

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/004

B41C 1/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510054578.6

[43] 公开日 2005 年 9 月 14 日

[11] 公开号 CN 1667509A

[22] 申请日 2005.3.11

[21] 申请号 200510054578.6

[30] 优先权

[32] 2004.3.11 [33] JP [31] 2004-069478

[71] 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 永岛彰

[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 42 页

[54] 发明名称 平版印刷版前体

[57] 摘要

一种平版印刷版前体，其包含：载体；和位于所述载体上的记录层，所述记录层包括底层和位于所述底层的上层，其中所述底层含有在主链结构上具有酚骨架和脲键的树脂，所述上层含有水不溶碱性树脂和红外吸收剂，所述上层在碱性水溶液中的溶解性通过曝光而增加。该平版印刷版前体可以直接通过基于数字信号的扫描曝光而制备。它在高精细图像的可复制性能上优越并且在小面积成像区域如网点和细线的印刷持久性和耐化学性能上也是优越的。

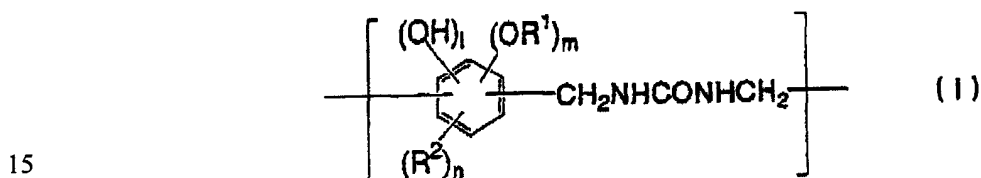
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种平版印刷版前体, 其包含:

5 载体; 和

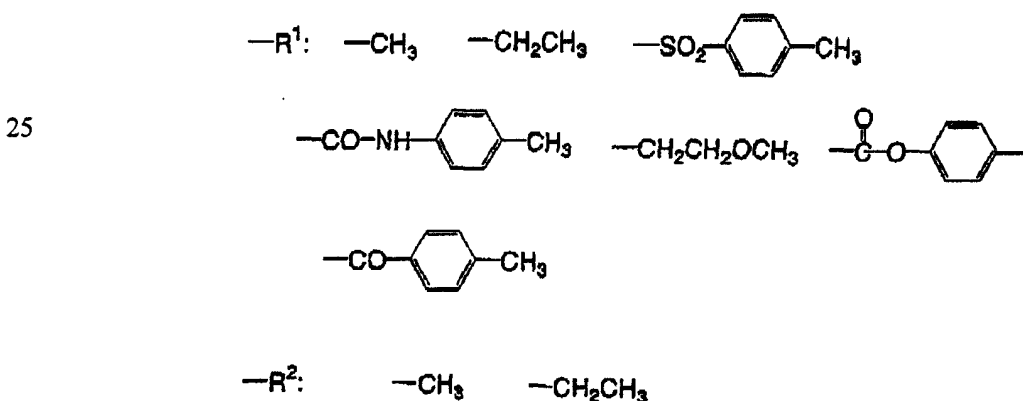
位于载体上的记录层, 所述记录层包括底层和位于所述底层的上层,
其中所述底层含有在主链结构上具有酚骨架和脲键的树脂, 所述上层
含有水不溶碱溶性树脂和红外吸收剂, 而且所述上层在碱性水溶液中的溶
解性通过曝光而增加。

10 2. 如权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中在主链结构具有酚骨架
和脲键的树脂具有由通式(I)表示的结构单元:



在通式(I)中, R^1 表示醚残基, 酯残基, 氨基甲酸乙酯残基或碳酸酯残
基, R^2 表示具有 1—20 个碳原子的单价有机残基, 所述单价有机残基可以
具有一个取代基, “1” 表示 1—4 的整数, m 和 n 各自单独表示 0 或 1—3
20 的整数, 而 “1” + m + n 为 1—4。

3. 如权利要求 2 所述的平版印刷版前体, 其中在式(I)中的 R^1 和 R^2
是下面限定的基团, 其中 R^2 可以包含一个取代基,



4. 如权利要求 2 所述的平版印刷版前体, 其中在主链中具有酚骨架和脲键的树脂在分子中包含 10—100 质量%的由通式(I)表示的结构单元。

5. 如权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中在主链中具有酚骨架和脲键的树脂是在水中不溶的, 但在碱性水溶液中是可溶的。

6. 如权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中在主链中具有酚骨架和脲键的树脂是从二羟甲基脲和任一单体缩聚产生的树脂, 所述单体选自由酚, 双酚, 羟基萘和对-甲酚/甲醛的低分子量缩合化合物组成的组。

7. 如权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中在主链中具有酚骨架和脲键的树脂还包含具有酸基团的结构单元。

8. 如权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中在主链中具有酚骨架和脲键的树脂具有 1000 或更高的质量平均分子量和 500 或更高的数均分子量。

