并随后过滤通过陶瓷管过滤器。为了模塑熔体,进行DC模塑。固化的模塑金属是具有500 mm厚度的版。版被刨削掉10 mm,并随后在550°C下经受匀化处理10小时,这样金属间化合物不会聚结。在400°C下热轧之后,将版在退火炉中在500°C下退火60秒。版随后经受冷轧以得到具有0.30 mm厚度的铝版。辊磨机的表面预先控制成具有粗糙度使得铝版具有中心表面粗糙度(Ra)0.2 μm 。铝版随后安装在张力平整机中。

所得版经受用于平版印刷版的表面处理。

首先,版用10 wt.%铝酸钠水溶液在50°C下经受去油处理30秒以去除版

表面上的辊油。版随后用30 wt.%硫酸水溶液在50℃下中和30秒,并去除污斑。

然后,为了提高载体和成像层之间的粘附性和为了增加非成像区域的保水容量,版表面进行糙化处理(所谓的砂糙化)。在包含1 wt.%硝酸和0.5 wt.%铝硝酸盐的水溶液中在45℃下将版进行电解质砂糙化处理。在该处理中,在将铝网留在溶液中的同时,间接的动力电池在电流密度20 A/dm²,负载比1:1和阳极电量 240 C/dm²的条件下供给交流电。在处理之后,该版用10 wt.%铝酸钠水溶液在50℃下经受刻蚀处理30秒。版随后用30 wt.%硫酸水溶液在50℃下中和30秒,并去除污斑。

另外,氧化物膜在载体上通过阳极氧化而形成以提高耐磨性,耐化学性和保水容量。间接的动力电池供给直流14 A/dm²以电解形成2.5 g/m²的氧化物膜,同时将铝网在35℃下留在20%硫酸水溶液中。

版经受硅酸盐处理作为用于非成像区域的亲水处理。在处理中,版在1.5%硅酸钠水溶液(No.3)中在70℃下与铝网接触15秒,并用水洗涤。所连接的Si的量是10 mg/m²。

所制裁体沿中心线测定的表面粗糙度(Ra)为0.25 μm。

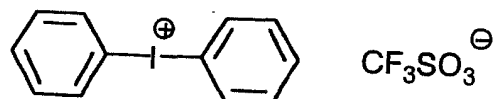
(成像层的形成)

在亲水载体上将由以下组分组成的涂布溶液通过杆涂布器涂布,并在70℃下在炉中干燥90秒以形成成像层。成像层具有干燥重量1.0 g/m²。

制备出预敏化平版印刷版。

用于成像层的涂布溶液	
水	75 g
微胶囊分散体	25 g
下述酸前体	0.5 g

(酸前体)



(处理,印刷和评估)

将以上制成的预敏化版以成像方式在配有40℃水冷却半导体红外激光器的图像调节器(Trendsetter 3244VFS,Creo)中曝光。曝光条件是激光器功率9 V,外圆筒转数210 rpm,版表面能量400 mJ/m²和分辨率2,400 dpi。版随后连接到自动显影机器(SOR-M,Heidelberg)的圆筒上而没有进行显影工艺。在湿化水供给至机器之后,将油墨并随后的纸供给至机器。进行印刷。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是40,000页。

实施例2-10

按照实施例1的相同方式制备,处理,印刷和评估预敏化平版印刷版,只是在制备微胶囊时的异氰酸酯加成物按照表2所示进行变化。

结果在表2中给出。

对比实施例1

按照实施例1的相同方式制备,处理,印刷和评估预敏化平版印刷版,只是在预备实验8中制成的异氰酸酯加成物(x)用于制备微胶囊。结果在表2中给出。

表2

预敏化平版 印刷版	异氰酸酯加 成物	分解温度 ℃	版磨损(印刷 页数)
实施例1	(a)	265	40000
实施例2	(b)	252	38000
实施例3	(c)	265	45000
实施例4	(d)	280	40000
实施例5	(e)	235	48000
实施例6	(f)	246	45000
实施例7	(g)	242	50000
实施例8	0.3(a)+0.7(x)	274	42000
实施例9	0.5(b)+0.5(x)	230	45000
实施例10	0.5(f)+0.5(x)	269	50000
对比例1	(x)	294	25000

实施例11

(微胶囊分散体的制备)

微胶囊分散体按照实施例1的相同方式制成,只是环氧树脂(Epicoat

1004,日本环氧树脂有限公司)用于替代乙烯基醚,且蒸馏水用于替代1.5 wt.%四亚乙基五胺水溶液。

(成像层的形成)

在实施例1中制成的亲水载体上将由以下组分组成的涂布溶液通过杆涂布器涂布,并在70℃下在炉中干燥90秒以形成成像层。成像层具有干燥重量1.0 g/m²。

制备出预敏化平版印刷版。

涂布溶液用于成像层	
水	75 g
微胶囊分散体	25 g

(处理,印刷和评估)

