

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410004860.9

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100545751C

[22] 申请日 2004.2.6

[21] 申请号 200410004860.9

[30] 优先权

[32] 2003.2.6 [33] JP [31] 2003-029879

[32] 2003.2.6 [33] JP [31] 2003-029880

[32] 2003.2.6 [33] JP [31] 2003-029881

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 近藤俊一 堀田久

[56] 参考文献

US6103087A 2000.8.15

EP0812705A1 1997.12.17

EP0924570A1 1999.6.23

CN1355448A 2002.6.26

审查员 杨蔚蔚

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 柳春琦

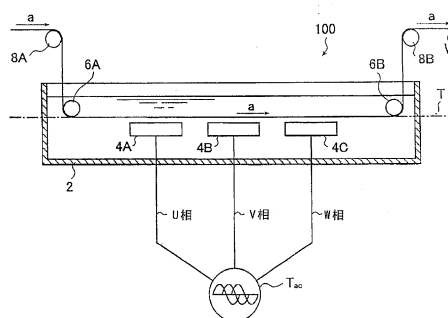
权利要求书 3 页 说明书 133 页 附图 3 页

[54] 发明名称

光敏平版印刷版

[57] 摘要

本发明的目的是解决相关的技术难题，并提供这样一种光敏平版印刷版，该光敏平版印刷版可以用 Ar 离子激光器、FD-YAG 激光器、紫光激光器等加工成像，具有高灵敏度，且同时满足印刷中耐污染要求和印刷耐久性要求，该光敏平版印刷版具有良好的显影性、良好的油墨接受性、良好的成像性和宽的曝光宽容度。



1、一种光敏平版印刷版，其包含：

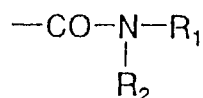
用至少含盐酸的水溶液对铝或铝合金板进行电化学表面-粗糙处理并进行阳极氧化处理而制备的载体；和

含可加聚的烯式不饱和化合物、光聚合引发剂和聚合物粘合剂的光聚合层，

其中载体具有大坑和小坑的双重结构，大坑的平均开口直径为 2～10 μm ，小坑的平均开口直径为 0.1～0.8 μm ，小坑直径和深度的比值为 1:0.2～1:0.6，用下面公式表示的表面积 ΔS 最大为 40，而光聚合层中聚合物粘合剂是侧链含如下分子式(M1)的酰氨基的有机聚合化合物和聚氨酯树脂中的至少一种，聚氨酯树脂是用如下化合物制造：(i)至少一种二异氰酸酯化合物，(ii)至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物，(iii)至少一种 $\log P$ 值小于 0 的二元醇化合物，以及(iv) 至少一种 $\log P$ 值大于 0 的二元醇化合物，前提条件是化合物(iii)和(iv)是不含羧基的二元醇化合物：

$$\Delta S = (S_x - S_o) / S_o \times 100 \%$$

其中 S_x 表示每 50 μm^2 测量 512×512 点获得的实际载体表面积， S_o 表示几何测量的表面积；



(M1)

其中 R^1 和 R^2 各自独立地代表氢原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基或取代的磺酰基，且 R^1 和 R^2 可以相互结合形成环状结构。

2、一种光敏平版印刷版，该平版印刷版依次包含：

用至少含盐酸的水溶液在铝或铝合金板上进行电化学表面-粗糙处理并进行阳极氧化处理而制备的载体，

含可加聚的烯式不饱和化合物、敏化染料、光聚合引发剂和聚合物粘合剂的光聚合层，和

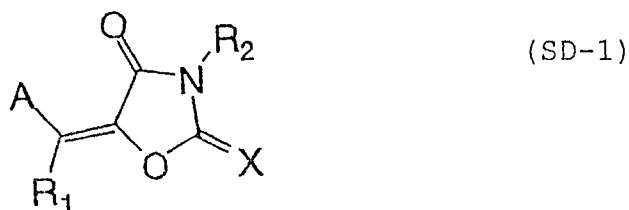
氧-阻挡外涂层,

其中载体具有大坑和小坑的双重结构,大坑的平均开口直径为 2~10 μm ,小坑的平均开口直径为 0.1~0.8 μm ,用如下公式表示的表面积 ΔS 最大为 40,光聚合层的重量涂量为 0.5~2.0 g/m^2 ,光聚合层中敏化染料的光密度为 0.2~1.0:

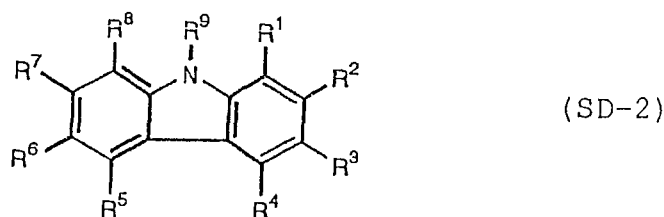
$$\Delta S = (S_x - S_o) / S_o \times 100 \%$$

其中 S_x 表示每 50 μm^2 测量 512 $\times$ 512 点获得的实际载体表面积, S_o 表示几何测量的表面积。

3、根据权利要求 2 所述的光敏平版印刷版,其中光聚合层中的敏化染料是如下分子式(SD-1)或(SD-2)的化合物:



其中 A 代表任选取代的芳香族环或杂环; X 代表氧或硫原子,或者-N(R_3)-; R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地代表氢原子,或者一价非金属原子团; A 和 R_1 、以及 R_2 和 R_3 可以相互结合形成脂肪族或芳香族环;



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地为氢原子或者一价非金属原子团,前提是 R^1 和 R^3 中至少一个是如下部分结构式 (a) 表示的一价有机残基,而 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可以独立地相互结合形成脂肪族或芳香族环:



其中 R^{10} 代表氢原子或一价非金属原子团；Z 代表和相邻原子形成 5-员酸核所必需的二价非金属原子团； R^{10} 可以结合到 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 的任一基团上，形成脂肪族或芳香族环。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的光敏平版印刷版，其中大坑的平均开口直径为 $4\sim 8\mu\text{m}$ ，小坑的平均开口直径为 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ ，小坑直径和深度的比值为 $1:0.3\sim 1:0.5$ 。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的光敏平版印刷版，其中铝或铝合金板的厚度为 $0.05\sim 0.8\text{ mm}$ 。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的光敏平版印刷版，该平版印刷版还包含有机胶层和无机胶层中的至少一个，其中有机胶层的干涂量为 $2\sim 200\text{ mg/m}^2$ ，无机胶层的干涂量为 $0.1\sim 100\text{ mg/m}^2$ 。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的光敏平版印刷版，其中聚合物粘合剂的重均分子量为 $5000\sim 1,000,000$ ，酸值为 $0.1\sim 5.0$ 毫当量/g。

光敏平版印刷版

技术领域

本发明涉及一种含光聚合层的光敏平版印刷版，特别是用于 CTP 的光敏平版印刷版。更具体而言，本发明涉及一种光敏平版印刷版，该光敏平版印刷版对 Ar 离子激光器、FD-YAG 激光器、紫光激光器、短波半导体激光器等照射高度灵敏，且同时满足印刷中耐污染要求和印刷耐久性要求，该光敏平版印刷版具有良好的显影性、良好的油墨接受性、良好的成像性和宽的曝光宽容度。

背景技术

迄今为止，已知有多种通过光聚合成像的方法，这些方法广泛用于印刷版、印制电路、全息记录、三维成像等多个领域。

例如，用于制造印刷版时，一种普通的方法包括将可光聚合的组合物涂在载体上，可光聚合的组合物包含可加聚的含烯式双键的化合物（该化合物可称作“含烯式不饱和键的化合物”）、光聚合引发剂、有机聚合物（该化合物可以称作“粘合剂”或“粘合剂聚合物”）和热聚合引发剂，在载体表面形成涂层（该涂层可以称作“光聚合层”、“图像记录层”、“光聚合光敏层”或者“光敏层”），然后成影像地曝光得到所需的图像，聚合并固化其曝光区，溶解和除去其非曝光区，从而在载体上形成固化的浮凸像。

使用(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯共聚物作为这些组合物中的有机聚合物，这在多个参考文件中（例如，参见专利参考文件 JP-B 54-34327、JP-B 58-12577、JP-A 60-159743 和 JP-A 60-208748）已经为人熟知了。

在可光聚合的组合物中使用(甲基)丙烯酸烯丙酯和(甲基)丙烯酸共聚物作为有机聚合物增加组合物的固化效率也是已知的（例如，见专利参

考文件 JP-B 3-63740)。

但是, 这些常规组合物的性质仍不令人满意, 特别是需要提高组合物的灵敏度、固化能力、显影性和印刷耐久性。

目前含可光聚合组分的高灵敏照相材料的研究进步很大, 而且应用于多个领域。特别是激光直接处理系统现在已经进入实际应用领域, 能够用氩离子激光器(488nm)、FD-YAG 激光器(532nm)或紫光激光器(405nm)加工成像的 CTP 版也在实际中使用了(例如, 见专利参考文件 JP-A 3-12403、JP-A 6-295061 和 JP-A 11-171907)。

但是, 专利参考文件 JP-A 3-12403、JP-A 6-295061 和 JP-A 11-171907 中所述的 CRT 版不能满足灵敏度、显影性、油墨接受性、印刷中抗着色性和印刷耐久性的所有要求, 还需要具有很好平衡性质的印刷版。

发明内容

发明概述

本发明的一个目的是解决上述的相关技术难题, 并提供这样一种光敏平版印刷版, 该光敏平版印刷版可以用 Ar 离子激光器、FD-YAG 激光器、紫光激光器等加工成像, 具有高灵敏度, 且同时满足印刷中耐污染要求和印刷耐久性要求, 该光敏平版印刷版具有良好的显影性、良好的油墨接受性、良好的成像性、良好的固体图像区侧雾控制性和宽的曝光宽容度。

为了解决相关技术难题, 我们, 本发明的发明人详细研究了载体的颗粒结构, 结果有了如下发现: 颗粒结构具有大坑和小坑双重结构。当坑的平均开口直径被控制在合适的范围内, 并在光聚合层中使用含酰氨基的粘合剂作为聚合物粘合剂使光聚合层和这样控制的颗粒结构很好地匹配, 此时改善了灵敏度、耐污染性、水潮湿后的易视性、印刷版的印刷耐久性, 并进一步改善了显影性和油墨接受性。当使用特殊的聚氨酯时, 则可以改善灵敏度、耐污染性、水潮湿后的易视性和印刷版的印刷耐久性, 而不降低其成像性。基于这些发现, 我们获得了本发明的光敏平版印刷术(第一方面)。

此外，我们还发现：将光聚合层的涂量和所用敏化染料的光密度控制在预定的范围内可以改善灵敏度、耐污染性、水湿后的易视性和印刷版的印刷耐久性，并使曝光宽容度变宽，基于这些发现，我们得到了本发明的另一种光敏平版印刷术（第二方面）。

具体而言，本发明提供了具有如下构造的光敏平版印刷版：

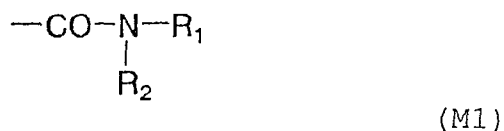
（1）、一种光敏平版印刷版，该光敏平版印刷版包含：

用至少含盐酸的水溶液对铝板或铝合金板进行电化学表面-粗糙处理并进行阳极氧化处理而制备的载体；和含可加聚的烯式不饱和化合物、光聚合引发剂和聚合物粘合剂的光聚合层，

其中载体具有大坑和小坑的双重结构，大坑的平均开口直径为 2～10 μm ，小坑的平均开口直径为 0.1～0.8 μm ，小坑直径和深度的比值为 1:0.2～1:0.6，如下公式表示的表面积 ΔS 最大为 40，而光聚合层中聚合物粘合剂至少是侧链含如下通式(M1)的酰氨基的有机聚合物和聚氨酯树脂中的一种，聚氨酯树脂是用如下化合物制造的：(i)至少一种二异氰酸酯化合物，(ii)至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物，(iii)至少一种 $\log P$ 值小于 0 的二元醇化合物，以及(iv) 至少一种 $\log P$ 值大于 0 的二元醇化合物，前提条件是化合物(iii)和(iv)是不含羧基的二元醇化合物：

$$\Delta S = (S_x - S_o) / S_o \times 100 \%$$

其中 S_x 表示每 50 μm^2 测量 512×512 点获得的实际载体表面积， S_o 表示几何测量的表面积；



其中 R^1 和 R^2 各自独立地代表氢原子、烷基、链烯基、炔基、芳基、杂环基或取代的磺酰基，且 R^1 和 R^2 可以相互结合形成环状结构。

(2)、一种光敏平版印刷版，该平版印刷版依次包含：

用至少含盐酸的水溶液对铝板或铝合金板进行电化学表面-粗糙处理并进行阳极氧化处理而制备的载体，

含可加聚的烯式不饱和化合物、敏化染料、光聚合引发剂和聚合物粘合剂的光聚合层，和

氧-阻挡外涂层，

其中载体具有大坑和小坑的双重结构，大坑的平均开口直径为 2~

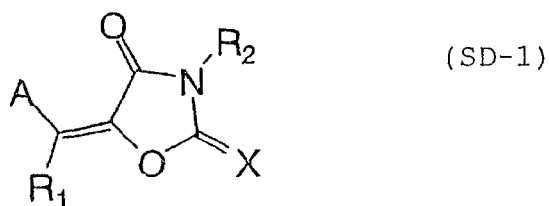
10 μm ，小坑的平均开口直径为 0.1~0.8 μm ，如下公式表示的表面积 ΔS

最大为 40，光聚合层的重量涂量为 0.5~2.0 g/m²，光聚合层中敏化染料的光密度为 0.2~1.0：

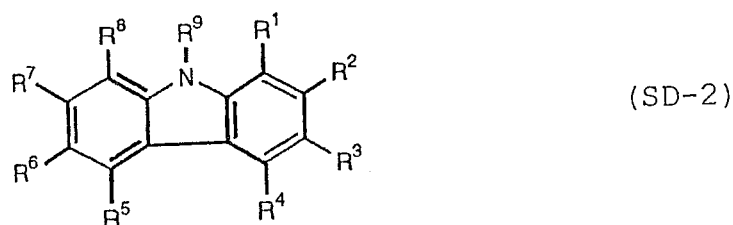
$$\Delta S = (S_x - S_o) / S_o \times 100 \%$$

其中 S_x 表示每 50 μm^2 测量 512×512 点获得的实际载体表面积， S_o 表示几何测量的表面积。

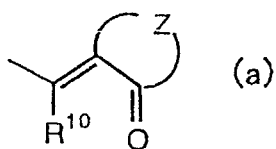
(3)、(2) 中的光敏平版印刷版，其中光聚合层中的敏化染料是如下通式(SD-1)或(SD-2)的化合物：



其中 A 代表任选取代的芳香族环或杂环；X 代表氧或硫原子，或者-
N(R³)-；R¹、R²和 R³各自独立地代表氢原子，或者一价非金属原子团；
A 和 R¹、以及 R²和 R³可以相互结合形成脂肪族或芳香族环；



其中 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和 R⁹分别独立地代表氢原子或者一价非金属原子团，前提是 R¹和 R³中至少一个是如下部分结构式(a)表示的一价有机残基，而 R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸和 R⁹可以独立地相互结合形成脂肪族或芳香族环：



其中 R^{10} 代表氢原子或一价非金属原子团；Z 代表和相邻原子形成 5-员酸核所必需的二价非金属原子团； R^{10} 可以结合到 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 的任一基团上，形成脂肪族或芳香族环。

(4)、(1) 或 (2) 的光敏平版印刷版，其中大坑的平均开口直径为 $4\sim 8\mu\text{m}$ ，小坑的平均开口直径为 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ ，小坑直径和深度的比值为 $1:0.3\sim 1:0.5$ 。

(5)、(1) 或 (2) 的光敏平版印刷版，其中铝或铝合金板的厚度为 $0.05\sim 0.8\text{ mm}$ 。

(6)、(1) 或 (2) 的光敏平版印刷版，该平版印刷版还至少包含有机胶层和无机胶层中的一个，其中有机胶层的干涂量为 $2\sim 200\text{ mg/m}^2$ ，无机胶层的干涂量为 $0.1\sim 100\text{ mg/m}^2$ 。

(7)、(1) 或 (2) 的光敏平版印刷版，其中聚合物粘合剂的重均分子量为 $5000\sim 1,000,000$ ，酸值为 $0.1\sim 5.0\text{ meq/g}$ 。

本发明的光敏平版印刷版是用氩离子激光器、FD-YAG 激光器、紫光激光器等加工成像的，并且适用于 CTP。这种光敏平版印刷版具有高灵敏度，且同时满足印刷中耐污染要求和印刷耐久性要求，还具有良好的显影性、良好的油墨接受性、良好的成像性和宽的曝光宽容度。

发明详述

下面将详细描述本发明的光敏平版印刷版。

本发明的光敏平版印刷版在其载体上有光聚合层，并且任选在载体和光聚合层之间具有胶层，在光聚合层上具有保护层。

下面描述组成本发明光敏平版印刷版的载体和层。

[A. 载体]

本发明光敏平版印刷版的载体是用至少含盐酸的水溶液对铝板或铝合金板进行电化学表面-粗糙处理，随后进行阳极氧化而制备的载体。载体具有大坑和小坑的双重结构，大坑的平均开口直径为 $2\sim 10\mu\text{m}$ ，小坑的平均开口直径为 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ 。本发明第一方面的光敏平版印刷版的载体中，小坑直径和深度的比值为 $1:0.2\sim 1:0.6$ 。大、小坑的双重结构是指小坑位于大坑的表面。

本发明中，优选大坑的大小为 $2\sim 10\mu\text{m}$ ，更优选为 $4\sim 8\mu\text{m}$ 。优选小坑的大小为 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ ，更优选为 $0.2\sim 0.6\mu\text{m}$ 。优选小坑深度和直径的比值为 $0.2\sim 0.6$ ，更优选为 $0.3\sim 0.5$ 。

ΔS 是从用原子力显微镜每 $50\mu\text{m}^2$ ($50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$) 表面测量 512×512 点而获得的三维数据计算得到的，其特征在于最大为 40%。

正如下面将要详细描述， ΔS 是按照如下公式计算而得的，其中 S_x 表示从上述三维数据三点近似获得的实际载体表面积， S_o 表示几何测量的表面积（表观表面积）：

$$\Delta S = (S_x - S_o) / S_o \times 100 (\%)$$

表面积比 ΔS 是表示表面-粗糙处理后实际面积 S_x 相对于几何测量面积 S_o 的增加程度的一个因素。 ΔS 越大意味着载体和图像记录层间的接触面积越大，其结果是改善印刷版的印刷耐久性。为了增加 ΔS ，在载体表面形成大量小的突起和凹坑是有效的。具体到在载体表面上形成这样的大量小突起和凹坑，例如用主要含盐酸的电解液对载体进行电解表面-粗糙处理。与这种处理相结合，还可以用主要含高浓度和高温的硝酸对载体进行电解表面粗糙处理。机械表面-粗糙或者用基本上只含硝酸的普通电解液进行电解表面-粗糙处理也可以增加 ΔS ，但是效果差。本发明中， ΔS 必须最高不超过 40%，优选为 $20\sim 35\%$ 。

具体而言，用于本发明光敏平版印刷版的载体的 ΔS 可以用下面的

方法获得。

用原子力显微镜(AFM)对载体的表面轮廓进行分析, 获得三维数据。

例如, 可以在如下条件下分析载体。具体而言, 从载体上切下 1 cm^2 大小的样品, 放在压力扫描仪的水平样品台上。使悬臂接近样品表面, 当到达可以接收原子间力的区域时, 在 X-Y 方向上扫描样品, 于是样品的表面粗糙度通过在 Z 方向上的压力置换而被检测出来。此处使用的压力扫描仪能够在 X-Y 方向上扫描 $150\mu\text{m}$, Z 方向扫描 $10\mu\text{m}$ 。此处所用悬臂的共振频率为 $120\sim 150\text{kHz}$, 弹簧 [刚度] 常数为 $12\sim 20\text{ N/m}$ (Nanoprobe 的 SI-DF20), 是用 DFM(动力模式)驱动的。对这样获得的三维数据进行最小二乘近似处理, 以纠正任何轻微样品倾斜, 以便测定处样品的标准表面。

每 $50\mu\text{m}^2$ 表面测量 512×512 点。其分辨率在 X-Y 方向上为 $1.9\mu\text{m}$, 在 Z 方向上为 1 nm , 扫描速度为 $60\mu\text{m}/\text{秒}$ 。

从上面获得的三维数据($f(x,y)$)中取出相邻的三点, 计算这三点形成的小三角形的面积, 其总和为实际表面积 S_x 。表面积比 ΔS 是按照如下公式计算的, 其中包括这样测量获得的实际表面积 S_x 和几何测量的表面积 S_o :

$$\Delta S = (S_x - S_o)/S_o \times 100 (\%)$$

S_o 是用公式 $S_o = L_x \times L_y$ 计算的。 L_x 和 L_y 分别表示测量区域 (长方形) 中 x 方向和 y 方向上的长度。本发明中, $L_x = L_y = 50\mu\text{m}$ 。

[载体的制造方法]

<铝 (合金) 板 (轧制铝)>

本发明使用的铝 (合金) 板选自纯铝板, 含少量杂元素的铝基合金板, 以及层压或沉积了铝的塑料膜。铝 (合金) 板中所含的少量杂元素可以是选自元素周期表中所列的一种或多种元素, 其含量可以为 0.001% 重量 $\sim 1.5\%$ 重量。铝 (合金) 板可含的杂元素的典型实例有: 硅、铁、镍、锰、铜、镁、铬、锌、铋、钛、钒。一般而言, 此处使用的是 *Aluminium Handbook*, 第 4 版(the Light Metal Association of Japan, 1990)

所述的已知材料，一般性的有，例如，JIS A 1050, JIS A 3103, JIS A 3005, JIS A 1100, JIS A 3004，以及那些最多加入了 5 重量%镁以增加合金抗拉强度的材料。

可以回收饮料罐来制造本发明所用的铝（合金）板，例如将它们敲碎并轧制所得的含大量杂质的锭料。按照本发明光敏平版印刷版铝载体的制造方法，即使是如上所述的含大量的次要杂元素的铝（合金）板，也可以用盐酸水溶液很好地进行电化学表面粗糙处理，使它们的表面具有预定的均匀颗粒结构（蜂窝状坑结构）。例如，即使铝（合金）板中存在大量的 Si，也不会表面粗糙处理后通过阳极氧化形成的氧化膜中造成表面缺陷，因此不会造成像纸上的印刷污点。而且，即使铝（合金）板中存在大量的 Cu，也不会增加其中形成的非蜂窝状坑的面积，因此不会使本发明载体的表面处理过的板外表变差。

用于制造本发明光敏平版印刷版铝载体的铝（合金）板可以用如下模式制备的：DC 铸造，随后进行内部退火或均热处理；或者既不进行内部退火，也不进行均热处理，而直接 DC 铸造；或者是没有内部退火的连续铸造模式。

用于本发明的铝（合金）板的厚度一般为 0.05 mm~0.8 mm，优选为 0.1 mm ~ 0.6 mm。

本发明光敏平版印刷版铝（合金）板的制造方法中，是对上述的铝（合金）板进行包括在酸水溶液中电化学表面粗糙处理在内的表面处理，来获得平版印刷版的铝载体。表面处理可以包括其它各种处理方法。在本发明采用的多个步骤中，被加工的铝（合金）板的合金组分可以在使用的处理液中溶出，因此处理液可以包含铝（合金）板的合金组分。具体而言，向处理液中加入合金组分使溶液在用于处理前处于稳定状态是需要的。

本发明中，下面将要提到的各种处理可以组合起来进行表面粗糙处理。其中，在含盐酸的水溶液中进行电化学表面粗糙处理是本发明必不可少的。在电化学表面粗糙处理之前，优选对铝（合金）板进行碱蚀刻或去污点处理，或者依次进行碱蚀刻和去污点处理。在电化学表面粗糙处理后，还优选对铝（合金）板进行碱蚀刻或去污点处理，或者依次进

行碱蚀刻和去污点处理。在电化学表面粗糙处理后，可以省略碱蚀刻步骤。

本发明中，还需要在这些处理前对铝（合金）板进行机械表面粗糙处理。如果需要，电化学表面粗糙处理可以进行两次或多次。同时如果需要，用含盐酸的水溶液进行的电化学表面粗糙处理可以和任何一种其它类型的电化学表面粗糙处理组合使用，例如，和含硝酸的水溶液一起使用。在这些处理后，还需要对铝（合金）板进行进一步的阳极氧化、孔-密封和亲水处理。

具体而言，本发明表面处理的一个优选实施方案依次包括碱蚀刻、去污点、在盐酸水溶液中的电化学表面粗糙处理、碱蚀刻和/或去污点、阳极氧化、以及在含硅酸盐水溶液中的亲水化处理步骤。

下面将分别详细描述机械表面粗糙处理、第一次碱蚀刻、第一次去污点、第一次电化学表面粗糙处理、第二次碱蚀刻、第二次去污点、第二次电化学表面粗糙处理、第三次碱蚀刻、第三次去污点、阳极氧化、孔-密封和亲水处理步骤。

本说明书中，在盐酸水溶液中进行的电化学表面粗糙处理被称作第一次电化学表面粗糙处理；在硝酸水溶液中进行的电化学表面粗糙处理称作第二次电化学表面粗糙处理；之后进行的处理依次称作第 n -次电化学表面粗糙处理。

第一次进行的碱蚀刻被称作第一次碱蚀刻；而在不同处理步骤后再次进行的碱蚀刻被依次称作第二～第 n 次碱蚀刻。

去污点处理也是如此，同样依次称作第一、第二、...、第 n 次去污点处理。优选去污点处理是在碱蚀刻之后进行的。

<机械表面粗糙处理>

本发明中，优选在电化学表面粗糙处理之前进行机械表面粗糙处理。机械表面粗糙处理增加了处理铝（合金）板的表面积。

在刷粒化处理之前，任选对铝（合金）板进行除油污处理，以除去表面上的轧辊油。例如，用表面活性剂、有机溶剂或碱性水溶液对铝（合金）板进行除油污处理。但是，当沉积的压辊油量很少时，可以省略除油污处理。

接着,使用刷毛直径不同的至少两种不同类型的刷子,在向铝(合金)板表面上使用磨粉浆的同时,对铝(合金)板进行刷粒化处理。

例如在 JP-A 6-135175、JP-B 50-40047 中有机机械表面粗糙处理的详细描述。在刷粒化处理中第一次使用的刷子被称作第一种刷子;其后使用的刷子称作第二种刷子。图 4 中,51 是铝(合金)板;52 和 53 是辊刷;53 是磨粉浆;55、56、57 和 58 是托辊。为了进行粒化处理,如图 4 所示,将辊刷 52 和 54,以及两对托辊 55、56 及 57 和 58 布置在铝(合金)板相对的两面上。两个托辊 55、56 以及 57 和 58 是这样安排的:其外表面间的最短距离小于辊刷 52、54 的外径,铝(合金)板 51 被辊刷 52 和 54 压着推进到两个托辊 55、56 和 57、78 之间的空间里。在这种条件下,铝(合金)板按恒定速度传送,同时向这样移动的铝(合金)板上提供磨粉浆 53,而辊刷在板上旋转来磨光板表面。

将刷毛长度均匀的诸如尼龙、聚丙烯、动物毛发、钢丝等的刷子材料均匀分布地插在辊载体上制造的刷子;将刷毛束插在辊载体中形成的小孔中而制造的刷子;以及通道-辊型刷子,这些刷子是本发明中优选使用的。首先优选用尼龙作为刷子材料,刷毛的优选长度为 10~200 mm。还优选辊刷所插刷毛的密度为 30~1000 根刷毛/cm²,更优选为 50~300 根刷毛/cm²。

优选刷毛直径为 0.24~0.83 mm,更优选为 0.295~0.72 mm。还优选刷毛的横截面是圆形的。如果刷毛直径小于 0.24 mm,阴影区印刷版的耐污染性将变差;但是如果超过 0.83 mm,覆盖层印刷版的耐污染性也将变差。至于其材料,优选尼龙来制造刷子。例如,可以使用尼龙 6、尼龙 6.6 和尼龙 6.10。考虑到其抗张强度、耐磨性、潮湿后的尺寸稳定性、耐折性、耐热性和恢复能力,最优选尼龙 6.10。

刷子的数量优选为 1~10,更优选为 1~6。如果需要,此处可以像 JP-A 6-135175 那样,将刷毛直径不同的刷辊组合在一起使用。

刷辊的转数可以在 100 rpm~500 rpm 范围内适当选择。优选托辊的表面是橡胶或金属表面,并具有良好的平直度。如图 4 所示,优选刷辊的旋转方向和铝(合金)板的移动方向相同。但是,当使用许多刷辊时,其中一些刷辊的旋转方向可以和其它刷辊相反。优选刷子的推进度

是通过施加在使刷子旋转的驱动马达上的负荷来控制的。具体而言，优选将驱动马达的消耗功率控制在 1.0~10 kW，更优选为 2~10kW。

本发明中，在用上述粗刷子对铝（合金）板进行表面粗糙处理后，优选用细刷子处理。这样处理获得的载体可以具有良好的亲水性、良好的保水性和良好的粘着性所有这些必需的性质。在这种情况下，即使用在印刷版上的潮湿水量很小，印刷版的阴影区也不变形，所以可以有宽的水宽，且印刷版的背景区很少被污染，此外，载体和光敏层之间的粘合力也不变差。

优选本发明使用的磨粉浆是用如下方法制备的：将研磨剂，例如硅砂、氢氧化铝、氧化铝粉、火山灰、轻石、碳化硅、金刚砂等，这些平均颗粒大小为 1~50 μm 、更优选 20~45 μm 的研磨剂分散在水中，得到比重为 1.05~1.3 的磨粉浆。浆液中研磨剂的平均颗粒大小如下：测定不同大小的研磨剂颗粒和浆液中所有研磨剂颗粒体积的比例的累积频率，对应于累积百分比为 50%的颗粒大小即为浆液中研磨剂的平均颗粒大小。

优选对铝（合金）板进行机械表面粗糙处理，使其中心线平均高度 (Ra) 为 0.3~1.0 μm 。

毋庸赘言，本发明还可以采用其它任何的浆液喷射模式、用钢丝刷清理、或者将轧花辊的表面轮廓转移到铝（合金）板上。这些其它的模式在，例如 JP-A 55-074898、61-162351、63-104889 中有描述。

优选对这样刷-粒化过的铝（合金）板表面再进行化学蚀刻处理。化学蚀刻是为了除去已经进入了刷-粒化过的铝（合金）板表面内的研磨剂和铝粉，使表面更均匀，并使随后的电化学表面粗糙处理更有效。

<碱性水溶液中的化学蚀刻（第一次碱蚀刻）>

第一次碱蚀刻是让铝（合金）板接触碱溶液而进行蚀刻。当省略机械表面粗糙处理步骤时，第一次碱蚀刻是为了从铝（合金）板（轧制铝）上除去轧辊油、污垢和自氧化膜。另一方面，当对板进行了机械表面粗糙处理时，则第一次碱蚀刻用于溶解机械表面粗糙处理形成的表面突起和凹槽的边缘，使板具有光滑起伏的表面。

为了让铝（合金）板和碱溶液接触，可以采用例如以下几种方法：

一种方法是让板通过含碱溶液的溶液，一种方法是将板浸泡在含碱溶液的溶液中，或者采用将碱溶液喷射到板表面上的方法。

上述的化学蚀刻方法在 USP 3,834,398 中有详细描述。更具体而言，该方法包括将铝（合金）板浸泡在能够溶解铝的溶液中，还更具体是碱性水溶液中。

碱包括，例如：氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸三钠、磷酸三钾、铝酸钠、偏硅酸钠、碳酸钠。使用碱的水溶液促进了蚀刻。

优选化学蚀刻是在 0.05~50 重量%碱的水溶液中进行的，液体温度为 40°C~100°C，时间为 5~300 秒。更优选碱性水溶液的浓度为 1~30%重量，溶液中不仅可以包含铝，还可以含 0~10%重量的铝合金的合金组分。特别优选碱性水溶液是主要含氢氧化钠的水溶液。优选液体温度为室温~95°C，处理时间为 1~120 秒。

在这样蚀刻后，需要用轧辊擦净铝（合金）板并用水喷射清洗，其目的是不把处理液带入下一步骤。

至于铝（合金）板的化学蚀刻速率，优选板一侧的溶解度为 0.001~30 g/cm²，更优选为 1~15 g/cm²，还更优选为 3~12 g/cm²。

<酸蚀刻>

酸蚀刻是在酸性水溶液中化学蚀刻铝（合金）板，优选在先前的电化学表面粗糙处理之后进行。当在电化学表面粗糙处理之前和/或之后进行上述碱蚀刻时，则还需要在碱蚀刻之后进行酸蚀刻。

当对已经用上述方式进行了碱蚀刻的铝（合金）板进行酸蚀刻时，可以从铝（合金）板表面上除去含二氧化硅的金属互化物或者单质 Si，因而可以在随后的阳极氧化中使板上形成的氧化膜没有表面缺陷。其结果是可以防止在印刷品的非图像背景区产生油墨麻斑，这种被称作灰尘污点的印刷问题。

用于酸蚀刻的酸性水溶液可以是含磷酸、硝酸、硫酸、铬酸、盐酸或者两种或多种这些酸的混合酸的水溶液。其中，优选硫酸水溶液。优选酸性水溶液的浓度为 50~500 g/升。酸性水溶液不仅可以含铝，也可以含铝（合金）板的合金组分。

优选进行酸蚀刻的液体温度为 60~90°C，更优选为 70~80°C，时

间为 1~10 秒。在该处理中, 优选铝(合金)板的溶解度为 0.001~0.2 g/cm²。还优选酸的浓度, 例如硫酸浓度, 以及铝离子浓度选自不会在室温下产生结晶的浓度范围。优选铝离子浓度为 0.1~50 g/升, 更优选为 5~15 g/升。

在这样用酸蚀刻后, 需要用轧辊擦净铝(合金)板并喷水清洗, 其目的是不把处理液带入下一步骤。

<酸性水溶液中的去污点处理(第一次去污点)>

一般在碱性水溶液中进行化学蚀刻会在铝表面形成污点。因此, 在这种情况下, 用磷酸、硝酸、硫酸、铬酸、盐酸或其两种或多种酸的混合酸对铝(合金)板进行去污点处理。优选酸水溶液的浓度为 0.5~60 重量%。酸性水溶液不仅可以含铝, 也可以含 0~5 重量%的铝合金中的合金组分。

特别优选使用电化学表面粗糙处理后的废液或者阳极氧化废液作为去污点溶液。

液体温度可以为室温~95°C, 优选为 30°C~70°C。处理时间优选为 1~120 秒, 更优选为 1~5 秒。在这样去污点后, 需要用轧辊擦净铝(合金)板并喷水清洗, 其目的是不把处理液带入下一步骤。当去污点溶液和下一步骤使用的处理液相同或者具有相同组成时, 可以省略擦洗处理和冲洗处理。

当在电化学表面粗糙装置中使用辅助阳极液来防止电极溶解并控制粗糙处理后的表面轮廓时, 并且当辅助阳极液被放置在电化学表面粗糙液前时, 铝板在电化学表面粗糙液中接收交流电从而进行电化学表面粗糙处理, 可以省略在电化学表面粗糙处理之前进行的在酸性水溶液中的去污点步骤。

<电化学表面粗糙处理>

本发明的电化学表面粗糙处理特征在于铝(合金)板是在特定的条件下在主要含盐酸的水溶液中进行电化学表面粗糙处理的。

当在特定条件下进行电化学表面粗糙处理之后接着进行阳极氧化和任选的机械表面粗糙处理和其它各种此处所述的表面处理时, 则可以达到本发明的目的。

电化学表面粗糙处理可以进行多次，而在主要含盐酸的水溶液中进行电化学表面粗糙处理可以在主要含硝酸的水溶液中的电化学表面粗糙处理进行完后再进行。

下面描述特定条件下的电化学表面粗糙处理。

(1) 主要含盐酸的水溶液：

对于主要含盐酸的水溶液，本发明中可以使用通常用于普通 DC 或 AC 电化学表面粗糙处理的任何一种。例如，可以向 5~25 g/升的盐酸水溶液中加入 1 g/升~饱和浓度的硫酸、盐酸或硝酸化合物中的至少一种，如含硫酸根离子的，例如硫酸铝、硫酸钠、硫酸铵，或者含硝酸根离子的，例如硝酸铝、硝酸钠、硝酸铵，或者含氯离子的，例如氯化铝、氯化钠、氯化铵，所得溶液可用于本发明。如果需要，可以向溶液中加入能够形成复合物的铜或化合物，加入比例为 1~200 g/升。主要含盐酸的水溶液可以任选包含铝合金中可以存在的金属，例如：铁、铜、锰、镍、钛、镁、二氧化硅等。如果需要，还可以向溶液中加入 1~100 g/升的次氯酸或过氧化氢。

更优选盐酸水溶液包含 1~50 g/升的铝离子，该溶液是向含 5~25 g/升盐酸的水溶液中加入铝盐（氯化铝）而制备的，其液体温度为 15~50°C。

还更优选向含 1~10 g/升盐酸的水溶液中加入铝盐（氯化铝， $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）而制备出含 5~20 g/升铝离子的盐酸水溶液，其液体温度为 15~50°C。用这种类型的盐酸水溶液进行电化学表面粗糙处理能够使粗糙后的表面具有均匀的表面轮廓。此外，即使是低纯度的轧制铝合金板（含大量合金组分的铝合金板，或者没有控制合金组分的铝合金板），在用这种类型的酸溶液进行表面粗糙处理后，也没有处理不均匀的问题，而含有表面粗糙处理后的板作为载体的平版印刷板满足了两个必需要求：印刷耐久性和适印性（耐污染性）。