9. 如权利要求 8 所述的平版印刷版前体, 其中在主链中具有酚骨架和脲键的树脂具有 2000—50,000 或更高的质量平均分子量和 1000—20,000 的数均分子量。

10. 如权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中以底层的总固体含量计, 在主链中具有酚骨架和脲键的树脂含量为 20—95 质量%。

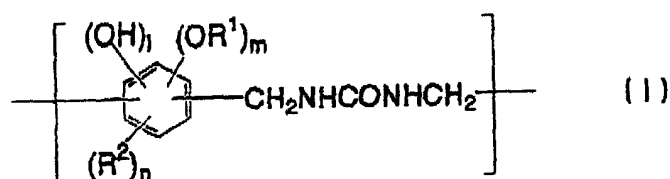
11. 一种平版印刷版前体, 其包含:

载体; 和

位于所述载体上的底层, 所述底层包括具有由下面通式(I)表示的结构单元的特定的酚树脂; 和,

位于所述底层上的上层, 所述上层包含水不溶碱溶性树脂和红外吸收剂, 所述上层在碱性水溶液中的溶解性通过曝光增加,

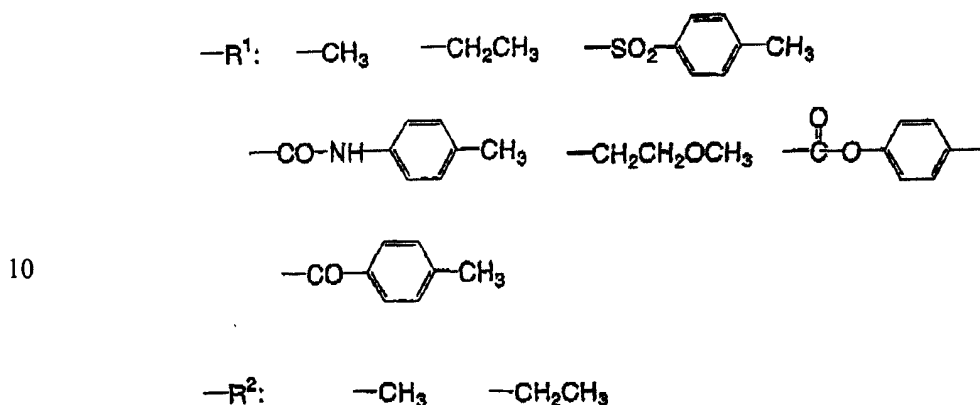
其中所述底层和上层一起形成图像记录层,



在通式(I)中, R^1 表示醚残基, 酯残基, 氨基甲酸乙酯残基或碳酸酯残

基, R^2 表示具有 1—20 个碳原子的单价有机残基, 所述单价有机残基可以具有一个取代基, “1” 表示 1—4 的整数, m 和 n 各自单独表示 0 或 1—3 的整数, 而 “1” + $m+n$ 为 1—4。

12. 如权利要求 11 所述的平版印刷版前体, 其中在通式(I)中的 R^1 和 R^2 表示下面限定的基团, 其中 R^2 可以包含一个取代基,



13. 如权利要求 11 所述的平版印刷版前体, 其中所述特定的酚树脂在分子中包含 10—100 质量%的由通式(I)表示的结构单元。

14. 如权利要求 11 所述的平版印刷版前体, 其中所述特定的酚树脂在水中不溶但在碱性水溶液中溶解。

15. 如权利要求 11 所述的平版印刷版前体, 其中所述特定的酚树脂是从二羟甲基脲和任一单体缩聚产生的树脂, 所述单体选自由酚, 双酚, 羟基萘和对-甲酚/甲醛的低分子量缩合化合物组成的组。

16. 如权利要求 11 所述的平版印刷版前体, 其中所述特定的酚树脂还包含具有酸基团的结构单元。

17. 如权利要求 11 所述的平版印刷版前体, 其中所述特定的酚树脂具有 1000 或更高的重均分子量和 500 或更高的数均分子量。

18. 如权利要求 17 所述的平版印刷版前体, 其中所述在主链中具有酚骨架和脲键的树脂具有 2000—50,000 或更高的质量平均分子量和 1000—20,000 的数均分子量。

19. 如权利要求 11 所述的平版印刷版前体, 其中以所述底层的总固体含量计, 所述特定的酚树脂在底层中的含量为 20—95 质量%。

平版印刷版前体

5

技术领域

本发明涉及一种可以用作胶版印刷底版（master）的平版印刷版前体。更具体而言，它涉及一种用于能够直接来自计算机等的数字信号形成印刷版的直接制版的所谓阳图型平版印刷版前体。

10

背景技术

最近几年，用于平版印刷的激光的发展非常显著。特别是发射近-红外和红外射线的高功率小尺寸的固体激光和半导体激光变成可易于获得。在平版印刷领域，当直接从计算机等的数字数据形成印刷版时，这些激光是非常有用的曝光光源。