将以上制成的预敏化版按照实施例1的相同方式处理,印刷和评估。结果在表3中给出。

实施例12-20

按照实施例11的相同方式制备,处理,印刷和评估预敏化平版印刷版,只是在制备微胶囊时的异氰酸酯加成物按照表3所示进行变化。结果在表3中给出。

对比实施例2

按照实施例11的相同方式制备,处理,印刷和评估预敏化平版印刷版,只是在预备实验8中制成的异氰酸酯加成物(x)用于制备微胶囊。结果在表3中给出。

表3

预敏化平版印刷版	异氰酸酯加成物	分解温度 ℃	版磨损(印刷页数)
实施例11	(a)	265	39000

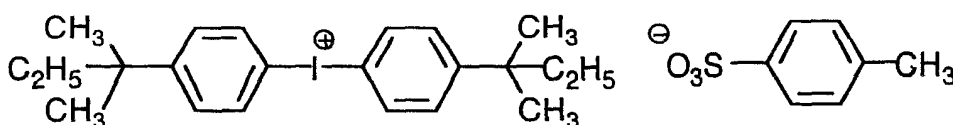
实施例12	(b)	252	35000
实施例13	(c)	265	43000
实施例14	(d)	280	42000
实施例15	(e)	235	45000
实施例16	(f)	246	40000
实施例17	(g)	242	50000
实施例18	0.3(a)+0.7(x)	274	42000
实施例19	0.5(b)+0.5(x)	230	43000
实施例20	0.5(f)+0.5(x)	269	48000
对比例2	(x)	294	23000

实施例21

(微胶囊分散体的制备)

将在预备实验1中制成的异氰酸酯加成物(a)溶解在乙酸乙酯中以制备50 wt.%溶液。在27 g乙酸乙酯中,溶解40 g所制溶液,5 g四羟甲基丙烷四丙烯酸酯,5 g甲基丙烯酸烯丙基酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物(共聚合反应比率=7/3),3 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂,1 g以下的碘鎓盐和0.2 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.)以制备油相。

(碘鎓盐)



聚乙烯醇(PVA205, Kuraray Co., Ltd.)以4 wt.%的量溶解在水中以制备90 g水相。

油相和水相在匀化器中在12,000 rpm下乳化10分钟。将所得乳液加入50 g 1.5 wt.%四亚乙基五胺水溶液。混合物在室温下搅拌30分钟,并进一步在40°C下搅拌3小时以制备微胶囊分散体。该分散体用蒸馏水稀释至固体含量20 wt.%。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.38 μm。

(成像层的形成)

在实施例1中制成的亲水载体上将由以下组分组成的涂布溶液通过杆涂布器涂布,并在70°C下在炉中干燥90秒以形成成像层。成像层具有干燥

重量1.0 g/m²。

制备出预敏化平版印刷版。

用于成像层的涂布溶液	
水	75 g
微胶囊分散体	25 g

(处理,印刷和评估)

将以上制成的预敏化版按照实施例1的相同方式处理,印刷和评估。结果在表4中给出。

实施例22-30

按照实施例21的相同方式制备,处理,印刷和评估预敏化平版印刷版,只是在制备微胶囊时的异氰酸酯加成物按照表4所示进行变化。结果在表4中给出。

对比实施例3

(微胶囊分散体的制备)

在60 g乙酸乙酯中,溶解40 g三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸酯的加成物(Takenate D-110N,Mitsui Takeda Chemicals,Inc.),10 g四羟甲基丙烷四丙烯酸酯,10 g甲基丙烯酸烯丙基酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物(共聚反应比率=7/3),3 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂,2 g用于实施例21的碘鎓盐和0.1 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C,Takemoto Oil & Fat Co.,Ltd.)以制备油相。

聚乙烯醇(PVA205,Kuraray Co.,Ltd.)以4 wt.%的量溶解在水中以制备120 g水相。

油相和水相在匀化器中在10,000 rpm下乳化10分钟。将所得乳液加入50 g 1.5 wt.%四亚乙基五胺水溶液。混合物在室温下搅拌30分钟,并进一步在40℃下搅拌3小时以制备微胶囊分散体。该分散体用蒸馏水稀释至固体含量10 wt.%。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.39 μm。

(处理,印刷和评估)

按照实施例21的相同方式制备,处理,印刷和评估预敏化平版印刷版,只

是使用以上制成的微胶囊分散体。结果在表4中给出。

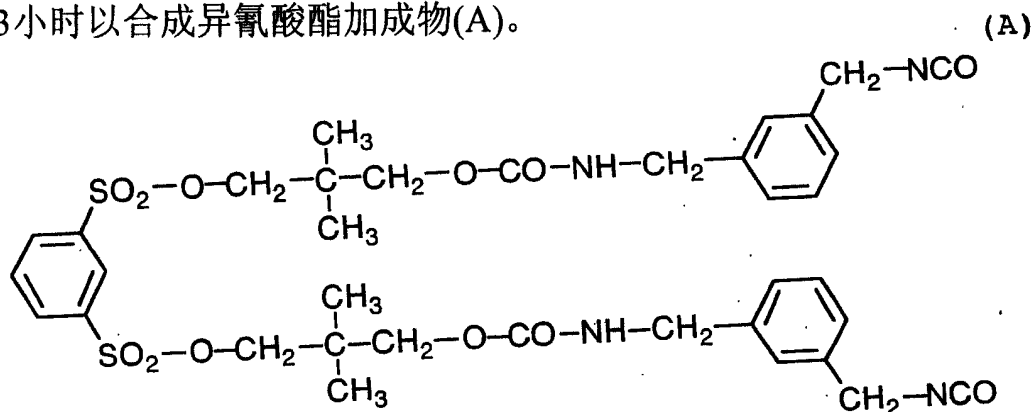
表4

预敏化平版印刷版	异氰酸酯加成物	分解温度 ℃	版磨损(印刷页数)
实施例21	(a)	265	38000
实施例22	(b)	252	39000
实施例23	(c)	265	43000
实施例24	(d)	280	41000
实施例25	(e)	235	42000
实施例26	(f)	246	41000
实施例27	(g)	242	44000
实施例28	0.3(a)+0.7(x)	274	45000
实施例29	0.5(b)+0.5(x)	230	41000
实施例30	0.5(f)+0.5(x)	269	42000
对比例3	(x)	294	20000

