

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102804068 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080025225. 2

代理人 卢曼 杨思捷

(22) 申请日 2010. 05. 31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G03F 7/11 (2006. 01)

2009-133358 2009. 06. 02 JP

G03F 7/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

G03F 7/004 (2006. 01)

2011. 12. 02

G03F 7/09 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/059575 2010. 05. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02010/140697 JA 2010. 12. 09

(71) 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 宫本靖 浅轮泰浩 油野丸

早川英次 熊住聪子

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

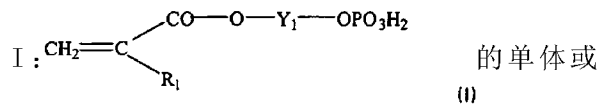
权利要求书 1 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

平版印刷版前驱体

(57) 摘要

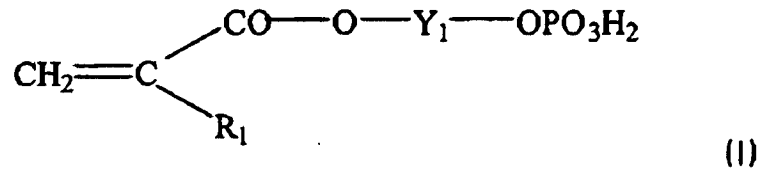
本发明提供一种在印刷时显示出良好的油墨清洗和重启着色特性的平版印刷版前驱体。该平版印刷版前驱体是在基板上依次具有包含共聚物的中间层以及图像形成层而成,所述共聚物包括K单元和L单元,其特征在于,所述K单元由下式



CH₂=CHPO(OH)₂衍生,所述L单元由下式 II :CH₂=CRCONH₂(II) 的单体衍生,所述共聚物中,所述K单元多于3%且少于40%,所述L单元多于60%且少于97%;上述式 I 中,R₁、Y₁是说明书中规定的基团;上述式 II 中,R 是 H 或 CH₃。

1. 一种平版印刷版前驱体,其是在基板上依次具有包含共聚物的中间层以及图像形成层而成的平版印刷版前驱体,所述共聚物包括 K 单元和 L 单元,其特征在于,

所述 K 单元由下式 I:



的单体或 $\text{CH}_2 = \text{CHPO}(\text{OH})_2$ 衍生,

所述 L 单元由下式 II:



的单体衍生,

所述共聚物中,所述 K 单元多于 3% 且少于 40%,所述 L 单元多于 60% 且少于 97% ;

上述式 I 中,

R_1 是氢原子、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状烷基、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状取代烷基、 C_{6-24} 的芳基或取代芳基,取代基选自 C_{1-4} 烷基、芳基、卤素原子、酮基、酯基、烷氧基或氰基,

Y_1 是单键或 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状亚烷基;

上述式 II 中, R 是 H 或 CH_3 。

2. 权利要求 1 所述的平版印刷版前驱体,其特征在于,所述共聚物还包含具有羧基的单体或具有磺酸基的单体作为共聚单体。

3. 权利要求 1 或 2 所述的平版印刷版前驱体,其特征在于,所述基板是经表面粗糙化处理后在硫酸中实施了阳极氧化处理的铝基板。

4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的平版印刷版前驱体,其特征在于,所述 K 单元由选自乙烯基膦酸、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯的单体衍生,所述 L 单元由选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺的单体衍生。

5. 权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的平版印刷版前驱体,其特征在于,所述图像形成层为正型。

6. 权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的平版印刷版前驱体,其特征在于,所述图像形成层为负型。

7. 权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的平版印刷版前驱体,其特征在于,所述图像形成层含有光热转换材料。

平版印刷版前驱体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种平版印刷版前驱体,更具体而言,本发明涉及在基板和图像形成层之间具有中间层的平版印刷版前驱体。

背景技术

[0002] 平版印刷的技术是基于油和水的不混合性,将油墨选择性地保持在图像区域,将水或润版药水选择性地保持在非图像区域。如果将适当地制备的面用水润湿,然后涂布油墨,则背景或非图像区域保持水而排斥油墨,图像区域接受油墨而排斥水。于是,图像区域上的油墨随后被转印至纸、布等材料的表面。胶印中,油墨通常被转印至称为橡皮布(blanket)的中间材料,然后被转印至可再现图像的材料表面。

[0003] 一般来说,平版印刷版前驱体的基板上涂布有图像形成层。该层如果被曝光,则可以对光产生感应而变为可溶性,从而在显影处理过程中被除去。这样的版称为阳图版。反之,该层如果被曝光,则被曝光的层的部分固化,在显影处理过程中残留在基板上。这样的版称为阴图版。两种情况下,残留有图像形成层的部分是图像区域,呈油墨接受性或亲油性。此外,除去了图像形成层的部分是非图像区域或背景区域,呈水接受性或亲水性。

[0004] 平版印刷版的非图像区域或背景区域是通过显影处理除去了图像形成层的部分,因此位于下方的基板是暴露的。用于平版印刷版前驱体的基板通常由金属板、塑料薄膜或复合材料构成,其材料本身不具有亲水性。基板为金属板时,为了赋予保水性,通常实施表面粗糙化处理。此外,通常也采用在基板和图像形成层之间设置用于赋予亲水性的中间层的技术方案。

[0005] 作为该用于赋予亲水性的中间层的材料,以往使用例如聚乙烯基膦酸、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、硅酸盐、锆酸盐及钛酸盐等。

[0006] 日本专利特开平 06-340720 号公报中记载了将一种亲水性共聚物用于使平版印刷版亲水性化的技术方案,所述亲水性共聚物包含由 4 种具有酸性侧基和碱性侧基的单体单元构成的聚合物链,通过热交联获得。记载了使用丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、马来酸单酯、富马酸单酯、衣康酸单酯、乙烯基磺酸、乙烯基苯甲酸、乙烯基膦酸作为酸性侧基,使用丙烯酸二甲基氨基乙酯、乙烯基吡啶等作为碱性侧基的技术方案。

[0007] 日本专利特开 2008-511858 号公报中记载了一种平版印刷版的中间层,该中间层包含具有聚氧化烯单元和由乙烯基膦酸衍生的单元、根据需要具有(甲基)丙烯酰胺单元的共聚物。

[0008] 国际公开 2005/010613 号小册子中记载了一种感光性平版印刷版,该感光性平版印刷版具有用碱金属盐溶液进行处理、再用聚乙烯基膦酸溶液或具有羧基的不饱和酸的聚合物水溶液进行处理而得的铝支撑体。

[0009] 已知通过用上述化合物对基板进行预处理,可获得能得到在印刷时不会发生污染的印刷物的平版印刷版。但是,这些经亲水化处理的印刷版中,根据所用的材料(纸、油墨、润版药水等)和印刷条件等,有时会发生各种污染。

[0010] 最近,乙烯基膦酸和(甲基)丙烯酸共聚物多被用作中间层材料,但是,使用该共聚物的中间层的油墨清洗特性(ink clean-up properties)差。此外,已知使用酸性的润版药水时,(甲基)丙烯酸的羧基变为酸形态,产生重启着色(restart toning)的问题。

[0011] 此外,已知具有由乙烯基膦酸和(甲基)丙烯酸共聚物形成的中间层的平版印刷版在对表面上具有一定量的防静电剂的合成纸、例如 Yupo(注册商标)合成纸(YUPO 公司制)进行印刷的过程中,特别会产生重启着色的问题。认为其原因在于,防静电剂在印刷时被由乙烯基膦酸-(甲基)丙烯酸共聚物形成的中间层吸收。

[0012] 日本专利特开平 07-001853 号公报中,作为在赋予铝支承体以稳定的亲水性的同时也能赋予与随后涂布的负型(ネガ型)或正型(ポジ型)辐射线感受性皮膜的良好粘接性的更有效的中间层,记载了包含由 40~90 摩尔%的乙烯基膦酸和 10~60 摩尔%的丙烯酰胺形成的共聚物的中间层。已知该中间层对于因粘接不良而导致的显影时的残留涂膜所引发的浮脏(tinting)、着色(toning)和糊版(scumming)等问题是有效的,但对于重启着色的问题,特别是对于印刷具有防静电剂的合成纸时的重启着色的问题没有效果。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献 1:日本专利特开平 06-340720 号公报

[0016] 专利文献 2:日本专利特表 2008-511858 号公报

[0017] 专利文献 3:国际公开 2005/010613 号小册子

[0018] 专利文献 4:日本专利特开平 07-001853 号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 本发明的目的是提供一种在印刷时显示出良好的油墨清洗和重启着色特性的平版印刷版前驱体。

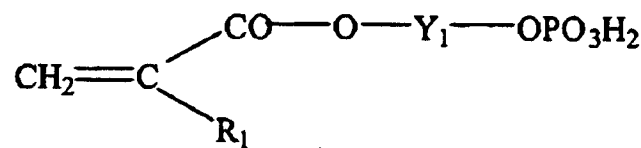
[0021] 解决课题用的手段

[0022] 本发明人为了达到上述目的进一步进行了反复认真研究,结果发现,包括含乙烯基膦酸基的单元和(甲基)丙烯酰胺单元、具有以往已知的优选单体构成比的共聚物的中间层不能提供所期待程度的效果,如果使用包含单体构成相同但采用了以往未采用的单体构成比的共聚物的中间层,则会令人意想不到地显示出良好的油墨清洗特性,并同时显著减少重启着色。

[0023] 本发明是一种平版印刷版前驱体,其是在基板上依次具有包含共聚物的中间层以及图像形成层而成的平版印刷版前驱体,所述共聚物包括 K 单元和 L 单元,其特征在于,

[0024] 所述 K 单元由下式 I:

[0025]



(I)

