

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101835610 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200880112877. 2

代理人 赵苏林 林毅斌

(22) 申请日 2008. 10. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B41C 1/10 (2006. 01)

11/877, 841 2007. 10. 24 US

B41M 5/36 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 04. 23

US 2004260050 A1, 2004. 12. 23,

(86) PCT申请的申请数据

US 6548222 B2, 2003. 04. 15,

PCT/US2008/011787 2008. 10. 16

审查员 刘鹤

(87) PCT申请的公布数据

W02009/054904 EN 2009. 04. 30

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 E·克拉克 T·陶

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

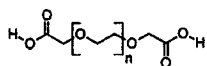
权利要求书 5 页 说明书 27 页

(54) 发明名称

负性工作可成像元件和使用方法

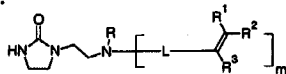
(57) 摘要

一种负性工作可成像组合物和元件,其包括引发剂组合物、红外辐射吸收性化合物、聚合粘结剂和稳定化组合物。所述成像元件可以在机显影,并且在高湿度条件下显示改善的保存期稳定性。所述稳定化组合物包含至少一个结构 (ST-I) 代表的化合物和至少一个结构 (ST-II) 代表的化合



(ST-I)

物: 其中, m 为 1 或 2, n 为



(ST-II)

1-50, m 为 1 时 R 为氢, R¹-R³独立地为氢或甲基, L 为脂肪族、碳环、杂环、杂原子的二价连接基团,或其组合。

1. 一种负性工作可成像元件,其包含基材,所述基材上具有可成像层,所述可成像层包括:

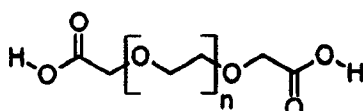
可自由基聚合的组分,

引发剂组合物,该引发剂组合物暴露于红外成像辐射下能够产生足以引发可自由基聚合基团聚合的自由基,

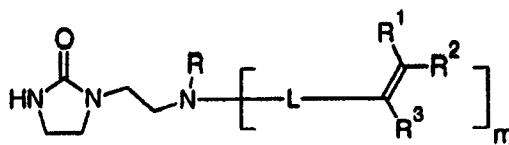
红外辐射吸收性化合物,

聚合粘结剂,和

包含至少一种结构 (ST-I) 代表的化合物和至少一种结构 (ST-II) 代表的化合物的组合物:



(ST-I)



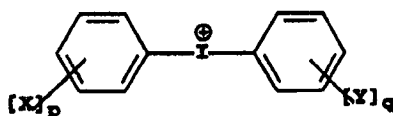
(ST-II)

其中, m 为 1 或 2, n 为 1-50, m 为 1 时 R 为氢, R^1-R^3 独立地为氢或甲基, L 为脂肪族、碳环、杂环、杂原子的二价连接基团,或其组合。

2. 权利要求 1 的元件,其中基于所述可成像层的总干重计,所述聚合粘结剂在所述可成像元件中的存在量为至少 10%,最多 90%,并且具有连接了侧挂的聚(氧化烯)侧链、氰基或二者的疏水性主链,并且所述元件可在机显影。

3. 权利要求 1 的元件,其中所述引发剂组合物包括碘盐、三嗪、金属茂或其组合。

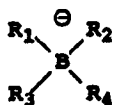
4. 权利要求 3 的元件,其中所述引发剂组合物包括碘硼酸盐,其中所述碘阳离子包括一个或多个下列结构 (IB) 代表的二芳基碘阳离子:



(IB)

其中, X 和 Y 独立地为卤基、烷基、烷氧基、芳基或环烷基,或者两个或多个相邻的 X 或 Y 基团可以组合形成带有各自的苯基的耦合碳环或杂环, p 和 q 独立地为 0 或 1-5 的整数,

所述含硼的阴离子由下列结构 (IB₂) 代表:



(IB₂)

其中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为烷基、芳基、烯基、炔基、环烷基或杂环基,或者两个或多

个 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以连接在一起形成含硼原子的杂环,这种环具有最多 7 个碳、氮、氧或氮原子。

5. 权利要求 4 的元件,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少 3 个为相同或不同的取代或未取代的芳基,其中 p 或 q 为至少 1,且 X 和 Y 取代基或稠合环中的碳原子总数为至少 6。

6. 权利要求 1 的元件,其中所述基材为具有亲水表面的硫酸阳离子化的含铝基材,其上设置有所述可成像层。

7. 权利要求 1 的元件,其中所述红外吸收性化合物为红外吸收性染料。

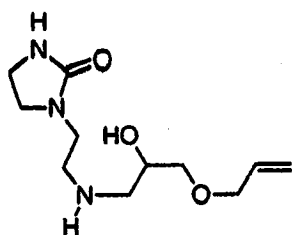
8. 权利要求 1 的元件,其中 L 为二价连接基团,为 $-O-$ 、 $-S-$ 、亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚芳基、磺酰基、羰基、 $-\text{CH}(\text{OH})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 或亚杂环基,或这种基团的两种或多种的组合。

9. 权利要求 8 的元件,其中 L 为亚甲基、亚乙基或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 。

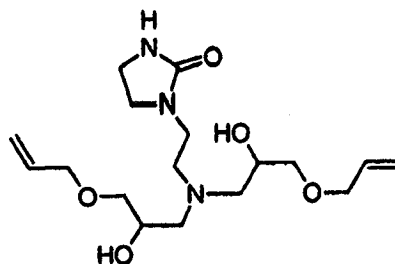
10. 权利要求 1 的元件,其中 n 为 3-20。

11. 权利要求 1 的元件,其中所述可成像层具有一个或多个结构 (ST-I) 的化合物,其为一个或多个结构 (ST-II) 的化合物的摩尔比为 0.2 : 1-10 : 1。

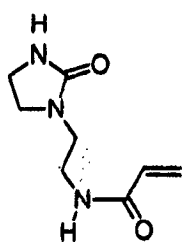
12. 权利要求 1 的元件,其中所述可成像层包含下列物质中的一个或多个:聚(乙二醇)双(羧甲基)醚、聚乙二醇二酸



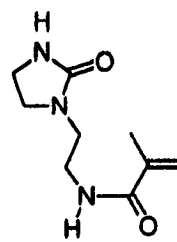
STAB-1



STAB-2



STAB-3



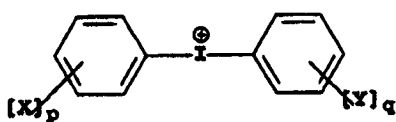
STAB-4

13. 权利要求 1 的元件,其进一步包含一个或多个磷酸酯(甲基)丙烯酸酯。

14. 权利要求 1 的元件,其中所述可成像层为最外层。

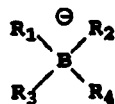
15. 权利要求 1 的元件,其中所述可成像层为最外层,

所述引发剂组合物包含碘鎓硼酸盐,其中所述碘鎓阳离子包括一个或多个下列结构 (IB) 所代表的二芳基碘鎓阳离子:



(IB)

其中, X 和 Y 独立地为卤基、烷基、烷氧基、芳基或环烷基, 或者两个或多个相邻的 X 或 Y 基团可以结合形成带有各自的苯基的稠合碳环或杂环, p 和 q 独立地为 0 或 1-5 的整数, 和所述含硼的阴离子由下列结构 (IB₂) 代表:

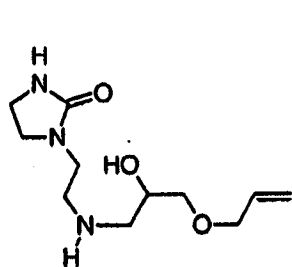
(IB₂)

其中, R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为烷基、芳基、烯基、炔基,

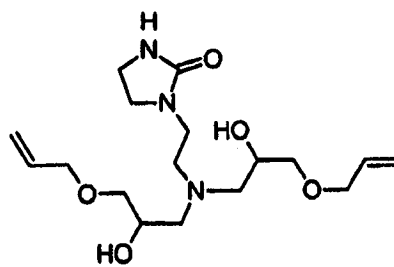
所述基材为具有亲水表面的、硫酸 - 阳极化的含铝基材, 其表面上设置了可成像层,

所述红外吸收性化合物为红外吸收性染料, 和

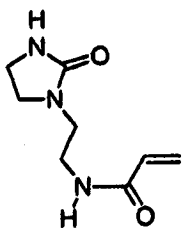
所述可成像层具有一个或多个结构 (ST-I) 的化合物, 其与一个或多个结构 (ST-II) 的化合物的摩尔比为 0.2 : 1-10 : 1, 并且包括下列物质中的两个或多个: 聚(乙二醇)双(羧甲基)醚、聚乙二醇二酸,



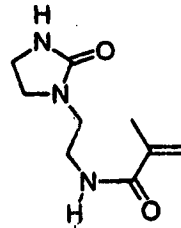
STAB-1



STAB-2



STAB-3



STAB-4

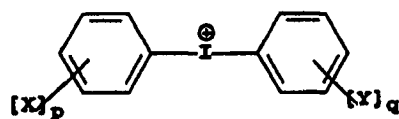
16. 一种形成平版印刷板的方法, 包括:

A) 使用红外成像辐射将权利要求 1 的可成像元件成像曝光, 以产生曝光和未曝光区域, 和

B) 在有或没有曝光后的烘焙步骤的情况下, 在润版液、平版印刷油墨或其组合存在下使所述成像曝光后元件在机显影, 以仅除去未曝光区域。

17. 权利要求 16 的方法,其用于制备具有亲水的、硫酸阳极化的含铝基材的平版印刷板。

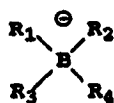
18. 权利要求 16 的方法,其中所述引发剂组合物包含碘鎓硼酸盐,其中所述碘鎓阳离子包括一个或多个下列结构 (IB) 所代表的二芳基碘鎓阳离子:



(IB)

其中,X 和 Y 独立地为卤基、烷基、烷氧基、芳基或环烷基,或者两个或多个相邻的 X 或 Y 基团可以结合形成带有各自的苯基的稠合碳环或杂环,p 和 q 独立地为 0 或 1-5 的整数,条件是 p 或 q 至少为 1,和

所述含硼的阴离子由下列结构 (IB₂) 代表:

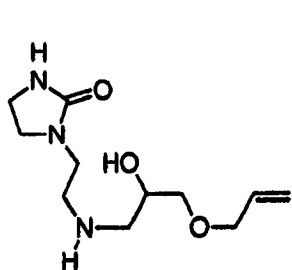
(IB₂)

其中,R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为烷基、芳基、烯基、炔基,

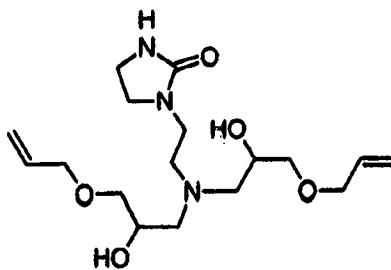
所述基材为具有亲水表面的、硫酸-阳极化的含铝基材,其表面上设置有所述可成像层,在阳离子化作用之后已经使用可进一步含有无机氟化物 (PF) 的聚(乙烯基膦酸) (PVPA) 或磷酸盐溶液对所述基材进行了处理,

所述红外吸收性化合物为红外吸收性染料,和

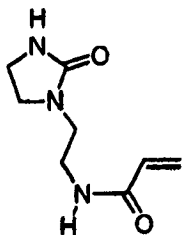
所述可成像层具有一个或多个结构 (I) 的化合物,其与一个或多个结构 (II) 的化合物的摩尔比为 0.2 : 1-10 : 1,并且包括下列物质中的一个或多个:聚(乙二醇)双(羧甲基)醚、聚乙二醇二酸,



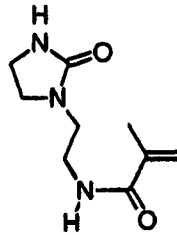
STAB-1



STAB-2



STAB-3



STAB-4

19. 一种辐射敏感性组合物,其包含:

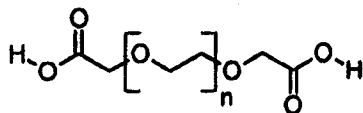
可自由基聚合的组分,

引发剂组合物,该引发剂组合物暴露于红外成像辐射下能够产生足以引发可自由基聚合基团聚合的自由基,

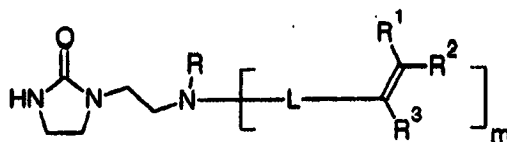
红外辐射吸收性化合物,

聚合粘结剂,和

包含至少一种结构 (ST-I) 代表的化合物和至少一种结构 (ST-II) 代表的化合物的组合物:



(ST-I)



(ST-II)

其中, m 为 1 或 2, n 为 1-50, m 为 1 时 R 为氢, R^1 - R^3 独立地为氢或甲基, L 为脂肪族、碳环、杂环、杂原子的二价连接基团,或其组合,和