15

能够应用到适于红外激光的阳图型平版印刷版前体的材料包括，作为基本组分，溶解在碱性水溶液中的粘合剂树脂（下面适当地称作“碱溶性树脂”）和吸收光以产生热的红外线染料。当图像在阳图型平版印刷版前体中形成时，红外线染料与粘合剂树脂在其未曝光部分（成像部分）相互作用，以便作为能够实质上降低粘合剂树脂相对于显影剂的溶解度的溶解抑制剂发挥作用。另一方面，在其曝光部分（非成像部分），红外线染料与粘合剂树脂的相互作用被产生的热所消弱。结果，曝光部分可以转变成在碱性显影剂中能够溶解的状态，以便在其上形成图像并制备出平版印刷版。

20

25

因为使用红外激光的阳图型平版印刷版前体的成像能力取决于在记录层表面上由红外激光辐照导致产生的热量，所以用于形成图像即用于溶解记录层的热量在载体附近降低，这是由于热扩散到载体上的缘故，由此而降低了记录层的灵敏度。因此，出现问题是因为记录层的显影抑制功能损失的作用在非成像区域不能充分获得，因而成像区域和非成像区域间的差

30

异下降。特别地，非常精细图像如网点和细线的复制是不够的。

在这样的高度精细图像的情况下，形成图像的能力必需改善，因为该图像只有小区域。如果包括使非成像区域容易显影的材料的记录层用于该目的，则平版印刷版易于被在印刷时所使用的油墨清洁器和版清洁器或显影剂等的作
5 用而损坏。换句话说，该平版印刷版的耐化学性和印刷持久性较差。

为解决上述问题，已经公开了一种平版印刷版前体，它具有包括含丙烯酸树脂且碱溶性能优异的底层以及含有水不溶的碱溶性树脂和红外吸收剂的上层的记录层，所述上层在碱性水溶液中的溶解性曝光后大大提高
10 （例如，参见日本专利申请公开(JP-A)10-250255）。

根据该平版印刷版前体，它可以改善灵敏度和耐化学性。然而，仍然存在一些问题：例如，(1)载体和记录层之间的粘附力不够；(2)底层边缘被在成像区域和非成像区域之间的边界处的碱性显影剂损坏，从而导致称为“侧边”现象，结果，图像的 ON/OFF 变得不清楚并且图像的明锐度降低；
15 和(3)尤其是在小面积成像区域内，记录层易于脱落，而且网点或细线的印刷持久性差。

此外，为获得类似目的，已经提出了很多改善技术，包括使用通过在亲水载体上层压含有碱溶性树脂的底层以及红外敏感并耐碱性显影（alkali-development-resistive）的上层形成的平版印刷版前体生产印刷版
20 的方法（例如，参见 JP-A-11-194483）。然而，使用该方法也有问题，因为由于所使用碱性溶树脂的耐化学性差，因此当版清洁器等接触底层末端时，它会刺穿层而损害其膜强度，由此记录层变成容易脱层。

因此，难于成功地将取决于底层膜强度的印刷持久性和耐化学性结合起来（如果为改善印刷持久性增加底层膜强度，那么耐化学性就下降）。

25

发明内容

发明概述

本发明是鉴于上述与传统工艺相关的问题而完成的，旨在提供一种可以通过基于数字信号的扫描曝光而直接形成印刷版的阳图型平版印刷版前体，其就可以形成清晰图像来说在高度精细图像的可复制性方面是优越
30

的，而且在印刷持久性和小面积成像区域如网点和细线的耐化学性方面都是优越的。

在深入研究后，发明人发现上述目的可以通过形成包括具有作为平版印刷版前体的记录层的特殊结构的酚树脂的底层而实现，由此而完成了本
5 发明。

本发明的平版印刷版前体包括载体和位于载体上的记录层，该记录层包括底层和位于底层的上层，其中底层包含在主链结构中具有酚骨架和脲键的树脂，而上层含有水不溶的碱溶性树脂和红外吸收剂，在碱性水溶液中上层的溶解性通过曝光而增加。

10 在发明中的上述构成因素的作用机理尚未完全理解。在本发明的平版印刷版前体的底层中使用的在主链结构中具有酚骨架和脲键的树脂（下文有时表示为特定酚树脂）在膜强度方面是优异的，即使当它自身被用于形成膜时，因此，它有助于改善印刷持久性。因为与传统已知的丙烯酸碱溶性树脂相比，特定酚醛树脂在有机溶剂等中也有优异的耐溶解性，因此它
15 不容易被版清洁器等的作用损坏。

此外，由于在树脂中酚式羟基的存在，对于包含在上层中的碱溶性树脂具有良好的亲合力，而且上层和底层之间的粘附力是良好的。因为这点，高膜强度和高耐化学性在成像区域即记录层的上层作为耐碱性显影层存在的区域中有效实施。

