



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102791487 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201180014764. 0

(22) 申请日 2011. 03. 02

(30) 优先权数据

10157030. 7 2010. 03. 19 EP

61/316416 2010. 03. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/053078 2011. 03. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/113693 EN 2011. 09. 22

(73) 专利权人 爱克发印艺公司

地址 比利时莫策尔

(72) 发明人 H. 范阿尔特 S. 林吉尔 H. 詹森斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 李连涛 杨思捷

(51) Int. Cl.

B41C 1/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101616804 A, 2009. 12. 30,

CN 101622130 A, 2010. 01. 06,

WO 2009/085093 A1, 2009. 07. 09,

WO 01/09682 A2, 2001. 02. 08,

CN 1787917 A, 2006. 06. 14,

WO 2009/005582 A1, 2009. 01. 08,

WO 2009/142705 A1, 2009. 11. 26,

WO 2009/094120 A1, 2009. 07. 30,

EP 1627732 A1, 2006. 02. 22,

审查员 王志霞

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

平版印刷版前体及制造平版印刷版的方法

(57) 摘要

平版印刷版前体,所述前体包含具有亲水表面或带有亲水层的载体和在其上的涂层,所述涂层包含红外吸收剂和聚乙烯醇缩醛,所述聚乙烯醇缩醛包含第一重复单元,所述第一重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被苯酚基、萘酚基或蒽酚基取代;和第二重复单元,所述第二重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代;其特征在于所述聚乙烯醇缩醛进一步包含第三重复单元,所述第三重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代,其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。该前体表现出改进的曝光时灵敏度,并进一步改进对日光暴露的稳定性。

1. 平版印刷版前体,所述前体包含具有亲水表面或带有亲水层的载体和在其上的涂层,所述涂层包含红外吸收剂和聚乙烯醇缩醛,所述聚乙烯醇缩醛包含第一重复单元,所述第一重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被苯酚基、萘酚基或蒽酚基取代;和第二重复单元,所述第二重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代;其特征在于所述聚乙烯醇缩醛进一步包含第三重复单元,所述第三重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代,其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。

2. 根据权利要求 1 的平版印刷版前体,其中第二重复单元的所述烃链包含 3 个碳原子且第三重复单元的所述烃链包含 1 或 2 个碳原子。

3. 根据权利要求 1 的平版印刷版前体,其中第二重复单元的所述烃链包含 3 个碳原子且第三重复单元的所述烃链包含 2 个碳原子。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中第一重复单元的所述缩醛基具有被苯酚基取代的缩醛碳原子。

5. 根据权利要求 4 的平版印刷版前体,其中第一重复单元的所述苯酚基是 2-羟基-苯基。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中以相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 % 计,所述聚乙烯醇缩醛中第二和第三重复单元的量的总和为 10 至 40 摩尔 %。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中以相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 % 计,所述聚乙烯醇缩醛中第一、第二和第三重复单元的量的总和为 50 至 95 摩尔 %。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中以相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 % 计,所述聚乙烯醇缩醛中第二重复单元与第三重复单元的量的比率为 100 至 0.01。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中以相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 % 计,所述聚乙烯醇缩醛中第二和第三重复单元的总量与第一重复单元的量的比率为 50 至 0.5。

10. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中以相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 % 计,所述聚乙烯醇缩醛中第一重复单元的量至少为 30 摩尔 %。

11. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中所述涂层进一步包含显影性增强化合物。

12. 根据权利要求 11 的平版印刷版前体,其中所述显影性增强化合物选自 N-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)哌嗪、N-苯基二乙醇胺、三乙醇胺、2-[双(2-羟乙基)氨基]-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、N,N,N',N'-四(2-羟乙基)-乙二胺、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺、3-[(2-羟乙基)苯基氨基]丙腈和六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-s-三嗪。

13. 根据权利要求 1-3 中任一项的平版印刷版前体,其中所述涂层进一步包含酚醛清漆树脂。

14. 根据权利要求 13 的平版印刷版前体,其中所述聚乙烯醇缩醛与酚醛清漆树脂的重量比为 5 至 1。

15. 根据权利要求 4 的平版印刷版前体,其中以相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 % 计,所述聚乙烯醇缩醛中第一重复单元的量至少为 30 摩尔 %。

16. 制造平版印刷版的方法,该方法包括以下步骤:
- (1) 提供如前述权利要求任一项中所述的平版印刷版前体,
 - (2) 用红外辐射或热依图像曝光所述前体,和
 - (3) 将所述依图像曝光的前体显影。

平版印刷版前体及制造平版印刷版的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及包含红外吸收剂和聚乙烯醇缩醛粘合剂的平版印刷版前体,其中聚乙烯醇缩醛包含第一重复单元,所述第一重复单元含有具有缩醛碳原子(acetal carbon atom)的缩醛基,该缩醛碳原子被苯酚基(phenolic group)、萘酚基或蒽酚基(antracenol group)取代;第二重复单元,所述第二重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,所述缩醛碳原子被具有含1、2或3个碳原子的烃链的烷基取代;和第三重复单元,所述第三重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,所述缩醛碳原子被具有含1、2或3个碳原子的烃链的烷基取代,其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。本发明还涉及制造包含红外吸收剂和聚乙烯醇缩醛粘合剂的平版印刷版前体的方法。本发明还涉及制造平版印刷版的方法,由此获得改进的曝光时灵敏度(sensitivity on exposure)和优异的印刷性质。

[0002] 发明背景

[0003] 平版印刷通常包括使用所谓的印刷母版,如安装在转轮印刷机的滚筒上的印刷版。母版在其表面上带有平版图像并通过将油墨施加到所述图像上然后将油墨从母版转移到接受材料(其通常是纸)上来获得印刷品。在传统平版印刷中,将油墨以及润版水溶液(aqueous fountain solution)(也称作润版液)供应到由亲油(或疏水,即受墨、拒水)区以及亲水(或疏油,即受水,拒墨)区构成的平版图像上。在所谓的无水胶印中,平版图像由受墨和憎墨(link-abhesive)(拒墨)区构成,并在无水胶印过程中,仅对母版供应油墨。

[0004] 印刷母版通常通过被称作版前体的成像材料的依图像曝光和加工来获得。典型的正性工作版前体包含亲水载体和在未曝光状态下不易溶解在水性碱性显影剂中并在辐射曝光后变得可溶于显影剂的亲油涂层。除了适合透过菲林掩模(film mask)UV接触曝光的公知光敏成像材料(所谓的预敏化版)外,热敏印刷版前体也已变得非常流行。这种热材料提供日光稳定性优点并尤其用在所谓的电脑制版法(CtP)中,其中版前体直接曝光,即不使用菲林掩模。该材料暴露在热或红外线中且生成的热引发(物理-)化学过程,例如烧蚀、聚合、通过聚合物的交联或通过热塑性聚合物胶乳的粒子聚结变不可溶、和通过分子间相互作用的破坏或通过提高显影阻隔层的渗透性来增溶。

[0005] 尽管这些热方法中的一些能在无湿加工的情况下制版,但最通用的热版通过热引发的该涂层的曝光和未曝光区域之间在碱性显影剂中的溶解度差异来成图像。该涂层通常包含亲油粘合剂,例如酚醛树脂,依图像曝光(image-wise exposure)使其在显影剂中的溶解率降低(负性工作)或提高(正性工作)。在加工过程中,溶解度差异导致除去涂层的非图像(非印刷)区域,由此暴露出亲水载体,同时涂层的图像(印刷)区域仍留在载体上。

[0006] 通常,对正性工作的热版而言,在作为粘合剂的酚醛树脂中加入溶解抑制剂,由此降低涂层的溶解速率。在加热时,涂层的这种降低的溶解速率在曝光区域中与未曝光区域相比提高,造成在通过热或红外辐射依图像记录后充足的涂层溶解度差异。许多不同的溶解抑制剂是已知的和文献中公开的,例如具有芳族基团和氢键键合位点的有机化合物或包含硅氧烷或氟烷基单元的聚合物或表面活性剂。

[0007] 已知的热敏印刷版前体通常包含亲水载体和在曝光区域(正性工作材料)或在未曝光区域(负性工作材料)中的碱溶性涂层和红外吸收化合物。这类涂层通常包含亲油聚合物,其可以是酚醛树脂,例如酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂或聚乙烯基酚醛树脂(polyvinylphenolic resin)。但是,这些版缺乏对印刷化学品的耐受性,且这些版的印刷寿命(即印刷运行长度能力)需要改进。

[0008] 因此,为了改进印刷寿命,将酚醛树脂化学改性,由此使酚单体单元被如 W099/01795、EP 934 822、EP 1 072 432、US 3,929,488、EP 2 102 443、EP 2 102 444、EP 2 102 445、EP 2 102 446 中所述的基团取代。酚醛树脂也可以与另一聚合物,如 US 5,169,897、WO 2001/9682、EP 1 162 209、US 6,596,460、WO 2002/73315、WO 2002/96961、US 6,818,378、WO 2003/79113、WO 2004/20484、WO 2004/81662、EP 1 627 732、WO 2007/17162、WO 2008/103258、WO 2009/5582、WO 2009/85093 和 WO 2009/99518 中所述的聚乙烯醇缩醛混合或被其替代。