结构 (ST-I) 的化合物与结构 (ST-II) 的化合物的摩尔比为 0.2 : 1-10 : 1。

20. 一种由权利要求 16 的方法形成的负性工作平版印刷板。

负性工作可成像元件和使用方法

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及显示改善的保存期稳定性并且可以在印刷机上显影的可成像元件，例如负性工作平版印刷板前体。本发明还涉及使用这些可成像元件的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 辐射敏感性组合物通常用于制备可成像材料，包括平版印刷板前体。这种组合物通常包括辐射敏感性组分、引发剂体系和粘结剂，其各自均已经成为研究的焦点，用以使物理性质、成像性能和图象特性实现各种改进。

[0005] 印刷板前体领域中最近的发展关注于可以通过激光或激光二极管成像，更尤其地可以在机成像和 / 或显影的辐射敏感性组合物的使用。激光曝光不要求常规的卤化银图形技术膜作为中间信息载体（或“掩模”），因为计算机可以直接控制激光。用于可商购获得的图像照排机的高性能激光器或激光二极管发射波长通常至少为 700nm 的辐射，因此要求该辐射敏感性组合物在电磁波谱的近红外或红外区中是敏感的。然而，其它有用的辐射敏感性组合物被设计为采用紫外线或可见辐射来成像。

[0006] 存在两种可能的使用辐射敏感性组合物制备印刷板的方法。对于负性工作印刷板，使辐射敏感性组合物中的曝光区域硬化并在显影期间洗掉未曝光区域。对于正性工作印刷板，将曝光区域溶于显影剂中，而未曝光区域形成图像。

[0007] 各种负性工作辐射组合物和可成像元件在美国专利 6,309,792(Hauck 等)，6,569,603(Furukawa)，6,893,797(Munnelly 等)，6,787,281(Tao 等) 和 6,899,994(Huang 等)，美国专利申请公开 2003/0118939(West 等)，2005/0008971(Mitsumoto 等)，2005/0204943(Makino 等) 和 2007/0184380(Tao 等)，以及 EP 1,079,276A(Lifka 等)，EP 1,182,033A(Fujimaki 等) 和 EP 1,449,650A(Goto) 中进行了描述。如例如美国专利申请公开 2005-263021(Mitsumoto 等) 和美国专利 6,071,675(Teng)，6,387,595(Teng)，6,482,571(Teng)，6,495,310(Teng)，6,541,183(Teng)，6,548,222(Teng)，6,576,401(Teng)，6,902,866(Teng) 和 7,089,856(Teng) 中所描述的，各种负性工作成像元件被设计为使用润版液、平版印刷油墨或二者进行冲洗或“在机”显影。

[0008] 文献中描述了各种使可成像元件稳定化的手段，并且在商业产品中进行了尝试。例如，美国专利 5,795,698(Fitzgerald 等) 中描述了形成两性氢键的显影能力稳定剂在平版印刷板前体中的使用。美国专利 7,175,969(Ray 等) 中描述了通过将可成像元件封入不透水的片材中而改善贮存稳定性。美国专利 7,172,850(Munnelly 等) 中使用特定的聚合粘结剂改善可在机显影的可成像元件的贮存稳定性。

[0009] 待解决的问题

[0010] 虽然现有技术的可在机显影的负性工作可成像元件显示出相当的优越性和有用的性质，但是仍需要在完全不降低成像速度的条件下改善其贮存稳定性或保存期，以及运转周期。还希望避免使用曝光后的烘焙步骤或隔氧保护涂层。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明提供一种包括基材的负性工作可成像元件，所述基材上具有可成像层，所

述可成像层包括：

[0013] 可自由基聚合的组分，

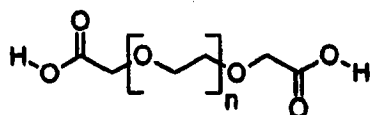
[0014] 引发剂组合物，该引发剂组合物暴露于红外成像辐射下能够产生足以引发可自由基聚合的基团的聚合的自由基，

[0015] 红外辐射吸收性化合物，

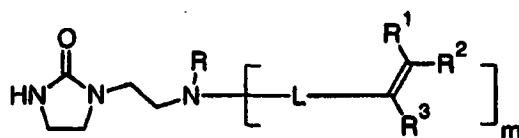
[0016] 聚合粘结剂，和

[0017] 包含至少一种结构 (ST-I) 代表的化合物和至少一种结构 (ST-II) 代表的化合物的组合物：

[0018]



(ST-I)

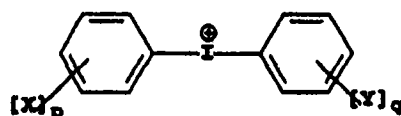


(ST-II)

[0019] 其中， m 为 1 或 2， n 为 1-50， m 为 1 时 R 为氢， R^1 - R^3 独立地为氢或甲基， L 为脂肪族、碳环、杂环、杂原子的二价连接基团，或其组合。

[0020] 在可成像元件的一些实施方案中，所述可成像层是最外层，所述引发剂组合物包含碘鎓硼酸盐，其中所述碘鎓阳离子包括一个或多个下列结构 (IB) 所代表的二芳基碘鎓阳离子：

[0021]



(IB)

[0022] 其中， X 和 Y 独立地为卤基、烷基、烷氧基、芳基或环烷基，或者两个或多个相邻的 X 或 Y 基团可以组合形成带有各自的苯基的稠合碳环或杂环， p 和 q 独立地为 0 或 1-5 的整数，

[0023] 所述含硼的阴离子由下列结构 (IB₂) 代表：

[0024]



(IB₂)

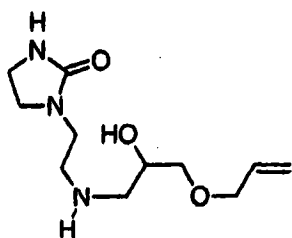
[0025] 其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为烷基、芳基、烯基、炔基，

[0026] 所述基材为具有亲水表面的、含有硫酸-阳极化的铝的基材,其表面上设置可成像层,

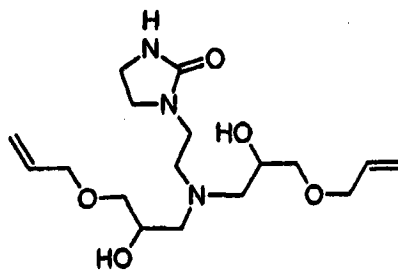
[0027] 所述红外吸收性化合物为红外吸收性染料,和

[0028] 所述可成像层具有一个或多个结构 (ST-I) 的化合物,其与一个或多个结构 (ST-II) 的化合物的摩尔比为 0.2 : 1-10 : 1,并且包括两个或多个聚(乙二醇)双(羧甲基)醚、聚乙二醇二酸,

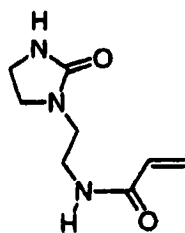
[0029]



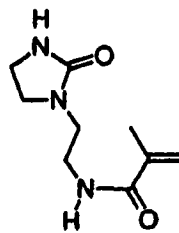
STAB-1



STAB-2



STAB-3



STAB-4

[0030] 此外,本发明提供一种辐射敏感性组合物,其包含:

[0031] 可自由基聚合的组分,

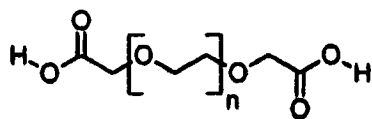
[0032] 引发剂组合物,该引发剂组合物暴露于红外成像辐射下能够产生足以引发可自由基聚合的基团的聚合的自由基,

[0033] 红外辐射吸收性化合物,

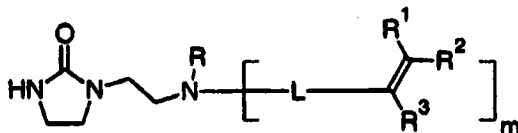
[0034] 聚合粘结剂,和

[0035] 包含至少一种选自结构 (ST-I) 和 (ST-II) 各自的化合物的组合物:

[0036]



(ST-I)



(ST-II)

[0037] 其中, m 为 1 或 2, n 为 1-50, m 为 1 时 R 为氢, R^1 - R^3 独立地为氢或甲基, L 为脂肪族、碳环、杂环、杂原子的二价连接基团, 或其组合, 和

[0038] 结构 (ST-I) 的化合物与结构 (ST-II) 的化合物的摩尔比为 0.2 : 1-10 : 1。

[0039] 本发明还包括一种方法, 其包括:

[0040] A) 使用红外成像辐射将本发明的可成像元件成像曝光, 以产生曝光和未曝光区域, 和

[0041] B) 在有或没有曝光后的烘焙步骤的情况下, 在润版液、平版印刷油墨或其组合存在下使成像曝光元件在机显影, 以仅除去未曝光区域。

[0042] 该方法可以用于例如提供负性工作平版印刷板。例如, 本发明可以用于提供在机显影的负性工作平版印刷板, 所述平版印刷板具有亲水性基材表面, 尤其是含有被硫酸-阳极化的铝的基材。

[0043] 本发明的可成像元件显示许多改善的性质, 尤其是在成像和显影之前具有改善的保存期或贮存稳定性。此外, 其显示出优异的成像速度和长的运转周期。在印刷板的制备过程中或者在元件中使用保护涂层时无需成像后的烘焙步骤即可获得这些性质。对于设计为在机显影的负性工作成像元件而言本发明是尤其有利的, 并且在所述可成像元件中可成像层被涂覆在含有被硫酸-阳极化的铝的基材上, 其中所述基材已经在阳极化之后使用聚(乙烯基磷酸)(PVPA) 溶液或磷酸盐溶液进行了处理, 其中所述溶液可以进一步含有无机氟化物 (PF) 以提高亲水性。

[0044] 发明详述

[0045] 定义

[0046] 除了文中另有说明以外, 否则当在本文中使用时, 术语“可成像元件”、“平版印刷板前体”、“印刷板前体”和“辐射敏感性组合物”意味着参考本发明的实施方案。

[0047] 此外, 除非文中另有说明, 否则本文中描述的各种组分, 例如“聚合粘结剂”、“可自由基聚合的组分”、“红外辐射吸收性化合物”、“镧盐”、“磷酸酯(甲基)丙烯酸酯”、结构 (ST-I) 和 (ST-II) 的保存稳定剂以及类似的术语还指这种组分的混合物。因此, 使用冠词“一个”, “一种”和“该”并不一定意味着仅仅指单一的组分。

[0048] 而且, 除非另外说明, 否则百分率是指干重百分率。

[0049] 对于任何关于聚合物的术语的定义说明, 应当参考 International Union of Pure and Applied Chemistry (“IUPAC”) 出版的“Glossary of Basic Terms in Polymer Science”, Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)。但是, 任何在本文中明确给出的定义都

应当被认为是决定性的。

[0050] “接枝”聚合物或共聚物是指侧链分子量至少为 200 的聚合物。

[0051] 术语“聚合物”指包括低聚物的高和低分子量聚合物,其包括均聚物和共聚物。

[0052] 术语“共聚物”是指衍生自两种或更多种不同单体的聚合物。

[0053] 术语“主链”指在聚合物中与许多侧基连接的原子(碳或杂原子)链。这种主链的一个例子是由一种或多种烯属不饱和可聚合单体的聚合获得的“全碳”主链。但是,其它主链可以包括杂原子,其中是通过缩合反应或一些其它方式形成的。

[0054] 可成像元件

[0055] 所述可成像元件包括设置在适当的基材上以形成可成像层的辐射敏感性组合物。所述可成像元件可用在需要使用适当的辐射进行聚合来施用可聚合涂层的任何情况下,尤其可用在希望除去涂层的未曝光区域而不是除去曝光区域的情况下。辐射敏感性组合物可以用于制备可成像元件中的可成像层,例如用于集成电路的印刷电路板、微光学器件、滤色片、光掩模,和印刷形式,例如下面将更详细定义的平版印刷板前体中。所述辐射敏感性组合物还可以用在使用适当的辐射,尤其是红外线或热辐射可以实现固化的任何场合或涂层(例如油漆组合物)中。

[0056] 所述辐射敏感性组合物(和可成像层)包括一种或多种可自由基聚合的组分,各个组分含有一个或多个采用自由基引发可以聚合的可自由基聚合的基团。例如,这种可自由基聚合的组分能够含有一个或多个另外的可聚合烯属不饱和基团、可交联的烯属不饱和基团、可开环聚合的基团、叠氨基、芳基重氮盐基团、芳基重氮磺酸酯基团或其组合的一种或多种可自由基聚合的单体或低聚物。类似的,还可以使用具有这种可自由基聚合基团的可交联聚合物。

[0057] 可以聚合或交联的适当的烯属不饱和组分包括具有一个或多个可聚合基团的可聚合的烯属不饱和单体,包括醇的不饱和酯,例如多元醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。还可以使用低聚物或预聚物,例如氨基丙烯酸酯和氨基甲基丙烯酸酯、丙烯酸环氧酯和甲基丙烯酸环氧酯、聚酯丙烯酸酯和聚酯甲基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯和聚醚甲基丙烯酸酯,和不饱和聚酯树脂。在一些实施方案中,所述可自由基聚合的组分包含羧基。