预备实验12

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol充分干燥的多元醇(51)与脱水乙酸乙酯混合。混合物用水冷却。在氮气氛围下向混合物中加入,2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯和催化量的辛酸锡(II)。所得混合物在室温下搅拌1小时。混合物在50℃下进一步搅拌3小时以合成异氰酸酯加成物(A)。



(分解温度的测量)

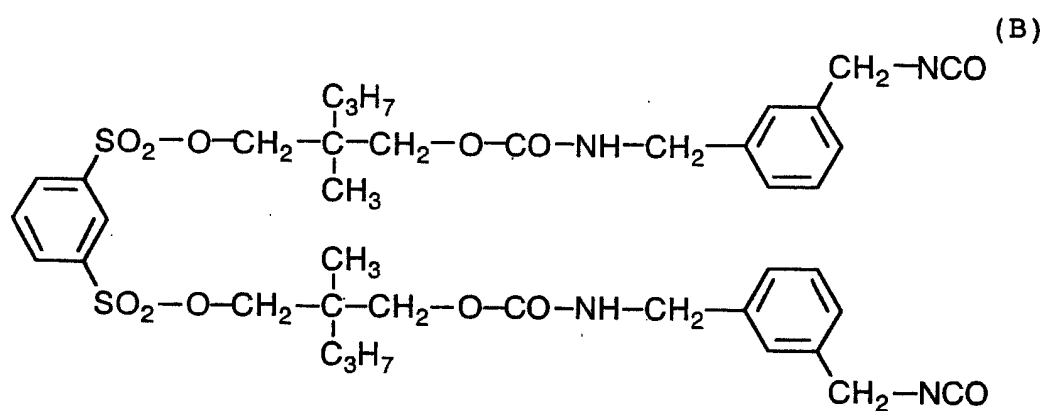
在玻璃版上涂布33 wt.%异氰酸酯加成物(A)的乙酸甲酯溶液,然后在

80°C下干燥1分钟。将版浸渍于在40°C下预热的水中3小时以使异氰酸酯基团与水反应。版在室温下干燥一个日夜以形成聚合物膜。聚合物膜在加热速率10°C/分钟下在热分析器(TG/DTA22,Seiko仪器公司)中加热以得到质量下降的起始温度作为热分解起始温度。结果在表5中给出。

预备实验13

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(52)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(B)。



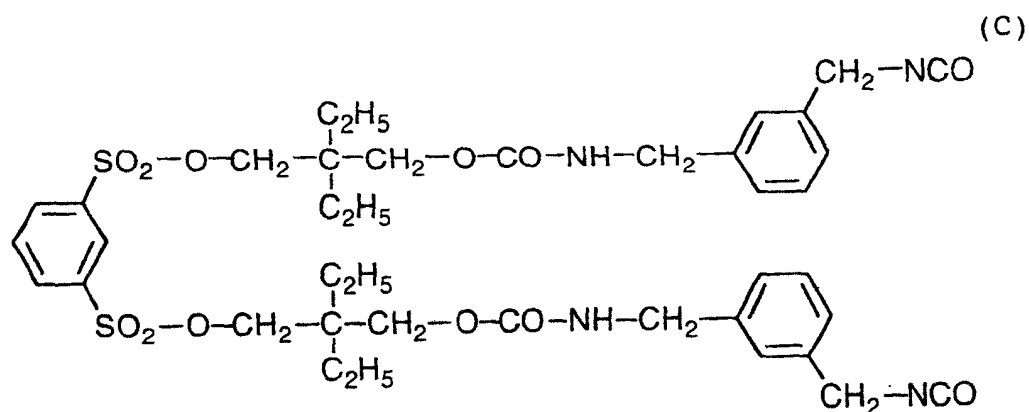
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(B)。结果在表5中给出。

预备实验14

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(53)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(C)。



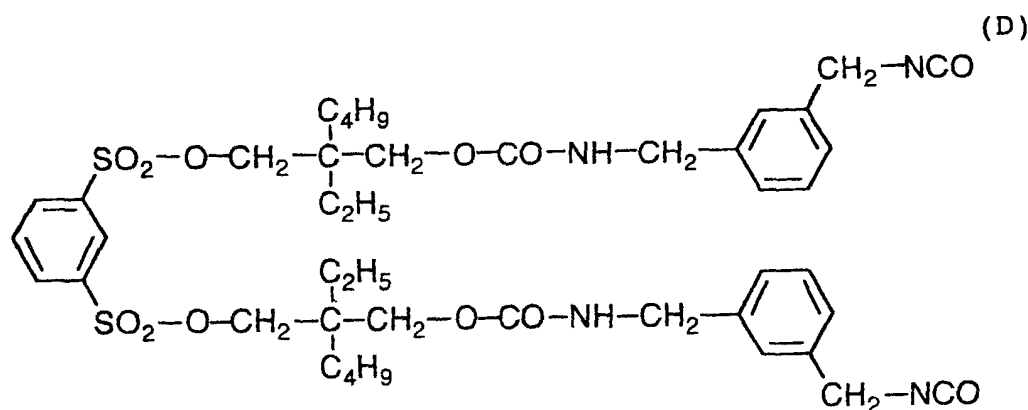
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(C)。结果在表5中给出。

