



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102132217 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200980132473. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 08. 19

G03F 7/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G03F 7/004 (2006. 01)

12/195468 2008. 08. 21 US

G03F 7/033 (2006. 01)

B41C 1/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/004720 2009. 08. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/021704 EN 2010. 02. 25

(71) 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 M·勒瓦农 M·纳卡什

T·科特塞尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 范赤 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

正性工作平版印刷版前体的加工

(57) 摘要

可以使用包括至少 0. 03N 有机胺或其混合物的处理溶液成像和加工正性工作可成像元件, 所述有机胺或其混合物的共轭酸具有大于 9 的 pKa 和大于 150°C 的沸点。该可成像元件为单层红外辐射敏感正性工作可成像元件, 其包括基材和红外辐射吸收化合物。其还具有包括显影性增强化合物和聚(乙烯醇缩醛)的可成像层, 其中聚(乙烯醇缩醛)重复单元的至少 25mol% 包括用一个或多个吸电子基取代的侧挂苯酚、萘酚或蒽酚基团。

1. 一种使元件成像的方法,包括:

A) 成像曝光红外辐射敏感的正性工作可成像元件,所述可成像元件包括具有亲水性表面和红外辐射吸收化合物的基材,和在所述亲水性表面上具有包括显影性增强化合物和聚(乙烯醇缩醛)的可成像层,其中聚(乙烯醇缩醛)重复单元的至少 25 mol% 包括用一个或多个吸电子基取代的侧挂苯酚、萘酚或蒽酚基团,在所述可成像层中提供已曝光和未曝光区域,和

B) 向所述已成像曝光的可成像元件施涂处理溶液,去除所述可成像层,由此主要仅在所述已曝光区域中显露所述亲水性表面,

其中所述处理溶液包括至少 0.03 N 有机胺或其混合物,所述有机胺或其混合物的共轭酸具有大于 9 的 pKa 和大于 150°C 的沸点。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述聚(乙烯醇缩醛)具有用一个或多个硝基取代的侧挂苯酚基团。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述有机胺为乙醇胺。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述处理溶液进一步包括至多 3 wt% 的一种或多种水溶性有机溶剂。

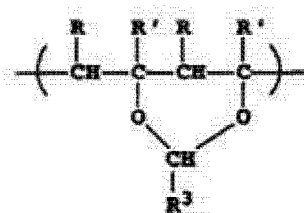
5. 权利要求 1 的方法,其中所述处理溶液进一步包括至少 0.5 wt% 的一种或多种表面活性剂。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述处理溶液进一步包括非挥发性材料,以在所述已曝光区域中的所述亲水性表面上提供保护层。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述有机胺以 0.03 至 1.5 N 的量存在。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述有机胺以 0.07 至 0.6 N 的量存在。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述聚(乙烯醇缩醛)包括基于全部重复单元,至少 40 和至多 80 mol% 的由以下结构 (PVAc) 表示的重复单元:



(PVAc)

其中 R 和 R' 独立地为氢或取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基,或卤素基团, R³ 为用一个或多个吸电子基团取代的苯酚、萘酚或蒽酚基团。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述苯酚、萘酚或蒽酚基团用 1 至 3 个硝基取代。

11. 权利要求 9 的方法,其中 R³ 为用一个硝基取代的苯酚基团。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述可成像元件在 700 至 1400 nm 的波长下成像,并且所述可成像层中存在所述红外辐射吸收化合物。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述基材含有铝并且具有亲水性表面,在该亲水性表面上配置所述可成像层。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述可成像层包括所述红外辐射吸收化合物和进一步包

括色料。

15. 权利要求 14 的方法,其中所述红外辐射吸收化合物和所述色料之一或两者为颜料。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述处理溶液基本不含无机碱和硅酸盐。

17. 权利要求 1 的方法,其中所述处理溶液具有从 11 至低于 12 的 pH。

18. 权利要求 1 的方法,其中所述处理溶液具有 11.4 至 11.7 的 pH。

19. 权利要求 1 的方法,其中所述有机胺以 0.07 至 0.6 N 的量存在,所述处理溶液的 pH 为 11.4 至低于 12。

正性工作平版印刷版前体的加工

技术领域

[0001] 本发明涉及一种使用包含有机胺的单一处理溶液,由包含某些聚(乙烯醇缩醛)基料的正性工作可成像元件制造例如平版印刷版的成像元件的方法。

背景技术

[0002] 在平版印刷中,称为图像区域的吸油墨区域在亲水性表面上产生。当表面用水润湿以及施涂油墨时,亲水性区域留住水并排斥油墨,而吸油墨区域接受油墨并排斥水。油墨然后被转移到其上再产生图像的合适的材料表面。在有些情况下,油墨可以首先转移到中间垫层,其进而用来将油墨转移到其上再产生图像的材料表面。

[0003] 可用于制造平版(或胶版)印刷版的可成像元件典型地包括一个或多个施加在基材(或中间层)的亲水性表面之上的可成像层。一个或多个可成像层可以包括一种或多种分散在合适的基料内的辐射敏感组分。成像之后,一个或多个可成像层的已曝光区域或未曝光区域由适合的显影剂去除,露出基材的下层亲水性表面。如果去除已曝光区域,则元件被认为是正性工作的。相反,如果去除未曝光区域,则元件被认为是负性工作的。每种情况下,保留下来的一个或多个可成像层的区域是吸墨性的,并且由显影过程揭露的亲水性表面的区域接受水或水溶液(通常为润版液)并排斥油墨。

[0004] 相似地,正性工作组合物可用于在印刷电路板(PCB)产生、厚和薄膜电路、电阻、电容器和感应器、多芯片器件、集成电路和有源半导体器件中形成抗蚀剂图案。

[0005] “激光直接成像”方法(LDI)已经已知使用来自计算机的数字数据直接形成胶印版或印刷电路板,并且提供许多优于使用掩模感光胶片的在前方法的优点。由于更有效的激光器、可成像组合物及其组分的改进,本领域存在可观的发展。

[0006] 热敏可成像元件可以归类为随着暴露于或吸收适当量热能而经历一种或多种化学转变的那些可成像元件。热引发化学转变的特征可以为烧蚀元件中的可成像组合物,或改变其在特定显影剂中的溶解性,或改变热敏层的表面层的粘性或亲水性或疏水性。因此,热成像可用于曝光可以用作平版印刷表面或PCB生产中的抗蚀剂图案的可成像层的预定区域。

[0007] 包含酚醛清漆或其它酚聚合物基料和重氮醌成像组分的正性工作可成像组合物已经在平版印刷版和光致抗蚀剂工业中流行多年。基于各种酚醛树脂和红外辐射吸收化合物的可成像组合物也是公知的。

[0008] WO 2004/081662 (Memetea 等人)描述了各种具有酸性特性的显影性增强化合物与酚聚合物或聚(乙烯醇缩醛)一起增强正性工作组合物和元件的敏感性,使得所需成像能量减少的用途。这种组合物和元件的一些特别有用的聚(乙烯醇缩醛)在US 6,255,033 (Levanon 等人)和6,541,181 (Levanon 等人)中描述。

[0009] 含有某些显影性增强材料和聚(乙烯醇缩醛)的热可成像元件在共同未决和普通转让的美国公开号2008/0206678 (Levanon 等人)和2009/0004599 (Levanon 等人)以及美国申请号11/959,492(2007年12月18日由Nakash和Levanon提交)中描述。

[0010] 含有酚醛树脂的可成像元件在 US 6,410,203 (Nakamura) 中描述。成像之后,元件用包括含硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐和硼酸盐显影剂的各种显影剂的任一种显影。

[0011] 共同未决和普通转让的美国序列号 12/025,089 (2008 年 2 月 4 日由 Levanon、Nakash 和 Kurtser 提交) 和 12/125,084 (2008 年 5 月 22 日由 Levanon 和 Nakash 提交) 描述了碳酸盐显影剂用于处理含有某些聚(乙烯醇缩醛)的正性工作可成像元件的用途。

[0012] 要解决的问题

正性工作可成像元件通常使用各种含有硅酸盐或偏硅酸盐的高碱性显影剂成像和显影。当这种显影剂有效地去除可成像层的已成像部分时,它们可能不理想地与铝基材反应并生成有毒废液,产生排放问题。另外,硅酸盐可能在处理装置的管道和其它部件中累积。

[0013] 另外,在使用各种显影剂之后,印刷版通常用常规涂胶溶液“涂胶”,以在成像表面上提供保护层。因此,成像、显影、水清洗和涂胶在处理器中需要多个步骤和 workstation。

[0014] 需要找到一种更加环境可接受并且更廉价的方法来显影已成像的正性工作可成像元件,特别是具有含聚(乙烯醇缩醛)基料树脂的单一可成像层的那些。还需要简化在平版印刷版中提供可印刷图像的方法。

发明内容

[0015] 本发明提供一种使元件成像的方法,包括:

A) 成像曝光红外辐射敏感的正性工作可成像元件,所述可成像元件包括具有亲水性表面和红外辐射吸收化合物的基材,和在亲水性表面上具有包括显影性增强化合物和聚(乙烯醇缩醛)的可成像层,其中聚(乙烯醇缩醛)重复单元的至少 25 mol% 包括用一个或多个吸电子基取代的侧挂苯酚、萘酚或蒽酚基团,在可成像层中提供已曝光和未曝光区域,和