优选盐酸水溶液含 1~10 g/升的盐酸，更优选含 2~6 g/升的盐酸。

优选所加入的六水合氯化铝的数量为 10~70 g/升，更优选为 25~50 g/升，还更优选为 35~45 g/升。

加入了六水合氯化铝的盐酸水溶液中铝离子浓度优选为 1~8 g/升，

更优选为 2~6 g/升, 还更优选 4~5 g/升。

主要含盐酸的水溶液中的添加物, 以及装置, 电源, 电流密度, 流速和溶液温度可以是在已知电化学表面粗糙处理中通常使用的任何一种。可以使用直流电或交流电作为电化学表面粗糙处理的电源, 但是特别优选交流电源。对于在主要含盐酸的水溶液中进行电化学表面粗糙处理的铝(合金)板, 可以选择在电化学表面粗糙处理终点处的这种铝(合金)板阳极反应的电量为 $10\sim 1000\text{ C/dm}^2$, 但是优选为 $20\sim 80\text{ C/dm}^2$, 更优选为 $25\sim 60\text{ C/dm}^2$ 。

(2) 主要含硝酸的水溶液

此处使用的主要含硝酸的水溶液可以是通常用于普通的 DC 或 AC 电化学表面粗糙处理的任何一种。例如, 可以向 1~100 g/升的硝酸水溶液中加入 1 g/升~饱和浓度的盐酸或硝酸化合物中的至少一种, 如含硝酸根离子的, 例如硝酸铝、硝酸钠、硝酸铵, 或者含氯离子的, 例如氯化铝、氯化钠、氯化铵, 所得溶液可用于本发明。如果需要, 可以向溶液中加入能够形成复合物的铜或化合物, 加入比例为 1~200 g/升。主要含硝酸的水溶液可以任选包含铝合金中可以存在的金属, 例如: 铁、铜、锰、镍、钛、镁、二氧化硅等。如果需要, 还可以向溶液中加入 1~100 g/升的次氯酸或过氧化氢。

更优选硝酸水溶液包含 3~50 g/升的铝离子, 该溶液是向含 5~15 g/升硝酸的水溶液中加入铝盐(硝酸铝)而制备的, 其液体温度为 $15\sim 90^\circ\text{C}$ 。主要含硝酸水溶液中的添加物, 以及装置, 电源, 电流密度, 流速和溶液温度可以是在已知电化学表面粗糙处理中通常使用的任何一种。可以使用直流电或交流电作为电化学表面粗糙处理的电源, 但是特别优选交流电源。对于在主要含硝酸的水溶液中进行电化学表面粗糙处理的铝(合金)板, 可以选择在电化学表面粗糙处理终点处的这种铝(合金)板阳极反应的电量为 $10\sim 1000\text{ C/dm}^2$, 但是优选为 $30\sim 500\text{ C/dm}^2$, 更优选为 $45\sim 300\text{ C/dm}^2$ 。

在用主要含硝酸的水溶液(2)进行电化学表面粗糙处理后再用主要含盐酸的水溶液(1)进行表面粗糙处理, 这种方法在本发明中也是有效的。这些处理都没有处理不均匀的问题, 而含表面粗糙处理后的板作

为载体的平版印刷板满足了两个必需要求：印刷耐久性和适印性（耐污染性）。

（3）电化学表面粗糙处理：

电化学表面粗糙处理是在酸性水溶液中，在铝（合金）板和与其面对的电极上施加直流电或交流电，对铝（合金）板进行电化学处理，从而使板表面粗糙。本发明中，处理中优选使用交流电。交流电可以是任何一种单相、双相或三相 AC。此处还可以使用 AC 和 DC 的叠加电流。

此处的电化学表面粗糙处理可以使用任何已知的电解池。例如，此处可以使用在普通电化学表面粗糙处理中通常使用的垂直、扁平或径向电解池。此处可以使用多个电解池的组合。如果需要，可以多次重复电化学表面粗糙处理，中间插入任意的酸性或碱性水溶液蚀刻、酸性水溶液去污点，或者在酸性或中性盐水溶液中对铝（合金）板进行阴极电解。

a) 铝（合金）板的电源

在电解池中处理的铝（合金）板的电源体系可以是带有导电辊的直接电源体系，或者是不带导电辊的液体中电源体系（间接电源体系）。通过电解池的电解液的流动方向可以和铝网（铝（合金）板）移动方向平行或者相反。一个电解池上可以接一个或多个 AC 电源。在间接电源体系中，要求施加在充当阳极的铝（合金）板上的电量和施加在充当阴极的铝（合金）板上的电量比例是按照 JP-B 6-37716 和 5-42520 中所述的方法，使用辅助阳极来控制的。其中特别优选用诸如闸流晶体管、二极管、GTO 的整流器来控制经过辅助阳极的电流。按照 JP-B 6-37716 所述的方法，施加在进行电化学表面粗糙处理的铝（合金）板同时又充当和主碳电极相对的阳极的板上的 AC 电量（电流），以及施加在同时充当阴极的板上的电量是很容易同时控制的。该方法的另一个优点是其电源装置很容易建造且价廉，这些电源很少受变压器磁偏转的影响。

为了控制用正弦波 AC 进行电化学表面粗糙处理时的电流值，可以使用任何一种变压器和可变电感调整器。在这种情况下，电解电流值被反馈到所用的可变电感调整器。为了在这种情况下控制电流值，可以像 JP-A 55-25381 那样，使用闸流晶体管进行相控制。

在电化学表面粗糙处理中，如果被处理的铝（合金）板和反电极之间的距离，以及池中的液体流速没有保持恒定，则电流将会局部化，而如果这样，铝（合金）板表面将会处理不均匀。这样不均匀处理的铝（合金）板不适合作为平版印刷版载体。为了解决这个问题，可以在流水线中提供一个储存处理液的室，处理液可以通过液体供给喷嘴喷射到铝网（板）上，该液体供给喷嘴含排列在铝网横向上的宽1~5mm的多个狭缝。更优选在流水线上有两个或多个这样的储液室，这些储液室彼此间通过导管相连，导管上有阀和液体计量器，可以用来控制通过液体供给喷嘴狭缝喷射到铝网上的处理液的数量。

优选铝网和电极之间的距离为5~100mm，更优选为8~15mm。为了使距离保持恒定，可以使用JP-B 61-30036中所述的体系，其中移动的铝网在通过电解池时，铝网滑动的滑动面被流体静力液压。因此，还可以采用JP-A 8-300843中所述的方法，其中电极和铝（合金）板之间的距离是使用大直径辊来保持恒定的。

对于在直接电源体系中进行电化学表面粗糙处理的铝（合金）板，优选使用JP-A 56-123400中所述仪器中的JP-A 58-177441所述的导电辊。导电辊可以在需处理的铝（合金）板的上方或下方，但是要求铝（合金）板上方的导电辊是通过一种钳子装置压在铝（合金）板上的。铝（合金）板在加工方向上和导辊保持接触部分的长度优选为1~300mm。在和导电辊一侧相对的另一侧有一个传递辊，使铝（合金）板在两辊之间运行。优选传递辊是用橡胶制成的。可以用任何所需的方式来限定导电辊的压力和橡胶辊的硬度，前提是不在处理的铝（合金）板上造成马口铁缺陷。在铝（合金）板上方提供一个导辊便于辊的交换和维护。优选这样设计导电辊：其边缘的马达是通过和马达相接触电源刷而驱动的。

为了防止铝（合金）板在其粗糙表面上形成马口铁缺陷，还优选总是用电解液来冷却压在铝（合金）板上的导电辊，该电解液的组成和温度与用于对板进行电化学表面粗糙处理的电解液相同。如果用于冷却导电辊的电解液被杂质污染了，将会在铝（合金）板的粗糙表面上形成马口铁缺陷。为了避免这个问题，要求用过滤布覆盖物等保护冷却液喷

嘴，或者在喷嘴管上游安装一细筛过滤器。

b) 用交流电进行电化学表面粗糙处理：

用于 AC 电化学表面粗糙处理的交流电可以具有正弦波、矩形波、梯形波、三角波中的任何一种波形。其中，优选矩形波和梯形波，更优选梯形波。交流电的频率优选为 0.1~500Hz，更优选为 40~120Hz，还更优选为 45~65Hz。

当使用梯形波时，时间 t_p ，即电流从 0（零）升到峰值的时间，优选为 0.1~2 毫秒，更优选为 0.2~1.5 毫秒。当时间 t_p 不短于 0.1 毫秒时，则由于电源电路阻抗的影响，任何大电源电压对升高电流波是非必要的，因此可以降低电源装置的成本。当时间 t_p 不超过 2 毫秒时，处理几乎不受电解液中少量元素的影响，从而便于均匀的表面粗糙处理。优选电化学表面粗糙处理的一个交流电循环中 t_a/T_a 的比例（本发明中称作“负荷”）为 0.33~0.66，更优选为 0.45~0.55，还更优选为 0.5，其中 t_a 表示被处理的铝（合金）板的阳极反应时间， T 表示 AC 电流周期。

阴极反应中，在铝（合金）板表面上形成主要由氢氧化铝组成的氧化膜，这种氧化膜可以被溶解或破裂。当氧化膜被溶解或破裂时，溶解或破裂部分成为随后的铝（合金）板阳极反应中蚀损斑反应的起点。因此，适当选择交流电负荷对获得均匀的电解表面粗糙处理效果非常重要。

可以这样控制施加在和主电极相对的铝（合金）板上的电量：施加在充当阴极的铝（合金）板上的交流电电量 Q_c 和施加在充当阳极的铝（合金）板上的电量 Q_a 的比值， Q_c/Q_a 为 0.9~1，但是优选为 0.92~0.98，更优选为 0.94~0.96。当 Q_c/Q_a 比例处于该范围内时，表面粗糙处理不会有处理不均匀的问题，而以表面粗糙的板作为载体的平版印刷版也满足两个必需要求：印刷耐久性和适印性（耐污染性）。与之相反的，如果 Q_c/Q_a 比例大于 1.0，则电极可以溶解。电量比例可以通过控制电源的电压来控制。

当在含辅助电极的 AC-电解池中进行电解表面粗糙处理时，辅助电极用于分流流向主电极的阳极电流，可以像例如 JP-A 60-43500、1-52098 那样，通过控制分流到辅助电极的阳极电流，将 Q_c/Q_a 比例控制

在限定的范围内。

对于阳极循环侧的 I_a 和阴极循环侧的 I_c 而言，梯形波峰值处的电流密度都优选为 $10\sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ 。还优选 I_a/I_c 比例为 $0.5\sim 3$ 。

本发明中用于电化学表面粗糙处理的 AC 电解池可以是任何已知的在普通表面粗糙处理中通常使用的垂直、扁平或径向池。其中特别优选像 JP-A 5-195300 中那样的径向或扁平电解池。还优选使用碳作为主电极，铁氧体作为辅助阳极。

本发明中还优选使用含多个依次连接在一起的 AC-电解池的电解表面粗糙装置。

带有辅助阳极的电解池可以安放在含主电极的电解池之前或之后。优选将用于在主要含盐酸的水溶液中进行电化学表面粗糙处理的、含辅助阳极的电解池安放在含主电极的电解池之前，以减少不均匀处理的频率。

如果带辅助电极的电解池的入口（液位）和含主电极的电解池入口（液位）之间的距离太长，被处理的铝（合金）板中的金属互化物可以由于酸对该化合物的溶解作用而溶解在盐酸中，从而可以在板上形成深洞。如果是这样，覆盖在深洞周围区域的光敏层可以变厚，这将造成不均匀印刷。所以，为了避免这个问题，要求铝（合金）板从带辅助电极的电解池的入口（液位）移动到带主电极的下一个电解池的入口（液位）所花的时间不超过 3 秒。

至于在一个或多个 AC 电解池中进行的电解表面粗糙处理，优选控制 AC 模式使其中至少包括一次静止时间，在该静止时间内，一个电解池内夹在分别接在不同电源端的主电极之间的铝（合金）板和这些主电极正负极之间没有交流电流，这段静止时间为 $0.001\sim 0.6$ 秒/次。在这种限定条件下，在铝（合金）板的整个处理表面上形成均匀的蜂窝坑。更优选静止时间为 $0.005\sim 0.55$ 秒，还更优选为 $0.01\sim 0.5$ 秒。

当使用至少两个串联的 AC 电解池时，在运行于相邻两个 AC 电解池之间空间中的铝（合金）板上没有通（过）交流电的时间优选为 $0.001\sim 20$ 秒，更优选为 $0.1\sim 15$ 秒，还更优选为 $1\sim 12$ 秒。

图 1 是本发明优选使用的装备有一个扁平电解池的电解表面粗糙处

理装置一个实例的横截面示意图。图 1 中，2 是 AC 电解池；4A、4B 和 4C 是主电极；6A 和 6B 是输送机辊；8A 是进料辊；8B 是出料辊；100 是电解表面粗糙处理装置。在电解表面粗糙处理装置 100 中，铝网（铝（合金）板）W 几乎是被水平地传递的，并通过施加三相交流电（以后称作“三相 AC”）进行电解表面粗糙处理。

电解表面粗糙处理装置 100 装备有一个薄盒形的、上部开口的 AC 电解池 2，AC 电解池 2 沿着铝网 W 传递的方向 a 延伸；三个扁平的主电极 4A、4B 和 4C 在接近 AC 电解池 2 底部的地方、沿着网移动方向 a、平行于铝网 W 传递的移动面 T 而排列；输送辊 6A 和 6B 用于将铝网 W 输送到 AC 电解池 2 中，其中一个放置在池 2 内铝网移动方向 a 的上游，另一个位于池内移动方向 a 的下游；进料辊 8A 位于 AC 电解池 2 上游位点的上方，用于将铝网 W 导入池 2；而出料辊 8B 位于 AC 电解池 2 下游位点的上方，用于将穿过池 2 的铝网 W 从池中引出。AC 电解池 2 中含上述的酸性水溶液。

主电极 4A、4B 和 4C 分别连接在产生三相 AC 的 AC 电源 Tac 的 U 端、V 端和 W 端。因此，施加在主电极 4A、4B 和 4C 上的交流电相互之间的相差为 120° 。

下面描述电解表面粗糙处理装置 100 的机理。

铝网 W 被进料辊 8A 带入 AC 电解池，通过输送辊 6A 和 6B 在移动方向 a 上匀速输送。

在 AC 电解池 2 中，铝网 W 平行于主电极 4A、4B 和 4C 运行，并从主电极 4A、4B 和 4C 接收 AC。结果是铝网 W 交替进行阳极反应和阴极反应。当发生阳极反应时，主要形成蜂窝坑，而在阴极反应中主要形成氢氧化铝膜，从而使网 W 表面变粗糙。

如上所提的，施加在主电极 4A、4B 和 4C 上的交流电相互之间的相差为 120° 。因此，在主电极 4B 中，阳极反应和阴极反应在落后主电极 4A 相（相 U） 120° 的相位（相 V）处交替重复；而在主电极 4C 中，阳极反应和阴极反应在落后主电极 4B 相 120° 的相位（相 W）处交替重复。

因此，在铝网 W 中，阳极反应和阴极反应以 3 倍于恒定频率的单相

AC（频率）的频率重复进行。所以，即使当铝网 W 在高速移动速率下、在高电流密度下进行电解表面粗糙处理，也很少在处理后的网 W 的粗糙表面上形成运行在横截面方向上的颤痕（chatter marks）。

图 2 是本发明优选使用的装备有扁平 AC 电解池的电解表面粗糙处理装置另一个实例的横截面示意图。图 2 中，与图 1 相同的参考数字表示与图 1 相同的元件，其余如下：10 是辅助电解池；12 是辅助电极；14A 和 14B 是输送辊；16A 是进料辊；16B 是出料辊；102 是电解表面粗糙装置；而 Th1、Th2 和 Th3 是闸流晶体管。电解表面粗糙装置 102 包括上述的电解表面粗糙装置 100 和放置在装置 100 的 AC 电解池 2 前面的辅助电解池 10。

辅助电解池 10 是盒状的上部开口的池子，其底部附近平行于铝网 W 移动面 T 的方向上放置有扁平的辅助电极 12。

输送辊 14A 和 14B 分别安置在接近池 10 上游壁的下游壁的地方，用于传递铝网 W，使铝网 W 在辅助电极 12 上方运行。进料辊 16A 放置在辅助电解池 10 上方的上游位点处，用于将铝网 W 导入池 10 中。在池 10 上方下游位点处，放置一出料辊 16B，用于将穿过池 10 的铝网 W 从池中引出。辅助电解池 10 中包含上述的酸性水溶液。

AC 电源 Tac 的相 U、相 V 和相 W 分别通过闸流晶体管 Th1、Th2 和 Th3（位于电源 Tac 和辅助电极 12 之间）连接到辅助电极 12 上。这些闸流晶体管 Th1、Th2 和 Th3 是这样连接到辅助电极 12 上的：电流可以在点火状态下 in ignition 从 AC 电源 Tac 流到电极 12。因此，由于阳极电流在点火闸流晶体管 Th1、Th2 和 Th3 中任何一个的情况下流经辅助电极 12，可以通过闸流晶体管 Th1、Th2 和 Th3 的相控制来控制流经辅助电极 12 的阳极电流量，从而控制 Qc/Qa 的比例。

图 3 是本发明优选使用的装备了径向 AC 电解池的电解表面粗糙处理装置一个实例的横截面示意图。图 3 中，20 是 AC 电解池；26A 和 26B 是主电极；34 是辅助电解池；35 是上游导辊；36 是辅助电极；22 是 AC 电解池主体；22A 是开口；24 是进料辊；28A 和 28B 是供给喷嘴；30A 是上游导辊；30B 是下游导辊；32 是溢流池；34A 是辅助电解池的底部；104 是电解表面粗糙装置；Th4 和 Th5 是闸流晶体管。

电解表面粗糙装置 104 包括装备了 AC 电解池主体 22 的 AC 电解池 20, AC 电解池 20 中装有酸性水溶液, 池主体 22 内部有一进料辊 24, 该进料辊沿着水平方向延伸的轴旋转, 将铝网 W 沿箭头 a 方向输送, 即图 3 中的从左向右的方向。AC 电解池主体 22 中包含上述的酸性水溶液。

AC 电解池主体 22 的内壁是围绕着进料辊 24 形成的近似圆柱体, 内壁上有半圆柱体的主电极 26A 和 26B, 主电极 26A 和 26B 之间夹着进料辊 24。主电极 26A 和 26B 每个都被分成多个小电极, 相邻小电极之间被绝缘隔离物隔开。小电极可以是由, 例如石墨或金属制成的, 而隔离物可以是由例如聚氯乙烯树脂制成的。每个隔离物的厚度优选为 1~10mm。尽管在图 3 中没有显示, 主电极 26A 和 26B 的所有隔开的小电极都是连接在 AC 电源 Tac 上的。

AC 电解池 20 的顶部是敞开的, 具有让铝网 W 进出池主体 22 的开口 22A。接近池主体 22 的开口 22A 的地方有供给喷嘴 28A, 用于向池体 22 中补充酸性水溶液。此外, 还提供有一个附加的供给喷嘴 28B。

池 20 上接近开口 22A 的地方放置有上游导辊 30A, 用于将铝网 W 导入池体 22, 还有下游导辊 30B, 用于将在池体 22 中电解过的铝网 W 从池体 22 中导出。

在 AC 电解池 20 中, 池体 22 和临近其下游的溢流池 32 相连接。溢流池 32 中包含上述的酸性水溶液。该溢流池 32 充当一次性的接纳从池体 22 中溢出的酸性水溶液的池子, 使池体 22 中的酸性水溶液保持在所需的稳定液面上。

辅助电解池 34 位于池体 22 的前段(上游)。辅助池 34 比池体 22 浅, 其底部 34A 是平的。在底部 34A 上有多个柱状的辅助电极 36。辅助池 34 中包含上述的酸性水溶液。

优选辅助电极 36 是由非腐蚀性金属, 例如铂或铁氧体组成, 可以是扁平状的。

辅助电极 36 在 AC 电源 Tac 侧和主电极 26A 并联, 其中主电极 26A 连接在电源 Tac 上, 处于它们之间的闸流晶体管 Th4 位于来自 AC 电源 Tac 的电流中途, 在点火时电流从朝着辅助电极 36 的一侧流出。

在 AC 电源 Tac 和主电极 26B 相连的那一侧，也有辅助电极 36 按照上述相同的方式通过它们之间的闸流晶体管 Th5 连接起来。具体而言，闸流晶体管 Th5 是这样连接的：在点火时来自电源 Tac 的电流从朝着辅助电极 36 的一侧流出。

只要闸流晶体管 Th4 和 Th5 中任何一个处于点火状态，阳极电流都流经辅助电极 36。因此，可以通过闸流晶体管 Th4 和 Th5 的相控制来控制通过辅助电极 36 的阳极电流量，从而可以按照任何所需的方式来控制 Q_c/Q_a 比例。

下面描述电解表面粗糙处理装置 104 的机理。

在图 3 的左侧，铝网 W 首先被上游导辊 35 导入辅助电解池 34 中，再通过上游导辊 30A 进入电解池体 22 中。然后，该铝网 W 被进料辊 24 引导着从图 3 的左侧移动到右侧，再由下游导辊 30B 从池体 22 中引出。

在池体 22 和辅助池 34 中，铝网 W 上面对主电极 26A 和 26B 的表面被施加在主电极 26A 和 26B 上的交流电和施加在辅助电极 36 上的阳极电流进行粗糙处理，因而在其表面上形成几乎均匀的蜂窝坑。

（4）表面粗糙处理的废液的重新利用

要求尽可能多地再生每步表面粗糙处理中的液体（废液）。在含溶解了铝离子的氢氧化铝水溶液中，可以通过结晶从氢氧化钠中分离出铝。在其中含溶解了的铝离子的硫酸水溶液、硝酸水溶液或盐酸水溶液中，可以通过电渗析或者用离子交换树脂处理来回收硫酸、硝酸或盐酸。

可以蒸发溶解了铝离子的盐酸水溶液，例如像 JP-A 2000-282272 那样，来回收酸。

本发明中，要求将在电化学表面粗糙处理中使用的电解液废液用于去污点处理（第一、第二和第三次去污点处理）中。

在电化学表面粗糙处理或阳极氧化之前的去污点处理中，要求使用和其后的表面粗糙处理或阳极氧化处理所用溶液相同类型的处理液，更优选使用具有相同组成的处理液。按照这种方式，可以省略去污点步骤和随后步骤之间的用水进行清洗的步骤，从而可以简化设备并减少废

液。

<碱性水溶液中的化学蚀刻（第二和第三次碱蚀刻）>

优选在第一次电化学表面粗糙处理之后和第二次电化学表面粗糙处理之前进行第二次碱蚀刻处理。这步碱蚀刻处理能够使第二次电化学表面粗糙处理均匀，如此处理过的铝（合金）板可以具有均匀的表面轮廓。含这种表面粗糙过的板作为其载体的平版印刷版同时满足良好的印刷耐久性和良好的适印性。

还优选在第二次电化学表面粗糙处理之后和阳极氧化之前进行第三次碱蚀刻处理。经过这步处理，可以除去第二次电化学表面粗糙处理中形成的污点组分（主要是氢氧化铝），这样处理的铝（合金）板可以具有均匀的表面轮廓。含这种表面粗糙过的板作为其载体的平版印刷版同时满足良好的印刷耐久性和良好的适印性。

第二次碱蚀刻和第三次碱蚀刻处理可以通过将铝（合金）板和碱溶液接触而进行。至于碱的种类、用于使铝（合金）板和碱溶液接触的方法和仪器，可以参照上述的第一次碱蚀刻。

至于碱溶液中的碱，可以参照上述的第一次碱蚀刻处理。

可以根据所要蚀刻的程度来确定碱溶液的浓度，并优选为 0.01~80 重量%。还优选碱溶液的温度为 20~90 °C，处理时间为 1~60 秒。

在第二次碱蚀刻中，铝（合金）板糙化表面的溶解度优选为 0.001~30 g/cm²，更优选为 0.1~2 g/cm²，还更优选为 0.1~0.6 g/cm²。

在第三次碱蚀刻中，铝（合金）板糙化表面的溶解度优选为 0.001~30 g/cm²，更优选为 0.1~4 g/cm²，还更优选为 0.2~1.5 g/cm²。

<酸性水溶液中的去污点处理（第二和第三次去污点）>

优选在第二次碱蚀刻后进行第二次去污点处理。这能够使第二次电化学表面粗糙步骤处理均匀。

还优选在第三次碱蚀刻之后进行第三次去污点处理。该步骤可以除去第三次碱蚀刻中形成的氢氧化物。这样处理的铝（合金）板由于和覆盖其上的光敏层有高粘性而优选作为平版印刷版的载体。

第二和第三次去污点处理可以这样进行，例如让铝（合金）板和浓度为 0.5~30 重量%的磷酸、盐酸、硝酸、硫酸等接触。至于铝（合

金)板和这种酸溶液的接触方法,可提及的是和上述第一次去污点处理相同的方法。

优选使用下面将要提到的阳极氧化中硫酸溶液的废液作为第二和第三次去污点处理的酸溶液。还可以使用如下的硫酸溶液来取代废液:硫酸浓度为 100~600 g/升,铝离子浓度为 1~10 g/升,液体温度为 60~90 °C。

优选第二和第三次去污点处理的液体温度为 25~90 °C。还优选第二和第三次去污点的处理时间为 1~180 秒。第二和第三次去污点处理的酸溶液中可以含溶解的铝和铝-合金组分。

<阳极氧化>

为了提高表面耐磨性,对铝(合金)板进行阳极氧化处理。铝(合金)板阳极氧化所用的电解液可以是任何一种能够在铝(合金)板上形成多孔氧化膜的电解液。一般为硫酸、磷酸、草酸、铬酸或这些酸的混合酸。

电解液的浓度是根据所用电解质的种类而确定的。

不能不加区别地限定阳极氧化的条件,应根据所用电解液而变化。但是,一般可以是:电解液浓度为 1~80 重量%;液体温度为 5~70 °C;电流密度为 5~60 A/dm²;电压为 1~100V;电解时间为 10 秒~300 秒。硫酸-辅助的阳极氧化一般优选采用直流电,但是也可以采用交流电。通过阳极氧化形成的氧化膜的量适合为 1~5 g/m²。如果其量小于 1.0 g/m²,含这种处理过的铝(合金)板作为其载体的印刷版的印刷耐久性不好,印刷版的非图像区容易被划伤。如果是这样,油墨将附着在印刷版的划伤处,在制造出的印刷品中将造成“污点”。但是,如果通过阳极氧化形成的氧化膜的数量太大,则氧化膜将集中在铝-蚀刻区。所以,优选铝(合金)板蚀刻区和中心区之间氧化膜数量的差异最大为 1 g/m²。

在硫酸水溶液中进行的阳极氧化在 JP-A 54-128453、45303 中有详细描述。优选硫酸浓度为 10~300 g/升,铝离子浓度为 1~25 g/升。更优选向酸浓度为 50~200 g/升的硫酸水溶液中加入硫酸铝而使得到的溶液的铝离子浓度为 2~10 g/升。

优选液体温度为 $15\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在阳极氧化的直流电方法中, 优选电流密度为 $1\sim 60\text{ A/cm}^2$, 更优选为 $4\sim 40\text{ A/cm}^2$ 。当对铝(合金)板连续进行阳极氧化处理时, 为了防止局部电流浓度可能使处理的板部分发黄, 优选这样控制施加在铝(合金)板上的电流密度形态: 在初始阶段保持 $5\sim 10\text{ A/cm}^2$ 的低电流密度, 然后在后一阶段逐步增加至 $30\sim 50\text{ A/cm}^2$ 或更高。在这种模式中, 要求电流密度的逐步升高分成 $5\sim 15$ 步。还优选在每一步中提供独立的电源, 并通过控制独立电源的电流, 适当地控制施加在铝(合金)板上的电流密度使铝(合金)板具有如上所需的轮廓。至于电源, 优选是没有导电辊的液体中的电源系统。JP-A 2001-11698 中描述了阳极氧化装置的一个实例。

毋庸赘述, 用于阳极氧化的硫酸水溶液中可以含有溶解在其中的铝(合金)板中的少量元素。在阳极氧化过程中, 铝溶出进入处理所用的硫酸水溶液中。为了控制处理, 必须监测硫酸浓度和处理液中的铝离子浓度。在处理过程中, 如果处理液中的铝离子浓度、硫酸水溶液浓度被设置得过低, 则必须频繁更换溶液。如果是这样, 废液增加了, 是不经济的且存在环保问题。与之相反, 如果处理液中铝离子浓度被设置得过高, 则电解电压增加, 由于能耗增加而不经济。下面将谈到阳极氧化中硫酸浓度、铝离子浓度和液体温度的优选实施方案。

实施方案 1:

硫酸浓度: $100\sim 200\text{ g/升}$ (更优选为 $130\sim 180\text{ g/升}$)。

铝离子浓度: $2\sim 10\text{ g/升}$ (更优选为 $3\sim 7\text{ g/升}$)。

液体温度: $15\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (更优选为 $33\sim 38\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

实施方案 2:

硫酸浓度: $50\sim 125\text{ g/升}$ (更优选为 $80\sim 120\text{ g/升}$)。

铝离子浓度: $2\sim 10\text{ g/升}$ (更优选为 $3\sim 7\text{ g/升}$)。

液体温度: $40\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (更优选为 $50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

可以采用通过导电辊向铝板直接通电的直接电源系统和通过电解液向铝板间接通电的液体中得电源系统中的任何一种, 作为对铝(合金)板进行阳极氧化处理的电源。

对于直接电源系统, 一般使用的是低速低电流阳极氧化装置, 其中

铝（合金）板是以 30 m/分钟或更低的较低线速度传送的；至于间接电源系统，一般使用的是高速大电流阳极氧化装置，其中板是以超过 30 m/分钟的高线速度传递的。

对于间接电源系统，可采用的是山形或直线型池设计，例如，如 *Continuous Surface Processing Technology* (General Technology Center of Japan, 1986, 9 月 30), 289 页所述。高速大电流装置不适合于带导电辊的直接电源系统，因为这样会在导电辊和围绕着辊运行的铝（合金）板之间产生火花。

在直接电源系统和间接电源系统中都要求将阳极氧化步骤分为至少两个阶段，以降低由铝（合金）板内电压落差造成的能耗，更优选直流电源将每个电解装置中的电源池和氧化池连接起来或者将导电辊和氧化池连接起来。

在直接电源系统中，导电辊一般由铝制成。为了延长其寿命，要求像 JP-B 61-50138 中那样，在高温下均匀浇铸工业纯铝辊，从而将其表面中的 Al-Fe 晶体物质转化成单相 Al_3Fe ，以改善辊的耐磨性。

在板阳极氧化步骤中，大量电流被施加在铝（合金）板上。因此，该步中，铝（合金）板接受了由穿过装置中母线的电流所产生磁场的洛伦兹力。该条件的一个问题是铝（合金）板在进行阳极氧化处理的同时弯曲。为了解决这个问题，优选使用 JP-A 57-51290 中描述的方法。

除了流经的大电流产生的磁场外，铝（合金）板还接受了横向上朝着板中心作用的洛伦兹力。所以在这种条件下，铝（合金）板在进行阳极氧化时经常被弯曲。为了解决这个问题，要求在每个阳极氧化池中以 100~3000 mm 的间距提供多个直径为 100~200 mm 的传递辊，使它们以 1~15 度的角度重叠，从而防止铝（合金）板由于板所受的洛伦兹力而弯曲。

通过阳极氧化在铝（合金）板上形成的氧化膜的数量在板的横向上是变化的。具体而言，板边缘的氧化膜数量越大，在其边缘周围形成的氧化膜越厚。与之相伴的一个问题是铝（合金）板可能无法在弯曲装置中很好地弯曲。为了解决这个问题，搅拌阳极氧化装置中的处理液，例如像 JP-B 62-30275 和 55-21840 那样。如果甚至用这种方法也无法很好

地解决这个问题，则要求在板的横向上振荡板-弯曲装置，振荡频率为0.1~10Hz，振幅为5~50 mm。搅拌溶液方法和振荡装置方法的组合是特别优选的彻底解决该方法的方法。

硫酸辅助的阳极氧化一般是用直流电进行的，但是也可以采用交流电进行。通过阳极氧化形成的氧化膜量适合为1~10 g/m²。对于普通平版印刷版材料，通过阳极氧化形成的氧化膜量为1~5 g/m²。当数量最少为1 g/m²时，含该处理过的铝（合金）板作为载体的印刷版的印刷耐久性好，且印刷版的非图像区很少有划痕。此外，在这种情况下，油墨将不会附着在印刷版的划痕处在制造出的印刷品中造成“污点”。但是，如果通过阳极氧化形成的氧化膜的数量太大，则氧化膜将集中在铝-蚀刻区。所以，优选铝（合金）板蚀刻区和中心区之间氧化膜数量的差异最大为1 g/m²。对于连续阳极氧化，一般采用液体中的电源系统。至于阳极，通过该阳极向铝（合金）板施加电流，可以使用由铅、氧化铈、铂或铁氧体制成的任何一种阳极。特别优选氧化铈-基的阳极。阳极的基础材料上涂有氧化铈。至于涂有氧化铈形成涂层阳极的底基，优选的是灯泡金属（bulb metal），例如钛、钽、铌和锆。更优选钛和铌。灯泡金属电阻较大。所以，更希望在铜核外覆盖这样的一种灯泡金属，形成底基。当在铜核外覆盖这样的一种灯泡金属时，难以制造出具有太复杂结构的底基。在这种情况下，一般是将一些分开的电极部件分别涂上氧化铈，并用螺钉和螺母组装成所需的结构。

本发明中，要求在去污点处理（第一、第二和第三次去污点处理）中使用阳极氧化中的废酸液，以简化去污点液体供应系统和浓度控制系统，从而减少设备成本。

<亲水化处理>

可以采用任何一种所需的通常用于制造平版印刷版铝载体的方式对以上述方式处理过的铝（合金）板进行亲水化处理。优选用碱金属硅酸盐进行处理。下面将进行详细描述。

在阳极氧化处理过后，用水洗涤铝（合金）板，然后再用下述方式进行处理，其目的是防止氧化膜溶解在显影剂中，防止在显影后残留光敏组分，增加氧化膜的机械强度，提高氧化膜的亲水性并增加铝板载体

和覆盖的光敏层的粘附力。一种是让铝（合金）板的氧化膜和碱金属硅酸盐水溶液相接触的硅酸盐处理。在这种情况下，溶液中的碱金属硅酸盐浓度一般可以是 0.1~30 重量%，优选为 0.5~5 重量%。和铝（合金）板接触的水溶液在 25 °C 下的 pH 为 10~13.5，接触时间为 0.5~120 秒，温度为 5~80 °C，优选为 10~70 °C，更优选为 15~50 °C。至于接触方式，可以采用浸泡和喷射中任何一种模式。如果碱金属硅酸盐水溶液的 pH 小于 10，溶液可以胶凝；而如果高于 13.5，则溶液可以溶解氧化膜。

用于本发明的碱金属硅酸盐包括，例如硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂。使用氢氧化物来控制碱金属硅酸盐水溶液的 pH，氢氧化物包括，例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂。处理液还可以另外含一种碱土金属盐或 IVA 族（第 4 族）金属盐。碱土金属盐包括，例如硝酸盐，如硝酸钙、硝酸锶、硝酸镁、硝酸钡；和其它水溶性盐，例如硫酸盐、盐酸盐、磷酸盐、醋酸盐、草酸盐、硼酸盐。IVA 族（第 4 族）金属盐包括，例如四氯化钛、三氯化钛、氟化钛钾、草酸钛钾、硫酸钛、四碘化钛、氯氧化锆。可以单独或组合使用一种或多种不同类型的碱土金属或 IVA 族（第 4 族）金属盐。处理液中可以有的金属盐的数量优选为 0.01~10 重量%，更优选为 0.05~5.0 重量%。

沉积在处理过的铝（合金）板上的 Si 优选为 1.0~12.0 mg/m²，更优选为 2.0~9.0 mg/m²。当至少为 1.0 mg/m² 时，含这种处理的铝（合金）板作为其载体的印刷版的灵敏度好；而当 Si 沉积物最高为 12.0 mg/m² 时，其印刷耐久性，特别是印刷版燃烧后的印刷耐久性好。

Si 沉积物可以用，例如校正曲线法来测量，使用荧光 X-射线分析器，以样品中 Si 原子数量（mg/m²）来测量其数量。具体而言，使用 Rigaku Denki 的 RIX3000 荧光 X-射线分析器，从样品 Si-K α 光谱特征曲线的峰高来确定样品中的 Si 原子数量，测量条件如下。

设备：Rigaku Denki Kogyo's RIX3000

X-射线灯：Rh

测量光谱：Si-K α

灯泡电压：50 kV

灯泡电流：50 mA

狭缝：粗

分析结晶：RX4

检测器：F-PC

分析区域：30 mm Φ

峰位（2 θ ）：144.7d 度。

背景（2 θ ）：140.70 度，146.85 度

总时间：80 秒/样品

<孔的密封>

此外，还可以对处理的铝（合金）板进行孔密封处理，这种孔-密封处理是一种熟知的普通阳极氧化所形成的氧化膜的孔-密封处理。例如，此处可以采用各种孔密封模式：蒸汽孔-密封，用沸水（热空气）进行孔密封，用金属盐（铬酸盐/重铬酸盐，或者醋酸镍）进行孔密封，浸渍在或脂肪中进行孔密封，用合成树脂进行孔密封，或者在低温下（用铁氰化钾或碱土金属）进行孔密封。考虑到板作为印刷版载体的性质（和光敏层的粘性和亲水性），以及可快速处理性、廉价和环保，用蒸汽进行孔密封是相对优选的。具体而言，向已经经过阳极氧化的铝（合金）板氧化膜上连续或间断施加加压或常压的蒸汽，例如像 JP-A 4-176690 中的那样。相对湿度可至少为 70%，蒸汽温度可以为 95℃ 或更高，处理时间可以为约 2~180 秒。除了这个方法，此处还可以采用任何其它的孔密封方法。例如，将铝（合金）板浸泡在热水或者约 80~100℃ 的碱性水溶液中，或者喷射热水或碱性水溶液，或者作为替代或该处理的后续步骤，将板浸泡在亚硝酸盐溶液中或者用亚硝酸盐溶液喷射该板。亚硝酸盐和其它可能存在于亚硝酸盐溶液中的盐的优选实例为 LiO_2 , NaNO_2 , KNO_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_2)_4$, $\text{Sn}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Cr}(\text{NO}_2)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$ 。更优选碱金属硝酸盐。此处可以将两种或多种不同类型的亚硝酸盐组合使用。