预备实验15

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(54)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(D)。



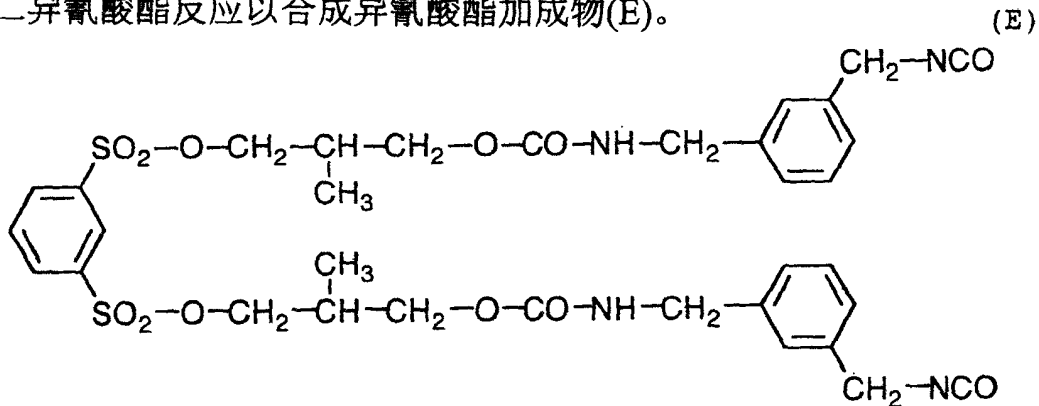
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(D)。结果在表5中给出。

预备实验16

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(55)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(E)。



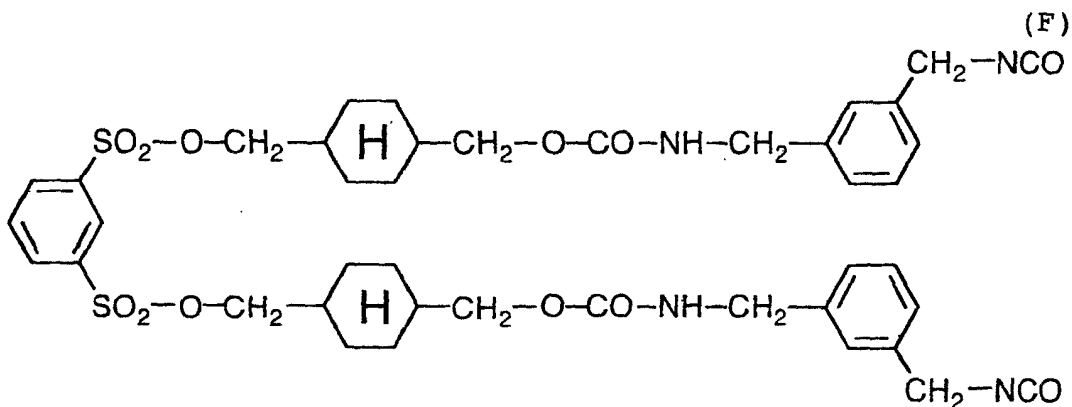
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度, 只是使用异氰酸酯加成物(E)。结果在表5中给出。

预备实验17

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(57)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(F)。



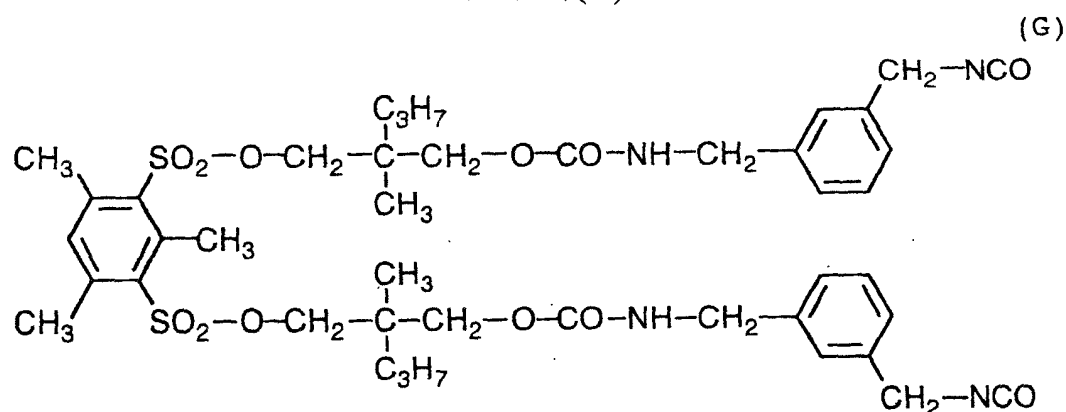
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度, 只是使用异氰酸酯加成物(F)。结果在表5中给出。

预备实验18

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(59)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(G)。