B) 向一已成像曝光的可成像元件施涂处理溶液,去除可成像层,主要仅在已曝光区域中显露亲水性表面,

其中处理溶液包括至少 0.03 N 有机胺或其混合物,所述有机胺或其混合物的共轭酸具有大于 9 的 pKa 和大于 150°C 的沸点。

[0016] 本发明可用于提供成像元件,例如具有含铝亲水性基材的平版印刷版。

[0017] 本发明以更加环境可接受的方式由高敏感正性工作前体提供成像元件。避免了与已知高碱性含硅酸盐显影剂有关的问题。另外,与已知方法中使用的那些相比,显影条件相对温和 (pH 低于 12)。此外,成像元件的处理得到简化,也即如果需要,可以使用单一处理溶液进行显影和“涂胶”工作。这些优点通过使用含有如在此定义的有机胺的相对简单的处理溶液来实现。

[0018] 发明详述

定义

除非上下文另外指明,当在此使用时,术语“辐射敏感组合物”、“可成像元件”、“正性工作可成像元件”和“处理溶液”意指用于本发明中的实施方案。

[0019] 另外,除非上下文另外指明,在此描述的各种组分,例如“聚(乙烯醇缩醛)”、“辐射吸收化合物”、“显影性增强化合物”和“有机胺”也表示此类组分的混合物。因此,冠词“一种”、“一个”和“该”的使用并不一定仅表示单一组分。

[0020] 除非另有说明,百分比表示 wt%,相等地基于辐射敏感组合物或配制料的固体总量,或层的干燥涂布重量。

[0021] 术语“单层可成像元件”表示仅具有一个用于成像的层的可成像元件,但是如以下更详细指出的,这种元件也可以在可成像层之下或之上包括一个或多个层(例如外涂层),以提供各种性能。

[0022] 如在此使用的,术语“辐射吸收化合物”表示对一定辐射波长敏感并且可以将辐射吸收化合物被配置在其中的层内的光子转化为热的化合物。这些化合物也可以称为“光热转化材料”、“增感剂”或“光热转化剂”。

[0023] 术语“苯酚”、“萘酚”和“蒽酚”表示具有单一羟基取代基的苯基、萘基和蒽基环。

[0024] 术语“吸电子基团”表示具有大于 0.2 的 Hammett- σ 值(σ -对或 σ -间)的苯酚、萘酚或蒽酚基团上的取代基。这种吸电子基团的实例包括但不限于硝基、腈基、三氟甲基、羰基和卤素基团。

[0025] 为解释关于聚合物的任何术语的定义,应参考如由国际纯粹与应用化学联合会(“IUPAC”)出版的“聚合物科学基本术语表(Glossary of Basic Terms in Polymer Science)”, Pure Appl. Chem. 68, 2287-2311 (1996)。但是,在此明确阐述的任何不同定义应被认为是决定性的(controlling)。

[0026] 术语“聚合物”(例如聚乙烯醇缩醛)表示包括低聚物的高和低分子量聚合物,以及包括均聚物和共聚物。

[0027] 术语“共聚物”表示衍生自两种或多种不同单体,或具有两种或多种不同重复单元,甚至衍生自相同单体的聚合物。

[0028] 术语“主链”表示多个侧基连接的聚合物中的原子链。这种主链的实例为由一种或多种烯属不饱和可聚合单体聚合获得的“全碳”主链。但是,其它主链可以包括杂原子,其中聚合物通过缩合反应或一些其它手段形成。

[0029] 用途

在此描述的辐射敏感组合物和可成像元件可用于在印刷电路板(PCB)生产、厚-和薄膜电路、电阻、电容器和感应器、多芯片器件、集成电路以及有源半导体器件中形成抗蚀图案。另外,它们可用于提供具有亲水性表面的基材的平版印刷版。其它用途对于本领域技术人员来说将是显而易见的。

[0030] 辐射敏感组合物和可成像元件

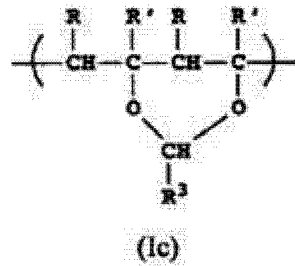
辐射敏感组合物包括一种或多种处理溶液可溶的聚(乙烯醇缩醛)聚合物基料作为主聚合物基料。聚(乙烯醇缩醛)的重均分子量(M_w)通常为至少 5,000,并且可以为至多 150,000,以及通常其为 20,000 至 60,000,如使用标准程序测量的。最佳的 M_w 可以随聚合物的特定种类及其用途而变化。

[0031] 聚(乙烯醇缩醛)可以为辐射敏感组合物(或可成像层)中的唯一基料,但是更通常地,它们占至少 10 wt%,更通常至少 50 wt% 和至多 100 wt%,基于全部聚合物基料干重。在一些实施方案中,聚(乙烯醇缩醛)的量可以为 50 至 90 wt%,基于全部聚合物基料干重。

[0032] 聚(乙烯醇缩醛)设计为其全部重复单元的至少 25 mol% 包括用一个或多个吸电子基(以上定义),例如 1 至 3 个硝基取代的侧挂苯酚、萘酚或蒽酚基团。

[0033] 例如,有用的聚合物基料可以为包括至少 25 和至多 80 mol% 的由以下结构(Ic)

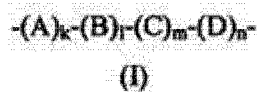
表示的重复单元的聚(乙烯醇缩醛):



其中 R 和 R' 独立地为氢或取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基,或卤基团(如以下更详细定义的)。

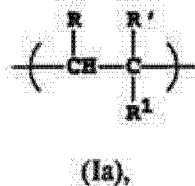
[0034] R³ 为具有一个或多个吸电子基团作为取代基的苯酚、萘酚或蒽酚基团。通常,在这些芳族环上存在 1 至 3 个吸电子取代基,硝基、腈基和三氟甲基是特别是有用的,但是通常在苯酚基团上仅存在一个此类取代基,例如硝基。除一个或多个吸电子基团之外,这些侧挂苯酚、萘酚和蒽酚基团可以任选具有另外的取代基。这种取代基包括但不限于羟基、甲氧基和其它烷氧基、芳氧基、硫代芳氧基、卤甲基、三卤甲基、卤素、偶氮、氢硫基、硫代烷氧基、氰基、氨基、羧基、乙烯基、羧基烷基、苯基、烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、杂芳基和杂脂环基。例如, R³ 可以为还包括另外的羟基或一个或多个卤素取代基的硝基-取代的苯酚或硝基-取代的萘酚基团。

[0035] 一些有用的聚(乙烯醇缩醛)树脂可以由以下结构 (I) 表示,包括但不限于所述重复单元:

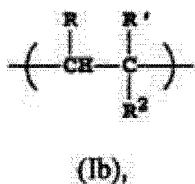


其中:

A 表示由以下结构 (Ia) 表示的重复单元:

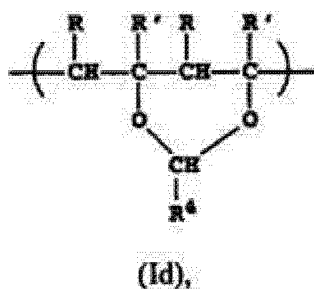


B 表示由以下结构 (Ib) 表示的重复单元:



C 表示由如以上定义的结构 (Ic) 表示的重复单元,

D 表示由以下结构 (Id) 表示的重复单元:



k 为 1 至 20 mol% (典型地为 2 至 12 mol%), l 为 5 至 50 mol% (典型地为 20 至 35 mol%), m 为 25 至 80 mol% (典型地为 35 至 70 mol%), 和 n 为 0 至 40 mol% (典型地为 10 至 30 mol%)。

[0036] R 和 R' 独立地为氢、取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基 (例如甲基、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、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基), 或取代或未取代的在环中具有 3 至 6 个碳原子的环烷基环 (例如环丙基、环丁基、环戊基、甲基环己基和环己基), 或卤素基团 (例如氟、氯、溴或碘)。通常, R 和 R' 独立地为氢或取代或未取代甲基, 或氯基团, 或例如它们独立地为氢或未取代甲基。应理解聚合物基料中的不同重复单元的 R 和 R' 基团可以为选自所述定义的不同或相同基团。

[0037] 在结构 (I) 中, R¹ 为例如具有式 -OC(=O)-R⁵ 的取代或未取代的烷基或芳基羧酸酯, 其中 R⁵ 为取代或未取代的具有 1 至 12 个碳原子的烷基 (线性或支化) 或取代或未取代的在芳族环中具有 6 或 10 个碳原子的芳基。通常, R⁵ 为取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 例如未取代甲基。

[0038] R² 为羟基。

[0039] 除苯酚或萘酚以外, R⁴ 为取代或未取代的具有 1 至 12 个碳原子的线性或支化烷基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、甲氧基甲基、氯甲基、三氯甲基、苯甲基、肉桂酰基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基), 取代或未取代的在环中具有 3 至 6 个碳原子的环烷基环 (例如环丙基、环丁基、环戊基、甲基环己基和环己基), 或取代或未取代的在芳族环中具有 6 或 10 个碳原子的芳基 (例如取代或未取代苯基和萘基, 包括苯基、二甲基苯基、甲苯基、对-甲氧基苯基、3-氯苯基和萘基)。通常, R⁴ 为取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 例如正丙基。