20 此外，由于与耐碱性显影层(上层)的优异粘附力，即使在小面积成像区域中优异的印刷持久性也显示出来。

另一方面，因为上层的固有的碱溶性，已从上层被去除的非成像区域溶解并迅速分散在碱性显影剂中，而由于该原因底层被认为在精细图像的可形成性方面是优越的。

25 简而言之，根据本发明，可以提供一种可以直接通过基于数字信号扫描曝光而生产的阳图型平版印刷版前体，其就可以形成清晰图像来说在高度精细图像的可复制方面是优越的，而且在印刷持久性和小面积成像区域如网点和细线的耐化学性方面都是优越的。

30 发明详述

下面详细解释本发明。

本发明的平版印刷版前体包括载体和位于载体上的记录层，而该记录层包括底层和位于底层的上层，其中底层包含在主链结构中具有酚骨架和脲键的树脂，其中上层含有水不溶的碱溶性树脂和红外吸收剂，而且上层在碱性水溶液中的溶解性通过曝光而增加。

下面逐一详细描述本发明的平版印刷版前体的组成。

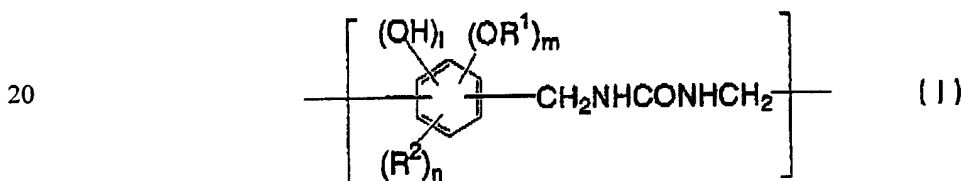
[包括在主链结构具有酚骨架和脲键的树脂的底层]

本发明的底层特征在于包括在主链中具有酚骨架和脲键的树脂。

此处使用的特定的酚树脂是在主链中具有酚骨架和脲键(-NHCONH-)的树脂。在主链中的酚式羟基可以是酯、醚等的衍生物。该树脂优选在水中不溶但在碱性水溶液中溶解，并优选由二羟甲基脲和单体缩聚而产生的树脂，所述单体选自由酚类、双酚、羟基萘和对-甲酚/甲醛的低分子量缩合化合物组成的组。

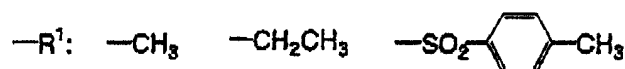
在特定的酚树脂中，酚式羟基可以被选自由醚基团、酯基团、脲基团和碳酸酯基团组成的组的取代基取代。

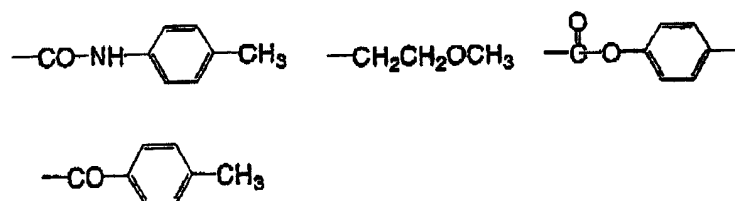
该特定的酚树脂的具体实例包括具有下式(I)表示的结构单元的树脂。



在式(I)中， R^1 表示醚残基、酯残基、氨基甲酸乙酯残基或碳酸酯残基。 R^2 表示具有1—20个碳原子的单价有机残基。该有机残基可以有一个取代基。

R^1 和 R^2 优选下面具体示出的基团。当 R^2 具有一个取代基时，可以被引入的取代基的实例包括具有高达12个碳原子的烃基、烷氧基、酯基、乙酰基、取代的氨基、脲基和卤素原子。





5 $-\text{R}^2$: $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

“l”表示 1—4 的整数。m 和 n 各自单独表示 0 或 1—3 的整数。此处，“l”+m+n 为 1—4。

能够在本发明中优选使用的特定的酚树脂可以例如通过使具有酚骨架和 N,N'-二羟甲基尿素 (DMU) 的单体进行缩聚而获得。

10 本发明的特定的酚树脂可以是酚式羟基通过改性反应被取代基取代的树脂。取代基的具体实例包括醚基 ($-\text{OR}^0-$)、酯基 ($-\text{OCOR}^0-$) 氨基甲酸乙酯基 ($-\text{OCONHR}^0-$) 和碳酸酯基 ($-\text{OCO}_2\text{R}^0-$)。从改善耐溶剂性观点考虑, 优选使用该改性的特定的酚树脂。 R^0 表示具有 1—20 个碳原子的烃基。该烃基可以具有一个取代基。