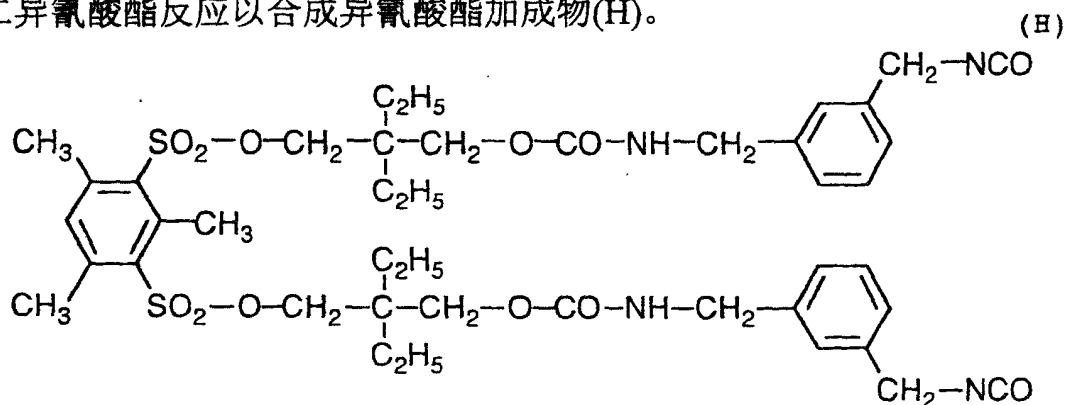
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(G)。结果在表5中给出。

预备实验19

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(60)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(H)。



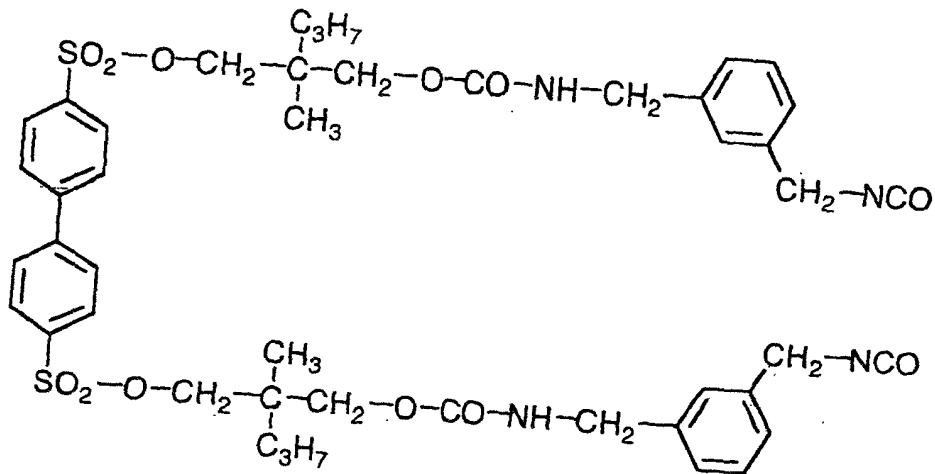
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(H)。结果在表5中给出。

预备实验20

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(66)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(I)。



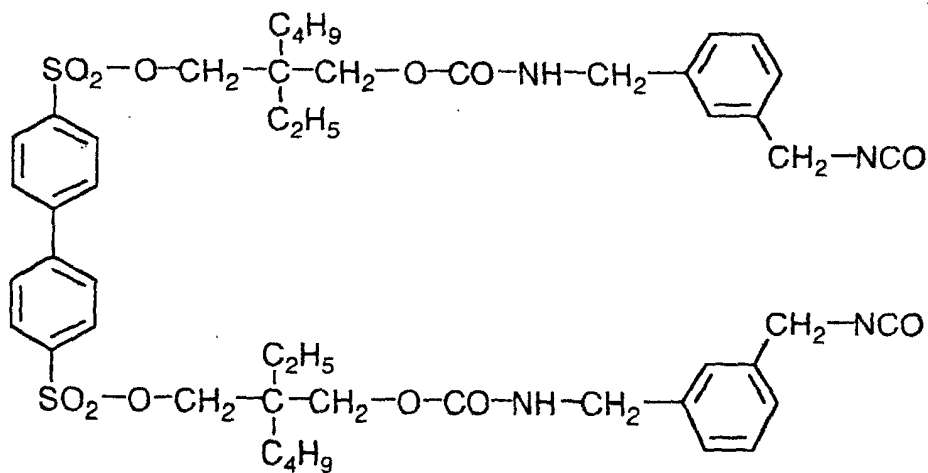
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(I)。结果在表5中给出。

预备实验21

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(68)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(J)。



(J)