[0058] 有用的可自由基聚合的组分包括可自由基聚合的单体或低聚物,其包含另外的可聚合烯属不饱和基团,包括多个丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团及其组合,或者可自由基交联的聚合物。可自由基聚合的化合物包括衍生自具有多个可聚合基团的脲氨酯(甲基)丙烯酸酯或氨酯(甲基)丙烯酸酯的那些物质。例如,可自由基聚合的组分可以通过使基于六亚甲基二异氰酸酯的**DESMODUR®** N100 脂肪族多异氰酸酯树脂(Bayer Corp., Milford, Conn.)与羟基丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯反应来制备。有用的可自由基聚合的化合物包括可购自 Kowa American 的 NKEster A-KPH(季戊四醇六丙烯酸酯),和可购自 Sartomer Company, Inc. 的 Sartomer399(季戊四醇五丙烯酸酯)、Sartomer355(二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯)、Sartomer295(季戊四醇四丙烯酸酯),和 Sartomer415[乙氧基化(20) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯]。

[0059] 另外的其它有用的可自由基聚合的组分包括高度支化的聚酯丙烯酸酯低聚物,例如那些可商购自 Sartomer Company, Inc. 的 CN2300、CN2301、CN2302、CN2303 和 CN2304。

[0060] 许多其它可自由基聚合的组分为本领域技术人员已知的,而且在相当多的文献中

进行了描述,包括:Photoreactive Polymers:The Science and Technology of Resists,A Reiser,Wiley,New York,1989,102-177 页,B. M. Monroe,Radiation Curing:Science and Technology,S. P. Pappas,Ed.,Plenum,New York,1992,399-440 页,和“Polymer Imaging”,A. B. Cohen 和 P. Walker, Imaging Processes and Material, J. M. Sturge 等 (Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York,1989,226-262 页。例如,有用的可自由基聚合的组分还在 EP 1,182,033A1(上面指出),从 [0170] 段开始进行了描述,在美国专利 6,309,792(Hauck 等),6,569,603(Furukawa) 和 6,893,797(Munnelly 等) 中进行了描述。

[0061] 在一些实施方案中,可自由基聚合的组分包含羧基,所述羧基的量足以提供大于 0mg KOH/克可聚合组分,通常从 0 至最高 200mg KOH/克且包括 200mg KOH/克可聚合组分的酸值。含羧基的可自由基聚合的化合物可以按许多方法制备。例如,含羧基的低聚物可以按照美国专利 4,228,232(Rousseau) 的第 4 栏(42 行)-第 5 栏(19 行)和第 7 栏(14 行)-第 8 栏(45 行)的教导中所描述的来制备。优选可以在可自由基聚合部分加成之后通过使低聚物主链上剩余的羟基与含游离羧基的化合物(例如二羧酸或酸酐)反应而将羧基添加到该低聚物中。所得的低聚物可以聚合而提供希望的羧基取代的聚合物。

[0062] 可选地,类似于美国专利 5,919,600(Huang 等)中描述的烯丙基官能化聚氨酯的制备,聚(脲氨酯)丙烯酸酯或聚(氨酯)丙烯酸酯可以由二异氰酸酯与含游离羧基的二元醇的反应制备。

[0063] 除此之外或者代替上述可自由基聚合的组分,所述辐射敏感性组合物可以包括含有连接在主链上的侧链的聚合材料,所述侧链包括能够对引发剂组合物所产生的自由基(下面描述的)发生响应而聚合(交联)的一个或多个可自由基聚合的基团(例如烯属不饱和基团)。每个分子中至少可具有两个这些侧链。所述可自由基聚合的基团(或者烯属不饱和基团)可以为连接在聚合主链上的脂肪族或芳香族丙烯酸酯侧链的一部分。通常,每个分子中至少有 2 个至最多 20 个这种基团,或者通常每个分子中有 2-10 个这种基团。

[0064] 这种可自由基聚合的聚合物还可以包括亲水性基团,包括但不限于羧基、磺基或磷酸基,所述基团直接连接在主链上或者作为非可自由基聚合侧链的侧链的一部分而连接。

[0065] 可以以此方式使用的包含聚合物的有用商品包括 Bayhydrol[®] UVVP LS 2280、Bayhydrol[®] UV VP LS 2282、Bayhydrol[®] UV VP LS 2317、Bayhydrol[®] UV VP LS 2348 和 Bayhydrol[®] UV XP 2420,其全部可购自 Bayer Material Science,以及 Laromer[™] LR 8949、Laromer[™] LR 8983 和 Laromer[™] LR 9005,其全部可购自 BASF。

[0066] 在辐射敏感性组合物或可成像层中可以存在一种或多种可自由基聚合的组分(单体、低聚的或聚合的),基于所述组合物或可成像层的总干重计,其量至少为 10 重量%,最多为 70 重量%,通常为 20-50 重量%。可自由基聚合的组分与总聚合粘结剂(下面进行描述)的重量比一般为 5 : 95-95 : 5,通常为 10 : 90-90 : 10,或者甚至为 30 : 70-70 : 30。

[0067] 辐射敏感性组合物还包括引发剂组合物,所述组合物在该组合物暴露于成像红外辐射下时能够产生足以引发所述可自由基聚合组分的聚合,其中所述成像红外辐射响应的光谱范围至少为 700nm,最高为且包括 1400nm(通常为 700-1200nm)。

[0068] 在大部分实施方案中,所述产生自由基物质为鎘盐。这些物质在涉及辐射敏感性组分的文献中进行了很好地定义。所述鎘盐包括但不限于硫、氧基氧化硫、氧基硫、氧化硫、铵、N-烷氧基吡啶鎘、硒鎘、砷鎘、磷、重氮鎘和卤鎘盐。美国专利申请公开 2002/0068241(Oohashi 等)、WO 2004/101280(Munnelly 等)和美国专利 5,086,086(Brown-Wensley 等)、5,965,319(Kobayashi)和 6,051,366(Baumann 等)中提供了有用的鎘盐的其它细节,包括代表性的例子。例如,适当的鎘盐包括含四个有机取代基的带正电的高价磷原子。适当的硫盐,例如三苯基硫盐包括含三个有机取代基的带正电的高价硫。适当的重氮盐具有带正电的偶氮基(即 $-N=N^+$)。适当的铵盐包括含四个有机取代基的带正电的氮原子,例如取代的季铵盐,和季氮杂环例如 N-烷氧基吡啶鎘盐。适当的卤鎘盐包括含两个有机取代基的带正电的高价卤原子,例如碘鎘盐。所述鎘盐通常包括适当数目的带负电的平衡离子,例如卤离子、六氟磷酸根、硫代硫酸根、六氟铋酸根、四氟硼酸根、磺酸根、氢氧根、高氯酸根、正烷基三芳基硼酸根(例如丁基三苯基硼酸根)、四芳基硼酸根(例如四苯基硼酸根),以及本领域熟练技术人员显而易见的其它鎘盐。

[0069] 碘鎘阳离子尤其有用。在一个实施方案中,所述鎘盐具有带正电的碘鎘、(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-部分和适当的带负电的平衡离子。这种碘鎘盐的代表性离子可以作为 Irgacure[®] 250 购自 Ciba Specialty Chemicals(Tarrytown, NY),其为 (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]碘鎘六氟磷酸盐,供给形式为 75%的碳酸异丙烯酯溶液。

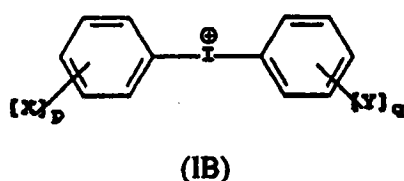
[0070] 有用的碘鎘盐是所属领域公知的,包括但不限于美国专利申请公开 2002/0068241(Oohashi 等)、WO 2004/101280(Munnelly 等)和美国专利 5,086,086(Brown-Wensley 等)、5,965,319(Kobayashi)和 6,051,366(Baumann 等)。例如,有用的碘鎘盐包括带正电的碘鎘、(4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]-部分和适当的带负电的平衡离子。这种碘鎘盐的代表性离子可以作为 Irgacure[®] 250 购自 Ciba Specialty Chemicals(Tarrytown, NY),其为 (4-甲基苯基)[4-(2-甲基丙基)苯基]碘鎘六氟磷酸盐,供给形式为 75%的碳酸丙烯酯溶液。

[0071] 所述碘鎘阳离子可以与适当数目的带负电的平衡离子成对,所述平衡离子例如为卤离子、六氟磷酸根、硫代硫酸根、六氟铋酸根、四氟硼酸根、磺酸根、氢氧根、高氯酸根,其它所属领域熟练技术人员显而易见的形成适当碘鎘盐的离子。

[0072] 因此,所述碘鎘阳离子可以提供为一种或多种碘鎘盐的一部分,如下所述,碘鎘阳离子可以提供为碘鎘硼酸盐。例如,碘鎘阳离子和含硼的阴离子可以以下述结构 (IB) 和 (IBz) 之组合的盐的一部分提供。

[0073] 一种类型的有用的碘鎘盐包括由下列结构 (IB) 代表的二芳基碘鎘阳离子:

[0074]



[0075] 其中, X 和 Y 独立地为卤基(例如,氟、氯或溴),具有 1-20 个碳原子的取代或未取

代的烷基（例如，甲基、氯甲基、乙基、2-甲氧基乙基、正丙基、异丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、所有的支链和直链戊基、1-乙基戊基、4-甲基戊基、所有己基异构体、所有辛基异构体、苄基、4-甲氧基苄基、对甲基苄基、所有十二烷基异构体、所有二十烷基异构体，和取代或未取代的单-和多-支链和直链卤代烷基），具有1-20个碳原子的取代或未取代的烷氧基（例如，取代或未取代的甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、(2-羟基十四烷基)氧基，和各种其它直链和支链亚烷基氧基烷氧基），在碳芳环上具有6或10个碳原子的取代或未取代的芳基（例如，取代或未取代的苯基和萘基，包括单-和多卤代苯基和萘基），或者在环结构中具有3-8个碳原子的取代或未取代的环烷基（例如，取代或未取代的环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基和环辛基）。通常，X和Y独立地为具有1-8个碳原子的取代或未取代的烷基、具有1-8个碳原子的烷氧基，或者在环中具有5或6个碳原子的环烷基，更优选，X和Y独立地为具有3-6个碳原子的取代或未取代的烷基（尤其为具有3-6个碳原子的支链烷基）。因此，X和Y可以为相同或不同的基团，各个X基团可以为相同或不同的基团，各个Y基团可以为相同或不同的基团。“对称”和“不对称”二芳基碘鎓硼酸盐化合物都是可以预期的，但是优选“对称”化合物（即，其在两个苯环上具有相同的基团）。

[0076] 此外，两个或多个相邻的X或Y基团可以结合形成含各自的苯基的稠合碳环或杂环。

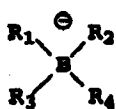
[0077] X和Y可以在苯环的任意位置上，但是其通常在一个或两个苯环的2-或4-位上。

[0078] 无论碘鎓阳离子上存在何种类型的X和Y基团，X和Y取代基上的碳原子总数通常至少为6，通常至少为8，最长达40个碳原子。因此，在一些化合物中，一个或多个X基团可以包含至少6个碳原子，而Y不存在（q为0）。可选地，一个或多个Y基团可以包含至少6个碳原子，而X不存在（p为0）。而且，一个或多个X基团可以包含至少6个碳原子，而一个或多个Y基团可以包含至少6个碳原子，只要X和Y上的碳原子总数至少为6即可。再者，在两个苯环上的碳原子总数可至少为6。

[0079] 在结构IB中，p和q独立地为0或1-5的整数，在许多实施方案中，p或q至少为1。通常，p和q都至少为1，或者p和q各自为1。因此，应当理解未被X或Y基团取代的苯环上的碳原子在那些环位置上具有氢原子。

[0080] 有用的碘鎓盐中的含硼阴离子是含四个连在硼原子上的有机基团的有机阴离子。这种有机阴离子可以为脂肪族、芳香族、杂环或这些的任意组合。通常，所述有机基团为取代或未取代的脂肪族或碳环芳香族基团。例如，有用的含硼阴离子可以由下列结构（IBz）代表：

[0081]



(IBz)

[0082] 其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地为具有1-12个碳原子的非氟烷基的取代或未取代的烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、所有戊基异构体、2-甲基戊基、所有己基异构体、2-乙基己基、所有辛基异构体、2,4,4-三甲基戊基、所有壬基异构体、所有癸基异构体、所有十一烷基异构体、所有十二烷基异构体、甲氧基甲基和苄基）。在芳香

环中具有 6-10 个碳原子的取代或未取代碳环芳基（例如苯基、对甲基苯基、2,4-甲氧基苯基、萘基和五氟苯基），具有 2-12 个碳原子的取代或未取代的烯基（例如，乙烯基、2-甲基乙烯基、烯丙基、乙烯基苄基、丙烯酰基和巴豆酰基），具有 2-12 个碳原子的取代或未取代的炔基（例如，乙炔基、2-甲基乙炔基和 2,3-丙炔基），在环结构上具有 3-8 个碳原子的取代或未取代的环烷基（例如，环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基和环辛基），或者具有 5-10 个碳、氧、硫和氮原子的取代或未取代的杂环基（包括芳香族和非芳香族基团，例如取代或未取代的吡啶基、嘧啶基、咪唑基、吡咯基、咪唑基、三唑基、四唑基、吡啶基、喹啉基、噁二唑基和苯并噁唑基）。可选地，两个或多个 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以连接在一起形成含硼原子的杂环，这种环具有最多 7 个碳、氮、氧或氮原子。 R_1 - R_4 中的任何一个都不含有卤素原子，尤其是氟原子。