15 该特定的酚树脂的改性反应实例包括与有机卤化物、有机硅烷化合物或有机甲硅烷基氯化物的取代反应以及与反应性化合物如异氰酸酯化合物或环氧化合物的加成反应。

具体而言, 在碱化合物存在下进行的特定的酚树脂反应实例包括如下。该改性树脂的实例包括从与有机卤化合物反应获得的醚衍生物、从与有机甲硅烷基氯化物反应获得的甲硅烷基醚衍生物、从与有机硅烷或硅氧烷反应获得的甲硅烷基醚衍生物、从与有机酸氯化物如有机酸氯化物、有机磺酰氯化物或有机磷酸氯化物反应获得的酯衍生物、以及从与氯甲酸酯反应获得的碳酸酯衍生物。还优选从与异氰酸酯的加成反应获得的氨基甲酸乙酯衍生物以及从与环氧化合物的加成反应获得的醚衍生物。

25 根据本发明的特定酚树脂优选具有上面式(I)表示的结构单元的酚树脂。从耐溶剂性和易处理考虑, 优选在分子中包含 10—100 质量%、更优选包含 50—100 质量%的式 (I) 表示的结构单元的树脂。

除式(I)外的共聚组成的具体实例包括具有(1)酚式羟基、(2)氨基磺酰基或(3)活性酰亚胺基的结构单元。更具体的优选实例为双酚 As 和蔡, 这两者都是酚。

30

至于特定的酚树脂的分子量，从耐溶剂性和在涂层溶剂中的溶解度的观点考虑，重均分子量优选为 1,000 或更高，更优选为 2,000—50,000，而数均分子量优选为 500 或更高，更优选为 1,000—20,000。

在本发明使用的特定的酚树脂是迄今已知的并且是作为光敏组合物公开的，例如在 JP-A-2003-315995 中公开。然而，为了将树脂用作记录层的最外层，存在一些需要解决的关于着墨性能等的问题。然而，发现通过在多层记录层的底层使用树脂，可表现出关于图像明锐度和网点印刷持久性的优异效果。

特定的酚树脂可以在底层中单独使用或者两种或多种类型组合使用。

以总固体含量计，包含在本发明底层的组成中的特定酚树脂的含量为 20—95 重量%，优选 50—80 重量%。

如果本发明的效果不会被损害，本发明底层的组成还可以包含除特定的酚树脂外的另外的树脂。因为底层自身尤其是在非成像区域中必需表现出碱溶解性，因此必需选择不损害该性质的树脂。

从该观点考虑，能够与特定的酚树脂一起使用的树脂的一个实例为水不溶的碱溶性树脂。特别优选实例包括聚酰胺树脂、环氧树脂、聚缩醛树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂和线型酚醛清漆型酚树脂。

相对于特定的酚树脂，其混合量优选为高达 50 质量%。

[含水不溶碱溶性树脂和红外吸收剂的上层，该层在碱性水溶液中的溶解性通过曝光提高]

本发明的上层特征在于含有水不溶碱溶性树脂（下面有时称作“碱溶性树脂”）和红外吸收剂，而且上层在碱性水溶液中的溶解性通过曝光提高。本发明的上层组成将在下面描述。

（水不溶碱溶性树脂）

可以在本发明的上层中使用的碱溶性树脂并没有特别的限制，只要它具有在与碱性显影剂接触时能溶解在碱性显影剂中的性质，其优选实例为在聚合物的主链和/或侧链中含有酸性基团的均聚物和共聚物或它们的混

合物。

具有酸性基团的碱溶性树脂的实例包括在分子中含有官能团的聚合物化合物，所述官能团选自(1)酚式羟基基团，(2)氨磺酰基和(3)活性酰亚胺。其具体实例包括下面的，但本发明并没有限制于这些。

5 (1)包括酚式羟基的大分子化合物的实例可以包括酚醛清漆树脂如酚和甲醛的缩合聚合物、间-甲酚和甲醛的缩合聚合物、对-甲酚和甲醛的缩合聚合物、间-甲酚/对-甲酚的混合物与甲醛的缩合聚合物，以及酚/甲酚（间、对或间/对混合物）与甲醛的缩合聚合物；和连苯三酚和丙酮的缩合共聚物。

10 作为具有酚式羟基的大分子化合物，它优选使用除上述化合物外的在侧链具有酚式羟基的大分子化合物。在侧链具有酚式羟基的大分子化合物的实例包括通过使包含具有一个或多个酚式羟基和一个或多个可聚合不饱和键的低分子化合的可聚合单体均聚合或使该单体与其它可聚合物单体共聚合而获得的大分子化合物。

