

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/11 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02127216.6

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1285011C

[22] 申请日 2002.7.30 [21] 申请号 02127216.6

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 3 [33] JP [31] 2001 - 236923

[32] 2001. 8. 6 [33] JP [31] 2001 - 237565

[71] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 川村浩一 高桥美纪 山崎纯明

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有

限公司

代理人 王宏伟

权利要求书 2 页 说明书 54 页

[54] 发明名称

平版印刷版前体

[57] 摘要

本发明的阳图型平版印刷版前体是一种前体，它包括(I)在其中存在着亲水接枝聚合物链的具有亲水表面的载体上包括不溶解于水的碱溶性聚合物和光热转换剂的阳图型记录层。此前体还可包括(II)在记录层和载体之间的包括不溶解于水的碱溶性聚合物的底层。

1.一种阳图型平版印刷版前体，包括一个载体和配置在所述载体上的记录层，该载体包括一个基底和含有亲水接枝聚合物链的亲水表面，该记录层由下面组成：

在底层上提供热敏层而形成的记录层，其中所述底层包括不溶解于水而溶于碱的聚合化合物，所述热敏层包括不溶解于水而溶于碱的聚合化合物和光热转换剂，通过光和热中至少一个的作用增大了所述热敏层在碱性水溶液中的溶解度；

所述底层和热敏层中的不溶于水而溶于碱的聚合化合物相同或不同。

2.如权利要求1的阳图型平版印刷版前体，其中该亲水接枝聚合物链直接键合到该基底的表面上。

3.如权利要求1的阳图型平版印刷版前体，该载体进一步包括配置在该基底上的供键合亲水接枝聚合物的中间层，其中所述亲水接枝聚合物接枝到所述中间层上。

4.如权利要求1的阳图型平版印刷版前体，其中该亲水表面具有聚合物交联的薄膜结构，该亲水接枝聚合物链被引入到聚合物交联的薄膜结构中。

5.如权利要求1的阳图型平版印刷版前体，其中亲水接枝聚合物链包括将选自下面的至少一种物质进行涂布以及进行涂布和交联而得到的聚合物链：

(i) 在基干聚合物上键合亲水接枝聚合物链得到的聚合物；

(ii) 在基干聚合物上键合亲水接枝聚合物链和把可交联的官能团引入基干聚合物而得到的聚合物；以及

(iii) 包括交联剂和 在聚合物端基上具有交联基团的亲水聚合物的组合物。

6.如权利要求1的阳图型平版印刷版前体，其中在该热敏层中所含的该聚合物包括具有酚羟基的聚合物。

7.如权利要求1的阳图型平版印刷版前体，其中在该底层中所含

的聚合物包括丙烯酸树脂。

8.如权利要求1的阳图型平版印刷版前体,其中该亲水接枝聚合物链的结构是,该聚合物链的至少一端键合到基底和基底的表面层中的一个上面,而聚合物链显示亲水性的部分是没有交联的。

9.一种阳图型平版印刷版前体的制造方法,该方法包括如下的步骤:

在基底上配置其中存在有亲水接枝聚合物链的亲水表面;以及

在底层上提供热敏层而形成的记录层,其中所述底层包括不溶解于水而溶于碱的聚合化合物,所述热敏层包括不溶解于水而溶于碱的聚合化合物和光热转换剂,通过光和热中至少一个的作用增大了所述热敏层在碱性水溶液中的溶解度。

10.如权利要求9的阳图型平版印刷版前体的制造方法,其中配置亲水表面的步骤包括将下面之中的至少一种进行涂布和涂布并交联中之一的子步骤:

在基干聚合物上键合亲水接枝聚合物链得到的聚合物;

在基干聚合物上键合亲水接枝聚合物链和把可交联的官能团引入基干聚合物而得到的聚合物;以及

包括交联剂和和在聚合物端基上具有交联基团的亲水聚合物的组合物。

平版印刷版前体

发明的领域

本发明涉及平版印刷版前体，特别涉及用于所谓直接制版的阳图型平版印刷版前体，能够从计算机等的数字信号直接制版。

相关技术的叙述

平版印刷是一种印刷方法，使用具有接受油墨的亲脂区和不接受油墨但接受浸湿水的斥油墨区的印刷版材料。现在，具有光敏性的平版印刷版前体（PS版）得到广泛的应用。

由在铝板等的载体上面配置光敏层得到的PS版正在成为很实用的，得到了广泛的应用。用这种PS版，通过影像曝光和显影，在非影像区除去光敏层，以及使用载体表面的亲水性和在影像部分光敏层的亲脂性来进行印刷。在PS版中，要求非影像部分能够被除去而不产生残留膜，同时要求影像部分的记录层和载体有优异的紧密粘合性而不容易剥离。再有，在非影像部分，在通过显影除去记录层以后曝露出载体的亲水表面。然而，当载体表面不具有足够的亲水性时，由于油墨粘到表面上，会在产生的印刷品上发生污染。因此，从避免在非影像部分产生污染的观点出发，要求载体表面具有高的亲水性。

通常，作为亲水载体或者平版印刷版用的亲水层，一般使用阳极化的铝载体，或者为了进一步增强亲水性，使用通过用硅酸盐处理此阳极化铝载体而得到的载体。再有，已经有许多有关使用这种铝载体的亲水层和亲水载体的研究工作。比如，未决公开日本专利申请（JP-A）7-1,853公开了用由聚乙烯基磷酸组成的底涂层处理的基底，JP-A 59-101,651公开了使用具有磺酸基的聚合物作为光敏层底涂层的技术。再有，还建议使用聚乙烯基苯甲酸等作为底涂层的技术。

另一方面，已经提出了涉及在使用柔性载体（基底）比如PET（聚对苯二甲酸乙二醇酯）、醋酸纤维素等代替金属载体如铝载体时使用的亲水层的各种技术。其例子包括如在JP-A 8-292,558中公开

的由亲水聚合物和疏水聚合物组成的浸润亲水层、在 EP-0,709,228 中公开的具有微孔亲水交联硅酸盐表面的 PET 载体、在 JP-A 8-272087、8-507727 等中公开的用水解的原硅酸四烷基酯硬化并含有亲水聚合物的亲水层。

与通常的印刷版相比，这些亲水层具有增强的亲水性，提供了在印刷开始时得到无污染印刷品的平版印刷版。然而，这些亲水层也具有问题，其中在反复印刷的过程中会发生剥离，而随着时间的流逝亲水性会下降。因此，就要求平版印刷版前体能够得到大量无污染的印刷品，具有不从基底上剥离的亲水层，而且其中即使在更为苛刻的印刷条件下，表面的亲水性也不会降低。从实用的观点出发，也需要进一步改善其亲水性。

近年来激光技术的进展是明显的，特别是固体激光器和半导体激光器，它们发射出从近红外到红外波长的光线，具有高的输出并可携带，而且容易获得。作为基于计算机数字数据直接制版用的曝光光源，这些激光器是很有用的。

在使用红外激光的阳图型平版印刷版前体的记录层中，作为主要的组分，含有碱水溶液可溶的粘结树脂和光热转换剂，比如可吸收光线产生热的红外吸收染料等。光热转换剂的作用是作为溶解抑制剂，它与非曝光部分（影像部分）的粘结树脂发生相互作用，从而明显降低粘结树脂的溶解度。在曝光部分（非影像部分），光热转换剂与粘结树脂的相互作用由于产生的热而被减弱，并使光敏层溶解于碱性显影液中。用此种方法就形成平版印刷版。

然而，虽然在前体被激光曝光时在其被辐照的表面上得到影像形成反应所必需的能量，可是记录层的影像形成性能却有问題，其中从记录层向载体的热扩散是明显的，特别是当使用具有优异热传导性能的通用铝载体作为载体的时候，施加的能量不足以用于形成影像，因此光敏层的感光度低。

本发明概要

本发明的目的是提供一种阳图型平版印刷版前体，该前体具有优异的影像形成感光度，得到改善的耐污染特性，能够形成高质量

的影像并且没有污染。

本发明人进行了研究以实现上述目的，而且因此发现，通过制备具有亲水表面的载体就可解决此问题，该载体显示出高度的亲水性并提供优异的耐用性，并在载体上形成阳图记录层，完成了本发明的第一方面。

这就是说，本发明的第一方面是一种阳图型平版印刷版，该印刷版包括由基底和亲水表面组成的载体和配置在所述载体上的阳图型记录层。所述阳图型记录层包括用于光热转换剂和不溶于水而溶解于碱的聚合物。所述亲水表面包括亲水性接枝的聚合物链，而且通过曝光增大了所述阳图型记录层在碱水溶液中的溶解度。

虽然本发明第一方面的作用原理还不完全清楚，据认为，当曝光后碱性显影液迅速地除去在曝光区的阳图型记录层时，由于亲水表面具有显示出高度迁移性的亲水性接枝聚合物链，在曝光区将出现优异的亲水性，因此可以增大在印刷时所提供的润湿水的供应和排除速度，其优异的亲水性就有效地抑制了非影像区的污染。

再有，作为最早研究的结果，本发明人发现，通过在包括不溶于水而溶解于碱的聚合物的下层上层合含有光热转换剂的热敏层从而形成记录层，把此记录层配置在具有含有亲水性接枝聚合物链亲水层的载体上，就可以实现上述目的。因此，就完成了本发明的第二个实施方案。

这就是说，本发明的第二方面是一种阳图型平版印刷版前体，该前体包括具有基底和亲水表面的载体和配置在所述载体上的记录层，并且通过在一个底层上提供热敏层而形成了此前体。所述亲水表面包括一个亲水接枝聚合物。优选的是亲水接枝聚合物直接与基底表面键合。所述底层包括不溶于水而溶解于碱的聚合物。所述热敏层包括不溶于水而溶解于碱的聚合物和光热转换剂，而且通过光和热中至少一种作用，增大了所述热敏层在碱水溶液中的溶解度。

在本发明的第二方面当中，在热敏层中所含的聚合物优选具有酚羟基，而在底层中所含的聚合物是丙烯酸类树脂。

虽然本发明第二方面的作用原理还不完全清楚，但据认为是如

下的原因。在本发明的平版印刷版前体中，在基底上配置了包括亲水性接枝聚合物链的亲水表面，而在与亲水层相邻处提供含有碱溶性聚合物的底层。据认为，底层和亲水表面的作用是作为隔热层，有效地抑制向载体的热扩散。再者，据认为，由于在靠近将被曝光或加热的表面处，或者作为此表面提供含有光热转换剂的热敏层，因此使用的能量有效地用于形成影像，就得到了高的感光度。

再有，在曝光后，当在曝光区除去了作为表层而提供的热敏层时，就曝露了具有优异碱溶解性的底层。用碱性显影液迅速地将曝光区的记录层和底层一起除去，而不会产生不希望的残留膜等。结果，通过具有高度迁移性的亲水接枝聚合物链的亲水表面，在曝光区得到了优异的亲水性。在未曝光区，由于热敏层作为溶解抑制层具有抑制在碱性显影液中溶解度的优异功能，所以不会减弱影像部分（未曝光区）的强度。因此，据认为，在非影像部分就能够形成具有优异影像质量而没有污染的影像。

本发明的第三方面是阳图型平版印刷版前体的制造方法。该方法包括如下的步骤：在基底上配置存在有亲水接枝聚合物链的亲水表面形成载体，以及提供含有吸收光产生热的物质和不溶于水而溶解于碱的聚合物的记录层，而且通过光和热中至少一种作用，增加此记录层在碱水溶液中的溶解度。

优选实施例的说明

下面将详细说明按照本发明第一和第二方面的阳图型平版印刷版前体。

按照本发明第一方面的阳图型平版印刷版前体的特征在于，在载体上配置阳图记录层，该阳图记录层含有吸收光而产生热的物质和不溶于水而溶解于碱的聚合物。通过曝光使该记录层在碱水溶液中的溶解度增大，而该载体具有含亲水接枝聚合物链的亲水表面。按照本发明第二方面的阳图型平版印刷版前体的特征在于，具有双层结构的阳图记录层，该记录层包括热敏层和底层，并且配置在具有含亲水接枝聚合物链的亲水表面的载体上。

首先，在下面将叙述按照本发明第一和第二方面的平版印刷版

前体中使用的，具有含亲水接枝聚合物链的亲水表面的载体。

(具有含亲水接枝聚合物链的亲水表面的载体)

含亲水接枝聚合物链的亲水表面

在本发明中使用的载体的亲水表面指的是存在有亲水接枝聚合物链的表面。该亲水接枝聚合物链可直接键合到基底的表面上，或者可在基底表面上通过配置可键合在接枝聚合物上的中间层，而将亲水聚合物接枝到中间层上来提供亲水聚合物。再有，在本发明中亲水表面的例子包括如下的实施例。在一个实施例中，通过将亲水接枝聚合物链键合到作为主链的基干聚合物上得到聚合物，或者通过将亲水接枝聚合物链接枝到基干聚合物上，并且进一步向其中引入可交联官能团得到聚合物，并通过涂布或者涂布及交联来将其放到基底的表面上。在另一个实施例中，制备在聚合物端基上含有交联基团的亲水聚合物和交联剂的组合物，并通过涂布或涂布及交联，将其放在基底的表面上。

在本发明中使用的亲水聚合物的特征在于，此聚合物具有如下的结构，在此结构中，聚合物的至少一端键合在基底表面上，或者基底的表面层上，而显示出亲水性的聚合物接枝部分基本没有被交联。这就是说，由于聚合物的亲水部分形成的亲水性，即使在载体曝光后仍然存在。此结构具有的特性是，能够保持高度的迁移性，而不会限制聚合物提供亲水性部分的迁移性，而且不会把这部分聚合物包埋在高度交联的结构中。据认为，由于上述原因，与具有通常交联结构的亲水聚合物相比可得到优异的亲水性。

在本发明中使用的亲水接枝聚合物链，其分子量(Mw)在500至5,000,000的范围内，优选为1,000~1,000,000，更优选为2,000~500,000。