[0009] 由于使用聚乙烯醇缩醛或酚醛树脂与聚乙烯醇缩醛的组合,现有技术的印刷版前体受困于依图像曝光时降低的灵敏度。这意味着曝光区域与未曝光区域的溶解率差异降低。这可能导致曝光区域中的涂层没有充分除去,即版的清除不足,并因此在印刷机上发生染色(toning)。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明的一个方面是提供热敏平版印刷版前体,由此获得改进的曝光时灵敏度。通过本发明的前体实现该目的,该前体的特征在于,载体上的涂层包含聚乙烯醇缩醛粘合剂,所述聚乙烯醇缩醛粘合剂具有第一重复单元,所述第一重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被苯酚基、萘酚基或蒽酚基取代;第二重复单元,所述第二重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代;和第三重复单元,所述第三重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代,其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。

[0012] 发明详述

[0013] 根据本发明,提供包含具有亲水表面或带有亲水层的载体和在其上的涂层的平版印刷版前体,所述涂层包含红外吸收剂和聚乙烯醇缩醛粘合剂,所述聚乙烯醇缩醛粘合剂具有第一重复单元,所述第一重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被苯酚基、萘酚基或蒽酚基取代;第二重复单元,所述第二重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代;和第三重复单元,所述第三重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代,其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。

[0014] 发明详述

[0015] 根据本发明,提供包含具有亲水表面或带有亲水层的载体和在其上的涂层的平版印刷版前体,所述涂层包含红外吸收剂和聚乙烯醇缩醛粘合剂,所述聚乙烯醇缩醛粘合剂具有第一重复单元,所述第一重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被苯酚基、萘酚基或蒽酚基取代;第二重复单元,所述第二重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代;和第三重复单元,所述第

三重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代,其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。

[0016] 术语“缩醛碳原子”是指键合到缩醛基的两个氧原子上的碳原子,这种碳原子也键合到如对第一重复单元规定的取代苯酚、萘酚或蒽酚基上或键合到如对第二和第三重复单元各自规定的取代烷基上。在通过醛与包含乙烯醇单体单元的聚合物的两个相邻乙烯醇单元的羟基的缩醛化反应形成缩醛基时,这种“缩醛碳原子”是指醛的羰基的碳原子。

[0017] 根据本发明的一个优选实施方案,所述第二重复单元包含具有被具有含 3 个碳原子的烃链的烷基取代的缩醛碳原子的缩醛基,所述第三重复单元包含具有被具有含 1 或 2 个碳原子的烃链的烷基取代的缩醛碳原子的缩醛基。

[0018] 根据本发明的另一优选实施方案,所述第二重复单元包含具有被具有含 3 个碳原子的烃链的烷基取代的缩醛碳原子的缩醛基,所述第三重复单元包含具有被具有含 2 个碳原子的烃链的烷基取代的缩醛碳原子的缩醛基。

[0019] 根据本发明的另一优选实施方案,所述第一重复单元包含具有被苯酚基取代的缩醛碳原子的缩醛基。

[0020] 根据本发明的另一优选实施方案,所述第一重复单元包含具有被 2-羟基-苯基取代的缩醛碳原子的缩醛基。

[0021] 聚乙烯醇缩醛

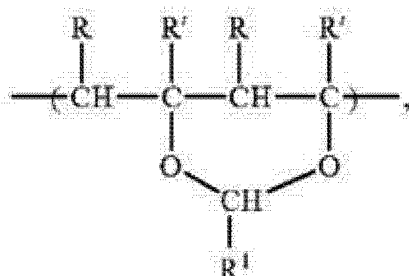
[0022] 本发明的聚乙烯醇缩醛优选可溶于水性碱性显影剂并包含第一重复单元,所述第一重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被苯酚基、萘酚基或蒽酚基取代;第二重复单元,所述第二重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代;和第三重复单元,所述第三重复单元含有具有缩醛碳原子的缩醛基,该缩醛碳原子被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代,其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。

[0023] 该聚乙烯醇缩醛的第一重复单元包含具有被苯酚基、萘酚基或蒽酚基取代的缩醛碳原子的缩醛基,优选苯酚缩醛基 (phenolic acetal group)。

[0024] 该缩醛基是优选由苯酚醛 (phenol aldehyde)、萘酚醛或蒽酚醛的醛基与包含乙烯醇单体单元的聚合物的两个相邻乙烯醇单元的羟基的缩醛化反应形成的环状缩醛基。

[0025] 第一重复单元优选由下列结构 I 表示:

[0026]



[0027] (结构 I)。

[0028] 在这种结构 I 中, R 和 R' 独立地为氢、或具有 1 至 6 个碳原子的取代或未取代的直链或支链烷基 (如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、氯甲基、三氯甲基、异丙基、异丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基)、或在环中具有 3 至 6 个碳原子的取代或未

取代的环烷基环(如环丙基、环丁基、环戊基、甲基环己基和环己基)或卤基(如氟、氯、溴或碘)。

[0029] 在一个优选实施方案中,R 和 R' 独立地为氢、或取代或未取代的甲基或氯基,它们更优选独立地为氢或未取代甲基,它们最优选都是氢。

[0030] R¹ 是取代或未取代的苯酚基、取代或未取代的萘酚基、或取代或未取代的蒽酚基。这些苯酚基、萘酚基和蒽酚基可任选具有附加的取代基,包括附加的羟基取代基、甲氧基、烷氧基、芳氧基、硫代芳氧基、卤甲基、三卤甲基、卤基、硝基、偶氮、硫代羟基、硫代烷氧基、氰基、氨基、羧基、乙烯基、羧基烷基、苯基、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基和杂脂环基。在一个优选实施方案中,R¹ 是未取代的苯酚基或萘酚基,如 2-、3- 或 4- 羟苯基或羟萘基,R¹ 更优选是未取代的苯酚基,R¹ 最优选是 2- 羟苯基。

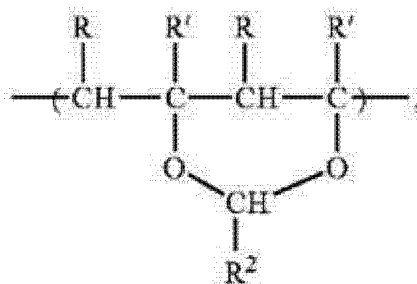
[0031] 用于制备如对第一重复单元规定的缩醛基的缩醛化反应中可用的醛的实例是下列苯酚醛:邻羟基苯甲醛、4,6-二溴-2-甲酰苯酚、3,5-二氯水杨醛、2,4-二羟基水杨醛、5-硝基水杨醛、3-甲氧基水杨醛、6-羟基水杨醛、间苯三酚醛、间羟基苯甲醛、3,4-二羟基苯甲醛、3-羟基-4-硝基苯甲醛、4-乙氧基-3-羟基苯甲醛、对羟基苯甲醛、丁香醛、2,4-二羟基水杨醛、4-羟基-3,5-二叔丁基苯甲醛、6-羟基异苯醛酸、4-羟基-3-硝基苯甲醛和 2-蒽醌甲醛;下列萘酚醛:2-羟基-1-萘醛、4-羟基-1-萘醛、1-羟基-2-萘醛、6-羟基-2-萘醛和 1,6,7-三羟基-2-萘醛;和下列蒽酚醛:1,3-二羟基-2-蒽甲醛和 2-羟基-1-蒽甲醛。

[0032] 该聚乙烯醇缩醛的第二重复单元包含具有被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代的缩醛碳原子的缩醛基。在一个优选实施方案中,该烃链包含 2 或 3 个碳原子,该烃链更优选包含 3 个碳原子。

[0033] 该缩醛基是优选由烷基醛的醛基与包含乙烯醇单体单元的聚合物的两个相邻乙烯醇单元的羟基的缩醛化反应形成的环状缩醛基。该烷基醛优选是丁醛、丙醛或乙醛,更优选丁醛或丙醛,最优选丁醛。

[0034] 第二重复单元优选由下列结构 II 表示:

[0035]



[0036] (结构 II)。

[0037] 在这种结构 II 中,R 和 R' 以如上文对第一重复单元的结构 I 规定的基团为代表,且结构 II 中的 R 和 R' 基团各自可以与结构 I 中的 R 和 R' 基团相同或不同。

[0038] R² 是具有 1 至 3 个碳原子的取代或未取代的直链或支化烷基(如甲基、乙基、正丙基或异丁基、氯甲基或三氯甲基)。

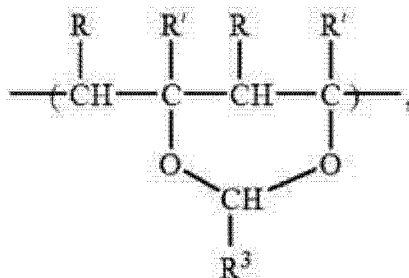
[0039] 在一个优选实施方案中,R² 是具有 1 至 3 个碳原子的未取代的烷基,R² 更优选是具有 1 至 3 个碳原子的未取代的直链烷基,如甲基、乙基或正丙基,R² 最优选是正丙基。