不能不加区别地定下处理条件，应根据要处理的铝（合金）板的条件和所用碱金属的种类而变化。例如，当使用亚硝酸钠时，其浓度一般可为 0.001~10 重量%，优选 0.01~2 重量%，浴液温度一般可为室温~

约 100 °C, 优选为 60~90 °C, 处理时间一般可为 15~300 秒, 优选为 10~180 秒。优选亚硝酸水溶液的 pH 被控制在 8.0-11.0, 更优选为 8.5~9.5。为了将亚硝酸盐水溶液的 pH 控制在该范围内, 优选使用例如碱缓冲液。对碱性缓冲液没有特别的规定, 但是其优选实例是碳酸氢钠和氢氧化钠混合物的水溶液, 碳酸钠和氢氧化钠混合物的水溶液, 碳酸钠和碳酸氢钠混合物的水溶液, 氯化钠和氢氧化钠混合物的水溶液, 盐酸和碳酸钠混合物的水溶液, 以及四硼酸钠和氢氧化钠混合物的水溶液。碱缓冲液可以包含钠以外的碱金属盐, 例如钾盐。在用硅酸盐处理或者用上述方式进行孔密封处理之后, 还可以用酸性水溶液对铝(合金)板进行进一步处理, 或者可以像 JP-A 5-278362 那样涂胶进行亲水化处理, 或者像 JP-A 4-282637 和 7-314937 那样涂上有机层, 以进一步增加其和覆盖的光敏层的粘附性。

除了上述处理外, 本发明平版印刷版铝载体的制造方法还可以包括任何一种下面提及的附加步骤。

<用水洗涤铝(合金)板的方法>

在铝(合金)板已经在碱性水溶液中处理过后或者用研磨剂进行机械表面粗糙处理之后, 一般进行洗涤以从板表面上除去化学制品和研磨剂。

一般而言, 洗涤处理是在所含化学制品种类或组成不同的处理槽之间进行的。优选前一处理槽到洗涤步骤的时间, 或者洗涤步骤到下一处理池的时间不超过 10 秒, 更优选为 0.1~10 秒。只要时间不超过 10 秒, 被处理的板表面不会有任何化学变化, 因而将不会有处理不均匀的问题。

通过中间的洗涤步骤而彼此相邻的处理槽之间的距离是和被处理的铝(合金)板在两槽之间移动的时间相对应的, 优选最大为 15 秒, 更优选最大为 5 秒。只要该时间不超过 15 秒, 被处理的板表面不会有任何化学变化, 可以在随后的步骤中得到均匀的糙化处理。

优选使用下述方法来洗涤铝(合金)板。为了降低水的消耗, 特别优选使用干冰粉的洗涤系统。

(1) 用水洗涤

为了洗涤平版印刷版的铝载体，一般采用的是用轧辊擦拭用于载体的铝（合金）板随后从喷头向铝（合金）板上喷水。优选水是从板移动的下游方向以 $45\sim 90$ 度喷在铝（合金）板上的。水的喷压在刚刚喷出喷嘴时一般可为 $0.5\sim 5\text{ kg/cm}^2$ ，液体温度优选为 $10\sim 80^\circ\text{C}$ 。还优选铝（合金）板的移动速度为 $20\sim 200\text{ m/分钟}$ 。还优选在一次洗涤步骤中喷在铝（合金）板上的水量为 $0.1\sim 10\text{ 升/m}^2$ 。在一个洗涤槽中，在板的表面和背面至少有两个喷嘴，水从这些喷嘴喷到板上。一个喷嘴有 $5\sim 30$ 个喷头，它们以 $50\sim 200\text{ mm}$ 的间距排列。喷头的喷射角优选为 $10\sim 150$ 度，喷头和铝（合金）板之间的距离优选为 $10\sim 250\text{ mm}$ 。喷头的横截面轮廓（喷射图案）可以是环状的、圆形的、椭圆形的、正方形或矩形，但优选为环状的、椭圆形的、方形或正方形。流速分布（喷射到铝（合金）板表面上的水的分布）可以是圆形、均匀或者山-形分布。当平行放置多个喷嘴而水从它们的喷头喷出时，优选流速分布是山形的，以便在整个板的表面区域均匀喷射。流速分布随着喷压以及喷头和铝（合金）板间的距离而变。喷射水的颗粒大小也随着喷头结构、喷压和喷量而变化。优选为 $10\sim 10000\mu\text{m}$ ，更优选为 $100\sim 1000\mu\text{m}$ 。还优选喷嘴材料对高速通过喷嘴的液体有耐磨性。具体而言，可以使用黄铜、不锈钢和陶瓷。此处特别优选使用陶瓷喷嘴。

带这种喷头的喷嘴可以以和铝（合金）板移动方向成 $45\sim 90$ 度角的方式排列。优选将它们排列成喷射图案的长中心线可以和板移动方向垂直。

从工业化角度考虑，铝（合金）板通过洗涤步骤的洗涤时间优选不超过 10 秒，更优选为 $0.5\sim 5$ 秒。

（2）用干冰粉洗涤

还可以向铝（合金）板两个表面上喷干冰粉进行洗涤。例如，可以使用已知的 JP-A 10-66905 中的喷砂装置。可以在铝（合金）板的两侧放置如 JP-A 10-28901 和 10-28902 中的已知的喷射管。它们可以横向排成一行，但是优选倾斜排列以使喷射图案在铝（合金）板横向上彼此可以部分重叠。喷射管和铝（合金）板的距离优选为 $1\sim 100\text{ mm}$ ，更优选为 $10\sim 50\text{ mm}$ 。

为了制造此处使用的粉末状干冰，可以采用，例如 JP-UM-A 7-38104 中所述的仪器。喷射气可以是 GN_2 气或者空气。粉末干冰大小为 $1\sim 1000\mu\text{m}$ ，其平均颗粒大小优选为 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。通过一个喷射管加到体系中的 LCO_2 （液化二氧化碳）数量优选为 $0.1\sim 1\text{ kg/分钟}$ ，供气压力优选为 $1\sim 20\text{MPa}$ 。铝（合金）板上的洗涤压力优选为 $1\sim 20\text{MPa}$ 。

<传递辊的材料>

传递辊可以选自金属辊、树脂辊、橡胶辊和非纺织织物辊，这些用于镀金属的或具线纹的已知钢铁产品、电镀产品、电解电容、PS 板等的连续生产线的辊。

辊材料及其表面的物理性质是根据所用化学制品和被处理铝表面的条件而定的，并考虑到辊的耐腐蚀性、耐磨性、耐热性和耐化学品性。金属辊一般是镀硬铬的辊。橡胶辊一般由天然橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、丁基橡胶、氯丁二烯橡胶、氯磺化聚乙烯、丁腈橡胶，丙烯酸橡胶、表氯醇橡胶、聚氨酯橡胶、聚硫橡胶、氟橡胶等，另外可以任选含少量添加剂。优选橡胶辊的硬度为 $60\sim 90$ 。

按照上述的本发明平版印刷版铝载体的制造方法，即使是低纯度的铝合金板（含大量合金组分的铝合金板，或者合金组分不受控制的铝合金板）也可以被很好地处理成表面均匀糙化的铝载体，从而适合用于平版印刷版。此外，当按照本发明制造方法获得的铝载体和光敏平版印刷版前体合并时，该光敏平版印刷版前体在载体上形成光敏层，且当该前体被加工成平版印刷版时，这样的印刷版具有良好的适印性和良好的印刷耐久性。

[B. 胶层]

本发明中，如果需要，可以在用上述方式制造的载体上，在形成光敏层之前，形成一层诸如硼酸锌的水溶性金属盐的无机胶层或者有机胶层。

可用于有机胶层的有机化合物包括：例如，羧甲基纤维素，糊精，阿拉伯树胶，侧链上含磺酸基的聚合物和共聚物；侧链上含鎇盐或酸基的共聚物；聚丙烯酸；含氨基的膦酸，如 2-氨基乙基膦酸；任选取代的

有机磷酸，例如苯磷酸，萘磷酸，烷基磷酸，甘油磷酸，亚甲基二磷酸，亚乙基二磷酸；任选取代的有机磷酸，例如苯磷酸，萘磷酸，烷基磷酸，甘油磷酸；任选取代的次磷酸，例如苯基次磷酸，萘基次磷酸，烷基次磷酸，甘油次磷酸；氨基酸，例如甘氨酸， β -丙氨酸；含羟基的胺盐酸盐，例如三乙醇胺盐酸盐；以及黄色染料。这些有机化合物的一种或多种可以单独使用或者组合使用。

有机胶层可以用如下方法形成：将上述有机化合物溶解在水中或有机溶剂中，例如甲醇，乙醇或甲基乙基酮，或者它们的混合溶剂，将所得的溶液涂在铝（合金）板上并干燥。溶解了上述有机化合物的溶液的浓度优选为 0.005~10 重量%。对涂层方法没有具体限定。例如，可以采用如下任何一种方法：棒涂法，旋涂法，喷雾法，幕涂法等。

有机胶层的干量优选为 2~200 mg/m²，更优选为 5~100 mg/m²。在该范围内，此处制造出的印刷版的印刷耐久性良好的。

无机胶层的干量优选为 0.1~100 mg/m²，更优选为 0.5~20 mg/m²。

[C. 光聚合层]

组成本发明光敏平版印刷版中光聚合层的光聚合光敏组合物包括，作为其必不可少的组分，有聚合物粘合剂，可加聚的含烯式不饱和键的化合物，以及光聚合引发剂（体系），并任选包含其它各种化合物，例如着色剂，增塑剂，热聚合引发剂等。

<a. 聚合物粘合剂>

聚合物粘合剂应当在光聚合层光聚合光敏组合物中起到成膜剂作用，此外还应当溶解在碱性显影剂中。因此，使用可溶于或可溶胀于碱性水溶液的有机聚合物作为聚合物粘合剂。例如，当有机聚合物溶解于水中时，则印刷版可用水显影。这种类型的有机聚合物有，例如，侧链上含羧酸基的加聚物，例如 JP-A 59-44615，JP-B 54-34327，58-12577，54-25957，JP-A 54-92723，59-53836，59-71048 中所述的加聚物。它们的实例有：甲基丙烯酸共聚物，丙烯酸共聚物，衣康酸共聚物，巴豆酸共聚物，马来酸共聚物，以及部分酯化的马来酸共聚物。

也可以使用侧链上含羧酸基的酸性纤维素衍生物作为聚合物粘合

剂。此外，可以使用通过将环酸酐加到含羟基的加聚物而制备的加成衍生物。其中，此处特别优选使用的是[(甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸/任选的其它可加聚的乙烯基单体]共聚物，和[(甲基)丙烯酸烯丙酯/(甲基)丙烯酸/任选的其它可加聚的乙烯基单体]共聚物。除了这些以外，还可以使用水溶性有机聚合物，例如聚乙烯吡咯烷酮和聚环氧乙烷。另外，可溶于醇的聚酰胺，和 2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷和表氯醇醚的聚醚对增强固化膜的强度也是有效的。此外，本发明优选使用 JP-B 7-120040，7-120041，7-120042，8-12424 和 JP-A 63-287944，63-287947，1-271741，11-352691 中所述的聚氨酯树脂。

向这些有机聚合物侧链中引入自由基-活性基团增加了固化膜的强度。该基团包括可加聚的官能团，例如烯式不饱和基团，氨基，环氧基；能够通过曝光形成自由基的官能团，例如巯基，硫醇基，卤素原子，三嗪结构，鎓盐结构；以及极性基团，例如羧基，亚氨基。至于可加聚的官能团，特别优选的是烯式不饱和基，例如丙烯酸基，甲基丙烯酸基，烯丙基，苯乙烯基。还可以使用选自如下基团的官能团：氨基，羟基，膦酸基，磷酸基，氨基甲酰基，异氰酸酯基，脲基，亚脲基，磺酸基，和氨溶基。

为了确保光敏层具有良好的显影性，要求聚合物粘合剂具有合适的分子量和合适的酸值。具体而言，聚合物粘合剂的重均分子量一般可以为 5000~1,000,000，优选为 5000~300,000；其酸值一般可为 0.1~5.0 毫当量/g。

可以在光敏层组合物中混合任意所需数量的聚合物粘合剂。具体而言，为了使形成的图像具有良好的强度，最高可以为 90 重量%。优选为 10~90 重量%，更优选为 30~80 重量%。

可光聚合的含烯式不饱和键的化合物和聚合物粘合剂的重量比例优选为 1/9~9/1，更优选为 2/8~8/2，还更优选为 3/7~7/3。

本发明第一方面的光敏平版印刷版中，至少使用侧链含酰氨基的有机聚合物和聚氨酯树脂中的一种作为聚合物粘合剂。

<a. 侧链含酰氨基的有机聚合物>

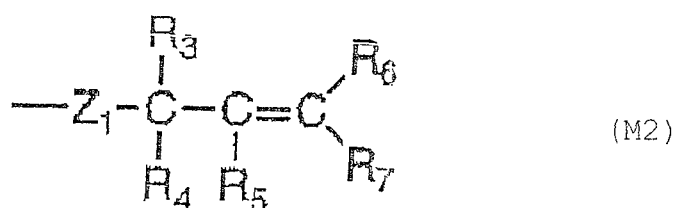
侧链含酰氨基的有机聚合物（以后称作“含（酰）氨基的聚合物粘

合剂”)是一种侧链上带酰氨基,可充分溶于碱性水溶液的聚合物粘合剂。

含酰氨基的聚合物粘合剂的重均分子量优选为 10,000~1,000,000。含酰氨基的聚合物粘合剂可以通过普通的自由基聚合反应而制备,包括侧链含酰氨基的自由基聚合化合物的自由基聚合反应或者侧链含酰氨基的自由基聚合化合物和任何其它聚合化合物的自由基聚合反应,通常采用悬浮聚合或溶液聚合模式。

侧链酰氨基的作用在于:酰氨基的氢键性增强了聚合物分子的分子间聚集作用而得到坚韧的膜,因此光聚合后的图像强度高,从而改善了印刷版的印刷耐久性,此外,酰氨基的亲水性使光聚合组合物具有良好的显影性。

优选含酰氨基的聚合物粘合剂是侧链含如下分子式(M1)的酰氨基的聚合物,更优选是还含有如下分子式(M2)的含链烯基基团的含酰氨基聚合物粘合剂,还更优选是连同如下分子式(M2)的含链烯基基团一起,还含有羧基的含酰氨基聚合物粘合剂。



分子式(M1)中,R₁和R₂各自独立地代表氢原子,或者任选取代的烷基,链烯基,炔基,芳基或杂环基,或者取代的磺酰基,且R₁和R₂可以相互结合形成环状结构。分子式(M2)中,R₃~R₇各自独立地代表氢原子,卤原子,羧基,磺酸根基,硝基,氰基,酰氨基,氨基,或者任选取代的烷基,链烯基,炔基或芳基,或者取代的含氧基,或者取代的磺酰基,Z₁代表氧原子,硫原子或NR₈(其中R₈代表氢原子或者

烷基)。

分子式(M2)部分有助于改善灵敏度,油墨接受性,图像等级和印刷版的印刷耐久性;而羧基能够改善其显影性。

特别优选侧链含分子式(M1)酰氨基、分子式(M2)的含链烯基基团和羧基的聚合物是此处使用的含酰氨基的聚合物粘合剂。更优选该类型的聚合物是通过如下单体 i) ~iii) 的普通自由基聚合反应而制备的:

- i) 含分子式(M1)的基团的自由基聚合化合物,
- ii) 含分子式(M2)的基团的自由基聚合化合物,
- iii) 含羧基的自由基聚合化合物。

关于聚合物中各个基团的优选含量, i) 为 5~80 摩尔%, 更优选为 10~80 摩尔%, ii) 为 10~90 摩尔%, 更优选为 20~80 摩尔%, 以及 iii) 为 3~30 摩尔%, 更优选为 5~25 摩尔%, 所有含量都是按加到反应器中的含各个基团的自由基聚合化合物的数量计算的。

下面描述分子式(M1)的酰氨基和分子式(M2)的含链烯基基团。

下面详细描述分子式(M1)和(M2)中 $R_1 \sim R_7$ 的优选实例。 $R_1 \sim R_7$ 的烷基可以是含 1~20 个碳原子的线性的、支化的或环状烷基, 具体包括甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 十三烷基, 十六烷基, 十八烷基, 二十烷基, 异丙基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 异戊基, 新戊基, 1-甲基丁基, 异己基, 2-乙基己基, 2-甲基己基, 环己基, 环戊基, 2-降冰片基。其中更优选含 1~12 个碳原子的线性烷基, 含 3~12 个碳原子的支化烷基, 含 5~10 个碳原子的环烷基。

$R_1 \sim R_7$ 取代烷基的取代基是除氢原子外的一价非金属原子团, 其优选实例为卤素原子 (-F, -Br, -Cl, -I), 羟基, 烷氧基, 芳氧基, 巯基, 烷硫基, 芳硫基, 烷基二硫基, 芳基二硫基, 氨基, N-烷基氨基, N,N-二烷基氨基, N-芳基氨基, N,N-二芳基氨基, N-烷基-N-芳基氨基, 酰氧基, 氨基甲酰氧基, N-烷基氨基甲酰氧基, N-芳基氨基甲酰氧基, N,N-二烷基氨基甲酰氧基, N,N-二芳基氨基甲酰氧基, N-烷基-N-芳基氨基甲酰氧基, 烷基磺氧基(sulfoxy), 芳基磺氧基, 酰硫基, 酰氨基, N-

烷基酰氨基, N-芳基酰氨基, 脲基, N'-烷基脲基, N',N'-二烷基脲基, N'-芳基脲基, N',N'-二芳基脲基, N'-烷基-N'-芳基脲基, N-烷基脲基, N-芳基脲基, N'-烷基-N-烷基脲基, N'-烷基-N-芳基脲基, N',N'-二烷基-N-烷基脲基, N',N'-二烷基-N-芳基脲基, N'-芳基-N-烷基脲基, N'-芳基-N-芳基脲基, N',N'-二芳基-N-烷基脲基, N',N'-二芳基-N-芳基脲基, N'-烷基-N'-芳基-N-烷基脲基, N'-烷基-N'-芳基-N-芳基脲基, 烷氧羰基氨基, 芳氧羰基氨基, N-烷基-N-烷氧羰基氨基, N-烷基-N-芳氧羰基氨基, N-芳基-N-烷氧羰基氨基, N-芳基-N-芳氧羰基氨基, 甲酰基, 酰基, 羧基, 烷氧羰基, 芳氧羰基, 氨基甲酰基, N-烷基氨基甲酰基, N,N-二烷基氨基甲酰基, N-芳基氨基甲酰基, N,N-二芳基氨基甲酰基, N-烷基-N-芳基氨基甲酰基, 烷基亚磺酰基, 芳基亚磺酰基, 烷基磺酰基, 芳基磺酰基, 磺基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 及其共轭碱基 (称作“磺酸根基”), 烷氧磺酰基, 芳氧磺酰基, 氨亚磺酰基 (sulfenamoyl), N-烷基氨亚磺酰基, N,N-二烷基氨亚磺酰基, N-芳基氨亚磺酰基, N,N-二芳基氨亚磺酰基, N-烷基-N-芳基氨亚磺酰基, 氨磺酰基, N-烷基氨磺酰基, N,N-二烷基氨磺酰基, N-芳基氨磺酰基, N,N-二芳基氨磺酰基, N-烷基-N-芳基氨磺酰基, 膦酰基 ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) 及其共轭碱基 (称作“膦酸根基”), 二烷基膦酰基 ($-\text{PO}_3(\text{烷基})_2$), 二芳基膦酰基 ($-\text{PO}_3(\text{芳基})_2$), 烷基芳基膦酰基 ($-\text{PO}_3(\text{烷基})(\text{芳基})$), 单烷基膦酰基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{烷基})$) 及其共轭碱基 (称作“烷基膦酸根基”), 单芳基膦酰基 ($-\text{PO}_3\text{H}(\text{芳基})$) 及其共轭碱基 (称作“芳基膦酸根基”), 膦酰氧基 ($-\text{OPO}_3\text{H}_2$) 及其共轭碱基 (称作“膦酸根氧基”), 二烷基膦酰氧基 ($-\text{OPO}_3(\text{烷基})_2$), 二芳基膦酰氧基 ($-\text{OPO}_3(\text{芳基})_2$), 烷基芳基膦酰氧基 ($-\text{OPO}_3(\text{烷基})(\text{芳基})$), 单烷基膦酰氧基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{烷基})$) 及其共轭碱基 (称作“烷基膦酸根氧基”), 单芳基膦酰氧基 ($-\text{OPO}_3\text{H}(\text{芳基})$) 及其共轭碱基 (称作“芳基膦酸根氧基”), 氰基, 硝基, 芳基, 链烯基, 炔基, 杂环基, 甲硅烷基。

至于这些取代基中烷基的具体实例, 涉及的是上述烷基。芳基的具体实例有: 苯基, 联苯基, 萘基, 甲苯基, 二甲苯基, 2,4,6-三甲苯基, 枯烯基, 氯苯基, 溴苯基, 氯甲基苯基, 羟苯基, 甲氧苯基, 乙氧苯

基, 苯氧苯基, 乙酸基苯基, 苯甲酸基苯基, 甲基硫代苯基, 苯基硫代苯基, 甲氨基苯基, 二甲氨基苯基, 乙酰氨基苯基, 羧基苯基, 甲氧羰基苯基, 乙氧苯基羰基, 苯氧羰基苯基, N-苯基氨基甲酰苯基, 氰基苯基, 磺基苯基, 磺酸根苯基, 膦酰苯基, 膦酸根苯基。

链烯基的实例有: 乙烯基, 1-丙烯基, 1-丁烯基, 肉桂基, 2-氯-1-乙烯基; 炔基的实例有: 乙炔基, 1-丙炔基, 1-丁炔基, 三甲基甲硅烷基乙炔基。

酰基 ($R_{01}CO-$) 中的 R_{01} 可以是氢原子或者上述的烷基或芳基。这些取代基中, 更优选的是卤素原子 ($-F$, $-Br$, $-Cl$, $-I$), 烷氧基, 芳氧基, 烷硫基, 芳硫基, N-烷基氨基, N,N-二烷基氨基, 酰氧基, N-烷基氨基甲酰氧基, N-芳基氨基甲酰氧基, 酰氨基, 甲酰基, 酰基, 羧基, 烷氧羰基, 芳氧羰基, 氨基甲酰基, N-烷基氨基甲酰基, N,N-二烷基氨基甲酰基, N-芳基氨基甲酰基, N-烷基-N-芳基氨基甲酰基, 磺基, 磺酸根基, 氨磺酰基, N-烷基氨磺酰基, N,N-二烷基氨磺酰基, N-芳基氨磺酰基, N-烷基-N-芳基氨磺酰基, 膦酰基, 膦酸根基, 二烷基膦酰基, 二芳基膦酰基, 一烷基膦酰基, 烷基膦酸根基, 一芳基膦酰基, 芳基膦酸根基, 膦酰氧基, 膦酸根氧基, 芳基, 以及链烯基。杂环基包括吡啶基和哌啶基。甲硅烷基包括三甲代甲硅烷基等。

取代烷基中的亚烷基可以是上述含 1~20 个碳原子的烷基除去任何一个氢原子而衍生出的二价有机残基。优选亚烷基包括: 含 1~12 个碳原子的线性亚烷基, 含 3~12 个碳原子的支化亚烷基, 以及含 5~10 个碳原子的环状亚烷基。上述任何取代基和这种类型的亚烷基组合得到取代的烷基, 其优选实例有: 氯甲基, 溴甲基, 2-氯乙基, 三氟甲基, 甲氧甲基, 异丙氧甲基, 丁氧甲基, 仲-丁氧丁基, 甲氧乙氧乙基, 烯丙氧基甲基, 苯氧甲基, 甲基硫代甲基, 甲苯基硫代甲基, 吡啶基甲基, 四甲基哌啶基甲基, N-乙酰四甲基哌啶基甲基, 三甲代甲硅烷基甲基, 甲氧乙基, 乙基氨基乙基, 二乙基氨基丙基, 吗啉代丙基, 乙酰氧甲基, 苯甲酸基甲基, N-环己基氨基甲酰氧基乙基, N-苯基氨基甲酰氧基乙基, 乙酰氨基乙基, N-甲基苯甲酰氨基丙基, 2-氧代乙基, 2-氧代丙基, 羧基丙基, 甲氧羰基乙基, 烯丙氧羰基丁基, 氯苯氧羰基甲基, 氨

基甲酰甲基, N-甲基氨基甲酰乙基, N,N-二丙基氨基甲酰甲基, N-(甲氧苯基)氨基甲酰乙基, N-甲基-N-(磺苯基)氨基甲酰甲基, 磺丁基, 磺酸根丁基, 氨磺酰丁基, N-乙基氨磺酰甲基, N,N-二丙基氨磺酰丙基, N-甲苯氨磺酰丙基, N-甲基-N-(膦酰苯基)氨磺酰辛基, 膦酰丁基, 膦酸根己基, 二乙基膦酰丁基, 二苯基膦酰丙基, 甲基膦酰丁基, 甲基膦酸根丁基, 甲苯膦酰己基, 甲苯膦酸根己基, 膦酰氧丙基, 膦酸根氧基丁基, 苄基, 苯乙基, α -甲基苄基, 1-甲基-1-苯乙基, 对-甲基苄基, 肉桂基, 烯丙基, 1-丙烯基甲基, 2-丁烯基, 2-甲基烯丙基, 2-甲基丙烯基甲基, 2-丙炔基, 2-丁炔基, 3-丁炔基。R₁~R₇的芳基包括1~3个苯环的稠环, 或者苯环和5-元不饱和环的稠环。其具体实例为苯基, 萘基, 蒽基, 菲基, 茚基, 茚基, 茚基, 茚基。其中, 更优选的是苯基和萘基。

R₁~R₇的取代芳基可以通过用除氢原子外的一价非金属原子基团取代芳基基团的任何一个成环碳原子, 由上述芳基衍生得到。优选的取代基为上述的烷基和取代的烷基, 以及上述的取代烷基的取代基。取代芳基的优选实例有: 联苯基, 甲苯基, 二甲苯基, 2,4,6-三甲苯基, 枯烯基, 氯苯基, 溴苯基, 氟苯基, 氯甲基苯基, 三氟甲基苯基, 羟苯基, 甲氧苯基, 甲氧乙氧苯基, 烯丙氧基苯基, 苯氧苯基, 甲基硫代苯基, 甲苯硫代苯基, 乙氨基苯基, 二乙氨基苯基, 吗啉代苯基, 乙酰氧苯基, 苯甲酰氧苯基, N-环己基氨基甲酰氧苯基, N-苯基氨基甲酰氧苯基, 乙酰氨基苯基, N-甲基苯甲酰氨基苯基, 羧基苯基, 甲氧羰基苯基, 烯丙氧羰基苯基, 氯苯氧羰基苯基, 氨基甲酰苯基, N-甲基氨基甲酰苯基, N,N-二丙基氨基甲酰苯基, N-(甲氧苯基)氨基甲酰苯基, N-甲基-N-(磺苯基)氨基甲酰苯基, 磺基苯基, 磺酸根苯基, 氨磺酰苯基, N-乙基氨磺酰苯基, N,N-二丙基氨磺酰苯基, N-甲苯基氨磺酰苯基, N-甲基-N-(膦酰苯基)氨磺酰苯基, 膦酰苯基, 膦酸根苯基, 二乙基膦酰苯基, 二苯基膦酰苯基, 甲基膦酰苯基, 甲基膦酸根苯基, 甲苯膦酰苯基, 甲苯膦酸根苯基, 烯丙基苯基, 1-丙烯基甲基苯基, 2-丁烯基苯基, 2-甲基烯丙基苯基, 2-甲基丙烯基苯基, 2-丙基苯基, 2-丁炔基苯基, 3-丁炔基苯基。

至于链烯基, 取代链烯基, 炔基和取代炔基 ($-C(R_{02})=C(R_{03})(R_{04})$, 和 $-C(R_{05})$), R₀₂、R₀₃、R₀₄ 和 R₀₅ 每个可以是一价非金属原子团。

R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} 和 R_{05} 的优选实例有：氢原子，卤素原子，烷基，取代烷基，芳基，和取代芳基。至于这些基团的具体实例，可提及的是上述的那些基团。 R_{02} 、 R_{03} 、 R_{04} 和 R_{05} 的更优选实例是氢原子，卤素原子，含 1~10 个碳原子的线性、支化或环状烷基。 $R_1 \sim R_7$ 的链烯基、取代链烯基、炔基和取代炔基的优选实例有：乙烯基，1-丙烯基，1-丁烯基，1-戊烯基，1-己烯基，1-辛烯基，1-甲基-1-丙烯基，2-甲基-1-丙烯基，2-甲基-1-丁烯基，2-苯基-1-乙烯基，2-氯-1-乙烯基，乙炔基，1-丙炔基，1-丁炔基，以及苯基乙炔基。

在 $R_3 \sim R_7$ 的取代氧基 ($R_{06}O-$) 中， R_{06} 可以是氢原子外的一价非金属原子团。取代氧基的优选实例有：烷氧基，芳氧基，酰氧基，氨基甲酰氧基，N-烷基氨基甲酰氧基，N-芳基氨基甲酰氧基，N,N-二烷基氨基甲酰氧基，N,N-二芳基氨基甲酰氧基，N-烷基-N-芳基氨基甲酰氧基，烷基磺氧 (alkylsulfoxy) 基，芳基磺氧基，膦酰氧基，膦酸根氧基

(phosphonatoxy)。至于这些基团中的烷基和芳基，涉及的是上述的烷基，取代烷基，芳基和取代芳基中所提到的那些。至于酰氧基中酰基

($R_{07}CO-$) 中的 R_{07} ，涉及的是上述的 $R_1 \sim R_7$ 的烷基，取代烷基，芳基或取代芳基中所提到的那些。这些取代基中，更优选的是烷氧基，芳氧基，酰氧基和芳基磺氧基。

具体而言，取代氧基的优选实例有：甲氧基，乙氧基，丙氧基，异丙氧基，丁氧基，戊氧基，己氧基，十二烷氧基，苄氧基，烯丙氧基，苄乙氧基，羧基乙氧基，甲氧羰基乙氧基，乙氧羰基乙氧基，甲氧乙氧基，苯氧乙氧基，乙氧乙氧乙氧基，乙氧乙氧乙氧基，吗啉代乙氧基，吗啉代丙氧基，烯丙氧乙氧乙氧基，苯氧基，甲苯氧基，二甲苯氧基，2,4,6-三甲苯氧基，枯烯基氧基，甲氧苯氧基，乙氧苯氧基，氯苯氧基，溴苯氧基，乙酰氧基，苯甲酰氧基，萘氧基，苯基磺酰氧基，膦酰氧基，膦酸根氧基。

在可以任选包含 $R_3 \sim R_7$ 酰氨基的取代氨基 ($R_{08}NH-$, (R_{09}) (R_{010})N-) 中， R_{08} 、 R_{09} 和 R_{010} 可以是除氢原子外的一价非金属原子团。 R_{09} 和 R_{010} 可以相互结合成环。取代氨基的优选实例有：N-烷基氨基，N,N-二烷基氨基，N-芳基氨基，N,N-二芳基氨基，N-烷基-N-芳基氨基，酰氨基，N-烷基酰氨基，N-芳基酰氨基，脲基，N'-烷基脲基，N',N'-二烷基

脲基, N'-芳基脲基, N',N'-二芳基脲基, N'-烷基-N'-芳基脲基, N-烷基脲基, N-芳基脲基, N'-烷基-N-烷基脲基, N'-烷基-N-芳基脲基, N',N'-二烷基-N-烷基脲基, N'-烷基-N'-芳基脲基, N',N'-二烷基-N-烷基脲基, N',N'-二烷基-N'-芳基脲基, N'-芳基-N-烷基脲基, N'-芳基-N-芳基脲基, N',N'-二芳基-N-烷基脲基, N',N'-二芳基-N-芳基脲基, N'-烷基-N'-芳基-N-烷基脲基, N'-烷基-N'-芳基-N-芳基脲基, 烷氧羰基氨基, 芳氧羰基氨基, N-烷基-N-烷氧羰基氨基, N-烷基-N-芳氧羰基氨基, N-芳基-N-烷氧羰基氨基, N-芳基-N-芳氧羰基氨基。至于这些基团中的烷基和芳基, 涉及的是上述的烷基, 取代烷基, 芳基和取代芳基中所提到的那些。酰氨基、N-烷基酰氨基和 N-芳基酰氨基中酰基 ($R_{07}CO-$) 中的 R_{07} 可以具有如上的相同含义。其中, 更优选 N-烷基氨基, N,N-二烷基氨基, N-芳基氨基, 酰氨基。取代氨基的优选实例有: 甲氨基, 乙氨基, 二乙氨基, 吗啉代基, 哌啶子基, 吡咯烷基, 苯氨基, 苯甲酰氨基, 乙酰氨基。

$R_1 \sim R_7$ 的取代磺酰基 ($R_{011}-SO_2-$) 中的 R_{011} 可以是一价非金属原子团。该基团的更优选实例为烷基磺酰基和芳基磺酰基。至于这些基团中的烷基和芳基, 涉及的是上述的烷基, 取代烷基, 芳基和取代芳基中所提到的那些。取代磺酰基的具体实例有丁基磺酰基, 苯基磺酰基, 氯苯基磺酰基。至于 R_1 和 R_2 的杂环基, 涉及的是取代烷基的取代基中所提及的那些, 例如, 吡啶基。

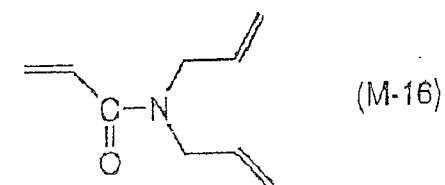
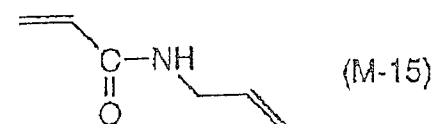
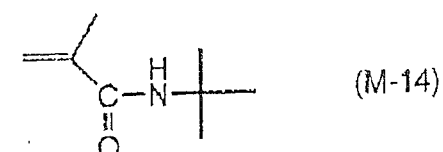
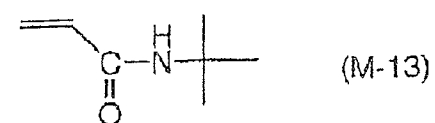
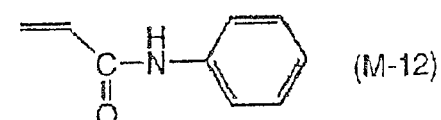
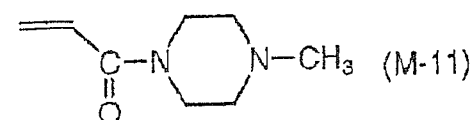
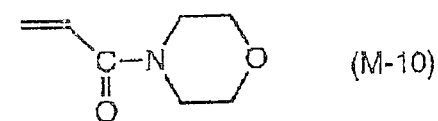
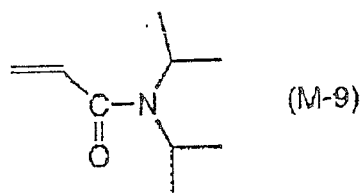
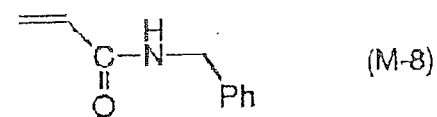
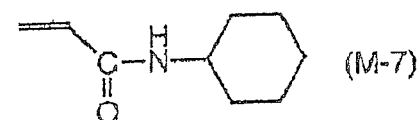
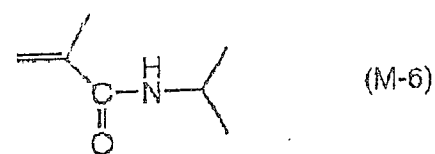
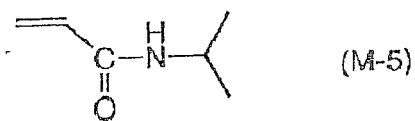
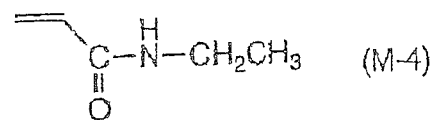
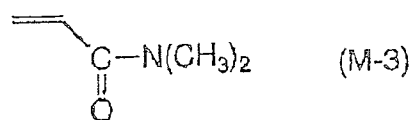
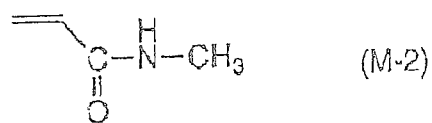
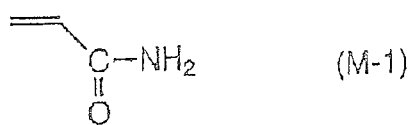
如上所述, $R_3 \sim R_7$ 的磺酸根基 ($-SO_3^-$) 指的是磺基 ($-SO_3H$) 的共轭碱阴离子。一般优选和配对阳离子组合。配对阳离子可以是任何已知的一种, 包括, 例如各种鎇盐 (铵, 铈, 镧, 碘鎇, 吡啶鎇), 以及金属离子 (例如, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+})。

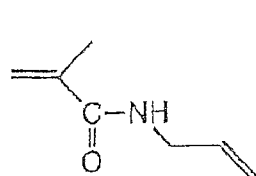
分子式 (M1) 中 R_1 和 R_2 相互结合形成的环包括, 例如, 吗啉, 哌啶, 吡咯烷, 吡咯, 吡啶。这些都可以被上述任何的取代基取代。更优选它们形成的环是脂肪族环。

分子式 (M1) 中, R_1 和 R_2 每个都优选为烷基, 链烯基, 芳基, 或者取代磺酰基。还优选 R_1 和 R_2 可以形成脂肪族环。

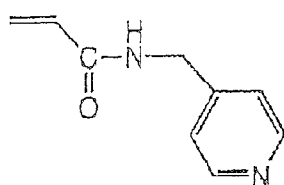
分子式 (M2) 中, $R_3 \sim R_7$ 优选为氢原子, Z_1 优选为氧原子。

i) 的更优选实例是如下的化合物, 但是并不局限于这些化合物。

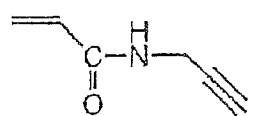




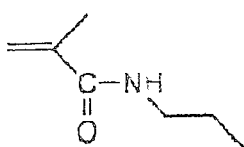
(M-17)