在本发明中，直接键合到基底表面或者键合到配置在基底表面上的中间层上的亲水接枝聚合物链可以称之为“表面接枝”。当把亲水接枝聚合物链引入到聚合物交联膜结构中时，将用术语“引入到交联亲水层中的亲水接枝链”来表述此层。再有，在本发明中，可以把在基底上提供中间层而得到的基底或材料叫做“基底”或“基

材”。另外“载体”可以指的是基底和亲水层或包括亲水接枝聚合物并在基底上提供的亲水表面的组合，而为了方便，“基底”可意味着不与亲水层或亲水表面结合的基底。

形成表面接枝的方法

作为制造具有亲水基团和在基底上包括接枝聚合物的表面的方法，有两种方法：一种方法是用化学键将基底和接枝聚合物结合在一起；另一种方法是以基底作为基点，在其上聚合具有可聚合双键的化合物以提供接枝聚合物。

首先，将叙述用化学键将基底和接枝聚合物粘结在一起的方法。在此方法中，使用在其末端或者侧链上具有可与基底反应的官能团的聚合物。此官能团与在基底表面上的官能团进行化学反应就能够引起接枝。与基底发生反应的官能团没有特别的限制，只要它能够与基底表面上的官能团发生反应即可。其例子包括硅烷偶联基团，比如烷氧基硅烷、异氰酸酯基团、氨基、羟基、羧基、磺酸根、磷酸根、环氧基团、烯丙基、甲基丙烯酰基和丙烯酰基。作为在其末端或侧链上具有活性官能团的聚合物，特别有用的化合物的例子包括在聚合物末端具有三烷氧基甲硅基的亲水聚合物、在聚合物末端具有氨基的亲水聚合物、在聚合物末端具有羧基的亲水聚合物、在聚合物末端具有环氧基团的亲水聚合物以及在聚合物末端具有异氰酸酯基团的亲水聚合物。

只要是亲水聚合物，在此使用的亲水聚合物没有特别的限制。其特定的例子包括：聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚-2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸及其盐、聚丙烯酰胺和聚乙烯基乙酰胺。另外，也可优先使用由在下面的表面接枝聚合反应中使用的亲水单体得到的聚合物或者含有亲水单体的共聚物。

作为基点的基底与具有可聚合双键的化合物发生聚合反应以得到接枝聚合物的方法，通常叫做表面接枝聚合。表面接枝聚合的方法指的是这样一种方法，其中提供具有可聚合双键的化合物，使之与基底接触，通过等离子体辐照、光辐照、加热等方法给基底表面上赋予活性点，如此通过聚合而键合到基底上。

作为实现本发明的表面接枝聚合法，可使用在文献中叙述过的任何已知的方法。其例子包括光聚合法和等离子体接枝聚合法，后者在聚合物科学协会编的《新高分子实验学》(日文版)第10号(Kyouritsu 书房 1994 年版, p.135)中叙述为表面接枝聚合法。再有，在 Takeuchi 编的《表面吸附技术便览》(日文版)(NTS 公司 1999 年 2 月版, p.203 和 p.695)叙述了使用辐射如 γ 射线、电子束等的辐射接枝聚合法。作为专门的光接枝聚合的方法，在 JP-A 63-92,658、10-296,895 和 11-119,413 中都叙述了常用的方法。对于等离子体辐射接枝聚合法和辐射辐照接枝聚合法，在上述文献和 Y. Ikeda 等人在《大分子》(Macromolecules)第19卷(1986) p.1804 有所叙述。

特别是，用等离子体或电子束等处理如 PET 等聚合物的表面，在该表面上产生游离基，然后可以使此活化的表面和具有亲水官能团的单体反应，得到接枝聚合物表面层，即具有亲水基团的表面层。

除了上述文献以外，也可以如在 JP-A 53-17,497(关西涂料(株))和 JP-A 2000-212,313(大日本油墨和化学品公司)中所述，通过在薄膜基底表面上涂布可光聚合组合物，然后让此组合物与水性游离基聚合的化合物接触并用光将其辐照来进行光接枝聚合。

用于表面接枝反应的具有可聚合双键的化合物

用于形成亲水接枝聚合物链的化合物必须含有可聚合双键，还要具有亲水性能。作为此种化合物，只要它们的分子中具有双键，可使用亲水聚合物、亲水单体、或水溶性齐聚物中的任何一种。特别有用的是亲水单体。作为可以用于本发明的亲水单体的例子，可举出和使用具有正电荷比如铵、磷的单体、和具有带负电荷或能够离解而具有负电荷的酸基，比如磺酸基、羧酸基、磷酸基等的单体。另外，也可以使用比如具有非离子基团如羟基、酰胺基、磺酰胺基、烷氧基、氰基等的亲水单体。

在本发明中特别有用的亲水单体的例子包括(甲基)丙烯酸及其碱金属盐和胺盐、衣康酸及其碱金属盐和胺盐、烯丙基胺及其氢卤酸盐、3-乙烯基丙酸及其碱金属盐和胺盐、乙烯基磺酸及其碱金属盐和胺盐、苯乙烯磺酸及其碱金属盐和胺盐、(甲基)丙烯酸-2-磺

基亚乙基酯和(甲基)丙烯酸 3-磺基亚丙基酯以及它们的碱金属盐和胺盐、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其碱金属盐和胺盐、单(甲基)丙烯酸磷酸聚氧乙烯酯及其盐、(甲基)丙烯酸-2-二甲氨基乙酯及其氢卤酸盐、(甲基)丙烯酸-3-三甲基铵丙酯、3-三甲基铵丙基(甲基)丙烯酰胺和 N,N,N-三甲基-N-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧丙基)氯化铵。再有,(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酰胺、N-单羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-二羟甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基乙酰胺、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯等也是可用的。

引入亲水接枝链的交联亲水层的制造方法

在本发明中使用的在其中引入亲水接枝链的交联亲水层一般可通过使用已知的方法制造接枝聚合物和将得到的接枝聚合物进行交联来制造。具体说来,在 Fumio Ide 的《接枝共聚及其应用》(グラフト重合とその应用)(高分子刊行会,1977)和聚合物科学协会编辑的《新高分子实验学》(日文版)No.2《高分子の合成反应》(Kyoritsu 书房 1995 年版)中叙述了接枝聚合物的合成方法。

合成接枝聚合物主要分成三种方法:(1)在基干聚合物上聚合分支的单体;(2)在基干聚合物上结合分支聚合物;(3)将分支聚合物和基干聚合物共聚(高聚物单体法)。可以使用这三种方法中的任何一种来得到在本发明中使用的亲水表面,但是从制造的适宜性和控制薄膜结构的观点出发,(3)高聚物单体法是特别优秀的。在上述聚合物科学协会编辑的《新高分子实验学》(日文版)No.2《高分子の合成反应》(Kyoritsu 书房 1995 年版)中叙述了使用高聚物单体法合成接枝聚合物的方法。在 Yuta Yamashita 的《高聚物单体的化学和工业》(マクロモノマの化学と工业)IPC,1989 中也详细叙述了此方法。

具体说来,按照在文献中叙述的一般方法,使用如上所述的专门的亲水单体作为用于上述有机交联亲水层的单体,比如丙烯酸、丙烯酰胺 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、N-乙基乙酰胺等就能够合成亲水高聚物单体。

在本发明中可使用的亲水高聚物单体当中特别有用的例子包括：来自含有羧基的单体，比如丙烯酸、甲基丙烯酸的高聚物单体、来自 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯基苯乙烯磺酸及其盐的磺酸基高聚物单体、如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等的酰胺基高聚物单体、来自 N-乙烯基羧酸酰胺单体，比如 N-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺等酰胺基高聚物单体、来自甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯单甲基丙烯酸甘油酯等的含羟基单体的高聚物单体以及来自含烷氧基或环氧乙烷基团单体，如丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、丙烯酸聚乙二醇酯等的高聚物单体。在本发明中也可以将具有聚乙二醇链或聚丙二醇链的单体作为高聚物单体。

这些高聚物单体的分子量为 400~100,000，优选为 1,000~50,000，特别优选为 1,500~20,000。当分子量为 400 或者更低时，不能显示本发明的效果，而当分子量为 100,000 或者更高时，与形成主链的单体共聚的能力变差。

在一个制造具有交联结构的并在其中引入亲水接枝链的交联亲水层的方法中，合成了这样的亲水高聚物单体。此亲水高聚物单体与具有活性基团的如上所述另一种单体共聚，以合成接枝共聚的聚合物。然后将合成的接枝共聚聚合物和与此聚合物的活性官能团反应的交联剂一起涂布在基底上，通过加热使它们反应以进行交联。作为另一种方法，提到了用于合成亲水高聚物单体和具有可光交联基团或可聚合基团的接枝聚合物的方法，把它们涂布在基底上，通过光线辐照发生交联反应。

因此，可以在作为基础材料的基底上提供含有亲水接枝聚合物链的亲水表面。可根据目的选择形成亲水表面层的厚度。一般说来，此厚度优选为 0.001~10 μm ，更优选为 0.01~5 μm ，最优选为 0.1~2 μm 。当此薄膜的厚度太薄时，耐划伤性能有下降的倾向，而当此薄膜的厚度太厚时，斥油墨的性能倾向于下降。

当基底的表面具有高度的亲水性时，就完全没有必要用接枝聚合物覆盖基底的表面。当在已知的亲水基底的表面上引入接枝聚合物时，如果引入接枝聚合物的比例占表面的总面积的 0.1% 或者以上

时，亲水性就能够得到有效的改善。基于表面的总面积，接枝聚合物的比例更优选为1%或者更多，甚至更优选是10%或更多。

基底

在制造含有本发明亲水接枝聚合物的亲水表面时使用的基底没有特别的限制。只要是尺寸稳定的板状材料，而且具有必需的柔韧性、强度、耐用性等，任何基底都可以使用。其例子包括纸张、用塑料层合的纸张（比如用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等的层合纸）、金属板（比如铝板、锌版、铜板等）、塑料薄膜（比如二醋酸纤维素、三醋酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚乙烯基缩醛等）和用上述金属层合或者蒸汽沉积的纸张或塑料薄膜。作为在本发明中使用的基底，优选使用聚酯薄膜和铝板。另外，用铝层合或者蒸汽沉积的塑料薄膜也是优选的。适当的铝板是纯铝板或者含有铝作为主要成分并含有极少量外来元素的合金板。在铝合金中所含的外来元素的例子包括：硅、铁、锰、铜、镁、铬、锌、铋、镍和钛。合金中外来元素的含量优选为10wt%或更低。在本发明中特别适用的铝是纯铝，然而由于从冶炼技术的角度看完全纯的铝不容易得到，可以含有极少量的外来元素。

如此应用到本发明的铝板在其组成上没有限制，可适当地使用由公知和公用的材料制造的铝板。在本发明中使用铝板的厚度为大约0.1~0.6mm，优选0.15~0.4mm，特别优选0.2~0.3mm。

基底的表面条件

作为制造含接枝聚合物的亲水表面用的基底，从改善亲水表面的亲水性或者在其上提供与影像形成层紧密粘接的观点出发，优选使用在亲水处理前其待亲水化的表面进行了粗糙化的基底。下面将叙述在本发明中使用的基底表面（固体表面）优选表面条件的例子。

表面粗糙化的基底的表面性能优选满足如下的要求。

由如下所述的平面粗糙度参数来显示表面粗糙化基底的优选条件。基底优选要满足平面粗糙度参数要求中的至少一项，更优选全

部满足：中心线平均粗糙度 (R_a) 是 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ ；最大高度 (R_y) 是 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ ；10点平均粗糙度 (R_z) 是 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ ；凹凸平均距离 (S_m) 是 $5\sim 80\ \mu\text{m}$ ；在预定范围内测定的凸凸平均距离 (S) 是 $5\sim 80\ \mu\text{m}$ ；最大高度 (2) (R_t) 是 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ ；中心线凸起高度 (R_p) 是 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ ，而中心线凹陷深度 (R_v) 是 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

平面粗糙度参数的定义如下：

中心线平均粗糙度 (R_a)

测量由粗糙度曲线到中心线方向上的长度 L 。将由粗糙度曲线到中心线长度的变化量的绝对值进行算术平均。此算术平均值表示中心线平均粗糙度 (R_a)。

最大高度 (R_y)

在粗糙度曲线平均值的方向上确定一个预定的长度，在此长度内，在粗糙度曲线纵向放大的方向上测量凸起（顶部）线和凹陷（槽底）线之间的距离。此距离表示最大高度 (R_y)。

10点平均粗糙度 (R_z)

在粗糙度曲线的平均值方向上确定一个预定的长度。在此长度中，在平均线的纵向放大的方向上测定第一个到第五个凸起部分的每个高度和第一个到第五个最低凹陷部分的每个深度，将第一个到第五个最高凸起部分高度的绝对值的平均值 (Y_p) 和第一个到第五个最深凹陷部分深度绝对值的平均值 (Y_v) 加和。这两个平均值之和表示10点平均粗糙度 (R_z)，单位是微米 (μm)。

凹凸平均距离 (S_m)

在粗糙度曲线平均值的方向上确定一个预定的长度。在此长度中，测量在一个凸起部分和与此相邻的凹陷部分之间的每个中线的长度并将其加和。将得到的值计算算术平均值。此算术平均值表示凹凸平均距离 (S_m)，单位是微米 (μm)。

在预定范围内测量的凸凸平均距离 (S)

在粗糙度曲线平均值的方向上确定一个预定的长度，在此长度中，测量相邻凸起（顶部）之间的每个中线长度。将如此测量的所有长度进行算术平均。此算术平均值表示凸凸平均距离 (S)，单位

是微米 (μm)。

最大高度 (2) (R_t)

在粗糙度曲线的平均值方向上确定一个预定的长度。在此长度中, 将此确定长度的中心线设定在两根与此中心线平行的直线之间, 测量这两根直线之间的距离。此距离表示最大高度 (2) (R_t)。

中心线凸起高度 (R_p)

测量由粗糙度曲线到中心线方向上的长度 L 。在此长度中, 引一根直线和凸起峰的最高处相切并与中心线平行。测量此直线和中心线之间的距离。这表示中心线凸起高度 (R_p)。

中心线凹陷深度 (R_v)

测量由粗糙度其中到中心线方向上的长度 L 。在此长度中, 引一条直线和最深凹陷的底部相切并与中心线平行。测量此直线和中心线之间的距离。此值表示中心线谷深 (R_v)。

(阳图记录层)

本发明第一方面的平版印刷版前体的阳图记录层的特征在于, 它含有吸收光并产生热的物质和不溶于水而溶解于碱的聚合物, 而且通过曝光使该层显示出在碱水溶液中的溶解度增大。本发明第二方面的平版印刷版前体的特征在于, 它具有由在载体上依次层合底层和热敏层而得到的记录层。此底层含有一种不溶于水而溶解于碱的聚合物, 而该热敏层含有光热转换剂和不溶于水而溶解于碱的聚合物, 在光或热的作用下, 它显示出增大的在碱水溶液中的溶解度。

下面将说明在记录层中所含的不溶于水而溶解于碱的聚合物。

不溶于水而溶解于碱的聚合物

在本发明的阳图记录层、热敏层和底层中使用的不溶于水而溶解于碱的聚合物 (在下面有时称之为碱溶性聚合物) 包括聚合物、在主链和/或侧链中含有酸基的均聚物、其共聚物以及它们的混合物。因此, 按照本发明的记录层具有当其与碱性显影液接触时显示溶解的性能。

作为在本发明的阳图记录层中使用的碱溶性聚合物, 可使用通常已知的聚合物而没有特殊的限制。在通常已知的聚合物中, 从在

碱性显影液中溶解度的观点出发，在其主链和/或侧链中具有如下

(1)~(6)中列出酸基的聚合物是优选的。

(1) 酚羟基 (-Ar-OH);

(2) 磺酰胺基 (-SO₂NH-R);

(3) 取代的基于磺酰胺的酸基 (在后面称做“活性酰亚胺基”)
[-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHSO₂R];

(4) 羧酸基 (-CO₂H);

(5) 磺酸基 (-SO₃H);

(6) 磷酸基 (-OPO₃H₂).