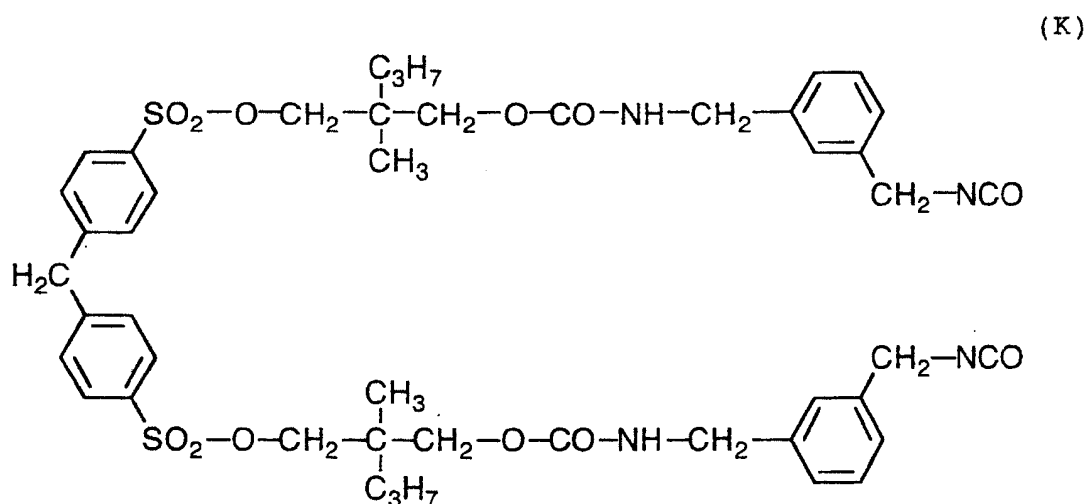
(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(J)。结果在表5中给出。

预备实验22

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(73)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(K)。



(分解温度的测量)

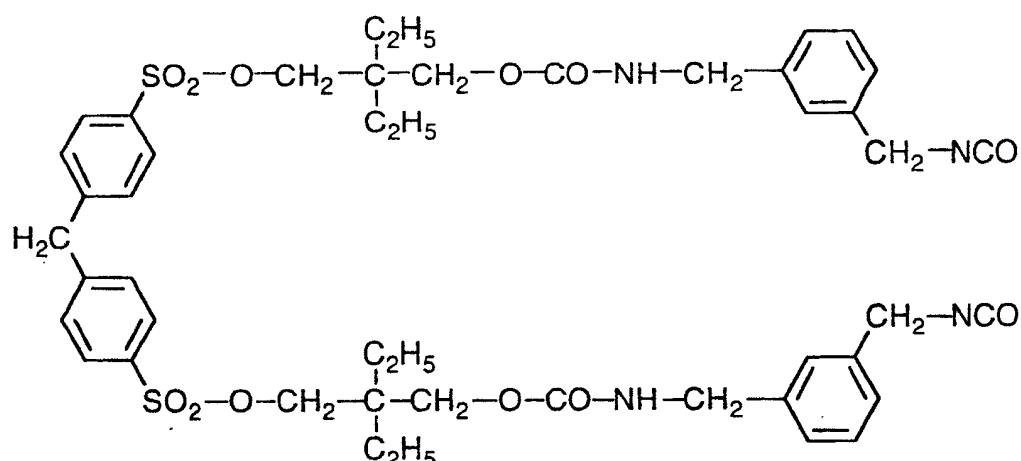
质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(K)。结果在表5中给出。

预备实验23

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(74)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(L)。

(L)



(分解温度的测量)

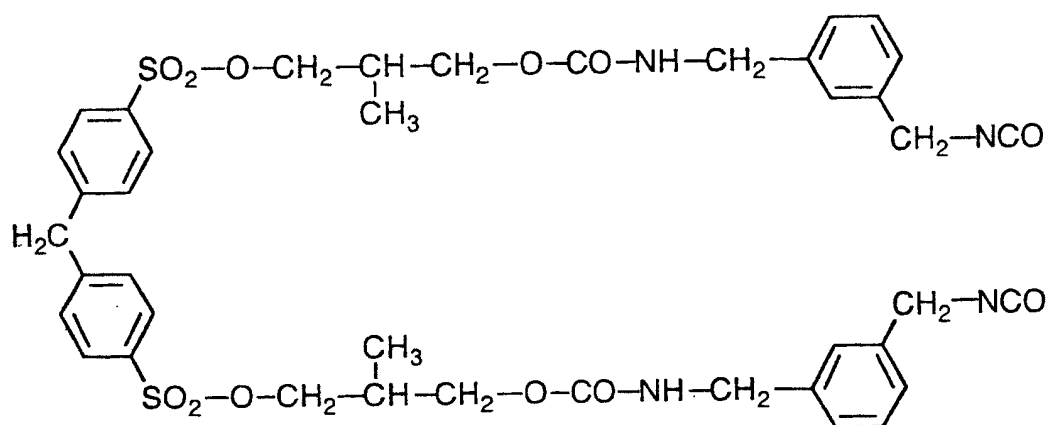
质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(L)。结果在表5中给出。

预备实验24

(异氰酸酯加成物的合成)

将1 mol多元醇(76)按照预备实验12的相同方式与2 mol m-亚二甲苯基二异氰酸酯反应以合成异氰酸酯加成物(M)。

(M)



(分解温度的测量)

质量下降的起始温度按照预备实验12的相同方式测定为热分解起始温度，只是使用异氰酸酯加成物(M)。结果在表5中给出。

表5

预备实验	多元醇		m-亚二甲 苯基二异 氰酸酯的 量	异氰酸酯 加成物	分解温度 °C
	化合 物	量			
12	(51)	1 mol	2 mol	(A)	191
13	(52)	1 mol	2 mol	(B)	190
14	(53)	1 mol	2 mol	(C)	190
15	(54)	1 mol	2 mol	(D)	188
16	(55)	1 mol	2 mol	(E)	202
17	(57)	1 mol	2 mol	(F)	195
18	(59)	1 mol	2 mol	(G)	198
19	(60)	1 mol	2 mol	(H)	193
20	(66)	1 mol	2 mol	(I)	188
21	(68)	1 mol	2 mol	(J)	190
22	(73)	1 mol	2 mol	(K)	192
23	(74)	1 mol	2 mol	(L)	190
24	(76)	1 mol	2 mol	(M)	203
8	三羟甲基 丙烷	1 mol	3 mol	(x)	294