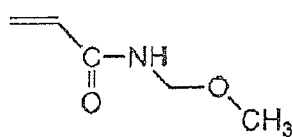
(M-18)



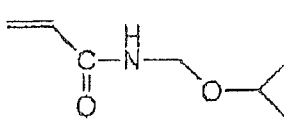
(M-19)



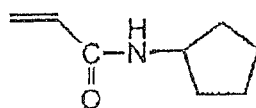
(M-20)



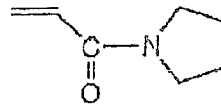
(M-21)



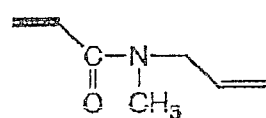
(M-22)



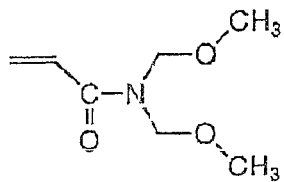
(M-23)



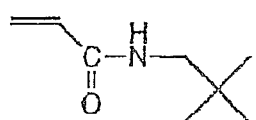
(M-24)



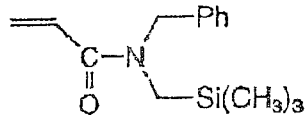
(M-25)



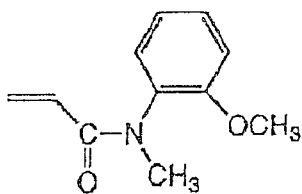
(M-26)



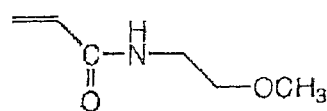
(M-27)



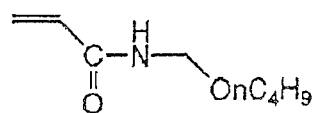
(M-28)



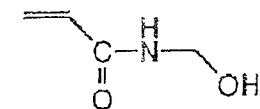
(M-29)



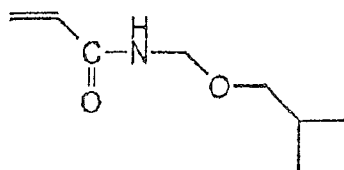
(M-30)



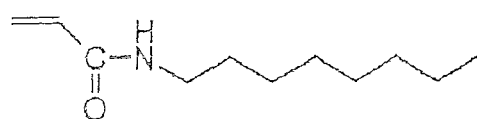
(M-31)



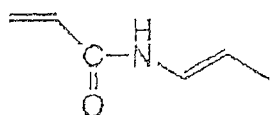
(M-32)



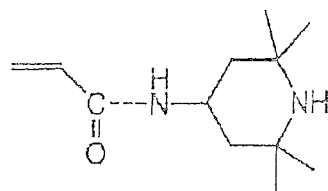
(M-33)



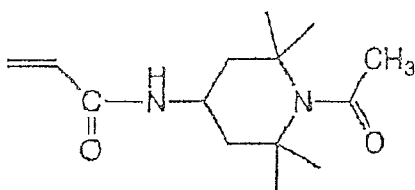
(M-34)



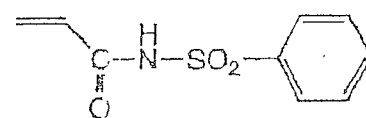
(M-35)



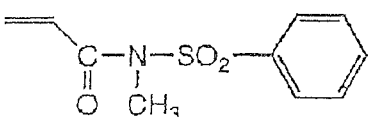
(M-36)



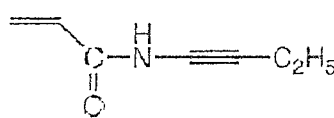
(M-37)



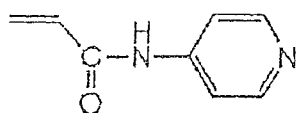
(M-38)



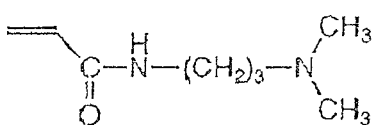
(M-39)



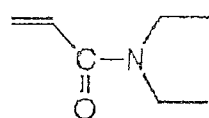
(M-40)



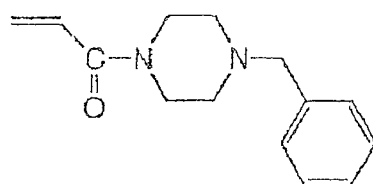
(M-41)



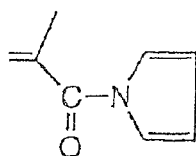
(M-42)



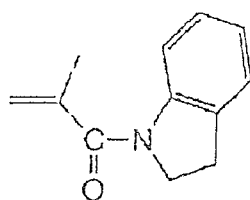
(M-43)



(M-44)



(M-45)



(M-46)

ii)的更优选实例是丙烯酸烯丙酯和甲基丙烯酸烯丙酯。iii)的更优选实例是丙烯酸和甲基丙烯酸。

共聚物的具体实例显示在如下的制造实例中。

光聚合层中的含酰氨基聚合物粘合剂的数量一般可以为该层中所有组分总重量的 10~90%，优选为 20~80%，更优选为 30~70%。

含酰氨基的聚合物粘合剂可以和任何其它的聚合物粘合剂一起在此处组合使用。其它聚合物粘合剂的含量一般可以最高为含酰氨基的聚合物粘合剂重量的 100%，但是优选最高为含酰氨基的聚合物粘合剂重量的 50%。

为了确保光敏层具有良好的显影性，要求含酰氨基的聚合物粘合剂具有合适的分子量和合适的酸值。具体而言，聚合物粘合剂重量-平均分子量为 5000~300,000、酸值为 0.1~5.0 毫当量/g 是有效的。可以将任一所需数量的含酰氨基聚合物粘合剂混合在光敏层组合物中。

可光聚合的含烯式不饱和键的化合物和整个聚合物粘合剂的重量比例优选为 1/9~9/1，更优选为 2/8~8/2，还更优选为 3/7~7/3。

<b. 聚氨酯树脂>

接着描述此处使用的聚氨酯树脂。

充当聚合物粘合剂的聚氨酯树脂是从至少如下化合物(i)、(ii)、(iii)和(iv)制造出来的聚氨酯树脂粘合剂。这种类型的聚氨酯树脂粘合剂具有至少包括如下化合物(i)、(ii)、(iii)和(iv)的聚氨酯结构。

- (i) 至少一种二异氰酸酯化合物，
- (ii) 至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物，
- (iii) 至少一种 $\log P$ 值小于 0 的二元醇，
- (iv) 至少一种 $\log P$ 值大于 0 的二元醇，

前提条件是化合物(iii)和(iv)不是含羧基的二元醇化合物。

含这种聚氨酯树脂粘合剂的光聚合层的优点在于：即使该层的酸值低，该层曝光区的显影损害也可以被延迟，而不降低其非曝光区的显影性，因此可以制造出具有良好的耐污染性和良好的印刷耐久性的印刷版。

(i) 二异氰酸酯化合物：

二异氰酸酯化合物是,例如一种由如下分子式(1)表示的化合物:



其中 L 代表任选取代的二价脂肪族或芳香族烃基,如果需要的话, L 可以含任何一种不和异氰酸酯基反应的其它官能团,例如羰基,酯基,氨基甲酸乙酯,酰氨基或脲基。

更具体地, L 代表单键,或者二价的脂肪族或芳香族烃基,该基团可以被任选取代(例如,优选被烷基、芳烷基、芳基、烷氧基或卤代基取代)。优选 L 是含 1~20 个碳原子的亚烷基,或者是含 6~15 个碳原子的亚芳基,还更优选是含 1~8 个碳原子的亚烷基。如果需要, L 可以含不和异氰酸酯基反应的官能团,例如羰基,酯基,氨基甲酸乙酯,酰氨基或脲基。

具体而言,如下化合物可用于本发明。

它们是芳香族二异氰酸酯化合物,例如 2,4-甲苯二异氰酸酯, 2,4-甲苯二异氰酸酯的二聚体, 2,6-甲苯二异氰酸酯, 对-苯二亚甲基二异氰酸酯, 间-苯二亚甲基二异氰酸酯, 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 1,5-亚萘基二异氰酸酯, 3,3'-二甲基联苯基-4,4'-二异氰酸酯; 脂肪族二异氰酸酯化合物,例如六亚甲基二异氰酸酯, 三甲基六亚甲基二异氰酸酯, 赖氨酸二异氰酸酯, 二聚酸二异氰酸酯; 脂环族二异氰酸酯化合物,例如异佛尔酮二异氰酸酯, 4,4'-亚甲基双(异氰酸环己酯), 甲基环己烷 2,4 (或 2,6)-二异氰酸酯, 1,3-(异氰酸根甲基)环己烷; 以及二元醇和二异氰酸酯反应获得的其它二异氰酸酯化合物,例如 1 摩尔 1,3-丁二醇和 2 摩尔甲苯二异氰酸酯的加合物。

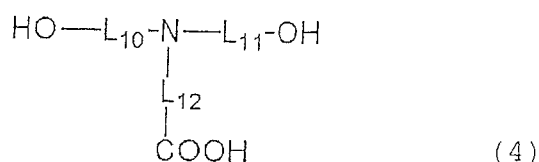
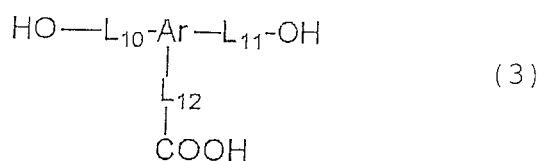
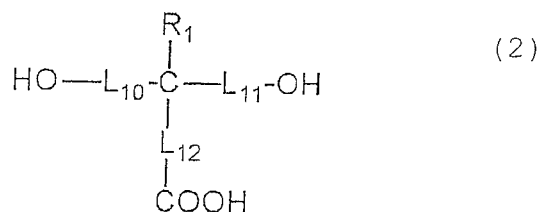
这些二异氰酸酯化合物在本发明中可以单独使用或者多种组合使用。为了使印刷版的印刷耐久性和耐污染性达到良好的平衡,要求将两种或多种二异氰酸酯化合物组合使用。特别优选将至少一种芳香族二异氰酸酯化合物(其中 L 是芳香基)和至少一种脂肪族二异氰酸酯化合物(L 是脂肪基)组合使用。

制造树脂所用的二异氰酸酯化合物的数量以其与二元醇化合物的摩

尔比计优选为 0.8~1.2, 更优选为 0.9~1.1。当使用的二异氰酸酯化合物比二元醇化合物过量时, 以及当异氰酸酯基残留在最终聚合物中的时候, 则需要在聚氨酯化反应后用任何一种醇或胺来处理聚合物, 以使最终聚合物中不残留异氰酸酯基。

(ii) 至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物:

至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物是如下分子式(2)、(3)和(4)的二元醇化合物和 / 或通过四元羧酸二酐和二元醇化合物的开环反应而制备的化合物。用于四元羧酸二酐开环反应的二元醇化合物可以是下述分子式(iii)或(iv)的二元醇化合物。



R_1 代表氢原子, 或者烷基、芳烷基、芳基、烷氧基或芳氧基, 这些可以被任选取代的基团(例如, 被氰基, 硝基, 卤素原子(-F, -Cl, -Br, -I), - CONH_2 , - COOR_{113} , - OR_{113} , - NHCONHR_{113} , - NHCOOR_{113} , - NHCOR_{113} , - OCONHR_{113} (其中 R_{113} 代表含1~10个碳原子的烷基, 或者含7~15个碳原子的芳烷基)中任何一种所取代), 并优选为氢原子, 含1~8个碳原子的烷基, 或者含6~15个碳原子的芳基。

L_{10} 、 L_{11} 和 L_{12} 可以相同或者不同, 每个都代表单键, 或者可被任选

取代的二价脂肪族或芳香族烃基（例如，优选被烷基、芳烷基、芳基、烷氧基或卤代基中任一种取代）。优选它们是含1~20个碳原子的亚烷基，或者含6~15个碳原子的亚芳基，更优选是含1~8个碳原子的亚烷基。如果需要， L_{10} 、 L_{11} 和 L_{12} 可以含不和异氰酸酯基反应的任何一种其它官能团，例如羰基，酯基，氨基甲酸乙酯，酰氨基，脲基或醚基。

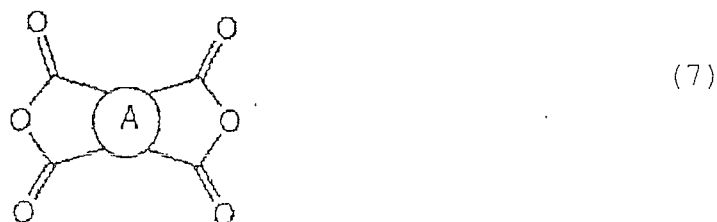
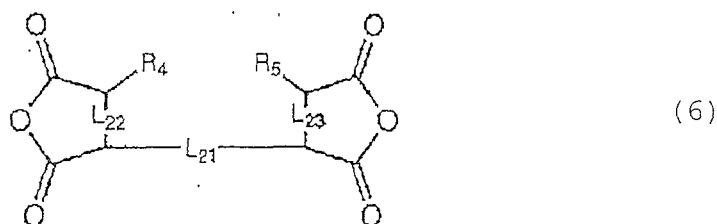
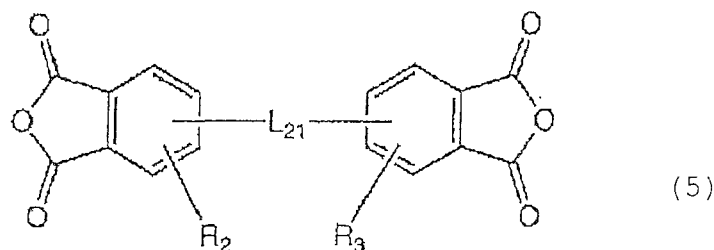
R_1 、 L_{10} 、 L_{11} 和 L_{12} 中的两个或三个可以成环。

Ar代表任选取代的三价芳香族烃基，优选是含6~15个碳原子的芳香基。

下面提到的是分子式(2)、(3)或(4)的含羧基二元醇化合物的具体实例。

它们是3,5-二羟基苯甲酸，2,2-双(羟甲基)丙酸，2,2-双(2-羟乙基)丙酸，2,2-双(3-羟丙基)丙酸，双(羟甲基)乙酸，双(4-羟苯基)乙酸，2,2-双(羟甲基)丁酸，4,4-双(4-羟苯基)戊酸，酒石酸，N,N-二羟乙基甘氨酸，N,N-双(2-羟乙基)-3-羧基丙酰胺。

用于制造至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物的四元羧酸二酐的优选实例是如下分子式(5)、(6)和(7)表示的化合物：



这些分子式中， L_{21} 代表单键，或者被任选取代的二价脂肪族或芳香族烃基（例如，任选被烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、卤代基、酯基或酰氨基中任一种取代），或者 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ ，优选是单键，或者含1~15个碳原子的二价脂肪族烃基，或者 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 或 $-S-$ 。 R_2 和 R_3 可以相同或不同，各自代表氢原子，烷基，芳烷基，芳基，烷氧基或者卤代基。优选它们是氢原子，含1~8个碳原子的烷基，含6~15个碳原子的芳基，含1~8个碳原子的烷氧基，或者卤代基。 L_{21} 、 R_2 和 R_3 中的两个可以相互结合成环。 R_4 和 R_5 可以相同或不同，各自代表氢原子，烷基，芳烷基，芳基或者卤代基。优选它们是氢原子，含1~8个碳原子的烷基，含6~15个碳原子的芳基。 L_{21} 、 R_4 和 R_5 中的两个可以相互结合成环。 L_{22} 和 L_{23} 可以相同或不同，各自代表单键，双键，或者二价脂肪族烃基。优选它们是单键，双键，或者亚甲基。A代表单环或多环芳香环。优选是含6~18个碳原子的芳香族环。

分子式(5)、(6)或(7)的化合物的具体实例如下。

它们是芳香族四羧酸二酐，例如1,2,4,5-苯四酸二酐，3,3',4,4'-二苯甲酮-四羧酸二酐，3,3',4,4'-二苯基四羧酸二酐，2,3,6,7-萘四羧酸二酐，1,4,5,8-萘四羧酸二酐，4,4'-磺酰基二邻苯二甲酸二酐，2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐，双(3,4-二羧基苯基)醚二酐，4,4'-[3,3'-(烷基磷酰基二亚苯基)-双(亚氨基羰基)]二邻苯二甲酸酐，氢醌二醋酸酯和1,2,4-苯三酸酐的加合物，以及二乙酰二胺和1,2,4-苯三酸酐的加合物；脂环族四羧酸二酐，例如5-(2,5-二氧化四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐(Dai-Nippon Ink & Chemicals的Epiclone B-4400)，1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐，1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐，四氢呋喃四羧酸二酐；脂肪族四羧酸二酐，例如1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐，1,2,4,5-戊烷四羧酸二酐。

这些四羧酸二酐和二元醇化合物进行开环反应而产生(ii)至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物。但是，当二元醇化合物首先和二异氰酸酯化合物(i)反应，反应产物再和上述的四羧酸二酐反应，也可以得到本发明使用的聚氨酯树脂。这种方法在本发明的范围之内。具体而言，可以采用如下的方法在聚氨酯树脂中引入衍生自四羧酸二酐和二元醇化合物的结构单元。

a) 用一种二元醇化合物对四羧酸二酐进行开环, 将所得的醇封端的化合物再和二异氰酸酯化合物反应。

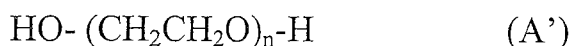
b) 用二异氰酸酯化合物和过量的二元醇化合物反应, 所得的醇-封端的氨基甲酸乙酯化合物再和四羧酸二酐反应。

对于至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物, 更优选的是分子式(2)的化合物, 因为这种化合物在溶剂中的溶解度大, 且容易制造。采用受控方式将至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物引入此处使用的聚氨酯树脂粘合剂中, 使所得聚氨酯树脂粘合剂中的羧基含量可以是0.2~4.0毫当量/g, 优选为0.3~3.0毫当量/g, 更优选为0.4~2.0毫当量/g, 还更优选为0.5~1.5毫当量/g, 最优选为0.6~1.2毫当量/g。因此, 可以根据如下条件适当确定聚氨酯树脂粘合剂中衍生自(ii)至少一种含至少一个羧基的二元醇化合物的结构的含量: 化合物中羧基的数量, 所用其它二元醇的类型, 所要获得的聚氨酯树脂粘合剂的酸值和分子量, 以及所用显影剂的组成和pH, 例如含量可以是5~45摩尔%, 优选为10~40摩尔%, 更优选为15~35摩尔%。

(iii) 至少一种log P值小于0的二元醇化合物:

二元醇化合物(iii)和(iv)所涉及的log P值的含义和下面将要提及的显影剂中非离子表面活性剂所定义的相同, 其数值可以从表面活性剂类似的已知数据中计算出来。

此处使用的log P值小于0的二元醇化合物没有明确的限定。但是不包括log P值小于0的含羧基的二元醇化合物。log P值小于0的二元醇化合物包括, 例如, 分子式(A')的乙二醇化合物:



其中n表示大于等于1的整数。

这种类型的二元醇化合物还有log P值小于0的OH-封端的环氧乙烷/环氧丙烷无规共聚物和嵌段共聚物。

还可以使用的化合物有: 双酚A/(27-100)环氧乙烷加成物, 双酚F/(22-100)环氧乙烷加成物, 氢化的双酚A/(23-100)环氧乙烷加成物, 以及氢化双酚F/(18-100)环氧乙烷加成物。本发明中log P值小于0的一种或多种二元醇化合物可以单独使用, 也可以多种组合使用。考虑到印刷版

的稳定性（灵敏度，印刷耐久性），优选单独使用这种类型的一种化合物。

考虑到印刷版的耐污染性，要求log P值小于0的二元醇化合物的log P值为-10~-0.5，更优选为-8~-1，还更优选为-5~-1.2。更具体而言，考虑到印刷版的耐污染性，优选使用分子式(A')的乙二醇化合物。更优选其n为2~50；还更优选n为3~30；再更优选n为4~10。可以根据如下条件适当确定此处使用的聚氨酯树脂粘合剂中至少一种log P值小于0的二元醇化合物的含量：二元醇化合物的log P值，所用其它二元醇组分的种类，所要获得的聚氨酯树脂粘合剂的酸值和分子量，以及所用显影剂的组成和pH，优选其含量为1~45摩尔%，更优选为5~40摩尔%，更更优选为10~35摩尔%，还更优选为15~30摩尔%。

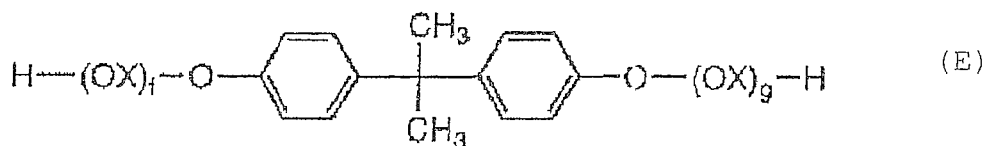
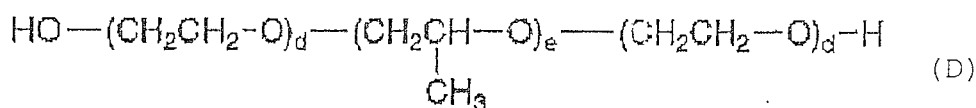
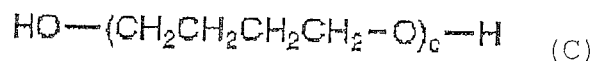
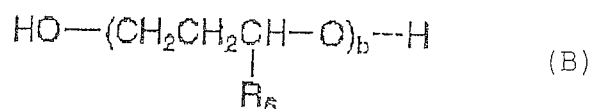
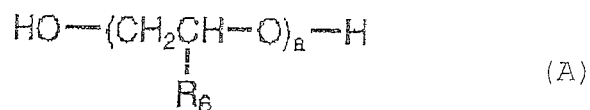
(iv) 至少一种log P值大于0的二元醇化合物：

可以使用任何一种log P值大于0的二元醇化合物作为至少一种log P值大于0的二元醇化合物。但是，至少一种log P值大于0的二元醇化合物不包括含羧基的二元醇化合物。

具体而言，至少一种log P值大于0的二元醇化合物包括：例如，1,2-丙二醇，二-1,2-丙二醇，三-1,2-丙二醇，四-1,2-丙二醇，六-1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，二-1,3-丙二醇，三-1,3-丙二醇，四-1,3-丙二醇，1,3-丁二醇，二-1,3-丁二醇，三-1,3-丁二醇，六-1,3-丁二醇，平均分子量为400的聚丙二醇，平均分子量为700的聚丙二醇，平均分子量为1000的聚丙二醇，平均分子量为2000的聚丙二醇，平均分子量为3000的聚丙二醇，平均分子量为4000的聚丙二醇，新戊二醇，2-丁烯-1,4-二醇，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇，1,4-双-β-羟基乙氧基环己烷，1,4-丁二醇，1,5-戊二醇，1,6-己二醇，1,7-庚二醇，1,8-辛二醇，环己烷二甲醇，三环癸烷二甲醇，氢化的双酚A，氢化的双酚F，最多含26个环氧乙烷的双酚A/环氧乙烷加成物，最多含21个环氧乙烷的双酚F/环氧乙烷加成物，最多含22个环氧乙烷的氢化双酚A/环氧乙烷加成物，最多含17个环氧乙烷的氢化双酚F/环氧乙烷加成物，双酚A/环氧丙烷加成物，双酚F/环氧丙烷加成物，氢化双酚A/环氧丙烷加成物，氢化双酚F/环氧丙烷加成物，氢醌二羟乙基醚，对-苯二亚甲基二甲醇，二羟乙基砒，双(2-羟乙基)-2,4-甲苯二氨基

甲酸酯, 2,4-甲苯-双(2-羟乙基脲), 双(2-羟乙基)-间-苯二甲氨基甲酸酯, 双(2-羟乙基)间苯二甲酸酯。

此处还优选使用的是log P值大于0的分子式(A)、(B)、(C)、(D)和(E)的聚醚二元醇化合物。

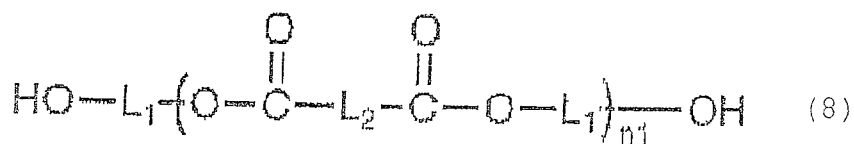


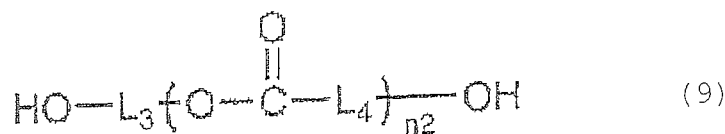
这些分子式中, R_6 代表氢原子或甲基。但是分子式(A)中, R_6 是甲基。X代表如下基团:



a、b、c、d、e、f和g各自表示大于等于2的整数, 优选为2~100的整数。

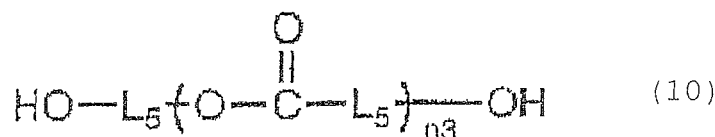
log P值大于0的分子式(8)和(9)的聚酯二元醇化合物也是二元醇化合物(iv)的实例。





这些分子式中， L_1 、 L_2 和 L_3 可以相同或不同，各自代表二价脂肪族或芳香族烃基； L_4 代表二价脂肪族烃基。优选 L_1 、 L_2 和 L_3 分别是亚烷基，亚链烯基，亚炔基，或者亚芳基； L_4 是亚烷基。 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_4 可以包含不和异氰酸酯基反应的任何一种其它的官能团，例如醚基，羰基，酯基，氰基，烯烃，氨基甲酸乙酯，酰氨基或脲基，或者卤素原子。 n_1 和 n_2 各自为大于等于2的整数，优选为2~100的整数。

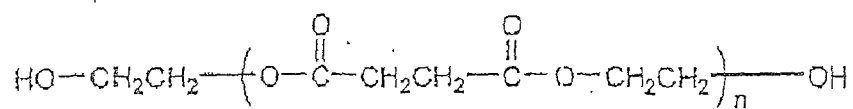
$\log P$ 值大于0的分子式(10)的聚碳酸酯二元醇化合物也是二元醇化合物(iv)的实例。



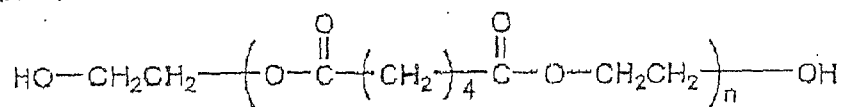
其中 L_5 可以相同或不同，各自代表二价脂肪族或芳香族烃基。优选 L_5 是亚烷基，亚链烯基，亚炔基，或者亚芳基。 L_5 可以包含不和异氰酸酯基反应的任何一种其它的官能团，例如醚基，羰基，酯基，氰基，烯烃，氨基甲酸乙酯，酰氨基或脲基，或者卤原子。 N_3 是大于等于2的整数，优选为2~100的整数。

下面提及的是分子式(8)、(9)和(10)的二元醇化合物的实例，其中 n 是大于等于2的整数。

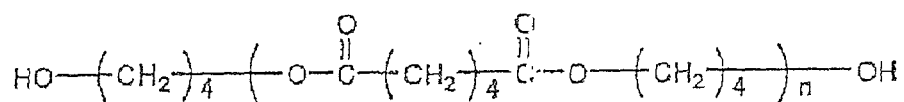
(No.1)



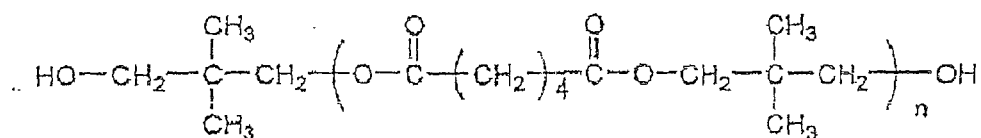
(No.2)



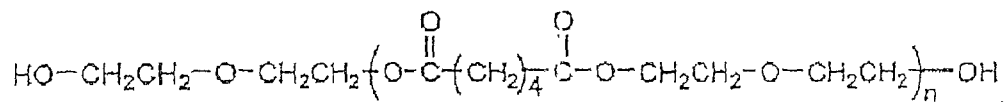
(No.3)



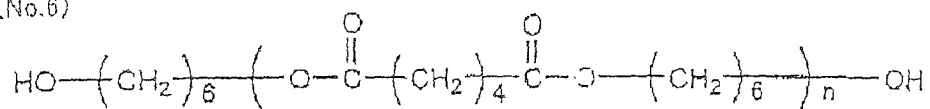
(No.4)



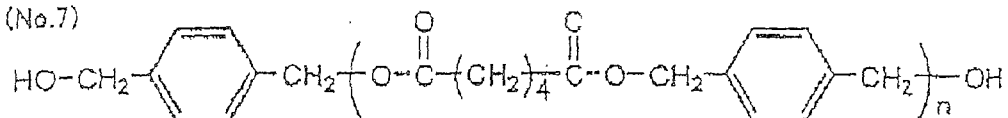
(No.5)



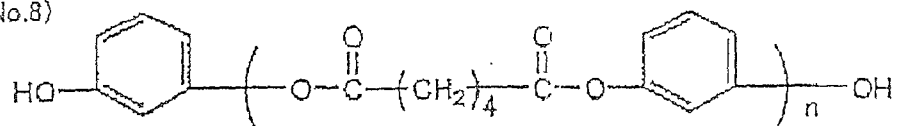
(No.6)



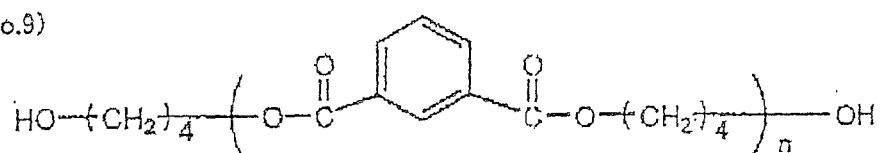
(No.7)



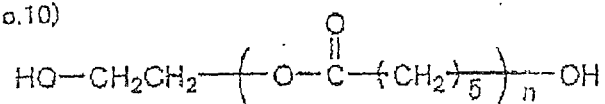
(No.8)



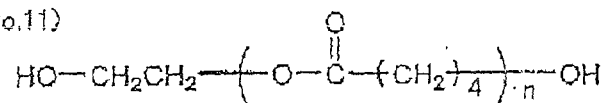
(No.9)



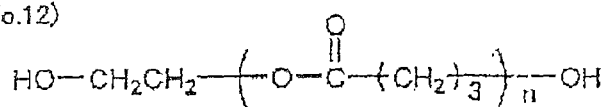
(No.10)



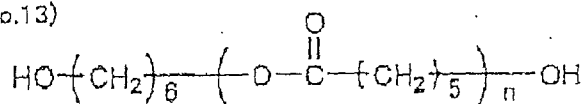
(No.11)



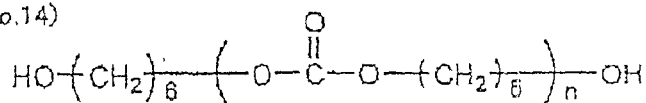
(No.12)



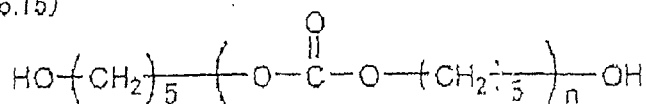
(No.13)



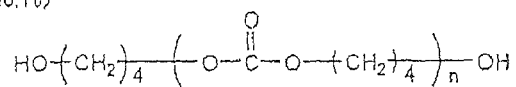
(No.14)



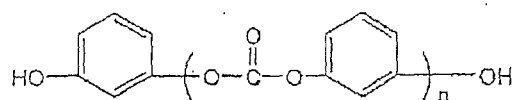
(No.15)



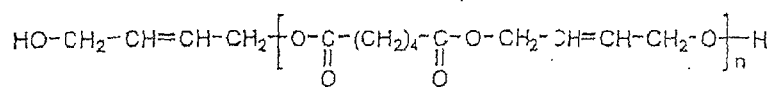
(No.16)



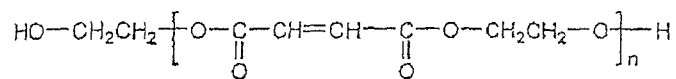
(No.17)



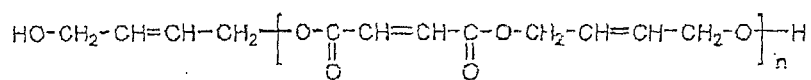
(No.18)



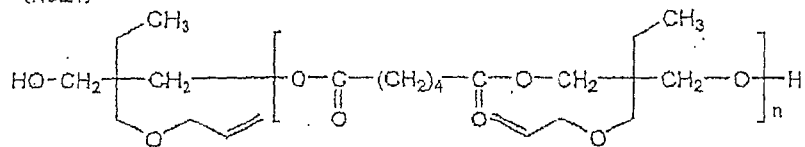
(No.19)



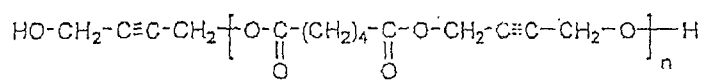
(No.20)



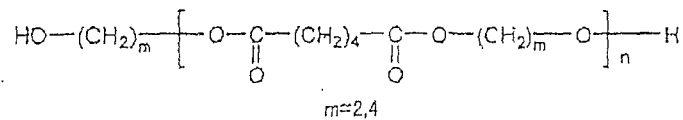
(No.21)



(No.22)



(No.23)



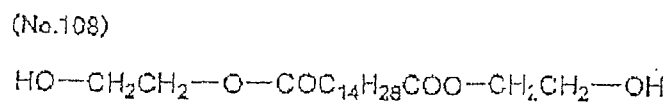
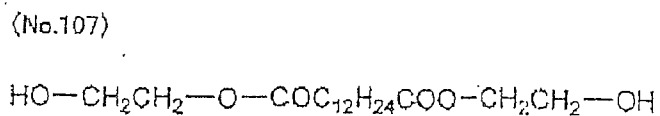
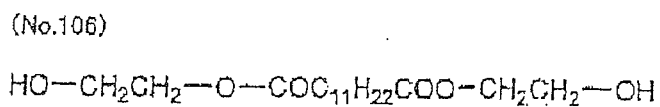
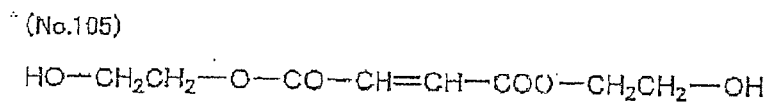
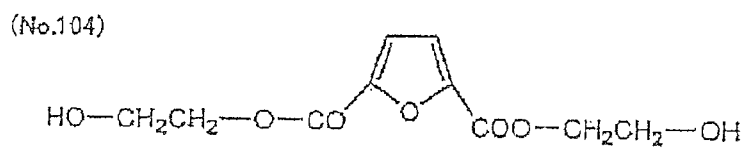
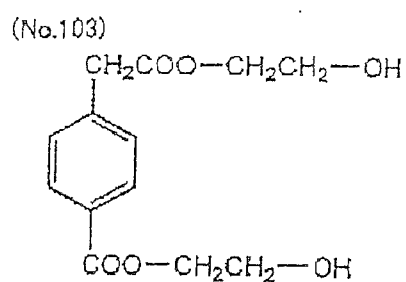
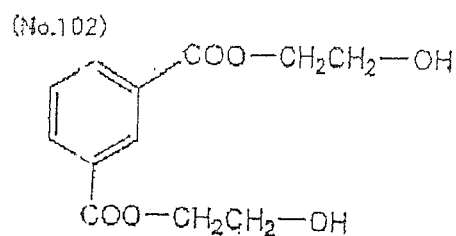
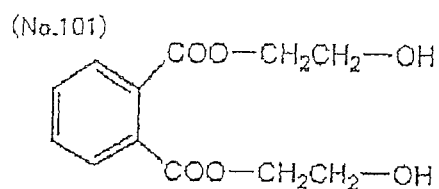
此处还可以使用任何一种log P值大于0的、任选含任何一种不含羧基且不和异氰酸酯基反应的任何一种其它的取代基的二元醇化合物。

这种类型的二元醇化合物包括，例如，如下的化合物：

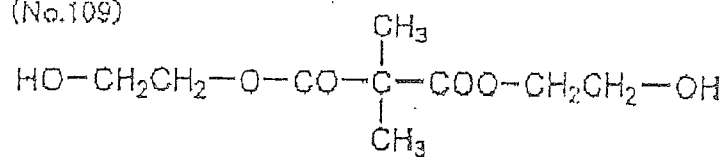


这些分子式中， L_6 和 L_7 可以相同或不同，各自代表二价脂肪族烃基，芳香族烃基，或者杂环基，这些基团可以被任选取代（例如，被烷基，芳烷基，芳基，烷氧基，芳氧基，或者卤素原子（-F, -Cl, -Br, -I）中任何一个取代）。如果需要， L_6 和 L_7 可以含不和异氰酸酯基反应的任何一种其它的官能团，例如羰基，酯基，氨基甲酸乙酯，酰氨基或脲基。 L_6 和 L_7 可以成环。

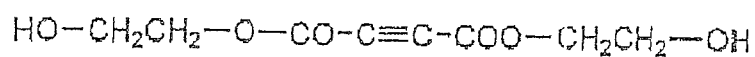
如下是分子式(11)和(12)的化合物的具体实例。



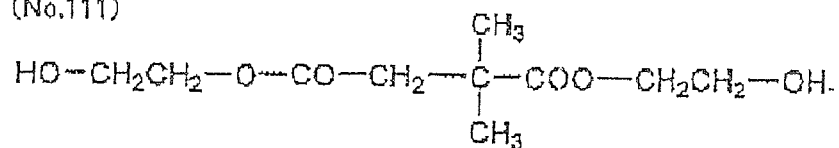
(No.109)