在如上所述的(1)~(6)中，Ar表示与任选具有取代基的基团相连二价的芳基，R表示任选具有取代基的烃基。

在具有如上所述(1)~(6)的酸基的碱水溶性聚合物中，具有(1)酚羟基；(2)磺酰胺基和(3)活性酰亚胺基中至少一种的碱水溶性聚合物是优选的，而从在碱性显影液中有足够的溶解度、显影宽容度和薄膜强度的观点出发，在该聚合物的主链和侧链中至少之一中具有(1)酚羟基和(2)磺酰胺基中至少一种的碱水溶性聚合物是特别优选的。

下面将叙述这些碱水溶性聚合物聚合组分的典型例子。

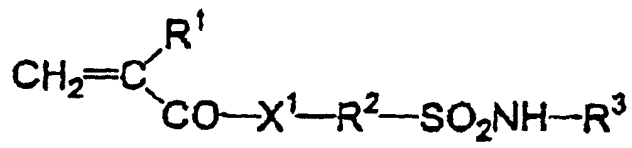
作为具有酚羟基(1)的可聚合单体，可列出由具有一个或几个酚羟基的低分子量化合物和一个或几个可聚合不饱和键构成的可聚合单体。其例子包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羟基苯乙烯和其他具有酚羟基的化合物。

其具体的例子包括 N-(2-羟基苯基)丙烯酰胺、N-(3-羟基苯基)-丙烯酰胺、N-(4-羟基苯基)-丙烯酰胺、N-(2-羟基苯基)-甲基丙烯酰胺、N-(3-羟基苯基)-甲基丙烯酰胺、N-(4-羟基苯基)-甲基丙烯酰胺、丙烯酸-o-羟基苯基酯、丙烯酸-m-羟基苯基酯、丙烯酸-p-羟基苯基酯、甲基丙烯酸-o-羟基苯基酯、甲基丙烯酸-m-羟基苯基酯、甲基丙烯酸-p-羟基苯基酯、o-羟基苯乙烯、m-羟基苯乙烯、p-羟基苯乙烯、丙烯酸-2-(2-羟基苯基)-乙酯、丙烯酸-2-(3-羟基苯基)-乙酯、丙烯酸-2-(4-羟基苯基)-乙酯、甲基丙烯酸-2-(2-羟基苯基)-乙酯、甲基丙烯酸-2-(3-

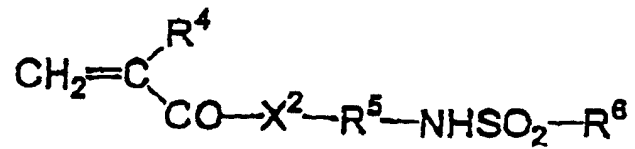
羟基苯基)-乙酯、甲基丙烯酸-2-(4-羟基苯基)-乙酯等。这些具有酚羟基的单体可以单独使用，也可以两种或多种组合使用。

再有，作为具有酚羟基的碱溶性聚合物，其例子包括酚醛树脂，比如苯酚和甲醛的缩聚物、m-甲酚和甲醛的缩聚物、p-甲酚和甲醛的缩聚物、m-/p-混合甲酚和甲醛的缩聚物、苯酚、甲酚（可以是m-、p-和m-/p-混合中的任何一种）和甲醛的缩聚物以及连苯三酚和丙酮的缩聚物。进一步还列出由在侧链上具有酚羟基的化合物共聚而得到的共聚物。另外，也可以使用由在侧链上具有酚羟基的化合物共聚得到的共聚物。

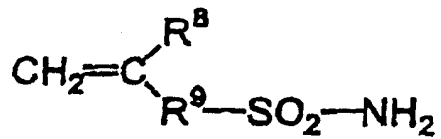
作为具有磺酰胺基(2)的可聚合单体，列出了本身是在一个分子中具有一个或多个磺酰胺基(-NH-SO₂-)，而且至少有一个氢原子键合在氮原子上，并具有一个或多个可聚合的不饱和键的低分子量化合物的可聚合单体。比如，具有丙烯酰基、烯丙基或乙烯氧基和单取代氨基磺酰基取代或磺酰亚胺基取代的低分子量化合物是优选的。这些化合物的例子包括在JP-A 8-123,029中叙述的如下通式(I)~(V)的化合物。



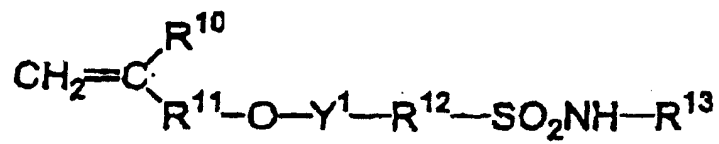
通式 I



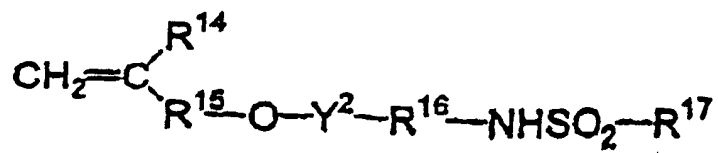
通式 II



通式 III



通式 IV



通式 V

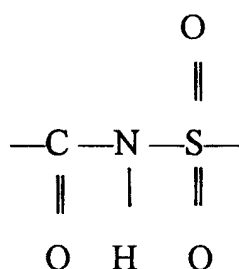
在这些通式中，每个 X^1 和 X^2 独立地表示 -O- 或 -NR⁷。每个 R^1 和 R^4 独立地表示氢原子或 -CH₃。每个 R^2 、 R^5 、 R^9 、 R^{12} 和 R^{16} 独立地表示具有 1~12 个碳原子的亚烷基、任选具有取代基的亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基。每个 R^3 、 R^7 和 R^{13} 独立地表示氢原子、具有 1~12 个碳原子的烷基、环烷基、芳基或芳烷基，他们都可具有取代基。每个 R^6 和 R^{17} 独立地表示具有 1~12 个碳原子的烷基、环烷基、芳基或芳烷基，他们都可具有取代基。每个 R^8 、 R^{10} 和 R^{14} 独立地表示氢原子或 -CH₃。每个 R^{11} 和 R^{15} 独立地表示一根单键或具有 1~12 个碳原子的亚烷基、亚环烷基、亚芳基或亚芳烷基，他们都可以具有取代基。 Y^1 和 Y^2 各独立地表示单键或者 CO。

在通式 (I) ~ (V) 的化合物当中，特别可适当地使用甲基丙烯酸 *m*-氨基磺酰基苯基酯、*N*-(*p*-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺、*N*-(*p*-氨基磺酰基苯基)丙烯酰胺等。

具有磺酰胺基的碱溶性聚合物的例子包括以来自上述具有磺酰胺基化合物的最小结构单元作为主要的构成组分而构成的聚合物。

作为具有活性酰亚胺基 (3) 的可聚合单体，在 JP-A 11-84,657 中叙述的在分子中具有活性酰亚胺基的化合物是优选的。其例子包括是在一个分子中具有一个或多个活性酰亚胺基和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合单体。

如上所述化合物的例子包括在分子中具有一个或多个如下结构式的活性酰亚胺基和一个或多个可聚合不饱和键的化合物：



具体可适当地使用 *N*-(*p*-甲苯磺酰基)甲基丙烯酰胺、*N*-(*p*-甲苯磺酰基)丙烯酰胺等。具有活性酰亚胺基的碱溶性聚合物的例子包括由来自具有活性酰亚胺基化合物的最小结构单元作为主要组成组分构成的聚合物。

(4) 具有羧基的碱溶性聚合物的例子包括由来自分子中具有一个或多个羧基和一个或多个可聚合不饱和键的化合物的最小结构单元作为主要结构组分的聚合物。

(5) 具有磺酸基的碱溶性聚合物的例子包括由来自分子中具有一个或多个磺酸基和一个或多个可聚合不饱和键的化合物的最小结构单元作为主要结构组分的聚合物。

(6) 具有磷酸基的碱溶性聚合物的例子包括由来自分子中具有一个或多个磷酸基和一个或多个可聚合不饱和键的化合物的最小结构单元作为主要结构组分的聚合物。

具有选自上述(1)~(6)的酸基并组成在本发明平版印刷版前体的阳图记录层中使用的碱溶性聚合物的最小结构单元并未特别要求单独使用。两种或多种具有相同酸基的最小结构单元或者两种或多种具有不同酸基的最小结构单元可以进行共聚并用于本发明。

作为共聚的方法,可以使用通常已知的接枝共聚方法、嵌段共聚方法、随机共聚方法等。在使用上述共聚物的情况下,在共聚物中所含的待聚合的具有选自(1)~(6)的酸基的化合物的量为10mol%或更高,更优选为20mol%或更高。当此量少于10mol%时,碱溶解度倾向于不足,改善显影宽容度的效果可能不够。

能够和具有选自上述(1)~(6)酸基的化合物共聚的单体组分的例子包括但不限于列在下面(m1)~(m12)中的化合物。

(m1) 具有脂肪族羟基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,比如丙烯酸2-羟基乙酯或甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等;

(m2) 丙烯酸烷基酯,比如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸2-氯乙酯、丙烯酸缩水甘油酯等;

(m3) 甲基丙烯酸烷基酯,比如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸2-氯乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等;

(m4) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,比如丙烯酰胺、甲基丙烯酰

胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-硝基苯基丙烯酰胺、N-乙基-N-苯基丙烯酰胺等。

(m5) 乙烯基醚，比如乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、苯基乙烯基醚等；

(m6) 乙烯基酯，比如醋酸乙烯酯、氯乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等；

(m7) 苯乙烯类，比如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯、氯甲基苯乙烯等；

(m8) 乙烯基酮，比如甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮、苯基乙烯基酮等；

(m9) 烯烃，比如乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯等；

(m10) N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈、甲基丙烯腈等；

(m11) 不饱和酰亚胺，比如马来酰亚胺、N-丙烯酰基丙烯酰胺、N-乙酰甲基丙烯酰胺、N-丙酰甲基丙烯酰胺、N-(p-氯苯甲酰基)甲基丙烯酰胺等；

(m12) 不饱和羧酸，比如丙烯酸、甲基丙烯酸马来酸酐、衣康酸等。

碱溶性聚合物优选具有酚羟基，以在用红外激光等曝光时具有优异的影像形成性能。其优选的例子包括酚醛树脂，比如苯酚-甲醛树脂、m-甲酚-甲醛树脂、p-甲酚-甲醛树脂、m-/p-混合甲酚-甲醛树脂、苯酚/甲酚（可以是 m-、p-和 m-/p-混合中的任何一种）-甲醛树脂以及连苯三酚-丙酮树脂。

具有酚羟基的碱水溶性聚合物的例子还包括甲醛和具有 3~8 个碳原子的烷基作为取代基的酚类的缩聚物，比如在 USP-4,123,279 中叙述的 t-丁基苯酚-甲醛树脂和辛基酚-甲醛树脂。

作为碱水溶性聚合物的共聚方法，可以使用通常已知的接枝共聚方法、嵌段共聚方法和随机共聚方法等。

当碱溶性聚合物是上述具有酚羟基可聚合单体、具有磺酰胺基

的可聚合单体或具有活性酰亚胺基的可聚合单体的均聚物或共聚物时，优选重均分子量是 2,000 或更高，数均分子量为 500 或更高的聚合物。进一步优选的聚合物，其重均分子量为 5,000~300,000，数均分子量为 800~250,000，分散度（重均分子量/数均分子量）为 1.1~10。

当碱溶性聚合物是苯酚甲醛树脂、甲酚甲醛树脂时，其重均分子量 500~20,000，数均分子量 200~10,000 为优选。在第二方面的情况下，作为在底层中使用的碱溶性聚合物，从显影时影像形成的观点出发，丙烯酸类树脂是优选的，因为它们可以适当地保持底层在含有碱和具有缓冲功能的有机化合物作为主要成分的碱性显影液中的溶解度。再有，作为此丙烯酸类树脂，具有磺酰胺基的树脂是特别优选的。

