

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580036939.2

[51] Int. Cl.

B41C 1/10 (2006.01)

B41M 5/36 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528561C

[22] 申请日 2005. 10. 19

[21] 申请号 200580036939.2

[30] 优先权

[32] 2004. 10. 26 [33] US [31] 10/973,799

[86] 国际申请 PCT/US2005/037445 2005. 10. 19

[87] 国际公布 WO2006/047150 英 2006. 5. 4

[85] 进入国家阶段日期 2007. 4. 26

[73] 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·P·基特森

[56] 参考文献

US6316565B1 2001. 11. 13

EP1208995A2 2002. 5. 29

EP1195646A1 2002. 4. 10

EP1268660B1 2004. 7. 28

JP2003177518A 2003. 6. 27

审查员 史 冉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 6 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

可成像元件、形成图像的方法以及制备的图像

[57] 摘要

公开了用作平版印版前体的可热成像元件、形成图像的方法以及制备的图像。可成像元件包括基材、在基材上的底层和在底层上的顶层。该元件包括光热转化材料；顶层是吸墨的；在热成像之前，顶层不可由碱性显影剂去除；在热成像以在顶层中形成成像区域之后，成像区域可由碱性显影剂去除；底层可由碱性显影剂去除。顶层包括共聚物，该共聚物包括聚合形式的降冰片烯或降冰片烯衍生物。获得的平版印版具有良好的耐印刷间化学品的性能。

1. 一种可成像元件, 包括:

基材, 在基材上的底层, 和在底层上的顶层; 其中:

该元件包括光热转化材料;

顶层是吸墨的;

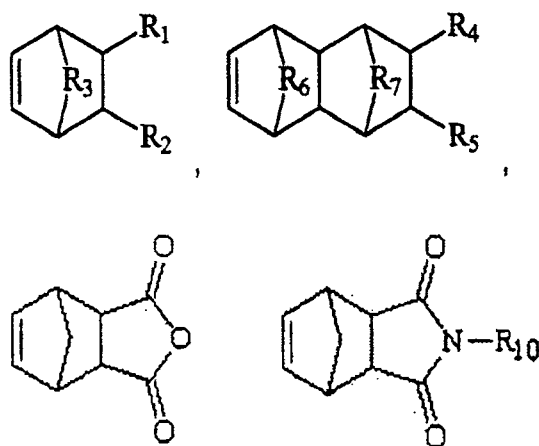
在热成像之前, 顶层不可由碱性显影剂去除;

在热成像以在顶层中形成成像区域之后, 成像区域可由碱性显影剂去除;

底层可由碱性显影剂去除, 和

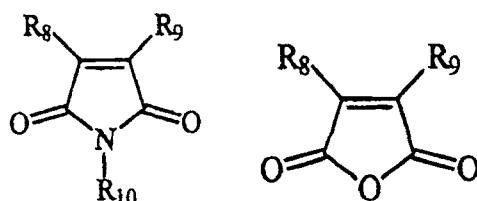
其中该元件的特征在于顶层包括选自下述共聚物的共聚物: 所述共聚物包括聚合形式的组(a)的单体和组(b)的单体, 其中:

组(a)的单体选自:



和其混合物;

组(b)的单体选自:



丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、羧基苯乙烯、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}_{12})$ 、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CON}(\text{R}_{12})_2)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_{12})$ 和其混合物;

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、苯基、取代苯基、卤素、1-6个碳原子的烷基、1-6个碳原子的烷氧基、1-7个碳原子的酰基、1-7个

碳原子的酰氧基、1-7个碳原子的烷氧羰基或其混合物；

R_3 、 R_6 和 R_7 各自是 $-\text{CH}_2-$ ；

每个 R_8 和 R_9 各自独立地是氢或甲基或其混合物；

每个 R_{10} 是氢、羟基、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基、苄基或其混合物；和

每个 R_{11} 是氢、甲基或其混合物；

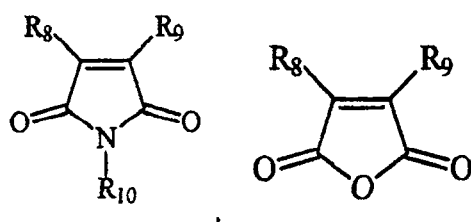
每个 R_{12} 是氢、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基或其混合物；

和

共聚物包括至少约 15 mol%组(a)的单体，和至少约 10 mol%组(b)的单体。

2. 权利要求 1 的元件，其中：

组(b)的单体选自：



和其混合物；和

顶层包括至少 90 wt%共聚物。

3. 权利要求 1 的元件，其中顶层基本没有光热转化材料。

4. 权利要求 1 的元件，其中组(a)的单体选自降冰片烯、四环十二碳烯和其混合物，而组(b)的单体选自马来酸酐、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺和其混合物。

5. 权利要求 1 的元件，其中共聚物是降冰片烯和选自如下的单体的约 1:1 共聚物：马来酸酐、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺和其混合物。

6. 权利要求 5 的元件，其中顶层基本没有光热转化材料，并且底层包括共聚物，该共聚物包括聚合形式的约 25-约 75 mol% N-苯基马来酰亚胺；约 10-约 50 mol% 甲基丙烯酸酰胺；和约 5-约 30 mol% 甲基丙烯酸；和

顶层包括至少 90 wt%共聚物。

7. 一种形成图像的方法，该方法包括如下步骤：

(i)将权利要求1的可成像元件热成像, 和
 (ii)通过采用碱性显影剂显影成像的可成像元件和去除成像区域形成图像。

8. 一种形成图像的方法, 该方法包括如下步骤:

(i)将可成像元件热成像, 该元件包括基材和在基材上的顶层; 和在顶层中形成包括成像区域和互补的未成像区域的成像的可成像元件;

其中:

元件包括光热转化材料;

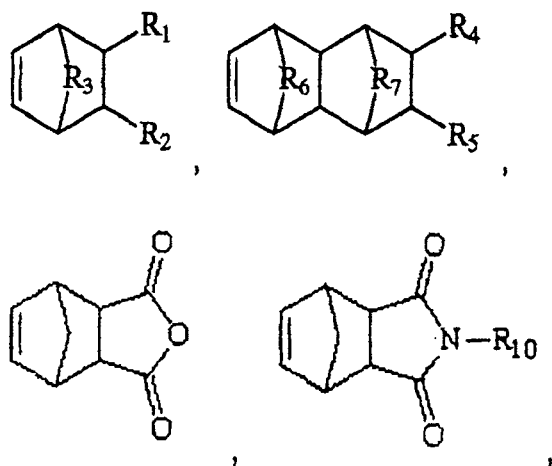
顶层是吸墨的;

在热成像之前, 顶层不可由碱性显影剂去除;

在热成像以在顶层中形成成像区域之后, 成像区域可由碱性显影剂去除; 和

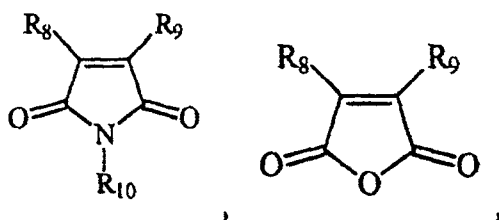
顶层包括选自下述共聚物的共聚物: 所述共聚物包括聚合形式的组(a)的单体和组(b)的单体, 其中:

组(a)的单体选自:



和其混合物;

组(b)的单体选自:



丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、羟基苯乙烯、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}_{12})$ 、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CON}(\text{R}_{12})_2)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_{12})$ 和其混合物；

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、苯基、取代苯基、卤素、1-6个碳原子的烷基、1-6个碳原子的烷氧基、1-7个碳原子的酰基、1-7个碳原子的酰氧基、1-7个碳原子的烷氧羰基或其混合物；

R_3 、 R_6 和 R_7 各自是 $-\text{CH}_2-$ ；

每个 R_8 和 R_9 各自独立地是氢或甲基或其混合物；

每个 R_{10} 是氢、羟基、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基、苄基或其混合物；和

每个 R_{11} 是氢、甲基或其混合物；

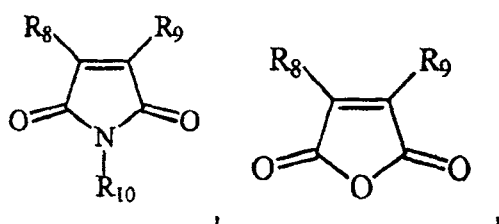
每个 R_{12} 是氢、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基或其混合物；和