15 具有酚式羟基的可聚合单体的实例包括丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，每一个都具有酚式羟基或羟基苯乙烯。可优选使用的可聚合单体的具体实例包括 N-(2-羟苯基)丙烯酰胺、N-(3-羟苯基)丙烯酰胺、N-(4-羟苯基)丙烯酰胺、N-(2-羟苯基)甲基丙烯酰胺、N-(3-羟苯基)甲基丙烯酰胺、N-(4-羟苯基)甲基丙烯酰胺、邻-羟苯基丙烯酸酯、间-羟苯基丙烯酸酯、对-羟苯基丙烯酸酯、邻-羟苯基甲基丙烯酸酯、间-羟苯基甲基丙烯酸酯、对-羟苯基甲基丙烯酸酯、邻-羟基苯乙烯、间-羟基苯乙烯、对-羟基苯乙烯、2-(2-羟苯基)乙基丙烯酸酯、2-(3-羟苯基)乙基丙烯酸酯、2-(4-羟苯基)乙基丙烯酸酯、2-(2-羟苯基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(3-羟苯基)乙基甲基丙烯酸酯和 2-(4-羟苯基)乙基甲基丙烯酸酯。两种或更多种类型的
20 的这些具有酚式羟基的树脂可以组合使用。而且，可以一起使用如美国专利 4,123,279 的说明书中描述的具有作为取代基的含 3—8 个碳原子的烷基的酚与甲醛的缩合聚合物如叔-丁基酚甲醛树脂和辛基酚甲醛树脂。

25 (2)具有氨磺酰基的碱溶性大分子化合物的实例包括通过具有氨磺酰基的可聚合单体的均聚合或通过该单体与其它可聚合单体的共聚合而获得的大分子化合物。具有氨磺酰基的可聚合单体的实例包括含有低分子化
30

合物和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合单体，所述低分子化合物在其一个分子中具有一个或多个氨磺酰基-NH-SO₂，其中至少一个氢原子加到氮原子上。在这些化合物中，优选具有丙烯酰基、烯丙基或乙烯氧基和取代或单取代的氨磺酰基或取代磺酰亚胺基的低分子化合物。

- 5 (3)具有活性酰亚胺基的碱溶性大分子化合物优选分子本身具有活性酰亚胺基的那些化合物。该大分子化合物的实例包括通过使包含具有一个或多个活性酰亚胺基的低分子化合物和一个或多个可聚合不饱和键的可聚合单体的均聚合或者通过该单体与其它可聚合单体的共聚合而获得的大分子化合物。

- 10 具体地，作为该化合物，例如可适当使用 N-(对-甲苯磺酰基)甲基丙烯酰胺和 N-(对-甲苯磺酰基)丙烯酰胺。

- 在本发明中使用的碱溶性树脂优选是通过具有酚式羟基的可聚合单体、具有氨磺酰的可聚合单体和具有活性酰胺基的可聚合单体中的两种或更多种聚合而获得的聚合物化合物。对于可聚合单体的共聚合比和可聚合单体的结合没有特别的限制。当具有氨磺酰的可聚合单体和/或具有活性酰
- 15 亚胺基的可聚合单体与具有酚式羟基的可聚合单体共聚合时，特别地，被混合的这些组成的重量比优选为 50:50—5:95，而且特别优选为 40:60—10:90。

- 它也优选在本发明中使用的碱溶性树脂为通过除选自具有酚式羟基的可聚合单体、具有氨磺酰的可聚合单体和具有活性酰亚胺基的可聚合单体中的一种或两种或更多种可聚合单体外的其它可聚合单体共聚而获得的聚合物化合物。在该情况下优选决定使用的共聚比使得以 10 摩尔%或更多、更优选 20 摩尔%或更多的量包含具有碱溶性的单体。如果衍生自具有碱溶性的单体的共聚组分的量为小于 10 摩尔%，则碱溶性容易不足并且显影范围趋于减小。
- 20 且显影范围趋于减小。
- 25 可以使用的其它可聚合单体的实例包括下列化合物(m1)–(m12)，但本发明并不限制于这些。

 (m1)具有脂肪族羟基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯如丙烯酸(2-羟乙基)酯或甲基丙烯酸(2-羟乙基)酯。

- 30 (m2)丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸

丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸（2-氯乙基）酯和丙烯酸缩水甘油酯。

(m3) 甲基丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸（2-氯乙基）酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

(m4) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-己基甲基丙烯酰胺、N-环己基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺、N-硝基苯基丙烯酰胺和 N-乙基-N-苯基丙烯酰胺。

(m5) 乙烯基醚如乙基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、羟乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚和苯基乙烯基醚。

(m6) 乙烯基酯如乙烯基乙酸酯、乙烯基氯乙酸酯、乙烯基丁酸酯和乙烯基苯甲酸酯。

(m7) 苯乙烯如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯和氯甲基苯乙烯。

(m8) 乙烯基酮如甲基乙烯基酮、乙基乙烯基酮、丙基乙烯基酮和苯基乙烯基酮。

(m9) 烯炔如乙烯、丙烯、异丁烯、丁二烯和异戊二烯。

(m10) N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯腈和甲基丙烯腈。

(m11) 不饱和酰亚胺如马来酰亚胺、N-丙烯酰基丙烯酰胺、N-乙酰基甲基丙烯酰胺、N-丙酰基甲基丙烯酰胺和 N-(对氯苯甲酰基) 甲基丙烯酰胺。

(m12) 不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐和衣康酸。

如果在本发明中使用的碱溶性树脂为具有酚式羟基的可聚合单体、具有氨磺酰的可聚合单体和具有活性酰亚胺的可聚合单体的均聚物或共聚物，它优选具有 2,000 或更高的重均分子量以及 500 或更高的数均分子量。更优选具有 5,000—300,000 的重均分子量和 800~250,000 的数均分子量，而分散度（重均分子量/数均分子量）为 1.1—10。