作为在热敏层中使用的碱溶性聚合物，具有酚羟基的聚合物是优选的，因为它们在未曝光部分具有很强的键合氢的性能，而在曝光部分它们会引起氢键的部分释放，在未曝光部分和曝光部分之间它们对非硅酸盐显影液有很大的显影性能的差别，因此得到对影像形成性能的改善。进一步优选的聚合物是酚醛树脂。

上述碱溶性聚合物可以单独使用或者两种或多种组合使用。基于上述热敏层的总固体含量，其用量是 30~99wt%，优选 40~95wt%，特别优选 50~90wt%。当碱溶性聚合物的用量低于 30wt%时，热敏层的耐用性变差，而当其含量高于 99wt%时，敏感性和耐用性都变差。

吸收光产生热的物质

作为在本发明第一方面和第二方面中使用的吸收光产生热的物质（在下面称做光热转换剂），可以使用吸收用于记录的辐射光束能并产生热的物质，而对其吸收波长没有特别的限制。从可用于容易得到的高输出激光的观点出发，优选的物质为红外吸收染料或颜料，它们的最大吸收在 760~1200nm 的波长范围。

作为用做本发明光热转换剂的染料，可以使用市场上可购得的染料和在文献比如合成有机化学协会编辑的《染料便览》（日文版）

1970 年版中叙述的已知染料。其具体例子包括偶氮染料、金属络合物盐偶氮染料、吡唑啉酮偶氮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎓染料、醌亚胺染料、亚甲基染料、花青染料、squalirium 染料、吡喃鎓染料、金属硫醇盐络合物、氧杂菁染料、diimmonium 染料和铵染料以及 chroconium 染料。

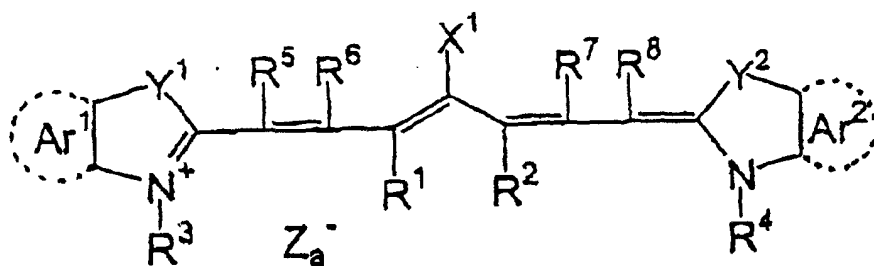
染料的优选例子包括在 JP-A 58-125,246、59-84,356、59-202,829、60-78,787 等中叙述的花青染料、在 JP-A 58-173,696、58-181,690、58-194,595 等中叙述的亚甲基染料、在 JP-A 58-112,793、58-224,793、59-48,187、59-73,996、60-52,940、60-63,744 等中叙述的萘醌染料、在 JP-A 58-112,792 等中叙述的 squalirium 染料和在 UK P-434,875 中叙述的花青染料等。

另外，也可以适当地使用在 USP-5,156,938 中叙述的近红外射线吸收光敏剂、在 USP-3,881,924 中叙述的取代的芳基苯并（硫代）吡喃鎓盐、在 JP-A 57-142,645（USP-4,327,169）中叙述的三亚甲基硫代吡喃鎓盐、在 JP-A 58-181,051、58-220,143、59-41,363、59-84,248、59-84,249、59-146,063 和 59-146,061 中叙述的吡喃鎓基化合物、在 JP-A 59-216,146 中叙述的花青染料、在 USP-4,283,475 中叙述的五亚甲基硫代吡喃鎓盐和在日本专利申请出版物（JP-B）5-13,514 和 5-19,702 中叙述的吡喃鎓化合物。

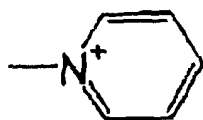
其他染料的适当的例子包括在 USP-4756993 中由通式（I）和（II）表示的近红外吸收染料。

在这些染料当中，特别优选的是花青染料、酞菁染料、氧杂菁染料、squalirium 染料、吡喃鎓盐、硫代吡喃鎓染料和硫醇镍络合物。再有，由于其优异的光热转化性能，如下通式（a）~（e）的染料是优选的，特别是如通式（a）表示的花青染料是最优选的，因为当其用于本发明的可聚合组合物中的时候，它们具有高度的聚合活性，并具有优异的稳定性和经济效率。

通式 (a)



在通式 (a) 中, X^1 表示氢原子、卤素原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 或下面显示的基团, 而 X^2 表示氧原子或硫原子, L^1 表示具有 1~12 个碳原子的烷基、具有杂原子的芳基或者具有 1~12 个碳原子并含有杂原子的烷基。在此, 杂原子表示 N、S、O、卤素原子或 Se。

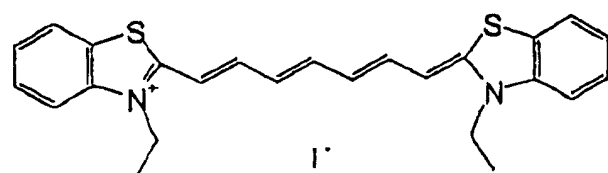
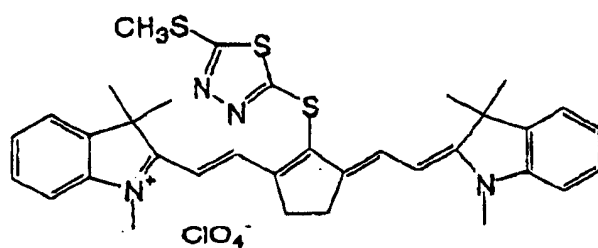
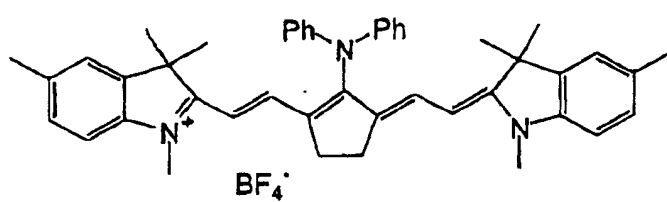
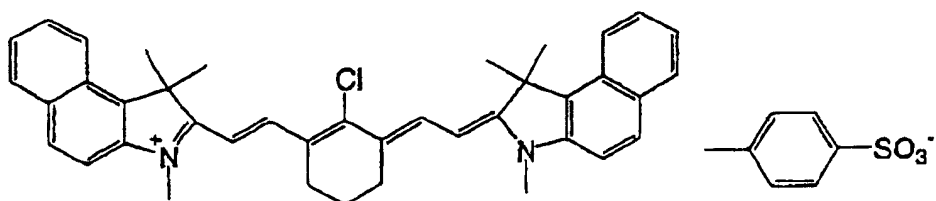
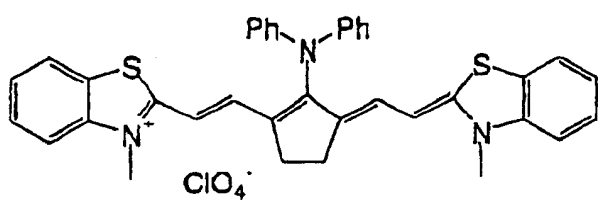


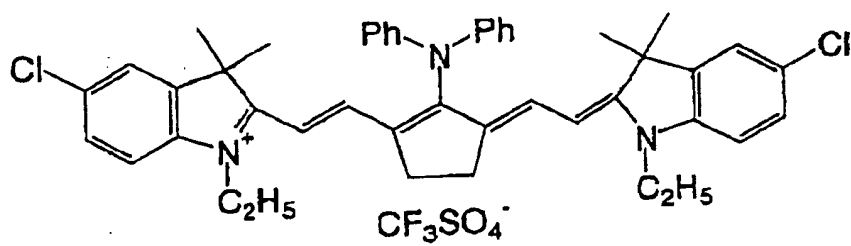
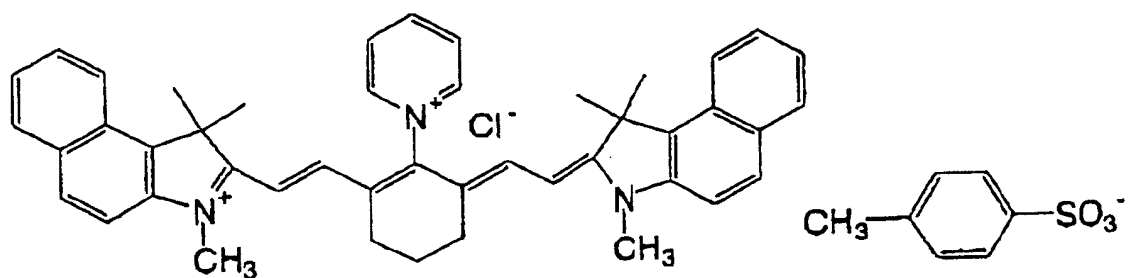
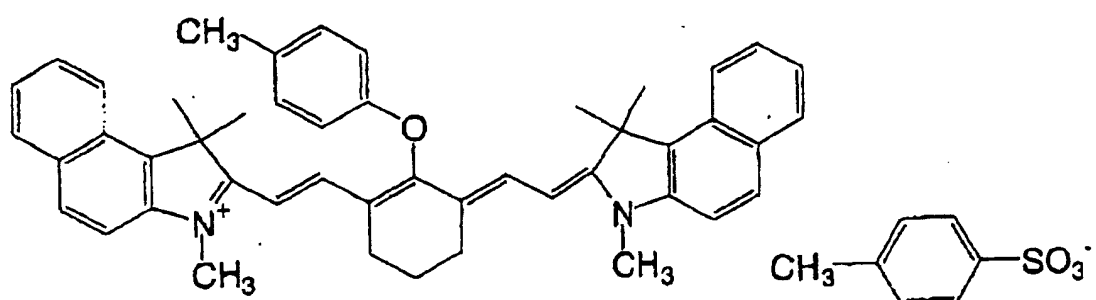
R^1 和 R^2 独立地表示具有 1~12 个碳原子的烷基。从用于记录层涂布的溶液的储存稳定性的观点出发, R^1 和 R^2 优选表示具有 2 个或更多碳原子的烷基。再有, 特别优选的是, R^1 和 R^2 互相键合形成一个 5 元环或者 6 元环。

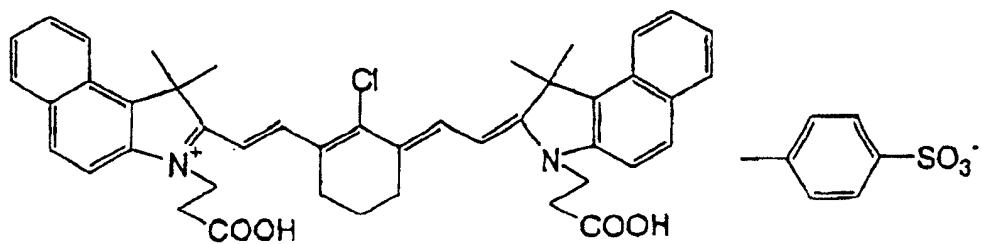
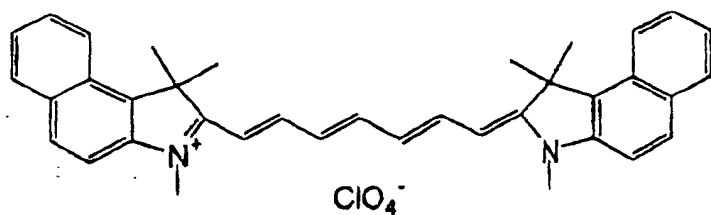
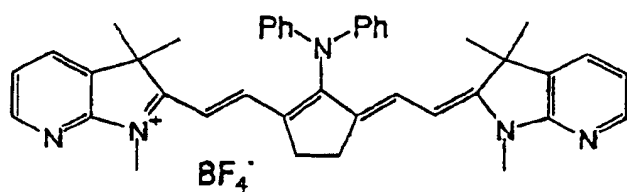
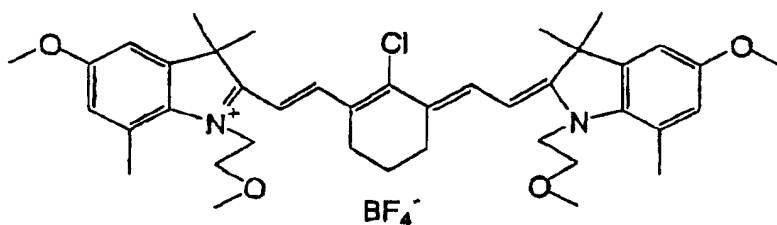
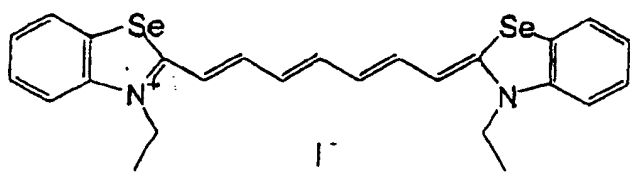
Ar^1 和 Ar^2 可以相同或者不同, 表示任选具有取代基的芳香族烷基。作为优选的芳香族烷基, 可列出苯环和萘环。优选的取代基的例子包括具有 12 个或者更少碳原子的烷基、卤素原子和具有 12 个或者更少碳原子的烷氧基。 Y^1 和 Y^2 可以相同或者不同, 表示硫原子或具有 12 个或更少碳原子的二烷基亚甲基。 R^3 和 R^4 可相同或者不同, 表示具有 20 个或更少碳原子, 并任选具有取代基的烷基。优选的取代基包括磺基、羧基和具有 1~12 个碳原子的烷氧基。 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同或者不同, 表示氢原子或具有 1~12 个碳原子的烷基。从容易获得原料的观点出发, 优选是氢原子。 Za^- 表示平衡阴离子。然而, 当 $R^1 \sim R^8$ 中有任何一个被磺基取代时, Za^- 就不是必需的