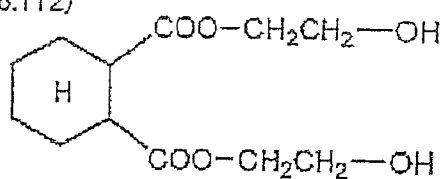
(No.110)



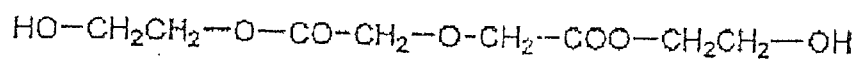
(No.111)



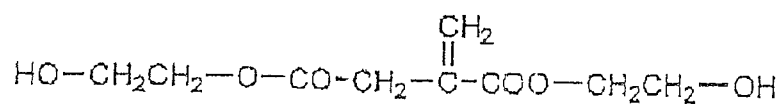
(No.112)



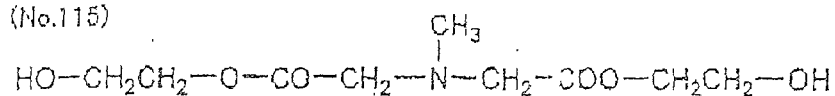
(No.113)



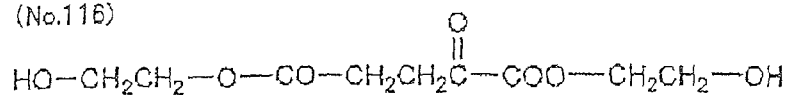
(No.114)



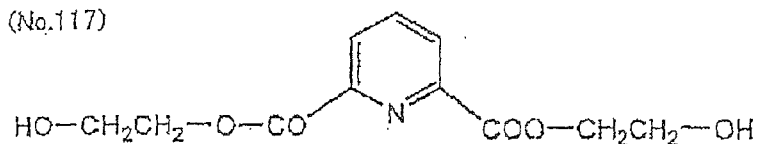
(No.115)



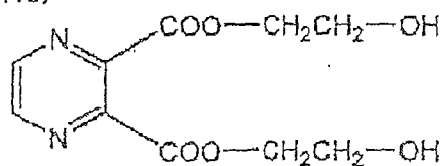
(No.116)



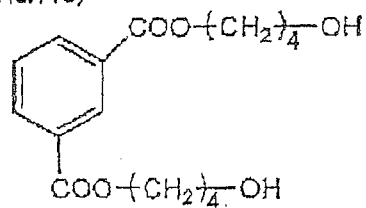
(No.117)



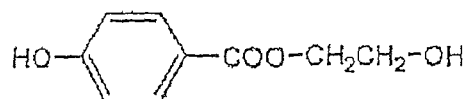
(No.118)



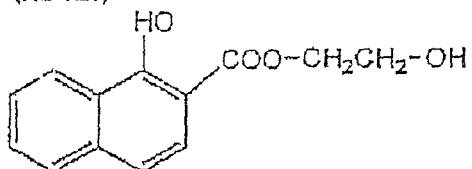
(No.119)



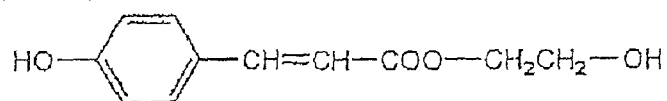
(No.120)



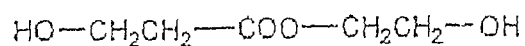
(No.121)



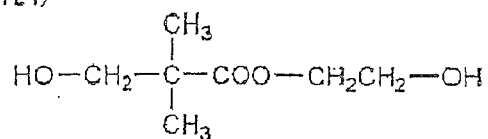
(No.122)



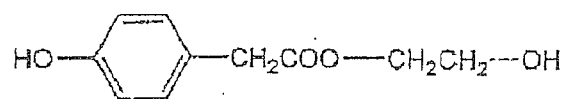
(No.123)



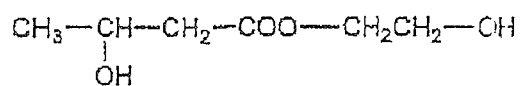
(No.124)



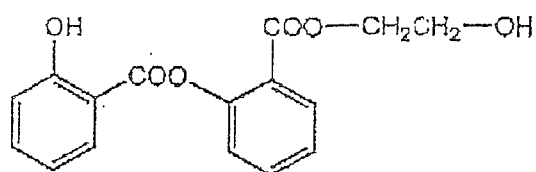
(No.125)



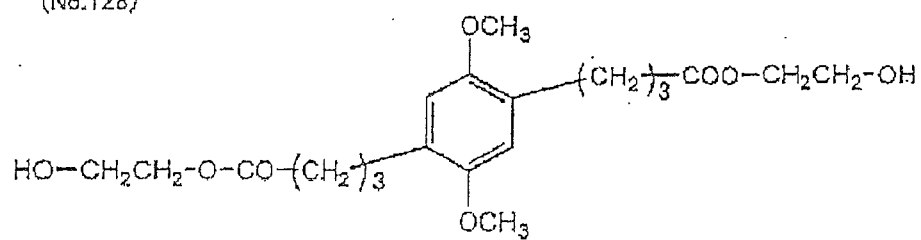
(No.126)



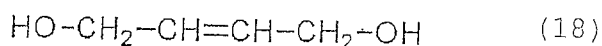
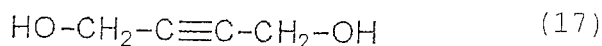
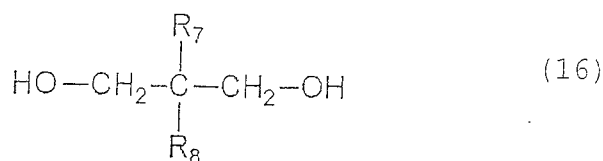
(No.127)



(No.128)

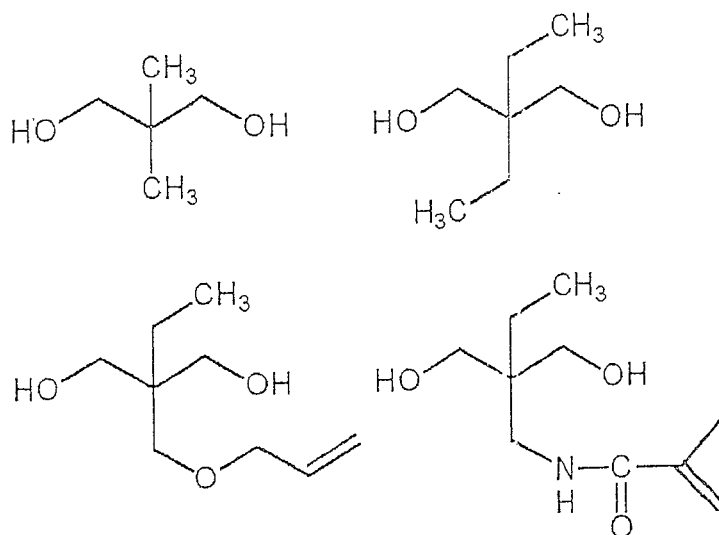


如下的二元醇化合物也是此处优选使用的。



这些分子式中， R_7 和 R_8 可以相同或不同，各自代表任选取代的烷基，优选是含1~10个碳原子的、任选被如下任何一种取代基取代的烷基：氰基，硝基，卤原子（-F, -Cl, -Br, -I）， $-\text{CONH}_2$ ， $-\text{COOR}$ 或者 $-\text{OR}$ （其中R可以相同或不同，代表含1~10个碳原子的烷基，或者含7~15个碳原子的芳基或芳烷基）。

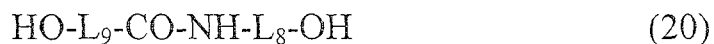
分子式(16)的二元醇化合物的具体实例如下。



分子式(17)的化合物包括，例如，2-丁烯-1,4-二醇；分子式(18)的化合物包括，例如，顺式-2-丁烯-1,4-二醇，反式-丁烯-1,4-二醇。

如下二元醇化合物也是本发明优选的。

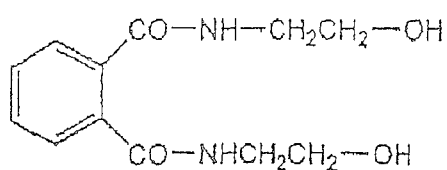




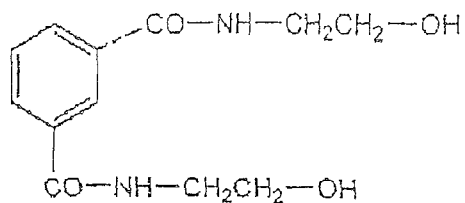
这些分子式中， L_8 和 L_9 可以相同或不同，各自代表二价脂肪族烃，芳香族烃，或者杂环基，这些基团可以被任选取代（例如，被烷基，芳烷基，芳基，烷氧基，芳氧基，或者卤素原子（-F, -Cl, -Br, -I）中任何一个取代）。如果需要， L_8 和 L_9 可以含不和异氰酸酯基反应的任何一种其它的官能团，例如羰基，酯基，氨基甲酸乙酯，酰氨基或脲基。 L_8 和 L_9 可以成环。

如下是分子式(19)和(20)的化合物的实例。

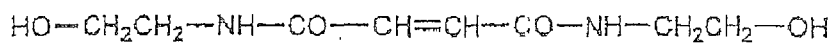
(No.201)



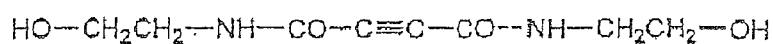
(No.202)



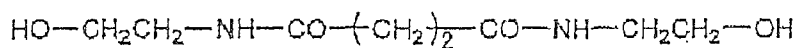
(No.203)



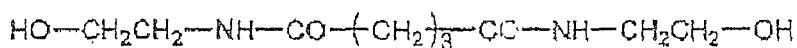
(No.204)



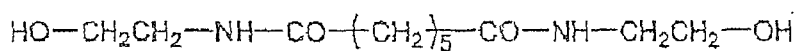
(No.205)



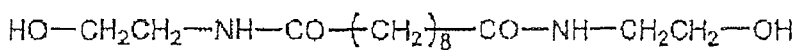
(No.206)



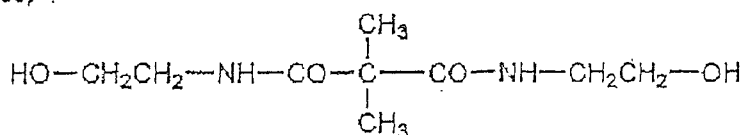
(No.207)



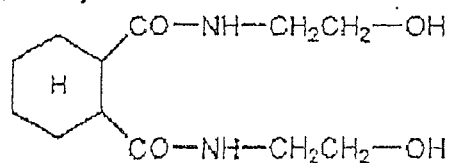
(No.208)



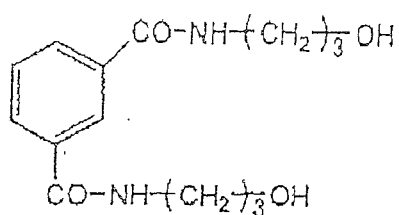
(No.209)



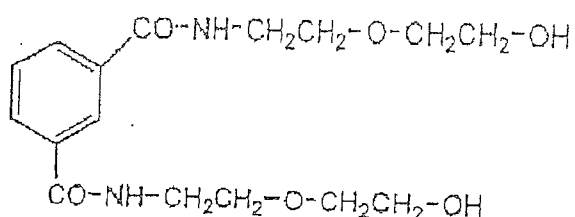
(No.210)



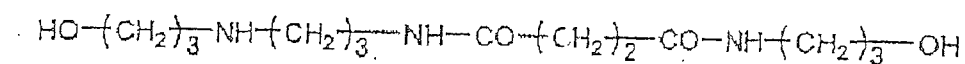
(No.211)



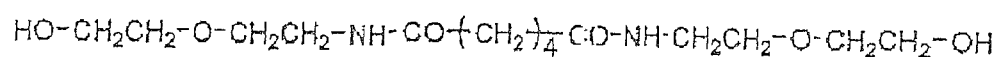
(No.212)



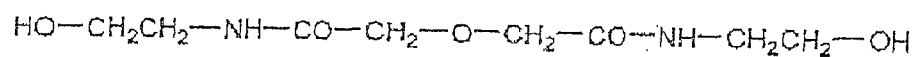
(No.213)



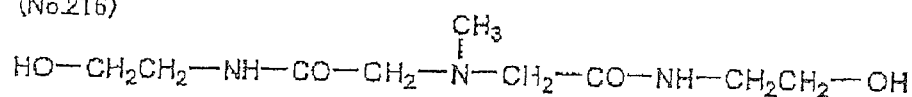
(No.214)



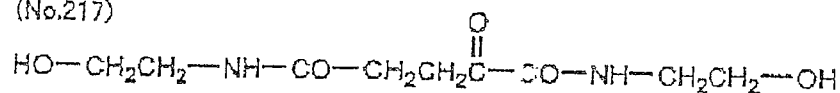
(No.215)



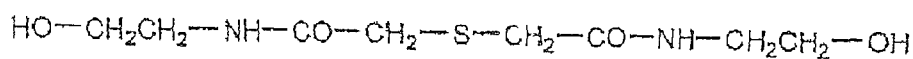
(No.216)



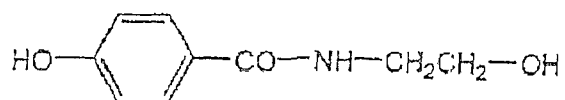
(No.217)



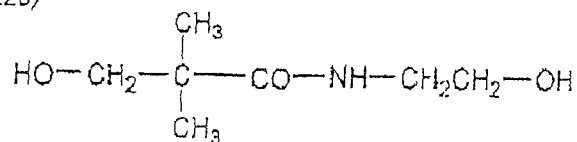
(No.218)



(No.219)



(No.220)



如下的二元醇化合物也是本发明优选的。



这些分子式中， L_{16} 代表可以被任选取代的二价脂肪族烃基（例如，优选被烷基，芳烷基，芳基，烷氧基，芳氧基，或者卤代基中任何一个取代）。如果需要， L_{16} 可以含不和异氰酸酯基反应的任何一种其它的官能团，例如酯基，氨基甲酸乙酯，酰氨基或脲基。

Ar_2 和 Ar_3 可以相同或不同，各自代表任选取代的二价芳香族烃基，优选为含6~15个碳原子的芳香基。

n 是0~10的整数。

下面提及的是分子式(21)和(22)的二元醇化合物的实例。

它们是邻苯二酚，间苯二酚，氢醌，4-甲基邻苯二酚，4-叔-丁基邻苯二酚，4-乙酰基邻苯二酚，3-甲氧邻苯二酚，4-苯基邻苯二酚，4-甲基间苯二酚，4-乙基间苯二酚，4-叔-丁基间苯二酚，4-己基间苯二酚，4-氯间苯二酚，4-苄基间苯二酚，4-乙酰基间苯二酚，4-甲酯基间苯二酚，2-甲基间苯二酚，5-甲基间苯二酚，叔-丁基氢醌，2,5-二-叔-丁基氢醌，2,5-二-叔-戊基氢醌，四甲基氢醌，四氯氢醌，甲基羰氨基氢醌，甲基脲基氢醌，甲基硫代氢醌，苯并降冰片烯-3,6-二醇，双酚A，双酚S，3,3'-二氯双酚S，4,4'-二羟基二苯甲酮，4,4'-二羟基联苯，4,4'-硫代联苯酚，2,2'-二羟基二苯基甲烷，3,4-双(对-羟苯基)己烷，1,4-双(2-(对-羟苯基)丙基)苯，双(4-羟苯基)甲胺，1,3-二羟基萘，1,4-二羟基萘，1,5-二羟基萘，2,6-二羟基萘，1,5-二羟基蒽醌，2-羟基苄醇，4-羟基苄醇，2-羟基-3,5-二-叔丁基苄醇，4-羟基-3,5-二-叔丁基苄醇，4-羟基苯乙醇，4-羟基苯甲酸(2-羟乙基)酯，2-羟乙基-4-羟基苯基醋酸酯，间苯二酚单-2-羟乙基醚。如下的二元醇化合物也是此处优选使用的。

考虑到本发明印刷版的印刷耐久性，优选log P值大于0的二元醇化合物的log P值为0.5~30，更优选为1~20，更更优选为2~15，还更优选为3~15。具体而言，分子式(A)~(E)的化合物由于能够确保印刷版具有良好的印刷耐久性而是优选的。其中， R_6 是甲基的分子式(A)的聚丙二醇是更加优选的。 R_6 为甲基的分子式(A)的聚丙二醇中，从印刷版的印刷耐

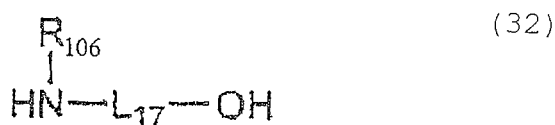
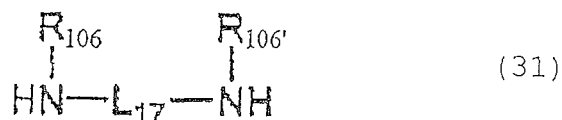
久性和耐污染性间的良好平衡考虑,更优选a为5~50的聚丙二醇,更更优选a为10~40,还更优选为a为15~30。

可以根据如下条件适当确定此处使用的聚氨酯树脂粘合剂中衍生自至少一种log P值大于0的二元醇化合物的结构的含量:所用二元醇化合物的log P值,要使用的其它二元醇组分的种类,所要获得的聚氨酯树脂粘合剂的酸值和分子量,以及所用显影剂的组成和pH,优选其含量为1~45摩尔%,更优选为5~40摩尔%,更更优选为10~35摩尔%,还更优选为15~30摩尔%。

一种或多种log P值大于0的二元醇化合物在此处可以单独使用或者组合使用。考虑到印刷版的稳定性(灵敏度,印刷耐久性),优选单独使用这种类型的一种化合物。

(v) 其它含氨基的化合物:

对于用于本发明的聚氨酯树脂粘合剂,如下含氨基的化合物可以和分子式(1)的二异氰酸酯化合物组合并反应,而形成脲结构,且该化合物可以被引入到聚氨酯树脂的结构中。



这些分子式中, L_{106} 和 $\text{L}_{106'}$ 可以相同或不同,各自代表氢原子,或者任选取代的烷基、芳烷基或芳基(例如,被卤素原子(-F, -Cl, -Br, -I),酯基或羧基中任何一个取代),并优选是氢原子,或者被羧基任选取代的含1~8个碳原子的烷基或含6~15个碳原子的芳基。 L_{17} 代表二价脂肪族烃,芳香族烃或者杂环基,这些基团可以被任选取代(例如,被烷基,芳烷基,芳基,烷氧基,芳氧基,卤素原子(-F, -Cl, -Br, -I)或羧基中任何一个取代)。如果需要, L_{17} 可以含不和异氰酸酯基反应的任

何一种其它的官能团，例如羰基，酯基，氨基甲酸乙酯或酰氨基。

L₁₀₆、L₁₇和L_{106'}中的两个可以成环。

分子式(31)和(32)的化合物的实例如下。

它们是脂肪族二元胺化合物，例如乙二胺，丙二胺，丁二胺，戊二胺，己二胺，庚二胺，辛二胺，十二甲撑二胺，丙烷-1,2-二胺，双(3-氨基丙基)甲胺，1,3-双(3-氨基丙基)四甲基硅氧烷，哌嗪，2,5-二甲基哌嗪，N-(2-氨基乙基)哌嗪，4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶，N,N-二甲基乙二胺，赖氨酸，L-胱氨酸，异佛尔酮二胺；芳香族二胺化合物，例如邻-苯二胺，间苯二胺，对苯二胺，2,4-甲苯二胺，联苯胺，邻联甲苯胺，邻联茴香胺，4-硝基-间-苯二胺，2,5-二甲氧-对-苯二胺，双(4-氨基苯基)砒，4-羧基-邻-苯二胺，3-羧基-间-苯二胺，4,4'-二氨基苯基醚，1,8-萘二胺；杂环胺化合物，例如2-氨基咪唑，3-氨基三唑，5-氨基-1H-四唑，4-氨基吡唑，2-氨基苯并咪唑，2-氨基-5-羧基-三唑，2,4-二氨基-6-甲基-S-三嗪，2,6-二氨基吡啶，L-组氨酸，DL-色氨酸，腺嘌呤；氨基醇或氨基酚化合物，例如乙醇胺，N-甲基乙醇胺，N-乙基乙醇胺，1-氨基-2-丙醇，1-氨基-3-丙醇，2-氨基乙氧乙醇，2-氨基硫代乙氧乙醇，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，对氨基苯酚，间氨基苯酚，邻氨基苯酚，4-甲基-2-氨基苯酚，2-氯-4-氨基苯酚，4-甲氧-3-氨基苯酚，4-羟基苄胺，4-氨基-1-萘酚，4-氨基水杨酸，4-羟基-N-苯基甘氨酸，2-氨基苄醇，4-氨基苯乙醇，2-羧基-5-氨基-1-萘酚，L-酪氨酸。

用于本发明的聚氨酯树脂可以用如下方法制造：将上述的异氰酸酯化合物和二元醇化合物在质子惰性溶剂中，在已知催化剂（和每个反应物反应性相对应并被加入到反应体系中）存在下，进行加热。二异氰酸酯化合物(i)和全部二元醇化合物（(ii)、(iii)和(iv)的总和）的摩尔比，或者当反应体系另外还包含(v)任何一种其它的含氨基化合物时，二异氰酸酯化合物(i)和二异氰酸酯化合物外所有其它化合物（(ii)、(iii)、(iv)和(v)的总和）的摩尔比，优选为0.8/1~1.2/1。在异氰酸酯基残留在聚合物末端的情况下，可以用任何一种醇或胺来处理聚合物，使最终聚合物中没有残留的异氰酸酯基。

至于本发明光敏层一个基本组分的聚氨酯树脂，优选使用的是羧基

含量为0.2~4.0毫当量/g, 更优选0.3~3.0毫当量/g, 更更优选为0.4~2.0毫当量/g, 还更优选0.5~1.5毫当量/g, 最优选0.6~1.2毫当量/g的聚氨酯树脂。

至于用于本发明的聚氨酯树脂, 优选的是按照如下<1>~<4>步骤制造出的、酸值为0.6~1.2毫当量/g的聚氨酯树脂。

<1> 至少两种二异氰酸酯化合物, 这两种二异氰酸酯化合物是至少一种脂肪族二异氰酸酯化合物(其中L是脂肪基)和至少一种芳香族二异氰酸酯化合物(其中L是芳香基)的组合。

<2> 至少一种含分子式(2)的羧基的二元醇化合物,

<3> 至少一种log P值为-5~-1.2的二元醇化合物, 以及

<4> 至少一种log P值为3~10的二元醇化合物

一种或多种这些聚氨酯树脂在此处可以单独使用或者多种组合使用。

光敏树脂组合物的聚氨酯树脂含量可以是10~90重量%, 但是优选为15~80重量%, 更优选为20~70重量%, 还更优选为25~60重量%, 最优选为30~50重量%。

i)更优选用于此处的聚氨酯树脂实例见表1~3, 但是这些实例没有限定含义。大多数所示实例是所用二异氰酸酯化合物和二元醇化合物的组合形式。每个树脂的羧基含量是用其酸值表示的。

表1 - 聚氨酯树脂

	使用的二异氰酸酯化合物 (摩尔%)	使用的二元醇化合物 (摩尔%)	酸值 (毫当量/g)
(1)	(i) - 1 (50)	(ii) - 1 (20) (iii) - 6 (20) (iv) - 4 (10)	0.42
(2)	(i) - 2 (50)	(ii) - 2 (10) (iii) - 1 (15) (iv) - 9 (25)	0.56
(3)	(i) - 3 (30) (i) - 5 (20)	(ii) - 3 (15) (iii) - 3 (15) (iv) - 1 (20)	0.70
(4)	(i) - 2 (5) (i) - 6 (45)	(ii) - 4 (20) (iii) - 2 (20) (iv) - 11 (5) (v) - 1 (5)	0.88
(5)	(i) - 1 (40) (i) - 4 (10)	(ii) - 1 (40) (iii) - 5 (5) (iv) - 5 (5)	1.49
(6)	(i) - 2 (25) (i) - 5 (25)	(ii) - 3 (30) (iii) - 4 (10) (iv) - 7 (10)	0.93
(7)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (25) (iii) - 2 (15) (iv) - 12 (10)	0.90
(8)	(i) - 5 (25) (i) - 6 (25)	(ii) - 1 (35) (iii) - 3 (10) (iv) - 9 (5)	1.84
(9)	(i) - 2 (10) (i) - 6 (40)	(ii) - 1 (40) (iii) - 1 (5) (iv) - 2 (5)	2.46

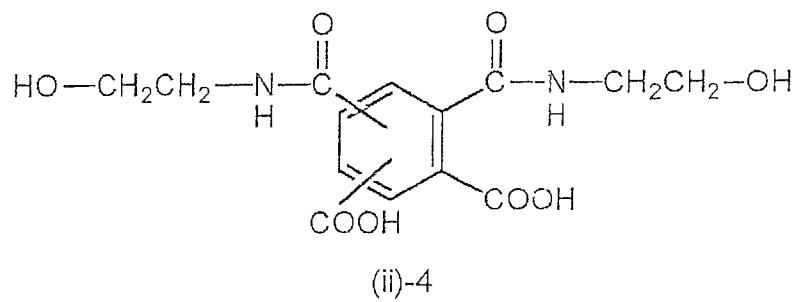
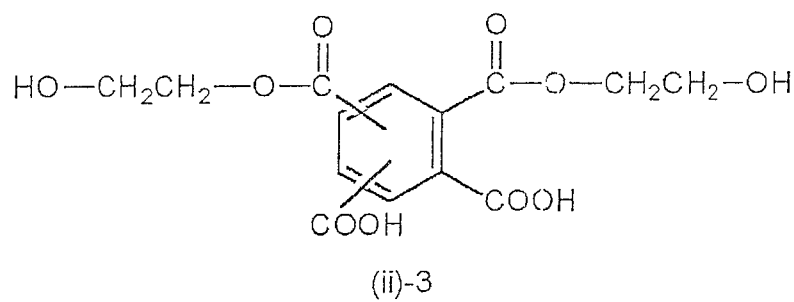
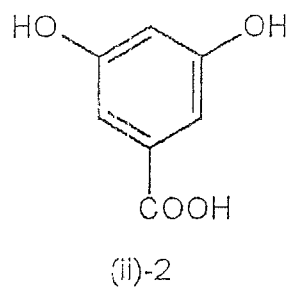
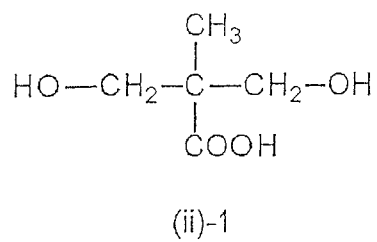
表2

	使用的二异氰酸酯化合物 (摩尔%)	使用的二元醇化合物 (摩尔%)	酸值 (毫当量/g)
(10)	(i) - 5 (50)	(ii) - 2 (20) (iii) - 1 (10) (iv) - 13 (10) (v) - 2 (10)	0.68
(11)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (40) (iii) - 3 (5) (iv) - 16 (5)	1.40
(12)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (20) (iii) - 5 (20) (iv) - 14 (10)	0.32
(13)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (25) (iii) - 6 (15) (iv) - 17 (10)	0.62
(14)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 4 (35) (iii) - 5 (5) (iv) - 3 (10)	1.08
(15)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (30) (iii) - 4 (10) (iv) - 15 (10)	0.86
(16)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (25) (iii) - 1 (15) (iv) - 10 (10)	1.42
(17)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (10) (iii) - 4 (10) (iv) - 2 (20) (v) - 6 (10)	0.89
(18)	(i) - 1 (40) (i) - 2 (10)	(ii) - 1 (20) (iii) - 2 (15) (iv) - 4 (5) (v) - 11 (10)	0.74

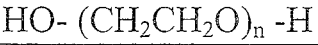
表3

	使用的二异氰酸酯化合物 (摩尔%)		使用的二元醇化合物 (摩尔%)		酸值 (毫当量/g)
(19)	(i) - 1	(40)	(ii) - 1	(20)	0.78
	(i) - 2	(10)	(iii) - 2	(15)	
			(iv) - 4	(10)	
			(v) - 15	(5)	
(20)	(i) - 1	(40)	(ii) - 1	(25)	0.68
	(i) - 2	(10)	(iii) - 5	(10)	
			(iv) - 6	(15)	
(21)	(i) - 1	(40)	(ii) - 3	(40)	1.27
	(i) - 2	(10)	(iii) - 3	(5)	
			(iv) - 12	(5)	
(22)	(i) - 1	(40)	(ii) - 1	(20)	0.93
	(i) - 2	(10)	(iii) - 2	(10)	
			(iv) - 9	(20)	
(23)	(i) - 1	(40)	(ii) - 1	(25)	0.91
	(i) - 2	(10)	(iii) - 5	(5)	
			(iv) - 7	(20)	
(24)	(i) - 1	(40)	(ii) - 1	(30)	1.15
	(i) - 2	(10)	(iii) - 1	(10)	
			(iv) - 12	(10)	
(25)	(i) - 1	(40)	(ii) - 1	(10)	0.69
	(i) - 2	(10)	(ii) - 2	(10)	
			(iii) - 2	(10)	
			(iii) - 3	(10)	
			(iv) - 12	(10)	

(ii) 含羧基的二元醇化合物:

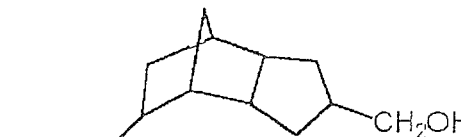
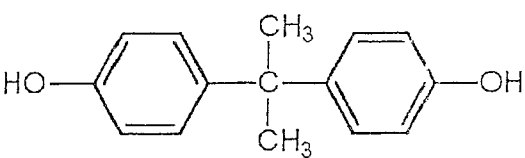


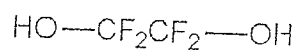
(iii) log P值小于0的二元醇化合物:



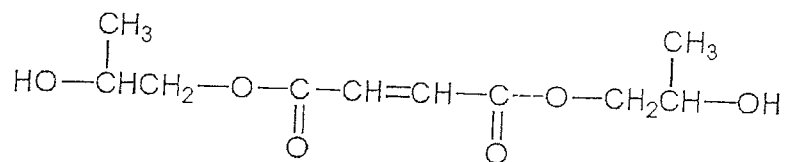
		log P
n = 2	(iii) - 1	-0.87
n = 4	(iii) - 2	-1.20
数均分子量为300的 聚乙二醇	(iii) - 3	-1.60
数均分子量为1000的 聚乙二醇	(iii) - 4	-4.22
数均分子量为2000的 聚乙二醇	(iii) - 5	-7.97
m + n ≅ 30 (羟值72 mg KOH/g)	(iii) - 6	-1.78

(iv) log P值大于0的二元醇化合物:

	log P
$\text{HO}-(\text{CH}_2)_8-\text{OH}$ (iv)-1	1.38
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (iv)-2	0.45
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (iv)-3	0.89
 (iv)-4	1.20
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$ (iv)-5	0.86
 (iv)-6	4.32

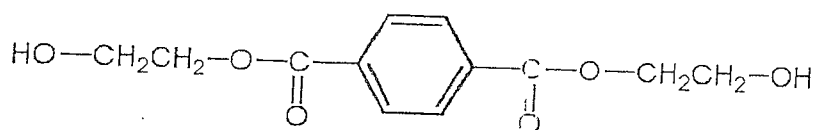


(iv)-7

log P
1.20

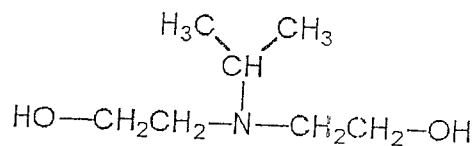
(iv)-8

0.05



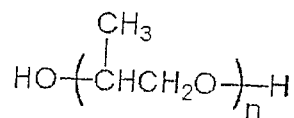
(iv)-9

0.62



(iv)-10

0.03



数均分子量 425

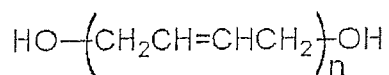
(iv)-11

1.19

数均分子量 1000

(iv)-12

3.65



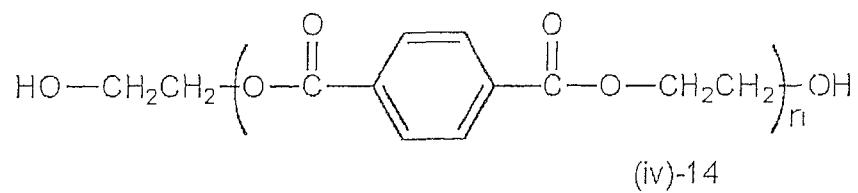
数均分子量 1200

(iv)-13

26.6

(羟值 95 mg KOH/g)

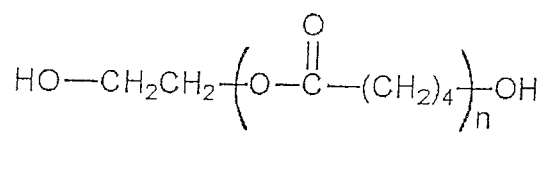
log P



4.61

数均分子量 850

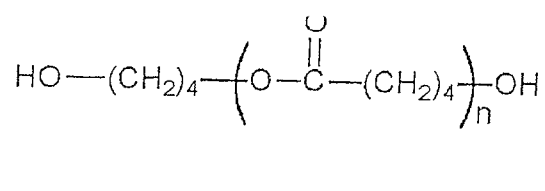
(羟值 135 mg KOH/g)



3.08

数均分子量 1000

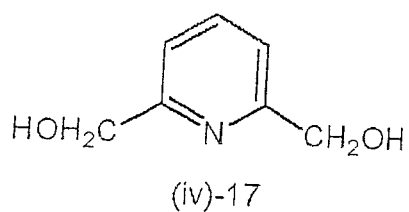
(羟值 112 mg KOH/g)



7.49

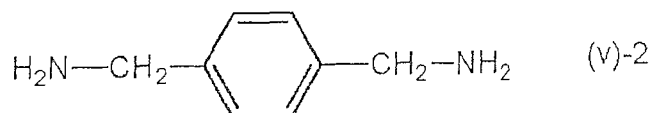
数均分子量 2000

(羟值 56 mg KOH/g)



0.46

(v) 其它含氨基的化合物:



为了确保本发明的印刷版具有良好的显影性和良好的印刷耐久性，要求聚氨酯粘合剂具有合适的分子量和合适的酸值。可以根据所用显影剂的pH和组成以及印刷版的必要性质适当确定粘合剂的分子量和酸值。一般而言，分子量，按照通过GPC测量的苯乙烯计，为5,000~500,000，优选为10,000~300,000，更优选为20,000~150,000。当粘合剂分子量大于等于5,000时，能够使印刷版具有良好的印刷耐久性；当分子量小于等于500,000时，确保了良好的显影性而不会在印刷品中产生污点。另一方面，粘合剂树脂的酸值可以为0.2~4.0毫当量/g，但是优选为0.3~3.0毫当量/g，更优选为0.4~2.0毫当量/g，还更优选为0.5~1.5毫当量/g，最优选为0.6~1.2毫当量/g。当粘合剂的酸值至少为0.2毫当量/g时，能够确保印刷版有良好的显影性而不会在印刷品中产生污点；当酸值最高为6.0毫当量/g时，能够产生良好的印刷耐久性。

光敏组合物中的聚氨酯树脂粘合剂的数量可以是任一所需的数量。具体而言，考虑到所形成图像的强度，可以最高达到组合物重量的90%。优选其含量为10~90重量%，更优选为30~80重量%。

上述的聚氨酯树脂粘合剂可以和任何一种其它的聚合物粘合剂组合用于本发明中。其它聚合物粘合剂的含量一般最高可以为聚氨酯树脂粘合剂重量的100%，但是优选最高为聚氨酯树脂粘合剂重量的50%。

优选可光聚合的烯式不饱和化合物和全部聚合物粘合剂的重量比为1/9~9/1，更优选为2/8~8/2，还更优选为3/7~7/3。

<光敏层的酸值>

这里所说的光敏层的酸值是指每克在光敏平版印刷版（前体）载体

上形成光敏层的光敏组合物中（不包括外涂层，例如形成在光敏层上的氧-阻挡层），pKa最高为9的酸的当量数。实验中可以用氢氧化钠水溶液滴定光敏层而直接获得该数据。作为选择，可以从光敏组合物中含酸基的和pKa值最高为9的化合物含量计算出来。

具体而言，可以改变光敏层（各个）组分的含量比例，交联单体/含酸基的粘合剂聚合物（线性聚合物），采用这样的方法来改变光敏层的酸值，或者使用酸基含量小的粘合剂聚合物，从而降低酸值。

低酸值粘合剂聚合物的使用范围可以是0.2~4.0毫当量/g，优选为0.3~3.0毫当量/g，更优选为0.4~2.0毫当量/g，还更优选为0.5~1.5毫当量/g，最优选为0.6~1.2毫当量/g。

优选本发明中光敏层的酸值最高为1.0毫当量/g。本发明对光敏层酸值为0.20~0.60毫当量/g的平版印刷版效果更好。考虑到其成像性，更要求光敏层的酸值为0.30~0.50毫当量/g。

<b. 含烯式不饱和键的化合物>

含烯式不饱和键的化合物是这样一种含烯式不饱和键的化合物，当含该化合物的可光聚合组合物曝光于活性光线时，该化合物在光聚合引发剂作用下发生加聚反应，从而交联并固化。可加聚的含烯式不饱和键的化合物可以按照任何需要的方式从至少含一个，但是优选含2个或多个末端烯式不饱和键的化合物中选择。例如，它们可以是任一化学形态：单体，预聚物，即二聚体，三聚体或低聚体，或者它们的混合物和共聚物。