[0026] 的单体或 $\text{CH}_2 = \text{CHPO}(\text{OH})_2$ 衍生,

- [0027] 所述 L 单元由下式 II :
- [0028] $\text{CH}_2 = \text{CRCONH}_2$ (II)
- [0029] 的单体衍生,
- [0030] 所述共聚物中,所述 K 单元多于 3% 且少于 40%,所述 L 单元多于 60% 且少于 97% ;
- [0031] 上述式 I 中,
- [0032] R_1 是氢原子、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状烷基、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状取代烷基、 C_{6-24} 的芳基或取代芳基,取代基选自 C_{1-4} 烷基、芳基、卤素原子、酮基、酯基、烷氧基或氰基,
- [0033] Y_1 是单键或 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状亚烷基 ;
- [0034] 上述式 II 中, R 是 H 或 CH_3 。
- [0035] 发明的效果
- [0036] 本发明可提供具有良好的油墨清洗特性、重启着色恢复性良好的平版印刷版前驱体。

具体实施方式

[0037] 本说明书中所用的“油墨清洗特性”是指从整个版面都附着有油墨的状态开始印刷,非线条部的油墨被从润版辊供给的润版药水除去的现象。油墨清洗特性优良的版可以用更少的印刷张数来除去非线条部的油墨,因此纸张损耗减少。

[0038] 本说明书中所用的“着色”是指印刷过程中发生的污染现象。

[0039] 本说明书中所用的“重启着色”是指停止印刷后重新开始印刷时的污染。在印刷现场,通常将平版印刷版安装于印刷机而开始印刷后,由于午休等工作过程中的休息,印刷暂时中断,印刷版保持在安装于印刷机的状态,然后重新开始印刷。该重新开始时,可以观察到印刷好的线条的周围有油墨渗出的现象。通常将其称为“重启着色”。

[0040] 本说明书中所用的“糊版”是指印刷中产生的浮垢的现象。

[0041] < 基板 >

[0042] 作为基板,可以使用能用于感光性平版印刷版前驱体的任何一种基板。可例举例如铝、锌、铜、不锈钢、铁等金属板,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯等塑料薄膜,在熔融涂布有合成树脂或涂布有合成树脂溶液的纸、塑料薄膜上通过真空蒸镀、层压等技术设置有金属层的复合材料,其它可用作印刷版的基板材料。作为本发明的基板,在上述基板中特别优选铝及被铝包覆的复合基板。

[0043] 为了提高铝基板的表面的保水性并提高与中间层的密合性,优选对铝基板的表面实施表面处理。作为该表面处理,可例举例如刷磨法、球磨法、电解研磨法、化学研磨法、液体珩磨、喷砂等表面粗糙化处理以及这些方法的组合。其中,特别优选采用电解研磨处理的表面粗糙化处理。

[0044] 作为电解研磨处理时使用的电解浴,可使用含有酸、碱或它们的盐的水溶液或者含有有机溶剂的水性溶液。其中,特别优选含有盐酸、硝酸或它们的盐的电解液。

[0045] 实施了表面粗糙化处理的铝基板还可以根据需要用酸或碱的水溶液实施除灰(desmut)处理。对于如上所述得到的铝基板优选实施阳极氧化处理。特别优选含有硫酸

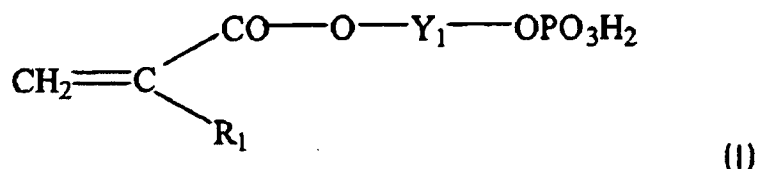
或磷酸的浴进行处理的阳极氧化处理。

[0046] <中间层>

[0047] 位于基板和图像形成层之间的中间层包含下述的共聚物,所述共聚物包括 K 单元和 L 单元。

[0048] 构成共聚物的 K 单元由下式 I 的单体:

[0049]



[0050] 或 $\text{CH}_2 = \text{CHPO}(\text{OH})_2$ 衍生;

[0051] 上述式 I 中,

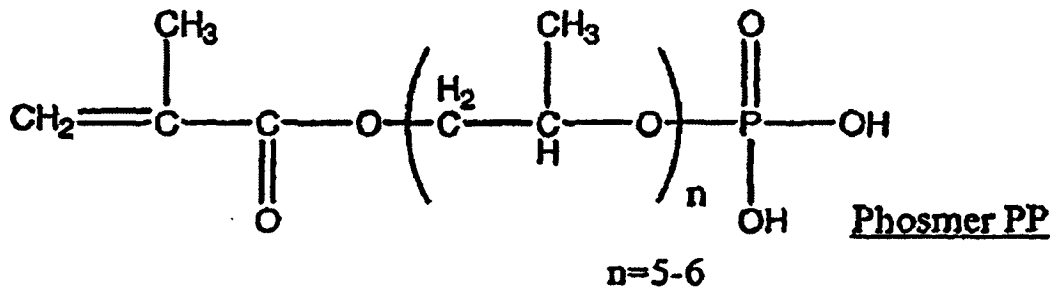
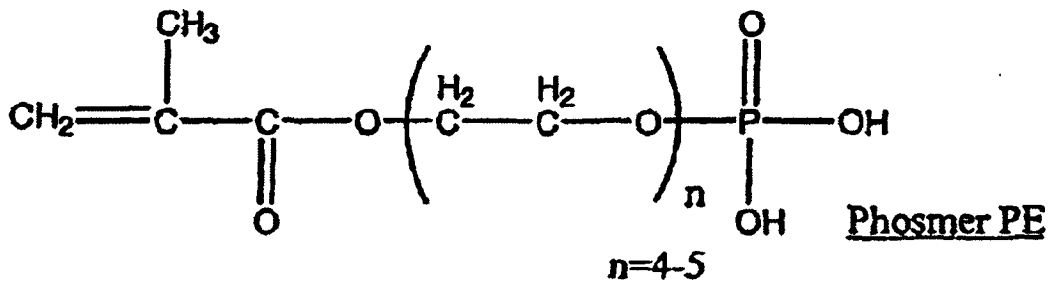
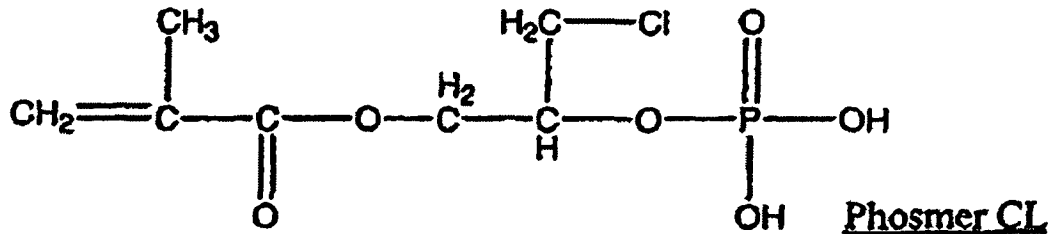
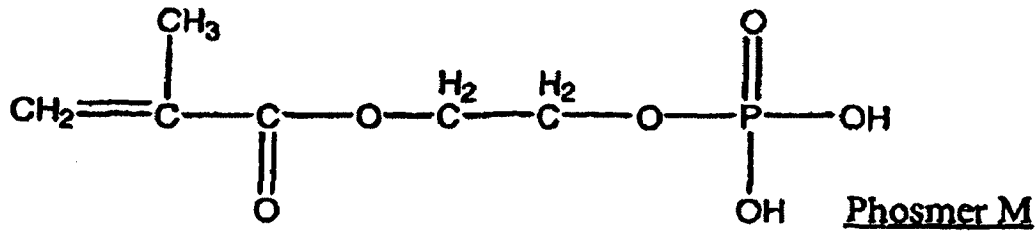
[0052] R_1 是氢原子、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状烷基、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状取代烷基、 C_{6-24} 的芳基或取代芳基,取代基选自 C_{1-4} 烷基、芳基、卤素原子、酮基、酯基、烷氧基或氰基,

[0053] Y_1 是单键或 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状亚烷基。

[0054] 作为优选的单体,可例举例如乙二醇丙烯酸酯磷酸酯、乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯磷酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯、聚丙二醇丙烯酸酯磷酸酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯磷酸酯等。

[0055] 这些单体能以“Phosmer”的商品名获得,具有下述结构。

[0056]



[0057] 构成共聚物的 L 单元由下式 II 的单体衍生：

[0058] $\text{CH}_2 = \text{CRCONH}_2$ (II)

[0059] 上述式 II 中, R 是 H 或 CH_3 。

[0060] 本发明的平版印刷版前驱体的中间层中, 共聚物包含多于 3% 且少于 40% 的所述 K 单元以及多于 60% 且少于 97% 的所述 L 单元。更优选包含多于 10% 且少于 35% 的所述 K 单元以及多于 65% 且少于 90% 的所述 L 单元。如果 K 单元达到 40% 以上 (即 L 单元少于 60%), 则如以下实施例所示, 对涂料纸 (コート紙) 的清洗试验、重启着色试验以及对合成纸的清洗试验的评价中, 结果都很差。

[0061] 可用于中间层的共聚物可以根据需要包含所述 K 单元和 L 单元以外的单元成分。例如可以包含来源于具有巯基的单体、具有磺酸基的单体的单元。共聚物中包含所述 K 单元和 L 单元以外的单元成分时, 其量可达约 1 ~ 2%。

[0062] 作为优选的具有**磺基**的单体,可例举(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵、二烯丙基二甲基氯化铵、甲基丙烯酰基胆碱盐酸盐等。作为优选的具有**磺酸基**的单体,可例举烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸等。

[0063] 具有**磺基**的单体单元成分具有提高图像形成层与基板的粘接性的效果,具有**磺酸基**的单体单元成分具有提高基板表面的亲水性的效果。

[0064] 中间层通常通过将基板在上述共聚物的水溶液中于20~95℃浸渍1~30秒而涂布于基板。

[0065] 作为将中间层设置在基板上的方法,除了上述浸渍涂布以外,可以采用各种方法进行涂布。例如也可以采用棒涂法、旋涂法、喷涂法、幕涂法等各种方法。在基板上得到的中间层的量以干燥质量计优选为1~100mg/m²,特别优选为5~40mg/m²。