[0083] 通常， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 如上面的定义，独立地为取代或未取代的烷基或芳基，更通常， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中的至少 3 个为相同或不同的取代或未取代芳基（例如取代或未取代的苯基）。例如， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以全部为相同或不同的取代或未取代芳基，或者所有基团为相同的取代或未取代苯基。 Z^- 可以为四苯基硼酸根，其中苯基为取代或未取代的（例如，全部为未取代的苯基）。

[0084] 一些代表性的碘鎓硼酸盐化合物包括但不限于 4-辛氧基苯基苯基碘鎓四苯基硼酸盐、[4-[(2-羟基十四烷基)-氧基]苯基]苯基碘鎓四苯基硼酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓四苯基硼酸盐、4-甲基苯基-4'-己基苯基碘鎓四苯基硼酸盐、4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓四苯基硼酸盐、双(叔丁基苯基)碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、4-己基苯基-苯基碘鎓四苯基硼酸盐、4-甲基苯基-4'-环己基苯基碘鎓正丁基三苯基硼酸盐、4-环己基苯基-4'-苯基碘鎓四苯基硼酸盐、2-甲基-4-叔丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓四苯基硼酸盐、4-甲基苯基-4'-苯基苯基碘鎓四[3,5-双(三氟甲基)苯基]-硼酸盐、4-甲氧基苯基-4'-环己基苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、4-甲基苯基-4'-十二烷基苯基碘鎓四(4-氟苯基)硼酸盐、双(十二烷基苯基)碘鎓四(五氟苯基)-硼酸盐，和双(4-叔丁基苯基)碘鎓四(1-咪唑基)硼酸盐。还可以将这些化合物的两个或多个的混合物用在碘鎓硼酸盐引发剂组合物中。

[0085] 通常，这种二芳基碘鎓硼酸盐可以通过芳基碘化物与取代或未取代的芳烃反应，之后与硼酸根阴离子进行离子交换来制备。各种制备方法细节在美国专利 6,306,555 (Schulz 等) 以及其中所引的参考文献，以及 Crivello, J. Polymer Sci., Part A: Polymer Chemistry, 37, 4241-4254 (1999) 中进行了描述。

[0086] 基于总干重计，鎓盐（例如碘鎓盐）在辐射敏感性组合物或可成像层中的存在量为至少 1%，最多为且包括 30%，通常为至少 4%，最多且包括 20%。鎓盐的最佳量可以根据各种化合物和所希望且对所属领域熟练技术人员显而易见的辐射敏感性组合物的敏感性而不同。

[0087] 其它引发剂组合物可以包括一种或多种吡嗪化合物，如例如美国专利 6,936,384 (Munnelly 等) 中所作的描述。这些化合物是含有由碳和氮原子形成的 6-元环的有机杂环化合物。吡嗪化合物包括杂环基团，例如吡啶、二嗪和三嗪基团，以及具有与一个或多个芳香族环例如碳芳环稠合的吡啶、二嗪和三嗪取代基的多环化合物。因此，所述吡嗪化合物包括例如具有喹啉、异喹啉、苯并二嗪或萘并二嗪取代基的化合物。单环和多环吡

嗪化合物都是有用的。

[0088] 特别有用的吡嗪化合物是三嗪化合物,其包括含有 3 个碳原子和 3 个氮原子的 6-元环,例如美国专利 6,309,792(Hauck 等)、6,010,824(Komano 等)、5,885,746(Iwai 等)、5,496,903(Watanabe 等)和 5,219,709(Nagasaka 等)中描述的那些化合物,所有文献结合进本文中作为参考。

[0089] 如果希望,还可以使用吡嗪鎓形式的吡嗪化合物。在吡嗪鎓化合物中,吡嗪环中的氮原子的季铵化取代基能够作为自由基释放。使吡嗪鎓核的环氮原子季铵化的烷氧基取代基可以选自各种烷氧基取代基。

[0090] 卤甲基取代的三嗪,例如三卤甲基三嗪尤其可用在引发剂组合物中。这类代表性的化合物包括但不限于 1,3,5-三嗪衍生物,例如具有 1-3 个 $-CX_3$ 基团的那些化合物,其中 X 独立地代表氯或溴原子,包括多卤代甲基取代的三嗪和其它三嗪,例如 2,4-三氯甲基-6-甲氧基苯基三嗪、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、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、2-(4-甲基苯硫基)-4,6-双(三氯甲基)-2-三嗪、2-(4-氯苯基-4,6-双(三氯甲基)-2-三嗪)、2,4,6-三(三氯甲基)-2-三嗪和 2,4,6-三(三溴甲基)-2-三嗪。

[0091] 吡嗪化合物,尤其是三嗪化合物可以单独或与一种或多种助引发剂,例如二茂钛、单-和多羧酸、六芳基双咪唑组合使用,如例如专利 4,997,745(Kawamura 等)中的描述。

[0092] 一些组合物可以包括一种或多种金属茂,其为具有一个或多个任选在一个或全部环碳上被取代的环戊二烯基配体的有机金属化合物。5-元配体环上的各个碳与过渡金属中心配位。已知金属茂具有多种过渡金属,包括铁、钛、钨、钼、镍、钴、铬、锆和锰。

[0093] 例如,二茂铁具有通过至少一个环戊二烯配体配位的铁中心,但是二茂铁还包括双环戊二烯基“夹心”化合物。适当的二茂铁化合物包括具有配位在铁中心上的六配位点苯配体的那些化合物。这种化合物的例子在美国专利 6,936,384(Munnell 等)第 7 栏中进行了描述。其它适当的二茂铁包括具有卤化、芳基取代或卤代芳基取代的环戊二烯配体。

[0094] 二茂钛也可以用在本发明的实践中。这种化合物具有通过至少一个五合环戊二烯配体配位的钛中心,其通常包括已知可作为有机金属配合物的另外的配体。一些适当的二茂钛化合物在其结构中包括芳基配体、卤代芳基配体或吡咯取代的芳基配体。有用的二茂钛的例子包括美国专利 6,936,384(上述的)第 8 栏中描述的那些化合物。一个可商购获得的二茂钛是 Ciba Specialty Chemicals 以 Irgacure[®] 784 出售的(双)环戊二烯基-(双)2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)苯-1-基钛,如下面实施例中所述的。其它适当的二茂钛在美国专利 4,548,891(Riediker 等)、4,590,287(Riediker 等)、5,008,302(Husler 等)、5,106,722(Husler 等)、6,010,824(Komano 等)和 6,153,660(Fujimaki 等)中进行了描述。

[0095] 辐射敏感性组合物和可成像层还可以包括杂环巯基化合物,包括巯基三唑、巯基苯并咪唑、巯基苯并噁唑、巯基苯并噻唑、巯基苯并噁二唑、巯基四唑,例如美国专利 6,884,568(Timpe 等)中描述的那些化合物,基于辐射敏感性组合物的干固体计,其量为至

少 0.5, 最多达且包括 10 重量%。有用的巯基三唑包括 3- 巯基 -1, 2, 4- 三唑、4- 甲基 -3- 巯基 -1, 2, 4- 三唑、5- 巯基 -1- 苯基 -1, 2, 4- 三唑、4- 氨基 -3- 巯基 -1, 2, 4, - 三唑、3- 巯基 -1, 5- 二苯基 -1, 2, 4- 三唑和 5-(对氨基苯基)-3- 巯基 -1, 2, 4- 三唑。

[0096] 可实际用于本发明中的一些有用的引发剂 / 助引发剂组合包括但不限于下列:

[0097] a) 上述三唑与助引发剂的组合, 所述助引发剂为具有至少 2 个羧酸基团的 N- 芳基、S- 芳基或 O- 芳基多元羧酸, 其中至少一个羧基键合在所述芳基部分的氮、硫或氧原子上 (例如苯胺二乙酸及其衍生物),

[0098] b) 上述三唑与助引发剂的组合, 所述助引发剂为上述的硫醇衍生物,

[0099] c) 碘鎓盐 (例如碘鎓硼酸盐) 与助引发剂的组合, 所述助引发剂为上述的金属茂 (例如二茂钛或二茂铁), 和

[0100] d) 上述碘鎓盐 (例如二芳基碘鎓四芳基硼酸盐) 与助引发剂的组合, 所述助引发剂为上述的巯基三唑。

[0101] 所述辐射敏感性组合物通常包括一种或多种吸收成像辐射的辐射吸收性化合物, 或者使所述组合物对 750nm-1500nm, 最高达且包括 1500nm (近 IR 和 IR) 的成像辐射敏感。因此, 辐射敏感性组合物和成像层通常包括一种或多种红外辐射吸收化合物 (如颜料或染料), 其吸收成像红外辐射, 或者使所述组合物对在上述电磁光谱的 IR 区域内具有 λ_{\max} 的成像辐射敏感。

[0102] 适当的 IR 染料的例子包括但不限于偶氮染料、方酸染料、croconate 染料、三芳基胺染料、噻唑鎓染料、吡啶鎓染料、氧杂菁染料、oxazolium 染料、花青染料、部花青染料、酞菁染料、吡啶菁染料、吡啶三碳菁染料、噁三碳菁染料、硫菁染料、噻三碳菁染料、部花青染料、隐花青染料、萘酞菁染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、chalcogenopyryloarylidene 和 bi (chalcogenopyrylo) 聚甲川染料、氧基中氮茛染料、吡喃鎓染料、吡啶啉偶氮染料、噁嗪染料、萘醌染料、葱醌染料、醌亚胺染料、甲川染料、芳基甲川染料、斯夸昔染料、噁唑染料、克酮素染料、吡吩染料和上述染料类的任何取代或离子形式。适当的染料还在美国专利 5, 208, 135 (Patel 等)、6, 569, 603 (上述的) 和 6, 787, 281 (上述的)、WO 2004/101280 (Munnelly 等) 和 EP 公开 1, 182, 033 (上述的) 中进行了描述。有用的 IR 染料的进一步细节在 EP 438, 123A (Murofushi 等) 和美国专利 7, 135, 271 (Kawauchi 等) 中进行了描述。

[0103] 除了低分子量 IR- 吸收性染料之外, 还可以使用与聚合物键接的 IR 染料部分。此外, 也可以使用 IR 染料阳离子, 即该阳离子是染料盐的 IR 吸收性部分, 该染料盐与侧链中包含羧基、磺基、二氧磷基或膦酰基的聚合物发生离子相互作用。

[0104] 近红外吸收性花青染料也是有用的, 例如在美国专利 6, 309, 792 (Hauck 等)、6, 264, 920 (Achilefu 等)、6, 153, 356 (Urano 等) 和 5, 496, 903 (Watanabe 等) 中进行了描述。适当的染料可以使用常规方法和原料来形成或由各种商业源, 包括 American Dye Source (Baie D' Urfe, Quebec, 加拿大) 和 FEW Chemicals (德国) 获得。用于近红外二极管激光束的其它有用的染料, 在例如美国专利 4, 973, 572 (DeBoer) 中进行了描述。

[0105] 有用的 IR 染料包括但不限于下列化合物, 包括用在下面实施例中的鉴定为 IR 染料 A 的 IR 染料。

[0106] 基于总干重计, 辐射吸收性化合物通常可以以至少 1% 和最多达且包括 30%, 通

常为至少 2%，最多达且包括 15% 的量存在于辐射敏感性组合物和成像元件中。取决于所用的具体化合物，为此目的所需的特殊量对于所属领域熟练技术人员来说是显而易见的。

[0107] 辐射敏感性组合物或可成像层包括一种或多种聚合粘结剂，尤其是有助于在机显影的聚合粘结剂。

[0108] 有用的聚合粘结剂包括但不限于（甲基）丙烯酸和酸酯树脂 [例如（甲基）丙烯酸酯]、聚乙烯醇缩醛、酚醛树脂、衍生自一种或多种（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯腈、苯乙烯、N-取代环状亚胺或马来酸酐的聚合物，包括 EP 1,182,033 (Fujimaki 等) 和美国专利 6,309,792 (Hauck 等)、6,352,812 (Shimazu 等)、6,569,603 (Furukawa 等) 和 6,893,797 (Munnelly 等) 中描述的那些物质。还可以使用的是美国专利 7,175,949 (Tao 等) 中描述的乙烯基咪唑聚合物，和美国专利申请公开 2007/0184380 (Tao 等) 中描述的具有侧乙烯基的聚合物。还有用的是颗粒形式的聚乙二醇甲基丙烯酸酯 / 丙烯腈 / 苯乙烯共聚物、羧基苯甲基丙烯酰胺 / 丙烯腈 / 甲基丙烯酰胺 / N-苯基马来酰亚胺的溶解共聚物、聚乙二醇甲基马来酸酯 / 丙烯腈 / 乙烯基咪唑 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸的共聚物、N-苯基马来酰亚胺 / 甲基丙烯酰胺 / 甲基丙烯酸、氨酯 - 丙烯酸中间体 A (对甲苯磺酰基异氰酸酯与羟乙基甲基丙烯酸酯的反应产物) / 丙烯腈 / N-苯基马来酰亚胺，和 N-甲氧基甲基甲基丙烯酰胺 / 甲基丙烯酸 / 丙烯腈 / 正苯基马来酰亚胺。