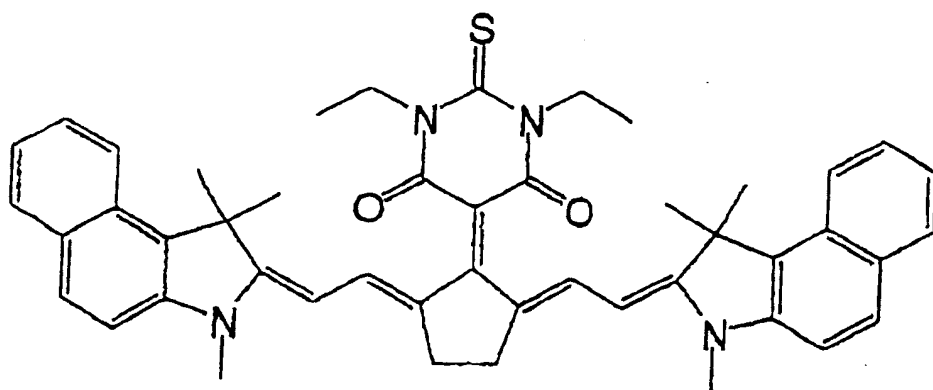
了。Za⁻的优选例子包括卤素离子、高氯酸离子、四氟硼酸离子、六氟磷酸离子和磺酸离子。再有，从记录层涂布溶液的储存稳定性的观点出发，高氯酸离子、六氟磷酸离子和芳基磺酸离子作为 Za⁻是特别优选的。

适合于在本发明中使用的通式(a)的花青染料的特定例子，除了在下面给出的例子以外，还包括在日本专利申请 11-310623 的第 17~19 段，日本专利申请 2000-224,031 的第 12~38 段，日本专利申请 2000-211,147 的第 12~23 段中叙述的化合物。

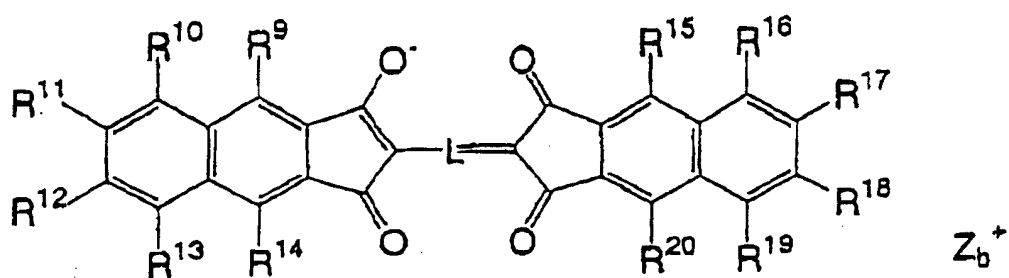






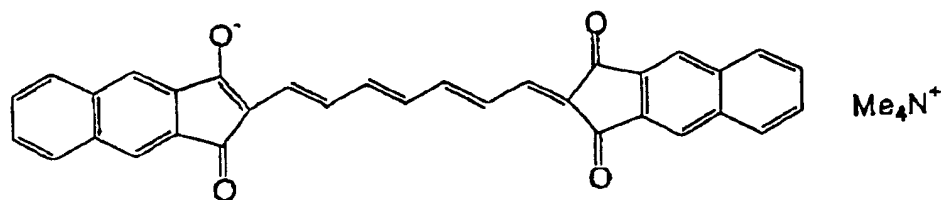
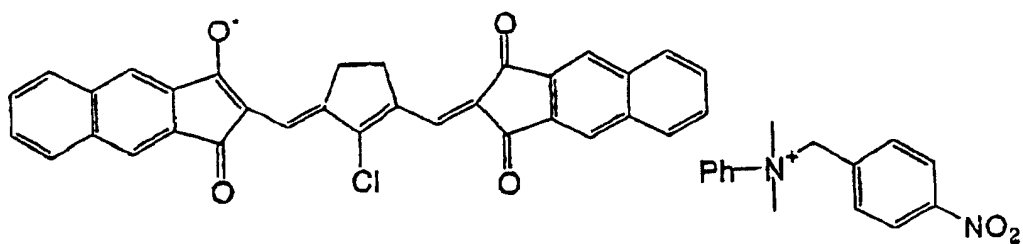
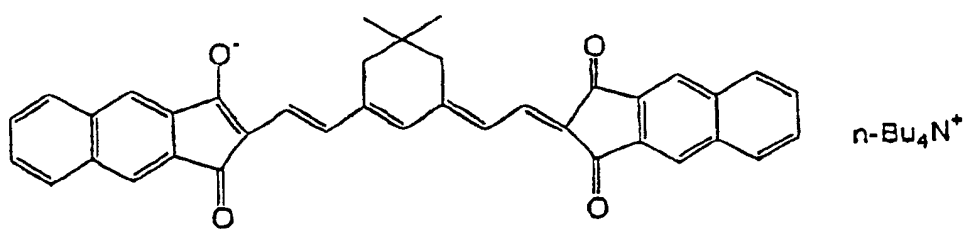


通式 (b)

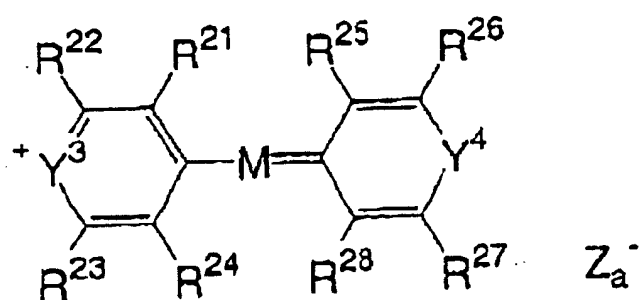


在上述通式 (b) 中, L 表示具有 7 个或更多共轭碳原子的亚甲基链, 此亚甲基链可具有至少一个取代基, 而此取代基可相互结合形成环状结构。Zb⁺表示一个平衡离子。优选的平衡离子的例子包括铵、碘鎓、铊、镆、吡啶鎓和碱金属阳离子 (Ni⁺、K⁺、Li⁺)。R⁹~R¹⁴ 和 R¹⁵~R²⁰ 各自独立地表示氢原子或选自卤素原子、氰基、烷基、芳基、烯基、炔基、羰基、巯基、磺酰基、亚磺酰基、氧代基团和氨基, 或者结合两个或更多这些基团的取代基。取代基可具有环状结构, 其中上述的基团相互键合在一起。在此, 从容易获得和有效性的观点出发, 分子中 L 表示具有 7 个共轭碳原子的, 而且所有 R⁹~R¹⁴ 和 R¹⁵~R²⁰ 都表示氢原子的上述通式 (b) 化合物是优选的。

可适当地用于本发明的通式 (b) 染料的特定例子包括在下面所举例的化合物。

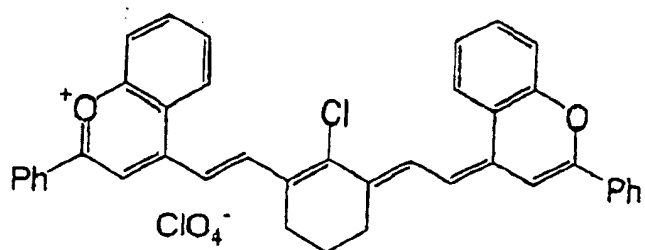
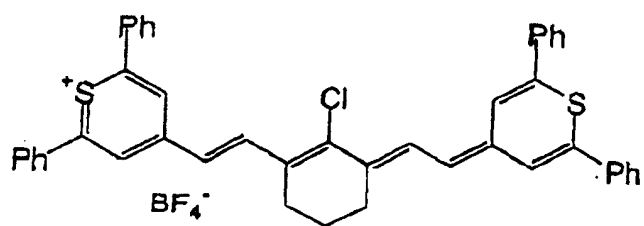
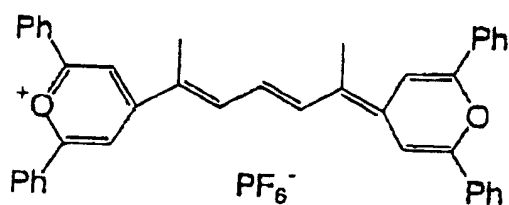
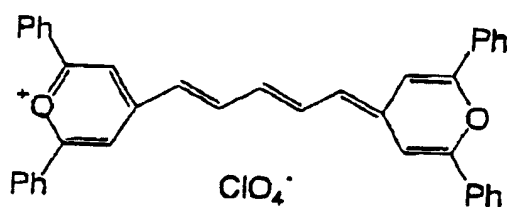
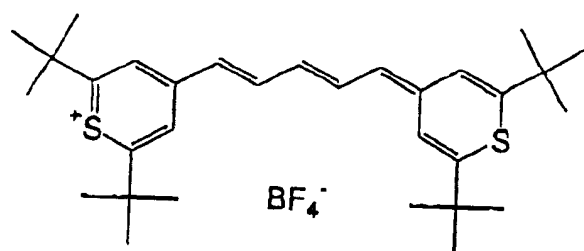


通式 (c)

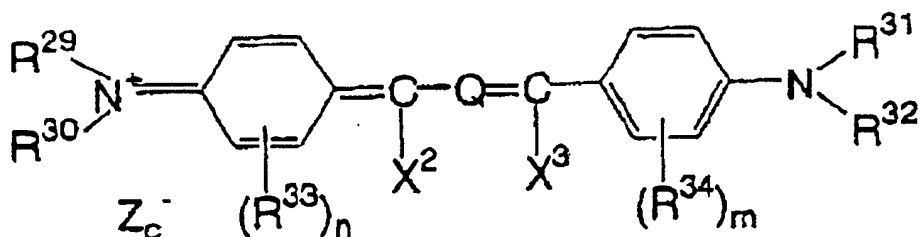


在上述通式(c)中,每个 Y^3 和 Y^4 表示氧原子、硫原子、硒原子或碲原子。 M 表示具有5个或更多共轭碳原子的亚甲基链。 $R^{21}\sim R^{24}$ 和 $R^{25}\sim R^{28}$ 可相同或不同,各自表示氢原子、卤素原子、氰基、烷基、芳基、烯基、炔基、羰基、巯基、磺酰基、亚磺酰基、氧代基团或氨基。在此通式中, Za^- 表示平衡阴离子,与上述通式(a)中的 Za^- 具有相同的意义。

适合用于本发明的通式(c)染料的特定例子包括在下面给出的化合物。

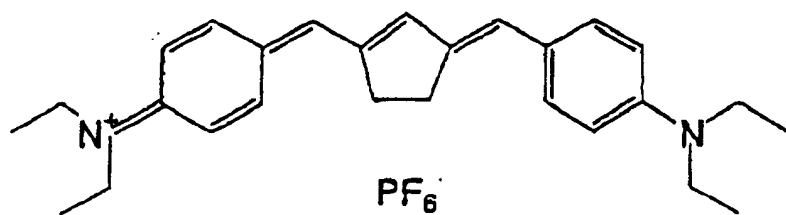
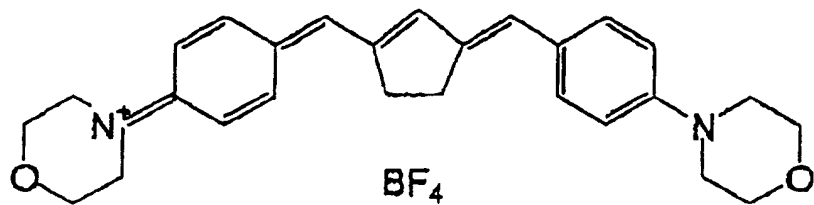
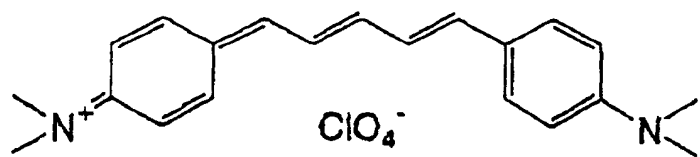


通式 (d)

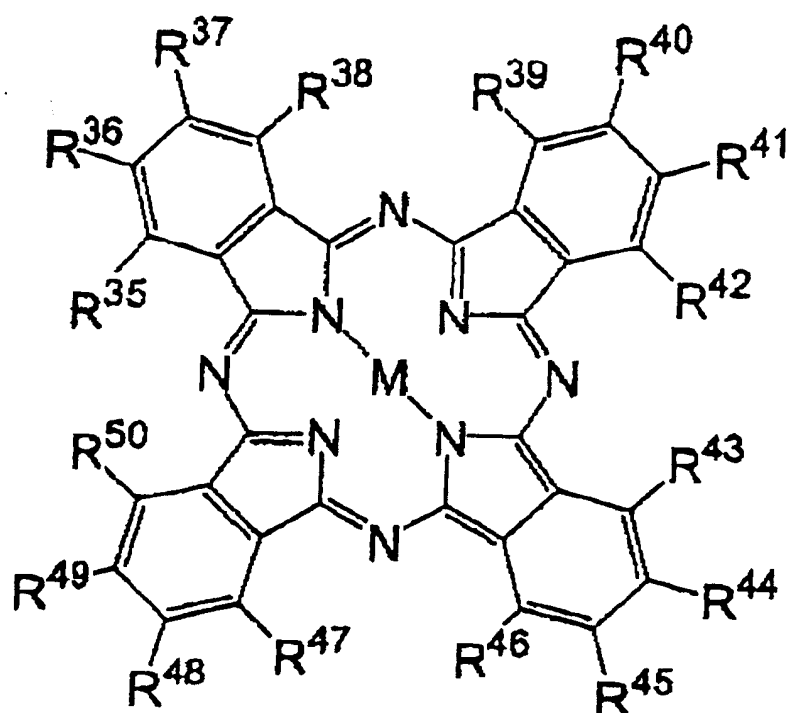


在上述通式 (d) 中, $R^{29} \sim R^{31}$ 中每一个都独立地表示氢原子、烷基或芳基。 R^{33} 和 R^{34} 各自独立地表示烷基、取代的氧代基团或卤素原子。 n 和 m 各自独立地表示 0~4 的整数。 R^{29} 和 R^{31} 或者 R^{31} 和 R^{32} 可互相键合形成一个环, 而 R^{29} 和/或 R^{30} 可键合到 R^{33} 上, R^{31} 和/或 R^{32} 可键合到 R^{34} 上形成环。再有, 当有多个 R^{33} 个/或 R^{34} 存在时, 几个 R^{33} 或者几个 R^{34} 可相互结合形成环。每一个 X^2 和 X^3 独立地表示氢原子、烷基或芳基, X^2 和 X^3 中至少一个表示烷基。 Q 表示任选具有取代基的三亚甲基或五亚甲基, 可于二价有机基团一起形成环状结构。 Z_c^- 表示平衡阴离子, 具有与通式 (a) 中的 Z_a^- 相同含义。