共聚物包括至少约 15 mol% 组(a)的单体，和至少约 10 mol% 组(b)的单体；和

(ii) 通过采用碱性显影剂显影成像的可成像元件和去除成像区域形成图像。

9. 权利要求 8 的方法，其中顶层在基材上并且顶层包括光热转化材料。

10. 权利要求 8 的方法，其中：组(b)的单体选自：



和其混合物；和

顶层包括至少 90 wt% 共聚物。

11. 权利要求 8-10 任意一项的方法，其中组(a)的单体选自降冰片烯、四环十二碳烯和其混合物，而组(b)的单体选自马来酸酐、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺和其混合物。

12. 权利要求 8 的方法，其中共聚物是降冰片烯和选自如下的单体的约 1:1 共聚物：马来酸酐、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基

马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺和其混合物；和

顶层包括至少 90 wt% 共聚物。

13. 一种图像，其由包括如下步骤的方法制备：

(i) 将可成像元件热成像，该元件包括基材和在基材上的顶层；和在顶层中形成包括成像区域和互补的未成像区域的成像的可成像元件；

其中：

元件包括光热转化材料；

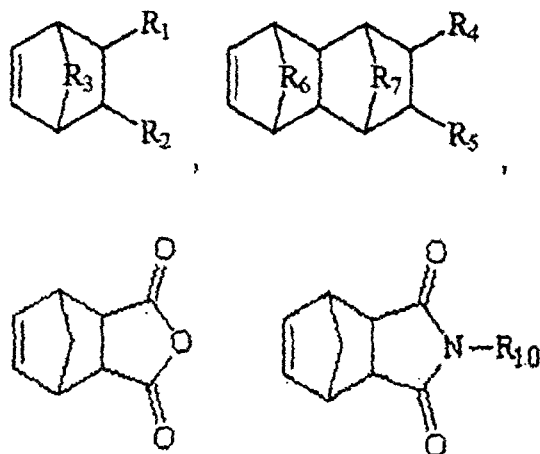
顶层是吸墨的；

在热成像之前，顶层不可由碱性显影剂去除；

在热成像以在顶层中形成成像区域之后，成像区域可由碱性显影剂去除；和

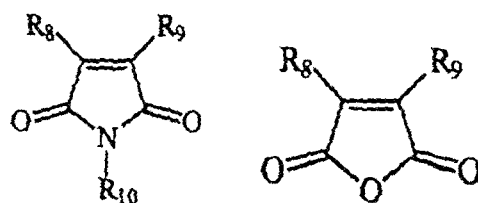
顶层包括选自如下共聚物的共聚物：该共聚物包括聚合的形式的组(a)的单体和组(b)的单体，其中：

组(a)的单体选自：



和其混合物；

组(b)的单体选自：



丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、羧基苯乙烯、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}_{12})$ 、

$\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CON}(\text{R}_{12})_2)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_{12})$ 和其混合物;

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、苯基、取代苯基、卤素、1-6个碳原子的烷基、1-6个碳原子的烷氧基、1-7个碳原子的酰基、1-7个碳原子的酰氧基、1-7个碳原子的烷氧羰基或其混合物;

R_3 、 R_6 和 R_7 各自是 $-\text{CH}_2-$;

每个 R_8 和 R_9 各自独立地是氢或甲基或其混合物;

每个 R_{10} 是氢、羟基、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基、苄基或其混合物; 和

每个 R_{11} 是氢、甲基或其混合物;

每个 R_{12} 是氢、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基或其混合物;

和

共聚物包括至少约 15 mol%组(a)的单体, 和至少约 10 mol%组(b)的单体; 和

(ii)通过采用碱性显影剂显影成像的可成像元件和去除成像区域形成图像。

14. 权利要求 13 的图像, 其中:

元件另外包括在顶层和基材之间的底层;

底层可由碱性显影剂去除;

底层在基材上;

顶层基本没有光热转化材料;

组(a)的单体是降冰片烯;

组(b)的单体选自马来酸酐、马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺和其混合物; 和

顶层包括至少 90 wt%共聚物。

可成像元件、形成图像的方法以及制备的图像

技术领域

本发明涉及平版印刷。具体地，本发明涉及用作平版印版前体的可成像元件，该前体具有良好的耐溶剂性。

背景技术

在常规或“湿”平版印刷中，称为图像区域的吸墨区域在亲水性表面上产生。当表面由水润湿和施加油墨时，亲水性区域保留水和排斥油墨，而吸墨区域接收油墨和排斥水。将油墨转移到要在其上复制图像的材料表面。典型地，首先将油墨转移到中间毡，它反过来将油墨转移到要在其上复制图像的材料表面。

用作平版印版前体的可成像元件典型地包括在基材的亲水性表面上施加的可成像层。可成像层包括一种或多种辐射敏感组分，它可分散在合适的基料中。或者，辐射敏感组分也可以是基料材料。在成像之后，可成像层的成像区域或未成像区域由合适的显影剂去除，露出下面的基材的亲水性表面。如果去除成像区域，则前体是正片型的。相反，如果去除未成像区域，则前体是负片型的。在每种情况下，保留的可成像层的区域(即图像区域)是吸墨的，而由显影工艺露出的亲水性表面的区域接收水和水溶液，典型地润版液，并排斥油墨。

可成像元件采用紫外和/或可见辐射的常规成像通过掩模进行，该掩模具有清楚和不透明的区域。成像在掩模的清楚区域下的区域中进行但不在不透明区域下的区域中进行。然而，不需要通过掩模成像的直接数字成像在印刷工业中日益重要起来。已开发出用于制备平版印版的可成像元件以用于红外激光器。可热成像的单层元件公开于例如 West, U.S. Pat. No. 6,090,532; Parsons, U.S. Pat. No. 6,280,899; McCullough, U.S. Pat. No. 6,596,469; 和 WO99/21715, 所有文献的公开内容都在此引入作为参考。可热成像的多层元件公开于例如 Shimazu, U.S. Pat. No. 6,294,311, U.S. Pat. No. 6,352,812, 和 U.S. Pat. No. 6,593,055; Patel, U.S. Pat. No. 6,352,811; Savariar-Hauck, U.S. Pat. No. 6,358,669, 和 U.S. Pat. No. 6,528,228; 和 Kitson, 2004/0067432 A1; 所有文献的公开内容都在此引入作为参考。

在使用中，平版印版与润版液接触。此外，印版经常经历侵蚀性毡洗涤，如“UV 洗涤”以去除可紫外固化的油墨。然而，许多这些体系具有对润版液和/或侵蚀性毡洗涤有限的抵抗性。因此，需要用作平版印版前体的可热成像元件，它们具有耐这些溶剂的性能。

发明内容

在一方面，本发明是具有优异耐化学品性能的可成像元件。该可成像元件包括：

基材，在基材上的底层，和在底层上的顶层；其中：

该元件包括光热转化材料；

顶层是吸墨的；

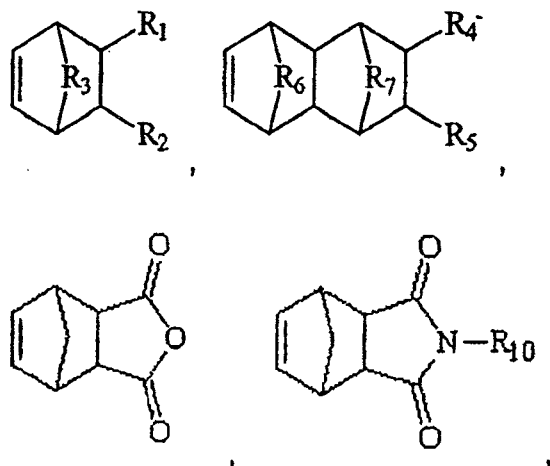
在热成像之前，顶层不可由碱性显影剂去除；

在热成像以在顶层中形成成像区域之后，成像区域可由碱性显影剂去除；

底层可由碱性显影剂去除，和

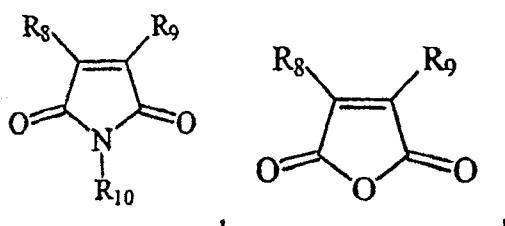
顶层包括选自下述共聚物的共聚物：所述共聚物包括聚合形式的组(a)的单体和组(b)的单体，其中：