如果在本发明中使用的碱溶性树脂为酚-甲醛树脂或甲酚-醛树脂，则它特别优选具有 500—20,000 的重均分子量和 200~10,000 的数均分子量。

从能够在未曝光区域形成强的氢键同时在曝光区域容易释放一些氢键考虑,在本发明中使用的碱溶性树脂优选为具有酚式羟基的树脂。特别地,酚醛清漆树脂优选作为具有酚式羟基的树脂。

在本发明中,在碱性水溶液中溶解速率不相同的两种或更多种碱溶性树脂可以作为混合物使用,而且在该情况下,它们的混合比可以随意地决定。作为优选与含有酚式羟基树脂混合的碱溶性树脂,优选丙烯酸树脂,因为它与具有酚式羟基的树脂具有低相容性,更优选具有氨磺酰的丙烯酸树脂。

从记录层的灵敏度和持久性考虑,以上层总固体含量计,在本发明上层的碱溶性树脂含量优选为 50—98 质量%。如果两种或更多种碱溶性树脂组合使用,则含量指的是树脂的总含量。

[红外吸收剂]

在本发明的平版印刷版前体中,在记录层的上层必需加入红外吸收剂。红外吸收剂的加入使记录层对红外激光敏感。作为红外吸收剂,已知作为红外吸收染料的各种染料都可以使用,而没有任何特别的限制,只要它们在 750~1400 nm 的波长具有最大吸收,并且它们吸收该波长的光以产生热。

有利于在本发明中使用的红外射线吸收染料包括可商购的染料以及在文献中描述的公知染料(例如,“Dye manual”, the Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan Ed., 1970)。它们的具体实例包括偶氮染料、金属配合物盐偶氮染料、吡唑啉酮偶氮染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料等。在这些染料中,吸收红外光的染料或吸收近红外光的染料在本发明中特别优选,因为它们适合与具有在红外光或近红外区域的波长的激光一起使用。

这些红外射线吸收染料和近红外射线吸收染料的典型实例包括在 JP-A-58-125246、59-84356、59-202829 和 60-78787 中描述的花青染料; JP-A-58-173696、58-181690 和 58-194595 等中描述的次甲基染料; 在 JP-A-58-112793、58-224793、59-48187、59-73996、60-52940 和 60-63744 等中描述的蒽醌染料; 在 JP-A-58-112792 等中描述的 squarylium 染料; 在英国专利 434,875 中描述的花青染料等。

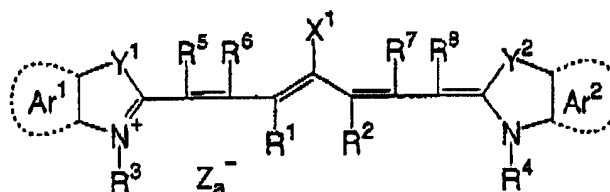
染料的优选实例包括在美国专利 5,156,938 中描述的红外吸收敏化剂；在美国专利 3,881,924 中描述的芳基苯并（硫代）吡喃鎓盐；在 JP-A-57-142645 中描述的三次甲基噻喃鎓盐；在 JP-A-58-181051、58-220143、59-41363、59-84248、59-84249、59-146063 和 59-146061 中描述的吡喃鎓化合物；在 JP-A-59-216146 中描述的花青染料；在美国专利 4,283,475 中描述的五次甲基硫代吡喃鎓盐等；在日本审查专利公开号 5-13514 和 5-19702 中描述的吡喃鎓化合物等；商购产品如 Epolin, Inc. 生产的 Epolight III-178、Epolight III-130 和 Epolight III-125 等。

染料的其它优选实例包括在美国专利 4,756,993 中描述的式(I)和(II)表示的红外吸收染料。

在这些染料中特别优选花青染料、Squalelium 染料、吡喃鎓盐、镍/硫醇盐配合物和假吲哚花青染料。还更优选花青染料和假吲哚花青染料。特别优选染料的一个实例为下面示出的式(a)表示的花青染料。

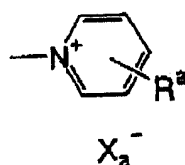
通式 (a)

15



在通式(a)中， X^1 表示氢原子、卤素原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 （其中 X^2 表示氧原子或硫原子， L^1 表示具有 1—12 个碳原子的烃基，具有杂原子的芳香环基团或含有杂原子并具有 1—12 个碳原子的烃基，而这里指的杂原子为 N、S、O、卤素原子或 Se 或者是下面表示基团：