[0109] 一些特别有用的聚合粘结剂包括能够使可成像元件可“在机”显影的具有侧挂的聚（环氧烷烃）侧链的聚合物的聚合乳液或分散剂。这种主要的聚合粘结剂在例如美国专利 6,582,882 (上述的)、6,899,994 (上述的) 和 7,172,850 (Munnelly 等) 和美国专利申请公开 2005/0123853 (Munnelly 等) 中进行了描述。这些主要的聚合粘结剂通常作为离散颗粒存在于可成像层中。

[0110] 其它有用的聚合粘结剂具有疏水性主链，并且包括下列 a) 和 b) 二者的重复单元，或者仅包括 b) 重复单元：

[0111] a) 具有与疏水性主链直接连接的侧挂氰基的重复单元，和

[0112] b) 具有含聚（氧化烯）链段的亲水性侧挂基的重复单元。

[0113] 这些聚合粘结剂包含聚（氧化烯）链段，例如聚（氧化乙烯）链段。这些聚合物可以为具有主链聚合物和聚（氧化烯）侧挂侧链或链段的接枝共聚物或具有含（氧化烯）重复单元和含非（氧化烯）重复单元的嵌段的嵌段共聚物。接枝和嵌段共聚物都可以另外具有与疏水性主链直接连接的侧挂氰基。氧化烯构成单元通常是 C₁-C₆ 氧化烯基团，更通常为 C₁-C₃ 氧化烯基团。烯部分可以是直链或支链的，或者为其取代的变型。聚（氧化乙烯）和（氧化丙烯）链段是可以使用的。

[0114] 仅仅举例来说，这种重复单元可以包括含氰基、被氰基取代的烯基或被氰基封端的烯基的侧挂基团。重复单元还可以衍生自可聚合的烯属不饱和单体，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯或其组合。但是，还可以通过其它常规方式将氰基引入到聚合物中。这种含氰基的聚合粘结剂的例子在例如美国专利申请公开 2005/003285 (Hayashi 等) 中进行了描述。

[0115] 再举例来说，这种聚合粘结剂可以通过使适当的可聚合烯属不饱和单体或大分子单体的组合或混合物聚合而形成，例如：

[0116] A) 丙烯腈、甲基丙烯腈或其组合，

[0117] B) 丙烯酸或甲基丙烯酸的聚(氧化烯)酯,例如聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯、聚(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯或其组合,和

[0118] C) 任选地,单体例如丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、羟苯基苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或这种单体的组合。

[0119] 这种聚合粘结剂中聚(氧化烯)链段的量为 0.5-60 重量%,通常为 2-50 重量%。嵌段共聚物中(氧化烯)链段的量通常为 5-60 重量%,通常为 10-50 重量%。具有聚(氧化烯)侧链的聚合粘结剂以离散颗粒形式存在也是可能的。

[0120] 基于总干重计,所述聚合粘结剂通常以至少 10%,最多 90%,通常为 10-70%的量存在于辐射敏感性组合物(或可成像层)中。这些粘结剂可以包含最多达所有聚合粘结剂(包括下述的任何辅助聚合粘结剂)的干重的 100%。

[0121] 例如,基于可成像层的总干重计,聚合粘结剂可以以至少 10%,最多 90%的量存在于可成像层中,并且具有其上连接了侧挂聚(氧化烯)侧链、氰基或二者的疏水主链,并且所述元件可以在机显影。

[0122] 除了上述的聚合粘结剂之外,还可以将辅助聚合粘结剂用在用于在机显影的辐射敏感性组合物或可成像层中。这种辅助聚合粘结剂可以为所属领域已知的用于负性工作辐射敏感性组合物中的任何粘结剂,包括用于可脱机显影的元件中的那些粘结剂。基于可成像层中辐射敏感性组合物的干燥涂层重量计,辅助聚合粘结剂的存在量可以为 1.5-70 重量%,通常为 1.5-40%,而且其可以包括所有聚合粘结剂干重的 30-60 重量%。

[0123] 辅助聚合粘结剂还可以为具有含多个(至少两个)氨基部分的主链的颗粒聚合物。如动态光散射法所确定的,这种聚合粘结剂通常具有至少 2,000,通常至少 100,000-500,000,或者 100,000-300,000 的分子量(M_n)。这些聚合粘结剂通常以颗粒形式存在于辐射敏感性组合物或可成像层中,意味着其在室温下作为离散颗粒存在,例如存在于含水分散体中。但是,所述颗粒还可以是部分聚结或者变形的,例如在用于干燥涂覆的可成像层制剂的温度下。甚至在该条件下,颗粒状结构仍未被破坏。在大部分实施方案中,这些聚合粘结剂的平均粒径为 10-300nm,通常平均粒径为 30-150nm。颗粒状辅助聚合粘结剂通常商购获得,并且可以以具有至少 20%,最多 50%固体的含水分散体来使用。这些聚合粘结剂还可以为在相同或不同分子的氨基部分中至少部分发生交联的聚合粘结剂,所述交联可以在聚合物制备过程中发生。这样就使可自由基聚合的基团能够用于成像过程中的反应。

[0124] 其它有用的辅助聚合粘结剂为分布(通常是均匀的)于整个可成像层的颗粒状聚(氨基-丙烯酸)杂合物。这些杂合物各自具有 50,000-500,000 的分子量,颗粒的平均粒度为 10-10,000nm(优选 30-500nm,更优选 30-150nm)。取决于其制备中所用的特定反应物,这些杂合物的性质可以为“芳香族的”或“脂肪族的”。还可以使用两种或多种聚(氨基-丙烯酸)杂合物颗粒的混合物。一些聚(氨基-丙烯酸)杂合物可以分散体形式商购自 Air Products and Chemicals, Inc. (Allentown, PA),例如作为 Hybridur[®] 540,560,570,580,870,878,880 的聚(氨基-丙烯酸)杂合物颗粒的聚合物分散体。这些分散体通常在适当的含水介质中包括至少 30%固体分的聚(氨基-丙烯酸)杂合物颗粒,所述含水介质还可以包括市售的表面活性剂、抗发泡剂、分散剂、抗腐蚀剂和任选的颜料和水混溶性有机溶剂。

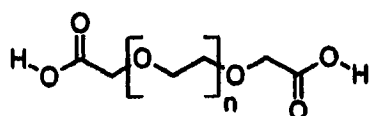
[0125] 贮存稳定剂

[0126] 辐射敏感性组合物和可成像元件包括具有两种或多种非聚合有机化合物的组合物,所述有机化合物具有亲水基团或链段,例如羧酸、(甲基)丙烯酰胺、咪唑烷基和聚(氧化烯)基团或链段。例如,一类有用的稳定剂包括聚二醇二酸,其可以作为聚(乙二醇)双(羧甲基)醚(MW为250-600)或作为聚乙二醇二酸(MW为600)而购自Aldrich Chemical Company(Milwaukee, WI)。

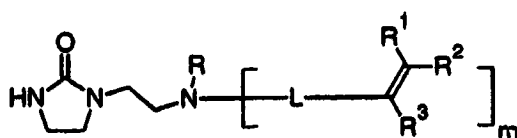
[0127] 更尤其地,本发明采用至少一个如下所示的结构(ST-I)和(ST-II)各自所代表的有机化合物。换句话说,在辐射敏感性组合物和可成像层中存在至少一个结构(ST-I)的化合物和至少一个结构(ST-II)的化合物。这些化合物可以标记为“老化稳定剂”、“贮存期稳定剂”或“贮存期延长剂”。

[0128] 有用的化合物可以由下列结构(ST-I)和(ST-II)各自来表示:

[0129]



(ST-I)



(ST-II)

[0130] 其中, m 为 1 或 2, n 为 1-50, m 为 1 时 R 为氢, R^1 - R^3 独立地为氢或甲基, L 为脂肪族、碳环、杂环、杂原子二价连接基团,或其组合。因此, L 可以以任何顺序包括一个或多个上述的二价连接基团,只要其可以与所连的氮原子和碳原子化学键合即可。

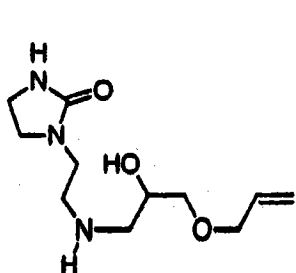
[0131] 对于“脂肪族二价连接基团”而言,指可以在连结的链中包括一个或多个碳、氮、氧或硫原子,以及在与连结链相连的侧链中包括一个或多个这种原子的二价连结基团。脂肪族二价连接基团还包括烃二价连接基团,例如取代或未取代的烯基、取代或未取代的亚烯基、取代或未取代的亚炔基,和取代或未取代的亚环烷基。对于“碳环二价连接基团”而言,指二价芳香族或非芳香族 5-至 10-元含碳的环状连结基团(例如亚环烷基和亚芳基),其可以具有一个或多个取代或未取代的环和一个或多个含碳、硫、氧或硫原子的取代基。对于“杂环二价连接基团”而言,指在环系中具有碳、氮、氧或硫原子,和任何可能的化学类型的一个或多个取代基的二价 5-至 10-元杂环。对于“杂原子的二价连接基团”而言,指可以用于与链中的各个原子,包括硫(-S-)、硒(-Se-)和氧(-O-)基相连的非碳原子。

[0132] 有用的二价连接基团的例子包括但不限于 -O-、-S-、亚烷基、亚环烷基、亚烯基、亚芳基、磺酰基、羰基、-CH(OH)-、-C(=O)O-、-O-C(=O)-或亚杂环基,或这种基团的两种或多种的组合。这些基团各自可以被一个或多个取代基取代。更特殊的例子包括亚甲基、亚乙基和 -CH₂CH(OH)CH₂-O-CH₂-基,所有这些基团均可以进一步被取代。

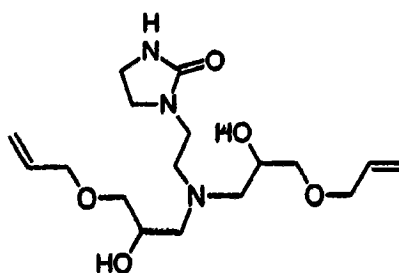
[0133] 在一些实施方案中, n 为 3-20。

[0134] 稳定化合物的例子包括聚(乙二醇)双(羧甲基)醚、聚乙二醇二酸、

[0135]

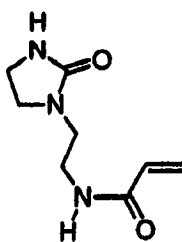


STAB-1

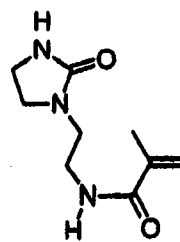


STAB-2

[0136]



STAB-3, 和



STAB-4。

[0137] 其它有用的化合物可作为 Sipomer WAM 和 Sipomer WAM II 购自 Rhodia (Cranbury, NJ), 和作为 1-[N-[聚(3-烷氧基-2-羟丙基)]-2-氨基乙基]-2-咪唑啉酮购自 Aldrich Chemical Company。

[0138] 这些化合物可以组合使用, 尤其是具有选自结构 (ST-I) 和 (ST-II) 各自中的一个化合物, 因此, 可以存在两个或更多个这种化合物。

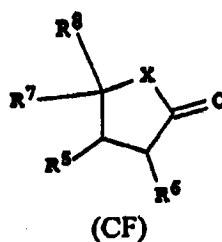
[0139] 所述的一个或多个结构 (ST-I) 的化合物与一个或多个结构 (ST-II) 的化合物之摩尔比为 0.2 : 1-10 : 1, 通常为 0.5 : 1-5 : 1。

[0140] 任选的添加剂

[0141] 如果希望, 辐射敏感性组合物和可成像层还可以包括螺啞内酯或螺内酰胺着色剂前体。这种化合物通常为无色或浅色的, 直至酸的存在导致开环而生成有色物质, 或者更强的有色物质。

[0142] 例如, 有用的螺啞内酯和螺内酰胺着色剂前体包括下列结构 (CF) 所代表的化合物:

[0143]

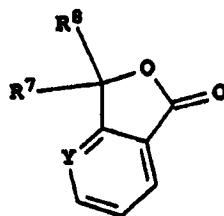


[0144] 其中, X 为 -O- 或 -NH-, R⁵ 和 R⁶ 一起形成碳环或杂环稠合环。所述碳环稠合环可以为饱和或不饱和的, 其大小通常为 5-10 个碳原子。通常存在的是 6-元苯稠合环。这些环可以为取代或未取代的。

[0145] R^7 和 R^8 独立地为取代或未取代的饱和（芳基）或不饱和（环烷基）的碳环基团。通常，其为环中具有 6 或 10 个碳原子的取代或未取代的芳基。 R^7 和 R^8 还可以独立地为 5- 至 10- 元取代或未取代的杂环基团（例如吡咯和吡啶环）。可选地， R^7 和 R^8 一起可以形成之前定义的取代或未取代的碳环或杂环。