组(a)的单体选自：



和其混合物；

组(b)的单体选自：



丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、羟基苯乙烯、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}_{12})$ 、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CON}(\text{R}_{12})_2)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_{12})$ 和其混合物；

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、苯基、取代苯基、卤素、1-6个碳原子的烷基、1-6个碳原子的烷氧基、1-7个碳原子的酰基、1-7个碳原子的酰氧基、1-7个碳原子的烷氧羰基或其混合物；

R_3 、 R_6 和 R_7 各自是 $-\text{CH}_2-$ ；

每个 R_8 和 R_9 各自独立地是氢或甲基或其混合物；

每个 R_{10} 是氢、羟基、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基、苄基或其混合物；和

每个 R_{11} 是氢、甲基或其混合物；

每个 R_{12} 是氢、1-6个碳原子的烷基、苯基、取代苯基或其混合物；和

共聚物包括至少约 15 mol%组(a)的单体，和至少约 10 mol%组(b)的单体。

在另一方面，本发明是通过热成像和显影可成像元件形成图像的方法，该元件包括顶层，该顶层包括在基材上的共聚物。在另一方面，本发明是通过成像和显影可成像元件形成的图像。

具体实施方式

除非上下文另有说明，在说明书和权利要求中，术语聚合物材料、共聚物、组(a)的单体、组(b)的单体、加入的聚合物、光热转化材料、表面活性剂和相似的术语也包括这种材料的混合物。除非另外规定，所有的百分比为重量百分比且所有的温度为摄氏度($^{\circ}\text{C}$)。热成像表示采用热体，如热头，或采用红外辐射成像。

多层可成像元件

在一方面，本发明是多层可成像元件，该元件包括基材、在基材上的底层和在底层上的顶层。该元件也包括光热转化材料。顶层是吸墨的，并优选基本没有光热转化材料。在热成像之前，顶层不可由碱性显影剂去除，但在热成像之后顶层的成像区域可由显影剂去除。底层可以由显影剂去除。

顶层

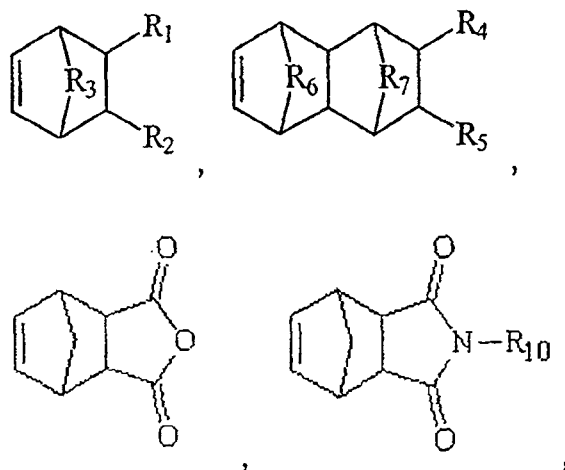
顶层包括共聚物或共聚物的混合物，该共聚物包括聚合形式的组(a)的单体和组(b)的单体。尽管少量的其它单体可以在共聚物中存在，

但典型地不需要它们以便共聚物基本由组(a)的单体和组(b)的单体组成。

共聚物典型地基本由或由聚合形式的组(a)的单体和组(b)的单体组成。共聚物包括至少约 15 mol%组(a)的单体和至少约 10 mol%组(b)的单体。共聚物典型地包括约 15 mol%-约 90 mol%组(a)的单体,和约 10 mol%-约 85 mol%,优选约 15 mol%-约 50 mol%组(b)的单体。当缺电子烯烃,如马来酸酐或马来酰亚胺用作组(b)的单体时,典型地产生 1:1 交替共聚物(即 50 mol%组(a)的单体和 50 mol%组(b)的单体)。

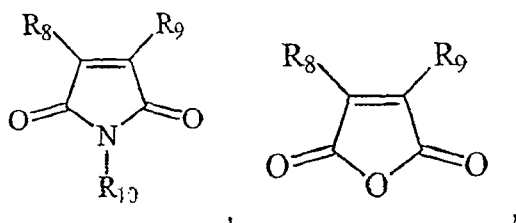
顶层典型地包括 70 wt%,更典型地至少 90 wt%,和甚至更典型地至少 95 wt%共聚物。当顶层不包括光热转化材料时,顶层典型地包括至少 98-99 wt%共聚物。

组(a)的单体是选自如下的降冰片烯或降冰片烯衍生物:



和其混合物。

组(b)的单体选自:



丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、羟基苯乙烯、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CO}_2\text{R}_{12})$ 、 $\text{CH}(\text{R}_{11})\text{CH}(\text{CON}(\text{R}_{12})_2)$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}_{12})$ 和其混合物。

R_1 、 R_2 、 R_4 和 R_5 各自独立地是氢、苯基、取代苯基、卤素、1-6

个碳原子的烷基、1-6 个碳原子的烷氧基、1-7 个碳原子的酰基、1-7 个碳原子的酰氧基、1-7 个碳原子的烷氧羰基或其混合物。取代苯基包括例如 2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-叔丁基苯基、4-甲氧基苯基、3-乙氧基苯基、4-氰基苯基、4-氯苯基、4-氟苯基、4-乙酰氧基苯基、4-羧基苯基、4-羧基甲基苯基、4-羧基乙基苯基、3,5-二氯苯基和 2,4,6-三甲基苯基。卤素包括氟(F)、氯(Cl)和溴(Br)。1-6 个碳原子的烷基包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、1,1-二甲基-丁基、2,2-二甲基-丁基、环丙基、环丁基、环戊基、甲基环戊基和环己基。1-6 个碳原子的烷氧基是-OR 基团，其中 R 是 1-6 个碳原子的烷基，如以上所列举。例子是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和叔丁氧基。1-7 个碳原子的酰基是-C(O)R 基团，其中 R 是 1-6 个碳原子的烷基，如以上所列举。例子是 CH_3CO -(乙酰基)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$ -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ -, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}$ -, $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$ -和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CO}$ -。1-7 个碳原子的酰氧基是-OC(O)R 基团，其中 R 是 1-6 个碳原子的烷基，如以上所列举。例子是 $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{O}$ -(乙酰氧基)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ -、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ -、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{O}$ -、 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}$ -和 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ -。1-7 个碳原子的烷氧羰基是- CO_2R 基团，其中 R 是 1-6 个碳原子的烷基，如以上所列举。例子是- CO_2CH_3 (甲酯基)、- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、- $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 、- $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、- $\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (羧基-叔丁氧基)、- $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、- $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 和 - $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 。

R_3 、 R_6 和 R_7 各自是- CH_2 -。

每个 R_8 和 R_9 各自独立地是氢或甲基或其混合物，典型地是氢。

R_{10} 是氢、羟基、1-6 个碳原子的烷基、苯基、取代苯基、苄基或其混合物。1-6 个碳原子的烷基和取代苯基的例子在以上给出。 R_{10} 典型地是氢、羟基、甲基、苯基、环己基、苄基或其混合物。