[0040] 该聚乙烯醇缩醛的第三重复单元包含具有被具有含 1、2 或 3 个碳原子的烃链的烷基取代的缩醛碳原子的缩醛基,且其中第三重复单元的缩醛基的烷基不同于第二重复单元的缩醛基的烷基。

[0041] 该缩醛基是优选由烷基醛的醛基与包含乙烯醇单体单元的聚合物的两个相邻乙烯醇单元的羟基的缩醛化反应形成的环状缩醛基。

[0042] 第三重复单元优选由下列结构 III 表示:

[0043]



[0044] (结构 III)

[0045] 在这种结构 III 中, R 和 R' 以如上文对第一重复单元的结构 I 规定的基团为代表,且结构 III 中的 R 和 R' 基团各自可以与结构 I 中的 R 和 R' 基团相同或不同。

[0046] R³ 是不同于第二重复单元中的烷基的具有 1 至 3 个碳原子的取代或未取代的直链或支化烷基(如甲基、乙基、正丙基或异丁基、氯甲基或三氯甲基)。

[0047] 在一个优选实施方案中, R³ 是不同于第二重复单元中的烷基的具有 1 至 3 个碳原子的未取代的烷基, R³ 更优选是不同于第二重复单元中的烷基的具有 1 至 3 个碳原子的未取代的直链烷基,如甲基、乙基或正丙基, R³ 最优选是不同于第二重复单元中的烷基的乙基或正丙基。在一个更优选的实施方案中, R³ 是正丙基且 R² 是乙基或甲基。在一个最优选的实施方案中, R³ 是正丙基且 R² 是乙基。

[0048] 在一个优选实施方案中,本发明的聚乙烯醇缩醛包含至少 30 摩尔%,优选 35 至 80 摩尔%,更优选 40 至 70 摩尔%,最优选 45 至 60 摩尔%的量的如上定义的第一重复单元。

[0049] 在另一优选实施方案中,在如上定义的聚乙烯醇缩醛中第二和第三重复单元的量(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔%)的总和为 10 至 40 摩尔%,更优选 15 至 30 摩尔%,最优选 18 至 25 摩尔%。

[0050] 在另一优选实施方案中,在如上定义的聚乙烯醇缩醛中第一、第二和第三重复单元的量(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔%)的总和为 50 至 95 摩尔%,更优选 60 至 90 摩尔%,最优选 65 至 80 摩尔%。

[0051] 在另一优选实施方案中,在如上定义的聚乙烯醇缩醛中第二重复单元与第三重复单元的量(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔%)的比率为 100 至 0.01,更优选 60 至 0.02;最优选 30 至 0.05。

[0052] 在一个优选实施方案中,在如上定义的聚乙烯醇缩醛中第二和第三重复单元的总量与第一重复单元(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔%)的比率为 50 至 0.5,更优选 30 至 1;最优选 25 和 1。

[0053] 在另一优选实施方案中,在如上定义的聚乙烯醇缩醛中第一重复单元的量与第二和第三重复单元的总量(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔%)的比率为 5 至 0.5,更优选 4 至

0.7, 最优选 3 至 1。

[0054] 本发明的聚乙烯醇缩醛除如上定义的第一、第二和第三重复单元外还可具有各种其它重复单元。在一个优选实施方案中, 该聚乙烯醇缩醛进一步包含乙烯醇重复单元。在另一优选实施方案中, 该聚乙烯醇缩醛进一步包含乙烯醇和乙酸乙烯酯重复单元。

[0055] 整个聚乙烯醇缩醛中乙烯醇重复单元的量优选为最多 50 摩尔 %, 更优选最多 40 摩尔 %, 最优选最多 35 摩尔 %。

[0056] 整个聚乙烯醇缩醛中乙酸乙烯酯重复单元的量优选为最多 15 摩尔 %, 更优选最多 8 摩尔 %, 最优选最多 3 摩尔 %。

[0057] 在一个优选实施方案中, 乙烯醇重复单元与乙酸乙烯酯重复单元的量的比率(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 %) 优选为最多 30, 更优选最多 20, 最优选最多 15。

[0058] 在另一优选实施方案中, 乙烯醇和乙酸乙烯酯重复单元的总量与第一重复单元的比率(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 %) 优选为 1 至 0.2, 更优选 0.8 至 0.4, 最优选 0.7 至 0.5。

[0059] 在另一优选实施方案中, 乙烯醇和乙酸乙烯酯重复单元的总量与第二和第三重复单元的总量的比率(相对于整个聚乙烯醇缩醛的摩尔 %) 优选为 2 至 0.5, 更优选 1.7 至 0.7, 最优选 1.5 至 0.8。

[0060] 在本发明的另一优选实施方案中, 可用的聚乙烯醇缩醛由通式 I 表示

[0061] $-(A)_a-(B)_b-(C)_c-(D)_d-(E)_e-$,

[0062] 其中

[0063] A、B 和 C 分别代表如上文通过结构 I、结构 II 和结构 III 规定的重复单元,

[0064] D 和 E 分别代表重复单元乙烯醇和乙酸乙烯酯, 且

[0065] a、b、c、d 和 e 分别代表该聚合物中重复单元 A、B、C、D 和 E 的以摩尔 % 计的量。

[0066] 在一个优选实施方案中, 该聚乙烯醇缩醛具有通式 I 的结构, 其中

[0067] a 为 35 至 80 摩尔 %, 更优选 40 至 70 摩尔 %, 最优选 45 至 60 摩尔 %,

[0068] b 为 5 至 35 摩尔 %, 更优选 7 至 30 摩尔 %, 最优选 10 至 25 摩尔 %,

[0069] c 为 0.5 至 20 摩尔 %, 更优选 0.7 至 17 摩尔 %, 最优选 1 至 10 摩尔 %,

[0070] d 为最多 50 摩尔 %, 更优选最多 40 摩尔 %, 最优选最多 35 摩尔 %, 且

[0071] e 为最多 15 摩尔 %, 更优选最多 8 摩尔 %, 最优选最多 3 摩尔 %。

[0072] 除如上定义的第一、第二和第三重复单元和如上提到的乙烯醇和乙酸乙烯酯重复单元外的其它重复单元是如 US 5,169,897、WO 1993/3068、US 5,534,381、US 5,698,360、JP 11-212252、JP 11-231535、JP 2000-039707、JP 2000-275821、JP 2000-275823、US 6,087,066、WO 2001/9682、US 6,270,938、US 6,596,460、WO 2002/73315、WO 2002/96961、US 6,818,378、WO 2004/20484、WO 2007/3030、WO 2009/5582 或 WO 2009/99518 中公开的那些。

[0073] 本文所述的聚乙烯醇缩醛可以使用已知原材料和反应条件, 包括 US 6,541,181 中描述的那些制备。例如, 聚乙烯醇的缩醛化根据例如如 US 4,665,124、US 4,940,646、US 5,169,898、US 5,700,619、US 5,792,823、US 5,849,842、WO 93/03068、DE 10011096 ; DE 3404366、US 09/751,660、WO 01/09682、WO 03/079113、WO 2004/081662、WO 2004/020484、WO 2008/103258 和 JP 09-328,519 中描述的已知标准方法进行。这种缩醛化反应通常要

求添加强无机或有机催化剂酸。催化剂酸的实例是盐酸、硫酸、磷酸和对甲苯磺酸。其它强酸也可用,如全氟烷基磺酸和其它全氟活化酸。酸的量应有效地允许发生质子化,但不会通过造成缩醛基的不想要的水解而明显改变最终产物。缩醛化的反应温度取决于醛的种类以及所需取代程度。其为 0℃ 至如果适用,溶剂的沸点。有机溶剂以及水与有机溶剂的混合物用于该反应。例如,合适的有机溶剂是醇(如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和乙二醇醚)、环醚(如 1,4-二氧杂环己烷)和偶极非质子溶剂(如 N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲亚砜)。如果在有机溶剂或有机溶剂与水的混合物中进行缩醛化,反应产物常常保持溶解,即使原料聚乙烯醇没有完全溶解。原料聚乙烯醇在有机溶剂中的不完全溶解是可能造成不可再现的转化度和不同产物的缺点。水或有机溶剂与水的混合物用于实现聚乙烯醇的完全溶解和可再现的缩醛化产物。各种缩醛化剂的添加次序通常不重要,并由不同的制备次序获得相当的最终产物。为了分离固体形式的最终产物,将该聚合物溶液在剧烈搅拌下引入非溶剂中,滤出并干燥。水尤其适合作为该聚合物的非溶剂。通过用羟基取代的芳族醛缩醛化实现的缩醛基的不想要的水解比由脂族或未取代的芳族醛或由含羧基部分的醛在相同合成条件下构造的缩醛容易得多。反应混合物中至少量水的存在也造成降低的缩醛化程度和所用芳族羟基醛的不完全转化。另一方面,发现在不存在水的情况下,羟基取代的芳族醛立即并以几乎 100% 转化率与醇的羟基反应。因此,可以以不同于本领域中已知的程序的方式进行用羟基取代的芳族醛将聚乙烯醇缩醛化以获得所需聚乙烯醇缩醛的方法。可以在合成过程中通过减压蒸馏从反应混合物中除去水并替换成有机溶剂。可以通过向混合物中加入易与水反应并由于该反应产生挥发性材料或惰性化合物的有机材料来除去残留水。这些材料可选自碳酸酯、容易与水反应的碳酸或羧酸的原酸酯、含二氧化硅的化合物,如碳酸二乙酯、原甲酸三甲酯、碳酸四乙酯和硅酸四乙酯。这些材料添加到反应混合物中造成所用醛的 100% 转化。