可以适当地用于本发明的通式 (d) 的特定例子包括在下面列出的化合物:



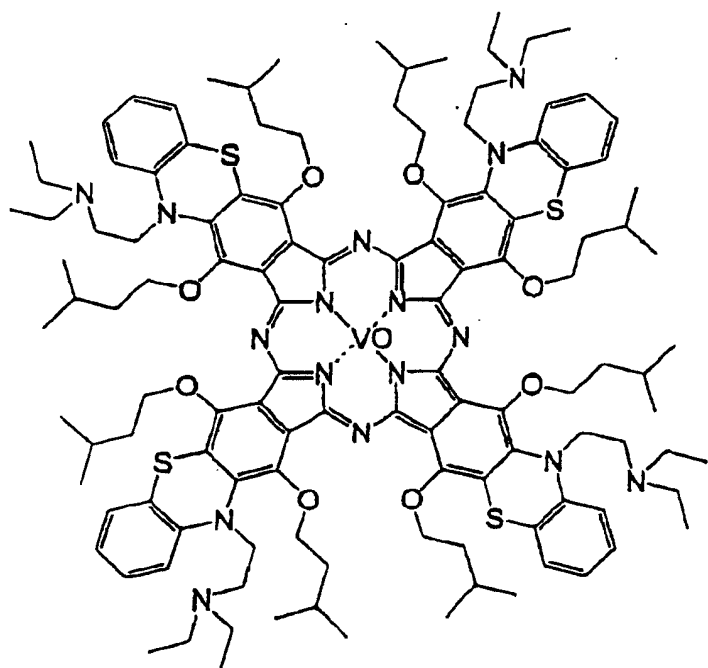
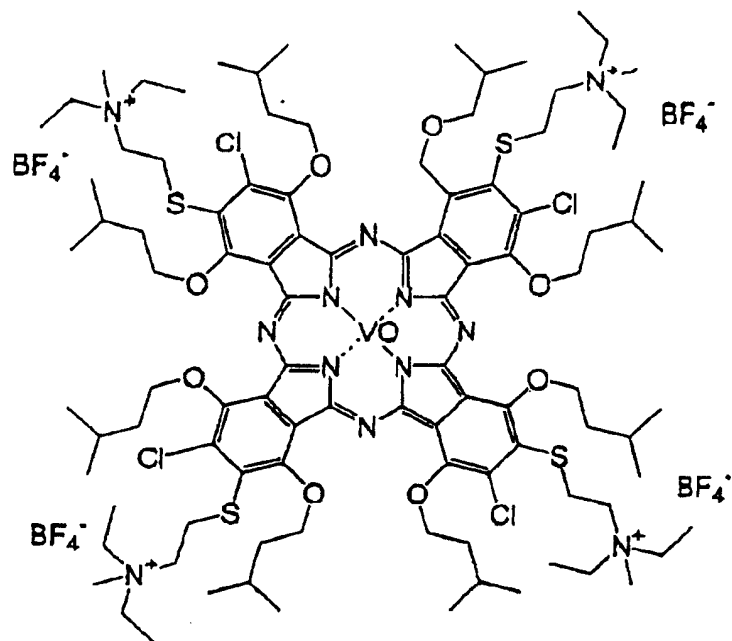
通式 (e)



在上述通式 (e) 中, $R^{35}\sim R^{50}$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、烷基、芳基、烯基、炔基、羟基、羰基、巯基、磺酰基、亚磺酰基、氧代基团、氨基或任选具有取代基的鎓盐结构。M 表示一对氢原子、金属原子或者卤金属基团或氧金属基团。在此处所含金属原子的例子包括周期表中 IA、IIA、IIIB 和 IVB 族元素、第一、

第二、第三周期的过渡金属和镧系金属，其中铜、镁、铁、锌、钴、铝、钛和钒是优选的。

适当地用于本发明的通式 (e) 化合物的特定例子包括列在下面的化合物。



在本发明中作为光热转换剂使用的染料例子包括在市场上可买到的颜料和在《颜色指数手册》(Color Index (C. I.) Handbook)、日本颜料技术协会编辑的《最新颜料便览》(日文版)1977、《最新颜料应用技术》(日文版)CMC, 1986 和《印刷油墨技术》(印刷インキ技术)中叙述的颜料。

可以在本发明中使用的颜料的例子包括黑色颜料、黄色颜料、橙色颜料、棕色颜料、红色颜料、紫色颜料、蓝色颜料、绿色颜料、荧光颜料、金属粉末颜料、另外还有聚合物粘接的染料。其特定的例子包括不溶性偶氮颜料、偶氮湖颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料、酞菁基颜料、蒽醌基颜料、茚和 perynone 基颜料、硫靛基颜料、喹吡啶酮基颜料、二噁嗪基颜料、异二氢氮杂茚酮基颜料、喹啉并邻羧基苯乙酮基颜料、染色湖颜料、连氮颜料、亚硝基颜料、硝基颜料、天然颜料、荧光颜料、无机颜料和碳黑。在这些颜料当中, 碳黑是优选的。

这些颜料不用进行表面处理就可以使用, 也可以在表面处理后再使用这些颜料。作为表面处理的方法, 可以使用在颜料表面上涂布树脂和蜡涂的方法、粘接表面活性剂的方法、在颜料表面上粘接活性物(比如硅烷偶联剂、环氧化合物和聚异氰酸酯等)的方法。在《金属皂的性能和应用》(金属石碱の性质と应用)(Saiwai 书房)、《印刷油墨技术》(《印刷インキ技术》)(CMC, 1982)和《最新颜料应用技术》(日文, CMC1986)中都叙述了上述表面处理方法。

颜料颗粒的直径优选为 $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$, 更优选为 $0.05\sim 1\ \mu\text{m}$, 最优选为 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 。当颜料颗粒直径小于 $0.01\ \mu\text{m}$ 时, 在记录层涂布液中的分散物质的稳定性方面不太好。而如果颗粒直径超过 $10\ \mu\text{m}$ 时, 在记录层平滑度方面不太好。

作为分散颜料的方法, 可以使用在制造油墨、调色剂等时已知的分散技术。这些分散技术的例子包括超声分散机、砂磨、立式球磨、珠式磨、超细磨、球磨、叶轮搅拌器、分散器、KD 磨、胶体磨、四极管(dynatron)、三辊磨和加压捏合机。它们的细节在《最

新颜料应用技术》(日文版)(CMC, 1986)中有所叙述。

当添加这些颜料或染料时, 它们的添加量是 0.01~50wt%, 优选为 0.1~10wt%。基于组成阳图记录层全部固体组分的总重量, 如果是染料, 特别优选的量是 0.5~10wt%, 而如果是颜料, 特别优选的量是 0.1~10wt%。当添加的颜料或染料的添加量小于 0.01wt%时, 改善感光度的效果下降, 而当此添加量大于 50wt%时, 就丧失了记录层的均匀性, 其耐用性也变差。

其他组分

在本发明的第一方面和第二方面中使用的阳图型记录层当中, 如果需要, 可使用各种添加剂。在第二方面的情况下, 可以是仅仅热敏层或者仅仅是底层含有各种添加剂, 或者在两层中都含有添加剂。比如, 为了改善对影像部分在显影液中溶解抑制的性能, 在组合物中优选使用一种能够热分解, 而在没有热分解时能够明显降低可碱水溶解聚合物的溶解度的物质。其例子包括镧盐、*o*-醌二叠氮化物类、芳香族砷类化合物、芳香族磺酸酯等。镧盐的例子包括重氮盐、铵盐、磷盐、碘镧、铈盐、钆盐和铯盐。

在本发明中使用的镧盐的适当的例子包括 S. I. Schlesinger 在 *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal 等人在 *Polymer*, 21, 423 (1980) 以及 JP-A 5-158,230 中叙述的重氮盐、在 US 4,069,055、US 4,069,056 以及 JP-A 3-140,140 中叙述的铵盐、D. C. Necker 等人在 *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen 等人在 *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p.478, Tokyo, Oct (1988)、US 4,069,055 以及 US 4,069,056 中叙述的磷盐、J. V. Crivello 等人在 *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p.31 (1988)、EP 104,143、US 339,049、US 410,201 以及 JP-A 2-150,848 和 2-296,514 中叙述的碘镧、J. V. Crivello 等人在 *Polymer J.* 17, 73 (1985)、J. V. Crivello 等人在 *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978)、W. R. Watt 等人在 *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed*, 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello 等人在 *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985)、J. V. Crivello 等人在 *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello 等人在 *Polymer*

Sci. Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、EP 370,693、EP 233,567、EP 297,443、EP 297,442、US 4,933,377、US 3,902,114、US 410,201、US 339,049、US 4,760,013、US 4,734,444、US 2,833,827、Ger.Pat. 2,904,626、Ger.Pat. 3,604,580、Ger.Pat 3,604,581 中所述的铈盐、J. V. Crivello 等人在 *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977) 以及 J. V. Crivello 等人在 *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 中叙述的钆盐、C. S. Wen 等人在 *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p.478, Tokyo, Oct (1988) 中所述的铷盐等。

在鎔盐中，特别优选重氮盐。而特别适合的重氮盐是在 JP-A 5-158230 中叙述的重氮盐。

鎔盐的平衡离子的例子包括四氟硼酸、六氟磷酸、三异丙基苯磺酸、5-硝基-*o*-甲苯磺酸、5-磺基水杨酸、2,5-二甲基苯磺酸、2,4,6-三甲基苯磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸、3-溴苯磺酸、2-氟辛基苯磺酸、十二烷基苯磺酸、1-萘基-5-磺酸、2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯磺酸、对甲苯磺酸等。其中优选六氟磷酸和烷基芳香族磺酸，比如三异丙基苯磺酸、2,5-二甲基苯磺酸是特别合适的。

作为适合使用的醌二叠氮类化合物可列出 *o*-醌二叠氮化合物。在本发明中使用的 *o*-醌二叠氮化合物是具有至少一个 *o*-醌二叠氮基，通过其热分解可以增加碱溶性的和具有各种结构的 *o*-醌二叠氮化合物。*o*-醌二叠氮化合物通过热分解可失去抑制粘接剂溶解的效果，而且由于 *o*-醌二叠氮化合物自己变成碱溶性的物质的效果，有助于提高了敏感材料系统的溶解性。在本发明中使用的 *o*-醌二叠氮化合物的例子包括比如 J. Coser 的《光敏型系统》(Light-sensitive Systems, John Wiley & Sons, Inc.) p.339~352 中叙述的化合物，特别适合的是和各种芳香族多羟基化合物或芳香族氨基化合物反应得到的 *o*-醌二叠氮化合物的磺酸酯或者磺酸酰胺。另外，也适合于使用的是在 JP-B 43-28,403 号公报中叙述的苯并醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或者萘醌-(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯和没食子酸-丙酮树脂、在 US 3,046,120 和 US 3,188,210 中叙述苯并醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌-(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯和酚醛树脂的酯。

再有，萘醌-(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯和酚醛树脂或者甲酚甲醛树脂的酯、萘醌-(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯和没食子酸-丙酮树脂的酯同样也是适合于使用的。此外，在许多专利中也报道其它有用的 *o*-醌二叠氮化合物。在比如以下专利中叙述的 *o*-醌二叠氮化合物，JP-A 47-5,303、48-63,802、48-63,803、48-96,575、49-38,701 和 48-13,354、JP-B 41-11,222、45-9,610 和 49-17,481、US 2,797,213、US 3,454,400、US 3,544,323、US 3,573,917、US 3,674,495 和 US 3,785,825、GB 1,227,602、GB 1,251,345、GB 1,267,005、GB 1,329,888 和 GB 1,330,932 以及 Ger.Pat. 854,890 等。

o-醌二叠氮化合物的添加量，基于印刷版材料的总固体含量，优选为 1~50wt%，更优选为 5~30wt%，特别优选为 10~30wt%。这些化合物可以单独使用，也可以两种以上混合使用。

o-醌二叠氮化合物以外的添加剂的添加量，基于印刷版材料的总固体含量，优选为 1~50wt%，更优选为 5~30wt%，特别优选为 10~30wt%。在本发明中，优选把添加剂和本发明中使用的粘接剂含在同一层中。

为了进一步改善前体的感光度，也可以一起使用环状酸酐、酚类和有机酸。环状酸酐的例子包括在 USP-4,115,128 中叙述的邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、3,6-桥氧- Δ 4-四氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、马来酸酐、氯代马来酸酐、 α -苯基马来酸酐、琥珀酸酐、均苯四酸酐。酚类的例子包括双酚 A、*p*-硝基苯酚、*p*-乙氧基苯酚、2,4,4'-三羟基苯甲酮、2,3,4-三羟基苯甲酮、4-羟基苯甲酮、4,4',4''-三羟基三苯基甲烷和 4,4,3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷。而有机酸的例子包括在 JP-A 2-96,755 中叙述的磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸酯和羧酸。其特定的例子包括 *p*-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、*p*-甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯基膦酸、苯基磷酸酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、*p*-甲基苯甲酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4-环己烷-1,2-二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一烷酸和抗坏血酸。在印刷版材料中（不包括载体）上述环状酸酐、酚类化合物和

有机酸的用量优选为 0.05~20wt%，更优选为 0.1~15wt%，特别优选为 0.1~10wt%。

再有，为了增加前体对显影条件的处理稳定性，可以在本发明的记录层涂布液中添加在 JP-A 62-251,740、3-208,514 中叙述的非离子表面活性剂、在 JP-A 59-121,044、4-13,149 中叙述的两性表面活性剂、在 EP-950,517 中叙述的硅氧烷基化合物、在 JP-A 11-288,093 中叙述的含氟单体共聚物。