单体和它们的共聚物的实例为不饱和羧酸（例如丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸，异丁烯酸，马来酸）和脂肪族多元醇化合物的酯，以及不饱和羧酸和脂肪族多胺化合物的酰胺。

不饱和羧酸和脂肪族多元醇化合物的酯的单体实例有：丙烯酸酯，例如乙二醇二丙烯酸酯，三甘醇二丙烯酸酯，1,3-丁二醇二丙烯酸酯，1,4-丁二醇二丙烯酸酯，丙二醇二丙烯酸酯，新戊二醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧丙基)醚，三羟甲基乙烷三丙烯酸酯，己二醇二丙烯酸酯，1,4-环己二醇二丙烯酸酯，四甘醇二丙烯酸酯，季戊四醇二丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，季戊四醇

四丙烯酸酯，二季戊四醇二丙烯酸酯，二季戊四醇五丙烯酸酯，二季戊四醇六丙烯酸酯，山梨糖醇三丙烯酸酯，山梨糖醇四丙烯酸酯，山梨糖醇五丙烯酸酯，山梨糖醇六丙烯酸酯，三(丙烯酰氧乙基)异氰脲酸酯，丙烯酸聚酯低聚体。

它们的实例中，甲基丙烯酸酯包括1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯，三甘醇二甲基丙烯酸酯，新戊二醇二甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯，乙二醇二甲基丙烯酸酯，1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯，己二醇二甲基丙烯酸酯，季戊四醇二甲基丙烯酸酯，季戊四醇三甲基丙烯酸酯，季戊四醇四甲基丙烯酸酯，二季戊四醇二甲基丙烯酸酯，二季戊四醇六甲基丙烯酸酯，二季戊四醇五甲基丙烯酸酯，山梨糖醇三甲基丙烯酸酯，山梨糖醇四甲基丙烯酸酯，双[对-(3-甲基丙烯酰氧-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷，双[对-(甲基丙烯酰氧乙氧基)苯基]二甲基甲烷。

衣康酸酯包括乙二醇二衣康酸酯，丙二醇二衣康酸酯，1,3-丁二醇二衣康酸酯，1,4-丁二醇二衣康酸酯，1,4-丁二醇二衣康酸酯，季戊四醇二衣康酸酯，山梨糖醇四衣康酸酯。

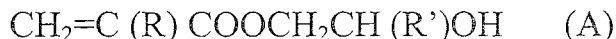
巴豆酸酯包括乙二醇二巴豆酸酯，1,4-丁二醇二巴豆酸酯，季戊四醇二巴豆酸酯，山梨糖醇四巴豆酸酯。

异丁烯酸酯包括乙二醇二异丁烯酸酯，季戊四醇二异丁烯酸酯，山梨糖醇四异丁烯酸酯。

马来酸酯包括乙二醇二马来酸酯，三甘醇二马来酸酯，季戊四醇二马来酸酯，山梨糖醇四马来酸酯。此处还可以使用这些酯单体的混合物。

不饱和羧酸和脂肪族多胺化合物形成的酰胺的实例为亚甲基双丙烯酰胺，亚甲基双甲基丙烯酰胺，1,6-亚己基双丙烯酰胺，1,6-亚己基双甲基丙烯酰胺，二亚乙基三胺-三丙烯酰胺，亚二甲苯双丙烯酰胺，亚二甲苯双甲基丙烯酰胺。

还可用于此处的其它实例为每分子中至少含两个可聚合乙烯基的乙烯基氨基甲酸乙酯化合物，该化合物是像JP-B 48-41708那样通过将如下分子式(A)的含羟基的乙烯基单体加到每分子中至少含两个异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物中而制造出来的。



其中R和R'各自代表H或CH₃。

还可用于此处的是如JP-A 51-37193和JP-B 2-32293中的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯；以及多官能团丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，例如聚酯丙烯酸酯，和像JP-A 48-64183和JP-B 49-43191，52-30490中的那样，通过环氧树脂和(甲基)丙烯酸反应制造的环氧丙烯酸酯。还可以使用的是*the Journal of Adhesive Association of Japan*, Vol. 20, No. 7, 300-308页, 1984中介绍的可光固化的单体和低聚体。含烯式不饱和键的化合物在光聚合光敏层中的数量为该层重量的5~80%，优选为30~70%。

<c. 光聚合引发剂>

本发明光敏平版印刷版光聚合光敏层中的光聚合引发剂可以根据使用的光源的波长，从专利文献或其它参考文献中已知的各种光聚合引发剂中，或者从两种或多种光聚合引发剂的组合（引发剂体系）中选择。下面是一些实例，但是本发明并不局限于此。对于400nm或更长波长可见光线的光源，Ar激光器，半导体激光器的二级谐波(second harmonics)，或者SHG-YAG激光器，（人们）提出了多种光聚合引发剂体系。例如，提到的有某些类型的光化还原性染料，例如USP 2,850,445中的玫瑰红，曙红，赤藓红；以及染料和引发剂的组合体系，例如，染料和胺的复合体系（JP-B 44-20189），六芳基二咪唑和自由基发生剂和染料的组合体系（JP-B 45-37377），六芳基二咪唑和对-二烷基氨基亚苄基酮体系（JP-B 47-2528，JP-A 54-155292），环状顺式- α -二羰基化合物和染料体系（JP-A 48-84183），环三嗪和部花青染料体系（JP-A 54-151024），香豆素-3-酮和活化剂体系（JP-A 52-112681, 58-15503），二咪唑、苯乙烯衍生物和硫醇体系（JP-A 59-140203），有机过氧化物和染料体系（JP-A 59-1504, 59-140203, 59-189340, 62-174203, JP-B 62-1641, USP 4,766,055），染料和活性卤素化合物体系（JP-A 63-258903, 2-63054），染料和硼酸盐化合物体系（JP-A 62-143044, 62-150242, 64-13140, 64-13141, 64-13142, 64-13143, 64-13144, 64-17048, 1-22-003, 1-298348, 1-138204），含绕丹宁环的染料和自由基发生剂体系（JP-A 2-179643, 2-244050），二茂钛和香豆素-3-酮染料体系（JP-A 63-221110），二茂钛、咕吨染料和含氨基或氨基甲酸乙酯基的可加聚的、含烯式不饱和键的化合

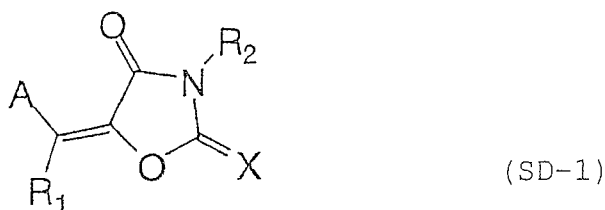
物体系(JP-A 4-221958, 4-219756), 二茂钛和特定的部花青染料体系(JP-A 6-295061), 二茂钛和含苯并吡喃环染料的体系(JP-A 8-334897)。

最近已经开发出产生400~410nm波长的激光器(紫光激光器), 并为此开发出感光波长不超过450nm的高灵敏度光引发剂体系。这些光引发剂体系也可用于本发明。例如, 它们是阳离子染料/硼酸盐体系(JP-A 11-84647), 部花青染料/二茂钛体系(JP-A 2000-147763), 以及卟啉染料/二茂钛体系(JP-A 2001-42524)。

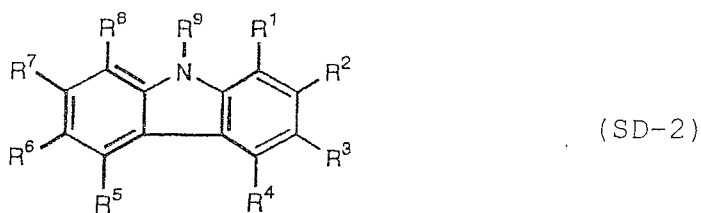
可以向光聚合引发剂中任选加入给氢的化合物, 例如硫醇化合物, 如2-巯基苯并噻唑, 2-巯基苯并咪唑, 2-巯基苯并噁唑, 或者胺化合物, 例如N-苯基甘氨酸, N,N-二烷基氨基-芳香族烷基酯, 并且已知加入这些化合物能够增强引发剂的光引发性能。光聚合层中光聚合引发剂(体系)的数量相对于100重量份该层中含烯式不饱和键化合物为0.005~100重量份, 但是优选为0.1~70重量份, 更优选为0.2~50%重量份。

本发明第二方面的光敏平版印刷版中的光聚合层包含一定数量的敏化染料, 在此数量范围内, 含有这种敏化染料的光聚合层在曝光波长处的光密度为0.2~1.0。

尽管没有具体规定, 还是优选敏化染料是如下分子式(SD-1)或(SD-2)的化合物:



其中A代表任选取代的芳香族环或杂环; X代表氧或硫原子, 或者-N(R₃)-; R₁, R₂和R₃各自独立地代表氢原子, 或者一价非金属原子团; A和R₁, 以及R₂和R₃可以相互结合形成脂肪族或芳香族环。



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地为氢原子，或者一价非金属原子团，前提条件是 R^1 和 R^3 中至少有一个是如下的部分结构式(a)代表的一价有机残基， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可以分别相互结合形成脂肪族或芳香族环：



其中 R^{10} 代表氢原子，或者一价非金属原子团；Z代表和相邻原子形成5元杂核所必需的二价非金属原子团； R^{10} 可以和 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 中的任何一个结合形成脂肪族或芳香族环。

详细描述一下分子式(SD-1)。 R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立地代表氢原子，或者一价非金属原子团，优选取代或未取代的烷基，取代或未取代的链烯基，取代或未取代的芳基，取代或未取代的芳香族杂环残基，取代或未取代的烷氧基，取代或未取代的烷硫基，羟基，或者卤素原子。

R_1 、 R_2 和 R_3 的优选实例具体描述如下。优选烷基是含1~20个碳原子的线性的、支化的或环烷基，包括：例如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，十三烷基，十六烷基，十八烷基，二十烷基，异丙基，异丁基，仲丁基，叔丁基，异戊基，新戊基，1-甲基丁基，异己基，2-乙基己基，2-甲基己基，环己基，环戊基，2-降冰片基。其中优选含1~12个碳原子的线性烷基，含3~12个碳原子的支化烷基，以及含5~10个碳原子的环烷基。

取代烷基的取代基可以是除氢原子外的一价非金属原子团。其优选实例为卤素原子（-F，-Br，-Cl，-I），羟基，烷氧基，芳氧基，巯基，烷硫基，芳硫基，烷基二巯基，芳基二巯基，氨基，N-烷基氨基，N,N-二烷基氨基，N-芳基氨基，N,N-二芳基氨基，N-烷基-N-芳基氨基，酰氧基，氨基甲酰氧基，N-烷基氨基甲酰氧基，N-芳基氨基甲酰氧基，N,N-二烷基氨基甲酰氧基，N,N-二芳基氨基甲酰氧基，N-烷基-N-芳基氨基甲酰氧基，烷基磺氧基，芳基磺氧基，酰巯基，酰氨基，N-烷基酰氨基，N-芳基酰氨基，脲基，N'-烷基脲基，N',N'-二烷基脲基，N'-芳基脲基，

N',N'-二芳基脲基, N'-烷基-N'-芳基脲基, N-烷基脲基, N-芳基脲基, N'-烷基-N-烷基脲基, N'-烷基-N-芳基脲基, N',N'-二烷基-N-烷基脲基, N',N'-二烷基-N-芳基脲基, N'-芳基-N-烷基脲基, N'-芳基-N-芳基脲基, N',N'-二芳基-N-烷基脲基, N',N'-二芳基-N-芳基脲基, N'-烷基-N'-芳基-N-烷基脲基, N'-烷基-N'-芳基-N-芳基脲基, 烷氧羰基氨基, 芳氧羰基氨基, N-烷基-N-烷氧羰基氨基, N-烷基-N-芳氧羰基氨基, N-芳基-N-烷氧羰基氨基, N-芳基-N-芳氧羰基氨基, 甲酰基, 酰基, 羧基, 烷氧羰基, 芳氧羰基, 氨基甲酰基, N-烷基氨基甲酰基, N,N-二烷基氨基甲酰基, N-芳基氨基甲酰基, N,N-二芳基氨基甲酰基, N-烷基-N-芳基氨基甲酰基, 烷基亚磺酰基, 芳基亚磺酰基, 烷基磺酰基, 芳基磺酰基, 磺基(-SO₃H)及其共轭碱基(称作“磺酸根基”), 烷氧磺酰基, 芳氧磺酰基, 氨基磺酰基, N-烷基氨基磺酰基, N,N-二烷基氨基磺酰基, N-芳基氨基磺酰基, N,N-二芳基氨基磺酰基, N-烷基-N-芳基氨基磺酰基, 氨基磺酰基, N-烷基氨基磺酰基, N,N-二烷基氨基磺酰基, N-芳基氨基磺酰基, N,N-二芳基氨基磺酰基, N-烷基-N-芳基氨基磺酰基, 膦酰基(-PO₃H₂)及其共轭碱基(称作“膦酸根基”), 二烷基膦酰基(-PO₃(烷基)₂), 二芳基膦酰基(-PO₃(芳基)₂), 烷基芳基膦酰基(-PO₃(烷基)(芳基)), 单烷基膦酰基(-PO₃H(烷基))及其共轭碱基(称作“烷基膦酸根基”), 单芳基膦酰基(-PO₃H(芳基))及其共轭碱基(称作“芳基膦酸根基”), 膦酰氧基(-OPO₃H₂)及其共轭碱基(称作“膦酸根氧基”), 二烷基膦酰氧基(-OPO₃(烷基)₂), 二芳基膦酰氧基(-OPO₃(芳基)₂), 烷基芳基膦酰氧基(-OPO₃(烷基)(芳基)), 单烷基膦酰氧基(-OPO₃H(烷基))及其共轭碱基(称作“烷基膦酸根氧基”), 单芳基膦酰氧基(-OPO₃H(芳基))及其共轭碱基(称作“芳基膦酸根氧基”), 氰基, 硝基, 芳基, 杂芳基, 链烯基, 炔基。

至于这些取代基中烷基的具体实例, 涉及的是上述烷基。芳基的具体实例有: 苯基, 联苯基, 萘基, 甲苯基, 二甲苯基, 2,4,6-三甲苯基, 枯烯基, 氯苯基, 溴苯基, 氯甲基苯基, 羟苯基, 甲氧苯基, 乙氧苯基, 苯氧苯基, 乙酸基苯基, 苯甲酸基苯基, 甲基硫代苯基, 苯基硫代苯基, 甲氨基苯基, 二甲氨基苯基, 乙酰氨基苯基, 羧基苯基, 甲氧羰

基苯基, 乙氧苯基羰基, 苯氧羰基苯基, N-苯基氨基甲酰苯基, 苯基, 氰基苯基, 磺基苯基, 磺酸根苯基, 膦酰苯基, 膦酸根苯基。

杂环基可以衍生自至少含氮、氧和硫原子中一个的单环或多环杂环。杂芳基的优选实例为噻吩, 噻蒎, 呋喃, 吡喃, 异苯并呋喃, 苯并吡喃, 吡啶, 吩噻嗪, 吡咯, 吡唑, 异噻唑, 异噻唑, 吡嗪, 嘧啶, 哒嗪, 二氢吲哚(indolidine), 异二氢吲哚(isoindolidine), 吲哚, 吲唑, 嘌呤, quinolidine, 异喹啉, 2,3-二氮杂萘, 1,5-二氮杂萘, 喹唑啉, 1,2-二氮杂萘, 蝶啶, 咔唑, 咪唑, 菲, 吡啶, 嘧啶, 菲咯啉, 2,3-二氮杂萘, 吩吡嗪, 吩噻嗪, 呋喃, 吩噻嗪。这些杂环基可以是苯并稠环或者可以有取代基。

链烯基的实例有: 乙烯基, 1-丙烯基, 1-丁烯基, 肉桂基, 2-氯-1-乙烯基; 炔基的实例有: 乙炔基, 1-丙炔基, 1-丁炔基, 三甲代甲硅烷基乙炔基。酰基($G_1\text{CO}-$)中的 G_1 可以是氢原子或者上述的烷基或芳基。这些取代基中, 更优选的是卤素原子(-F, -Br, -Cl, -I), 烷氧基, 芳氧基, 烷硫基, 芳硫基, N-烷基氨基, N,N-二烷基氨基, 酰氧基, N-烷基氨基甲酰氧基, N-芳基氨基甲酰氧基, 酰氨基, 甲酰基, 酰基, 羧基, 烷氧羰基, 芳氧羰基, 氨基甲酰基, N-烷基氨基甲酰基, N,N-二烷基氨基甲酰基, N-芳基氨基甲酰基, N-烷基-N-芳基氨基甲酰基, 磺基, 磺酸根基, 氨磺酰基, N-烷基氨磺酰基, N,N-二烷基氨磺酰基, N-芳基氨磺酰基, N-烷基-N-芳基氨磺酰基, 膦酰基, 膦酸根基, 二烷基膦酰基, 二芳基膦酰基, 一烷基膦酰基, 烷基膦酸根基, 一芳基膦酰基, 芳基膦酸根基, 膦酰氧基, 膦酸根氧基, 芳基, 以及链烯基。

取代烷基中的亚烷基可以是上述含1~20个碳原子的烷基除去任何一个氢原子而衍生出的二价有机残基。优选亚烷基包括: 含1~12个碳原子的线性亚烷基, 含3~12个碳原子的支化亚烷基, 以及含5~10个碳原子的环状亚烷基。

上述任何一种取代基和这种类型的亚烷基组合得到 R_1 , R_2 和 R_3 的取代烷基, 其优选实例有: 氯甲基, 溴甲基, 2-氯乙基, 三氟甲基, 甲氧甲基, 甲氧乙氧乙基, 烯丙氧基甲基, 苯氧甲基, 甲基硫代甲基, 甲基苯基硫代甲基, 乙氨基乙基, 二乙氨基丙基, 吗啉代丙基, 乙酰氧甲基,

苯甲酸基甲基, N-环己基氨基甲酰氧基乙基, N-苯基氨基甲酰氧基乙基, 乙酰氨基乙基, N-甲基苯甲酰氨基丙基, 2-氧代乙基, 2-氧代丙基, 羧基丙基, 甲氧羰基乙基, 烯丙氧羰基丁基, 氯苯氧羰基甲基, 氨基甲酰甲基, N-甲基氨基甲酰乙基, N,N-二丙基氨基甲酰甲基, N-(甲氧苯基)氨基甲酰乙基, N-甲基-N-(磺苯基)氨基甲酰甲基, 磺丁基, 磺酸根丁基, 氨磺酰丁基, N-乙基氨磺酰甲基, N,N-二丙基氨磺酰丙基, N-甲苯氨磺酰丙基, N-甲基-N-(膦酰苯基)氨磺酰辛基, 膦酰丁基, 膦酸根己基, 二乙基膦酰丁基, 二苯基膦酰丙基, 甲基膦酰丁基, 甲基膦酸根丁基, 甲苯膦酰己基, 甲苯膦酸根己基, 膦酰氧丙基, 膦酸根氧基丁基, 苄基, 苯乙基, α -甲基苄基, 1-甲基-1-苯乙基, 对-甲基苄基, 肉桂基, 烯丙基, 1-丙烯基甲基, 2-丁烯基, 2-甲基烯丙基, 2-甲基丙烯基甲基, 2-丙炔基, 2-丁炔基, 3-丁炔基。

优选 R_1 , R_2 和 R_3 的芳基为 1~3 个苯环的稠环, 或者苯环和 5-元不饱和环的稠环。其具体实例为苯基, 萘基, 蒽基, 菲基, 茚基, 茚基, 芴基, 芴基。其中, 更优选的是苯基和萘基。

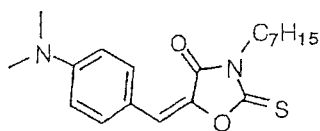
R_1 , R_2 和 R_3 的取代芳基可以是上述芳基被含除氢原子外的一价非金属原子基团取代其上任何一个成环碳原子而衍生得到的。优选的取代基为上述的烷基和取代的烷基, 以及上述的取代烷基的取代基。取代芳基的优选实例有: 联苯基, 甲苯基, 二甲苯基, 2,4,6-三甲苯基, 枯烯基, 氯苯基, 溴苯基, 氟苯基, 氯甲基苯基, 三氟甲基苯基, 羟苯基, 甲氧苯基, 甲氧乙氧苯基, 烯丙氧基苯基, 苯氧苯基, 甲基硫代苯基, 甲苯硫代苯基, 乙氨基苯基, 二乙氨基苯基, 吗啉代苯基, 乙酰氧苯基, 苯甲酰氧苯基, N-环己基氨基甲酰氧苯基, N-苯基氨基甲酰氧苯基, 乙酰氨基苯基, N-甲基苯甲酰氨基苯基, 羧基苯基, 甲氧羰基苯基, 烯丙氧羰基苯基, 氯苯氧羰基苯基, 氨基甲酰苯基, N-甲基氨基甲酰苯基, N,N-二丙基氨基甲酰苯基, N-(甲氧苯基)氨基甲酰苯基, N-甲基-N-(磺苯基)氨基甲酰苯基, 磺基苯基, 磺酸根苯基, 氨磺酰苯基, N-乙基氨磺酰苯基, N,N-二丙基氨磺酰苯基, N-甲苯基氨磺酰苯基, N-甲基-N-(膦酰苯基)氨磺酰苯基, 膦酰苯基, 膦酸根基苯基, 二乙基膦酰苯基, 二苯基膦酰苯基, 甲基膦酰苯基, 甲基膦酸根基苯基, 甲苯膦酰苯基, 甲苯膦

酸根苯基, 烯丙基苯基, 1-丙烯基甲基苯基, 2-丁烯基苯基, 2-甲基烯丙基苯基, 2-甲基丙烯基苯基, 2-丙基苯基, 2-丁炔基苯基, 3-丁炔基苯基。

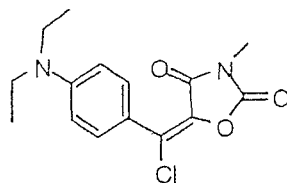
下面描述分子式(SD-1)中的A。A是任选取代的芳香环或杂环。任选取代的芳香环或杂环的实例可以和分子式(SD-1)中 R_1 , R_2 和 R_3 的上述实例相同。

用于本发明的分子式(SD-1)的敏化染料是通过上述酸核或含活性亚甲基的酸核和取代的或未取代的芳香族环或杂环缩合而得的。可以按照JP-B 59-28329中的描述而制造这些敏化染料。

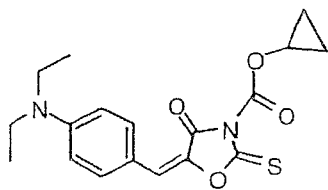
下面显示的是分子式(SD-1)的化合物的优选实例(D1)~(D28), 但是本发明不局限于这些化合物。含键合酸核和碱核的双键的异构体没有加以区别, 本发明也不局限于任一具体的异构体。



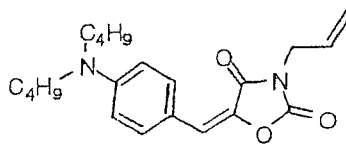
(D1)



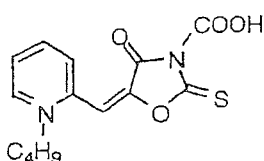
(D2)



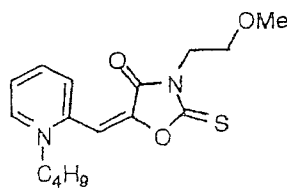
(D3)



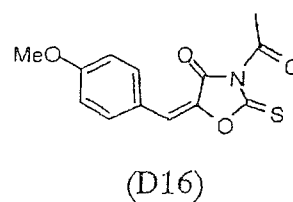
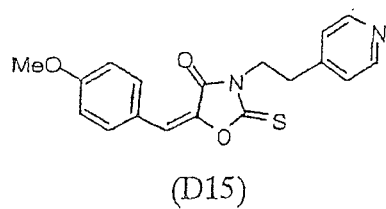
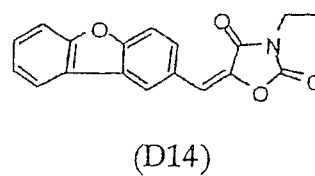
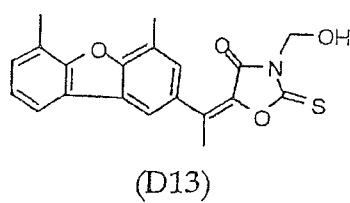
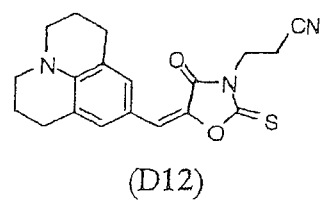
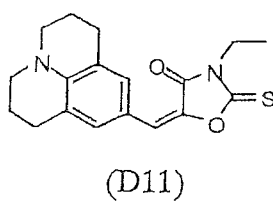
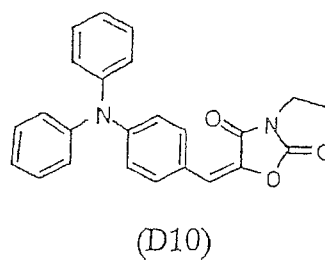
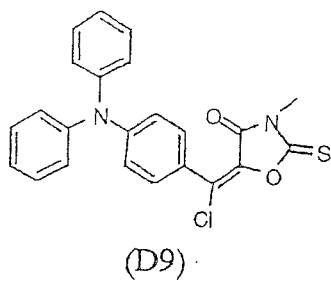
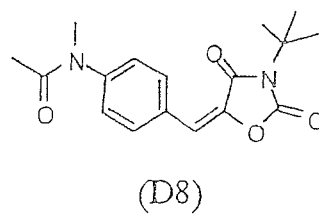
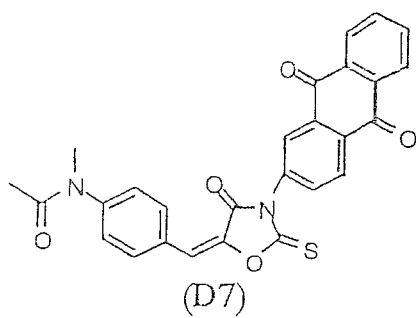
(D4)

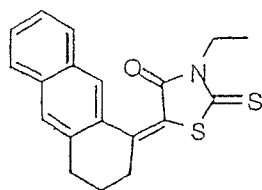


(D5)

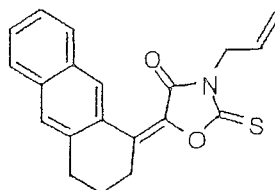


(D6)

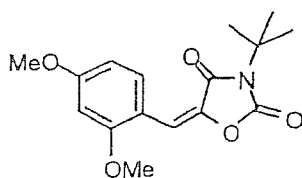




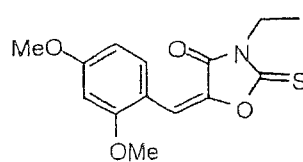
(D17)



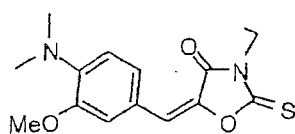
(D18)



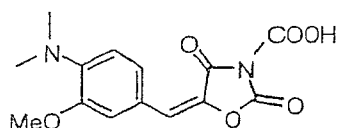
(D19)



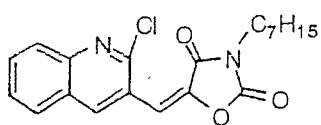
(D20)



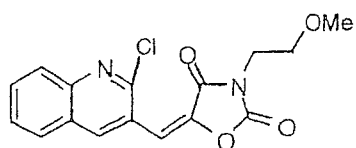
(D21)



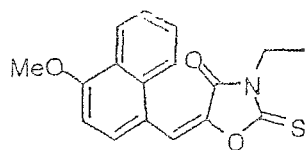
(D22)



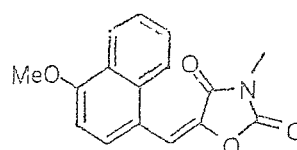
(D23)



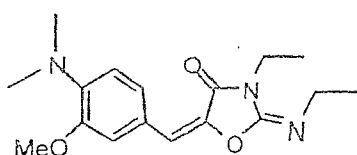
(D24)



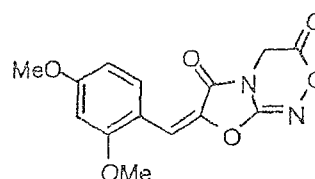
(D25)



(D26)



(D27)



(D28)

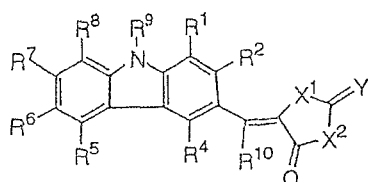
下面详细描述分子式(SD-2)和部分结构式(a)。像上述分子式(SD-1)中的 R_1 , R_2 和 R_3 那样, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 各自独立地为氢原子, 或者一价非金属原子团, 优选为取代或未取代的烷基, 取代或未取代的链烯基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的芳杂环残基, 取代或未取代的烷氧基, 取代或未取代的烷硫基, 羟基或卤素原子。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 的优选实例可以和上述分子式(SD-1)中的 R_1 , R_2 和 R_3 的实例相同。

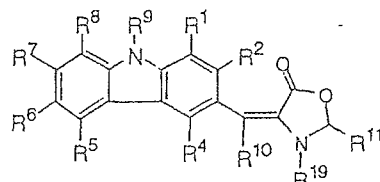
下面描述部分结构式(a)中的Z。Z代表和相邻原子形成5元酸核所必需的二价非金属原子团。酸核的具体实例有: 1,3-二羰基核(例如, 1,2-二氢-1,3-茛二酮, 1,3-二噁烷-4,6-二酮), 吡唑啉酮核(例如, 3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮, 1-苯基-2-吡唑啉-5-酮, 1-(2-苯并噻唑基)-3-甲基-2-吡唑啉-5-酮), 异噁唑啉核(例如, 3-苯基-2-异噁唑啉-5-酮, 3-甲基-2-异噁唑啉-5-酮), 羟基吡啶核(例如1-烷基-2,3-二氢-2-羟基吡啶), 2-硫代-2,4-噻唑烷二酮核(例如绕丹宁及其N-取代的衍生物, 如3-甲基绕丹宁, 3-乙基绕丹宁, 3-苯基绕丹宁, 3-烯丙基绕丹宁, 3-苄基绕丹宁, 3-羧甲基绕丹宁, 3-羧乙基绕丹宁, 3-甲氧羰基甲基绕丹宁, 3-羟乙基绕

丹宁, 3-吗啉代乙基绕丹宁), 2-硫代-2,4-噁唑烷二酮核(例如2-硫代-2,4-(3H,4H)噁唑二酮核, 如2-乙基-2-硫代-2,4-噁唑烷二酮), 硫茛酮核(例如, 3(2H)-硫茛酮, 3(2H)-硫茛酮-2,2-二氧化物), 2-硫代-2,5-噁唑烷二酮核(例如3-乙基-2-硫代-2,5-噁唑烷二酮), 2,4-噁唑烷二酮核(例如2,4-噁唑烷二酮, 3-乙基-4-噁唑烷二酮, 3-苯基-2,4-噁唑烷二酮), 噁唑烷酮核(例如4-噁唑烷酮, 3-乙基-4-噁唑烷酮, 2-乙巯基-4-噁唑烷酮, 2-甲基苯基氨基-4-噁唑烷酮), 2-亚氨基-2-噁唑啉-4-酮核(例如假乙内酰脲核), 2,4-咪唑烷二酮核(例如乙内酰脲核, 如2,4-咪唑烷二酮, 3-乙基-2,4-咪唑烷二酮, 1,3-二乙基-2,4-咪唑烷二酮), 2-硫代-2,4-咪唑烷二酮核(例如硫代乙内酰脲核, 如2-硫代-2,4-咪唑烷二酮, 3-乙基-2-硫代-2,4-咪唑烷二酮, 1,3-二乙基-2-硫代-2,4-咪唑烷二酮), 咪唑啉-5-酮核(例如2-丙巯基-2-咪唑啉-5-酮), 呋喃-5-酮核, 硫代羟基吡啶核(例如5-甲基硫代羟基吡啶)。这些酸核可以有取代基。

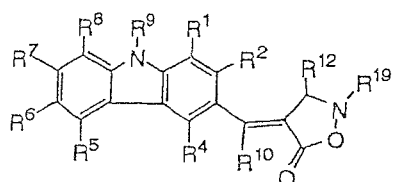
含部分结构式(a)的分子式(SD-2)的吡啶型敏化染料中, 特别优选具有如下分子式(SD-3)~(SD-7)中任何一个结构的敏化染料, 因为它们的敏化能力强, 并使光敏组合物具有极好的储存稳定性。



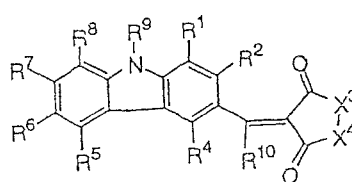
(SD-3)



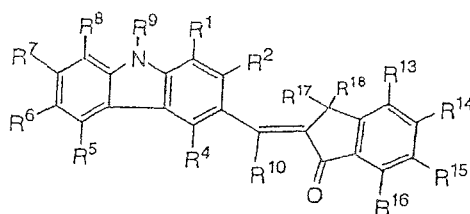
(SD-4)



(SD-5)



(SD-6)



(SD-7)

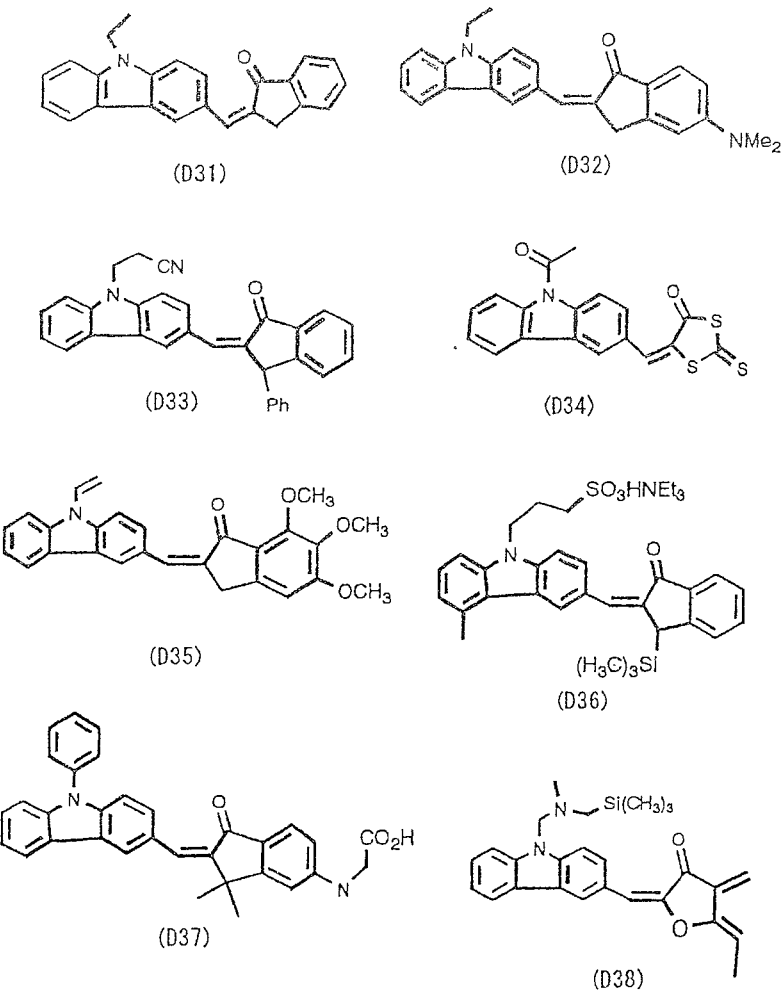
分子式(SD-3)~(SD-7)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 和上述分子式(SD-2)和部分结构式(a)中的含义相同; X^1 , X^2 , X^3 和 X^4 各自独立地代表O原子, S原子或 NR^{20} ; Y代表O原子, S原子或 NR^{21} ; R^{11} ~ R^{21} 各自独立地代表氢原子, 或者一价非金属原子团, 它们可以相互结合形成任选取代的脂肪族或芳香族环。

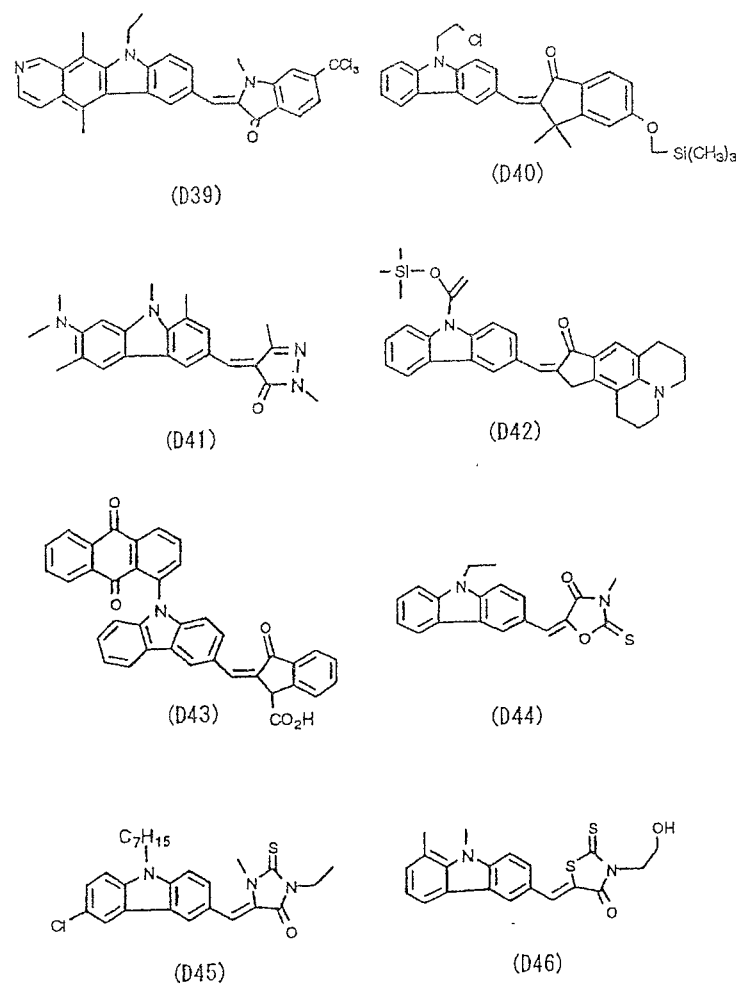
下面详细描述分子式(SD-3)~(SD-7)。分子式(SD-3)~(SD-7)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 和分子式(SD-2)中的含义相同; R^{11} ~ R^{21} 各自独立地代表氢原子, 或者一价非金属原子团, 优选为取代或未取代的烷基, 取代或未取代的链烯基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的芳杂基, 取代或未取代的烷氧基, 取代或未取代的烷硫基, 羟基或卤素原子。 R^{13} ~ R^{19} 可以相互结合形成任选取代的脂肪族或芳香族环。至于 R^{11} ~ R^{21} 的优选实例, 是和分子式(SD-2)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 相同。