[0040] 如由结构 (I) 中重复单元的比率指明的, 聚(乙烯醇缩醛) 可以至少为三聚物, 取决于存在的不同重复单元的数目。例如, 可以存在多个不同类型的与结构 (Ia) 至 (Id) 重复单元的任一定义种类不同的重复单元。例如, 结构 (I) 的聚(乙烯醇缩醛) 可以具有结构 (Ia) 重复单元, 其具有不同的 R¹ 基团。这种重复单元的多样性也可以对由结构 (Ib) 至 (Id) 的任一种表示的那些成立。

[0041] 由结构 (I) 表示的聚合物基料可以含有与由结构 (Ia)、(Ib)、(Ic) 和 (Id) 定义的那些不同的重复单元, 并且这种重复单元对于本领域技术人员来说将是显而易见的。因此, 结构 (I) 广义上不局限于定义的重复单元, 但是在一些实施方案中, 仅存在结构 (I) 中的重复单元。其它可能的重复单元例如在 US 6, 255, 033 (以上指明) 以及指明的美国序列号

11/677, 599、11/769, 766 和 11/959, 492 中描述。

[0042] 形成辐射敏感或可成像层的辐射敏感组合物中的聚(乙烯醇缩醛)的含量通常为总干重的 10 至 99%, 和典型地为总干重的 30 至 95%。许多实施方案包括量为全部组合物或层干重的 50 至 90% 的聚(乙烯醇缩醛)。

[0043] 在此描述的聚(乙烯醇缩醛)可以使用已知的起始材料和反应条件制备, 包括 US 6, 541, 181 (以上指明) 中描述的那些。

[0044] 例如, 根据例如 US 4, 665, 124 (Dhillon 等人)、4, 940, 646 (Pawlowski)、5, 169, 898 (Walls 等人)、5, 700, 619 (Dwars 等人) 和 5, 792, 823 (Kim 等人) 和日本公开 09-328, 519 (Yoshinaga) 中描述的已知标准方法进行聚乙烯醇的缩醛化。

[0045] 这种缩醛化反应通常需要添加强无机或有机催化剂酸。催化剂酸的实例为盐酸、硫酸、磷酸和对甲苯磺酸。其它强酸也是有用的, 例如全氟代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, 但是不应由于引起不希望有的缩醛基水解而显著改变最终产品。缩醛化的反应温度取决于醛的种类和所需取代水平。其为 0°C 至如果使用, 溶剂的沸点。有机溶剂和水与有机溶剂的混合物用于反应。例如, 合适的有机溶剂为醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和乙二醇醚), 环醚(例如 1, 4-二噁烷) 和双极质子惰性溶剂(例如 N, N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砷)。如果缩醛化在有机溶剂或有机溶剂与水的混合物中进行, 则反应产物经常残留在溶液中, 即使起始聚乙烯醇不完全溶解。起始聚乙烯醇在有机溶剂中的不完全溶解是可能导致不能再现的转化率和不同产品的缺点。水或有机溶剂与水的混合物应用来获得聚乙烯醇的完全溶解以及作为缩醛化结果的可再现产品。添加各种缩醛化试剂的顺序通常并不重要, 并且由不同的制备顺序获得了可比较的最终产品。为分离固体形式的最终产品, 在强烈搅拌下将聚合物溶液引入非溶剂中, 过滤和干燥。水特别适合作为聚合物的非溶剂。

[0046] 在相同的合成条件下, 由用羟基取代芳族醛缩醛化获得的缩醛基比由脂族或未取代芳族醛或由含有羧基部分的醛制备的缩醛更容易发生不希望有的水解。反应混合物中即使存在少量水也导致缩醛度降低和使用的芳族羟基醛的转化不完全。另一方面, 发现在没有水的情况下, 羟基取代的芳族醛与醇的羟基立即反应, 并且转化率接近 100%。因此, 聚乙烯醇由羟基取代的芳族醛缩醛化获得所需聚乙烯醇缩醛的方法可以不同于本领域中已知方法进行。水可以在合成期间通过减压蒸馏从反应混合物中去除并且用有机溶剂替换。残留的水可以通过向混合物中添加容易与水反应的有机材料来去除, 作为反应结果, 产生挥发性材料或惰性化合物。这些材料可以选自容易与水反应的碳酸酯、碳或羧酸的原酸酯、含二氧化硅化合物, 例如碳酸二乙酯、原甲酸三甲酯、碳酸四乙酯和硅酸四乙酯。向反应混合物中添加这些材料导致使用的醛 100% 转化。

[0047] 因此, 可以从在 80-90°C 下在 DMSO 中溶解起始聚乙烯醇开始, 然后将溶液冷却至 60°C, 添加溶于有机溶剂的酸性催化剂来制备有用的聚(乙烯醇缩醛)。然后向溶液中添加相同溶剂中的脂族醛溶液, 在 60°C 下将溶液放置 30 分钟, 添加相同溶剂中的芳族醛和 / 或羧基取代醛或其它醛的溶液。将苯甲醚加入到反应混合物中, 通过蒸馏去除水与苯甲醚的共沸混合物, 用有机溶剂替代。该步骤下, 芳族羟基醛的转化率达到 95-98%。将反应混合物中的酸中和, 将混合物与水共混以沉淀聚合物, 过滤, 用水洗涤, 以及干燥。获得芳族羟基醛到苯亚甲基的 100% 转化率的第二种方法是在向反应混合物中添加醛之后添加除水有机材

料（例如碳酸酯或原甲酸酯）。

[0048] 在与聚（乙烯醇缩醛）树脂的混合物中可以存在各种酚醛树脂作为可成像层中的“副”聚合物。

[0049] 酚醛树脂可以包括但不限于酚醛清漆树脂，例如苯酚和甲醛的缩合聚合物，间甲酚和甲醛的缩合聚合物，对甲酚和甲醛的缩合聚合物，间- / 对- 混合甲酚和甲醛的缩合聚合物，苯酚、甲酚（间-、对- 或间- / 对- 混合物）和甲醛的缩合聚合物，以及连苯三酚和丙酮的缩合共聚物。此外，可以使用通过共聚在侧链中包括苯酚基团的化合物获得的共聚物。也可以使用这种聚合物基料的混合物。

[0050] 具有至少 1500 的重均分子量和至少 300 的数均分子量的酚醛清漆树脂是有用的。通常，重均分子量为 3,000 至 300,000，数均分子量为 500 至 250,000，分散度（重均分子量 / 数均分子量）为 1.1 至 10。

[0051] 可以使用上述主聚合物基料的某些混合物，包括一种或多种聚（乙烯醇缩醛）和一种或多种酚醛树脂的混合物。例如，可以使用一种或多种聚（乙烯醇缩醛）和一种或多种酚醛清漆或可熔酚醛树脂（或甲阶酚醛树脂）（或酚醛清漆和可熔酚醛树脂两者）的混合物。

[0052] 其它有用的树脂包括具有酚羟基的聚乙烯基化合物，包括聚（羟基苯乙烯），和含有羟基苯乙烯重复单元的共聚物，以及含有取代的羟基苯乙烯重复单元的聚合物和共聚物。

[0053] 同样有用的是具有多个衍生自 4- 羟基苯乙烯的支化羟基苯乙烯重复单元的支化聚（羟基苯乙烯），如 US 5,554,719（Sounik）和 6,551,738（Ohsawa 等人），以及 US 2003/0050191（Bhatt 等人）和 2005/0051053（Wisnudel 等人）以及 US 2008/0008956（Levanon 等人）中描述的。例如，这种支化羟基苯乙烯聚合物包括衍生自羟基苯乙烯，例如 4- 羟基苯乙烯的重复单元，该重复单元进一步用与羟基邻位的重复的羟基苯乙烯单元（例如 4- 羟基苯乙烯单元）取代。这些支化聚合物可以具有 1,000 至 30,000，优选 1,000 至 10,000，和更优选 3,000 至 7,000 的重均分子量（Mw）。另外，它们可以具有低于 2 和优选为 1.5 至 1.9 的多分散性。支化聚（羟基苯乙烯）可以为具有非支化羟基苯乙烯重复单元的均聚物或共聚物。

[0054] 其它“副”聚合物基料包括以下在主链和 / 或侧链（侧基）上具有以下示出的 (1) 至 (5) 酸基的聚合物类别。

[0055] (1) 胺磺酰(sulfone amide) ($-\text{SO}_2\text{NH-R}$),

(2) 取代的磺酰胺基酸基（以下称为活性亚氨基）[例如 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{R}$]，

(3) 羧酸基 ($-\text{CO}_2\text{H}$)，

(4) 磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)，和

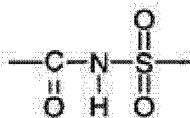
(5) 磷酸基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$)。

[0056] 上述基团 (1)-(5) 中的 R 表示氢或烃基。

[0057] 具有基团 (1) 胺磺酰基的代表性副聚合物基料例如是由作为衍生自具有胺磺酰基的化合物的主要组分的最小成分单元构成的聚合物。因此，这种化合物的实例包括在其分子中具有至少一个其中至少一个氢原子连接至氮原子的胺磺酰基和至少一个可聚合不

饱和基团的化合物。这些化合物包括甲基丙烯酸间氨基磺酰基苯基酯、N-(对氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺和N-(对氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺。因此,可以使用具有磺酰胺基的聚合单体,例如甲基丙烯酸间氨基磺酰基苯基酯、N-(对氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺或N-(对氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺的均聚物或共聚物。

[0058] 具有基团(2)活化亚氨基的副聚合物基料的实例为包括衍生自具有活化亚氨基的化合物的重复单元作为主要成分组分的聚合物。这种化合物的实例包括具有由以下结构式定义的部分的可聚合不饱和化合物。