实施例41

(微胶囊分散体的制备)

m-亚二甲苯基二异氰酸酯和多元醇(51)的加成物按照预备实验12的相同方式制成。将加成物溶解在乙酸乙酯中以制备50 wt.%溶液。

在17 g乙酸乙酯中,溶解5 g所制溶液,5 g三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸酯的加成物(Takenate D-110N,Mitsui Takeda Chemicals,Inc.),4 g用于实施例1的可聚合化合物(乙烯基醚),1.5 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂和0.1 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C,Takemoto Oil & Fat Co.,Ltd.)以制备油相。

聚乙烯醇(PVA205,Kuraray Co.,Ltd.)以4 wt.%的量溶解在水中以制备40 g水相。油相和水相在匀化器中在12,000 rpm下乳化10分钟。将所得乳液加入25 g蒸馏水。混合物在室温下搅拌30分钟,并进一步在40°C下搅拌3小时以制备微胶囊分散体。该分散体用蒸馏水稀释至固体含量20 wt.%。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.36 μm 。

(成像层的形成)

在亲水载体上将由以下组分组成的涂布溶液通过杆涂布器涂布,并在70°C下在炉中干燥90秒以形成成像层。成像层具有干燥重量1.0 g/m²。

制备出预敏化平版印刷版。

用于成像层的涂布溶液	
水	75 g
微胶囊分散体	25 g
用于实施例1的酸前体	0.5 g

(处理,印刷和评估)

将以上制成的预敏化版以成像方式在配有40W水冷却半导体红外激光器的图像调节器(Trendsetter 3244VFS,Creo)中曝光。曝光条件是版表面能量300 mJ/m²和分辨率2,400 dpi。版随后连接到自动显影机器(SOR-M,Heidelberg)的圆筒上而没有进行显影工艺。在湿化水供给至机器之后,将油墨并随后的纸供给至机器。进行印刷。湿化水是4 wt.%市售湿化剂(IF-102,Fuji Photo Film Co.,Ltd.)的水溶液。油墨是市售油状黑色油墨(Values Black,Dainippon Ink & Chemicals Inc.)。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是20,000页。

实施例42

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成,只是多元醇(53)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.34 μm。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是23,000页。

实施例43

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成,只是多元醇(54)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.34 μm。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

实施例44

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成,只是多元醇(60)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.32 μm。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是30,000页。

实施例45

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成,只是多元醇(66)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.33 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是20,000页。

实施例46

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成,只是多元醇(76)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.34 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

对比实施例4

在17 g乙酸乙酯中,溶解10 g三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸酯的加成物(Takenate D-110N,Mitsui Takeda Chemicals,Inc.),4 g用于实施例1的可聚合化合物,1.5 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂和0.1 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C,Takemoto Oil & Fat Co.,Ltd.)以制备油相。

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成,只是使用以上制成的油相。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.34 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。但版磨损是5,000页。

实施例47

m-亚二甲苯基二异氰酸酯和多元醇(51)的加成物按照预备实验12的相同方式制成。将加成物溶解在乙酸乙酯中以制备50 wt.%溶液。

在17 g乙酸乙酯中,溶解5 g所制溶液,5 g三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸酯的加成物(Takenate D-110N,Mitsui Takeda Chemicals,Inc.),4 g市售环氧树脂(Epicoat 1004,日本环氧树脂有限公司),1.5 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂和0.1 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C,Takemoto Oil & Fat Co.,Ltd.)以制备油相。

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成,只是使用以上制成

的油相。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.33 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是29,000页。

实施例48

预敏化平版印刷版按照实施例47的相同方式制成,只是多元醇(52)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.35 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

实施例49

预敏化平版印刷版按照实施例47的相同方式制成,只是多元醇(55)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.34 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

实施例50

预敏化平版印刷版按照实施例47的相同方式制成,只是多元醇(59)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.33 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是26,000页。

实施例51

预敏化平版印刷版按照实施例47的相同方式制成,只是多元醇(68)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.31 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

实施例52

预敏化平版印刷版按照实施例47的相同方式制成,只是多元醇(73)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.32 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是24,000页。

对比实施例5

在17 g乙酸乙酯中,溶解10 g三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸酯

的加成物(Takenate D-110N, Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 4 g市售环氧树脂(Epicoat 1004, 日本环氧树脂有限公司), 1.5 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂和0.1 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.)以制备油相。

预敏化平版印刷版按照实施例41的相同方式制成, 只是使用以上制成的油相。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.35 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理, 印刷和评估。

结果, 显影在机器上进行而没有任何问题。但版磨损是4,000页。

实施例53

m-亚二甲苯基二异氰酸酯和多元醇(51)的加成物按照预备实验12的相同方式制成。将加成物溶解在乙酸乙酯中以制备50 wt.%溶液。

在17 g乙酸乙酯中, 溶解5 g所制溶液, 5g三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸酯的加成物(Takenate D-110N, Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 2 g四羟甲基丙烷四丙烯酸酯, 2 g甲基丙烯酸烯丙基酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物(共聚反应比率=7/3), 1.5 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂, 0.4 g用于实施例21的碘鎓化合物和0.1 g阴离子表面活性剂(Bionine A-41-C, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.)以制备油相。