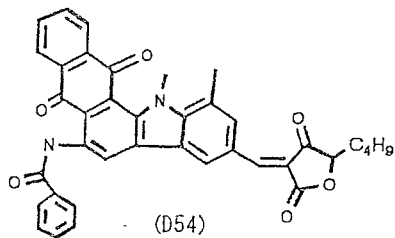
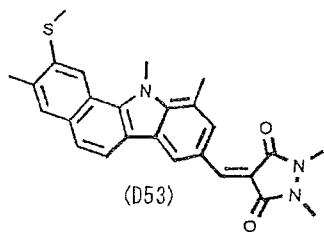
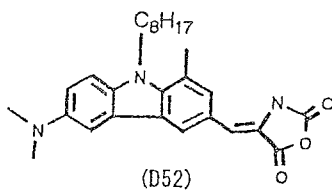
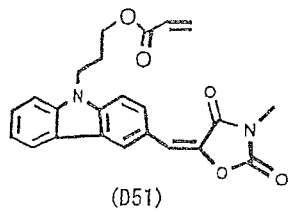
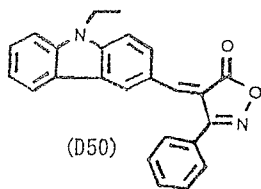
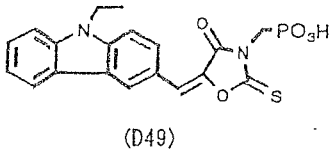
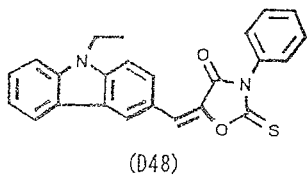
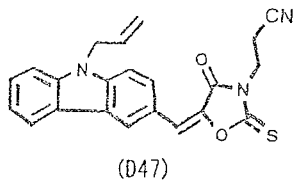
分子式(SD-3)~(SD-7)中, X^1 , X^2 , X^3 和 X^4 各自独立地代表O原子, S原子或 NR^{20} ; Y代表O原子, S原子或 NR^{21} 。

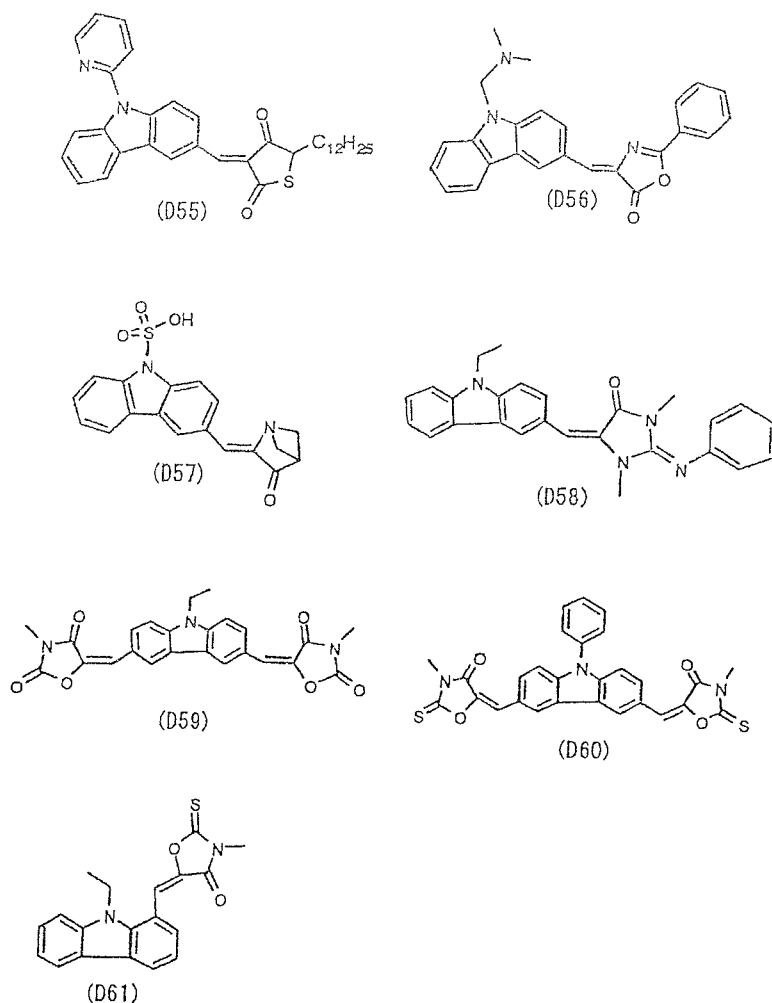
分子式(SD-2)~(SD-5)的敏化染料可以通过上述酸核或含活性亚甲基的酸核和取代的或未取代的呋唑- carbaldehyde缩合而得的。此外, 还可以参照JP-B 59-28329来制造这些敏化染料。

下面显示的是分子式(SD-2)化合物的优选实例(D31)~(D61), 但是本发明不局限于这些化合物。含键合酸核和呋唑核的双键的异构体没有加以区别, 本发明也不局限于任一特定的异构体。









可以用任何需要的方式对分子式(SD-1)和(SD-2)的敏化染料进行化学修饰,以改善含任何一种这样的敏化染料的光敏层性质。例如,可以用共价键、离子键或氢键模式将可加聚的化合物结构(例如丙烯酰基,甲基丙烯酰基)结合到染料上,从而增加曝光膜的强度或者防止染料在曝光区不合需要的沉积。此外,当引发体系浓度低时,敏化染料可以结合到上述光聚合引发剂上或者任一其他的自由基产生部分上(例如,还原-分解位点,如卤代烷基,鎘,过氧化物,双咪唑;氧化-分解位点,如硼酸盐,胺,三甲代甲硅烷基甲基,羧甲基,羰基,亚胺),从而显著提高该层的光敏度。

在一个优选的实施方案中,用水性显影剂处理本发明的光敏平版印刷版。在这种优选的实施方案中,为了增加光敏层的水性显影剂(碱性显影剂)处理性,在敏化染料中引入亲水部分(酸基,或者极性基团,例如羧酸及其酯,磺酸基及其酯,环氧乙烷基)是有效的。具体而言,

酯型亲水基的特征在于：该基团具有较疏水的结构而在光敏层中和其中的其他组分很好混溶，而当和显影剂接触时，又容易水解产生酸基，从而增加敏化染料的亲水性。此外，还可以将其他任何一种合适的取代基引入敏化染料中，以进一步增加敏化染料在光敏层中的兼容性，并防止在层中的结晶沉积。例如，在某些光敏体系中，芳基或烯丙基中的不饱和键对改善敏化染料的兼容性通常是极其有效的，而当在染料中引入支化烷基结构时，则在染料的 π -平面中引入空间位阻，因而显著抑制了在层中的结晶沉积。当将膦酸基，环氧基或三烷氧甲硅烷基引入敏化染料时，则增加了染料对诸如金属和金属氧化物的无机物的亲合力。此外，敏化染料还可以根据此处使用的目的而形成聚合物。

本发明制造的敏化染料可以按照最终光敏材料的性质设计，适当确定其使用细节，如所使用的敏化染料种类、结构，是否两种或多种敏化染料组合使用，用量多少。例如，当将两种或多种不同类型的敏化染料组合使用时，可以增加组合染料在光敏层中的兼容性。为了选择本发明使用的敏化染料，染料的光敏度和其在所用光源波长处的摩尔消光系数是重要的因素。当使用摩尔消光系数大的染料时，其用量可以相对少，因而是经济的，此外，考虑到含敏化染料的光敏层的膜物理性质，这种敏化染料也是有优势的。由于光敏层的光敏度和分辨率以及曝光膜的物理性质受敏化染料在所用光源波长处的吸光率（光密度）影响很大，所以应当考虑这些参数来适当确定加到光敏层的敏化染料数量。例如，在敏化染料吸光率小于0.2的区间内，光敏层的灵敏度低。当受晕光影响时，层的分辨率低。

但是，当厚度大于等于 $5\mu\text{m}$ 的厚膜被固化时，更优选使用这种低吸光率的敏化染料来增加固化膜的硬度。在染料吸光率大于1或更高的区间中，达到光敏层表面的光大多数被该层吸收，结果是该层的深层无法很好固化，因而膜强度以及和光敏层载体的粘附性将变差。在光敏层较薄的平版印刷版中，优选限定加到光敏层中的敏化染料数量，使该层的光密度可以为0.2~1.0，更优选为0.25~1。一般而言，相当于每100重量份的组成光敏层的组分所对应的敏化染料为0.05~20重量份，优选为0.1~20重量份，更优选为0.2~10重量份。

可以用紫外-可见分光光度计来测量光敏层中敏化染料的光密度。

优选和分子式(SD-1)或(SD-2)的敏化染料组合使用的光聚合引发剂是金属茂化合物(例如二茂钛),芳香酮,六芳基二咪唑,酮肟酯化合物,硼酸盐化合物,鎓盐,活化的酯化合物,含卤代甲基的化合物,酰基次膦酸化合物。

<d. 聚合抑制剂>

除了上述的基本组分外,要求本发明的光聚合层中还包含少量的热聚合抑制剂,用于在组合物制备和储存时抑制光敏组合物中可聚合的、含烯式不饱和键的化合物的不必要的热聚合。热聚合抑制剂的实例有:氢醌,对-甲氧苯酚,二叔丁基-对甲酚,焦枞酸,叔丁基儿茶酚,苯醌,4,4-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚),2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚),N-亚硝基苯基羟胺铈盐,N-亚硝基苯基羟胺铝盐。优选加到组合物中的热聚合抑制剂数量为组合物的约0.01%~约5%。如果还需要,还可以向该层中加入高级脂肪酸或其衍生物,例如山萘酸或山萘酸酰胺,以防止化合物被氧聚合。当含这种化合物的光聚合光敏层被干燥时,该化合物可以位于该层的表面。加入组合物中的该化合物,高级脂肪酸或其衍生物的数量优选为组合物重量的约0.5%~约10%。

<e. 其他添加剂>

为了给光聚合光敏层着色,可以向该层中加入着色剂。着色剂包括:例如,酞菁颜料(C.I. Pigment Blue 15:3, 15:4, 15:6),偶氮颜料,其他颜料,例如碳黑和二氧化钛;以及乙基紫,结晶紫,偶氮染料,蒽醌染料,花青染料。加到组合物中的染料或颜料的数量优选为组合物重量的约0.5%~约20%。此外,其他任何一种添加剂,例如无机填料或增塑剂,如邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二甲酯或磷酸三甲苯酯,也可以加到组合物中。优选它们的数量最高为组合物重量的10%。

可以向本发明光敏平版印刷版光聚合光敏层的光聚合组合物中加入表面活性剂,来改善层质量。涂层的干重一般可以是约0.1 g/m²~约10 g/m²,但是优选为0.3 g/m²~5 g/m²,更优选为0.5 g/m²~3 g/m²。

<f. 溶剂>

当把本发明的光敏平版印刷版用光敏组合物用于上述胶层时,将光

敏组合物溶解在各种类型的溶剂中。可用的溶剂包括：例如，丙酮，甲基乙基酮，环己酮，乙酸乙酯，氯化乙烯，四氢呋喃，甲苯，乙二醇单甲基醚，乙二醇单乙基醚，乙二醇二甲基醚，丙二醇单甲基醚，丙二醇单乙基醚，乙酰丙酮，环己酮，双丙酮醇，乙二醇单甲基醚乙酸酯，乙二醇乙基醚乙酸酯，乙二醇单异丙基醚，乙二醇单丁基醚乙酸酯，3-甲氧丙醇，甲氧甲氧乙醇，二甘醇单甲基醚，二甘醇单乙基醚，二甘醇二甲基醚，二甘醇二乙基醚，丙二醇单甲基醚乙酸酯，丙二醇单乙基醚乙酸酯，3-甲氧丙基乙酸酯，N,N-二甲基甲酰胺，二甲亚砜， γ -丁内酯，乳酸甲酯，乳酸乙酯。这些溶剂的一种或多种在此处可以单独使用或者组合使用。涂液中的固体浓度适合为1~50重量%。

[D. 保护层]

一般在光聚合光敏层上形成一层氧-阻挡保护层，以防止被氧聚合。氧-阻挡保护层中含水溶性乙烯基聚合物，该聚合物包括：例如，聚乙烯醇及其部分酯、醚和缩醛，以及含足以确保在水中溶解度的足够数量未取代的乙烯醇单元的共聚物。聚乙烯醇的水解度可以为71~100%，其聚合度可以为300~2400。具体而言，该聚合物包括Kuraray's PVA-105, PA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-214H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-025, PVA-210, PVA-217, PVA-220M, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8。共聚物包括聚乙烯基乙酸酯氯乙酸酯或丙酸酯，聚乙烯醇缩甲醛或聚乙酸乙烯酯，共聚物的水解度为88~100%。其他可用的聚合物为聚乙烯吡咯烷酮，明胶和阿拉伯树胶。这些聚合物的一种或多种在此处可以单独使用或者组合使用。

用于形成本发明光敏平版印刷版氧-阻挡保护层的溶剂优选是纯水，但是任何一种醇，例如甲醇或乙醇，或者任何一种酮，例如丙酮或丁酮，可以和纯水组合使用。涂液中的固体含量适合为1~20重量%。可以向层中加入任何已知的添加剂，例如用于改善氧-阻挡保护层涂液涂性的表面活性剂，或者用于改善涂膜物理性质的水溶性增塑剂。水溶性增塑剂包括：例如，丙酰胺，环己二醇，甘油，山梨糖醇。此外，还可以向层中加入水溶性（甲基）丙烯酸聚合物。涂层的干重适合为约 0.1 g/m^2 ~

约15 g/m²，但是优选为约1.0 g/m²~约5 g/m²。

[E. 制版方法]

下面详细描述将本发明的光敏平版印刷版加工成平版印刷版的方法。将光敏平版印刷版成影像曝光，然后用碱性显影剂进行显影，显影剂的pH一般为11.0~12.7，优选为11.5~12.5。

(显影剂)

对用于制造平版印刷版方法中的显影剂没有特别的限制。例如优选显影剂包含无机碱盐和非离子表面活性剂，且pH为11.0~12.5。

无机碱盐可以是任何一种所需的盐。例如，可以是无机碱试剂，包括钠、钾、铵和锂的氢氧化物，钠、钾、铵和锂的硅酸盐，钠、钾和铵的磷酸三盐，钠、钾和铵的碳酸盐，钠、钾和铵的碳酸氢盐，钠、钾和铵的硼酸盐。这些碱性无机盐的一种或多种在此处可以单独使用或者组合使用。

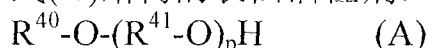
当在显影剂中使用硅酸盐时，通过控制二氧化硅SiO₂和碱金属氧化物M₂O的混合比例（其中M表示碱金属或铵基）以及所得盐的浓度，可以很容易地控制显影剂的显影性。对于显影用的碱性水溶液，要求二氧化硅SiO₂和碱金属氧化物M₂O的混合比例（SiO₂/M₂O摩尔比）为0.5~3.0，更优选为1.0~2.0。优选二氧化硅SiO₂和碱金属氧化物M₂O的混合物占碱性水溶液重量的1~10%，更优选为3~8%，最优选为4~7%。当浓度大于1重量%时，则显影剂的显影性和加工性不好；而当浓度低于10重量%时，显影剂将不会形成沉淀和结晶，此外，其废液被中和时不会胶凝，从而容易进行废液处理。

可以向显影剂中加入有机碱性试剂，来精细控制显影剂的碱浓度，并提高光聚合光敏层的溶解度。有机碱性试剂包括：例如，一甲胺，二甲胺，三甲胺，一乙胺，二乙胺，三乙胺，一异丙胺，二异丙胺，三异丙胺，正-丁胺，一乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，一异丙醇胺，二异丙醇胺，吡啶，乙二胺，吡啶，氢氧化四甲基铵。这些碱性试剂的一种或多种在此处可以单独使用或者组合使用。

如果需要，显影剂中还可以使用表面活性剂。表面活性剂包括含聚氧化烯醚基的非离子表面活性剂和其他非离子表面活性剂，例如，聚氧化乙烯烷基酯类，如聚氧化乙烯硬脂酸酯，脱水山梨糖醇烷基酯类，如脱水山梨糖醇一月桂酸酯，脱水山梨糖醇单硬脂酸酯，脱水山梨糖醇二硬脂酸酯，脱水山梨糖醇单油酸酯，脱水山梨糖醇半油酸酯，脱水山梨糖醇三油酸酯，甘油一烷基酸酯类，如甘油一硬脂酸酯，甘油一油酸酯；阴离子表面活性剂，例如，烷基苯磺酸盐类，如十二烷基苯磺酸钠，烷基萘磺酸盐类，如丁基萘磺酸钠，戊基萘磺酸钠，己基萘磺酸钠，辛基萘磺酸钠，烷基硫酸盐类，如月桂基硫酸钠，烷基磺酸盐类，如十二烷基磺酸钠，磺基丁二酸盐类，如二月桂基磺基丁二酸钠；以及两性表面活性剂，例如，烷基甜菜碱类，如月桂基甜菜碱，硬脂基甜菜碱，和氨基酸。特别优选的是含聚氧化烯醚基的非离子表面活性剂。

此处使用的含聚氧化烯醚基的非离子表面活性剂的优选实例是具有

如下分子式(A)结构的表面活性剂:



其中 R^{40} 代表含3~15个碳原子的任选取代的烷基, 含6~15个碳原子的任选取代的芳烃基, 或者含4~15个碳原子的任选取代的杂环芳基(其中取代基可以是如下基团中的任何一个: 含1~20个碳原子的烷基, 诸如Br, Cl, I的卤素原子, 含6~15个碳原子的芳烃基, 含7~17个碳原子的芳烷基, 含1~20个碳原子的烷氧基, 含2~20个碳原子的烷氧羰基, 含2~15个碳原子的酰基); R^{41} 代表含1~100个碳原子的任选取代的亚烷基(其中取代基可以是含1~20个碳原子的烷基和含6~15个碳原子的芳烃基中的任何一种); 而p表示1~100的整数。

在(A)的定义中, “芳烃基”的具体实例为苯基, 甲苯基, 萘基, 蒽基, 联苯基和菲基; “杂环芳基”的具体实例为呋喃基, 亚硫酰基, 噁唑基, 咪唑基, 吡喃基, 吡啶基, 吡啶基, 苯并呋喃基, 苯并亚硫酰基, 苯并吡喃基, 苯并噁唑基, 和苯并咪唑基。

在上述限定的范围内, 分子式(A)中的 $(\text{R}^{41}\text{-O})_p$ 部分可以有两种或三种类型的基团。具体提到的有如下基团的无规或嵌段组合: 乙烯氧基和丙烯氧基; 乙烯氧基和异丙烯氧基; 乙烯氧基和丁烯氧基; 乙烯氧基和异丁烯氧基。本发明中, 一种或多种不同类型的含聚氧化烯醚基的表面活性剂可以单独(或者组合)在其复合体系中使用。显影剂中表面活性剂的有效数量为显影剂重量的1~30%, 更优选为2~20%。如果量太小, 显影剂的显影性可能低; 但是如果太大, 则显影损害将太强, 而降低印刷版的印刷耐久性。

分子式(A)的含聚氧化烯醚基的非离子表面活性剂有: 例如, 聚氧化乙烯烷基醚类, 如聚氧化乙烯月桂基醚, 聚氧化乙烯十六烷基醚, 聚氧化乙烯硬脂基醚; 聚氧化乙烯芳基醚类, 如聚氧化乙烯苯基醚, 聚氧化乙烯萘基醚; 聚氧化乙烯芳基烷基醚类, 如聚氧化乙烯甲基苯基醚, 聚氧化乙烯辛基苯基醚, 聚氧化乙烯壬基苯基醚。

这些表面活性剂的一种或多种在此处可以单独使用或者组合使用。显影剂中可以含的表面活性剂的数量优选为其活性成分重量的0.1~20%。

尽管没有具体限定, 用于处理本发明光敏平版印刷版的显影剂的pH优选为11.0~12.7, 更优选为11.5~12.5。当pH值至少为11.0时, 能够成像安全; 当pH值最大为12.7时, 既不会造成显影过度, 也不会对印刷版的曝光区造成损害。

优选显影剂的电导率为3~30 mS/cm。当电导率至少为3 mS/cm时, 能够使铝载体表面上的光聚合光敏层溶解, 从而不存在印刷品上有污点的问题; 当电导率最高为30 mS/cm时, 显影剂中的盐浓度不会过高, 因而光聚合光敏层的溶解速度不会被降低太多, 从而不会有膜残留在印刷版的非曝光区。更优选显影剂的电导率为5~20 mS/cm。

更优选用于处理本发明光敏平版印刷版的显影剂中包含一种如下分子式(B)的非离子化合物, 且pH为11.5~12.8, 电导率为3~30 mS/cm。

A-W

(B)

其中A代表A-H的log P至少为1.5的疏水有机基团；W代表W-H的log P小于1.0的亲水有机残基。log P一般用作疏水性参数，描述于C. Hansch, A. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", J. Wile & Sons, 1979中。log P测定方法如下：将目标分子（A-H和W-H）在辛醇/水双层体系中分配，获得辛醇层和水层之间部分的比例，从该比例计算出平衡浓度比例P，logP定义为该平衡浓度比例P的对数值。

[曝光和显影]

用已知的常规活性光线，例如碳弧灯，高压汞灯，氙气灯，金属卤化物灯，荧光灯，钨丝灯，卤灯，氦-镉激光器，氩离子激光器，FD-YAG激光器，氦-氖激光器，半导体激光器(350nm~600nm)，对本发明的光敏平版印刷版进行成影像曝光，然后进行显影，在铝载体表面上形成图像。在成影像曝光后，可以任选在50~150°C下加热该版1秒~5分钟，目的是提高光聚合光敏层的固化程度。

如上所述，一般在本发明光敏平版印刷版的光聚合光敏层上形成一层氧-阻挡外涂层，对于这样的平版印刷版，已知的方法有，例如，用上述的显影剂同时除去外涂层和光聚合光敏层未曝光区域的方法，以及先用水或热水除去外涂层，再通过显影除去光聚合光敏层未曝光区域的方法。如果需要，上述方法中使用的水和热水中可以包含如JP-A 10-10754中的防腐剂和如JP-A 8-278636中的有机溶剂。

可以在0~60°C，优选约15~40°C的温度下，采用任何一种普通的方式，用上述显影剂对本发明的光敏平版印刷版进行显影，例如，将曝光过的光敏平版印刷版浸泡在显影剂中，并用刷子等摩擦。

当在自动显影机中进行显影时，随着处理的版数量的增加，所用的显影剂将变疲劳，此时可以向机器中补充补充液或新鲜的显影剂，以恢复机器中处理液的处理能力。

用洗涤水，或者含表面活性剂的清洗液，或者含阿拉伯树胶或淀粉衍生物的脱敏剂，对这样显影的光敏平版印刷版进行后处理。可以用任何一种需要的方式将这些处理组合起来，对本发明的光敏平版印刷版进行后处理。

可以按照，例如JP-A 2000-89478中所述的方法，对本发明这样获得的印刷版进行后曝光或烧制处理，来增强其印刷耐久性。

将经过这些处理而获得的平版印刷版安装在胶印机上，印刷出大量印刷品。

附图说明

[图 1]

这是本发明使用的装备有平面AC电解池的电解表面-粗糙装置的一个实例的横截面图。

[图 2]

这是本发明使用的装备有平面 AC 电解池的电解表面-粗糙装置另一个实例的横截面图。

[图 3]

这是本发明使用的装备有径向 AC 电解池的电解表面-粗糙装置一个实例的横截面图。

[图 4]

这是显示本发明机械表面-粗糙处理刷粒化步骤原理的侧视图。

[参考数字和符号说明]

2, 20	AC 电解池
4A、4B、4C、26A、26B	主电极
6A、6B、14A、14B	输送机辊
8A、16A	进料辊
8B、16B	取出辊
10、34	辅助电解池
12、36	辅助电极
22	AC 电解池主体
22A	开口
24	进料辊
28A、28B	供给喷嘴
30A	上游导辊
30B	下游导辊
32	溢流池
34A	辅助电解池底部
35	上游导辊
51	铝（合金）板
52、54	刷辊
53	磨粉浆
55、56、57、58	托辊
100、102、104	电解表面-粗糙装置
a	移动方向
T	移动面
Tac	电源
Th1、Th2、Th3、Th4、Th5	闸流晶体管
W	铝网

具体实施方式

实施例

下面将参照如下的实施例更具体地描述本发明，勿须赘述，这些实施例没有限制本发明范围的含义。

[实施例1～6和比较例1～4]

<载体的形成>

按照下述的方法将厚0.3mm的JIS-A-1050铝板处理成载体A、B、C、D和E。

（载体A）

将厚0.3mm的铝板(JIS-A-1050)用含30 g/升氢氧化钠和10 g/升铝离子的溶液在60⁰C下蚀刻10秒，然后用流水洗涤，用硝酸中和（12 g/升），再用水洗。将该板放入30⁰C的含15 g/升盐酸和10 g/升铝离子的处理液中，施加50Hz正弦波交流电，进行电解表面粗糙处理。电流密度为16 A/dm²，电量为400 C/dm²。然后用水洗涤。接着，用含36 g/升氢氧化钠和10 g/升铝离子的溶液在35⁰C下蚀刻10分钟，用流水冲洗，在30⁰C的含15重量%硫酸的硫酸水溶液中进行10秒钟的去污点处理，再用水洗。此外，在20⁰C的10%硫酸水溶液中进行阳极氧化处理。电流密度为6 A/dm²，控制阳极氧化的条件，使板上形成的氧化膜的数量为2.5 g/m²。板的表面粗糙度为Ra = 0.44 μm。

（载体B）

采用和载体A相同的方法制造载体B，但是电解表面粗糙处理中的电流密度为12 A/dm²，电量为300 C/dm²。其表面粗糙度为Ra = 0.34 μm。

（载体C）

采用和载体A相同的方法制造载体C，但是电解表面粗糙处理中的电流密度为24 A/dm²，电量为600 C/dm²。其表面粗糙度为Ra = 0.34 μm。

（载体D）

采用和载体A相同的方法制造载体D，但是电解表面粗糙处理后用氢氧化钠进行蚀刻的液体温度为30⁰C。

（载体E）

采用和载体A相同的方法制造载体E，但是电解表面粗糙处理后用氢

氧化钠进行蚀刻的液体温度为45⁰C。

(载体F)

将载体A在20⁰C的1重量%的#3硅酸钠水溶液中浸泡10秒。这是碱金属硅酸盐处理(硅酸盐处理)。接着,用自来水喷洗该板。硅酸盐沉积物为3.5 mg/m²。

(载体G)

采用和载体A相同的方法制造载体G,但是电解表面粗糙处理后用氢氧化钠进行蚀刻的液体温度为60⁰C。

(载体H)

依次按照如下的步骤(a)~(f)来制造载体H。

(a) 机械表面粗糙处理:

使用旋转尼龙刷辊对铝板表面进行机械粗糙处理,同时在板上使用通过将比重为1.12的研磨剂(硅砂)悬浮在水中而制备的磨粉浆。研磨剂的平均颗粒大小为8 μ m,最大颗粒大小为50 μ m。尼龙刷是用6,10-尼龙制成的,每根尼龙毛的长度为50mm,直径为0.3mm。尼龙毛被密植在300mm Φ 不锈钢圆柱体上形成的许多孔中,组成尼龙刷。使用三个这样的旋转尼龙刷辊。刷辊下面安置两个载辊(200mm Φ),相互间隔300mm。将刷辊压在铝板上,此时驱动刷辊的动力马达的负荷比刷辊没有接触铝板前增加7kW。刷旋转方向和铝板移动方向相同。刷子的转数为200 rpm。

(b) 碱蚀刻:

向如此机械粗糙的铝板上喷射70⁰C的NaOH水溶液(含26重量%浓度的氢氧化钠和6.5重量%浓度的铝离子)进行蚀刻处理。铝板的蚀刻度为6 g/m²。然后喷自来水冲洗该板。

(c) 去污点处理:

向如此蚀刻的铝板上喷射30⁰C的1重量%的硝酸水溶液(含0.5重量%的铝离子)进行去污点处理,然后喷水冲洗。

(d) 电化学表面粗糙处理:

在30⁰C的含15 g/升盐酸、3000 ppm硫酸根离子和10 g/升铝离子的溶液中,施加50Hz正弦波交流电,进行电解表面粗糙处理。电流密度为16

A/dm², 电量为400 C/dm²。然后用水洗涤。

(e) 碱蚀刻:

接着, 用含35 g/升氢氧化钠和10 g/升铝离子的溶液在35⁰C下蚀刻10分钟, 用流水冲洗, 在30⁰C的含15重量%硫酸的硫酸水溶液中进行10秒钟的去污点处理, 再用水洗。

(f) 阳极氧化

在20⁰C的10%硫酸水溶液中对这样蚀刻的板进行阳极氧化处理。电流密度为6 A/dm², 控制阳极氧化的条件, 使板上形成的氧化膜的数量为2.5 g/m²。板的表面粗糙度为Ra = 0.46 μm。

(载体I)

(a) 机械表面粗糙处理:

使用旋转尼龙刷辊对铝板表面进行机械粗糙处理, 同时在板上使用通过将比重为1.12的研磨剂(轻石)悬浮在水中而制备的磨粉浆。研磨剂的平均颗粒大小为50μm, 最大颗粒大小为150μm。尼龙刷是用6,10-尼龙制成的, 每根尼龙毛的长度为50mm, 直径为0.3mm。尼龙毛被密植在300mmΦ不锈钢圆柱体上形成的许多孔中, 组成尼龙刷。使用三个这样的旋转尼龙刷辊。刷辊下面安置两个载辊(200mmΦ), 相互间隔300mm。将刷辊压在铝板上, 使驱动刷辊的动力马达的负荷比刷辊没有接触铝板前增加7kW。刷旋转方向和铝板移动方向相同。刷子的转数为200 rpm。

(b) 碱蚀刻:

向如此机械粗糙处理的铝板上喷射70⁰C的NaOH水溶液(含26重量%浓度的氢氧化钠和6.5重量%浓度的铝离子)进行蚀刻处理。铝板的蚀刻度为8 g/m²。然后喷自来水冲洗该板。

(c) 去污点处理:

向如此蚀刻的铝板上喷射30⁰C的1重量%的硝酸水溶液(含0.5重量%的铝离子)进行去污点处理, 然后喷水冲洗。

(d) 电化学表面粗糙处理:

施加60Hz AC电压, 进行连续的电解表面粗糙处理。使用的电解液是硝酸(10.5g/升)水溶液(其中含5g/升铝离子), 温度为50⁰C。AC电源波是tp时间(电流从零升到峰值的时间)为0.8毫秒的梯形矩形波, 负

荷比为1/1。反电极由碳形成。辅助电极由铁氧体形成。电解池是径向型池。

峰值时的电流密度为 30 A/dm^2 ，铝板阳极反应的总电量为 220 C/dm^2 。5%的电源电流被辅助电极分流。

喷自来水冲洗这样粗糙过的铝板。

(e) 碱蚀刻：

接着，喷射含26重量%氢氧化钠和5重量%铝离子的溶液，在 60°C 下对铝板进行蚀刻。蚀刻度为 1.0 g/m^2 ，从而从铝板上除去先前电化学表面粗糙处理步骤中形成的主要由氢氧化铝组成的污点组分，同时也使先前步骤中形成的坑的边缘变圆。接着，喷自来水冲洗铝板。

(f) 去污点处理：

接着向铝板上喷射 30°C 的15重量%的硫酸水溶液（其中含4.5重量%的铝离子）进行去污点处理，然后喷自来水冲洗。前一步去污点处理使用的硝酸水溶液是用AC在硝酸水溶液中进行电化学表面粗糙处理中的废液。

(g) 阳极氧化

在 20°C 的10%的硫酸水溶液中对板进行阳极氧化处理。电流密度为 6 A/dm^2 ，控制阳极氧化的条件，使板上形成的氧化膜的数量为 2.5 g/m^2 。板的表面粗糙度为 $R_a = 0.55\text{ }\mu\text{m}$ 。

(载体J)

载体J是采用和载体I相同的方法制造的，但是没有对铝板进行机械表面粗糙处理(a)，且步骤(e)的蚀刻温度为 32°C ，蚀刻度为 0.2 g/m^2 。

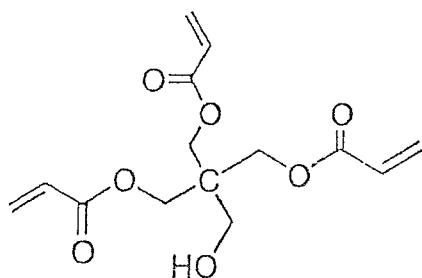
<胶层、光敏层和外涂层的形成>

将通过在水/甲醇(5g/95g)中溶解甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸钠共聚物(摩尔比60/25/15，分子量 $M_n = 30,000$)而制备的溶液涂在用上述方式处理的每个载体上，在 80°C 下干燥30秒。这样形成的胶层的厚度为 3 mg/m^2 。在胶层上涂上下述的高灵敏度光聚组合物P-1，使涂层的干量为 1.5 g/m^2 。在 100°C 下干燥1分钟，由此在其上形成光敏层。

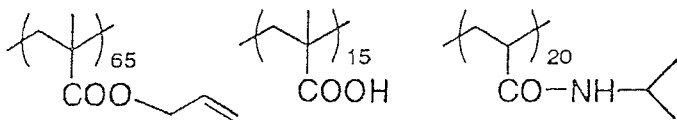
(光聚合组合P-1)

含烯式不饱和键的化合物(A1)	1.5重量份
线性有机聚合物(聚合物粘合剂)(B1)	2.0重量份
敏化剂(C1)	0.15重量份
光聚合引发剂(D1)	0.2重量份
ε-酞菁(F1)分散体	0.02重量份
含氟非离子表面活性剂, Megafac F177 (Dai-Nippon Ink & Chemicals制造)	0.03重量份
甲基乙基酮	9.0重量份
丙二醇单甲基醚乙酸酯	7.5重量份
甲苯	11.0重量份

A1

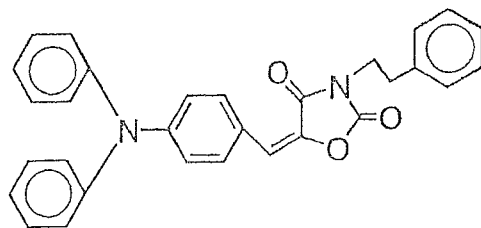


B1

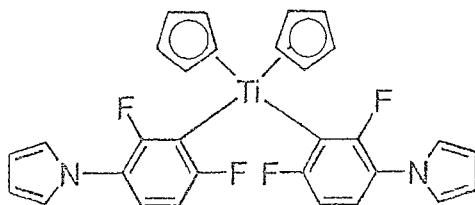


Mw: 150,000

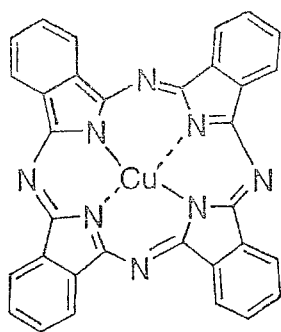
C1



D1



F1



将3重量%的聚乙烯醇水溶液(皂化度98摩尔%, 聚合度500)涂在光敏层上, 使其干量为 2.5 g/m^2 , 并在 120°C 下干燥3分钟。该方法得到光敏平版印刷版。

[参考例1]

采用和实施例1相同的方法制造光敏平版印刷版, 但是在光敏层中使用下面的聚合物粘合剂B2取代聚合物粘合剂B1。

B2



Mw: 150,000

(1) 大坑结构的平均开口直径:

用SEM测量每个载体的顶视图图像($\times 1000$)。在SEM图像上, 找出50个大的闭孔坑, 读出它们的直径。这是开口直径。将这些数据平均得到平均开口直径。

(2) 小坑结构的平均开口直径:

用高分辨SEM测量每个载体的顶视图图像($\times 50000$)。在SEM图像上, 找出50个小的波形结构坑(小波坑), 读出它们的直径。这是开口直径。将这些数据平均得到平均开口直径。

(3) 小坑结构深度和开口直径的平均比例:

用如下方法测定小波形结构结构的深度和开口直径的平均比例: 用高分辨SEM测量每个载体的横截面图像($\times 50000$)。在SEM图像上, 找出

20个直径不大于 $8\mu\text{m}$ 的小波坑，读出它们的开口直径和深度。计算它们的比值，将这些数据平均得到平均比例。

(4) 表面粗糙度:

用表面光度仪(Tokyo Precision Instruments的Sufcom 575)分析每个载体的二维表面粗糙度。每个载体的平均表面粗糙度 R_a (ISO4287中所定义的)测量5次, 平均所得数据。平均值表示被分析载体的表面粗糙度。测量二维表面粗糙度的条件如下。

裁切(cut off): 0.8

倾斜矫正: 平ML

长度: 3mm

MD放大率: 10000倍

扫描速度: 0.3 mm/秒

探头针尖直径: $2\mu\text{m}$

(5) 表面积 ΔS :