[0146] 更有用的着色剂前体可以由下列结构 (CF-1) 代表：

[0147]



[0148] 其中，Y 为氮原子或甲川基， R^7 和 R^8 如上所述。

[0149] 有用的着色剂前体的例子包括但不限于结晶紫内酯、孔雀绿内酯、3-(N,N-二乙基氨基)-6-氯-7-(β-乙氧基乙基氨基) 荧烷、3-(N,N,N-三乙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-氯-7-邻氯 荧烷、2-(N-苯基-N-甲基氨基)-6-(N-对甲苯基-N-乙基) 氨基 荧烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-乙基-对甲苯氨基) 荧烷、3,6-二甲氧基 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-5-甲基-7-(N,N-二苄基氨基) 荧烷、3-(N-环己基-N-甲基氨基)-6-甲基-7-苯胺基 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲基-7-氯 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-6-甲氧基-7-氯 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-(4-氯苯胺基) 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-氯 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7-苄基氨基 荧烷、3-(N,N-二乙基氨基)-7,8-苯并 荧烷、3-(N,N-二丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基 荧烷、3-(N,N-二丁基氨基)-6-甲基-7-二甲代苯胺基 荧烷、3-吡啶子基-6-甲基-7-苯胺基 荧烷、3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯胺基 荧烷、3,3-双(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基) 苯并呋喃酮、3,3-双((1-正丁基-2-甲基吡啶-3-基) 苯并呋喃酮、3,3-双(对二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基 苯并呋喃酮、3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基)-4-苯并呋喃酮和 3-(4-二乙基氨基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吡啶-3-基) 苯并呋喃酮。

[0150] 基于可成像层的总干重计，上述着色剂前体的可存在量为至少 1，最多 10 重量%，通常为 3-6 重量%。

[0151] 辐射敏感性组合物（或可成像层）可以进一步包括一种或多种磷酸酯（甲基）丙烯酸酯，其各自具有通常大于 200，且通常至少 300，最多达且包括 1000 的分子量。对于“磷酸酯（甲基）丙烯酸酯”而言，还意图包括“磷酸酯甲基丙烯酸酯”和在丙烯酸酯部分的乙烯基上具有取代基的其它衍生物。

[0152] 每个磷酸酯部分通常通过包含至少一个亚烷基氧基单元的脂肪族链 [即，-(脂肪族-O)-链]，例如亚烷基氧基链 [即 -(亚烷基-O)_m-链] 与丙烯酸酯部分连结，其中所述亚烷基部分具有 2-6 个碳原子并且可以为直链或支链的，m 为 1-10。例如，所述亚烷基氧基链可包含亚乙基氧基单元，m 为 2-8，或者 m 为 3-6。具体化合物中的亚烷基氧基链可以为相同或不同的长度，并且具有相同或不同的亚烷基。

[0153] 有用的磷酸酯（甲基）丙烯酸酯可以由下列结构 (I) 所代表：

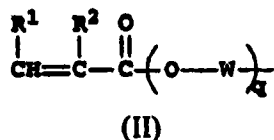
[0154] $P(=O)(OM)_n(OR)_{3-n}$

[0155] (I)

[0156] 其中, n 为 1 或 2, M 为氢或单价阳离子 (例如碱金属离子、铵阳离子, 包括含 1-4 个氢原子的阳离子)。例如, 有用的 M 阳离子包括但不限于钠、钾、 $-NH_4$ 、 $-NH(CH_2CH_2OH)_3$ 和 $-NH_3(CH_2CH_2OH)$ 。当 n 为 2 时, M 基团相同或不同。

[0157] R 基团独立地为由下列结构 (II) 代表的相同或不同基团:

[0158]

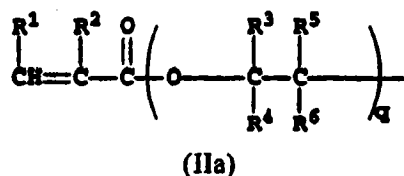


[0159] 其中, R^1 和 R^2 独立地为氢, 或卤基 (例如氯或溴), 或者具有 1-6 个碳原子的取代或未取代的烷基 (例如甲基、氯甲基、甲氧基甲基、乙基、异丙基和叔丁基)。在许多实施方案中, R^1 和 R^2 中的一个或者两个为氢和甲基, 在一些实施方案中, R^1 为氢且 R^2 为甲基。

[0160] W 为链中具有至少 2 个碳或氧原子, 或碳和氧原子的组合的脂肪族基团, q 为 1-10。因此, W 可以包括一个或多个具有 1-8 个碳原子的亚烷基, 所述碳原子可以被一个或多个氧原子 (氧基)、羰基、氧基羰基或羰氧基所间断。例如, 一个这种脂肪族基团为亚烷基羰氧基亚烷基。有用的脂肪族基团中包括的亚烷基具有 2-5 个碳原子并可以为支链或直链形式。

[0161] R 基团还可以独立地为下列结构 (IIa) 所代表的相同或不同的基团:

[0162]

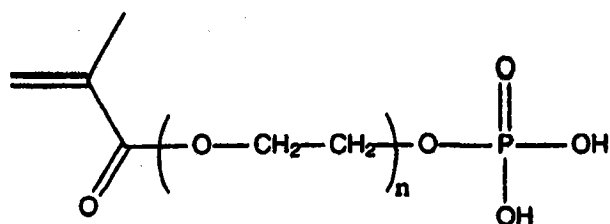


[0163] 其中, R^1 、 R^2 和 q 如上述定义, R^3 - R^6 独立地为氢或具有 1-6 个碳原子的取代或未取代的烷基 (例如甲基、甲氧基甲基、乙基、氯甲基、羟甲基、乙基、异丙基、正丁基、叔丁基和正戊基)。通常, R^3 - R^6 独立地为氢或甲基, 在大部分实施方案中, 所有均为氢。

[0164] 在结构 II 和 IIa 中, q 为 1-10, 或 2-8, 例如 3-6。

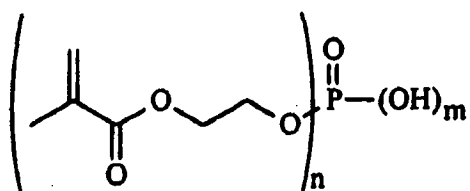
[0165] 代表性的磷酸酯 (甲基) 丙烯酸酯包括但不限于乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯 (可购自 Aldrich Chemical Co.)、如下所示的 2-羟乙基甲基丙烯酸酯的磷酸酯, 其可以作为 Kayamer PM-2 购自 Nippon Kayaku (日本)、同样如下所示的二 (己内酯改性的 2-羟乙基甲基丙烯酸酯) 的磷酸酯, 其可以作为 Kayamer PM-21 (Nippon Kayaku, 日本) 而购得, 和同样如下所示的含 4-5 个乙氧基的聚乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯, 其可以作为 PhosmerPE from Uni-Chemical Co., Ltd. (日本) 而购得。其它有用的这种类型化合物可作为 Sartomer SR 705、SR 9011、SR 9012、CD 9050、CD 9051 和 CD 9053 而商购自 Sartomer Company, Inc. (Exton, PA)。下面还显示了其它有用的非离子磷酸酯丙烯酸酯。

[0166]



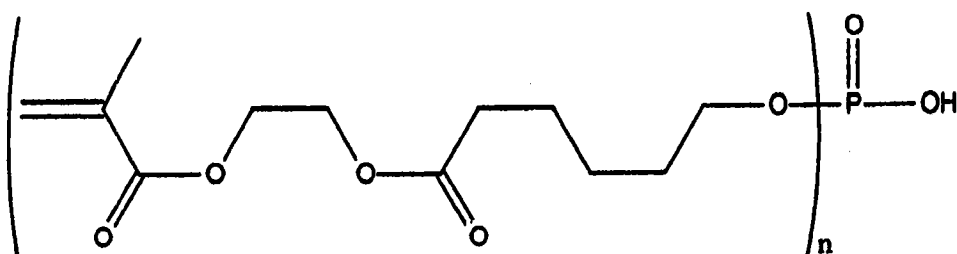
[0167] PhosmerPE (n = 4 或 5),

[0168]



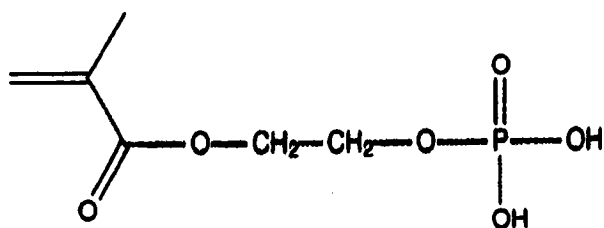
[0169] Kayamer PM-2 (m = 1 或 2, n = 3-m),

[0170]



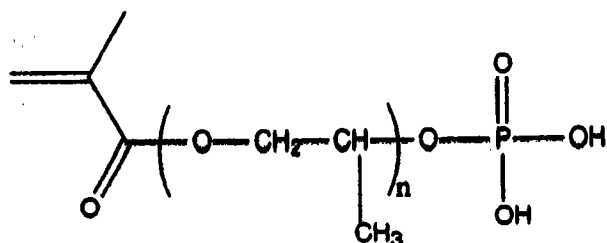
[0171] Kayamer PM-21 (n = 2),

[0172]



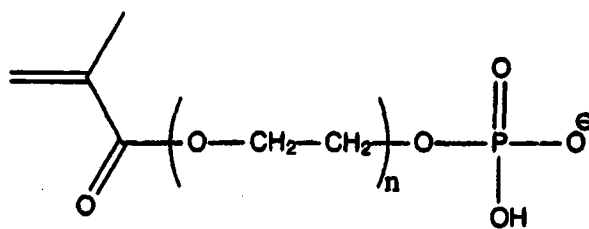
[0173] Phosmer M,

[0174]



[0175] Phosmer PP (n = 5 或 6),

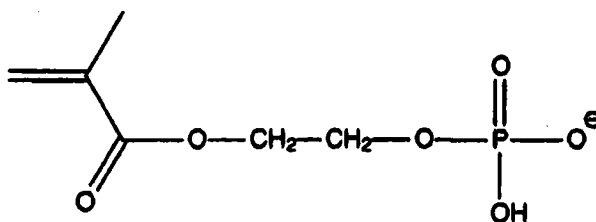
[0176]



[0177] $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$

[0178] Phosmer PEH(n 是 4 或 5),

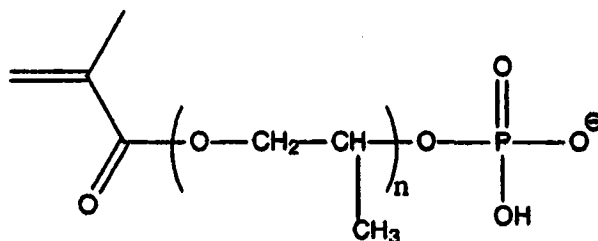
[0179]



[0180] $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$

[0181] Phosmer MH, 和

[0182]



[0183] $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$

[0184] Phosmer PPH(n 是 5 或 6)。

[0185] 基于总干重计,辐射敏感性组合物(或可成像层)中存在的磷酸酯(甲基)丙烯酸酯的量为至少 0.5,最多为并且包括 20%,通常为至少 0.9,最多为并且包括 10%。

[0186] 辐射敏感性组合物或可成像层还可以包括“主要添加剂”,其为分子量至少为 200,最多为且包括 4000 的聚(烷撑二醇)或其醚或酯。基于可成像层的总干重计,该主要添加剂的存在量为至少 2,最多为且包括 50 重量%。有用的主要添加剂包括但不限于聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇二甲醚、聚乙二醇单乙醚、聚乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯,和聚乙二醇单甲基丙烯酸酯。同样有用的是 Sartomer SR9036(乙氧基化(30)双酚 A 二甲基丙烯酸酯)、CD9038(乙氧基化(30)双酚 A 二丙烯酸酯)和 Sartomer SR494(乙氧基化(5)季戊四醇四丙烯酸酯),以及可以得自 Sartomer Company, Inc. 的所有类似的化合物。在一些实施方案中,所述主要添加剂可以为“非反应性的”,意指其不含有可聚合乙烯基。

[0187] 辐射敏感性组合物还可以包括“辅助添加剂”,其为聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚(乙烯基咪唑)或聚酯,基于总干重计其量最多为且包括 20 重量%。