[0059] N-(对甲苯磺酰基)甲基丙烯酰胺和N-(对甲苯磺酰基)丙烯酰胺是这种可聚合化合物的实例。

[0060] 具有基团(3)至(5)任一种的副聚合物基料包括容易通过反应具有所需酸基或聚合之后可以转化成这种酸基的基团的烯属不饱和可聚合单体来制备的那些。

[0061] 对于具有选自(1)至(5)的酸基的最小成分单元,在聚合物中不必仅使用一种酸基,以及在一些实施方案中,具有至少两种酸基可能是有用的。显而易见地,并非副聚合物基料中的每个重复单元必须具有酸基之一,但是通常至少 10 mol% 和典型地至少 20 mol% 包括具有所述酸基之一的重复单元。

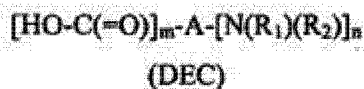
[0062] 副聚合物基料可以具有至少 2,000 的重均分子量和至少 500 的数均分子量。典型地,重均分子量为 5,000 至 300,000,数均分子量为 800 至 250,000,分散度(重均分子量/数均分子量)为 1.1 至 10。

[0063] 副聚合物基料的混合物可以和一种或多种聚(乙烯醇缩醛)聚合物基料一起使用。一种或多种副聚合物基料可以以至少 1 wt% 和至多 50 wt%,通常为 5 至 30 wt% 的量存在,基于辐射敏感组合物或可成像层中全部聚合物基料的干重。

[0064] 辐射敏感组合物此外包括可以选自一种或多种化合物的显影性增强化合物。例如,有用的显影性增强化合物在 WO 2004/081662 (以上指明)中描述。

[0065] 其它有用的显影性增强化合物为用一个或多个氨基和一个或多个羧酸(羧基)基团取代的有机酸(特别是芳族酸)。这种基团可以经由一个或多个脂族或芳族基连接。例如,如以下更详细定义的,氨基可以直接连接到亚烷基、亚芳基和亚环烷基。另外,氨基可以是芳族或非芳族杂环含 N-环的一部分。显影性增强化合物分子中可以存在每一种至多 4 个氨基和羧基,以及特别地,至少一个氨基可以存在并直接连接到取代或未取代的芳基(例如取代或未取代苯基)。

[0066] 代表性的显影性增强化合物可以由以下结构(DEC)定义并且在共同未决和通常转让的美国序列号 11/959,492 (以上注释)中更详细地描述:



结构 DEC 中, R₁ 和 R₂ 可以为相同或不同的,为氢或取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基(例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、氯甲基、三氯甲基、

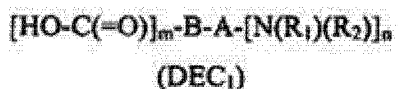
异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基、1-甲基丁基和异己基)、取代或未取代的在烃环中具有 5 至 10 个碳原子的环烷基,或取代或未取代的在芳环中具有 6、10 或 14 个碳原子的芳基。在一些实施方案中, R_1 和 R_2 可以为相同或不同的取代或未取代的芳基(例如苯基或萘基),以及特别有用的是当 A 包括直接连接到 $-[N(R_1)(R_2)]_n$ 的亚烷基时, R_1 和 R_2 的至少一个为取代或未取代的芳基。

[0067] 在其它实施方案中,结构 (DEC) 中的 R_1 和 R_2 可以为相同或不同的氢或取代或未取代的具有 1 至 6 个碳原子的线性或支化烷基(如上所述)、取代或未取代的环己基,或取代或未取代的苯基或萘基。

[0068] 在结构 (DEC) 中, A 为在链中具有至少一个碳、氮、硫或氧原子的取代或未取代的有机连接基团,其中 A 还包括直接连接到 $-[N(R_1)(R_2)]_n$ 的取代或未取代的亚芳基(例如取代或未取代的亚苯基)。因此, A 可以包括一个或多个亚芳基(例如在芳环中具有 6 或 10 个碳原子)、亚环烷基(例如在碳环中具有 5 至 10 个碳原子)、亚烷基(例如在链中具有 1 至 12 个碳原子,包括线性和支化基)、氧基、硫基、酰胺基、羰基、碳酰胺基、磺酰胺基、亚乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}-$)、亚乙炔基($-\text{C}\equiv\text{C}-$),或硒基,或其任意组合。在一些特别有用的实施方案中, A 由取代或未取代的亚芳基(例如取代或未取代的亚苯基)组成。

[0069] 在结构 (DEC) 中, m 为 1 至 4 (通常为 1 或 2) 的整数, n 为 1 至 4 (通常为 1 或 2) 的整数,其中 m 和 n 可以相同或不同。

[0070] 显影性增强化合物也可以由以下结构 (DEC₁) 定义:



其中 R_1 和 R_2 如上所定义, A 为具有直接连接到 $-[N(R_1)(R_2)]_n$ 的取代或未取代亚苯基的有机连接基团, B 为单键或在链中具有至少一个碳、氧、硫或氮原子的有机连接基团, m 为 1 或 2 的整数, n 为 1 或 2 的整数。“B”有机连接基团可以定义为与以上定义的 A 相同,除了 B 不必含有亚芳基之外,以及如果存在,通常 B 不同于 A。

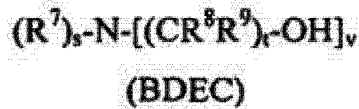
[0071] 在此描述的芳基(以及亚芳基)、环烷基和烷基(以及亚烷基)可以具有任选至多 4 个取代基,所述取代基包括但不限于羟基、甲氧基和其它烷氧基、芳氧基,例如苯氧基、硫代芳氧基、卤甲基、三卤甲基、卤素、硝基、偶氮、氢硫基、硫代烷氧基,例如甲硫基、氰基、氨基、羧基、乙烯基和其它烯基、羧基烷基、芳基,例如苯基、烷基、炔基、环烷基、杂芳基和杂脂环基。

[0072] 可成像元件可以包括一种或多种氨基苯甲酸、二甲基氨基苯甲酸、氨基水杨酸、吡啶基醋酸、苯胺乙酰乙酸、N-苯基甘氨酸,或它们的任何组合作为显影性增强化合物。例如,这类化合物可以包括但不限于 4-氨基苯甲酸、4-(N,N'-二甲基氨基)苯甲酸、苯胺乙酰乙酸、N-苯基甘氨酸、3-吡啶乙酸和 4-氨基水杨酸。

[0073] 其它有用的显影性增强化合物为酸性显影性增强化合物 (ADEC),例如羧酸或环酞、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,因为这种组合可以允许进一步改善显影幅度和印刷耐久性。这类化合物的代表性实例在 US 2005/0214677 (以上指明)的 [0030] 至 [0036] 中提供,在此对于这些酸显影性增强化合物而引入。

[0074] 此外,显影性增强化合物可以为在此为这些化合物引入的共同未决和通常转让的

美国序列号 11/677,599 (以上指明) 中描述的碱性显影性增强化合物。这种化合物可以使用以下结构 (BDEC) 定义:



其中 t 为 1 至 6, s 为 0、1 或 2, 和 v 为 1 至 3, 条件是 s 和 v 的总和为 3。当 s 为 1 时, R^7 为氢或烷基、烷基胺、环烷基、杂环烷基、芳基、芳基胺或杂芳基, 当 s 为 2 时, 多个 R^7 可以为相同或不同的烷基、烷基胺、环烷基、杂环烷基、芳基、芳基胺或杂芳基, 或两个 R^7 与氮原子一起可以形成取代或未取代的杂环。 R^8 和 R^9 独立地为氢或烷基。

[0075] 这种有机 BDEC 化合物的实例为 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-[二(2-羟乙基)氨基]-2-羟甲基-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。也可使用两种或多种这些化合物的混合物。

[0076] 辐射敏感组合物可以包括如以下描述的用于可成像层的其它任选助剂。

[0077] 通常, 通过向合适的基材适当施涂辐射敏感组合物配制料形成可成像层来形成可成像元件, 所述辐射敏感组合物配制料含有一种或多种包括一种或多种聚(乙烯醇缩醛)树脂的聚合物基料, 一种或多种显影性增强化合物, 和辐射吸收化合物(以下描述), 以及其它任选的助剂(例如酚醛树脂、反衬染料、色料、颜料或这些的任一种)。该基材可以在施涂配制料之前以下述各种方法进行处理或涂布。例如, 可以处理基材提供用于改善粘合性或亲水性的“中间层”, 以及在中间层上施涂可成像层。

[0078] 基材通常具有亲水性表面, 或比在成像侧上施涂的成像配制料更加亲水性的表面。基材包括载体, 其可以由通常用来制备可成像元件, 例如平版印刷版的任何材料构成。其通常为片材、薄膜或箔的形式, 并且在使用条件下是坚固的、稳定的、柔性的和耐尺寸变化的, 使得彩色记录将重合出全色图像。典型地, 载体可以为任何自持材料, 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, 或刚性纸张(包括树脂涂布和镀金属的纸), 或任何这些材料的叠层(例如铝箔在聚酯薄膜上的叠层)。金属载体包括铝、铜、锌、钛及其合金的片或箔。

[0079] 聚合物薄膜载体可以用“附属”层在一面或两面上改性, 以提高亲水性, 或纸张载体可以类似地涂布以提高平面性。附属层材料的实例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官能聚合物, 以及卤化银感光胶片中使用的常规亲水性附属材料(例如明胶和其它天然和合成亲水胶体, 以及乙烯基聚合物, 包括偏氯乙烯共聚物)。