[0066] 中间层除了含有上述共聚物成分以外,还可以含有:例如硫酸、磷酸等无机酸类或有机酸类,含(甲基)丙烯酸的聚合物,硫酸铝等无机盐等。

[0067] <图像形成层>

[0068] 设置在本发明的平版印刷版前驱体的中间层上的图像形成层可以是单一的层。图像形成层也可以是由第一图像形成层和位于其上的第二图像形成层构成的双层形式。

[0069] 本发明的中间层上的图像形成层可以是负型或正型中的任一种形式的图像形成层。正型的图像形成层包含正型感光性组合物。

[0070] 作为正型感光性组合物,优选使用如下所示的现有公知的正型感光性组合物(a)~(d)。

[0071] (a) 含有醌二叠氮化物和酚醛清漆树脂的以往使用的传统的正型感光性组合物。

[0072] (b) 包含呈水不溶性且对碱性水溶液呈可溶性或分散性的树脂和光热转换剂,在热的作用下在碱性水溶液中的溶解性增大的红外线正型感光性组合物。

[0073] (c) 含有热分解性磺酸酯聚合物或酸分解性羧酸酯聚合物以及红外线吸收剂的红外线正型感光性组合物。

[0074] (d) 含有被酸分解性基团保护的碱可溶性化合物和酸产生剂的组合的化学扩增型正型感光性组合物。

[0075] 作为负型感光性组合物,优选使用如下所示的现有公知的负型感光性组合物(g)~(l)。

[0076] (g) 含有具有光交联性基团的聚合物以及叠氮化合物的负型感光性组合物。

[0077] (h) 含有重氮化合物的负型感光性组合物。

[0078] (i) 含有光或热聚合引发剂、加成聚合性不饱和化合物、碱可溶性高分子化合物的光或热聚合性负型感光性组合物。

[0079] (j) 含有碱可溶性高分子化合物、酸产生剂、酸交联性化合物的负型感光性组合物。

[0080] (k) 使热塑性疏水性聚合物的微粒分散而成的在机显影型(机上现像型)的负型图像形成层组合物。

[0081] (l) 含有具有亲水性片段和疏水性片段的接枝聚合物、聚合性化合物、光热转换剂的在机显影型的负型图像形成层组合物。

[0082] 作为本发明的平版印刷版前驱体,特别优选具有含有正型感光性组合物的图像形

成层,更优选具有包括第一图像形成层和第二图像形成层的图像形成层的正型感光性的平版印刷版前驱体。

[0083] 下面,对可用于本发明的平版印刷版前驱体的双层型的图像形成层的一种形态进行说明。

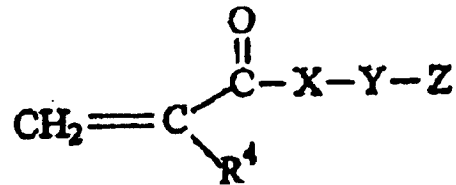
[0084] < 第一图像形成层 >

[0085] 构成平版印刷版前驱体的第一图像形成层包含对碱性水溶液呈可溶性或分散性的树脂。

[0086] 为了在碱性水溶液中可溶或可分散,所述树脂优选至少具有羟基、羧基、磺酸基、磷酸基、酰亚胺基、酰胺基等官能团。因此,对碱性水溶液呈可溶性或分散性的树脂可以优选通过如下方法生成,即使包含 1 种以上的具有羟基、羧基、磺酸基、磷酸基、酰亚胺基、酰胺基及其组合等官能团的乙烯性(エチレン性)不饱和单体的单体混合物聚合而生成。

[0087] 所述乙烯性不饱和单体可形成以下式:

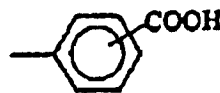
[0088]



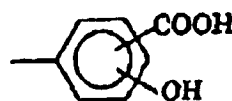
[0089] 表示的化合物或其混合物。

[0090] 式中, R^4 是氢原子、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状烷基、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状取代烷基、 C_{6-24} 的芳基或取代芳基,取代基选自 C_{1-4} 烷基、芳基、卤素原子、酮基、酯基、烷氧基或氰基; X 是 O 、 S 和 NR^5 , R^5 是氢、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状烷基、 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状取代烷基、 C_{6-24} 的芳基或取代芳基,取代基选自 C_{1-4} 烷基、芳基、卤素原子、酮基、酯基、烷氧基或氰基; Y 是单键或者 C_{1-22} 的直链状、支链状或环状亚烷基、亚烷基氧基亚烷基、聚(亚烷基氧基)亚烷基、亚烷基 $-\text{NHCONH}-$; Z 是氢原子、羟基、羧基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ($-\text{OH}$)、或者以下式:

[0091]



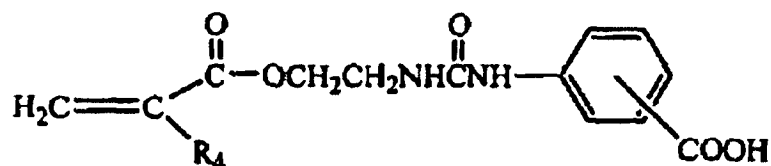
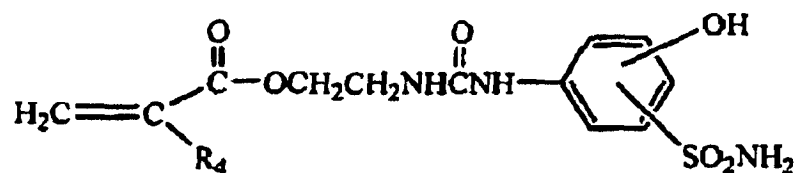
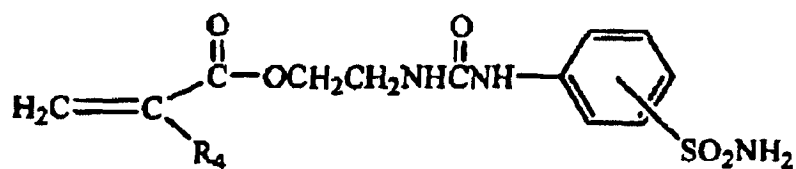
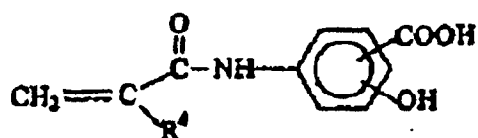
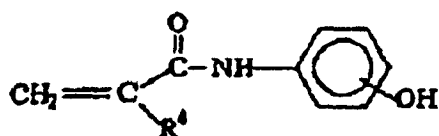
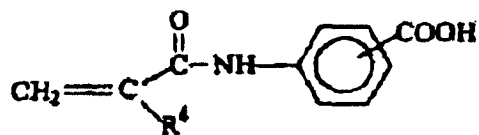
或



[0092] 表示的基团。

[0093] 所述乙烯性不饱和单体的例子除了丙烯酸、甲基丙烯酸外,还包括以下式表示的化合物及其混合物。

[0094]



[0095] 所述单体混合物可以包含其它乙烯性不饱和共聚单体。作为其它乙烯性不饱和共

聚单体,可例举例如以下单体。

[0096] 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸叔辛酯、丙烯酸氯乙酯、2,2-二甲基羟基丙基丙烯酸酯、5-羟基戊基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单丙烯酸酯、季戊四醇单丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸苜酯、丙烯酸甲氧基苜酯、四氢丙烯酸酯之类的丙烯酸酯类；

[0097] 丙烯酸苜酯、丙烯酸糠酯之类的丙烯酸芳基酯类；

[0098] 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苜酯、甲基丙烯酸氯苜酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸-4-羟基丁酯、甲基丙烯酸-5-羟基戊酯、甲基丙烯酸2,2-二甲基-3-羟基丙基酯、三羟甲基丙烷单甲基丙烯酸酯、季戊四醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯之类的甲基丙烯酸酯类；

[0099] 甲基丙烯酸苜酯、甲基丙烯酸甲苜酯、甲基丙烯酸萘酯之类的甲基丙烯酸芳基酯类；

[0100] N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-丙基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-庚基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-苜基丙烯酰胺之类的N-烷基丙烯酰胺类；

[0101] N-苜基丙烯酰胺、N-甲苜基丙烯酰胺、N-硝基苜基丙烯酰胺、N-萘基丙烯酰胺、N-羟基苜基丙烯酰胺之类的N-芳基丙烯酰胺类；

[0102] N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N,N-二异丁基丙烯酰胺、N,N-二乙基己基丙烯酰胺、N,N-二环己基丙烯酰胺之类的N,N-二烷基丙烯酰胺类；

[0103] N-甲基-N-苜基丙烯酰胺、N-羟乙基-N-甲基丙烯酰胺、N-2-乙酰胺乙基-N-乙酰胺基丙烯酰胺之类的N,N-芳基丙烯酰胺类；

[0104] N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-丙基甲基丙烯酰胺、N-丁基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N-乙基己基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、N-环己基甲基丙烯酰胺之类的N-烷基甲基丙烯酰胺类；

[0105] N-苜基甲基丙烯酰胺、N-萘基甲基丙烯酰胺之类的N-芳基甲基丙烯酰胺类；

[0106] N,N-二乙基甲基丙烯酰胺、N,N-二丙基甲基丙烯酰胺、N,N-二丁基甲基丙烯酰胺之类的N,N-二烷基甲基丙烯酰胺类；

[0107] N,N-二苜基甲基丙烯酰胺之类的N,N-二芳基甲基丙烯酰胺类；

[0108] N-羟乙基-N-甲基甲基丙烯酰胺、N-甲基-N-苜基甲基丙烯酰胺、N-乙基-N-苜基甲基丙烯酰胺之类的甲基丙烯酰胺衍生物；

[0109] 乙酸烯丙酯、己酸烯丙酯、辛酸烯丙酯、月桂酸烯丙酯、棕榈酸烯丙酯、硬脂酸烯丙酯、苯甲酸烯丙酯、乙酰乙酸烯丙酯、乳酸烯丙酯、烯丙氧基乙醇之类的烯丙基化合物类；