非离子表面活性剂的特定例子包括三硬脂酸缩水山梨糖醇酯、单棕榈酸缩水山梨糖醇酯、三油酸缩水山梨糖醇酯、硬脂酸单甘油酯、聚氧乙烯壬基苯酯等。两性表面活性剂的特定例子包括烷基二(氨基乙基)甘氨酸、烷基聚氧乙基甘氨酸盐酸盐、2-烷基-N-羧乙基-N-羟乙基甜菜碱咪唑盐、N-十四烷基-N,N-甜菜碱类表面活性剂（比如第一工业社制造的 Amogen K）等。

作为聚硅氧烷基化合物，优选二甲基聚硅氧烷和聚氧亚烷基的嵌段共聚物，其特定的例子包括チッソ社制造的 DBE-224、DBE-621、DBE-712、DBP-732 和 DBP-534、德国 Tego 公司制造的 Tego Glide100 等聚烷氧基改性聚硅氧烷。

在印刷版材料中上述非离子型表面活性剂、两性表面活性剂的添加量，优选为 0.05~15wt%，更优选为 0.1~5wt%。

在本发明的记录层中，可以添加为了在曝光而加热后直接得到可视影像的印出剂和作为影像着色剂的染料或颜料。

印出剂的典型例子是由曝光造成的加热而放出酸的化合物（光致释酸剂）和能够成盐的有机染料的组合。此种组合的具体例子包括在 JP-A 50-36,209 和 53-8,128 中所述的 o-萘醌二叠氮-4-磺酰氯和成盐有机染料的组合、以及在 JP-A 53-36,223、54-74,728、60-3,626、61-143,748、61-151,644 和 63-58,440 中叙述的三卤甲基化合物和成盐有机染料的组合。此三卤甲基化合物的例子包括噁唑基化合物和三嗪基化合物，它们当中的任何一种都具有优异的时间稳定性，能够给出清晰的印出影像。

作为影像着色剂，可以使用如上所述的成盐有机染料以外的染

料。适当的染料的例子包括油溶性染料和碱性染料以及成盐有机物染料。其特定的例子包括#101 油黄、#103 油黄、#312 油品红、油绿 BG、油蓝 BOS、油蓝#603、油黑 BY、油黑 BS、油黑 T-505（这些都由 Orient 化学工业社制造）、维多利亚纯蓝、结晶紫（C.I.42555）、甲基紫（C.I.42535）、乙基紫、若丹名 B（C.I.145170B）、孔雀绿（C.I.420000）以及亚甲基蓝（C.I.52015）。特别优选的染料是在 JP-A 62-293,247 中叙述的染料。基于印刷版材料的总固体含量，印刷版材中加入的这些染料的添加量是 0.01~10wt%，优选是 0.1~3wt%。如果需要，在本发明印刷版材料中可以添加增塑剂，以赋予薄膜以柔软性等。增塑剂的例子包括邻苯二甲酸丁酯、聚乙二醇、柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、油酸四氢呋喃酯、丙烯酸或甲基丙烯酸的齐聚物和聚合物。

为了增强影像分辨率和增强前体表面的抗划伤能力，优选同时使用在分子中含有具有 2 个或 3 个 3~20 个碳原子全氟烷基的（甲基）丙烯酸酯单体作为聚合组分的聚合物。这些化合物可含在底层和热敏层中的任何一层中，此种化合物在热敏层的较上部位更为有效。

作为其在成层材料中的含量，此化合物的添加量为 0.1~10wt%，更优选为 0.5~5wt%。

可以在本发明的平版印刷版前体的材料中加入降低此前体表面静摩擦系数的化合物，以赋予其抗划伤性能。具体说来，作为例子可举出在 USP-6,117,913 中叙述的具有长链烷基的羧酸酯。可以在前体的底层和热敏层中的任意一层中含有此类化合物。然而，在热敏层的上部含有此化合物会更加有效。这种化合物的添加量，相对于成层材料的总量，优选为 0.1~10wt%，更优选为 0.5~5wt%。

如果需要，可以在本发明的底层或热敏层中含有具有酸基的低分子量化合物。

作为上述的酸基，可举出磺酸基、羧酸基和磷酸基。在它们当中，具有磺酸基的化合物是优选的。特定的例子包括芳基磺酸或脂基磺酸比如 p-甲苯磺酸和萘磺酸。

可以在底层和热敏层中的任意一层中含有此低分子量化合物。这种化合物的添加量，相对于成层材料的总量，优选为 0.05~5wt%，更优选为 0.1~3wt%。如果其含量超过 5wt%，每一层在显影液中的溶解度将增加，这是不希望发生的。

在本发明的第二方面中，在底层和/或热敏层中可含有以调节底层和/或热敏层的溶解度为目的的各种溶解抑制剂。

作为上述溶解抑制剂，适合于使用的是在 JP-A 11-119,418 中叙述的二砷类化合物和砷类化合物，具体说优选使用 4,4'-二羟基苯基砷。

此溶解抑制剂可含在底层和热敏层中的任意一层中。此类化合物的添加量，相对于成层材料的总量，优选为 0.05~20wt%，更优选为 0.5~10wt%。

平版印刷版前体的制造方法

本发明的阳图型平版印刷版前体一般是通过在上述具有亲水表面的载体上涂布将上述各组分溶解于溶剂而得到的涂布液，从而提供出阳图记录层（在第二方面的情况下，是热敏层和底层）而制造出来的。

可使用的溶剂的例子包括但不限于二氯乙烷、环己酮、甲乙酮、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、醋酸 2-甲氧基乙酯、醋酸 1-甲氧基-2-丙酯、二甲氧基乙烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、四甲基脲、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、环丁砷、 γ -丁内酯和甲苯。这些溶剂可以单独或者两种或多种组合使用。

在第二方面中，用于涂布的溶剂优先选择对在热敏层中使用的碱溶性聚合物和在底层中使用的碱溶性聚合物有不同溶解度的溶剂。这就是说，当先涂布底层，然后涂布与底层相邻的作为热敏层的表层时，如果将能够溶解底层中碱溶性聚合物的溶剂作为表层的涂布溶剂，那么在两层界面上的混合就不能忽略，在极端的情况下，就会得到单层而不是多层的结构。当在两个相邻层的界面上发生混合，或者两层相互溶解而形成均一层的时候，由于存在着两层而产

生的第二方面的效果就会恶化。因此，希望用于涂布作为表层的热敏层所用的溶剂对在底层中所含的碱溶性聚合物要有较差的溶解度。

用于成层的组分在溶剂中的浓度（包括添加剂在内的总固体含量）优选为 1~50wt%。

在载体上提供的并在涂布和干燥后得到的涂布量（固体含量）根据其打算的用途而有所变化。在第一方面的情况下，涂布量一般优选为 0.5~5.0g/m²。当涂布量降低时，表观感光度增加，而光敏薄膜的膜性能降低。

在第二方面的情况下，热敏层的涂布量优选为 0.05~1.0g/m²，底层的涂布量优选为 0.3~3.0g/m²。当热敏层的涂布量低于 0.05g/m²时，影像形成性能就会下降，而当其超过 1.0g/m²时，感光度就会降低。当底层的涂布量太小或者太大而超出上述范围时，影像形成性能倾向于降低。上述两层的总涂布量优选为 0.5~3.0g/m²。当涂布量少于 0.5g/m²时，薄膜性能倾向于降低，而超过 3.0g/m²时，其感光度倾向于下降。这就是说，当涂布量降低时，表观感光度增加，而热敏层薄膜的膜性能下降。

作为涂布方法，可使用各种涂布方法，比如绕线棒涂刮器涂布法、旋涂法、喷涂法、落帘式涂法、浸涂法、空气刀涂布法、浆叶涂布法、辊涂法等。

在本发明的光敏层中可以添加提高涂布性的表面活性剂，比如在 JP-A -170,950 中叙述的含氟表面活性剂。这些表面活性剂的添加量，基于在该层中所含的总固体含量，优选为 0.01~1wt%，更优选为 0.05~0.5wt%。

（制版和印刷）

一般在影像曝光和显影处理后，使用本发明的平版印刷版前体进行印刷。

影像形成

通过加热或者光照来形成影像。

用于影像曝光的活性光束的光源包括水银灯、金属卤化物灯、

氙灯、化学灯和碳弧灯。作为放射线，可以使用比如电子射线、X射线、离子束、远红外线等。再有也可以使用g线、i线、深紫外线和高密度能量束（激光束）等。激光束的例子包括氦-氖激光、氩激光、氪激光、氦-镉激光、KrF受激分子激光。特别是使用由热记录头等的直接影像记录、红外激光的扫描曝光、氙放电灯等的高照度闪光曝光、红外灯曝光等。在本发明中，发射波长在近红外到红外区光线的光源是优选的，特别优选固体激光和半导体激光。因此，用发射波长700~1200nm的红外线的固态高输出红外激光器，比如半导体激光器、YAG激光器等进行曝光是适当的。

显影液

作为在本发明平版印刷版前体使用的显影液和补充液，可以使用通常已知的碱性水溶液。

该溶液所含物质的例子包括无机碱的盐，比如硅酸钠、硅酸钾、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸三铵、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铵、硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵、氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾、氢氧化锂等，以及碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、柠檬酸钾、柠檬酸三钾和柠檬酸钠。另外，也可以使用有机碱，比如甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、正丁胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、亚乙基亚胺、乙二胺、吡啶。这些碱性试剂可以单独使用也可以两种或多种组合使用。

显影液包括使用碱金属硅酸盐并含有二氧化硅的所谓的“硅酸盐显影液”和含有非还原性糖和碱，但基本不含二氧化硅的“非硅酸盐显影液”。在此，所谓“基本上”意味着允许含有作为不可避免的杂质或作为副产物的微量二氧化硅。在第一方面，在这些碱性试剂中，特别优选的显影液是硅酸盐水溶液，比如硅酸钠、硅酸钾等的水溶液。其理由是由于可以根据氧化硅（ SiO_2 ）和碱金属氧化物（ M_2O ）的浓度和比例调节显影性（在此，M表示碱金属或铵基）。比如，可有效地使用在JP-A 54-62,004和JP-B 57-7,427中叙述的碱金属硅酸盐。

在用于本发明第二方面的影像形成材料的显影方法中，可以应用如上所述显影液中的任何一种，而从克服产生划痕的观点出发，优选使用非硅酸盐显影液。在第二方面中，其 pH 值为 12.5~13.5 的上述碱水溶液是特别优选的。

下面将首先叙述“硅酸盐显影液”。当上述碱性硅酸盐溶解于水的时候，就显示出碱性，可以举出的硅酸盐是比如硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂和硅酸铵等。

上述碱金属硅酸盐可单独使用或者两种或多种组合使用。

在上述碱水溶液中，二氧化硅 (SiO_2) 和碱金属氧化物 (M_2O) 的混合比 ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$: 摩尔比) 是 0.5~3.0 的是优选的，其混合比为 1.0~2.0 的是更优选的。

当上述比值 ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$) 低于 0.5 时，碱强度增加，因而会发生一般用于平版印刷版前体的铝板刻蚀等问题。当此比值超过 3.0 时，显影性能会降低。

基于碱水溶液的重量，在显影液中碱金属硅酸盐的浓度优选为 1~10wt%，更优选为 3~8wt%，最优选为 4~7wt%。

当上述碱金属硅酸盐的浓度小于 1wt% 时，显影性能和处理能力会降低，当超过 10wt% 时，倾向于形成沉淀和结晶，而且在中和排放的废液时，倾向于发生凝胶化，使液体排放处理出现问题。

下面将叙述“非硅酸盐显影液”。如上所述，这种显影液含有非还原糖和碱。在此，非还原糖意味着由于没有自由态的醛基和酮基，因而不具有还原性能的糖。非还原糖分类为还原基互相结合的海藻糖型的单糖类、糖类还原基和非糖类结合的糖苷以及对糖类加氢还原的糖醇几类。在本发明中其中任何一种都是适合使用的。

上述海藻糖型单糖的例子包括蔗糖和海藻糖，上述糖苷的例子包括烷基糖苷、苯酚糖苷和芥子油糖苷。

上述糖醇的例子包括 D,L-阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇、D,L-山梨糖醇、D,L-甘露糖醇、D,L-艾杜糖醇、D,L-塔罗糖醇、半乳糖醇、allodulcitol。

再有，适当的例子包括由二糖类加氢得到的麦芽酚和低聚糖加

氢得到的还原体（还原淀粉糖稀）。

作为上述糖类中的非还原糖，糖醇和蔗糖是优选的，特别是 D-山梨糖醇、蔗糖和还原淀粉糖稀是更优选的，因为它们在适当的 pH 值范围内具有缓冲作用。

这些非还原糖可以单独使用或者两种或多种组合使用，在显影液中的含量优选为 0.1~30wt%，更优选为 1~20wt%。

在上述碱性试剂中，氢氧化钠和氢氧化钾是优选的，因为控制在非还原糖中添加碱性试剂的量就能够把 pH 值控制在很宽的范围。

磷酸三钠、磷酸三钾、碳酸钠、碳酸钾等也是优选的，因为它们自身具有缓冲作用。

处理方法

众所周知，在使用自动显影机进行显影的情况下，通过在显影液中添加具有比显影液更强碱性的水溶液（补充液）就可以处理许多 PS 版，而长时间不用更换显影罐里的显影液。在本发明中，也优选应用这种补充的方法。如果需要，可在此显影液和补充液中加入各种表面活性剂，以促进和抑制显影性能、分散显影的渣滓，以及增强印刷版影像部分的油墨亲和性。

优选的表面活性剂的例子包括阴离子的、阳离子的、非离子的和两性离子的表面活性剂。另外在显影液和补充液中还可以添加还原剂，比如氢醌、间苯二酚、无机酸如硫酸、硫氢酸等和有机羧酸的钠盐和钾盐、消泡剂和硬水软化剂。