[0188] 辐射敏感性组合物或可成像层的附加添加剂包括显色剂或酸性化合物。作为显色

剂,我们意指包括单体酚化合物、有机酸或其金属盐、氧基苯甲酸酯、酸性粘土和例如美国专利申请公开 2005/0170282(Inno 等)中描述的其它化合物。酚化合物的特定例子包括但不限于 2,4-二羟基二苯甲酮、4,4'-亚异丙基-二苯酚(双酚 A)、对叔丁基苯酚、2,4-二硝基苯酚、3,4-二氯苯酚、4,4'-亚甲基-双(2,6'-二叔丁基苯酚)、对苯基苯酚、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基苯基)-2-乙基己烯、2,2-双(4-羟基苯基)丁烷、2,2'-亚甲基双(4-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(α -苯基-对甲酚)硫代二苯酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚)磺酰基二苯酚、对丁基苯酚-福尔马林缩合物和对苯基苯酚-福尔马林缩合物。有用的有机酸或其盐的例子包括但不限于邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、马来酸、苯甲酸、没食子酸、邻甲苯甲酸、对甲苯甲酸、水杨酸、3-叔丁基水杨酸、3,5-二-3-叔丁基水杨酸、5- α -甲基苄基水杨酸、3,5-双(α -甲基苄基)水杨酸、3-叔辛基水杨酸,及其锌、铅、铝、镁和镍盐。氧基苯甲酸酯的例子包括但不限于对氧基苯甲酸乙酯、对氧基苯甲酸丁酯、对氧基苯甲酸庚酯和对氧基苯甲酸苄酯。基于总干重计,这种显色剂的存在量可以为 0.5-5 重量%。

[0189] 辐射敏感性组合物和可成像层还可以包括各种任选的化合物,包括但不限于分散剂、湿润剂、杀菌剂、增塑剂、用于涂覆能力或其它性质的表面活性剂、增粘剂、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧化剂、显影助剂、流变改性剂或其组合,或者常用于平版印刷领域中的任何其它附加物,其量为常规量。有用的增粘剂包括羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素和聚(乙烯基吡咯烷酮)。

[0190] 可成像元件

[0191] 通过将上述辐射敏感性组合物适当地涂覆到适合的基材上形成可成像层来形成可成像元件。可以在施用辐射敏感性组合物之前按照下述各种方法处理或涂覆该基材以改善亲水性。通常,仅存在包含本发明辐射敏感性组合物的单一可成像层。

[0192] 所述元件可以包括通常已知作为外涂层(例如不透氧的顶涂层)而施用于和设置在可成像层之上的那些层,例如在 WO 99/06890(Pappas 等)中所作的描述。这种外涂层可以包括水溶性聚合物,例如聚(乙烯醇),聚(乙烯基吡咯烷酮),聚(乙烯亚胺)或聚(乙烯基咪唑),乙烯基吡咯烷酮、乙烯亚胺和乙烯基咪唑中的两种或多种的共聚物,和这些聚合物的混合物。但是,在大部分实施方案中,并不存在该外涂层,并且可成像层是可成像元件的最外层。

[0193] 基材通常具有亲水性表面,或者至少具有比在成像侧上施用的辐射敏感性组合物更加亲水的表面。基材包括支持体,其可以包含常用于制备可成像元件例如平版印刷板的任何材料。其通常呈片、薄膜或箔(或网)形式,其在使用条件下坚固、稳定且呈挠性,并且抗尺寸变化,从而颜色记录会记录全色图像。通常,支持体可以是任何自支持材料,包括聚合物薄膜(例如聚酯、聚乙烯、聚碳酸酯、纤维素酯聚合物和聚苯乙烯膜)、玻璃、陶瓷、金属片或箔,或者刚性纸(包括树脂涂覆和金属化的纸),或者任何这些材料的层合物(例如铝箔层合到聚酯薄膜上的层合物)。金属支持体包括铝、铜、锌、钛及其合金的片或箔。

[0194] 可以在一个或两个平表面上用“亚”层改进聚合物薄膜支持体以提高吸水性,或者可以类似地涂覆纸支持体以提高平面性。亚层材料的例子包括但不限于烷氧基硅烷、氨基-丙基三乙氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基-三乙氧基硅烷和环氧基官能化聚合物,乙基卤化银感光薄膜中使用的常规亲水性亚材料(例如明胶及其它天然产生和合成的亲水胶体

和乙烯基聚合物,包括偏二氯乙烯共聚物)。

[0195] 一种有用的基材包含铝支持体,其可以使用所属领域已知的技术处理,包括借助物理(机械)造粒、电化学造粒或化学造粒使一些类型的支持体粗糙,通常之后再进一步进行酸阳极化作用。所述铝支持体可以通过物理或电化学造粒进行粗糙化,之后再使用磷酸或硫酸以及常规步骤进行阳极化作用。有用的基材为电化学造粒和硫酸阳极化的铝支持体,其为平版印刷提供了亲水性表面。

[0196] 铝支持体的硫酸阳极化作用通常在表面上提供 $1.5\text{--}5\text{g}/\text{m}^2$,更通常为 $3\text{--}4.3\text{g}/\text{m}^2$ 的氧化物重量(覆盖度)。磷酸阳极化作用通常在表面上提供 $1.5\text{--}5\text{g}/\text{m}^2$,更通常为 $1\text{--}3\text{g}/\text{m}^2$ 的氧化物重量。

[0197] 用例如硅酸盐、糊精、氟化钙锆、六氟硅酸、聚(乙烯基磷酸)(PVPA)、乙烯基磷酸共聚物、聚[(甲基)丙烯酸]、聚(丙烯酸)或丙烯酸共聚物处理铝支持体可以形成中间层,以提供亲水性。更进一步地,可以用可进一步含有无机氟化物(PF)的磷酸盐溶液处理所述铝支持体。所述铝支持体可以进行电化学造粒、硫酸-阳极化作用,并且可以使用已知步骤用聚(丙烯酸)对其进行处理以改善表面亲水性。

[0198] 基材的厚度可以变化,但是应当足以经受印刷的磨损,并且应当薄到足够覆盖印刷形式。有用的实施方案包括厚度为至少 $100\ \mu\text{m}$,最多为且包括 $700\ \mu\text{m}$ 的处理铝箔。

[0199] 基材的背面(非成像面)可以涂覆抗静电试剂和/或平滑层或消光层以改善可成像元件的“手感”和“触感”。

[0200] 基材还可以为其上施用了辐射敏感性组合物的圆柱表面,因此其可以为印刷机的主要部分。这种成像圆柱的使用在例如美国专利 5,713,287(Gelbart)中进行了描述。

[0201] 可以使用任何适当的设备和步骤,例如旋涂、刮涂、凹板式涂布、口模式涂布、窄缝涂布、条涂、绕线棒涂布、辊涂或挤出料斗涂布,将辐射敏感性组合物作为溶于涂覆液体中的溶液或分散体施用至基材上。还可以通过喷淋将组合物施用于适当的支持体(例如在机印刷圆柱)上。通常,施用并干燥辐射敏感性组合物以形成可成像层,并且将任选的外涂层制剂施用于该层上。

[0202] 这种制备方法的示例为将可自由基聚合的组分、主要的聚合粘结剂、包括碘鎓阳离子和硼酸根阴离子的引发剂组合物、红外辐射吸收性化合物、酸引发的着色剂前体和任何辐射敏感性组合物的其它组分混合在适当的有机溶剂[例如甲乙酮(2-丁酮)、甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、异丙醇、丙酮、 γ -丁内酯、正丙醇、四氢呋喃和其它所述领域公知的溶剂及其混合物]中,将所得溶液施用于基材上,和在适当的干燥条件下蒸发除去溶剂。一些代表性的涂层溶剂和可成像层配方在下面的例子中进行了描述。经适当的干燥后,可成像层的涂层重量通常为至少 $0.1\text{g}/\text{m}^2$,最多为且包括 $5\text{g}/\text{m}^2$,或者至少为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,最多为且包括 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0203] 可成像层下还可以存在层,用以提高显影能力或者用作绝热层。所述底层应当为可溶的,或者至少可分散在显影剂中并且通常具有相对低的导热系数。

[0204] 各个层可以采用常规挤出涂覆法以各个层的组合物的熔融混合物来施用。通常,这种熔融混合物不含有挥发性有机溶剂。

[0205] 可以在施用各种层配方之间,在涂覆其它配方之前进行中间干燥步骤以除去溶剂。以常规时间和温度进行的干燥步骤还可以有助于防止各种层的混合。

[0206] 一旦将各个层施用于基材上并且干燥,则可以将可成像元件封装在不透水的材料中,所述不透水材料基本上抑制水汽迁移入可成像元件内以及从其中迁移出,如例如美国专利 7,175,969(Ray 等)中所作的描述。

[0207] 对于“封装”,是指对可成像元件进行包裹、包装、包封或者包含,从而使上表面和下表面以及所有边缘均包含在不透水的片材内。因此,一旦其被封装则没有可成像元件暴露于环境下。

[0208] 有用的不透水片材包括但不限于塑料薄膜、金属箔和防水纸,其通常为片形并且具有足够的挠性以紧密贴合可成像元件(或其下述的叠层)的形状,包括表面上的不规则形状。通常,不透水的片材与可成像元件(或其叠层)紧密接触。此外,优选该材料足够紧密或密封,或者二者皆是,从而提供充分的阻挡以阻止水汽移动入或迁移入可成像元件或从其移动出或迁移出。有用的不透水材料包括塑料薄膜,例如包含低密度聚乙烯、聚丙烯和聚(对苯二甲酸乙二醇酯)的膜,金属箔,例如铝箔,和防水纸,例如涂敷了聚合树脂或层合了金属箔的纸(例如,有铝箔背面的纸)。最优选塑料薄膜和金属箔。此外,不透水片材的边缘可以在可成像元件的边缘之上折叠,并且被适当的密封手段,例如密封带和粘合剂密封。

[0209] “基本上抑制”水汽从可成像元件的迁移出或迁移入指,在 24 小时期间内可成像元件不会损失或者获得大于 0.01g 水/m。可以真空封装或包裹可成像元件(或叠层)以除去大部分空气和水汽。除真空之外或者代替真空,还可以控制可成像元件的环境(例如,湿度)(例如,相对湿度小于 20%),而且还可以使可成像元件(或叠层)与干燥剂结合。

[0210] 例如,可以将不透水片材作为可成像元件叠层的一部分来封装所述可成像元件,所述叠层含有至少 5 个封装在一起的可成像元件并且更通常为至少 100 或至少 500 个可成像元件。人们可能希望在叠层顶或底上使用“dummy”、“reject”或非光敏元件来改善包裹。可选地,可成像元件可以封装为箔形式,所述箔之后可以被切割为单独的元件。通常,这种箔具有至少 1000m² 的可成像表面,并且通常为至少 3000m² 的可成像表面。

[0211] 在叠层内的相邻可成像元件或者箔的相邻螺旋可以被中间材料,例如中间层或组织(“插入的纸”)所分离,所述中间层的尺寸可以定制或者可以涂覆蜡或树脂(例如聚乙烯)或无机颗粒。许多有用的中间材料都可商购获得。其水汽含量通常小于 8%,或者通常小于 6%。

[0212] 成像条件

[0213] 在使用过程中,取决于辐射敏感性组合物中存在的辐射吸收性化合物,将可成像元件暴露于适当的成像近红外或红外辐射源下。

[0214] 成像辐射的波长为 700–1500nm。例如,可以使用至少 700nm,最多为且包括 1400nm,通常至少 750nm,最多且包括 1200nm 波长处的近红外或红外激光成像或曝光来成像。如果希望,可以同时使用多波长的成像辐射进行成像。

[0215] 用于使可成像元件曝光的激光通常为二极管激光,因为二极管激光体系具有可靠性和低维护性,但是也可以使用其它激光,例如气态或固态激光。激光成像的功率、强度和曝光时间的组合对所属领域技术人员来说是显而易见的。目前,可商购的图像照排机中使用的高性能激光器或激光二极管发射波长至少为 800nm,最高为且包括 850nm,或者至少为 1060,最高为且包括 1120nm。

[0216] 成像装置可以仅发挥版照排机作用,或者可以将其直接结合至平板印刷机中。在后一种情况下,可以在成像和显影之后立即开始印刷,从而显著地减少印刷机安装时间。成像设备可以配置为平板式记录器或鼓式记录器,其中可成像构件安装到鼓的内或外圆筒表面上。有用的成像设备的实例可作为 Creo **Trendsetter**[®] 版照排机从 Eastman Kodak Company (Burnaby, British Columbia, Canada) 购得,其含有在 830nm 波长处发射近红外辐射的激光二极管。其它适当的成像源包括在 1064nm 波长下操作的 Crescent 42T 版照排机(可购自 Gerber Scientific, Chicago, IL), 和 Screen PlateRite 4300 系列或 8600 系列版照排机(可购自 Screen, Chicago, IL)。其它有用的辐射源包括可以用于使元件成像的直接成像机,同时其与印刷板筒体连接。适当的直接成像的印刷机例如包括 Heidelberg SM74-DI 印刷机(可购自 Heidelberg, Dayton, OH)。

[0217] 取决于可成像层的敏感性,用红外辐射成像一般可以在至少 30mJ/cm², 最多为且包括 500mJ/cm², 通常至少 50, 最多为且包括 300mJ/cm² 的成像能量下进行。

[0218] 虽然在本发明的实施中希望激光成像,但是也可以采用以成像方式提供热能的任何其它方式提供成像。例如,可以使用热敏头(热印刷头)以所谓的“热印刷”完成成像,例如美国专利 5,488,025 (Martin 等) 中进行了描述。热印刷头可商购获得(例如, Fujitsu Thermal Head FTP-040MCS001 和 TDK Thermal Head F415HH7-1089)。