[0110] 己基乙烯基醚、辛基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、甲氧基乙基乙烯基醚、乙氧基乙基乙烯基醚、氯乙基乙烯基醚、1-甲基-2,2-二甲基丙基乙烯基醚、2-乙基丁基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚、二乙二醇乙烯基醚、二甲基氨基乙基乙烯基醚、二乙基氨基乙基乙烯基醚、丁基氨基乙基乙烯基醚、苜基乙烯基醚、四氢糠基乙烯基醚、乙烯

基苯基醚、乙烯基甲苯基醚、乙烯基氯苯基醚、乙烯基-2,4-二氯苯基醚、乙烯基萘基醚、乙烯基蒽基醚之类的乙烯基醚类；

[0111] 乙烯基丁酸酯、乙烯基异丁酸酯、乙烯基三甲基乙酸酯、乙烯基二乙基乙酸酯、乙烯基戊酸酯（ビニルバレート）、乙烯基己酸酯、乙烯基氯乙酸酯、乙烯基甲氧基乙酸酯、乙烯基丁氧基乙酸酯、乙烯基苯基乙酸酯、乙烯基乙酰乙酸酯、乙烯基乳酸酯、乙烯基-β-苯基丁酸酯、乙烯基环己基羧酸酯、苯甲酸乙烯酯、水杨酸乙烯酯、氯苯甲酸乙烯酯、四氯苯甲酸乙烯酯、萘甲酸乙烯酯之类的乙烯基酯类；

[0112] 苯乙烯、甲基苯乙烯、二甲基苯乙烯、三甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、己基苯乙烯、环己基苯乙烯、十二烷基苯乙烯、苄基苯乙烯、氯甲基苯乙烯、三氟甲基苯乙烯、乙氧基甲基苯乙烯、乙酰氧基甲基苯乙烯、甲氧基苯乙烯、4-甲氧基-3-甲基苯乙烯、二甲氧基苯乙烯、氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三氯苯乙烯、四氯苯乙烯、五氯苯乙烯、溴苯乙烯、二溴苯乙烯、碘苯乙烯、氟苯乙烯、2-溴-4-三氟甲基苯乙烯、4-氟-3-三氟甲基苯乙烯之类的苯乙烯类；

[0113] 丁烯酸丁酯、丁烯酸己酯、丁烯酸、甘油单丁烯酸酯之类的丁烯酸酯类；

[0114] 衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯之类的衣康酸二烷基酯类；

[0115] 马来酸二甲酯、富马酸二丁酯之类的马来酸或富马酸的二烷基酯类；

[0116] N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、N-2-甲基苯基马来酰亚胺、N-2,6-二乙基苯基马来酰亚胺、N-2-氯苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-月桂基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺之类的马来酰亚胺类；

[0117] N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡啶、丙烯腈、甲基丙烯腈等其它含氮原子的单体。

[0118] 这些其它乙烯性不饱和共聚单体中，优选使用的是例如（甲基）丙烯酸酯类、（甲基）丙烯酰胺类、马来酰亚胺类、（甲基）丙烯腈类。

[0119] 第一图像形成层中的对碱性水溶液呈可溶性或分散性的树脂的含量优选在相对于该层的固体成分为20～95质量%的范围内。对碱性水溶液呈可溶性或分散性的树脂的含量低于20质量%时，在耐化学性方面不佳，如果高于95质量%，则在曝光速度方面不佳。此外，可以根据需要并用2种以上的对碱性水溶液呈可溶性或分散性的树脂。

[0120] <第二图像形成层>

[0121] 构成本发明的平版印刷版前驱体的第二图像形成层包含碱可溶性树脂。可用于第二图像形成层的碱可溶性树脂优选具有羧酸基或酸酐基的树脂，可例举将包含不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐的单体混合物聚合而得的共聚物、具有含酸性氢原子的取代基的聚氨酯等。作为不饱和羧酸和/或不饱和羧酸酐，可例举丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐等。作为能进行共聚的乙烯性不饱和单体单元，可例举上述的其它乙烯性不饱和共聚单体。

[0122] 此外，作为具有含酸性氢原子的取代基的聚氨酯，该酸性氢原子可以属于羧基、-S₂O₂NHCOO-基、-CONHSO₂-基、-CONHSO₂NH-基、-NHCONHSO₂-基等酸性官能团，特别优选来源于羧基的酸性氢原子。

[0123] 具有酸性氢原子的聚氨酯例如可通过下述方法合成：使具有羧基的二元醇、根据需要使用的其它二元醇、二异氰酸酯反应的方法；使二元醇、具有羧基的二异氰酸酯、根据

需要使用的其它二异氰酸酯反应的方法；使具有羧基的二元醇、根据需要使用的其它二元醇、具有羧基的二异氰酸酯、根据需要使用的其它二异氰酸酯反应的方法。

[0124] 作为具有羧基的二元醇，可例举 3,5-二羟基苯甲酸、2,2-双(羟基甲基)丙酸、2,2-双(羟基乙基)丙酸、2,2-双(3-羟基丙基)丙酸、2,2-双(羟基甲基)乙酸、双-(4-羟基苯基)乙酸、4,4-双-(4-羟基苯基)戊酸、酒石酸等，在与异氰酸酯的反应性方面，特别优选 2,2-双(羟基甲基)丙酸。

[0125] 作为其它二元醇，可例举二羟甲基丙烷、聚丙二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚酯多元醇、聚合物多元醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、聚丁二烯多元醇等。

[0126] 作为具有羧基的二异氰酸酯，可例举二聚酸二异氰酸酯等。

[0127] 作为其它二异氰酸酯，可例举 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二甲基二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化苯二甲基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等。

[0128] 二异氰酸酯与二元醇的摩尔比优选为 0.7 : 1 ~ 1.5 : 1，聚合物末端残存有异氰酸酯基时，通过用醇类或胺类等进行处理，最终合成不残存异氰酸酯基的形态。

[0129] 具有不饱和羧酸单元和 / 或不饱和羧酸酐单元的共聚物的质量平均分子量优选在 800 ~ 10000 的范围内。具有不饱和羧酸单元和 / 或不饱和羧酸酐单元的共聚物的质量平均分子量低于 800 时，存在图像形成而得的图像部弱、显影液耐性差的倾向。另一方面，具有不饱和羧酸酐单元的共聚物的质量平均分子量如果高于 10000，则存在灵敏度差的倾向。

[0130] 具有含酸性氢原子的取代基的聚氨酯的质量平均分子量优选在 2000 ~ 100000 的范围内。聚氨酯的质量平均分子量低于 2000 时，存在图像形成而得的图像部弱、耐刷性差的倾向。另一方面，聚氨酯的质量平均分子量如果高于 100000，则存在灵敏度差的倾向。

[0131] 第二图像形成层中的具有不饱和羧酸单元和 / 或不饱和羧酸酐单元的共聚物的含量优选在相对于该层的固体成分为 10 ~ 100 质量%的范围内。具有不饱和羧酸单元和 / 或不饱和羧酸酐单元的共聚物的含量低于 10 质量%时，在显影液耐性方面不佳，不优选。

[0132] 另一方面，具有不饱和羧酸单元和 / 或不饱和羧酸酐单元的共聚物或者具有含酸性氢原子的取代基的聚氨酯的含量优选在相对于该层的固体成分为 2 ~ 90 质量%的范围内。具有含酸性氢原子的取代基的聚氨酯的含量低于 2 质量%时，在显影速度方面不佳，如果高于 90 质量%，则在保存稳定性方面不佳。此外，可以根据需要并用 2 种以上的具有含酸性氢原子的取代基的聚氨酯。进而还可以并用 2 种以上的具有不饱和羧酸酐单元的共聚物、具有不饱和羧酸单元的共聚物、或具有含酸性氢原子的取代基的聚氨酯。

[0133] < 光热转换材料 >

[0134] 所述图像形成层可以含有光热转换材料。光热转换材料是指能将电磁波转换成热能的任意物质，是最大吸收波长在近红外~红外区域内的物质，具体而言是最大吸收波长在 760nm ~ 1200nm 的区域内的物质。作为这样的物质，可例举例如各种颜料或染料。

[0135] 作为本发明中所用的颜料，可使用市售的颜料以及颜色索引便览《最新颜料便览（最新颜料便览）日本颜料技术协会编，1977 年刊》、《最新颜料应用技术（最新颜料应用技

術)》(CMC 出版,1986 年刊)、《印刷油墨技术(印刷インキ技術)》(CMC 出版,1984 年刊)等中记载的颜料。作为颜料的种类,可例举黑色颜料、黄色颜料、橙色颜料、褐色颜料、红色颜料、紫色颜料、蓝色颜料、绿色颜料、荧光颜料、其它聚合物结合色素等。具体而言,可使用不溶性偶氮颜料、偶氮色淀颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料、酞菁系颜料、蒽醌系颜料、花及紫环酮(ペリノン)系颜料、硫靛系颜料、喹吡啶酮系颜料、二噁嗪系颜料、异吡啶啉酮系颜料、喹啉酮系颜料、青花色淀(染め付けレーキ)颜料、吡嗪颜料、亚硝基颜料、硝基颜料、天然颜料、荧光颜料、无机颜料、炭黑等。

[0136] 其中,作为有效地吸收近红外~红外区域的光且经济性优良的物质,特别优选使用炭黑。作为上述炭黑,市场上有售具有各种官能团的分散性好的接枝化炭黑,可例举例如《炭黑便览第3版(カーボンブラック便覧第3版)》(炭黑协会编,1995年)的167页,《炭黑的特性和优化配比及利用技术(カーボンブラックの特性と最適配合及び利用技術)》(技术信息协会,1997年)的111页等中记载的炭黑,这些炭黑中的任一种都适合于本发明。