每个 R_{11} 独立地是氢、甲基或其混合物。

每个 R_{12} 独立地是氢、1-6 个碳原子的烷基、苯基或其混合物，典型地是氢、甲基或其混合物。

共聚物的制备

降冰片烯和一些取代降冰片烯，即组(a)的单体是市购的。如对本

领域技术人员显然的那样,组(a)的某些单体可以由 Diels-Alder 反应制备。许多取代降冰片烯可以由环戊二烯与适当烯烃的 Diels-Alder 反应制备。环戊二烯典型地通过热裂化环戊二烯二聚体而制备。5-降冰片烯-2-甲酸叔丁酯例如可以由环戊二烯与丙烯酸叔丁酯的 Diels-Alder 反应制备。对应的 2-羟基丙基酯可以由环戊二烯与丙烯酸 2-羟丙酯的 Diels-Alder 反应制备。取代降冰片烯的制备和它们转化成共聚物公开于例如 Jung, U.S. Pat. No. 6,593,441; Jung, U.S. Pat. No. 6,632,903; Willson, U.S. Pat. No. 6,103,445; A.J. Pasquale 等人, Macromolecules, 34, 8064-8071(2001), 和 J. Byers 等人, J. Photopolym. Sci Technol., 11(3), 465-474(1998), 该文献的公开内容在此引入作为参考。

共聚物可以由自由基聚合制备。在典型的制备中,将组(a)单体和组(b)单体共聚。自由基聚合是本领域技术人员公知的并描述于例如 Macromolecules, Vol. 2, 第 2 版, H.G. Elias, Plenum, 纽约, 1984 的第 20 和 21 章中。有用的自由基引发剂是过氧化物如过氧化苯甲酰, 氢过氧化物如氢过氧化枯基和偶氮化合物如 2,2'-偶氮二(异丁腈)(AIBN)。链转移剂如十二烷基硫醇可用于控制化合物的分子量。当缺电子烯烃, 如马来酸酐或马来酰亚胺用作组(b)单体时, 典型地产生 1:1 交替共聚物。用于自由基聚合的合适溶剂包括对反应物是惰性而不另外不利地影响反应的液体, 例如水; 酯如乙酸乙酯和乙酸丁酯; 酮如甲乙酮、甲基异丁基酮、甲基丙基酮和丙酮; 醇如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、2-甲氧基乙醇(Methyl CELLOSOLVE®)、正丁醇; 醚如二噁烷和四氢呋喃; 和其混合物。

组(a)的单体包括例如降冰片烯(双环[2.2.1]庚-2-烯)和它的衍生物, 如 5-降冰片烯-2-甲酸甲酯、5-降冰片烯-2-甲酸叔丁酯和 5-降冰片烯-2-甲酸的其它酯; 顺式-5-降冰片烯-内-2,3-二甲酸酐和相应的酰亚胺, 如 N-甲基、N-羟基、N-苯基、N-环己基和 N-苄基酰亚胺; 四环十二碳烯(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯)和它的衍生物, 如(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯-8-甲酸酯, 例如(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯)-8-甲酸甲酯、(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯)-8-甲酸乙酯和(四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯)-8-甲酸叔丁酯; (四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二碳-3-烯-内-8,9-二甲酸及其相应的酰亚胺, 如 N-甲基、N-羟基、N-苯基、N-环己基和 N-苄基酰亚胺; 和其混合物。

组(b)的单体包括例如丙烯腈、甲基丙烯腈、羟基苯乙烯、丙烯酸酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸苯酯；甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸苯酯；甲基丙烯酰胺和丙烯酰胺，如甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺及对氨基苯甲酸的丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺；马来酸酐；马来酰亚胺，如 N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-羟基马来酰亚胺；乙烯基醚，如甲基乙烯基醚和乙基乙烯基醚；和其混合物。

一种或多种其它加入的聚合物也可以在顶层中存在。当存在时，加入的聚合物占顶层的约 0.1 wt%-约 50 wt%，优选约 1 wt%-约 20 wt%。加入的聚合物典型地是酚醛树脂，如酚醛清漆树脂甲阶酚醛树脂或聚乙烯基苯酚。当存在时优选的加入的聚合物是酚醛清漆树脂。

酚醛清漆树脂是市购的并且是本领域技术人员公知的。它们典型地在酸催化剂存在下由酚，如苯酚、间甲酚、邻甲酚、对甲酚等与醛，如甲醛、低聚甲醛、乙醛等或酮，如丙酮的缩合反应制备。重均分子量典型地为约 1,000-15,000。典型的酚醛清漆树脂包括例如苯酚-甲醛树脂、甲酚-甲醛树脂、苯酚-甲酚-甲醛树脂、对叔丁基苯酚-甲醛树脂和没食子酚-丙酮树脂。重均分子量为至少 10,000 的溶剂溶解性酚醛清漆树脂；包括至少 10 mol%对甲酚和重均分子量为至少 8,000 的溶剂溶解性间甲酚/对甲酚酚醛清漆树脂；和其混合物可以是特别有用的。

顶层也可包括其它成分如染料和表面活性剂，它们是可成像元件的常规成分。表面活性剂，如氟化表面活性剂或聚乙氧基化二甲基聚硅氧烷共聚物，或表面活性剂的混合物可以存在以有助于在涂料溶剂中分散其它成分和/或用作涂覆助剂。染料可以存在以协助成像和/或显影元件的目视观察。印出染料在加工期间区分成像区域与未成像区域。对比染料区分显影的可成像元件即获得的平版印版中的未成像区域与成像区域。

底层

当存在时，底层在顶层和基材之间。它在基材之上并典型地在基材上。底层包括可由显影剂去除，优选溶于显影剂的聚合物材料。此

外, 聚合物材料优选不溶于用于涂覆顶层的溶剂使得顶层可以涂覆在底层上而不溶解底层。其它成分、另外的聚合物、光热转化材料和表面活性剂也可以在底层中存在。有用的聚合物材料包括羧基官能丙烯酸类、醋酸乙烯酯/巴豆酸酯/新癸酸乙烯酯共聚物、苯乙烯马来酸酐共聚物、酚醛树脂、马来酸化木材松香和其混合物。提供耐润版液和侵蚀性洗涤两者的性能的底层公开于 Shimazu, U.S. Pat. No. 6,294,311。

特别有用的聚合物材料是聚乙烯醇缩醛和共聚物, 包括聚合形式的 N-取代马来酰亚胺, 特别是 N-苯基马来酰亚胺; 甲基丙烯酰胺, 特别是甲基丙烯酰胺; 和丙烯酸和/或甲基丙烯酸, 特别是甲基丙烯酸。此类型的优选聚合物材料是 N-苯基马来酰亚胺、甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸的共聚物, 更优选包含约 25-约 75 mol%, 优选约 35-约 60 mol% N-苯基马来酰亚胺; 约 10-约 50 mol%, 优选约 15-约 40 mol% 甲基丙烯酰胺; 和约 5-约 30 mol%, 优选约 10-约 30 mol% 甲基丙烯酸的那些。其它亲水性单体, 如甲基丙烯酸羟乙酯可用于代替一些或所有甲基丙烯酰胺。其它碱溶性单体, 如丙烯酸可用于代替一些或所有甲基丙烯酸。这些聚合物材料溶于乳酸甲酯/甲醇/二氧戊环 (15:42.5:42.5 wt%) 混合物, 它可用作底层的涂料溶剂。然而, 它们较差地溶于溶剂如丙酮和甲苯, 该丙酮和甲苯可用作在底层上涂覆顶层的溶剂而不溶解底层。公开于 2003 年 8 月 14 日提交的美国专利申请 10/641,888; 2004 年 4 月 8 日提交的美国专利申请 10/820,546; 和美国专利 6,893,783(Kitson 等人)的可焙烧底层也可以使用。

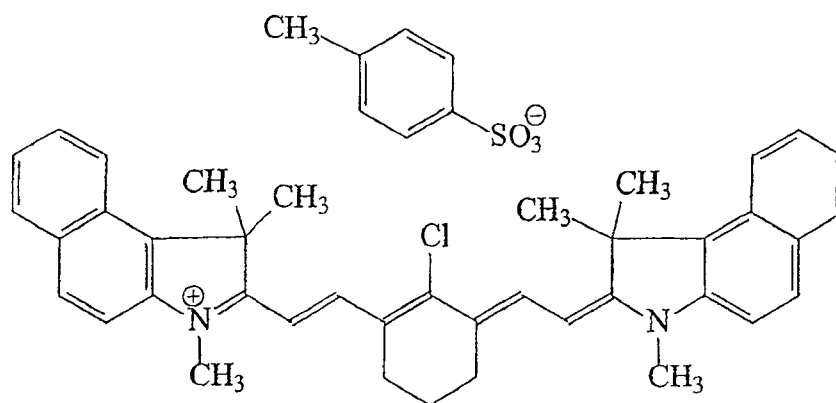
底层也可包括一种或多种其它聚合物材料, 条件是这些聚合物材料的加入不有害地影响底层的耐化学品性能和溶解性能。当存在时, 优选的其它聚合物材料是酚醛清漆树脂, 可以加入它们以由显影后焙烧工艺改进印刷元件的运行长度。