[0080] 基材由可以使用本领域已知的技术涂布或处理的铝载体组成, 所述技术包括物理表面粗糙化、电化学表面粗糙化和化学表面粗糙化, 随后进行阳极氧化。铝片可以使用磷酸或硫酸以及常规程序进行机械或电化学表面粗糙化和阳极氧化。

[0081] 可以通过用例如硅酸盐、糊精、氟化锆钙、六氟硅酸、磷酸盐/氟化钠、聚(乙烯基膦酸)(PVPA)、乙烯基膦酸共聚物、聚(丙烯酸)或丙烯酸共聚物溶液处理铝载体, 形成任选的中间层。表面粗糙化和阳极氧化的铝载体可以使用已知方法用聚(丙烯酸)处理, 以改

善表面亲水性。

[0082] 基材的厚度可以变化,但是应足以承受来自印刷的磨损以及足够薄以包裹印刷版。一些实施方案包括厚度为 100 μm 至 600 μm 的处理过的铝箔。

[0083] 基材的背面(非成像侧)可以涂有抗静电剂和/或滑动层或无光泽层,以改善可成像元件的操控和“手感”。

[0084] 基材也可以为其上施涂辐射敏感组合物的圆柱形表面,并因此是印刷机的不可分割部分。这种成像的圆筒的用途例如在 US 5, 713, 287 (Gelbart) 中描述。

[0085] 可成像层包括一种或多种辐射吸收化合物。虽然这些化合物可能对 150 至 1500 nm 的任何合适的能量形式(例如 UV、可见和 IR 辐射)敏感,但是它们通常对红外辐射敏感,因此辐射吸收化合物被称为红外辐射吸收化合物(“IR 吸收化合物”),其通常吸收 600 至 1400 nm,和更通常 700 至 1200 nm 的辐射。可成像层通常为可成像元件中的最外层。

[0086] 合适的 IR 染料的实例包括但不限于偶氮染料、方酸菁(squarylium)染料、克酮酸酯(croconate)染料、三芳基胺染料、噻唑菁染料、吡啶菁染料、氧杂菁(oxonol)染料、噻唑菁染料、花青染料、部花青染料、酞菁(phthalocyanine)染料、吡啶菁染料、吡啶三羧菁(indotricarbocyanine)染料、半菁(hemicyanine)染料、链菁(streptocyanine)染料、三羧花青(oxatricarbocyanine)染料、硫菁(thiocyanine)染料、硫杂三羧菁(thiatricarbocyanine)染料、部花青染料、隐花青染料、萘菁染料、聚苯胺染料、聚吡咯染料、聚噻吩染料、硫属吡喃亚芳基染料(chalcogenopyryloarylidene)和双(硫属吡喃)聚甲川染料(bi(chalcogenopyrylo)-polymethine dyes)、羟中氮茛(oxyindolizine)染料、吡喃菁染料、吡啶偶氮染料、噻吩染料、萘醌染料、蒽醌染料、醌亚胺(quinoneimine)染料、甲川染料、芳基甲川染料、聚甲川染料、斯夸甘(squarine)染料、噻唑菁染料、克酮酸(croconine)染料、卟啉染料和任何前述染料类别的取代或离子形式。合适的染料例如在 US 4, 973, 572 (DeBoer)、5, 208, 135 (Patel 等人)、5, 244, 771 (Jandrue Sr. 等人)和 5, 401, 618 (Chapman 等人)以及 EP 0 823 327A1 (Nagasaka 等人)中描述。

[0087] 具有阴离子发色团的花青染料也是有用的。例如,花青染料可以具有一种具有两种杂环基团的发色团。在另一个实施方案中,花青染料可以具有至少两个磺酸基,例如两个磺酸基和两个假吡啶基。此类有用的 IR 敏感花青染料例如在 US 2005-0130059 (Tao) 中描述。

[0088] 有用的合适花青染料的一般说明由 WO 2004/101280 (Munnelly 等人)的 [0026] 中的化学式说明。

[0089] 除了低分子量 IR 吸收染料之外,可以使用键合至聚合物的 IR 染料部分。此外,也可以使用 IR 染料阳离子,也即该阳离子是与在侧链中包括羧基、磺基、二氧磷基或膦酰基的聚合物以离子键方式互相作用的染料盐的 IR 吸收部分。

[0090] 近红外吸收花青染料也是有用的,并例如在 US 6, 309, 792 (Hauck 等人)、6, 264, 920 (Achilefu 等人)、6, 153, 356 (Urano 等人)和 5, 496, 903 (Watanabe 等人)中描述。合适的染料可以使用常规方法和起始材料形成,或者由各种商业来源获得,包括 American Dye Source (Baie D'Urfe, 魁北克, 加拿大)和 FEW Chemicals (德国)。其它有用的用于近红外二极管激光器光束的染料例如在 US 4, 973, 572 (以上注释)中描述。

[0091] 有用的 IR 吸收化合物也可以为颜料,包括炭黑,例如用增溶基表面功能化的炭黑是本领域中公知的。接枝到亲水、非离子聚合物的炭黑,例如 FX-GE-003 (由 Nippon Shokubai 制造),或用阴离子基团表面功能化的炭黑,例如 CAB-O-JET® 200 或 CAB-O-JET® 300 (由 Cabot Corporation 制造)也是有用的。其它有用的颜料包括但不限于 Heliogen 绿、尼格色基、氧化铁(III)、氧化锰、普鲁士蓝和巴黎蓝。颜料颗粒的尺寸不应超过可成像层的厚度,以及通常颜料粒度应低于可成像层厚度的一半。

[0092] 在可成像元件中,辐射吸收化合物通常以 0.1 至 30 wt%,或通常 0.5 至 20 wt% 的干燥覆盖度存在。这一目的所需的具体量将是本领域技术人员显而易见的,取决于使用的特定化合物。

[0093] 另外,辐射吸收化合物可以包括在与单一可成像层热接触的独立层中。因此,成像期间,独立层中辐射吸收化合物的作用可以转移至可成像层,无需最初将该化合物引入其中。

[0094] 可成像层也可以包括一种或多种起色料染料作用的其它化合物。可溶于碱性显影剂的色料染料是有用的。色料染料的有用的极性基团包括但不限于醚基、胺基、偶氮基、硝基、二茂铁基团、亚砷基、砷基、重氮基、重氮基、酮基、磺酸酯基、磷酸酯基、三芳基甲烷基团、基(例如硫基、碘基和磷基)、其中氮原子被引入杂环的基团,和含有带正电荷原子的基团(例如季铵化铵基)。可用作溶解抑制剂的含有带正电荷氮原子的化合物包括例如四烷基铵化合物和季铵化杂环化合物,例如喹啉化合物、苯并噻唑化合物、吡啶化合物和咪唑化合物。有用的色料染料包括三芳基甲烷染料,例如乙基紫、结晶紫、孔雀绿、亮绿、维多利亚蓝 B、维多利亚蓝 R 和维多利亚纯蓝 B0、BASONYL® 紫 610 和 D11 (PCAS, Longjumeau, 法国)。这些化合物可以起反衬染料的作用,将显影的可成像元件中的未曝光(未成像)区域与曝光(已成像)区域区别开。

[0095] 在一些实施方案中,可成像层包括红外辐射吸收化合物以及进一步包括色料,该红外辐射吸收化合物和色料的至少一种为颜料,或者两者都为颜料。

[0096] 当可成像层中存在色料染料时,其量可以广泛变化,但是通常其以 0.5 wt% 至 30 wt% (基于全部干燥层重量)的量存在。

[0097] 可成像层可以进一步以常规量包括各种其它添加剂,包括分散剂、保湿剂、杀菌剂、增塑剂、用于涂布性能或其它性能的非离子或两性表面活性剂(例如氟聚合物)、耐磨聚合物(例如聚氨酯、聚酯、环氧树脂、聚酰胺和丙烯酸树脂)、稠化剂、填料和增量剂、允许目视观察写入图像的染料或色料、pH 调节剂、干燥剂、消泡剂、防腐剂、抗氧剂、显影助剂、流变改性剂或其组合,或平版印刷技术中通常使用的任何其它助剂(例如 Nagashima 的 US 2005/0214677 中描述的)。

[0098] 可以使用常规的涂布或层合方法,在基材(和其上提供的任何其它亲水性层)的表面之上施涂可成像层配制料,制备正性工作可成像元件。因此,配制料可以通过将所需成分分散或溶解在合适的涂料溶剂中,并且使用合适的设备和方法将所得配制料施涂到基材上来施涂,所述方法例如是旋涂、刮涂、凹版涂布、口模涂布、槽缝涂布、棒涂、盘条涂布、辊涂,或挤出机料斗涂布。配制料也可以通过喷涂施涂到合适的载体(例如印刷机内(on-press)印刷筒)上。

[0099] 单一可成像层的涂布量为 0.5 至 3 g/m²,或为 1 至 2 g/m²。

[0100] 用于涂布一种或多种层配制料的溶剂的选择取决于配制料中聚合物基料和其它聚合物材料以及非聚合物组分的性质。通常,使用本领域中公知的条件和技术,用丙酮、甲基乙基酮或其它酮、四氢呋喃、1-甲氧基丙-2-醇(或1-甲氧基-2-丙醇)、N-甲基吡咯烷酮、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、 γ -丁内酯及其混合物涂布可成像层配制料。