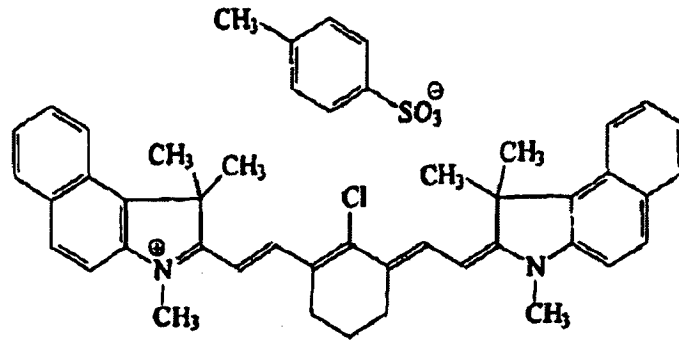
[0137] 这些颜料既可以不经表面处理直接使用,也可以实施公知的表面处理使用。作为公知的表面处理方法,可例举在表面涂覆树脂或蜡的方法,使表面活性剂附着的方法,使硅烷偶联剂或环氧化物、聚异氰酸酯等反应性物质结合于颜料表面的方法等。《金属皂的性质和应用(金属石鹼の性質と応用)》(幸书房)、《最新颜料应用技术(最新顔料応用技術)》(CMC 出版,1986 年刊)、《印刷油墨技术》(CMC 出版,1984 年刊)中有关于这些表面处理方法的记载。本发明中所用的颜料的粒径优选在 $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$ 的范围内,特别优选在 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0138] 作为本发明中所用的染料,可使用公知惯用的染料,可例举例如《染料便览(染料便覧)》(有机合成化学协会编,昭和45年刊)、《色材工学手册(色材工学ハンドブック)》(色材协会编,朝倉書店,1989年刊)、《工业用色素的技术和市场(工業用色素の技術と市場)》(CMC,1983年刊)、《化学便览应用化学篇(化学便覧応用化学編)》(日本化学会编,丸善书店,1986年刊)中记载的染料。更具体而言,可例举偶氮染料、金属络合盐偶氮染料、吡啶啉酮偶氮染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、靛青染料、喹啉染料、硝基系染料、咕吨系染料、噻嗪系染料、吡嗪染料、二噁嗪染料等染料。

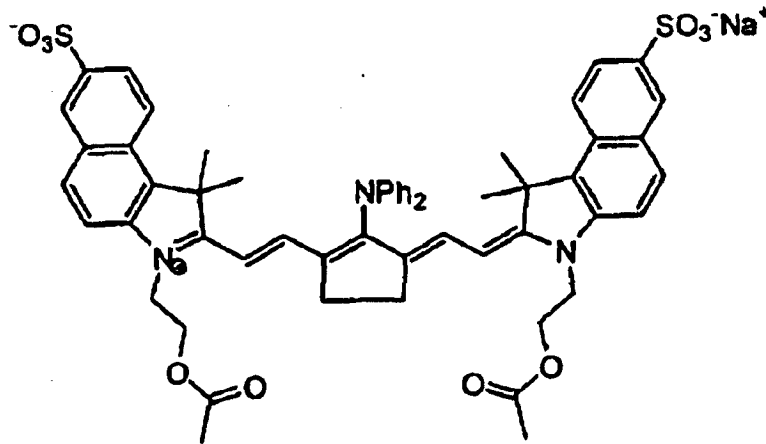
[0139] 作为有效地吸收近红外线或红外线的染料,可使用例如偶氮染料、金属络合盐偶氮染料、吡啶啉酮偶氮染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、方酸内鎗盐(スクワリリウム)色素、吡喃鎗盐(ピリリウム塩)、金属硫醇盐络合物(例如镍硫醇盐络合物)等染料。其中,优选花青染料,可例举日本专利特开2001-305722号公报的通式(I)表示的花青染料、日本专利特开2002-079772号的[0096]~[0103]中所示的化合物。

[0140] 作为光热转换材料,特别优选具有下式:

[0141]



[0142]



[0143] (式中, Ph 表示苯基)

[0144] 的染料。

[0145] 光热转换材料能以相对于第一和 / 或第二图像形成层为 0.01 ~ 50 质量%、优选为 0.1 ~ 25 质量%、特别优选为 1 ~ 20 质量%的比例添加至图像形成层中。添加量如果少于 0.01 质量%, 则灵敏度降低, 如果多于 50 质量%, 则印刷时非图像部可能会发生污染。这些光热转换材料既可以仅使用 1 种, 也可以 2 种以上并用。

[0146] 本发明的平版印刷版前驱体通过下述方法制造, 即使图像形成层的构成成分溶解或分散于有机溶剂, 将由此得到的溶液或分散液依次涂布在基板上, 将其干燥, 在基板上形成图像形成层。

[0147] 作为溶解或分散图像形成层的构成成分的有机溶剂, 可使用公知惯用的有机溶剂中的任一种。其中, 沸点在 40℃ ~ 220℃、特别是 60℃ ~ 160℃ 范围内的有机溶剂在干燥时有利, 因此优选。

[0148] 作为有机溶剂, 可例举例如甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇、正丁醇或异丁醇、双丙酮醇等醇类, 丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基丁基酮、甲基戊基酮、甲基己基酮、二乙基酮、二异丁基酮、环己酮、甲基环己酮、乙酰丙酮等酮类; 己烷、环己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、苯、甲苯、二甲苯、甲氧基苯等烃类, 乙酸乙酯、乙酸正丙酯或乙酸异丙酯、乙酸正丁酯或乙酸异丁酯、乙酸乙基丁酯、乙酸己酯等乙酸酯类, 二氯甲烷、二氯乙烷、一氯代苯等卤化物, 异丙醚、正丁醚、二噁烷、二甲基二噁烷、四氢呋喃等醚类, 乙二醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、甲氧基乙氧基乙醇、一缩二乙二醇单甲醚、一缩二乙二醇二甲醚、一缩二乙二醇甲基乙基醚、一缩二乙二醇二乙醚、丙二醇、丙二醇

单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等多元醇及其衍生物，二甲亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、乳酸甲酯、乳酸乙酯等特殊溶剂等。这些溶剂可以单独或混合使用。所涂布的溶液或分散液中的固体成分的浓度优选为 2 ~ 50 质量%。本发明中所述的固体成分是除有机溶剂以外的成分。

[0149] 作为图像形成层的构成成分的溶液或分散液的涂布方法，可采用例如辊涂法、浸涂法、气刀涂布法、凹版涂布法、凹版胶版涂布法、漏斗涂布法、刮刀涂布法、线刮刀涂布法、喷涂法、模涂法等方法。涂布量优选在 $10\text{ml}/\text{m}^2 \sim 100\text{ml}/\text{m}^2$ 的范围内。

[0150] 涂布于基板上的所述溶液或分散液的干燥通常用经加热的空气进行。干燥温度（经加热的空气的温度）优选在 $30^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 的范围内，特别优选在 $40^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 的范围内。作为干燥方法，不仅可以采用使干燥温度在干燥过程中保持恒定的方法，也可以采用使干燥温度逐步上升的方法。

[0151] 此外，通过用干燥风除湿，有时也能获得良好的结果。经加热的空气最好以相对于涂布面为 $0.1\text{m}/\text{秒} \sim 30\text{m}/\text{秒}$ 、特别优选 $0.5\text{m}/\text{秒} \sim 20\text{m}/\text{秒}$ 的比例供给。

[0152] 图像形成层的被覆量各自独立，以干燥质量计在约 $0.1 \sim$ 约 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。

[0153] < 图像形成层的其它构成成分 >

[0154] 本发明的平版印刷版前驱体的图像形成层中可以根据需要添加公知的添加剂，例如着色材料（染料、颜料）、表面活性剂、增塑剂、稳定性提高剂、显影促进剂、显影抑制剂、润滑剂（硅粉等）。

[0155] 作为优选的染料，可例举例如结晶紫、孔雀绿、维多利亚蓝、亚甲蓝、乙基紫、若丹明 B 等碱性油溶性染料等。作为市售品，可例举例如“维多利亚艳蓝 BOH (ビクトリアピュアブルー BOH)”（保土谷化学工业公司制）、“油蓝 #603 (オイルブルー #603)”（东方化学工业 (オリエント化学工業) 公司制）、“VPB-Naps (维多利亚艳蓝的萘磺酸盐)”（保土谷化学工业公司制）、“D11”（PCAS 公司制）等。作为颜料，可例举例如酞菁蓝、酞菁绿、二噁嗪紫、喹吖啶酮红等。

[0156] 作为表面活性剂，可例举氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂等。

[0157] 作为增塑剂，可例举例如邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(2-氯乙酯)、柠檬酸三丁酯等。

[0158] 作为公知的稳定性提高剂，还可以并用例如磷酸、亚磷酸、草酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、吡啶二羧酸、聚丙烯酸、苯磺酸、甲苯磺酸等。

[0159] 作为其它稳定性提高剂，可例举公知的酚性化合物、醌类、N-氧化化合物、胺系化合物、含硫醚基（スルフィド基）的化合物、含硝基的化合物、过渡金属化合物。具体而言，可例举氢醌、对甲氧基苯酚、对甲酚、连苯三酚、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)、2-巯基苯并咪唑、N-亚硝基苯基羟胺铈(III)盐等。

[0160] 作为显影促进剂，可例举酸酐类、苯酚类、有机酸类。作为酸酐类，优选环状酸酐，具体而言，作为环状酸酐，可使用美国专利第 4115128 号说明书中记载的邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、3,6-桥氧基-四氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、马来酸酐、氯代马来酸酐、 α -苯基马来酸酐、琥珀酸酐、均苯四甲酸酐等。作为非环状

酸酐,可例举乙酸酐等。作为苯酚类,可例举双酚 A、2,2' - 二羟基砵、对硝基苯酚、对乙氧基苯酚、2,4,4' - 三羟基二苯酮、2,3,4- 三羟基二苯酮、4- 羟基二苯酮、4,4' ,4'' - 三羟基三苯基甲烷、4,4' ,3'' ,4'' - 四羟基 -3,5,3' ,5' - 四甲基三苯基甲烷等。