光热转化材料

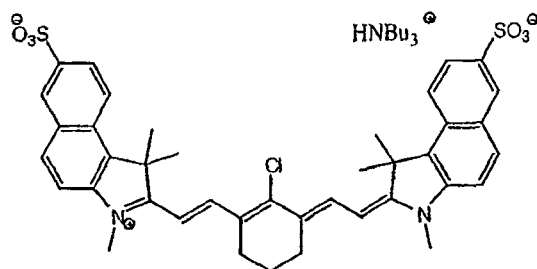
要采用红外辐射成像的可成像元件典型地包括红外吸收剂, 称为光热转化材料。光热转化材料吸收辐射并将它转化成热量。光热转化材料可以存在于顶层中、底层中和/或顶层和底层之间的单独的吸收剂层中。尽管光热转化材料对于采用热体成像不是必须的, 但包含光热转化材料的可成像元件也可以由热体, 如热头或热头的阵列成像。

光热转化材料可以是能吸收辐射和将它转化成热量的任何材料。合适的材料包括染料和颜料。典型的颜料包括例如炭黑、酞菁绿、尼格罗黑碱(Nigrosine Base)、氧化铁(III)、氧化锰、普鲁士蓝和巴黎蓝。颜料粒子的尺寸应当不大于包含颜料的层的厚度。优选,粒子的尺寸为层厚度的一半或更小。

光热转化材料可以是具有适当吸收光谱和溶解度的染料。优选是染料,特别是在 750 nm-1200 nm 范围中具有高消光系数的染料。合适染料的例子包括如下类别:次甲基、多次甲基、芳基次甲基、花青、半花青、streptocyanine、方酸(squarylium)、吡喃𨾏、oxonol、萘醌、蒽醌、卟啉、偶氮、croconium、三芳基胺、噻唑𨾏、吲哚𨾏、噁唑𨾏、吲哚花青、吲哚三碳菁、氧杂三碳菁、酞菁、硫代花青、硫杂三碳菁、份菁、隐菁、萘酞菁(naphthalocyanine)、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、硫属元素代吡喃并亚芳基和双(硫属元素代吡喃并)多次甲基、氧吲嗪、吡唑啉偶氮和噁嗪类别。吸收染料公开于许多公开文献,例如 Nagasaka, EP 0,823,327; DeBoer, U.S. Pat. No. 4,973,572; Jandrue, U.S. Pat. No. 5,244,771; Patel, U.S. Pat. No. 5,208,135; 和 Chapman, U.S. Pat. No. 5,401,618。有用吸收染料的其它例子包括: ADS-830A 和 ADS-1064(American Dye Source, Montreal, 加拿大), EC2117(FEW, Wolfen, 德国), Cyasorb IR 99 和 Cyasorb IR 165(Glendale Protective Technology), Epolite IV-62B 和 Epolite III-178(Epolite), SpectralIR 830A 和 SpectralIR 840A(Spectra Colors), 以及其结构如下所示的 IR 染料, 及其结构如下所示的 IR 染料 A 和 IR 染料 B。



IR 染料 A



IR 染料 B

水溶性光热转化材料包括例如具有一个或多个硫酸根和/或磺酸根的花青染料。包含 2-4 个磺酸根的其它红外吸收花青阴离子公开于例如 West, U.S. Pat. No. 5,107,063; Pearce, U.S. Pat. No. 5,972,838; Chapman, U.S. Pat. No. 6,187,502; Fabricius, U.S. Pat. No. 5,330,884; 和日本未决公开申请 63-033477。具有多磺酸根阴离子的花青染料的制备公开于例如 U.S.公开 2005/0113546。N-烷基硫酸酯花青化合物的制备公开于例如 U.S.公开 2005/0130059。

元件中存在的光热转化数量通常足以在成像波长下提供至少 0.05 的光学密度, 和优选约 0.5 到至少约 2-3 的光学密度。如本领域技术人员公知的那样, 在特定波长下要求产生特定光学密度的化合物数量可以使用 Beer 定律确定。尽管存在的数量依赖于选择的化合物, 但当光热转化材料仅在底层中或在顶层中存在时, 它典型地占层的约 0.2 wt%-约 8 wt%, 更典型地约 0.5 wt%-约 4 wt%。

其它层

光热转化材料可以在单独的吸收剂层中存在。当吸收剂层存在时, 它在顶层和底层之间, 或如果底层不存在, 则它在顶层和基材之间。吸收剂层优选基本由光热转化材料和任选的表面活性剂组成。可以使用较少的光热转化材料, 如果它在单独的吸收剂层中存在。吸收剂层优选具有的厚度足以吸收至少包括 90%, 优选至少 99% 的成像辐射。典型地, 吸收剂层的涂层重量为约 0.02 g/m²-约 2 g/m², 优选约 0.05 g/m²-约 1.5 g/m²。包括吸收剂层的元件公开于 Shimazu, U.S. Pat. No. 6,593,055。

为在可成像元件的制造和贮存期间最小化光热转化材料从底层到顶层的迁移, 元件可包括在底层和顶层之间的阻挡层。阻挡层包括溶于显影剂的聚合物材料。如果此聚合物材料不同于底层中的聚合物材料, 则它优选溶于至少一种底层中的聚合物材料不溶解于其中的有

机溶剂中。用于阻挡层的优选聚合物材料是聚乙烯醇。当阻挡层中的聚合物材料不同于底层中的聚合物材料时，阻挡层应当小于底层厚度的约五分之一，优选小于底层厚度的十分之一。包括阻挡层的可成像元件公开于 Patel, U.S. Pat. No. 6,723,490。

基材

基材包括载体，它可以是通常用于制备可成像元件的任何材料，该元件用作平版印版。载体优选是坚固、稳定和柔韧的。它应当耐使用条件下的尺寸变化使得颜色记录在全色图像中登记。典型地，它可以是任何自支撑材料，包括例如聚合物膜如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、陶瓷、金属或刚性纸，或任何这些材料的层压材料。金属载体包括铝、锌、钛和其合金。

典型地，聚合物膜包含在一个或两个表面上的亚涂层以改进对随后层的粘合。此层的性质依赖于基材和随后层的组成。胶层材料的例子是粘合促进材料，如烷氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷和环氧官能聚合物以及在摄影胶片中聚酯基底上使用的常规胶层材料。

当基材包括铝或铝合金的片时，它应当具有足够的厚度以支持来自印刷的磨损和足够薄以环绕印刷机中的圆筒体，典型地为约 100 μm -约 600 μm 。将它典型地由本领域已知的各种方法清洁、粗糙化和阳极化。初始，典型地采用表面活性剂、有机溶剂或碱性水溶液进行脱脂处理以从片材的表面去除油和油脂。然后可以由以下的公知技术粗糙化：例如机械粗糙化，例如球抛光；刷抛光；冲击抛光和软皮抛光；化学粗糙化，其中通过选择性溶解表面而粗糙化表面；或电化学粗糙化；或这种化学、机械和/或电化学处理的组合(多次磨版)。基材的蚀刻使用热酸性(如硫酸或磷酸)溶液或碱性溶液(如氢氧化钠或与氢氧化钠混合的磷酸三钠)进行。可以进行阳极氧化以形成表面的氧化铝亲水层，典型地至少 0.3 g/m^2 重量的氧化铝层。在电解溶液中使用载体作为阳极通过电流而进行阳极氧化，该电解溶液包括电解质，例如硫酸、磷酸、铬酸、硼酸、柠檬酸、草酸或其混合物。阳极氧化公开于例如 Fromson, U.S. Pat. No. 3,280,734 和 Chu, U.S. Pat. No. 5,152,158。