[0074] 因此,可用的聚乙烯醇缩醛的制备可以以在 80-90℃ 下将原料聚乙烯醇溶解在 DMSO 中开始,然后将该溶液冷却至 60℃ 并加入溶解在有机溶剂中的酸性催化剂。然后将脂族醛在相同溶剂中的溶液添加到该溶液中,该溶液在 60℃ 下保持 30 分钟,并加入芳族醛和/或羧酸取代的醛或其它醛在相同溶剂中的溶液。将苯甲醚添加到反应混合物中,并通过蒸馏除去和用有机溶剂替代水与苯甲醚的共沸混合物。在此阶段,芳族羟基醛的转化达到 95-98%。中和该反应混合物中的酸并将该混合物与水掺合以使聚合物沉淀,将其过滤,用水洗涤并干燥。实现芳族羟基醛的 100% 转化的第二种方式是在将醛添加到反应混合物中后加入水以除去有机材料(例如碳酸酯或原甲酸酯)。

[0075] 载体

[0076] 平版印刷版前体的载体具有亲水表面或带有亲水层。载体可以是片状材料,如板,或其可以是圆筒元件,如可以围绕印刷机的印刷滚筒滑动的套筒。优选载体是金属载体,如铝或不锈钢。金属也可以层压到塑料层,例如聚酯膜上。

[0077] 特别优选的平版印刷载体是电化学粒化和阳极化的铝载体。铝的粒化和阳极化是本领域内公知的。可以处理阳极化的铝载体以改进其表面的亲水性质。例如,铝载体可以通过用硅酸钠溶液在升高的温度,例如 95℃ 下处理其表面来硅酸化。或者,可以实施磷酸盐处理,包括用可进一步含无机氟化物的磷酸盐溶液处理氧化铝表面。此外,氧化铝表面可以用柠檬酸或柠檬酸盐溶液漂洗。这种处理可以在室温下进行,或可以在大约 30 至 50℃ 的

略微升高的温度下进行。另一有用的处理包括用碳酸氢盐溶液漂洗氧化铝表面。再进一步地,氧化铝表面可以用聚乙烯膦酸、聚乙烯甲基膦酸、聚乙烯醇的磷酸酯、聚乙烯基磺酸、聚乙烯基苯磺酸、聚乙烯醇的硫酸酯和通过与磺化脂族醛反应形成的聚乙烯醇的缩醛处理。进一步明显的是,一种或多种这些后处理可以单独或结合进行。在GB-A 1 084 070、DE-A 4 423 140、DE-A 4 417 907、EP-A 659 909、EP-A 537 633、DE-A 4 001 466、EP-A 292 801、EP-A 291 760 和 US4, 458, 005 中给出这些处理的更详细描述。

[0078] 涂层

[0079] 在载体上提供的热敏涂层包含红外吸收剂和如上定义的聚乙烯醇缩醛粘合剂。该涂层优选进一步包含显影性增强化合物。该涂层优选进一步包含除如上定义的聚乙烯醇缩醛外的另外的粘合剂。

[0080] 该涂层可以是正性工作或负性工作的。正性工作的热敏涂层是优选的。正性工作的热敏版前体的涂层在未曝光区域中不会溶解在碱性显影液中并在版显影所用的时间内在曝光区域中变得可溶。该涂层可以包含(composed of)一层。在另一实施方案中,该涂层可包含若干个层。在另一实施方案中,该涂层包含两层,它们各自具有不同组成。

[0081] 显影性增强化合物

[0082] 合适的显影性增强化合物是:如 WO 2003/79113 中公开的在加热时释放气体的化合物、如 WO 2004/81662 中公开的显影性增强化合物、包含一种或更多种如 WO 2008/103258 中公开的含氮有机化合物和如 WO 2009/85093 中公开的具有至少一个氨基和至少一个羧酸基的有机化合物的显影性增强组合物。

[0083] 该显影性增强组合物中可用的含碱性氮的有机化合物的实例是 N-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)哌嗪、N-苯基二乙醇胺、三乙醇胺、2-[双(2-羟乙基)氨基]-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、N,N,N',N'-四(2-羟乙基)-乙二胺、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺、3-[(2-羟乙基)苯基氨基]丙腈和六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-s-三嗪。两种或更多种这些化合物的混合物也可用。该含碱性氮的有机化合物可获自许多商业来源,包括 BASF (Germany) 和 Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。

[0084] 在本发明的一个实施方案中,该涂层优选包含 N-(2-羟乙基)-2-吡咯烷酮、1-(2-羟乙基)哌嗪、N-苯基二乙醇胺、三乙醇胺、2-[双(2-羟乙基)氨基]-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、N,N,N',N'-四(2-羟乙基)-乙二胺、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺、3-[(2-羟乙基)苯基氨基]丙腈,和六氢-1,3,5-三(2-羟乙基)-s-三嗪,更优选 N,N,N',N'-四(2-羟丙基)-乙二胺。

[0085] 该含碱性氮的有机化合物以涂层组合物总固含量的 1 至 30 重量%,通常 3 至 15 重量%的量存在于该涂层中。

[0086] 如上所述,这些含碱性氮的有机化合物可单独使用,但它们也可以以两种或更多种的任何组合使用。

[0087] 也可以使用与一种或更多种酸性显影性增强化合物,如羧酸或环酸酐、磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、次膦酸、膦酸酯、酚、磺酰胺或磺酰亚胺结合使用一种或更多种这些含碱性氮的有机化合物,因为这种组合能够进一步改进显影宽容度和印刷耐久性。在美国专利申请公开 2005/0214677 的 [0030] 至 [0036] 中提供这样的化合物的代表性实例,其关于这些酸性显影性增强化合物的内容引用在本文中。这样的化合物可以以涂层组合物总干重

量的 0.1 至 30 重量 % 的量存在。

[0088] 在一些情况中,至少两种这些酸性显影性增强化合物与一种或更多种(如两种)上述含碱性氮的有机化合物结合使用。

[0089] 在上述碱性和酸性化合物的组合中,一种或多种含碱性氮的有机化合物与一种或更多种酸性显影性增强化合物的摩尔比通常为 0.1:1 至 10:1,更通常 0.5:1 至 2:1。

[0090] 其它粘合剂

[0091] 在本发明的一个优选实施方案中,所述涂层进一步包含另一粘合剂,其是酚醛树脂。所述酚醛树脂是碱溶性亲油树脂,其在碱性显影液中的溶解度在该涂层中降低,且其在碱性显影液中的溶解度在加热或红外辐射时提高。

[0092] 该涂层优选进一步包含溶解抑制剂,由此降低在碱性显影液中的溶解速率。由于这种溶解度差,曝光区域的溶解速率足够比未曝光区域中高。

[0093] 该酚醛树脂优选是酚醛清漆树脂、甲阶酚醛树脂或聚乙烯基酚醛树脂;酚醛清漆树脂更优选。此类聚合物的典型实例描述在 DE-A-4007428、DE-A-4027301 和 DE-A-4445820 中。其它优选聚合物是其中酚类单体单元的苯基或羟基如 EP 894 622、EP 901 902、EP 933 682、WO 99/63407、EP 934 822、EP 1 072 432、US 5,641,608、EP 982 123、WO99/01795、WO 04/035310、WO 04/035686、WO 04/035645、WO 04/035687 或 EP 1 506 858 中所述用有机取代基化学改性的酚醛树脂。

[0094] 酚醛清漆树脂或甲阶酚醛树脂可以通过选自芳烃,如酚、邻甲酚、对甲酚、间甲酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、间苯二酚、连苯三酚、双酚、双酚 A、三酚、邻乙基酚、对乙基酚、丙基酚、正丁基酚、叔丁基酚、1-萘酚和 2-萘酚的至少一员与选自类如甲醛、乙二醛、乙酰乙醛、丙醛、苯甲醛和糠醛和酮如丙酮、甲乙酮和甲基异丁基酮的至少一种醛或酮在酸催化剂存在下的缩聚制备。可以分别使用低聚甲醛和三聚乙醛代替甲醛和乙醛。在本发明的一个优选实施方案中,酚醛清漆树脂是对甲酚/甲醛缩聚物。

[0095] 使用通用校准和聚苯乙烯标样通过凝胶渗透色谱法测得的酚醛清漆树脂的重均分子量优选为 500 至 150,000 克/摩尔,更优选 1,500 至 50,000 克/摩尔。