[0161] 作为有机酸类,有日本专利特开昭 60-88942 号、日本专利特开平 2-96755 号公报等中记载的磺酸类、亚磺酸类、烷基硫酸类、膦酸类、磷酸酯类及羧酸类等,具体而言可例举对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯基膦酸、苯基次膦酸、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、对苯乙酸、3,4- 二甲氧基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、4- 环己烯 -1,2- 二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一酸、抗坏血酸等。

[0162] 作为显影抑制剂,只要是与所述碱可溶性树脂形成相互作用、在未曝光处使该碱可溶性树脂在显影液中的溶解性实质性地下降、且在曝光部该相互作用减弱、变得可溶于显影液的物质即可,没有特别限制,特别优选使用季铵盐、聚乙二醇系化合物等。所述红外线吸收剂、着色剂中也有起到显影抑制剂作用的化合物,这些化合物也可优选例举。除此之外,还可例举铵盐、邻醌二叠氮化物、芳香族砵化合物、芳香族磺酸酯化合物等呈热分解性、且在未分解的状态下使碱可溶性树脂的溶解性实质性地下降的物质。

[0163] 上述各种添加剂的添加量根据其目的而有所不同,通常优选为图像形成层的固体成分的 0 ~ 30 质量% 的范围内。

[0164] 此外,本发明的平版印刷版前驱体的图像形成层中还可以根据需要并用其它碱可溶性或分散性的树脂。作为其它碱可溶性或分散性的树脂,可例举例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、衣康酸酐等含碱可溶性基团的单体与其它单体的共聚物、聚酯树脂、缩醛树脂等。

[0165] 为了提高合成纸剥离性和提高自动给版装置的版搬运性,本发明的平版印刷版前驱体可以在图像形成层中含有消光剂(マツト剤)。还有,为了防止图像形成层上在原版表面产生伤痕,可以在图像形成层上设置保护层,该保护层中可以含有消光剂。

[0166] < 曝光、显影 >

[0167] 本发明的红外线感受性或感热性的平版印刷版前驱体优选能以来自计算机等的数字图像信息为基础使用激光在版上直接写入图像的所谓计算机直接制版(CTP)版。

[0168] 作为本发明中所用的激光光源,最优选使用在近红外~红外区域内具有最大强度的高输出功率激光器。作为上述在近红外~红外区域内具有最大强度的高输出功率激光器,可例举在 760nm ~ 1200nm 的近红外~红外区域内具有最大强度的各种激光器,例如半导体激光器、YAG 激光器等。

[0169] 本发明的正型平版印刷版前驱体通过下述图像形成方法进行图像形成,即用激光在图像形成层上写入图像后,对其进行显影处理,通过湿式法除去非图像区域的方法。即,本发明的图像形成方法经过下述工序形成图像:对本发明的平版印刷版前驱体进行图像样曝光的工序;对上述曝光后的平版印刷版前驱体进行显影而除去曝光区域,形成包括图像记录层的图像区域和非图像区域的工序。

[0170] 作为显影处理中使用的显影液,可例举碱性水溶液。作为本发明的正型平版印刷版前驱体中使用的碱性水溶液的 pH,优选低 pH(pH12 以下),具体而言,优选 7 ~ 12,更优选 8 ~ 12,特别优选 10 ~ 12。

[0171] 作为显影液中使用的碱性试剂,可例举例如氢氧化钾,氢氧化钠,氢氧化锂,钠、钾

或铵的磷酸氢盐或磷酸盐,偏硅酸钠,碳酸钠,氨等无机碱化合物;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、正丁胺、二正丁胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙烯亚胺(ethylene imine)、1,2-乙二胺等有机碱化合物。

[0172] 显影液中的碱性试剂的含量相对于显影液的总质量优选在 0.005 ~ 10 质量%的范围内,更优选在 0.05 ~ 5 质量%的范围内。显影液中的碱性试剂的含量少于 0.005 质量%时,存在显影不良的倾向,多于 10 质量%时,存在显影时会产生侵蚀图像部等不良影响的倾向,因此不理想。

[0173] 显影液中也可以添加有机溶剂。作为可添加至显影液的有机溶剂,可例举例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸苄酯、乙二醇单丁基乙酸酯、乳酸丁酯、乙酰丙酸丁酯、甲基乙基酮、乙基丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙二醇单丁基醚、乙二醇单苄基醚、乙二醇单苯基醚、苄醇、甲基苯基卡必醇、正戊醇、甲基戊醇、二甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、一氯代苯等。在显影液中添加有机溶剂时的有机溶剂的添加量相对于显影液的总质量优选为 20 质量%以下,特别优选为 10 质量%以下。

[0174] 另外,上述显影液中可以根据需要添加亚硫酸锂、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸镁等水溶性亚硫酸盐,碱可溶性吡唑啉酮化合物、碱可溶性硫醇化合物、甲基间苯二酚等羟基芳香族化合物,多聚磷酸盐、氨基聚羧酸类等硬水软化剂,异丙基萘磺酸钠、正丁基萘磺酸钠、N-甲基-N'-十五烷基氨基乙酸钠、月桂基硫酸钠盐等阴离子性表面活性剂或非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂、氟系表面活性剂等各种表面活性剂及各种消泡剂。

[0175] 显影液的温度优选在 15 ~ 40°C 的范围内,浸渍时间优选在 1 ~ 120 秒的范围内。也可以根据需要在显影过程中轻轻擦拭表面。

[0176] 对显影结束后的平版印刷版进行水洗后,可以实施采用版面保护剂的处理,但不是必须的。采用版面保护剂的处理是所谓的减敏处理,是为了保护非图像部、防止印刷污染、保护不产生伤痕等目的而进行的。

[0177] 版面保护剂中优选添加例如具有皮膜形成性的水溶性高分子化合物。作为水溶性高分子化合物,可例举例如阿拉伯胶、纤维素衍生物(例如羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素等)及其改性体、聚乙烯醇及其衍生物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺及其共聚物、乙烯基甲基醚/马来酸酐共聚物、乙酸乙烯酯/马来酸酐共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物、水溶性大豆多糖类、淀粉衍生物(例如糊精、酶分解糊精、羟丙基化淀粉酶分解糊精、羧甲基化淀粉、磷酸化淀粉、环(サイクロ,注册商标)糊精)、普鲁兰多糖及普鲁兰多糖衍生物、从大豆提出的半纤维素等。这些水溶性高分子的含量相对于版面保护剂的总量优选为 0.1 ~ 30 质量%,特别优选为 1 ~ 20 质量%。

[0178] 版面保护剂可以含有表面活性剂。优选的表面活性剂是不易与淀粉中的**糊精**基产生相互作用的非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂。

[0179] 作为非离子表面活性剂的例子,可例举聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯聚苯乙烯基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烷烷基醚、甘油脂肪酸偏酯类、山梨糖醇酐脂肪酸偏酯类、季戊四醇脂肪酸偏酯类、丙二醇单脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸偏酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸偏酯类、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸偏酯类、聚乙二醇脂肪酸酯类、聚甘油脂肪酸偏酯类、聚氧乙烯化蓖麻油类、聚氧乙烯甘油脂肪酸偏酯类、脂肪酸二乙醇酰胺类、

N, N- 双 -2- 羟基烷基胺类、聚氧乙烯烷基胺、三乙醇胺脂肪酸酯、三烷基氧化胺、分子量 200 ~ 5000 的聚丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油或山梨糖醇的聚氧乙烯或聚氧丙烯加成物、乙炔二醇类等。

[0180] 作为阳离子表面活性剂的例子,可例举三甲基苄基氯化铵等季铵盐。阴离子表面活性剂对于压印性(着肉性)或涂布机涂布性的改善有用。作为本发明中可使用的阴离子表面活性剂的具体化合物,可例举例如脂肪酸盐类、枞酸盐类、羟基烷烃磺酸盐类、烷烃磺酸盐类、二烷基磺基琥珀酸盐类、直链烷基苯磺酸盐类、支链烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基苯氧基聚氧乙烯丙磺酸盐类、聚氧乙烯烷基磺基苯基醚盐类、N- 甲基 -N- 油基牛磺酸钠类、N- 烷基磺基琥珀酸单酰胺二钠盐类、石油磺酸盐类、硫酸化蓖麻油、硫酸化牛脂油、脂肪酸烷基酯的硫酸酯盐类、烷基硫酸酯盐类、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐类、脂肪酸单甘油酯硫酸酯盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐类、聚氧乙烯苯乙基苯基醚硫酸酯盐类、烷基磷酸酯盐类、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸酯盐类、苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分皂化物类、烯炔-马来酸酐共聚物的部分皂化物类、萘磺酸盐甲醛缩合物类等。这些表面活性剂可以 2 种以上并用。表面活性剂的用量相对于版面保护剂的总量优选为 0.01 ~ 20 质量%,特别优选为 0.1 ~ 10 质量%。

[0181] 版面保护剂中还可以添加用于提高图像部的压印性的有机溶剂。作为该溶剂,可例举醇类、酮类、酯类、多元醇类。

[0182] 作为醇类,可例举正己醇、2- 乙基丁醇、正庚醇、2- 庚醇、3- 庚醇、2- 辛醇、2- 乙基己醇、3,5,5- 三甲基己醇、壬醇、正癸醇、十一醇、正十二醇、十四醇、十七醇、三甲基壬醇、环己醇、苄醇、四氢糠醇等。

[0183] 作为酮类,可例举甲基正戊基酮、甲基正己基酮、乙基正丁基酮、二正丙基酮、双丙酮醇、环己酮等。

[0184] 作为酯类,可例举乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、乙酸甲基异戊酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸苄酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸正戊酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二-2- 乙基己酯、邻苯二甲酸二辛酯等。