然后可以将清洁、粗糙化和阳极化的载体采用碱性金属硅酸盐，

如含水硅酸钾、硅酸钠或典型地硅酸钠亲水化。亲水化描述于例如 Jewett, U.S. Pat. No. 2,714,066 和 Fromson, U.S. Pat. No. 3,181,461。在碱金属硅酸盐的水溶液中浸入或电解载体。

典型地, 基材包括在铝载体和上覆层之间的间层。可以通过采用例如硅酸盐、糊精、六氟硅酸、磷酸盐/氟化物、聚乙烯基膦酸(PVPA)、乙烯基膦酸共聚物或水溶性重氮树脂处理铝载体而形成间层。包括(1)膦酸基团和/或磷酸根和(2)酸基团和/或包括亚烷基二醇或聚亚烷基二醇侧链的基团的共聚物用作间层材料, 也公开于 2004 年 8 月 20 日提交的美国专利申请 10/922,782, 该文献的公开内容在此引入作为参考。包括(1)酸基团和/或膦酸基团和(2)由三个烷氧基和/或苯氧基取代的甲硅烷基的共聚物用作间层材料, 公开于 2004 年 8 月 27 日提交的美国专利申请 10/928,339, 该文献的公开内容在此引入作为参考。

载体的背侧(即与顶层和底层相对的侧面)可以由抗静电剂和/或滑动层或不光滑层涂覆以改进可成像元件的处理和“触感”。

单层可成像元件

在另一方面, 本发明是通过热成像和显影可成像元件而形成图像的方法, 该元件包括在基材上的顶层。底层可以在可成像元件中存在或可不存在。可成像元件包括光热转化材料。

单层可成像元件不包括底层。顶层在基材上或元件由基材、吸收剂层和顶层组成。元件包括光热转化材料, 它在顶层中和/或在吸收剂层中。顶层是吸墨的。在热成像之前, 顶层不可由碱性显影剂去除, 但在热成像之后顶层的成像区域可以由显影剂去除。顶层、吸收剂层、基材和光热转化材料每种如上所述。

制备可成像元件

术语“溶剂”和“涂料溶剂”包括溶剂的混合物。使用这些术语, 尽管一些或所有的材料可以悬浮或分散在溶剂中而不是在溶液中。涂料溶剂的选择依赖于各个层中存在的组分的性质。可成像元件可以由如下方式制备: 按顺序在基材的亲水性表面上施加如果存在的底层; 在底层上施加如果存在的吸收剂层或阻挡层; 和然后使用常规技术施加顶层。

如果存在的话, 底层可以由任何常规方法, 如涂覆或层压施加。典型地将成分分散或溶解在合适的涂料溶剂中, 并将获得的混合物由

常规方法如旋涂、棒涂、照相凹版涂覆、模头涂覆、或辊涂而涂覆。底层可以例如从甲乙酮、1-甲氧基丙-2-醇、 γ -丁内酯和水的混合物；从二乙基酮、水、乳酸甲酯和 γ -丁内酯的混合物；和从二乙基酮、水和乳酸甲酯的混合物施加。

包括阻挡层的可成像元件的制备公开于 Patel, U.S. Pat. No. 6,723,490, 该文献的公开内容在此引入作为参考。包括吸收剂层的可成像元件的制备公开于 Shimazu, U.S. Pat. No. 6,593,055。当阻挡层和吸收剂层都不存在时, 将顶层涂覆在底层上。为防止底层溶解并与顶层混合, 顶层应当从其中底层基本不溶解的溶剂涂覆。因此, 用于顶层的涂料溶剂应当是一种溶剂, 在其中顶层的组分是足够溶解性的使得可以形成顶层, 并且在其中任何下面的层基本是不溶解的。典型地, 用于涂覆下面的层的溶剂比用于涂覆顶层的溶剂更为极性。顶层可以例如从二乙基酮或从二乙基酮和 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯的混合物施加。中间干燥步骤, 即在它之上涂覆顶层之前干燥底层以去除涂料溶剂也可用于防止层的混合。

或者, 底层、顶层或两个层可以由常规挤出涂覆方法从层组分的熔体混合物施加。典型地, 这种的熔体混合物不包含挥发性有机溶剂。

当元件不包含包括底层、吸收剂层或阻挡层时, 将顶层直接涂覆到基材上。

成像和加工

可成像元件可以采用发射调制近红外或红外辐射的激光器或激光器阵列热成像, 该辐射在由可成像元件吸收的波长范围中。红外辐射, 特别地约 800 nm-约 1200 nm 的红外辐射典型地用于成像。成像方便地采用在约 830 nm、约 1056 nm 或约 1064 nm 下发射的激光器进行。合适的市售成像设备包括图像设定器如 CREO® Trendsetter(Creo, Burnaby, British Columbia, 加拿大), Screen PlateRite 型号 4300, 型号 8600, 和型号 8800(Screen, Rolling Meadows, 芝加哥, 伊利诺斯州, USA)和 Gerber Crescent 42T(Gerber Systems, South Windsor, CT, USA)。

或者, 可成像元件可以使用热体, 如包含热打印头的常规设备热成像。合适的设备至少一个热头但通常包括热头阵列, 如用于热传真

机和升华打印机的 TDK 型号 LV5416, GS618-400 热绘图机(Oyo Instruments, Houston, TX, USA), 或型号 VP-3500 热打印机(Seikosha America, Mahwah, NJ, USA)。

成像产生成像的元件, 它包括成像(曝光)区域和互补未成像(未曝光)区域的潜像。为形成印版, 或印刷形式, 成像元件的显影通过去除成像区域, 露出下面基材的亲水性表面而将潜像转化成图像。

显影剂可以是任何液体或溶液, 该液体或溶液可渗透和去除顶层的成像区域、如果存在的吸收剂层或阻挡层的下面区域和底层的下面区域而基本不影响互补未成像区域。进行显影足够长的时间以在显影剂中去除顶层的成像区域、如果存在的吸收剂层或阻挡层的下面区域和底层的下面区域, 但不足以去除顶层的未成像区域。因此, 成像区域描述为在显影剂中“可溶”或“可去除”, 这是由于与未成像区域相比它们在显影剂中被更快地去除和溶解和/或分散。典型地, 将底层溶于显影剂中, 将吸收剂层溶解或分散在显影剂中, 和将顶层分散在显影剂中。

溶剂型碱性显影剂典型地用于负片型可成像元件, 是用于本发明的可成像元件的优异显影剂。溶剂型显影剂包括有机溶剂或有机溶剂的混合物。显影剂是单相。因此, 有机溶剂必须与水混溶, 或至少溶于显影剂到将它加入到显影剂中而不发生相分离的程度。如下溶剂和这些溶剂的混合物适用于显影剂: 苯酚与环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物, 如乙二醇苯基醚(苯氧基乙醇); 苕醇; 乙二醇和丙二醇与具有六个或更少碳原子的酸的酯, 及乙二醇、二甘醇和丙二醇与具有六个或更少碳原子的烷基的醚, 如 2-乙基乙醇和 2-丁氧基乙醇。可以使用单一有机溶剂或有机溶剂的混合物。有机溶剂典型地在显影剂中存在的浓度为约 0.5 wt%-约 15 wt%, 基于显影剂的重量, 优选约 3 wt%-约 5 wt%, 基于显影剂的重量。有用的市售溶剂型显影剂包括 ND-1 Developer、956 Developer 和 955 Developer(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA.)。其它有用的显影剂包括 pH 为约 7 或以上的水溶液。典型的含水碱性显影剂是 pH 为约 8-约 13.5, 典型地至少约 11, 优选至少约 12 的那些。有用的市售含水碱性显影剂包括 3000 Developer 和 9000 Developer(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)。