用如下方法测量上面获得的平版印刷版载体表面的 ΔS 。结果见表4。

用原子力显微镜(Seiko Electronics的SP 13700)分析载体的表面轮廓, 获得其三维数据。

具体而言, 从载体上切下 1 cm^2 大小的样品, 放在压力扫描仪的水平样品台上。使悬臂接近样品表面, 当到达可以接收原子间力的区域时, 在 X-Y 方向上扫描样品, 于是样品的表面粗糙度通过在 Z 方向上的压力置换而被检测出来。压力扫描仪在 X-Y 方向上扫描 $150\mu\text{m}$, Z 方向扫描 $10\mu\text{m}$ 。悬臂的共振频率为 $120\sim 150\text{kHz}$, 弹簧常数为 $12\sim 20\text{ N/m}$ (Nanoprobe 的 SI-DF20), 是用 DFM(动力模式)驱动的。对这样获得的三维数据进行最小二乘近似处理, 以纠正任何轻微的样品倾斜, 测定出样品的标准表面。

每 $50\mu\text{m}^2$ 表面测量 512×512 点。其分辨率在 X-Y 方向上为 $1.9\mu\text{m}$, 在 Z 方向上为 1 nm , 扫描速度为 $60\mu\text{m/秒}$ 。

从上面获得的三维数据($f(x,y)$)中取出相邻的三点, 计算这三点形成的小三角形的面积总和。该总和为实际表面积 S_x 。表面积比 ΔS 是按照

如下公式计算的，其中包括这样测量的实际表面积 S_x 和几何测量的表面积 S_o ：

$$\Delta S = (S_x - S_o) / S_o \times 100 (\%)$$

S_o 是用公式 $S_o = L_x \times L_y$ 计算的。 L_x 和 L_y 分别表示测量区域（长方形）中 x 方向和 y 方向上的长度。本发明中， $L_x = L_y = 50\mu\text{m}$ 。

（6）Si量的测量

按照使用荧光 X-射线分析器的校正曲线法，以样品中 Si 原子数量（ mg/m^2 ）来测量载体上的 Si 沉积物。具体而言，使用 Rigaku Denki 的 RIX3000 荧光 X-射线分析器，从样品 Si- $K\alpha$ 光谱特征曲线的峰高来确定载体样品中的 Si 原子数量，测量条件如下。

设备：Rigaku Denki Kogyo's RIX3000

X-射线灯泡：Rh

测量光谱：Si- $K\alpha$

灯泡电压：50 kV

灯泡电流：50 mA

狭缝：粗

分析结晶：RX4

检测器：F-PC

分析区域：30 mm Φ

峰位（ 2θ ）：144.7d 度。

背景（ 2θ ）：140.70 度，146.85 度

总时间：80 秒/样品

（7）灵敏度：

使用Fuji Photo Film的图像仪Vx9600 CTP，对光敏平版印刷版进行0.01~0.2 mJ/cm^2 的成影像曝光。

接着，使用装有如下组成的碱性显影剂的Fuji Photo Film的处理机PS Processor LP-850 PII，在30 $^{\circ}\text{C}$ 下显影20秒。从处理样品的数据中获得足以产生具有良好图像密度的好图像的曝光量，该数值表示样品的灵敏度。必要曝光量越小的样品，其灵敏度越高。曝光光源的波长为405nm。结果见表4。

(碱性显影剂的组成)

氢氧化钾	0.15 g
聚氧化乙烯萘基醚 (n=13)	5.0 g
Chlest 400 (螯合剂)	0.1 g
水	94.75 g

(8)印刷耐久性

使用Fuji Photo Film的图像仪Vx9600 CTP，对光敏平版印刷版进行0.05 mJ/cm²的成影像曝光。

接着，使用装有上述碱性显影剂的Fuji Photo Film的处理机PS Processor LP-850 PII，在30⁰C下显影20秒。将这样获得的平版印刷版装在Lithrone印刷机(Komori Corp.)上，使用黑墨汁(Indian ink, Dai-Nippon Ink & Chemicals' DIC-GEOS(N))，开动印刷机进行印刷。数出可以看出固体图像变薄的印刷品的数量，该数值表示测试的印刷版的印刷耐久性。结果见表4。

(9) 烧制后的印刷耐久性

采用和上述(8)相同的方式进行显影，用烧制调节器(Fuji Photo Film的BC-3)擦拭平版印刷版，然后在约240⁰C下烧制7分钟。接着，用水冲洗，再用2倍体积水稀释的Fuji Photo Film的Gum GU-7进行后处理。

采用和上述(8)相同的方式，将平版印刷版安装在Lithrone印刷机(Komori Corp.)上，使用黑墨汁(Indian ink, Dai-Nippon Ink & Chemicals' DIC-GEOS(N))，开动印刷机进行印刷。数出可以看出固体图像变薄的印刷品的数量，该数值表示测试的印刷版烧制后的印刷耐久性。结果见表4。

按照如下方法评价上面获得的平版印刷版的耐污染性和水湿时的易视性。

(10) 耐污染性:

将印刷版装在含鲜红墨水DIC-GEOS (s)的Mitsubishi Dia-F2型印刷机(Mitsubishi Heavy Industries)上，开动印刷机进行印刷。在印刷10000份后，目测检查表面层上的污垢。

结果见表4。根据表面层上的污垢程度评估印刷版的耐污染性。具体

而言，目测检查表面层上的污垢，将样品分成三个等级，A、B和C。A是耐污染性最好的。即A表示表面层上没有污垢，B表示表面层上有少量污垢，C表示表面层上有大量污垢。

（11）水湿时的易视性

将印刷版安装在Lithrone印刷机(Komori Corp.)上，开动印刷机同时增加用在印刷版上的潮湿水量。目测观察印刷版非图像区的状态，测定印刷版非图像区开始变明亮时所用的潮湿水量。从版开始变亮前用在印刷版上的潮湿水量来评估印刷版（水湿时的易视性）。样品分成三个等级，A、B和C。A：至少在中等潮湿水量中也不出现亮的外观，B：明亮外观所需的潮湿水量为少量～中等水量，而C为少量。

表 4

	载体	大坑 μm	小坑 μm	小坑深度 和直径的 比例	表面积 差异 Δs	Si 沉积 物 mg/m^2	聚合 物粘 合剂	灵敏度 mJ/cm^2	印刷耐久 性	烧制后的 印刷耐久 性	耐污染性	水湿时的 易视性
实施例 1	A	5	0.2	0.34	30	0	B-1	0.03	150,000	250,000	A	A
实施例 2	B	2	0.2	0.34	27	0	B-1	0.03	150,000	250,000	A	A
实施例 3	C	8	0.2	0.34	32	0	B-1	0.03	150,000	250,000	A	A
实施例 4	D	5	0.1	0.60	40	0	B-1	0.03	150,000	250,000	A	A
实施例 5	E	5	0.6	0.20	20	0	B-1	0.03	150,000	250,000	A	A
实施例 6	F	5	0.2	0.34	20	3.5	B-1	0.05	130,000	220,000	A	A
比较例 1	G	5	0.9	0.10	30	0	B-1	0.05	30,000	60,000	A	A
比较例 2	H	12	0.2	0.34	30	0	B-1	0.03	100,000	200,000	B	A
比较例 3	I	12	1.2	0.1	23	0	B-1	0.04	150,000	250,000	B	A
比较例 4	J	无	无	-	45	0	B-1	0.05	50,000	50,000	B	A
参考例 1	A	5	0.2	0.34	30	0	B-2	0.20	20,000	30,000	A	C

如从表4明显可见的,应当理解本发明的印刷版在灵敏度、印刷耐久性、烧制后的印刷耐久性、耐污染和水湿时的易视性这些性质方面都达到了很好的平衡,与对比印刷版相比也得到良好的结果。

[实施例7~12, 和比较例6~9]

<载体>

在实施例7~12中使用上述载体A~F;而在比较例6~9中使用使用上述载体G~J。

<胶层、光敏层和外涂层的形成>

将通过在水/甲醇(5g/95g)中溶解甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸钠共聚物(摩尔比60/25/15,分子量 $M_n = 30,000$)而制备的溶液涂在载体上,在80°C下干燥30秒。这样形成的胶层的厚度为3mg/m²。在胶层上涂上下述的高灵敏度光聚合组合物P-2,使涂层的干量为1.5 g/m²。在100°C下干燥1分钟,由此在其上形成光敏层。

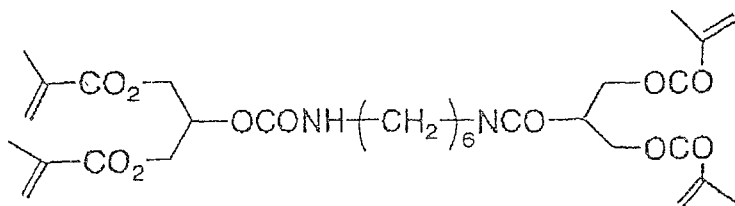
(光聚合组合物P-2)

含烯式不饱和键的化合物(A2)	1.5重量份
线性有机聚合物(聚合物粘合剂)(B3)	2.0重量份
敏化剂(C1)	0.15重量份
光聚合引发剂(D1)	0.2重量份
ϵ -酞菁(F1)分散体	0.02重量份
含氟非离子表面活性剂, Megafac F177	0.03重量份

(Dai-Nippon Ink & Chemicals制造)

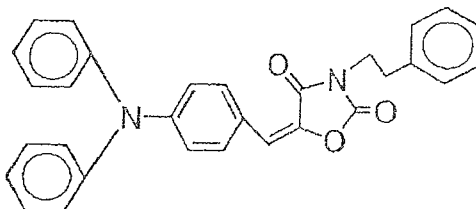
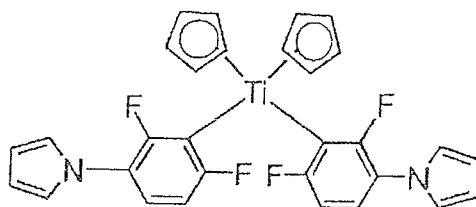
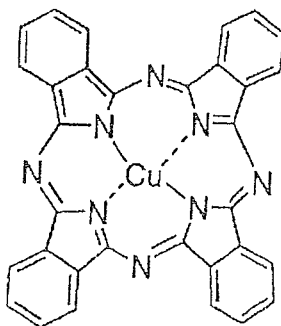
甲基乙基酮	9.0重量份
丙二醇单甲基醚乙酸酯	7.5重量份
甲苯	11.0重量份

A2



B3

上述的重均分子量为110,000 (通过GPC测量的、以聚苯乙烯计)的聚氨酯树脂化合物 (11)

C1D1F1

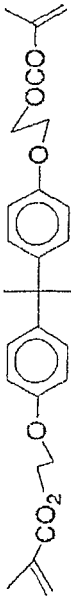
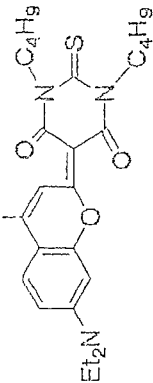
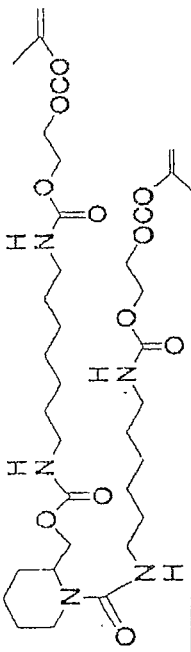
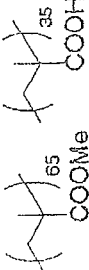
将3重量%的聚乙烯醇水溶液(皂化度98摩尔%，聚合度500)涂在光敏层上，使其干量为 2.5 g/m^2 ，并在 120°C 下干燥3分钟。该方法得到光敏平版印刷版。

采用这种方式，制造出分别含载体A~J的实施例7~12和比较例6~9的光敏平版印刷版。

[实施例13~17和比较例10]

采用和实施例7相同的方式制造光敏平版印刷版，但是将光敏层中的组分A1、B1和C1改变为下述组分。

表 5

	烯式不饱和化合物	聚合物粘合剂(上述聚氨基酯树脂化合物)[重均分子量]	敏化染料
实施例 13	A1	(4) [78,000]	C-1
实施例 14	A1	(12) [9,000]	C-1
实施例 15		(13) [32,000]	C-1
实施例 16	A1	(11) [110,000]	
实施例 17		(11) [110,000]	"
比较例 10	A1	 (分子量, 100,000)	"

表中的[重量平均分子量]是以通过 GPC 测量的、以聚苯乙烯计。

(12) 灵敏度:

使用Fuji Photo Film的图像仪Vx9600 CTP, 对实施例7~15和比较例6~9的光敏平版印刷版进行 $0.01\sim 0.2\text{ mJ/cm}^2$ 的成影像曝光。对于实施例16~17和比较例10的光敏平版印刷版用相同的方式进行成影像曝光, 但是使用的是CSI的Plate Jet 8。

接着, 使用装有和先前实施例中相同的碱性显影剂的Fuji Photo Film的处理机PS Processor LP-850 PII, 在 30°C 下显影20秒。从处理样品的数据中获得足以产生具有良好图像密度的好图像的曝光量, 该数值表示样品的灵敏度。必要曝光量越小的样品, 其灵敏度越高。结果见表6。

(13) 印刷耐久性:

使用Fuji Photo Film的图像仪Vx9600 CTP, 对实施例7~15和比较例6~9的光敏平版印刷版进行 0.05 mJ/cm^2 的成影像曝光。对于实施例16~17和比较例10的光敏平版印刷版用相同的方式进行成影像曝光, 但是使用的是CSI的Plate Jet 8。

接着, 使用装有和先前实施例中相同的碱性显影剂的Fuji Photo Film的处理机PS Processor LP-850 PII, 在 30°C 下显影20秒。将这样获得的平版印刷版装在Lithrone印刷机(Komori Corp.)上, 使用黑墨汁(Indian ink, Dai-Nippon Ink & Chemicals的DIC-GEOS(N)), 开动印刷机进行印刷。数出可以看出固体图像变薄的印刷品的数量, 该数值表示测试的印刷版的印刷耐久性。结果见表6。

(14) 烧制后的印刷耐久性

采用和上述(13)相同的方式进行显影, 用烧制调节器(Fuji Photo Film的BC-3)擦拭平版印刷版, 然后在约 240°C 下烧制7分钟。接着, 用水冲洗, 再用2倍体积水稀释的Fuji Photo Film的Gum GU-7进行后处理。

采用和上述(13)相同的方式, 将平版印刷版安装在Lithrone印刷机(Komori Corp.)上, 使用黑墨汁(Indian ink, Dai-Nippon Ink & Chemicals的DIC-GEOS(N)), 开动印刷机进行印刷。数出可以看出固体图像变薄的印刷品的数量, 该数值表示测试的印刷版烧制后的印刷耐久性。结果见表6。

按照如下方法评估上面获得的平版印刷版的耐污染性和水湿时的易

视性。

（15）耐污染性：

将印刷版装在含鲜红墨水DIC-GEOS (s)的Mitsubishi Dia-F2型印刷机(Mitsubishi Heavy Industries)上，开动印刷机进行印刷。在印刷10000份后，目测检查表面层上的污垢。

结果见表6。根据表面层上的污垢程度评估印刷版的耐污染性。具体而言，目测检查表面层上的污垢，将样品分成三个等级，A、B和C。A是耐污染性最好的。

（16）水湿时的易视性

将印刷版安装在Lithrone印刷机(Komori Corp.)上，开动印刷机同时增加用在印刷版上的潮湿水量。目测观察印刷版非图像区的状态，测定印刷版非图像区开始变亮时所用的潮湿水量。从版开始变亮前用在印刷版上的潮湿水量来评估印刷版（水湿时的易视性）。将样品分成三个等级，A、B和C，其中A是明亮外观所需的潮湿水量最大的。

表 6

	载体	大坑 μm	小坑 μm	小坑深度 和直径的 比例	表面积 差异 Δs	灵敏度 mJ/cm ²	印刷耐久性	烧制后的印刷 耐久性	耐污染性	水湿时的易 视性
实施例 7	A	5	0.2	0.34	30	0.05	300,000	500,000	A	A
实施例 8	B	2	0.2	0.34	27	0.05	300,000	500,000	A	A
实施例 9	C	8	0.2	0.34	32	0.05	300,000	500,000	A	A
实施例 10	D	5	0.1	0.60	40	0.05	330,000	500,000	A	A
实施例 11	E	5	0.6	0.20	20	0.05	300,000	500,000	A	A
实施例 12	F	5	0.2	0.34	20	0.08	270,000	450,000	A	A
实施例 13	A	5	0.2	0.34	30	0.05	300,000	500,000	A	A
实施例 14	A	5	0.2	0.34	30	0.06	300,000	500,000	A	A
实施例 15	A	5	0.2	0.34	30	0.05	270,000	450,000	A	A
实施例 16	A	5	0.2	0.34	30	0.10	300,000	500,000	A	A
实施例 17	A	5	0.2	0.34	30	0.10	300,000	500,000	A	A
比较例 6	G	5	0.9	0.10	30	0.08	50,000	80,000	A	A
比较例 7	H	12	0.2	0.34	30	0.05	150,000	300,000	B	A
比较例 8	I	12	1.2	0.1	23	0.08	300,000	500,000	B	A
比较例 9	J	无	无	-	45	0.10	50,000	60,000	B	A
比较例 10	A	5	0.2	0.34	30	0.20	30,000	50,000	A	C

如从表6明显可见的，应当理解本发明的印刷版在灵敏度、印刷耐久性、烧制后的印刷耐久性、耐污染和水湿时的易视性这些性质方面都达到了很好的平衡，与对比印刷版相比也得到良好的结果。

[实施例18~23，和比较例11~14]

<载体>

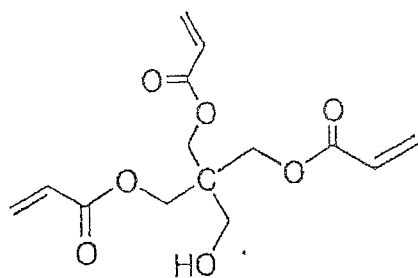
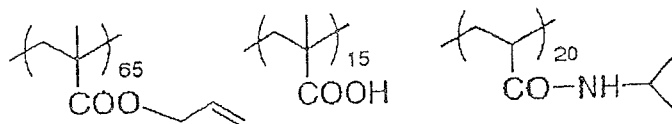
在实施例18~23中使用上述载体A~F；而在比较例11~14中使用使用上述载体G~J。

<胶层、光敏层和外涂层的形成>

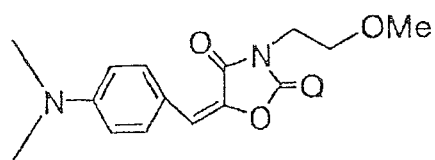
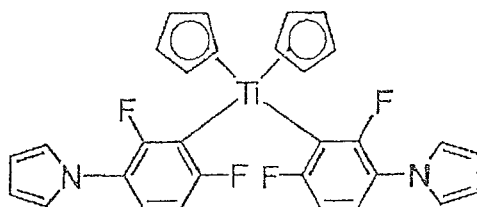
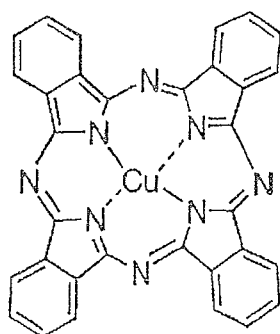
将通过在水/甲醇(5g/95g)中溶解甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸钠共聚物(摩尔比60/25/15，分子量Mn = 30,000)而制备的溶液涂在载体上，在80⁰C下干燥30秒。这样形成的胶层的厚度为3mg/m²。在胶层上涂上下述的高灵敏度光聚合组合物P-3，使涂层的干量为1.5 g/m²。在100⁰C下干燥1分钟，由此在其上形成光敏层。

(光聚合组合物P-3)

含烯式不饱和键的化合物(A1)	1.5重量份
线性有机聚合物（聚合物粘合剂）(B1)	2.0重量份
敏化剂(C2)	0.15重量份
光聚合引发剂 (D1)	0.2重量份
ε-酞菁(F1)分散体	0.02重量份
含氟非离子表面活性剂，Megafac F177	0.03重量份
(Dai-Nippon Ink & Chemicals制造)	
甲基乙基酮	9.0重量份
丙二醇单甲基醚乙酸酯	7.5重量份
甲苯	11.0重量份

A1B1

Mw: 150,000

C2D1F1

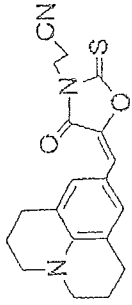
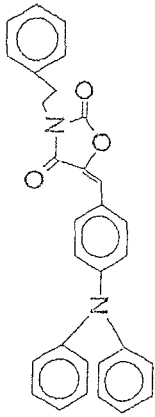
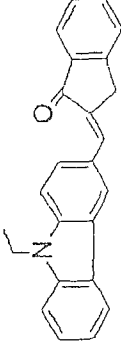
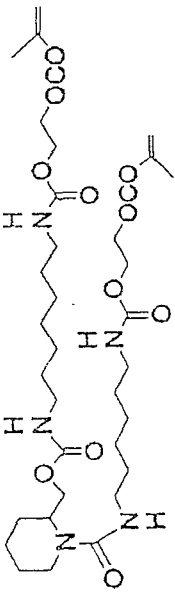
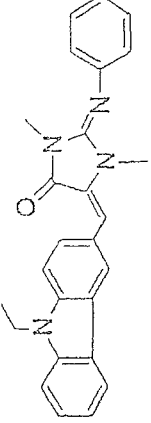
将3重量%的聚乙烯醇水溶液(皂化度98摩尔%，聚合度500)涂在光敏层上，使其干量为 2.5 g/m^2 ，并在 120°C 下干燥3分钟。该方法得到光敏平版印刷版。

采用这种方式，制造出分别含载体A～J的实施例18～23和比较例11～14的光敏平版印刷版。

[实施例24～27]

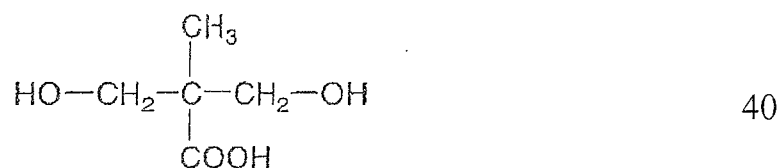
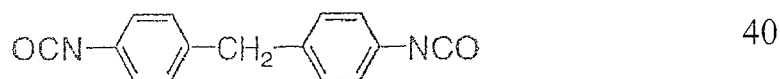
采用和实施例18相同的方式制造光敏平版印刷版，但是将光敏层中的组分A1、B1和C1改变为下述组分。

表 7

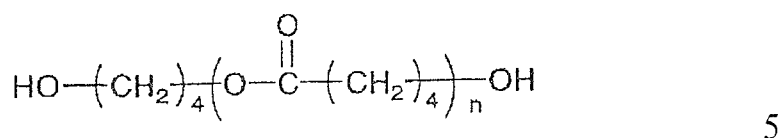
实施例	烯式不饱和化合物	聚合物粘合剂	敏化染料
24	A1	B1	
25		B1	
26		如下组分形成的聚氨基酯树脂化合物	
27		B1	

实施例26的聚氨酯树脂化合物的组成:

(摩尔%)



数均分子量为300、logP为-1.60的聚乙二醇 5



(数均分子量2000; 羟值 56 mg KOH/g;

logP 7.49)

聚氨酯树脂化合物的酸值为1.40毫当量/g; 其重均分子量为110,000 (以通过GPC测量的聚苯乙烯计)。

[比较例15和16]

采用和实施例18相同的方式制造光敏平版印刷版, 但是将敏化染料的数量变为0.05重量份或者5重量份。

[比较例17和18]

采用和实施例18相同的方式制造光敏平版印刷版, 但是将光敏层的涂量变为0.4 g/m²和2.2 g/m²。

采用和实施例1~6和比较例1~6相同的方式对这样制造的光敏平版印刷版进行曝光、显影和评估。

用如下方法对固体图像区域中的侧雾进行评估:

(17) 固体图像区域中的侧雾:

制造出边长至少为5cm的正方形固体图像, 然后目测在固体图像区和非图像区之间产生的雾。将样品分成三个等级, A、B和C。A表示在固体图像区根本不产生侧雾, B表示产生少量侧雾, C表示有明显的侧雾。

结果见表8。

表 8

实施例	载体	大坑 μm	小坑 μm	表面积 差异 Δs	光密度 (注释)	光敏层的涂 量 g/m^2	灵敏度 mJ/cm^2	印刷耐久 性 ($\times 10,000$)	耐污染 性	水湿时 的易视 性	固体图像 区的侧雾
实施例 18	A	5	0.2	0.34	0.5	1.5	0.06	20	A	A	A
实施例 19	B	2	0.2	0.34	0.5	1.5	0.06	20	A	A	A
实施例 20	C	8	0.2	0.34	0.5	1.5	0.06	18	A	A	A
实施例 21	D	5	0.1	0.60	0.5	1.5	0.06	20	A	A	A
实施例 22	E	5	0.6	0.20	0.5	1.5	0.06	18	A	A	A
实施例 23	F	5	0.2	0.34	0.5	1.5	0.06	17	A	A	A
实施例 24	A	5	0.2	0.34	0.45	1.5	0.05	18	A	A	A
实施例 25	A	5	0.2	0.34	0.5	1.5	0.07	17	A	A	A
实施例 26	A	5	0.2	0.34	0.55	1.5	0.07	18	A	A	A
实施例 27	A	5	0.2	0.34	0.5	1.5	0.08	19	A	A	A

比较例 11	G	5	0.9	0.10	0.5	1.5	0.12	4	A	A	A
比较例 12	H	12	0.2	0.34	0.5	1.5	0.05	10	B	A	A
比较例 13	II	12	1.2	0.1	0.5	1.5	0.10	20	B	A	A
比较例 14	J	无	无	-	0.5	1.5	0.15	5	B	A	A
比较例 15	A	5	0.2	0.34	0.15	1.5	0.06	20	A	A	C
比较例 16	A	5	0.2	0.34	1.5	1.5	0.20	5	A	A	A
比较例 17	A	5	0.2	0.34	0.1	0.4	0.10	7	A	A	C
比较例 18	A	5	0.2	0.34	0.7	2.2	0.20	4	A	A	A

(注释) 这是光聚合层中敏化染料的光密度。

如从表8明显可见的，应当理解本发明所有的印刷版都具有宽的曝光宽容度，且在灵敏度、印刷耐久性、烧制后的印刷耐久性、耐污染和水湿时的易视性这些性质方面都达到了很好的平衡，与对比印刷版相比也得到良好的结果。

本申请基于如下日本专利申请：2003年2月6日提交的JP 2003-029879；2003年2月6日提交的JP 2003-029880；以及2003年2月6日提交的JP 2003-029881，这些专利申请的全部内容结合在此作为参考文件，如同详细列出一样。

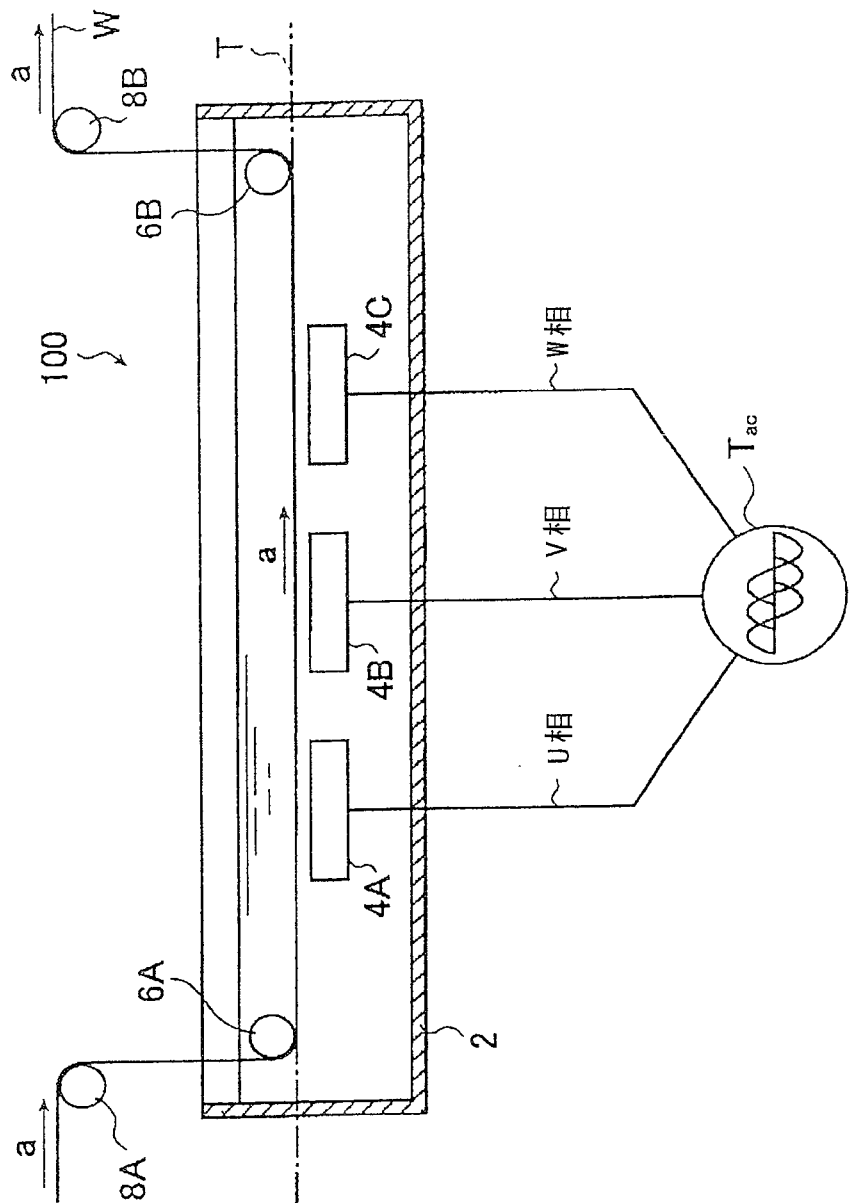


图 1

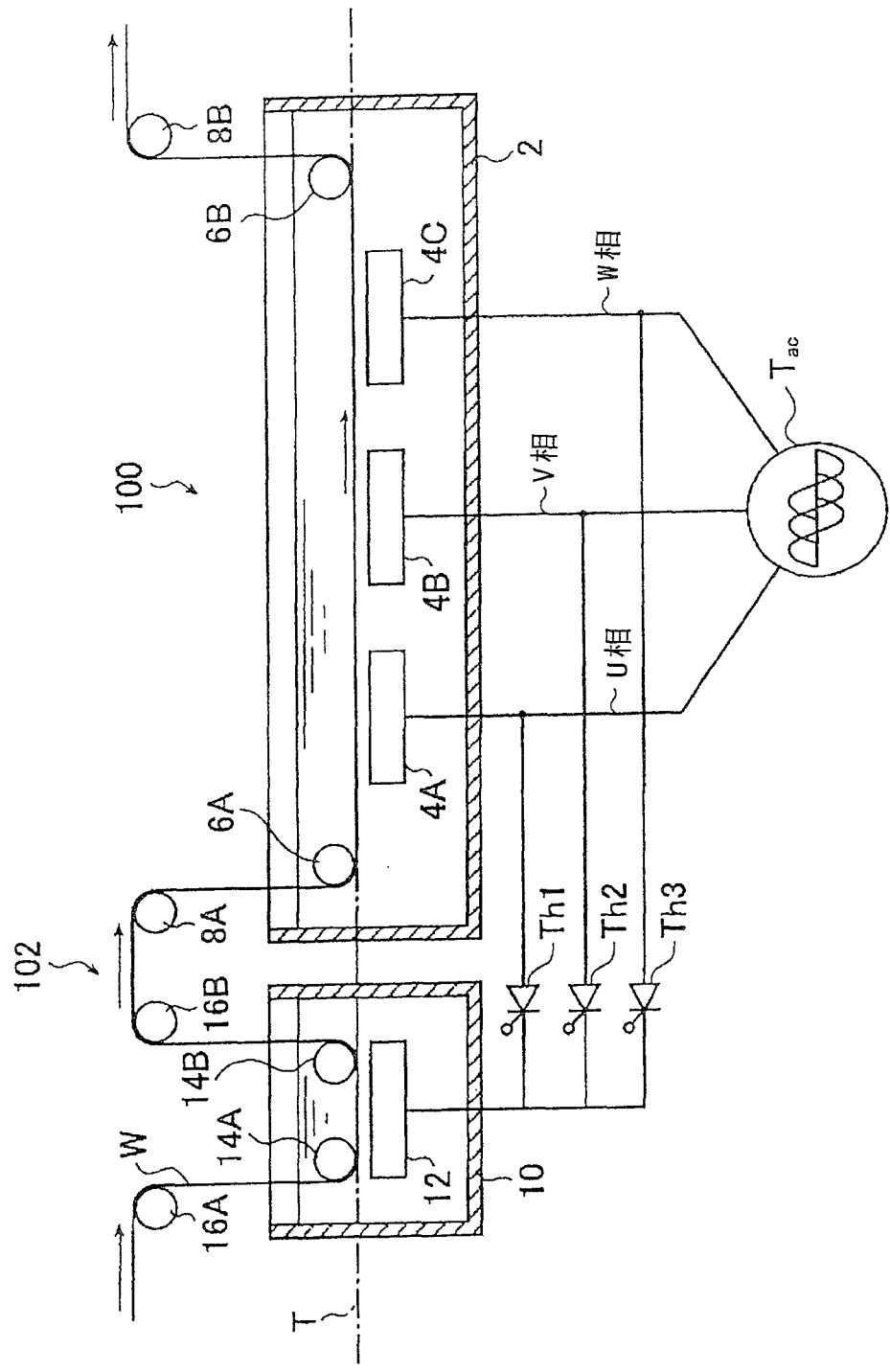


图 2

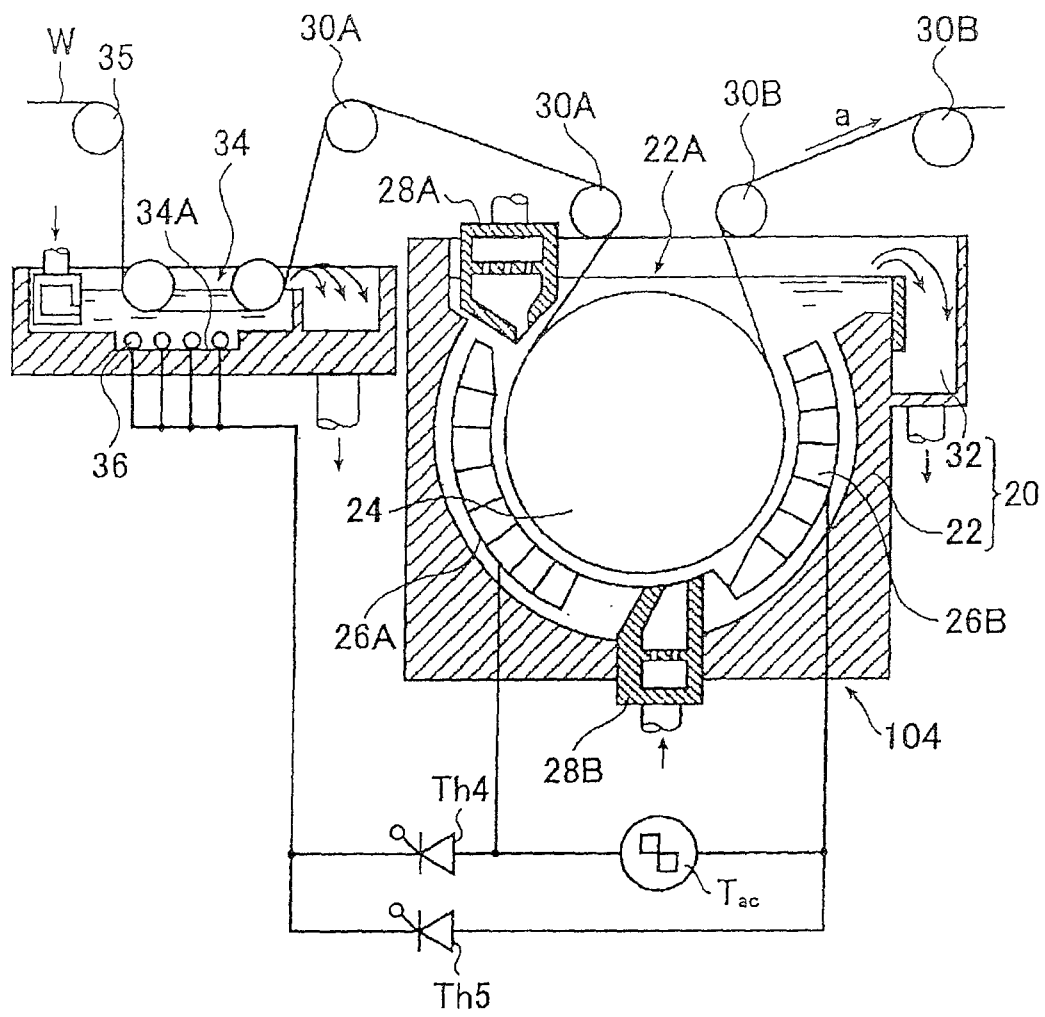


图 3

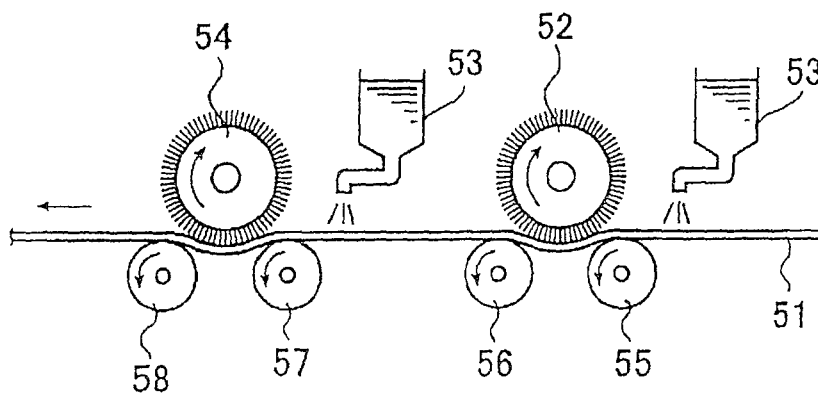


图 4