[0185] 作为多元醇类及其衍生物,可例举乙二醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇丁醚、乙二醇二丁醚、乙二醇异戊醚、乙二醇单苯醚、乙二醇单苯醚乙酸酯、乙二醇苄醚、乙二醇单己醚、甲氧基乙醇、一缩二乙二醇、一缩二乙二醇单甲醚、一缩二乙二醇单乙醚、一缩二乙二醇单丁醚、一缩二乙二醇单丁醚乙酸酯、一缩二乙二醇二甲醚、一缩二乙二醇二乙醚、一缩二乙二醇二丁醚、二缩三乙二醇、二缩三乙二醇单甲醚、二缩三乙二醇单乙醚、三缩四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、1- 丁氧基乙氧基丙醇、一缩二丙二醇、一缩二丙二醇单甲醚、一缩二丙二醇单乙醚、二缩三丙二醇单甲醚、二缩三丙二醇单丁醚、辛二醇、2- 乙基 -1,3- 己二醇、1,6- 己二醇、2,5- 己二醇、3,4- 己二醇、1,8- 辛二醇、1,9- 壬二醇、1,10- 癸二醇、甘油、甘油单乙酸酯、甘油三乙酸酯类、山梨糖醇等。

[0186] 版面保护剂中还可以为了实施 pH 调整、亲水化而添加酸。例如,作为无机酸,可例举磷酸、硝酸、硫酸等。作为有机酸,可例举柠檬酸、乙酸、草酸、膦酸、丙二酸、对甲苯磺酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酰丙酸、植酸、有机膦酸、丹宁酸、硅酸等。作为无机盐,可例举硝酸镁、硫酸镍等。也可以并用无机酸、有机酸或无机盐等中的至少 1 种或 2 种以上。其添加量

相对于版面保护剂的总量优选为 0.1 ~ 10 质量%。

[0187] 除上述成分外,版面保护剂中还可以根据需要添加螯合剂。通常,版面保护剂以浓缩液的形式在市场上销售,使用时添加自来水、井水等进行稀释后使用。该稀释用的自来水或井水中所含的钙离子等会对印刷造成不良影响,还会导致印刷物容易污染,因此可添加螯合化合物来解决上述缺陷。

[0188] 作为上述螯合剂,可例举乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、氨基三乙酸、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、氨基三(亚甲基膦酸)、乙二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、三亚乙基四胺六(亚甲基膦酸)及羟乙基乙二胺三(亚甲基膦酸)等酸类及它们的钾盐、钠盐及胺盐。这些螯合剂中,可选择稳定地存在于版面保护剂组成中、不会影响印刷性的螯合剂。添加量相对于使用时的版面保护剂的总量优选为 0.01 ~ 10 质量%。

[0189] 除此之外,还可以在版面保护剂中添加防腐剂、消泡剂等添加物。例如,作为防腐剂,可例举苯酚或其衍生物、福尔马林、苯酚福尔马林、咪唑衍生物、脱氢乙酸钠、4-异噻唑啉-3-酮衍生物、苯并异噻唑啉-3-酮(ベンゾインチアゾリン-3-オン)、苯并三唑衍生物、脘胍衍生物、季铵盐类、吡啶、喹啉、胍等的衍生物、二嗪、三唑衍生物、噁唑、噁嗪衍生物、硝基醇衍生物、苯甲酸或其衍生物等。优选的添加量是对于细菌、霉菌、酵母等能稳定地发挥效力的量,根据细菌、霉菌、酵母的种类而有所不同,相对于版面保护剂的总量优选为 0.001 ~ 1 质量%的范围,此外,为了对多种霉菌、细菌具有效力,优选并用 2 种以上的防腐剂。作为消泡剂,优选硅系消泡剂。其中,可使用乳化分散型和可溶化等的任一种。添加量相对于版面保护剂的总量优选为 0.001 ~ 1 质量%的范围。实施该版面保护剂处理后,将平版印刷版干燥,作为印刷版用于印刷。

[0190] 实施例

[0191] 下面,基于具有正型图像形成层的平版印刷版的实施例,将其作为一种形态对本发明进一步进行详细说明。但本发明不限于这些实施例。显然,作为其它形态,本发明也可以是具有负型图像形成层的平版印刷版前驱体。

[0192] <中间层涂布用水溶性共聚物的合成例>

[0193] 合成例 1 乙烯基膦酸 / 丙烯酰胺共聚物(摩尔比 1 : 9) (I-1)

[0194] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 231.1g(2.14mol) 的乙烯基膦酸单体、1368.9g(19.26mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g

[0195] 合成例 2 乙烯基膦酸 / 丙烯酰胺共聚物(摩尔比 2 : 8) (I-2)

[0196] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 440.5g(4.08mol) 的乙烯基膦酸单体、1159.5g(16.31mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白

色微晶。收量 1550g

[0197] 合成例 3 乙烯基膦酸 / 丙烯酰胺共聚物 (摩尔比 35 : 65) (I-3)

[0198] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 720g(6.67mol) 的乙烯基膦酸单体、880g(12.38mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g

[0199] 合成例 4 Phosmer M / 丙烯酰胺共聚物 (摩尔比 2 : 8) (I-4)

[0200] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 679.7g(3.23mol) 的 Phosmer M、920.3g(12.95mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g

[0201] 合成例 5 乙烯基膦酸 / 丙烯酰胺共聚物 (摩尔比 5 : 95) (I-5)

[0202] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 118.5g(1.10mol) 的乙烯基膦酸单体、1481.5g(20.84mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g

[0203] 比较合成例 1 乙烯基膦酸 / 丙烯酰胺共聚物 (摩尔比 8 : 2) (C-1)

[0204] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 1374g(12.72mol) 的乙烯基膦酸单体、226g(3.18mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g

[0205] 比较合成例 2 聚乙烯基膦酸 (C-2)

[0206] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙酸乙酯,加热至 70℃。将 1950g(18.05mol) 的乙烯基膦酸单体、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙酸乙酯中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙酸乙酯清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1850g

[0207] 比较合成例 3 乙烯基膦酸 / 甲基丙烯酸共聚物 (摩尔比 2 : 8) (C-3)

[0208] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙酸乙酯,加热至 70℃。将 390g(3.61mol) 的乙烯基膦酸单体、1243g(14.44mol) 的甲基丙烯酸、52g 的 AIBN

溶解于 1000g 乙酸乙酯中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙酸乙酯清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g。

[0209] 比较合成例 4 乙烯基膦酸 / 丙烯酰胺共聚物 (摩尔比 45 : 55) (C-4)

[0210] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 886.7g(8.21mol) 的乙烯基膦酸单体、713.3g(10.03mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g

[0211] 比较合成例 5 丙烯酰胺均聚物 (C-5)

[0212] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 3500g 乙醇,加热至 70℃。将 1600g(22.51mol) 的丙烯酰胺、52g 的 AIBN 溶解于 1000g 乙醇中,用 4 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。在单体溶液的滴加过程中,生成了白色的沉淀。在保温于 70℃ 的条件下再进行 2 小时的加热搅拌后,停止加热,冷却至室温。通过减压过滤收集生成的沉淀,用 1000g 乙醇清洗。于 40℃ 真空干燥 24 小时,得到白色微晶。收量 1550g

[0213] 表 1 :中间层涂布用溶液

[0214]

溶液编号	使用聚合物 (数字是单体的摩尔%)				浓度(g/L)	
1	I-1	乙烯基膦酸	10	丙烯酰胺	90	1.0
2	I-2	乙烯基膦酸	20	丙烯酰胺	80	1.0
3	I-3	乙烯基膦酸	35	丙烯酰胺	65	1.0
4	I-4	Phosmer M	20	丙烯酰胺	80	1.0
5	I-5	乙烯基膦酸	5	丙烯酰胺	95	1.0
比较 1	C-1	乙烯基膦酸	80	丙烯酰胺	20	1.0
比较 2	C-2	乙烯基膦酸	100		0	1.0
比较 3	C-3	乙烯基膦酸	20	甲基丙烯酸	80	1.0
比较 4	C-4	乙烯基膦酸	45	丙烯酰胺	55	1.0
比较 5	C-5	丙烯酰胺	100		0	1.0

[0215] < 基板的制备 >

[0216] 将厚 0.24mm 的铝板用氢氧化钠水溶液脱脂,在 20% 盐酸浴中对其进行电解研磨处理,得到中值平均粗糙度 (Ra) 为 0.5 μm 的磨光板 (砂目板)。接着,在 20% 盐酸浴中以 2A/dm² 的电流密度进行阳极氧化处理,形成 2.7g/m² 的氧化皮膜,水洗干燥后得到铝基板。将如上所述得到的基板在已加热至 60℃ 的表 1 中制备的中间层涂布用溶液 1 ~ 4 和比较 1 ~ 3 中分别浸渍 10 秒钟,水洗干燥。由此得到表 2 所示的平版印刷版前驱体用基板。

[0217] 表 2

[0218]

基板	中间层涂布用溶液编号

实施例 1	1
实施例 2	2
实施例 3	3
实施例 4	4
实施例 5	5
比较例 1	比较 1
比较例 2	比较 2
比较例 3	比较 3
比较例 4	比较 4
比较例 5	比较 5

[0219] < 感光层用粘合剂树脂的合成 >

[0220] 树脂 1 的合成

[0221] 在具有搅拌器、冷凝器、滴加装置的 10 升烧瓶中加入 2990g 二甲基乙酰胺, 加热至 90℃。将 740.5g 的苯基马来酰亚胺、1001g 的甲基丙烯酰胺、368g 的甲基丙烯酸、643g 的丙烯腈、203.6g 的 Phosmer M(优尼化工(ユニケミカル)制)、222.5g 的苯乙烯、10.6g 的 AIBN、16g 的正十二烷基硫醇溶解于 2670g 的二甲基乙酰胺中, 用 2 小时的时间将该溶液滴加至反应装置中。滴加结束后, 加入 5.3g 的 AIBN, 使温度升至 100℃, 再搅拌 4 小时。在此期间, 每隔 1 小时加入 5.3g 的 AIBN 使其反应。

[0222] 反应结束后, 停止加热, 冷却至室温。将反应溶液滴入 50 升水中, 通过减压过滤收集生成的沉淀, 通过一次水洗进行清洗后, 再次通过减压过滤进行收集。于 50℃ 真空干燥 24 小时, 得到树脂 1。收量为 2873g(收率 90%)。