[0101] 可选地,可以通过常规的挤出涂布方法,由各个层组合物的熔融混合物施涂一层或多层。通常,这种熔融混合物不含挥发性有机溶剂。

[0102] 在施涂各层配制料之间,可以使用中间干燥步骤,以在涂布其它配制料之前去除溶剂。干燥步骤也可以帮助防止各层混合。

[0103] 制备和使用正性工作单层可成像元件的代表性方法在以下实施例中描述。

[0104] 可成像层配制料在基材上干燥(即涂层能自持并且触摸时干燥)之后,可以在40至90℃(典型地为50至70℃)下将元件热处理至少4小时和典型地至少20小时或至少24小时。最大热处理时间可以高达96小时,但是热处理的最佳时间和温度可以容易由常规实验确定。这种热处理例如在EP 823,327(Nagasaki等人)和EP 1,024,958(McCullough等人)中描述。

[0105] 也可能希望在热处理期间,将可成像元件包裹或包覆在水不可渗透片材中,以对从前体中脱除湿气提供有效阻隔。这种单独可成像元件、可成像元件叠层或可成像元件卷材的调理方法的更多细节在US 7,175,969(Ray等人)中提供。

[0106] 成像

本发明实践中使用的可成像元件可以具有任何有用的形式,包括但不限于印刷版前体、印刷筒、印刷套筒和印刷带(包括柔性印刷网片)。例如,可成像元件为用于形成平版印刷版的印刷版前体。

[0107] 印刷版前体可以具有任何有用的尺寸和形状(例如正方形或长方形),具有设置在合适的基材上的必要的可成像层。印刷筒和套筒被称为旋转印刷元件,具有圆柱形的基材和可成像层。中空或实心金属轴可以用作印刷套筒的基材。

[0108] 使用期间,可成像元件暴露于波长为150至1500 nm的合适的辐射源,例如UV、可见光或红外辐射,取决于辐射敏感组合中存在的辐射吸收化合物。对于大多数实施方案,使用波长为700至1400 nm的红外或近红外激光器进行成像。用来曝光成像元件的激光器可以为二极管激光器,因为二极管激光器体系可靠和维修费低,但是也可以使用其它激光器,例如气态或固态激光器。激光成像的功率、强度和曝光时间的组合对于本领域技术人员来说将是显而易见的。目前,用于市售图像照排仪的高性能激光器或激光二极管发射波长为800至850 nm或1060至1120 nm的红外辐射。

[0109] 成像设备可以仅起制版照排仪(platesetter)的作用,或者其可以直接引入到平版印刷机中。在后一情况下,印刷可以紧接着成像之后开始,由此显著减少印刷机准备时间。成像设备可以配置为平版记录仪或鼓记录仪,具有安装到鼓内或外圆柱形表面的可成像元件。有用的成像设备可以使用购自Eastman Kodak Company(Burnaby, British Columbia,加拿大)的Kodak® Trendsetter图像照排仪,其包含发射波长为830 nm的近红外线辐射的激光二极管。其它合适的成像源包括Crescent 42T制版照排仪,其以1064 nm的波长工作(购自Gerber Scientific,芝加哥,IL),以及Screen PlateRite 4300系列或8600系列制版照排仪(购自Screen,芝加哥,IL)。其它有用的辐射源包括直接成像印刷

机,当将其安装在印刷版圆筒上时可用于使元件成像。合适的直接成像印刷机的实例包括 Heidelberg SM74-DI 印刷机(购自 Heidelberg, Dayton, OH)。

[0110] IR 成像速率可以为至多 300 mJ/cm^2 ,或通常为 100 至 250 mJ/cm^2 。

[0111] 通常使用直接数字成像进行成像。图像信号在计算机上存为可以由光栅图像处理机(RIP)或其它合适的装置生成的位图数据文件。位图构造为确定颜色的色调以及屏栅频率和角度。

[0112] 处理和印刷

可成像元件的成像产生包括成像(曝光)和未成像(未曝光)区域的潜像的已成像元件。用合适的处理溶液(以下描述)处理已成像元件仅主要去除可成像层和其下任何层的曝光区域,由此揭露基材的亲水性表面。因此,这种可成像元件是“正性工作”的(例如“正性工作”平版印刷版前体)。

[0113] 因此,处理进行足以仅主要去除可成像层的已成像(曝光)区域的时间,但是如本领域技术人员将了解的,时间长度不足以去除显著量的可成像层的未成像(未曝光)区域。可成像层的已成像(曝光)区域被称作“可溶的”或“可去除的”,因为它们在单一处理溶液内比可成像层的未成像(未曝光)区域更容易去除、溶解或分散。术语“可溶”也表示“可分散”。

[0114] 使用处理溶液显影已成像元件,该处理溶液不含大多数常规显影剂中存在的硅酸盐和偏硅酸盐或其它无机碱。该处理溶液通常具有低于 12 和通常为 11 至 11.9 ,以及例如为 11.4 至 11.7 或至少低于 12 的 pH。

[0115] 该处理溶液包括至少 0.03 N 有机胺或几种这些胺的混合物,所述有机胺或其混合物的共轭酸具有大于 9 的 pKa 和大于 150°C 的沸点。有用的有机胺的实例包括但不限于乙醇胺、4-氨基吡啶、1,5-二氨基戊烷、4-(2-氨基乙基)苯酚、1-麻黄素、2-(乙基氨基)乙醇、3-氨基-1-丙醇和 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇。通过考虑其共轭酸的 pKa 值和沸点,将轻易地确定其它有用的有机胺。

[0116] 处理溶液中有有机胺的浓度通常为至少 0.03 N 和小于或等于 1.5 N ,以及典型地为 0.07 至 0.6 N 。

[0117] 处理(显影)通常在温和条件下进行。例如,可以在至多 35°C ,以及通常 23 至 30°C 下处理至少 0.5 分钟,以及至多和包括 3 分钟。

[0118] 在一些实施方案中,也使用含有有机溶剂的处理溶液。如果存在水混溶性溶剂,例如苯甲醇,则它们以至多 $3 \text{ wt}\%$ 或典型地为至多 $1 \text{ wt}\%$ 的量存在。可以存在的其它水混溶性溶剂包括但不限于苯酚与环氧乙烷和环氧丙烷的反应产物,例如乙二醇苯基醚(苯氧乙醇),乙二醇和丙二醇与具有六个或更少碳原子的酸的酯,乙二醇、二乙二醇和丙二醇与具有六个或更少碳原子的烷基的醚,例如 2-乙氧基乙醇和 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。“水混溶性”表示有机溶剂或有机溶剂的混合物可与水混溶,或者充分可溶于处理溶液,不发生相分离。

[0119] 在一些实施方案中,处理溶液通过主要去除曝光区域使已成像元件“显影”,并在整个已成像和显影表面上提供保护层或涂层。在该方面,单一处理溶液可以表现为有点类似于涂胶,其能够保护印刷版上的平版图像避免污染或损坏(例如氧化、指印、灰尘或划痕)。

[0120] 通常存在两种本领域中已知的“涂胶”溶液类型：(1)“烘烤”或“预烘”涂胶通常含有一种或多种在用于制造平版印刷版的常见预烘温度下不蒸发的化合物，通常为阴离子或非离子表面活性剂，和(2)“修饰(finisher)”涂胶通常含有一种或多种用于在印刷版上提供保护外涂层的亲水性聚合物(例如阿拉伯树胶、纤维素化合物、(甲基)丙烯酸聚合物和多糖)。

[0121] 此外，这种实施方案的优点为一旦以这种方式使用处理溶液，在使用所得平版印刷版用于印刷之前无须独立的冲洗步骤。但是，在印刷之前，可以通过擦拭或在装置中使用涂刷器或一对轧辊，从平版印刷版去除任何过量的处理溶液，随后使用任何合适的干燥手段任选进行干燥。处理溶液可以回收并重复使用多次，根据需要再充满或再生，或者以一次使用之后废弃的新鲜试样使用。

[0122] 处理溶液可以以稀释或浓缩形式提供。下述各组分的量表示稀释的处理溶液中的量，所述稀释的处理溶液是本发明实践中最可能使用的形式。但是，应理解本发明包括使用浓缩的处理溶液以及各种组分(例如有机胺和表面活性剂)的量将相应地增加。

[0123] 多种组分可以存在于处理溶液中，提供显影和涂胶功能。

[0124] 例如，处理溶液可以包括一种或多种阴离子表面活性剂。有用的阴离子表面活性剂包括具有羧酸、磺酸或膦酸基团(或其盐)的那些。具有磺酸(或其盐)基团的阴离子表面活性剂是特别有用的。例如，这种阴离子表面活性剂可以包括脂肪酸盐，松香酸盐，羟烷基磺酸盐，烷基磺酸盐，二烷基磺基琥珀酸盐，烷基二苯醚二磺酸盐，直链烷基苯磺酸盐，支化烷基苯磺酸盐，烷基萘磺酸盐，烷基苯氧基聚氧乙烯丙基磺酸盐，聚氧乙烯烷基磺基苯基醚的盐，N-甲基-N-油烯基氨基乙磺酸钠，N-烷基磺基丁二酸单酰胺二钠，石油磺酸盐，磺化蓖麻油，磺化牛油，脂肪族烷基酯的硫酸酯盐，烷基硫酸酯的盐，聚氧乙烯烷基醚的硫酸酯，脂族甘油一酸酯的硫酸酯的盐，聚氧乙烯烷基苯基醚的硫酸酯的盐，聚氧乙烯苯乙基苯基醚的硫酸酯的盐，烷基磷酸酯的盐，聚氧乙烯烷基醚的磷酸酯的盐，聚氧乙烯烷基苯基醚的磷酸酯的盐，苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分皂化化合物，烯烃-马来酸酐共聚物的部分皂化化合物，和萘磺酸盐福尔马林缩合物。烷基二苯醚二磺酸盐(例如十二烷基苯氧基苯二磺酸钠)、烷基化萘磺酸、磺化烷基二苯醚和亚甲基二萘磺酸特别可用作主或“第一”阴离子表面活性剂。这种表面活性剂可以得自如 McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, 2007 版中描述的各个供应商。