微胶囊分散体按照实施例41的相同方式制成, 只是使用以上制成的油相。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.32 μm 。

在实施例1中制成的亲水载体上将由以下组分组成的涂布溶液通过杆涂布器涂布, 并在70°C下在炉中干燥90秒以形成成像层。成像层具有干燥重量1.0 g/m²。

制备出预敏化平版印刷版。

用于成像层的涂布溶液	
水	75 g
微胶囊分散体	25 g

所制版按照实施例41的相同方式处理, 印刷和评估。

结果, 显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是23,000页。

实施例54 A

预敏化平版印刷版按照实施例53的相同方式制成,只是多元醇(54)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.33 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

实施例55

预敏化平版印刷版按照实施例53的相同方式制成,只是多元醇(57)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.31 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

实施例56

预敏化平版印刷版按照实施例53的相同方式制成,只是多元醇(60)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.34 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是31,000页。

实施例57

预敏化平版印刷版按照实施例53的相同方式制成,只是多元醇(66)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.30 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是25,000页。

实施例58

预敏化平版印刷版按照实施例53的相同方式制成,只是多元醇(74)用于替代多元醇(51)。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.33 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。版磨损是30,000页。

对比实施例6

在17 g乙酸乙酯中,溶解10 g三羟甲基丙烷和m-亚二甲苯基二异氰酸酯的加成物(Takenate D-110N, Mitsui Takeda Chemicals, Inc.), 2 g四羟甲基丙烷四丙烯酸酯, 2 g甲基丙烯酸烯丙基酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物(共聚反应比率=7/3), 1.5 g用于实施例1的能够将光转化成热的试剂, 0.4 g用于实施例21的碘鎓化合物和0.1 g阴离子表面活性剂(Bionine A41-C, Takemoto Oil &

Fat Co.,Ltd.)以制备油相。

预敏化平版印刷版按照实施例53的相同方式制成,只是使用以上制成的油相。微胶囊具有平均颗粒尺寸0.34 μm 。

所制版按照实施例41的相同方式处理,印刷和评估。

结果,显影在机器上进行而没有任何问题。但版磨损是7,000页。

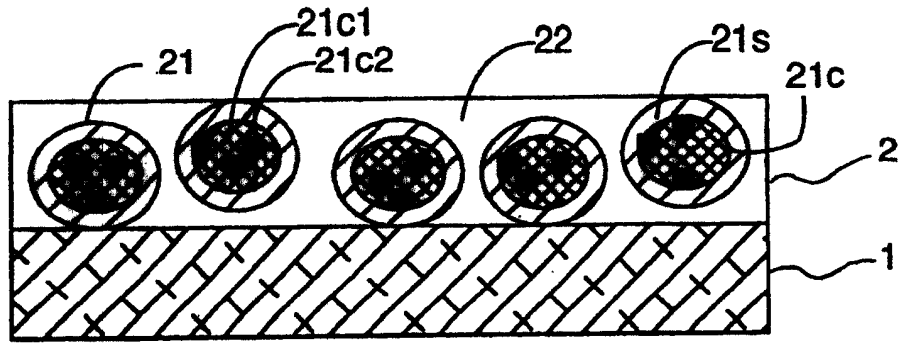


图 1

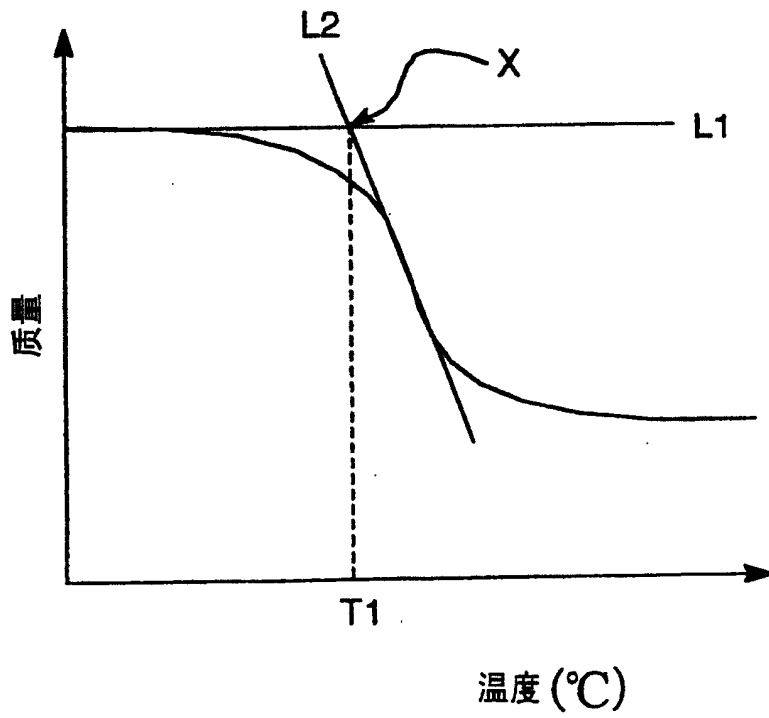


图 2