[0219] 显影和印刷

[0220] 按照下面的详细描述,在成像后和显影之前采用和不采用曝光后的烘焙步骤,使根据本发明而制得的成像元件“在机”显影。在大部分实施方案中均省略曝光后的烘焙步骤。在机显影避免使用通常用于常规冲洗装置中的碱性显影溶液。成像元件被安装在印刷机上,其中当产生了初始的印刷印图时,借助适当的润版液、平版印刷油墨或二者的组合除去成像层中的未曝光区域。水性润版液的常用成份包括 pH 缓冲剂、减感试剂、表面活性剂和润湿剂、保湿剂、低沸点溶剂、杀菌剂、消泡剂和螯合剂。润版液的代表性例子为 Varn Litho Etch 142W+Varn PAR(醇代替物)(可购自 Varn International, Addison, IL)。

[0221] 润版液被非成像区域吸收,即亲水基材的表面经成像和显影步骤后展现出来,而油墨被成像层的成像(未除去)区域吸收。之后油墨被转移至适当的接受材料(例如,布、纸、金属、玻璃或塑料)中,从而在其上提供希望的图像印图。如果希望,可以使用中间的“转印布”辊将油墨从成像元件转移至吸收材料中。如果希望,可以使用常规清洁方式清洁个印图之间的成像元件。

[0222] 提供下列实施例来说明本发明的实践,但是其决不意在以任何方式限制发明。

实施例

[0223] 除非另外说明,否则实施例中所用的化学组分可以获自一个或多个商业来源,例如 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。Byk[®] 336 可购自 Byk Chemie (Wallingford, CT), 其为 25wt. % 的二甲苯 / 甲氧基丙基乙酸酯溶液。

[0224] Blue 63 为来自 Yamamoto Chemicals, Inc. (日本) 的 3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基咪唑-3-基)-4-氮杂苯并呋喃酮。

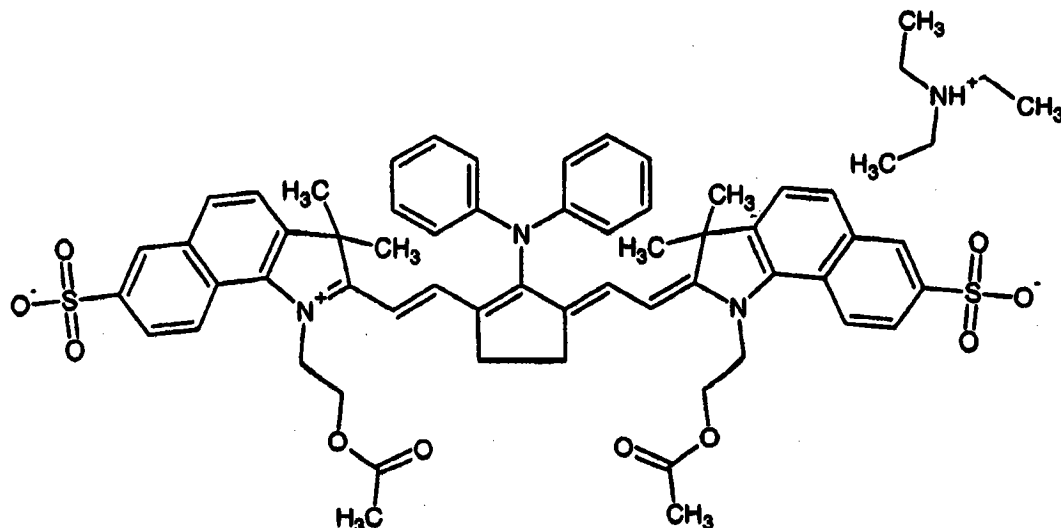
[0225] 接枝共聚物 A 为含有 20wt% 苯乙烯、70wt% 丙烯腈和 10wt% 聚乙烯乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯的分散体;使用标准反应条件和原料制得在丙醇 / 水 (80/20) 的 24% 分散

体。

[0226] 引发剂 A 代表双 (4-叔丁基苯基) 碘鎓四苯基硼酸盐, 其可购自 Hampford Research (Stratford, CT)。

[0227] IR 染料 A 代表具有下列结构的花青染料:

[0228]



[0229] Irgacure[®] 250 是碘鎓, (4-甲基苯基) [4-(2-甲基丙基) 苯基]-, 六氟磷酸盐, 其可购自 Ciba Specialty Chemicals (Tarrytown, NY)。

[0230] Klucel E 是羟丙基纤维素, 可购自 Hercules Inc. (Wilmington, DE)。

[0231] MEK 代表甲乙酮。

[0232] 低聚物 A 是通过使 DESMODUR N100 (基于六亚甲基二异氰酸酯的脂肪族聚异氰酸酯树脂, 来自 Bayer Corp., Milford, CT) 与丙烯酸羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯 (80% wt 溶液, 在 2-丁酮中) 反应制备的氨基丙烯酸酯。

[0233] PEGDA 是 MW = 700 的聚 (乙二醇) 二丙烯酸酯。

[0234] Sartomer SR399 是得自 Sartomer Company, Inc. (Exton, PA) 的季戊四醇五丙烯酸酯。

[0235] Sipomer PAM-100 是含 4-5 个乙二醇单元的乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯, 得自 Rhodia (Cranbury, NJ)。

[0236] SLE-A 是聚 (乙二醇) 二酸 (MW = 600)。

[0237] SLE-B 是 1-[N-[聚 (3-烯丙基氧基-2-羟丙基)]-2-氨基乙基]-2-咪唑啉酮。

[0238] 发明实施例 1

[0239] 制备下表 1 中所示的可成像层组合物 A, 得到溶于 70% 正丙醇、20% MEK 和 10% 水的溶剂混合物中的 4.5% w/w 溶液。将所得配方施用于电化学造粒、硫酸阳极化的含铝基材上, 所述基材已经使用窄缝涂布机在 $2.5\text{cm}^2/\text{ft}^2$ ($26.9\text{cm}^2/\text{m}^2$) 下用聚 (乙烯基膦酸) (PVPA) 处理过, 并且经干燥得到 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的干燥的可成像层覆盖度。涂覆鼓温度为 180°F (82°C), 持续时间为 80 秒。冷却至室温之后获得可成像元件 (印刷板前体)。

[0240] 为了加速板的老化效果, 在各种条件下处理该元件的试样。在一个试验中, 将所述元件与箔穿插包装, 之后在 48°C (干燥老化试验) 下处理 5 天。在另一种情况下, 在 38°C 和 80% 的相对湿度 (湿度老化试验) 下将所述元件悬挂在湿度室中 5 天。在又一个试验

中,在室温下将所述元件放置在暗处(在硬纸箱中)5-10天(自然老化试验)。

[0241] 经各种老化条件(自然、干燥和湿度老化)之后,在Creo **Trendsetter**[®] 3244×(Eastman Kodak Company, Burnaby, Canada)上将所有元件暴露于50-125mJ/cm²下。之后将成像元件直接安装在装有Van Son rubber-基黑色油墨的ABDick复印机上。润版液是3盎司/加仑(22.5ml/升)的Varn142W蚀刻,和3盎司/加仑(22.5ml/升)的PAR醇替换物。印刷机运行200个印图,按照下述方式通过视觉评价法在第200片处评价成像元件的显影(显影结果参见表II):

[0242] 1:在50mJ/cm²下具有良好质量的图像,干净的背景。

[0243] 2:在曝光和未曝光区域之间具有清晰的差异,背景不是完全干净。

[0244] 3:在曝光和未曝光区域之间没有差异,二者均具有浓重的油墨。

[0245] 随后在印刷机运行长度试验中使可成像元件在Creo **Trendsetter**[®] 3244×上暴露于120mJ/cm²、15瓦下,并且用于在Komori印刷机上使用含有1.5%碳酸钙的磨损油墨提供45,000个良好的印图。

[0246] 表 I

[0247]

组分 (重量%固体分)	可成像层 组合物 A	可成像层 组合物 B	可成像层 组合物 C	可成像层 组合物 D	可成像层 组合物 E
低聚物 A	22.5	25.5	22.5	23.0	22.5
接枝聚合物 A	28.0	31	28.0	28.0	28.0
引发剂 A	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
Irgacure [®] 250	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Klucel E	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
IR 染料 A	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Byk [®] 336	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Sipomer PAM-100	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sartomer SR399	15.3	18.3	18.3	15.7	15.3
Blue 63	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
SLE-A	6.0			8.0	
SLE-B	3.0		6.0		3.0
PEGDA					6.0

[0248] 表 II

[0249]

板源	成像元件的显影速率		
	自然老化	干燥老化	湿度老化
发明实施例 1	1	1	1
发明实施例 2	1	1	1
比较例 1	1	3	3
比较例 2	1	2	2
比较例 3	1	2	2
比较例 4	1	3	3

[0250] 发明实施例 2

[0251] 制备上述表 I 中显示的可成像层组合物 A, 得到溶于 70% 正丙醇、20% MEK 和 10% 水的溶剂混合物中的 4.5% w/w 溶液。将所得配方施用于电化学造粒、硫酸阳极化的含铝基材上, 所述基材已经使用窄缝涂布机在 $2.5\text{cm}^3/\text{ft}^2$ ($26.9\text{cm}^3/\text{m}^2$) 下用氟化磷酸钠 (PF) 处理过, 经干燥得到 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的干燥的可成像层覆盖度。涂覆鼓温度为 180°F (82°C), 持续时间为 80 秒。冷却至室温后获得可成像元件 (印刷板前体)。

[0252] 按照与发明实施例 1 中描述的评价方法相同的方法进行评价, 显影结果示于上表 II 中。

[0253] 随后在印刷机运行长度试验中, 使可成像元件暴露于 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、15 瓦下, 并且用于在 Komori 印刷机上使用含有 1.5% 碳酸钙的磨损油墨提供 45,000 个良好的印图。

[0254] 比较例 1

[0255] 制备上述表 I 中显示的可成像层组合物 B, 得到溶于 70% 正丙醇、20% MEK 和 10% 水的溶剂混合物中的 4.5% w/w 溶液。将所得溶液施用于电化学造粒、硫酸阳极化的含铝基材上, 所述基材已经使用窄缝涂布机在 $2.5\text{cm}^3/\text{ft}^2$ ($26.9\text{cm}^3/\text{m}^2$) 下用聚 (乙烯基膦酸) (PVPA) 处理过, 经干燥得到 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的干燥的可成像层覆盖度。涂覆鼓温度为 180°F (82°C), 持续时间为 80 秒。冷却至室温后获得可成像元件 (印刷板前体)。

[0256] 按照与发明实施例 1 中描述的评价方法相同的方法进行评价, 显影结果示于上表 II 中。

[0257] 比较例 2

[0258] 制备上述表 I 中显示的可成像层组合物 C, 得到溶于 70% 正丙醇、20% MEK 和 10% 水的溶剂混合物中的 4.5% w/w 溶液。将所得溶液施用于电化学造粒、硫酸阳极化的含铝基材上, 所述基材已经使用窄缝涂布机在 $2.5\text{cm}^3/\text{ft}^2$ ($26.9\text{cm}^3/\text{m}^2$) 下用聚 (乙烯基膦酸) (PVPA) 处理过, 经干燥得到 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的干燥的可成像层覆盖度。涂覆鼓温度为 180°F (82°C), 持续时间为 80 秒。冷却至室温后获得可成像元件 (印刷板前体)。

[0259] 按照与发明实施例 1 中描述的评价方法相同的方法进行评价, 显影结果示于上表 II 中。

[0260] 比较例 3

[0261] 制备上述表 I 中显示的可成像层组合物 D, 得到溶于 70% 正丙醇、20% MEK 和 10% 水的溶剂混合物中的 4.5% w/w 溶液。将所得溶液施用于电化学造粒、硫酸阳极化

的含铝基材上,所述基材已经使用窄缝涂布机在 $2.5\text{cm}^3/\text{ft}^2$ ($26.9\text{cm}^3/\text{m}^2$) 下用聚(乙烯基膦酸)(PVPA) 处理过,经干燥得到 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的干燥的可成像层覆盖度。涂覆鼓温度为 180°F (82°C),持续时间为 80 秒。冷却至室温后获得可成像元件(印刷板前体)。

[0262] 按照与发明实施例 1 中描述的评价方法相同的方法进行评价,显影结果示于上表 II 中。

[0263] 比较例 4

[0264] 制备上述表 I 中显示的可成像层组合物 E,得到溶于 70% 正丙醇、20% MEK 和 10% 水的溶剂混合物中的 4.5% w/w 溶液。将所得溶液施用于电化学造粒、硫酸阳极化的含铝基材上,所述基材已经使用窄缝涂布机在 $2.5\text{cm}^3/\text{ft}^2$ ($26.9\text{cm}^3/\text{m}^2$) 下用聚(乙烯基膦酸)(PVPA) 处理过,经干燥得到 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的干燥的可成像层覆盖度。涂覆鼓温度为 180°F (82°C),持续时间为 80 秒。冷却至室温后获得可成像元件(印刷板前体)。

[0265] 按照与发明实施例 1 中描述的评价方法相同的方法进行评价,显影结果示于上表 II 中。