[0125] 这类阴离子表面活性剂的特殊实例包括但不限于十二烷基苯氧基氧基苯二磺酸钠、烷基化萘磺酸钠盐、亚甲基-二萘二磺酸二钠、十二烷基苯磺酸钠、磺化烷基-二苯基醚、全氟烷基磺酸铵或全氟烷基磺酸钾和二辛磺基琥珀酸钠。

[0126] 一种或多种阴离子表面活性剂通常可以以至少 0.5 wt%，和典型地从 5 wt% 或从 8 wt% 到至多 45 wt%，或至多 30 wt% (固体%) 的量存在。在一些实施方案中，一种或多种阴离子表面活性剂可以以 8 至 20 wt% 的量存在。

[0127] 可以组合使用两种或多种阴离子表面活性剂(“第一”、“第二”等)。在这种混合物中，第一阴离子表面活性剂，例如烷基二苯醚二磺酸盐可以以通常至少 1 wt% 和典型地 5 至 20 wt% 的量存在。第二表面活性剂(与第一阴离子表面活性剂相同或不同)可以以至少 1 wt% 和典型地 3 至 30 wt% 的总量存在。第二或另外的阴离子表面活性剂可以选自取代的芳族碱金属烷基磺酸盐和脂族碱金属硫酸盐。阴离子表面活性剂的特殊组合包括一种

或多种烷基二苯醚二磺酸盐和一种或多种芳族碱金属烷基磺酸盐（例如碱金属烷基萘磺酸盐）。

[0128] 可用于本发明的处理溶液也可以包括如 EP 1, 751, 625（以上指明）的 [0029] 中描述的非离子表面活性剂, 或 [0024] 中描述的亲水性聚合物。特别有用的非离子表面活性剂包括 Mazol® PG031-K（三甘油单油酸酯）、Tween® 80（山梨聚糖衍生物）、Pluronic® L62LF（环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物）和 Zonyl® FSN（氟碳化合物），以及成功将处理溶液涂布到印刷版表面的非离子表面活性剂, 如非离子聚二醇 (polyglycol)。这些非离子表面活性剂可以以至多 10 wt%, 但是通常低于 2 wt% 的量存在。

[0129] 可以存在于处理溶液中提供保护涂层的其它添加剂包括水溶性成膜疏水性聚合物, 包括但不限于阿拉伯树胶、支链淀粉 (pullulan)、纤维素衍生物、淀粉衍生物、聚(乙烯醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、多羟基化合物, 例如多糖, 丙烯酸和甲基丙烯酸或丙烯酰胺的均聚和共聚物, 以及本领域技术人员显而易见的各种其它化合物, 其中的一些例如在 EP 1, 868, 036A1 (Baumann 等人) 的 [0104]-[0114] 中描述。

[0130] 处理溶液的其它任选组分包括无机盐（例如以上指明的 US 2005/0266349 的 [0032] 中描述的那些），润湿剂（例如乙二醇），金属螯合剂, 防腐剂, 消泡剂, 吸墨试剂（例如 US' 349 的 [0038] 中描述的那些）和稠化剂, 如上所述。这种组分的量是本领域中已知的。其它有用的助剂包括但不限于不同于上述阴离子表面活性剂的膦酸或多羧酸或其盐。这种多元酸可以以至少 0.001 wt% 和典型地 0.001 至 10 wt%（固体%）的量存在, 并且可以包括但不限于多氨基多羧酸, 氨基多羧酸, 或其盐 [例如乙二胺四乙酸 (EDTA) 或其盐, 例如钠盐], 有机膦酸及其盐, 和膦酰基烷烃三羧酸及其盐。

[0131] 可以通过摩擦、喷涂、喷射、浸渍、浸没、缝隙口模涂布（例如参见 Maruyama 等人的 US 6, 478, 483 的图 1 和 2）或逆辊涂布（如 Kurui 等人的 US 5, 887, 214 的图 4 中描述的），或通过用处理溶液擦拭外层或使其与含有涂胶的辊、浸渍垫或施涂器接触, 将处理溶液施涂于已成像元件。例如, 已成像元件可以用处理溶液刷涂, 或处理溶液可以倒在已成像表面上或通过使用例如 EP 1, 788, 431A2 的 [0124]（以上指明）和 US 6, 992, 688 (Shimazu 等人) 中所述的喷嘴体系, 用足以去除未曝光区域的力喷涂已成像表面来施涂。此外, 可以将成像的元件浸入处理溶液中并用手或用各种装置摩擦。

[0132] 处理溶液也可以施涂于适当装置中的处理单元（或工作站）中, 所述处理单元（或工作站）具有至少一个用于在施涂处理溶液时摩擦或刷涂已成像元件的辊。通过使用这种处理单元, 已成像层的未曝光区域可以更彻底和迅速地从基材去除。剩余的处理溶液可以去除（例如使用涂刷器或轧辊）或者保留在所得印刷版上, 无需任何冲洗步骤。过量的处理溶液可以收集在罐中并多次使用, 并且必要时由储罐重新充满。处理溶液补充物可以具有与处理中使用的相同的浓度, 或以浓缩液形式提供并在适当时间用水稀释。

[0133] 对于那些其中处理溶液使成像元件显影但是不提供任何涂胶的实施方案, 处理之后可以为使用常规方法、利用已知涂胶溶液的涂胶步骤。

[0134] 所得印刷版也可以在可以进行的后烘操作中烘烤, 进行或不进行使用已知条件的覆盖 (blanket) 或泛光式曝光于 UV 或可见光辐射。另外, 在没有后烘操作的基础上可以进行覆盖 UV 或可见光辐射曝光。

[0135] 通过向已成像和处理的元件的印刷表面施涂平版印刷油墨和润版液完成印刷。润

版液被已成像区域,也即由成像和处理步骤揭露的亲水性基材的表面吸收,已成像层的未成像(未去除)区域吸收油墨。然后将油墨转印到适合的接收材料(例如织物、纸张、金属、玻璃或塑料),在其上提供所需的图像印记。如果需要,中间“毡垫”辊可用于将油墨从成像的元件转印至接收材料。如果需要,可以使用常规的清洗工具在压印之间清洗成像的元件。

[0136] 给出以下实施例来说明本发明的实践,但是并不用来由此限制本发明。

具体实施方式

[0137] 实施例:

以下材料用于制备和说明下述实施例:

BF-03 为 98% 水解的聚乙烯醇,重均分子量 15,000 (Chang Chun Petrochemical Co., LTD)。

[0138] 结晶紫为六甲基副品红 (Aldrich Chemical Co.)。

[0139] DMSO 表示二甲基亚砷 (Aldrich Chemical Co.)。

[0140] DMABA 表示 4-(二甲基氨基)苯甲酸 (Aldrich Chemical Co.)。

[0141] LB 9900 为甲阶酚醛树脂 (Hexion AG)。

[0142] M-1 包含水中的 3.2% 乙醇胺、0.6% 二乙醇胺、1% 苯甲醇和 1% Pelex NBL。

[0143] M-2 包含 MX1591 Gum 中的 1.5% 乙醇胺。

[0144] M-3 包含水中的 1% 苯甲醇、0.2% 乙醇胺、0.6% 二乙醇胺、0.8% 2-(2-氨基乙基氨基)乙醇和 1% Pelex NBL。

[0145] M-4 包含 Gum MX1591 中的 0.5% 乙醇胺。

[0146] M-5 包含水中的 1% 苯甲醇和 1% Pelex NBL 溶液中的 0.59 N 乙醇胺。

[0147] M-6 包含水中的 1% 苯甲醇和 1% Pelex NBL 溶液中的 0.59 N 二乙醇胺。

[0148] M-7 包含水中的 1% 苯甲醇和 1% Pelex NBL 溶液中的 0.59 N 三乙醇胺。

[0149] MEK 表示甲基乙基酮 (Aldrich Chemical Co.)。

[0150] MSA 表示甲磺酸 99% (Aldrich)。

[0151] MX1591 Gum 为购自 Eastman Kodak Co. (Rochester, NY) 的预焙树胶溶液。

[0152] Pelex NBL 为由 Kao Chemicals 生产的阴离子表面活性剂。

[0153] N-Phenylimino D. A. 表示 N-苯基亚氨基二乙酸。

[0154] PF 652 为 PolyFox[®] Surfactant (Omnova)。

[0155] Pig-951-B-18 为在聚乙烯醇缩醛聚合物的 PM 溶液中预分散的铜-酞菁颜料 (17.2%) (Zuelch GmbH Lerbach, 德国)。