[0096] 聚(乙烯基酚)树脂也可以是一种或多种含羟苯基的单体,如羟基苯乙烯或(甲基)丙烯酸羟苯基酯的聚合物。此类羟基苯乙烯的实例是邻羟基苯乙烯、间羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯、2-(邻羟苯基)丙烯、2-(间羟苯基)丙烯和 2-(对羟苯基)丙烯。此类羟基苯乙烯可以在其芳环上具有取代基,如氯、溴、碘、氟或 C₁₋₄ 烷基。此类(甲基)丙烯酸羟苯基酯的实例是甲基丙烯酸 2-羟基-苯酯。

[0097] 聚(乙烯基酚)树脂通常可通过使一种或多种含羟苯基的单体在自由基引发剂或阳离子聚合引发剂存在下聚合来制备。聚(乙烯基酚)树脂也可以通过使一种或多种这些含羟苯基的单体与其它单体化合物,如丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、丙烯酰胺单体、甲基丙烯酰胺单体、乙烯基单体、芳族乙烯基单体或二烯单体共聚来制备。

[0098] 使用通用校准和聚苯乙烯标样通过凝胶渗透色谱法测得的聚(乙烯基酚)树脂的重均分子量优选为 1,000 至 200,000 克/摩尔,更优选 1,500 至 50,000 克/摩尔。

[0099] 酚醛树脂的实例是:

[0100] POL-01:ALNOVOL™ SPN452 是酚醛清漆树脂的溶液,40 重量 % 在 Dowanol™ PM 中,获自 CLARIANT GmbH。

[0101] Dowanol™ PM 由 1- 甲氧基 -2- 丙醇(>99.5%) 和 2- 甲氧基 -1- 丙醇(<0.5%) 构成。

[0102] POL-02 :ALNOVOL™ SPN400 是酚醛清漆树脂的溶液,44 重量% 在 Dowanol™ PMA 中, 获自 CLARIANT GmbH.

[0103] Dowanol™ PMA 由 2- 甲氧基 -1- 甲基 - 乙基乙酸酯构成。

[0104] POL-03 :ALNOVOL™ HPN100, 获自 CLARIANT GmbH 的酚醛清漆树脂

[0105] POL-04 :DURITE™ PD443 是获自 BORDEN CHEM. INC. 的酚醛清漆树脂

[0106] POL-05 :DURITE™ SD423A 是获自 BORDEN CHEM. INC. 的酚醛清漆树脂

[0107] POL-06 :DURITE™ SD126A 是获自 BORDEN CHEM. INC. 的酚醛清漆树脂

[0108] POL-07 :BAKELITE™ 6866LB02 是获自 BAKELITE AG. 的酚醛清漆树脂

[0109] POL-08 :BAKELITE™ 6866LB03 是获自 BAKELITE AG. 的酚醛清漆树脂

[0110] POL-09 :KR 400/8 是获自 KOYO CHEMICALS INC. 的酚醛清漆树脂

[0111] POL-10 :HRJ 1085 是获自 SCHNECTADY INTERNATIONAL INC. 的酚醛清漆树脂

[0112] POL-11 :HRJ 2606 是获自 SCHNECTADY INTERNATIONAL INC. 的苯酚酚醛清漆树脂

[0113] POL-12 :LYNCUR™ CMM 是获自 SIBER HEGNER 的 4- 羟基 - 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物。

[0114] 在本发明的另一优选实施方案中,该涂层的粘合剂不溶于水且可溶于碱性溶液, 如具有 pKa 小于 13 的酸性基团的有机聚合物以确保该层在水性碱性显影剂中可溶或至少可溶胀。有利地,粘合剂是聚合物或缩聚物,例如聚酯、聚酰胺树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、苯乙烯基树脂、聚氨酯树脂或聚脲。该聚合物可具有一个或更多个选自磺酰胺基团、活性酰亚胺基团、羧基、磺酸基或磷酸基的官能团。

[0115] 在本发明的另一实施方案中,该涂层的所述其它粘合剂是包含至少一个磺酰胺基团的聚合物。该磺酰胺聚合物可进一步包含一个或更多个优选选自(甲基)丙烯酸烷基酯或(甲基)丙烯酸芳基酯的其它单体单元,如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2- 苯乙酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸;(甲基)丙烯酰胺;N- 烷基(甲基)丙烯酰胺或 N- 芳基(甲基)丙烯酰胺,如 N- 甲基(甲基)丙烯酰胺、N- 乙基(甲基)丙烯酰胺、N- 苯基(甲基)丙烯酰胺、N- 苄基(甲基)丙烯酰胺、N- 羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-(4- 羟基苯基)(甲基)丙烯酰胺、N-(4- 甲基吡啶基)(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯腈;苯乙烯;取代苯乙烯,如 2-、3- 或 4- 羟基 - 苯乙烯、4- 苯甲酸 - 苯乙烯;乙烯基吡啶,如 2- 乙烯基吡啶、3- 乙烯基吡啶、4- 乙烯基吡啶;取代乙烯基吡啶,如 4- 甲基 -2- 乙烯基吡啶;乙酸乙烯酯,该共聚的乙酸乙烯酯单体单元任选至少部分水解以形成醇基团,和 / 或至少部分与醛化合物如甲醛或丁醛反应以形成乙缩醛或丁缩醛基团;乙烯醇;乙烯醇缩乙醛(vinyl acetal);乙烯醇缩丁醛;乙烯醚,如甲基乙烯醚;乙烯酰胺;N- 烷基乙烯酰胺,如 N- 甲基乙烯酰胺、己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮;马来酰亚胺;N- 烷基马来酰亚胺或 N- 芳基马来酰亚胺,如 N- 苄基马来酰亚胺。

[0116] 该磺酰胺(共)聚合物可以是线性或支化的并可含有无规分布的共聚单体。该聚合物也可以是含有特定单体的链段的嵌段或接枝共聚物。

[0117] 在本发明的另一实施方案中,所述涂层可包含具有活性酰亚胺基团,

如 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^h$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^h$ 或 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^h$ 的其它聚合物,其中 R^h 代表任选取代的烃基,如任选取代的烷基、芳基、烷芳基、芳烷基或杂芳基。包含 N-苄基-马来酰亚胺单体单元的聚合物也可添加到该涂层中并可选自如 EP-A 933 682、EP 0 894 622 (第 3 页第 16 行至第 6 页第 30 行)、EP-A 0 982 123 (第 3 页第 56 行至第 51 页第 5 行)、EP-A 1 072 432 (第 4 页第 21 行至第 10 页第 29 行)和 WO 99/63407 (第 4 页第 13 行至第 9 页第 37 行)中所述的聚合物。

[0118] 在本发明的另一实施方案中,所述涂层可包含具有酸性基团的其它聚合物,其可选自例如通过使苯酚、间苯二酚、甲酚、二甲苯酚或三甲基酚与醛,尤其是甲醛,或酮反应获得的具有游离酚式羟基的缩聚物和聚合物。氨磺酰基-或氨甲酰基-取代的芳族化合物和醛或酮的缩合物也可添加到该涂层中。双羟甲基取代的脲、乙烯基醚、乙烯基酰胺的聚合物和苯基丙烯酸酯的聚合物和羟基-苯基马来酰亚胺的共聚物同样适合添加到该涂层中。此外,也可以将具有乙烯基芳族化合物、N-芳基(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸芳基酯单元的聚合物添加到该涂层中,这些单元各自也可以具有一个或多个羧基、酚式羟基、氨磺酰基或氨甲酰基。具体实例包括具有(甲基)丙烯酸 2-羟苯基酯、N-(4-羟苯基)(甲基)丙烯酰胺、N-(4-氨磺酰基苯基)-(甲基)丙烯酰胺、N-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)-(甲基)丙烯酰胺或 4-羟基苯乙烯或羟苯基马来酰亚胺单元的聚合物。这些聚合物可以另外含有没有酸性单元的其它单体的单元。这类单元包括乙烯基芳族化合物、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、甲基丙烯酰胺或丙烯腈。

[0119] 溶解抑制剂

[0120] 在本发明的一个优选实施方案中,该热敏涂层或该热敏涂层的层还含有一种或多种溶解抑制剂。溶解抑制剂是降低涂层的未曝光区域中疏水聚合物在水性碱性显影剂中的溶解率的化合物,且其中曝光过程中生成的热破坏了溶解率的这种降低以使涂层在曝光区域中容易溶解在显影剂中。溶解抑制剂表现出曝光与未曝光区域之间的溶解率的显著差幅(latitude)。优选地,当曝光的涂层区域在未曝光区域受到显影剂侵蚀以致影响涂层受墨能力之前已完全溶解在显影剂中时,该溶解抑制剂具有良好的溶解率差幅。溶解抑制剂可添加到包含上述疏水聚合物的层中。

[0121] 优选通过疏水聚合物与抑制剂之间的例如由这些化合物之间的氢键键合引起的相互作用降低未曝光涂层在显影剂中的溶解率。合适的溶解抑制剂优选为包含至少一个芳基和氢键键合位点,例如羰基、磺酰基或可被季铵化并且可成为杂环的一部分或可成为所述有机化合物的氨基取代基的一部分的氮原子的有机化合物。已经在例如 EP-A 825 927 和 823 327 中公开了合适的这种类型的溶解抑制剂。