显影剂也可包括表面活性剂或表面活性剂的混合物。优选的表面活性剂包括：烷基苯磺酸酯的碱金属盐；典型地具有 6-9 个碳原子的脂族醇的硫酸单酯的碱金属盐；和典型地具有 6-9 个碳原子的碱金属磺酸盐。优选的碱金属是钠。表面活性剂或表面活性剂的混合物典型地包括约 0.5 wt%-约 15 wt%，基于显影剂的重量，优选约 3 wt%-约 8 wt%，基于显影剂的重量。显影剂也可包括缓冲体系以保持 pH 相对恒定，典型地约 5.0-约 12.0，优选约 6.0-约 11.0，更优选约 8.0-约 10.0。许多缓冲体系是本领域技术人员已知的。典型地缓冲体系包括例如水溶性胺，如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或三异丙胺与磺酸，如苯磺酸或 4-甲苯磺酸的组合；乙二胺四乙酸(EDTA)的四钠盐和 EDTA 的混合物；磷酸盐的混合物，如单碱金属磷酸盐与三碱金属磷酸盐的混合物；和碱金属硼酸盐和硼酸的混合物。水典型地包括显影剂的余量。

将显影剂由如下方式典型地施加到前体：采用足够的力量喷淋元件以去除暴露区域。或者，可以在装配了浸入型显影浴、采用水清洗的区段、胶接区段、干燥区段和电导率测量单元的处理单元中进行显影，或可以采用显影剂刷涂成像前体。在每种情况下，产生印版。显影可以在市售喷淋处理单元中进行，如 85 NS(Kodak Polychrome Graphics)。

在显影之后，采用水清洗印版并干燥。干燥可以方便地由红外辐射体或采用热空气进行。在干燥之后，可以采用胶接溶液处理印版。胶接溶液包括一种或多种水溶性聚合物，例如纤维素、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸、聚甲基丙烯酰胺、聚乙烯基甲基醚、聚甲基丙烯酸羟乙酯、明胶和多糖如葡聚糖、出芽短梗孢糖、阿拉伯树胶和藻酸。优选的材料是阿拉伯树胶。

也可以焙烧显影和胶接的版以增加版的运行长度。焙烧可以例如在约 220℃-约 240℃进行约 7 分钟-10 分钟，或在 120℃的温度下进行 30 分钟。

工业实用性

本发明的可成像元件具有优异的耐印刷间化学品如二醇醚和二丙酮醇的性能、良好的耐显影剂性能和良好的湿度保存期限。可以将它们热成像和采用含水碱性显影剂显影以形成平版印版。一旦将可成

像元件成像和显影以形成平版印版，则可以由如下方式进行印刷：将润版液和然后平版印刷油墨施加到在其表面上的图像。润版液由亲水性基材的表面吸收，该表面由成像和显影过程露出，并且油墨由未被显影过程去除的层的区域吸收。然后使用胶版印刷毡直接或间接将油墨转印到合适的接收材料(如布、纸、金属、玻璃或塑料)上以在其上提供图像的所需印记。

本发明的有利性能可以参考如下实施例观察到，这些实施例举例说明本发明但不限制本发明。

实施例

术语表

956 显影剂	溶剂型(苯氧基乙醇)碱性负性显影剂 (Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)
AIBN	2,2'-偶氮二异丁腈 (DuPont, Wilmington, Delaware, USA)
BC	2-丁氧基乙醇
BYK-307	聚乙氧基化二甲基聚硅氧烷共聚物 (BYK Chemie, Wallingford, CT, USA)
CREO® Trendsetter 3244x	市售版设定器，使用 Procom Plus 软件并具有在 830 nm 发射的激光二极管阵列 (Creo Products, Burnaby, BC, 加拿大)
DAA	二丙酮醇(4-羟基-4-甲基-2-戊酮)
显影剂 A	1 份 ND1 负性显影剂和 4 份水
DUREZ® 33816	酚醛清漆树脂，70%间甲酚/30%对甲酚；MW 45,000，由溶剂缩合而制造 (Durez, Grand island, NY, USA)
乙基紫	C.I.42600 ; CAS 2390-59-2($\lambda_{\max}=596$ nm)[(p-(CH ₃ CH ₂) ₂ NC ₆ H ₄) ₃ C ⁺ Cl] ⁻ (Aldrich, Milwaukee, WI, USA)
Electra Excel™	热敏性正片型单层调理的抑制的含酚醛清漆版印版前体 (Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)。

Goldstar™ 显影剂	正硅酸钠型含水碱性显影剂(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)
IR 染料 A	红外吸收染料($\lambda_{\max}=830\text{ nm}$)(Eastman Kodak, Rochester, NY, USA)(参见以下的结构)
IR 染料 C	2-[2-[2-氯-3-[(1,3-二氢-1,3,3-三甲基-2H-吡啶-2-亚基)亚乙基]-1-环己-1-基]乙烯基]-1,3,3-三甲基-3H-溴化吡啶鎓(Honeywell Specialty Chemicals, Morristown, NJ, USA)
LB-6564	苯酚/甲酚酚醛清漆树脂(Bakelite AG, Southampton, UK)
ND-1 显影剂	负性显影剂(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)
聚合物 1	N-苯基马来酰亚胺(41.5 mol%)、甲基丙烯酰胺(37.5 mol%)和甲基丙烯酸(21 mol%)的共聚物
SILIKOPHEN® P50X	苯基甲基聚硅氧烷树脂(Tego Chemie Service, Essen, 德国)
基材 A	电磨版、阳极化和采用聚乙烯基膦酸的溶液处理的 0.3 mm 标准尺寸铝板
基材 B	电磨版、阳极化和采用无机磷酸盐溶液处理的 0.3 mm 标准尺寸铝板
SWORD® Excel™	热敏性正片型多层印版前体(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)
XDSA	1,3-二甲基-4,6-苯二磺酰苯胺

评价过程

显影剂滴落测试 将大滴显影剂以 30 sec 间隔在 22℃放置在顶层的表面上至多 5 min。记录第一个可见侵蚀标记的时间和完全去除顶层的时间。

耐溶剂性滴落测试 将大滴的 2-丁氧基乙醇(丁基 CELLOSOLVE®)(水中 80 vol%)或二丙酮醇(水中 80 vol%)以 2 min 间隔在 22℃放置在顶层的表面上至多 16 min。观察出现对顶层损害的时间。评价去除的顶层的量(1=无去除; 10=完全去除)。

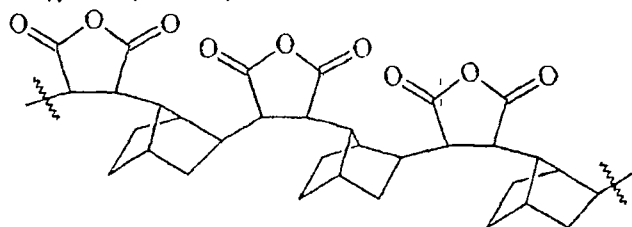
成像和加工测试 将可成像元件在 CREO® Trendsetter 3244 上在 8 瓦使用图 0 和图 12 内部测试图案热成像。成像能量是 136、115、100、88 和 79 mJ/cm²。将获得的成像的可成像元件在 30℃ 在 PK910II 处理器(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)中使用 Developer A 和 12 sec 的浸入时间显影。评价获得的平版印版的清除值(由显影剂完全去除成像区域的最低成像能量), 和最好分辨率(印版表现最好的成像能量)。

实施例 1

将马来酸酐(20.41 g)、降冰片烯(19.59 g)和干燥二氧戊环(136 g)加入到装配加热套、搅拌器、温度计和冷凝器的 500 ml 反应釜中。将混合物在氮气气氛下加热到 60℃, 并通过氮气入口管通过混合物氮气鼓泡 1 h。然后将氮气入口管从溶液取出并加入 AIBN(0.3 g)。将反应混合物在 60℃ 在氮气气氛下加热另外 24 h。

将反应混合物冷却并倾入 2 L 乙醚/己烷(50/50 体积对体积)中。将共聚物滤出, 采用乙醚/己烷洗涤几次, 并在 50℃ 干燥 48 h。产量: 25 g(62.5%)。