[0223] < 下层涂布液的制备 >

[0224] 如表 3 所示制备感光性组合物的涂布液(下层涂布用)。

[0225] 表 3: 下层感光性组合物的涂布液

[0226]

	单位 :g
甲基乙基酮	47.28
丙二醇单甲醚	28.37
γ-丁内酯	9.46

水	9.46
树脂 1	3.95
花青 IR 染料 A	0.50
花青 IR 染料 B	0.40
D11	0.10
Paintad 19(ペイントツド 19)(道康宁公司制)	0.05

[0227] < 上层用涂布液的制备 >

[0228] 如表 4 所示制备感光性组合物的涂布液（上层涂布用）。

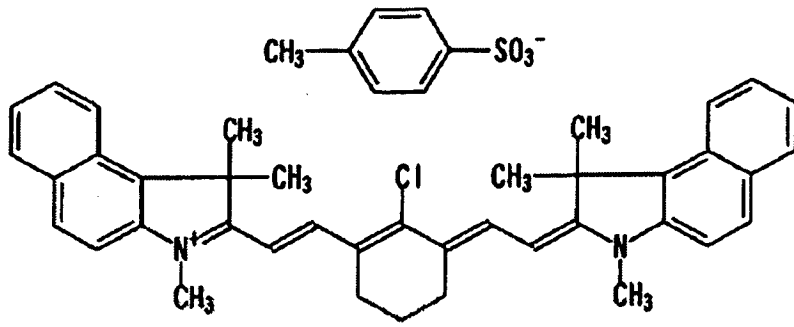
[0229] 表 4 : 上层组合物的涂布液

[0230]

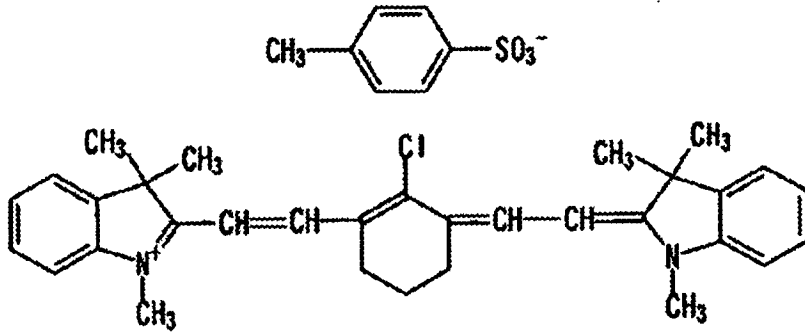
	单位 :g
甲基异丁基酮	66.32
丙酮	19.00
丙二醇单甲醚乙酸酯	9.50
SMA 树脂 (平均分子量 2000)	4.93
维多利亚艳蓝 BOH-M	0.02
Paintad 19	0.05

[0231] SMA 树脂 : 苯乙烯与马来酸酐的共聚物 (摩尔比 1 : 1)

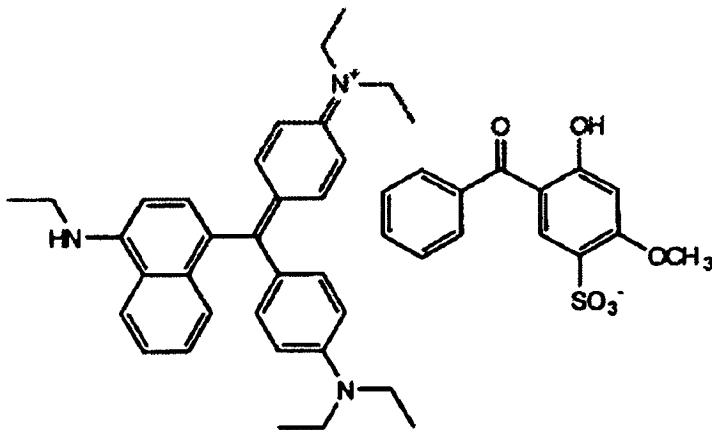
[0232]



花青 I R 染料 A



花青 I R 染料 B



D 1 1

[0233] < 平版印刷版前驱体的制备 >

[0234] 在表 2 所示的涂布有中间层涂布用溶液的各基板上用辊涂机涂布按表 3 的条件制备的下层感光性组合物的涂布液, 于 100°C 干燥 2 分钟。此时的干燥涂膜量为 1.5g/m²。接着, 在各下层上用辊涂机涂布按表 4 的条件制备的上层组合物的涂布液, 于 100°C 干燥 2 分钟。此时的上层的干燥涂膜量为 0.5g/m²。

[0235] < 显影液的制备 >

[0236] 制备具有表 5 所示组成的显影液。pH 为 11.5, 电导率为 1.2mS/cm。

[0237] 表 5 : 显影液组成

[0238]

	单位 :g
去离子水	700

一乙醇胺	10
二乙醇胺	30
PELEX(ペレックス)NBL(花王公司制)	200
苯醇	60

[0239] < 图像形成 >

[0240] 对于如上所述得到的双层式平版印刷版前驱体,用 PTR4300 セッター(大日本网屏公司(大日本スクリーン社)制)以 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的条件曝光,关于显影,使用自动显影机(P-940X、柯达图文影像公司(コダックグラフィックコミュニケーション社)制)以及将按表 5 的条件得到的显影液用水稀释 5 倍而得的显影液,以 30°C 15 秒的条件进行显影处理后,用整版橡胶 PF2(フィニッシングガム PF2)(柯达图文影像公司制)进行涂橡胶(ガム引き)处理,得到平版印刷版。

[0241] < 清洗特性和重启着色特性的评价 >

[0242] 使用印刷机(R-201:曼罗兰公司(マン・ローランド社)制),采用涂料纸、印刷油墨(SPACE COLOR Fusion G 红:DIC 公司制)及润版药水(NA-108W 浓度 1%:大日本油墨化学工业公司制,IPA1%)对制得的平版印刷版进行印刷。通过下述方法评价清洗(污染恢复(汚れ戻り))特性、重启着色(印刷停止污染(印刷停止汚れ))特性。

[0243] 清洗特性的评价

[0244] 在上述印刷条件下进行 1000 张印刷后,使附有油墨的辊与版面接触,使油墨附着于整个版面。在该状态下放置 30 分钟后,重新开始印刷,进行印刷直至将非图像部的污染完全除去。将污染程度完全恢复如初时的张数作为污染恢复张数。印刷张数越少,表示清洗特性越好。如上所述评价的结果示于表 6。比较例 5 的平版印刷版在刚开始印刷后即发生污染,无法作为评价对象。实施例 1~5 的平版印刷版与比较例 1~5 相比显示出优良的污染恢复性能。

[0245] 表 6:清洗特性试验结果

[0246]

	污染恢复张数	备注
实施例 1	30	
实施例 2	35	
实施例 3	45	
实施例 4	50	
实施例 5	50	
比较例 1	70	
比较例 2	>100	阴影无法完全恢复
比较例 3	95	
比较例 4	70	
比较例 5	--	从开始印刷(刷り出し)起即发生污染

[0247] 重启着色特性的评价

[0248] 使用印刷机(Roland 201 印刷机:曼罗兰公司制),采用涂料纸、印刷油墨(SPACE

COLOR Fusion G 红 :DIC 公司制) 及润版药水 (NA-108W 浓度 1% :DIC 公司制, IPA1%) 对制得的平版印刷版进行印刷。通过下述方法评价重启着色。

[0249] 首先进行 1000 张印刷, 在版面附着油墨的状态下停止印刷。在该状态下对版吹热风, 加热 30 分钟后重新开始印刷。进行印刷直至阴影部的油墨的重叠 (カラミ) 完全除去, 记录重叠程度完全恢复如初时的张数。如上所述评价的结果示于表 7。比较例 5 的平版印刷版在刚开始印刷后即发生污染, 无法作为评价对象。实施例 1 ~ 5 的平版印刷版与比较例 1 ~ 5 相比显示出优良的印刷停止污染性能。

[0250] 表 7 : 重启着色试验结果

	恢复张数	备注
实施例 1	65	
实施例 2	90	
实施例 3	150	
实施例 4	150	
实施例 5	150	
比较例 1	180	
比较例 2	>200	阴影的重叠无法恢复 (シャドーのカラミ回復せず)
比较例 3	>200	阴影的重叠无法恢复
比较例 4	175	
比较例 5	--	从开始印刷起即发生污染

[0251] < 对合成纸的清洗特性的评价 >

[0253] 使用印刷机 (R-201 : 曼罗兰公司制), 采用合成纸 FGS80 (YUPO 公司制)、印刷油墨 (POP-K 红 : DIC 公司制) 及润版药水 (NA-108W 浓度 1% : DIC 公司制, IPA1%) 对制得的平版印刷版进行印刷。通过下述方法评价对合成纸的清洗特性。

[0254] 在上述印刷条件下进行 1000 张印刷后, 使附有油墨的辊与版面接触, 使油墨附着于整个版面。保持该状态放置 30 分钟后, 开始印刷, 进行印刷直至将非图像部的污染完全除去。将污染程度完全恢复如初时的张数作为污染恢复张数。印刷张数越少, 表示污染恢复性越好。如上所述评价的结果示于表 8。比较例 5 的平版印刷版在刚开始印刷后即发生污染, 无法作为评价对象。实施例 1 ~ 5 的平版印刷版与比较例 1 ~ 5 相比显示出优良的对合成纸的耐污染性能。

[0255] 表 8 : 清洗特性试验结果 (对合成纸)

[0256]

	恢复张数	备注
实施例 1	60	
实施例 2	70	
实施例 3	90	
实施例 4	100	
实施例 5	100	
比较例 1	170	
比较例 2	>200	非图像部的增敏污染无法恢复 (非画線部の感脂化汚れ回復せず)
比较例 3	>200	非图像部的增敏污染无法恢复
比较例 4	150	
比较例 5	--	从开始印刷起即发生污染