[0122] 拒水聚合物代表另一类型的合适的溶解抑制剂。这类聚合物看起来通过从涂层上排斥水性显影剂来提高涂层的显影剂耐受性(developer resistance)。拒水聚合物可以添加到包含第一聚合物的层中和/或可存在于在含第一聚合物的层上提供的单独的层中。在后一实施方案中,拒水聚合物形成阻隔层,其将该涂层与显影剂隔开并且可以如 EP-A 864420、EP-A 950 517 和 WO99/21725 中所述通过暴露在热或红外线下来提高阻隔层在显影剂中的溶解度或阻隔层被显影剂的渗透度。拒水聚合物的优选实例是包含硅氧烷和/或全氟烷基单元的聚合物。在一个实施方案中,该涂层含有 0.5 至 25 毫克/平方米,优选 0.5 至 15 毫克/平方米,最优选 0.5 至 10 毫克/平方米的量的这种拒水聚合物。当拒水聚合

物也拒墨时,例如在聚硅氧烷的情况下,高于 25 毫克 / 平方米的量会造成未曝光区域的差的受墨性。另一方面,低于 0.5 毫克 / 平方米的量可能造成不令人满意的抗显影性。聚硅氧烷可以是直链、环状或络合的交联聚合物或共聚物。术语聚硅氧烷化合物应包括含有多于一个硅氧烷基团 $-\text{Si}(\text{R}, \text{R}')-\text{O}-$ 的任何化合物,其中 R 和 R' 是任选取代的烷基或芳基。优选的硅氧烷是苯基烷基硅氧烷和二烷基硅氧烷。该(共)聚合物中的硅氧烷基团数为至少 2, 优选至少 10, 更优选至少 20。其可以小于 100, 优选小于 60。在另一实施方案中,该拒水聚合物是聚(环氧烷)嵌段和包含硅氧烷和 / 或全氟烷基单元的聚合物嵌段的嵌段共聚物或接枝共聚物。合适的共聚物包含大约 15 至 25 个硅氧烷单元和 50 至 70 个环氧烷基团。优选实例包括包含苯基甲基硅氧烷和 / 或二甲基硅氧烷以及环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的共聚物,如 Tego Glide 410、Tego Wet 265、Tego Protect 5001 或 Silikophen P50/X, 均可购自 Tego Chemie, Essen, Germany。这种共聚物充当表面活性剂,其在涂布后因其双官能结构而自动将自身定位在涂层与空气之间的界面处并由此形成单独的顶层,即使整个涂层是由单一的涂料溶液施加的。同时,这种表面活性剂充当改进涂层品质的铺展剂。或者,该拒水聚合物可以在涂在包含疏水聚合物的层上的第二溶液中涂施。在这种实施方案中,可以有利地在第二涂布溶液中使用不能溶解第一层中存在的成分的溶剂以便在该涂层顶部获得高浓度拒水相。

[0123] 显影加速剂

[0124] 优选地,在热敏涂层中或在热敏涂层的层中也包括一种或更多种显影加速剂,即充当溶解促进剂的化合物,因为它们能够提高未曝光涂层在显影剂中的溶解率。溶解抑制剂和加速剂的同时应用能够精确微调涂层的溶解性能。合适的溶解加速剂是环酸酐、酚或有机酸。环酸酐的实例包括如美国专利 No. 4, 115, 128 中所述的邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、马来酸酐、氯马来酸酐、 α -苯基马来酸酐、琥珀酸酐和苯均四酸酐。酚的实例包括双酚 A、对硝基酚、对乙氧基酚、2, 4, 4'-三羟基二苯甲酮、2, 3, 4-三羟基二苯甲酮、4-羟基二苯甲酮、4, 4', 4''-三羟基-三苯甲烷和 4, 4', 3'', 4''-四羟基-3, 5, 3', 5'-四甲基三苯基甲烷等。有机酸的实例包括如例如 JP-A Nos. 60-88, 942 和 2-96, 755 中所述的磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸酯和羧酸。这些有机酸的具体实例包括对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯基膦酸、苯基次膦酸、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、对甲苯酸(p-toluic acid)、3, 4-二甲氧基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4-环己烯-1, 2-二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一烷酸和抗坏血酸。涂层中所含的环酸酐、酚或有机酸的量优选为整个涂层的 0.05 至 20 重量 %。

[0125] 在负性工作的印刷版前体中,该热敏涂层在未曝光区域中溶解在碱性显影液中并划定出非图像(非印刷)区,该涂层的曝光区域在用于版显影的时间内变不可溶并划定出图像(印刷)区。根据本发明,该热敏涂层包含红外吸收剂和如上定义的聚乙烯醇缩醛粘合剂。

[0126] 该负性工作的涂层进一步优选包含在加热或红外辐射时产生酸的潜在布朗斯台德酸和聚合物。所述聚合物优选是酚醛树脂。该酸催化该涂层的交联(任选在曝光后的加热步骤中)和因此曝光区域的硬化。相应地,未曝光区域可被显影剂洗除以暴露出下方的亲水基底。关于这种负性工作的印刷版前体的更详细描述,我们参考 US 6, 255, 042 和 US 6, 063, 544 和这些文献中引用的参考资料。

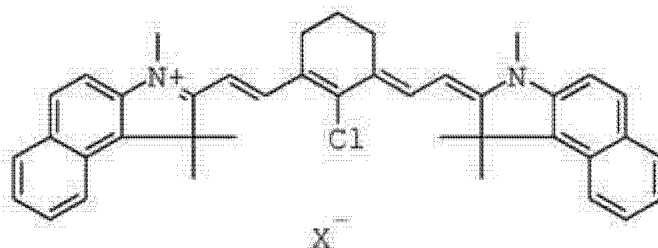
[0127] 该负性工作的涂层可包含至少一层。在另一实施方案中,该涂层可包含第一层和第二层,第一层存在于载体的亲水表面与第二层之间。任选地,该涂层可进一步包含在亲水载体与第一层之间的第一中间层和 / 或在第一层与第二层之间的第二中间层。

[0128] 曝光

[0129] 该材料可以直接用热,例如借助热头,或间接通过红外线(其优选通过红外线吸收化合物转化成热,该红外线吸收化合物可以是在红外波长范围内具有吸收最大值的染料或颜料)依图像曝光。红外线吸收染料或颜料优选存在于热敏涂层或热敏涂层的层中并通常为整个涂层的 0.25 至 10.0 重量%,更优选 0.5 至 7.5 重量%的浓度。优选的红外吸收化合物是染料,如花青或部花青染料,或颜料,如炭黑。合适的化合物是下列红外染料 IR-1:

[0130] (IR-1)

[0131]



[0132] 其中 X^- 是合适的抗衡离子,例如甲苯磺酸根。

[0133] 该热敏涂层或该热敏涂层的层可进一步含有吸收可见光的有机染料以便在依图像曝光和随后显影后获得可看见的图像。这种染料常被称作对比染料或指示染料。优选地,染料具有蓝色和在 600 纳米至 750 纳米的波长范围内的吸收最大值。尽管染料吸收可见光,但其优选不会使印刷版前体敏化,即该涂层暴露在可见光中时不会变得更可溶于显影剂。这种对比染料的合适实例是季铵化三芳基甲烷染料。

[0134] 根据一个优选实施方案,对比染料存在于热敏涂层或热敏涂层的层中。

[0135] 根据高度优选的实施方案,红外线吸收化合物集中在热敏涂层或热敏涂层的层中。

[0136] 本发明的印刷版前体可以借助 LED 或激光暴露在红外线中。优选地,使用发射出波长大约 750 至大约 1500 纳米的近红外线的激光器,如半导体激光二极管、Nd:YAG 或 Nd:YLF 激光器。所需激光功率取决于图像记录层的敏感性、激光束的像素停留时间(这通过光点直径确定(现代制版机在 $1/e^2$ 的最大强度下的典型值:10-25 微米)、曝光装置的扫描速度和分辨率(即每单位线性距离的可寻址像素数,通常表示为每英寸的圆点数或 dpi;典型值:1000-4000 dpi)。

[0137] 通常使用两种类型的激光曝光装置:内(ITD)和外鼓(XTD)制版机。热版用的 ITD 制版机通常以最多 500 米/秒的极高扫描速度为特征并可能需要若干瓦特的激光功率。具有大约 200 mW 至大约 1W 的典型激光功率的热版用 XTD 制版机在例如 0.1 至 10 米/秒的较低扫描速度下运行。

[0138] 已知的制版机可用作离机曝光装置,这提供减少的印刷机停机时间的益处。XTD 制版机构造也可用于在机曝光,提供在多色印刷机中即时配准的益处。在例如 US 5,174,205 和 US 5,163,368 中描述了在机曝光装置的更多技术细节。