用上述显影液和补充液显影的印刷版用洗涤剂、含有表面活性剂等的漂洗溶液以及含有阿拉伯树胶、淀粉衍生物等的减感溶液进行后处理。作为本发明阳图平版印刷版的后处理，可以以各种组合的方式进行这些处理。

最近，在制版和印刷领域，印刷版的自动显影机被广泛地用于制版工作的合理化和标准化。这种自动显影机一般由显影部分和后处理部分组成，包括印刷版运载设备、加工溶液罐和喷洒设备。它通过从喷洒嘴喷出用泵打入的加工溶液，同时在水平方向运载已曝光的印刷版而进行显影处理。最近还知道一种方法，在此方法中，

通过液下导辊等将印刷版浸入充满加工溶液的加工溶液罐并将其运送而进行处理。在此类自动处理中，可根据处理量、操作时间等，通过向处理溶液中供应补充液进行处理。另一种可以应用的是所谓一次性处理方法，在此方法中，用基本没有使用过的处理溶液进行处理。

在本发明的阳图型平版印刷版前体中，当通过影像曝光、显影、水洗和/或漂洗和/或上胶而得到的平版印刷版具有不必要的影像部分（比如原始影像膜边缘印记）时，此不必要的部分要被消去。优选下面的方法进行消去，在此方法中，在不必要的影像部分涂布 JP-B 2-13,293 中叙述的消去溶液，放置一定的时间，然后用水进行洗涤。还可以使用的方法是，如在 JP-A 59-174,842 中所述，用光纤引导的活性光束照射不必要的影像部分，然后进行显影。

如果需要，在如上所述得到的平版印刷版上涂布减感胶以后就可进行印刷的工艺。然而，当希望平版印刷版具有更高的耐印刷能力时，要进行烤版处理。当对平版印刷版进行烤版时，优选在烤版前用在 JP-B 61-2,518、55-28,062、62-31,859 和 61-159,655 中所述的表面调节溶液处理印刷版。

作为此方法，表面调节溶液可以用以下方法涂布：用浸有表面调节溶液的海绵或吸收棉在平版印刷版上涂布、将印刷版浸入到装有表面调节溶液的罐中或者用自动涂布机将表面调节溶液涂布到平版印刷版上。在涂布后，可用橡胶或橡胶辊使涂布的量更加均匀，以得到优选的效果。

表面调节溶液的适当涂布量一般为 $0.03\sim 0.8\text{g/m}^2$ （干重）。如果需要，将涂布了表面调节溶液的平版印刷版进行干燥，然后用烤版加工机（比如 Fuji Photo Film 公司销售的 BP-1300 型烤版机）加热到更高的温度。在此情况下，加热温度和加热时间分别优选 $180\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\sim 20\text{min}$ ，虽然这都取决于成象组分的种类。

如果需要，可将烤版处理过的平版印刷版适当进行通常要进行的处理，比如水洗、上胶等。然而，当使用含有水溶性聚合物的表面调节溶液时，可以省去如上胶等所谓的减感处理。经过如此处理

而得到的平版印刷版放到平版印刷机上，用来印刷大量的印刷品。

实施例

将按照如下的实施例叙述本发明的第一方面，但本发明的范围不受此限制。

(第一方面的实施例)

实施例 1

制造具有亲水表面的载体

形成中间层

使用 17#杆状棒在厚度是 0.188mm 的 PET 薄膜 (Toyobo 公司制造的 M4100) 上涂布如下的可光聚合组合物，并在 80℃ 下干燥 2sec。然后用 400W 的高压汞灯 (Riko Kagaku Sangyo 公司制造的 UVL-400P 型) 辐照此涂布过的表面，使组合物预硬化。

可光聚合组合物

甲基丙烯酸烯丙酯/甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比: 80/20, 分子量: 100,000) 4g

环氧乙烷改性双酚 A 二丙烯酸酯 (Toagosei 公司制造的 M210) 4g

1-羟基环己基苯基酮 1.6g

1-甲氧基-2-丙醇 16g

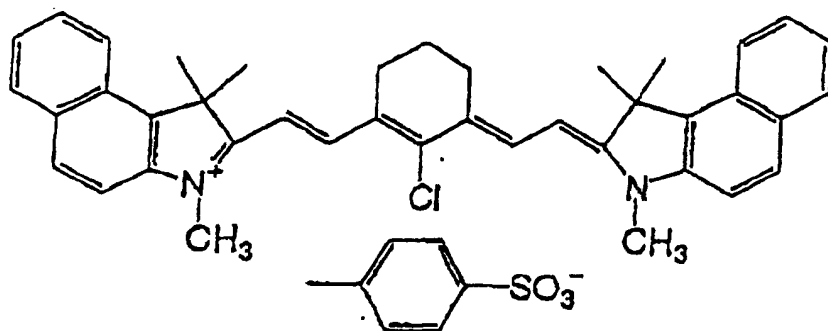
形成亲水表面

将在其上面形成了中间层的薄膜浸入到含有 10wt% 苯乙烯磺酸钠和 0.01wt% 次氯酸钠的水溶液中，使用 400W 高压汞灯在氩气环境下辐照 30min。在辐照后得到的薄膜用离子交换水洗涤，得到在其上面接枝有苯乙烯磺酸钠的亲水表面，结果，就得到了实施例 1 的具有亲水表面的 PET 薄膜载体。

形成记录层

在得到的载体上涂布如下记录层用涂布液，涂布量是 1.0g/m²，然后在 Tabai 公司制造的 PH 200 型 Perfect 烘箱中，在“风控”设置在 7 的条件下，于 140℃ 下干燥 50sec，形成记录层。用此方法得到实施例 1 的阳图型平版印刷版前体。

(记录层的涂布液)	
N-(4-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯 (35/35/30: 重均分子量: 50,000)	1.896g
酚醛树脂 (Sumitomo Dulles 公司制造的 Sumilighte 树脂 PR 54020)	0.332g
花青染料 A (具有下面所示的结构)	0.155g
4,4'-二羟基苯基砒	0.063g
四氢邻苯二甲酸酐	0.190g
p-甲苯磺酸	0.008g
乙基紫 (其中平衡离子被 6-羟基萘磺酸取代)	0.05g
含氟表面活性剂 (Dainipon Ink & Chemicals 公司制造的 Megafac F176)	0.145g
含氟表面活性剂 (Dainipon Ink & Chemicals 公司制造的 Megafac MCF-312)	0.120g
甲乙酮	26.6g
1-甲氧基-2-丙醇	13.6g
γ -丁内酯	13.8g
花青染料 A	



平版印刷版前体的评价

按照下面的方法将得到的本发明平版印刷版前体 1 进行曝光、显影、和印刷，评价用该印刷版得到的印刷品的沾污性能。

使用 Creo 公司制造的 TrendSetter 曝光机在光束强度 9W 和转鼓转速 150rpm 下在阳图型平版印刷版前体上形成测试花纹。然后用装有 Fuji Photo Film 公司制造的 DT-1 型显影液（稀释为 1:8）和 Fuji Photo Film 公司制造的加工液（稀释为 1:1）的 Fuji Photo Film 公司制造的 900H 型 PS 加工机将印刷版显影 12sec，同时保持液温 30℃。此时显影液的电导率为 45mS/cm。

然后将显影后的平版印刷版 1 放在印刷机（Ryoubi Magics 有限公司制造的商品名为 Ryoubi 3200）上并进行印刷。使用 IF 210(2.5%) 和 IF 202 (0.75%)（Fuji Photo Film 公司制造）作为浸版液，使用 GEOS-G 日本油墨（Dainipon Ink & Chemicals 公司制造）作为油墨。

作为使用本发明阳图型平版印刷版前体 1 进行印刷的结果，得到没有显示出什么沾污的高影像质量的印刷品。此后，连续反复印刷，使用本发明的平版印刷版前体 1，即使在印刷 9000 张纸张后也得到在非影像部分没有沾污的优异的印刷品。结果发现，该印刷版保持优异的亲水性。

实施例 2

用与实施例 1 相同的方法得到具有用丙烯酸接枝的亲水表面的载体，只是用丙烯酸代替苯乙烯磺酸钠。然后，用与实施例 1 相同的方法在此载体上形成记录层，得到实施例 2 的阳图型平版印刷版前体 2。

实施例 3

用与实施例 1 相同的方法得到具有用丙烯酰胺接枝的亲水表面的载体，只是用丙烯酰胺代替苯乙烯磺酸钠。然后，用与实施例 1 相同的方法在此载体上形成记录层，得到实施例 3 的阳图型平版印刷版前体 3。

评价平版印刷版前体

在与实施例 1 相同的条件下，将得到的本发明阳图型平版印刷版前体 2 和 3 进行曝光、显影和印刷，并对得到的印刷品的沾污性能进行评价。

作为使用本发明阳图型平版印刷版前体 2 和 3 进行印刷的结果，

得到显示出很低沾污性能的高影像质量的印刷品。此后，连续反复印刷，使用平版印刷版前体 2，在印刷 11,000 张印刷品后也能够得到在非影像部分没有沾污的优异的印刷品；使用平版印刷版前体 3 在印刷 13,000 张印刷品后也能够得到在非影像部分没有沾污的优异的印刷品。作为结果，也发现此印刷版保持优异的亲水性。

这就是说，所显示的效果是，本发明第一方面的阳图型平版印刷版前体显示出改善的印刷污染性能，可形成不显示污染的高影像质量。

用下面的实施例叙述本发明的第二方面，但它们不对本发明的范围构成限制。

(第二方面的实施例)

实施例 4

制造平版印刷版前体 4

用与实施例 1 相同的方法制造具有亲水表面的载体。

形成记录层

在得到的载体上涂布底层用涂布液，涂布量是 0.85g/m^2 ，然后在 Tabai 公司制造的型号为 PH 200 的 Perfect 烘箱中，将“风控”设置在 7，于 140°C 下干燥 50sec。然后以 0.15g/m^2 的涂布量涂布热敏层用涂布液，并在 120°C 下干燥 1min，形成记录层。

结果得到此实施例 4 的平版印刷版前体 4。

记录层用涂布液

N-(4-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯 (36/34/30: 重均分子量: 50,000)	1.896g
甲酚甲醛树脂 (m/p=6/4, 重均分子量: 4,500, 单体残留量: 0.8wt%)	0.237g
花青染料 A	0.109g
4,4'-二羟基苯基砒	0.063g
四氢邻苯二甲酸酐	0.190g
p-甲苯磺酸	0.008g
乙基紫 (其中抗衡离子被 6-羟基萘磺酸取代)	0.05g

含氟表面活性剂 (Dainipon Ink & Chemicals 公司制造的 Megafac F176)	0.035g
甲乙酮	26.6g
1-甲氧基-2-丙醇	13.6g
γ -丁内酯	13.8g
热敏层用涂布液	
m/p 甲酚甲醛树脂 (m/p=6/4, 重均分子量: 4,500, 未反应甲酚含量: 0.8wt%)	0.237g
花青染料 A (具有如上所述的结构)	0.047g
硬脂酸十二烷基酯	0.060g
3-甲氧基-4-重氮二苯胺六氟磷酸盐	0.030g
含氟表面活性剂 (Dainipon Ink & Chemicals 公司制造的 Megafac F176)	0.110g
含氟表面活性剂 (Dainipon Ink & Chemicals 公司制造的 Megafac MCF-312 (30%))	0.120g
甲乙酮	15.1g
1-甲氧基-2-丙醇	7.7g

实施例 5

制造平版印刷版前体 5

用与实施例 4 相同的方法得到具有用丙烯酸接枝的亲水表面的载体, 只是用丙烯酸代替苯乙烯磺酸钠。然后, 用与实施例 4 相同的方法在此载体上形成记录层, 得到阳图型平版印刷版前体 5 (试样 2)。

实施例 6

制造平版印刷版前体 6

用与实施例 4 相同的方法得到具有用丙烯酰胺接枝的亲水表面的载体, 只是用丙烯酰胺代替苯乙烯磺酸钠。然后, 用与实施例 4 相同的方法在此载体上形成记录层, 得到阳图型平版印刷版前体 6 (试样 3)。

制版和印刷

用 Creo 公司制造的装有 40W 水冷型红外线半导体激光器的 TrendSetter3444VFS 型曝光机将如上所述得到的平版印刷版前体 4~6 进行曝光，然后用下面的显影液（非硅酸盐显影液）显影。然后将印刷版放入 Heidelberg 公司制造的 SOR-M 型印刷机的滚筒上，加入润版液。然后施加油墨，接着送入纸张进行印刷。

显影液

如下制备浓溶液，在 1L45wt% 的钾盐水溶液中加入 20g 两性离子表面活性剂 Pionin C-158G（Takemoto Oil & Fat 公司制造）和 2.0g 消泡剂 Olfin AK-02（Nisshin Chemicals 有限公司制造），在该钾盐溶液中一起使用了非还原糖和碱，即含有 D-山梨糖醇和氧化钾（ K_2O ）。用水将此浓溶液稀释到九分之一的浓度，提供出显影液。此显影液的电导率是 45mS/cm。

评价平版印刷版前体

用其形成影像时的感光度和得到的印刷影像的影像质量来评价此平版印刷版前体。

特别测量在每块印刷版上形成影像所必需的曝光量（ mJ/cm^2 ）来评价感光度。测量值越小则感光度越好。

目视观察印刷品的影像质量，发现得到在非影像部分没有污染的高质量印刷品。再有，数出通过如上所述的曝光量和印刷而具有优异影像质量印刷品的印数。结果汇总在表 1 中。

表 1

	试样号	感光度 (mJ/cm^2)	得到的优异影像印 刷品的印数
实施例 4	1	100	20,000
实施例 5	2	80	19,000
实施例 6	3	90	22,000

由表 1 可以看出，本发明的平版印刷版前体显示出优异的形成影像的感光度，可以提供大量具有高影像质量的印刷品，在非影像部分没有显示出污染和瑕疵。

本发明第二方面的阳图型平版印刷版前体表现出的效果是，影

像形成的感光度是优异的，形成的影像具有优异的影像质量，而且在非影像部分不显示出污染和瑕疵。