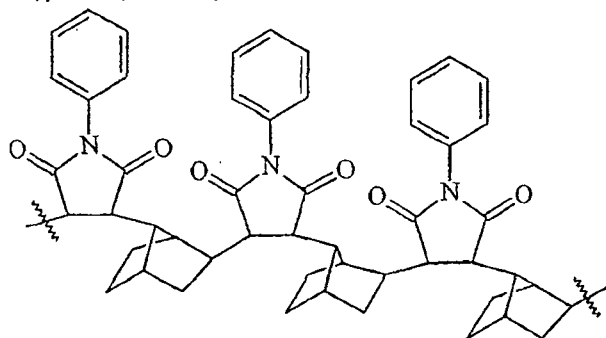
相信共聚物具有如下结构:



实施例 2

采用 N-苯基马来酰亚胺(25.91 g)和降冰片烯(14.09 g)重复实施例 1 的过程。在加入 AIBN 之后, 在 60℃ 持续加热 20 h。产量: 19.0 g(47.5%)。

相信共聚物具有如下结构:



实施例 3

可成像元件由如下过程制备。

底层：将包含 6.5 wt%在 2-丁酮/1-甲氧基-2-丙醇/ γ -丁内酯/水(按重量 65:15:10:10)的混合物中 84.5 wt%聚合物 1、15 wt% IR 染料 A 和 0.5 wt% BYK 307 的混合物的涂料溶液使用 0.03 in 绕丝棒涂覆到基材 A 上, 并将获得的元件在 135℃干燥 35 sec。底层的涂层重量: 1.5 g/m²。

顶层：将包含 7.1 wt%在二乙基酮/1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯中 99.1 wt%实施例 1 中形成的共聚物、0.4 wt%乙基紫和 0.5 wt% BYK 307 的混合物的涂料溶液使用 0.015 cm(0.006 in)绕丝棒涂覆到底层上, 并将获得的可成像元件在 135℃干燥 35 sec。顶层的涂层重量: 0.7 g/m²。

实施例 4

重复实施例 3 的过程, 区别在于在顶层中使用实施例 2 中形成的共聚物代替实施例 1 中形成的共聚物。

实施例 5

将实施例 3 和 4 中制备的可成像元件在采用显影剂 A 的显影剂滴落测试、耐溶剂性滴落测试及成像和加工测试中评价。结果见表 1、2 和 3。SWORD® ExcelTM 平版印版前体用于比较。

表 1

实施例	显影剂滴落测试(sec)		成像(mJ/cm ²)	
	第一侵蚀	去除顶层	清除值	最好分辨率
3	120	>300	88	115
4	90	>300	79	115
SWORD® Excel TM	180	>300	79	115

表 2

实施例	BC/水(80:20)滴落测试				
	2 min	4 min	6 min	8 min	16 min
3	1	1	1	1	1
4	1	1	1	1	1
SWORD® Excel TM	10	10	10	10	10

表 3

实施例	DAA/水(80:20)滴落测试				
	2 min	4 min	6 min	8 min	16 min
3	1	1	1	1	2
4	1	1	2	3	4
SWORD® Excel™	10	10	10	10	10

实施例 6

将实施例 3 中制备的可成像元件在 40℃ 和 80% 相对湿度下放入潮湿容器中 0、1、3 或 5 天并如在实施例 5 中评价。结果见表 4、5 和 6。

表 4

湿度(天)	显影剂滴落测试(sec)		成像(mJ/cm ²)	
	第一侵蚀	去除顶层	清除值	最好分辨率
0	120	>300	88	115
1	150	>300	79	115
3	150	>300	79	115
5	150	>300	79	115

表 5

湿度(天)	BC/水(80:20)滴落测试				
	2 min	4 min	6 min	8 min	16 min
0	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1
3	1	1	1	1	1
5	1	1	1	1	1

表 6

湿度(天)	DAA/水(80:20)滴落测试				
	2 min	4 min	6 min	8 min	16 min
0	1	1	1	1	2
1	1	1	1	2	2
3	1	1	2	2	3
5	1	1	2	2	3

实施例 7

将实施例 3 中制备的可成像元件在显影剂滴落测试中使用 956 显影剂评价。也将它在成像和加工测试中评价, 区别在于成像在 126、119、105、100、95、90、86、82 和 79 mJ/cm² 进行并将成像的可成像元件在 956 显影剂中以 3.5 ft/min 的加工速度显影。结果是:

采用 956 显影剂的滴落测试	120 sec
清除值	79 mJ/cm ²
最好分辨率	105 mJ/cm ²

实施例 8

使用冲压机将 SWORD® ExcelTM 可成像元件和实施例 3 中生产的可成像元件每个切割成四个 4 in 直径的盘。将每个盘称重并随后浸入 BC/水(按体积计 80/20 1 min), 清洗, 在 150℃ 烘箱中干燥 30 min, 冷却 10 min, 并再称重。然后将每个盘放入 550℃ 的烘箱中 1 h 以去除顶层和底层, 冷却 10 min, 并称重。计算通过在 BC/水(80:20)中浸泡而去除的顶层和底层的百分比。

通过在 BC/水(80:20)中浸泡 2、4、8 和 16 min 重复测试。通过在 DAA/水(80:20)中浸泡 1、2、4、8 和 16 min 重复测试。结果见表 7。

表 6
在浸泡之后剩余的数量(%)

浸泡时间 (min)	实施例 3 BC/水 80:20	SWORD® Excel TM BC/水 80:20	实施例 3 DAA/水 80:20	SWORD® Excel TM DAA/水 80:20
0	100.00	100.00	100.00	100.00
1	100.34	70.94	101.14	71.29
2	100.34	70.46	100.33	69.35
4	100.60	69.61	100.33	63.78
8	100.33	64.24	99.80	56.61
16	101.13	55.70	99.27	39.43

SWORD® ExcelTM 可成像元件在 1 min 内损失顶层和底层的约

29%，它对应于顶层的损失。另外的逐渐重量损失是由于更耐溶剂底层的损失。在实施例 3 中制备的可成像元件耐 BC/水(20:20)和 DAA/水(20:20)两者。

实施例 9

此实施例举例说明单层印版前体。在 2-丁酮/1-甲氧基丙-2-醇/ γ -丁内酯/水(65:15:10:10)中制备包含如下成分的涂料溶液(基于组合物中总固体的 wt%): 37.7 wt% LB-6564; 31.5 wt% DUREZ® 33816; 16.9 wt% 实施例 1 的共聚物; 1.45 wt% IR 染料 A; 0.45 wt% IR 染料 C; 3.9 wt% XDSA; 1.9 wt% 乙基紫; 5.8 wt% SILIKOPHEN® P50X; 和 0.4 wt% BYK-307。采用绕丝棒将涂料溶液涂覆到基材 B 上, 并在 100 °C 干燥 90 sec。顶层的涂层重量: 1.5 g/m²。

将获得的单层可成像元件和 Electra Excel™ 单层可成像元件在 120、130、140、150、160、170 和 180 mJ/cm² 成像能量下使用 CREO® Trendsetter 成像。将获得的成像的可成像元件在包含 Goldstar™ 显影剂的 MERCURY® Mark V 浸入处理器(Kodak Polychrome Graphics, Norwalk, CT, USA)中在 23.0 °C 以 750 mm/min 的加工速度加工。

采用 Gretag MacBeth D19C 显像密度计(Gretag Macbeth Color Data Systems, Wirral, UK)评价生产的图像。结果见表 7。光学密度的降低是在显影过程期间损失的顶层数量的量度。两个可成像元件在显影期间具有大约相同数量的光学密度降低。然而, 当在润版液中浸没 24 h 时, 本发明的可成像元件仅显示非常少的光学密度损失。

表 7

	速度 ^a (mJ/cm ²)	光学密度 ^b	耐显影剂 性能 ^c	耐溶剂性 ^d
实施例 9	150	1.25	-0.16	-0.01
Electra Excel™	140	1.22	-0.14	-0.89

^a 观察到最好分辨率的成像能量。

^b 印版的光学密度。

^c 在加工期间非成像区域的光学密度变化。

^d 当将印版在润版液中浸泡 24 h 时光学密度的变化。润版液包含 10 wt% 异丙醇、6 wt% Astro Mark II (BW Darrah, St. Charles, IL, USA) 和 84% 去离子水。