[0139] 在显影步骤中,通过浸在水性碱性显影剂中来除去涂层的非图像区,这可以与机

械摩擦(例如借助旋转刷)结合。显影剂包含碱性剂,其可以是无机碱性剂,如碱金属氢氧化物、有机碱性剂,如胺,和/或碱性硅酸盐,如碱金属硅酸盐或碱金属偏硅酸盐。该显影剂优选具有高于 10,更优选高于 12 的 pH 值。该显影剂可进一步含有本领域中已知的组分,如缓冲物质、络合剂、防沫剂、有机溶剂、缓蚀剂、染料、防垢剂、防溶解剂如非离子型表面活性剂、阴离子型、阳离子型或两性表面活性剂,和/或水溶助长剂。该显影剂可进一步含有优选浓度为至少 40 克/升的聚羟基化合物,例如山梨糖醇,以及优选浓度为最多 0.15 克/升的含聚环氧乙烷的化合物,例如可购自 RODIA 的 Supronic B25。

[0140] 显影步骤后可以接着漂洗步骤和/或涂胶步骤。涂胶步骤包括用树胶溶液后处理平版印刷版。树胶溶液通常是包含一种或更多种能够保护印刷版的平版图像免受污染或破坏的表面保护化合物的水性液体。此类化合物的合适的实例是成膜的亲水聚合物或表面活性剂。

[0141] 任选地,版前体可以用本领域中已知的合适的校正剂或保存剂后处理。为了提高最终印刷版的耐受性并因此延长运行长度,该层可以简短加热至升高的温度(“烘烤”)。该版可以在烘烤之前干燥或其在烘烤过程本身中干燥。在烘烤步骤过程中,可以将该版在高于热敏涂层的玻璃化转变温度的温度,例如 100℃至 230℃下加热 40 秒至 5 分钟。烘烤可以在传统热空气炉中或通过用在红外或紫外光谱内发光的灯照射来进行。由于这种烘烤步骤,印刷版对版清洁剂、校正剂和可 UV 固化的印刷油墨的耐受性提高。尤其在 DE 1,447,963 和 GB 1,154,749 中描述了这种热后处理。

[0142] 由此获得的印刷版可用于传统的所谓湿法胶印,其中向版供应油墨和水性润版液。另一合适的印刷法使用不含润版液的所谓单流体油墨。在 US 4,045,232;US 4,981,517 和 US 6,140,392 中描述了合适的单流体油墨。在最优选的实施方案中,单流体油墨如 WO 00/32705 中所述包含油墨相,也称作疏水或亲油相,和多元醇相。

实施例

[0143] 本发明的实施例 1 至 3 和对比例 1 至 4

[0144] 平版载体的制备

[0145] 0.30 毫米厚的铝箔通过将该箔在 70℃的含有 34 克/升 NaOH 的水溶液中浸渍 6 秒来脱脂,并用软化水漂洗 3.6 秒。然后在含有 15 克/升 HCl、15 克/升 SO_4^{2-} 离子和 5 克/升 Al^{3+} 离子的水溶液中在 37℃的温度和大约 100 A/dm² 的电流密度(大约 800 C/dm² 的电荷密度)下使用交流电将该箔电化学粒化 8 秒。然后通过 80℃下用含有 145 克/升硫酸的水溶液蚀刻 5 秒来将该铝箔去污并用软化水漂洗 4 秒。随后将该箔在含有 145 克/升硫酸的水溶液中在 57℃的温度和 25A/dm² 的电流密度(250 C/dm² 的电荷密度)下阳极氧化 10 秒,然后用软化水洗涤 7 秒并在 70℃下用含有 2.2 克/升聚乙烯基膦酸的溶液后处理 4 秒(通过喷涂),用软化水漂洗 3.5 秒并在 120℃下干燥 7 秒。

[0146] 由此获得的载体以 0.35–0.40 微米的表面粗糙度 Ra(用 interferometer NT1100 测量)和 3.0 克/平方米的阳极重量为特征。

[0147] 印刷版前体 PPP-01 至 PPP-07 的制备

[0148] 通过将涂布溶液 CS-01 至 CS-07 各自涂布到上述平版载体上来制造印刷版前体 PPP-01 至 PPP-07。涂布溶液 CS-01 至 CS-07 含有如表 1 中规定的成分。该涂层溶液以大

约 25 微米的湿涂层厚度施加,随后在 125℃下干燥大约 20 秒。各成分的以克 / 平方米计的干涂层重量显示在表 2 中。

[0149] 最后,具有如表 2 中指示的干重量组成的印刷版前体在 50℃下老化 24 小时。

[0150] 表 1 :涂布溶液 CS-01 至 CS-07 的组成

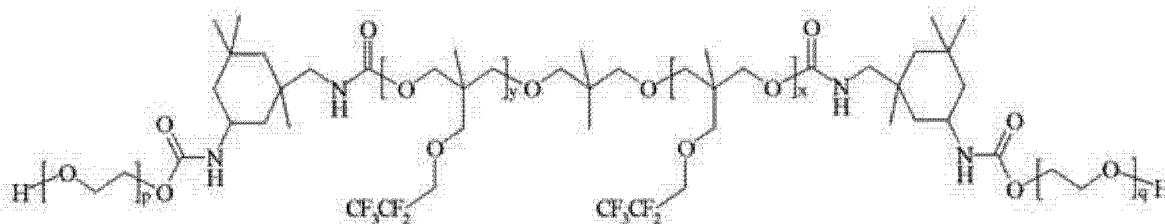
成分	CS-01 至 CS-07(克)
DowanolPM(1)	735.00
MEK(2)	104.00
PolyfoxPF652NF (50wt. %) (3)	51.00
PVAC-01 至 PVAC-07 (4)	71.38
结晶紫 (1 重量 %) (5)	1.20
S0094(6)	1.32
Quadrol (10 重量 %) (7)	4.34
9900LB (50 重量 %) (8)	32.42

[0151] (1) Dowanol PM 是聚丙二醇单甲醚,即 1- 甲氧基 -2- 丙醇,可购自 Dow Chemical Company ;

[0152] (2) MEK 是 2- 丁酮 ;

[0153] (3) Polyfox PF652NF 是 50 重量 % 具有如下面规定的化学结构的全氟表面活性剂在 Dowanol PM 中的溶液,可购自 Omnova Solutions Inc. ;这种全氟表面活性剂具有下列化学结构 :

[0154]



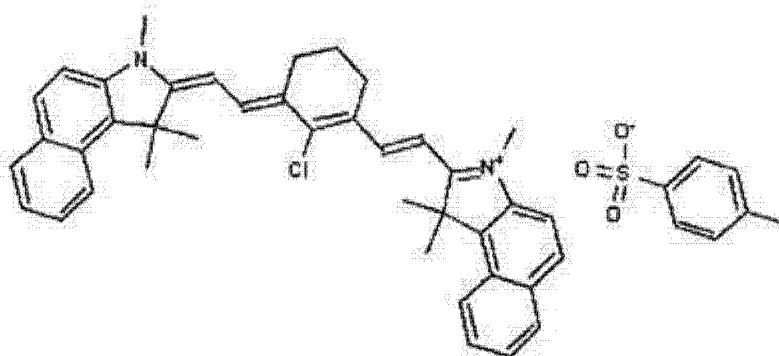
[0155] 数均聚合度 $x+y$ 等于大约 10 且数均聚合度 $p+q$ 等于大约 17.8 ;

[0156] (4) PVAC-01 至 PVAC-07 是通过如下面说明中描述的聚乙烯醇的缩醛化反应制成的聚乙烯醇缩醛 ;在这种反应中,该聚乙烯醇是水解 98% 的聚乙酸乙烯酯,第一重复单元的醛是 2- 羟基 - 苯甲醛,第二和第三重复单元的醛选自如表 3 中指示的丁醛、丙醛、戊醛和辛醛,其中也指示如用 ^{13}C NMR 测定的被各醛缩醛化的量 ;

[0157] (5) 结晶紫是 1 重量 % 结晶紫在 Dowanol PM 中的溶液 ;结晶紫可购自 Ciba-Geigy GmbH ;

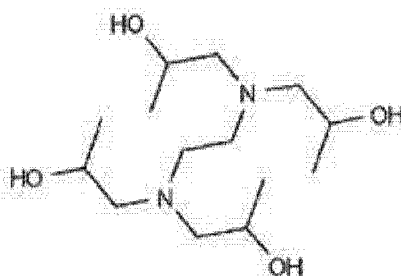
[0158] (6) S0094 是可购自 FEW CHEMICALS 的红外吸收花青染料 ;S0094 具有下列化学结构 :

[0159]



[0160] (7) Quadrol 是 10 重量 % N,N,N',N' - 四 (2- 羟丙基) 乙二胺在 Dowanol PM 中的溶液 ; 这种化合物可作为 “Quadrol L” 购自 BASF AG 并具有下列化学结构 :

[0161]



[0162] (8) 9900LB 是 50 重量 % Bakelite PF9900LB 在 Dowanol PM 中的溶液 ; Bakelite PF9900LB 是可购自 Hexion Specialty Chemicals AG 的酚醛树脂。