[0156] PM 表示 1-甲氧基-2-丙醇,溶剂, Arcosolv PM (Lyondell)。

[0157] S 0094 为红外吸收染料 ($\lambda_{\max}=813$ nm) (FEW Chemicals)。

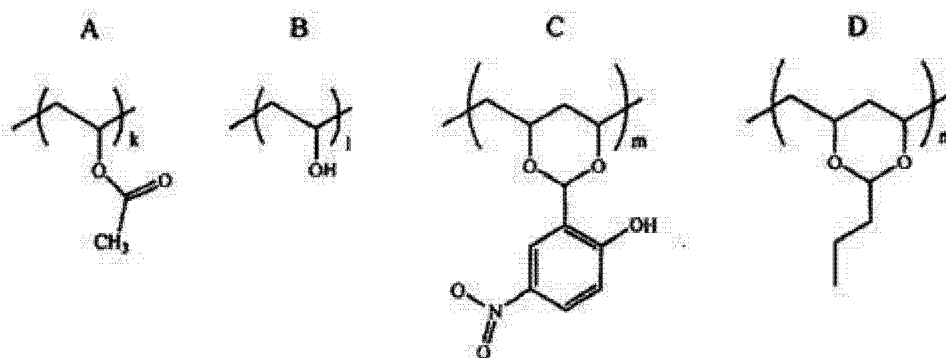
[0158] 苏丹黑 B 为中性重氮染料 (C. I. 26150) (Aldrich Chemical Co.)。

[0159] TEA 表示三乙醇胺 (Aldrich Chemical Co.)。

[0160] 聚合物 A 的制备:

将 20 g 的 BF-03 聚乙烯醇加入到装有水冷凝器、滴液漏斗和温度计并含有 DMSO (170 g) 的反应器中。伴随连续搅拌,在 80°C 将混合物加热 30 分钟,直到其变为透明溶液。然后在 60°C 调节温度并添加 MSA (1.0 g)。经 15 分钟,向反应混合物中添加丁醛 (5.6 g) 在

DMSO (20 g) 中的溶液,并在 55-60°C 下放置 30 分钟。向反应混合物中添加 2-羟基-5-硝基-苯甲醛 (5-硝基-水杨醛, 18.78 g) 和 DMSO (40 g), 在 55-60°C 下放置 1 小时。然后用苯甲醚 (140 g) 稀释反应混合物, 开始真空蒸馏。从反应混合物中蒸馏出苯甲醚: 水共沸物 (溶液中残留少于 0.1% 的水)。将反应混合物冷却至室温, 用溶于 DMSO (120 g) 的 TEA (2 g) 中和, 然后与 3.2 kg 水共混。用水洗涤所得沉淀的聚合物, 过滤和在 50°C 下真空干燥 24 小时, 获得 29.7 g 干燥的聚合物 A。由 ^1H NMR 测定聚合物 A 中重复单元 A、B、C 和 D 之间的比率, 如下示出。



[0161] 聚合物 A $k = 2\%$, $l = 31\%$, $m = 37\%$, $n = 30\%$

发明实施例 1:

由以下步骤制备可成像元件。由以下组分制备涂料溶液:

0.9020 g	聚合物 A
0.1220g	LB9900 (PM 中 49%)
0.0300 g	红外染料 S0094
0.0240 g	结晶紫
0.0240 g	苏丹黑
0.1560 g	DMABA
0.0360g	PF 652 (PM 中 10%)
8.88 g	PM
4.83 g	MEK

过滤溶液, 通过常用方法施涂于已用磷酸钠 / 氟化钠水溶液后处理的电化学粗糙化和阳极氧化铝基材上, 在 Glunz & Jensen “Unigraph Quartz” 烘箱中在 80°C 下干燥所得涂层 30 秒。可成像层的重量为大约 1.5 g/m²。在 60°C 和 28% RH 下, 用交织纸 (interleave paper) 将所得可成像元件调理两天。

[0162] 将可成像元件在能量范围为 60 mJ/cm² 至 180 mJ/cm² 的 Kodak[®] Lotem 400 Quantum 成像仪上曝光, 并在使用 M-1 溶液的盘中在 30°C 下显影 30 秒。用水洗涤印刷版之后, 评价敏感性 (清澈点 - 已成像区域被显影剂完全去除时的最低成像能量)、线性点 (在 200 lpi 屏下 50% 点再现为 50% ± 0.2% 点时的能量) 和未成像区域中的青色密度损失 (Cyan Density Loss)。发明实施例 1 的结果在以下表 I 中示出。

[0163] 发明实施例 2:

如本发明实施例 1 制备可成像元件, 但是这次使用 M-2 涂胶溶液, 在盘中在 26°C 下将成像元件显影 50 秒。用水洗涤印刷版之后, 评价敏感性 (清澈点 - 已成像区域被显影剂完全

去除时的最低成像能量)、线性点(在 200 lpi 屏下 50% 点再现为 $50\% \pm 0.2\%$ 点时的能量)和未成像区域中的青色密度损失(Cyan Density Loss)。发明实施例 2 获得的结果在以下表 I 中示出。

[0164] 发明实施例 3:

如本发明实施例 1 中所述制备可成像元件,但是使用以下可成像层涂料溶液:

0.9020 g	聚合物 A
0.0300 g	红外染料 S0094
0.3500 g	Pig-951-B-18
0.0240	苏丹黑
0.1560 g	N-Phenylimino D. A.
0.0360 g	PF 652 (PM 中 10%)
8.88 g	PM
4.83 g	MEK

使用 M-3 溶液,在盘中在 30°C 下将成像元件显影 40 秒。用水洗涤印刷版之后,评价敏感性(清澈点-已成像区域被显影剂完全去除时的最低成像能量)、线性点(在 200 lpi 屏下 50% 点再现为 $50\% \pm 0.2\%$ 点时的能量)和未成像区域中的青色密度损失(Cyan Density Loss)。发明实施例 3 获得的结果在以下表 I 中示出。

[0165] 发明实施例 4:

如本发明实施例 1 中所述制备可成像元件,但是使用以下可成像层涂料溶液:

0.8480 g	聚合物 A
0.1220 g	LB9900 (PM 中 49%)
0.0300 g	红外染料 S0094
0.3500 g	Pig-951-B-18
0.0240 g	苏丹黑
0.1560 g	N-Phenylimino D. A.
0.0360 g	PF 652 (PM 中 10%)
8.67 g	PM
4.83 g	MEK

使用 M-4 涂胶溶液,在盘中在 30°C 下将成像元件显影 40 秒。用水洗涤印刷版之后,评价敏感性(清澈点-已成像区域被显影剂完全去除时的最低成像能量)、线性点(在 200 lpi 屏下 50% 点再现为 $50\% \pm 0.2\%$ 点时的能量)和未成像区域中的青色密度损失(Cyan Density Loss)。发明实施例 4 的结果在以下表 I 中示出。

[0166] 本发明实施例 5:

如本发明实施例 1 制备可成像元件,但是这次使用 M-5 溶液,在盘中在 30°C 下将成像元件显影 60 秒。用水洗涤印刷版之后,评价敏感性(清澈点-已成像区域被显影剂完全去除时的最低成像能量)、线性点(在 200 lpi 屏下 50% 点再现为 $50\% \pm 0.2\%$ 点时的能量)和未成像区域中的青色密度损失(Cyan Density Loss)。发明实施例 5 获得的结果在以下表 I 中示出。

[0167] 对比例 1:

如本发明实施例 1 制备可成像元件,但是这次使用 M-6 溶液,在盘中在 30°C 下将成像元件显影 10 分钟。用水洗涤印刷版之后,评价敏感性(清澈点-已成像区域被显影剂完全去除时的最低成像能量)、线性点(在 200 lpi 屏下 50% 点再现为 50%±0.2% 点时的能量)和未成像区域中的青色密度损失(Cyan Density Loss)。对比例 1 的结果在以下表 I 中示出。

[0168] 对比例 2:

如本发明实施例 1 制备可成像元件,但是这次将成像元件浸入盘中(与本发明实施例 5 中类似),但是这次使用 M-7 溶液,在 30°C 下持续 10 分钟。然后用水洗涤印刷版,但是没有观察到图像。对比例 2 的结果在以下表 I 中示出。

[0169] 表 I

实施例	敏感性 (清澈点) mJ/cm ²	线性点 (LP) mJ/cm ²	以%计的青色 密度损失 (CDL)	注释
发明实施例 1 (在 30°C 下用 M-1 显影 30 秒)	68	130	2.7	
发明实施例 2 (在 26°C 下用 M-2 显影 50 秒)	100	160	5.5	
发明实施例 3 (在 30°C 下用 M-3 显影 40 秒)	100	170	4.9	
发明实施例 4 (在 30°C 下用 M-4 显影 40 秒)	100	170	4.0	
发明实施例 5 (在 30°C 下用 M-5 显影 60 秒)	100	160	~0.0	
对比例 1 (在 30°C 下用 M-6 显影 10 分钟)	---	---	0.0	显露图案;但是即使在 200 mJ/cm ² 下也未获得清澈点
对比例 2 (在 30°C 下用 M-7 显影 10 分钟)	---	---	0.0	即使在 200 mJ/cm ² 下也未显露图案

表 I 中的结果表明用包含聚合物 A 的配制料制备的可成像元件可以用胺基 M-1 或 M-3

显影剂显影,或者在一步中用包含胺和涂胶化合物的 M-2 或 M-4 涂胶溶液显影和涂胶。另外,比较本发明实施例 5 获得的结果和对比例 1 和 2 的那些结果,表明需要包含其共轭酸的 pKa 值大于 9 的有机胺(例如乙醇胺)的显影剂,来有效地显影上述印刷版。