[0163] 表 2 : 前体 PPP-01 至 PPP-07 的涂料组合物

成分	在 PPP-01 至 PPP-07 中的干涂层重量 (克 / 平方米)
PVAC-01 至 PVAC-07	709.4
结晶紫	27.0
N,N,N',N' - 四 (2- 羟丙基) 乙二胺	97.3
S0094	29.6
PolyFoxPF652NF	11.4
BakelitePF9900LB	322.2
总计	1196.9

[0164] 表 3 : PVAC-01 至 PVAC-07 的组成 (以摩尔分数)

[0165]

聚乙烯醇 缩醛树脂	第一重复单元 (醛)	第二重复单元 (醛)	第三重复单元 (醛)	乙酸乙烯酯	乙烯醇
PVAC-01	43 (2-羟基-苯甲醛)	21 (丁醛)	0 -	3	33
PVAC-02	50 (2-羟基-苯甲醛)	10 (丁醛)	10 (戊醛)	2	28
PVAC-03	50 (2-羟基-苯甲醛)	20 (丁醛)	1 (戊醛)	2	27
PVAC-04	52 (2-羟基-苯甲醛)	20 (丁醛)	1 (辛醛)	2	25
PVAC-05	47 (2-羟基-苯甲醛)	20 (丁醛)	1 (丙醛)	2	29
PVAC-06	47 (2-羟基-苯甲醛)	10 (丁醛)	10 (丙醛)	1	32
PVAC-07	49 (2-羟基-苯甲醛)	16 (丁醛)	4 (丙醛)	2	29

[0166] 依图像曝光

[0167] 用 Creo Trendsetter——具有 20 W 热头的在 140 rpm 和 2400dpi 下运行的制版机(可购自 Kodak)在各种能量密度下依图像曝光印刷版前体 PPP-01 至 PPP-07。

[0168] 显影条件

[0169] 在依图像曝光后,该版前体在可购自 Agfa Graphics 的 Agfa Autolith TP105 处理器中显影,在显影剂段中使用显影剂 DEV-01 和在整饰剂(finisher)段中使用室温自来水。显影剂停留时间为 25 秒,显影剂温度为 23 至 28℃ 以适应各印刷版前体,从而产生印刷版前体的类似显影动力学。

[0170] 显影剂 DEV-01 如下制造:

[0171] 向 600 毫升软化水中加入:

[0172] 2 毫升 NaOH 的 50 重量 % 溶液;

[0173] 0.1 克 SAG220 Anti-Foam Emulsion,其是在水中的聚二甲基硅氧烷乳状液(20 重量 % 活性材料),可购自 Momentive Performance Materials Inc.;

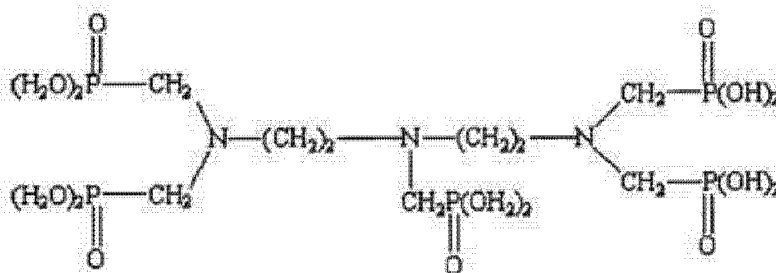
[0174] 115 克五水合偏硅酸钠,可购自 SILMACO N.V.;

[0175] 4 克 LiCl,可购自 Aako BV;

[0176] 4 克 Akypo RLM-45CA,90 重量 % 醇醚羧酸酯表面活性剂溶液,可购自 Kao Chemicals GmbH,具有结构:聚氧乙烯(5)十二烷基醚羧酸;

[0177] 7 克 DETPM 的 25 重量 % 溶液,即二亚乙基三胺五-(亚甲基膦酸),可购自 Rhodia Ltd. 并具有下列化学结构:

[0178]



[0179] 7 克 Ralufon DCH, 椰油烷基二甲基 (3- 磺丙基) 甜菜碱, 可购自 Raschig GmbH;

[0180] 28 克硅酸钠的 35 重量 % 溶液, 可购自 SILMACO N. V.;

[0181] 加入软化水直至 1000 毫升, 和随后,

[0182] 加入 NaOH 的 50 重量 % 溶液直至电导率 (在 25°C 下) 测得为 86.0 +/- 0.2 mS/cm。

[0183] 正确曝光灵敏度

[0184] 正确曝光, 下文也称作 RE, 是指在前体以 1x1 棋盘图案曝光并显影时与版上的 52% 点覆盖率 (dot coverage) 最佳匹配的能量密度 (以 mJ/cm² 计)。通过用可购自 Gretag-MacBeth 的 GretagMacbeth D19C 密度计 (自动滤色器设置) 测量光学密度, 测定点覆盖率。

[0185] 灵敏度通过 RE 值规定, RE 值越低, 前体的灵敏度越高。结果概括在表 4 中。

[0186] 显影剂耐受性

[0187] 通过二次加工所得版 (相同加工条件) 并参照原始印刷版前体测量版上的固体图像区中的涂层的相对损失, 来测定显影剂耐受性, 下文也称作 DR。

[0188] 通过用 Gretag-MacBeth D19C 密度计测量相对密度损失, 评估图像区中该涂层的相对损失。较高的相对密度损失意味着较低显影剂耐受性。4% 至 6% 的相对密度损失值指示高显影剂耐受性。结果概括在表 4 中。

[0189] 日光稳定性

[0190] 通过试验程序的下列步骤评估印刷前体 PPP-01 至 PPP-07 各自的日光稳定性, 下文也称作 DS。

[0191] - (1) - 前体均匀暴露在光源下, 以模拟日光暴露:

[0192] 将印刷版前体切成 240 mm X 440 mm 的 7 片, 这 7 片各自分别在下列光源的光下暴露 0、1、2、4、8、16 和 24 小时的时间:

[0193] 来自距该前体 1.80 米距离的 2 个 58W 荧光灯管 (天花板) 的光: 1x Philips Fluorescent Tube 58W 840 Cool White 和 1x Philips Fluorescent Tube 58W 830 Warm White; 另外 2 个在向上照明器中的 1000W 卤素灯泡 (Philips R7S 1000W 189mm R7S) 距离天花板 0.40 米放置以使它们的光仅以间接方式 (从白色天花板反射) 到达该版前体。

[0194] 该前体表面处的光强度合计为大约 1300 Lux (用 SkyTronic digital Lux meter 测得)。

[0195] - (2) - 随后, 将这些均匀曝光片各自分成 7 部分, 这些部分各自在用 20 W 成像头在 140 rpm 和 2400 dpi 下运行的 Creo TrendSetter (可购自 Kodak) 上分别以 80、100、120、140、160、180 和 200 mJ/cm² 的能量密度依图像曝光, 且各部分用包含三个区域, 即空白区域 (0% 点覆盖率)、1X1 像素棋盘区域 (50% 点覆盖率) 和 8x8 像素棋盘区域 (也是 50% 点覆盖率) 的试验图案在规定能量密度下依图像曝光。

[0196] - (3) - 最后, 这些版前体片如上所述显影。

[0197] - (4) - 通过作为日光暴露期的函数绘制在尽可能接近其正确曝光值的能量密度水平下的 1X1 像素棋盘区域的密度 (Gretag-MacBeth D19C 密度计), 来评估日光稳定性。日光稳定性值 DS 是通过线性插值法测得的 1X1 像素棋盘区域的密度降至其原始值 (对应于 0 小时日光暴露) 的 33% 时的日光暴露期。

[0198] 前体 PPP-01 至 PPP-07 的这种评估的结果概括在表 4 中。

[0199] 表 4 : 对比例 1 至 4 和本发明的实施例 1 至 3 的结果

实施例号	前体	正确曝光灵敏度 RE (mJ/cm ²)	显影剂耐受性 DR (%)	日光稳定性 DS (小时)
对比例 1	PPP-01	172	5	10
对比例 2	PPP-02	177	5	7
对比例 3	PPP-03	174	4	8
对比例 4	PPP-04	187	5	9
本发明实施例 1	PPP-05	160	5	12
本发明实施例 2	PPP-06	156	6	19
本发明实施例 3	PPP-07	148	6	13

[0200] 表 4 中的结果表明, 包含本发明的聚乙烯醇缩醛粘合剂的前体 PPP-04 至 PPP-07 实现 RE- 灵敏度的意外改进, 其为 148 至 160 mJ/cm², 与此相比, 不含如本发明中规定的聚乙烯醇缩醛粘合剂的对比例的 RE 值为 172 至 187 mJ/cm²。

[0201] 除 RE 灵敏度的改进外, 与已表现出 7 至 10 小时的高日光稳定性 DS- 值对比例的前体 PPP-01 至 PPP-04 相比, 本发明的前体 PPP-04 至 PPP-07 还表现出日光稳定性 DS- 值的意外的进一步改进, 其为 12 至 19 小时。

[0202] 对所有前体观察到 4 至 6% 的高显影剂耐受性 DR。