25



其中 Xa^- 具有与 Za^- 相同的限定，这将在稍后描述，而 R^a 表示选自氢原子、烷基、芳基、取代或未取代氨基或卤素原子的取代基；

R^1 和 R^2 各自单独表示具有 1—12 个碳原子的烃基，而从本发明的光敏组合物的储存稳定性考虑，当它在用于形成平版印刷版前体的记录层的

涂敷溶液中使用时, 优选 R^1 和 R^2 各自单独表示具有 2 个或更多个碳原子的烃基, 更优选 R^1 和 R^2 彼此键接以形成 5-元或 6-元环。

Ar^1 和 Ar^2 可以相同或不同, 每个都表示可以具有一个取代基的芳香烃基。芳香烃基的优选实例包括苯和萘环。取代基的优选实例包括具有 12 个或更少的碳原子的烃基、卤原子和具有 12 个或更少碳原子的烷氧基。

Y^1 和 Y^2 可以相同或不同, 每个都表示硫原子或具有 12 个或更少碳原子的二烷基亚甲基。

R^3 和 R^4 可以相同或不同, 每个都表示具有 20 个或更少碳原子的烃基, 并且可以有一个取代基。取代基的优选实例包括具有 12 个或更少碳原子的烷氧基、羧基和磺基。

R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同或不同, 每个都表示氢原子或具有 12 个或更少碳原子的烃基, 而且因为它们的原料都可以容易获得, 因此每个优选表示氢原子。

此外, Za^- 表示抗衡阴离子。应该指出的是当式(a)表示的花青染料在它的结构中具有阴离子取代基并不需要中和电荷时, Za^- 是不需要的。鉴于记录层涂敷溶液的储存性, Za^- 优选为卤素离子、高氯酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子或磺酸根离子, 特别优选高氯酸根离子、六氟磷酸根离子或芳基磺酸根离子。

可以在本发明中优选使用的式(a)表示的花青染料的实例包括在 JP-A-2001-133969 中[0017]—[0019]段中描述的那些。

从灵敏度考虑, 尽管红外吸收剂作为必要组分包含在记录层的上层中, 但是它也可以包含在底层中。通过将红外吸收剂加入到底层中, 由于在曝光区域局部产生热而可以改善灵敏度。而且, 通过加入具有溶解抑制性的物质如作为红外吸收剂的花青染料, 可以使底层用作热敏记录层。当红外吸收剂加入到上层和底层中时, 这两层可以使用相同的化合物或者备选可以使用不相同的化合物。

此外, 该红外吸收剂可以加入到记录层或备选可以加到从记录层中分离形成的其它层中。当红外吸收剂加入到除记录层外的层中时, 需要将其加入到邻接记录层的层中。

红外吸收剂如上面提供作为优选染料的花青染料可以用作通过与碱溶

性树脂相互作用的形成而抑制上述碱溶性树脂溶解的试剂。当使用作为红外吸收剂的化合物而非具有溶解抑制性的这种化合物时，需要加入下面提到的溶解抑制剂到上层中。

至于所加入的红外吸收剂的量，以上层的总固体含量计，它可以以 0.01—50 质量%、优选 0.1—30 质量%以及特别优选为 1.0—30 质量%的量加入到上层中。如果含量低于 0.01 质量%，则灵敏度降低。如果超过 50 质量%，则上面记录层的均匀性变差，而且上面记录层的持久性降低。

红外吸收剂可以任选也加入到底层中。当加入到底层时，以底层的总固体含量计，以 0—20 质量%，优选为 0—10 质量%，特别优选为 0—5 质量%的量添加是理想的。

在红外吸收剂加入到底层的情况下，如果使用具有溶解抑制性的红外吸收剂，底层的溶解性降低。在另一方面，因为红外吸收剂在红外激光曝光时产生热，因而底层的溶解性期望由于加热而提高。因此，所加入化合物的种类及其用量应该由这些特征之间的平衡考虑而决定。

[显影抑制剂]

需要将显影抑制剂包含在本发明的上层中用于改善抑制作用（抑制溶解的功能）。

在本发明中使用的显影抑制剂并没有特别的限制，只要它引起与碱溶性树脂的相互作用，以便在显影剂中的碱溶性树脂的溶解性在未曝光区域基本上降低，而在曝光区域，碱溶性树脂表现出降低的相互作用并溶解在显影剂中。特别地，优选使用季铵盐和聚乙二醇类型的化合物。当具有作为显影抑制剂功能的化合物用作红外吸收剂时，不需要加入如下面描述的显影抑制剂。

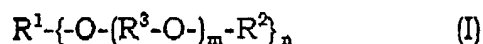
季铵盐并没有限制于具体的种类，其实例包括四烷基铵盐、三烷基芳基铵盐、二烷基二芳基铵盐、烷基三芳基铵盐、四芳基铵盐、环状铵盐和二环状铵盐。

其具体实例包括四丁基溴化铵、四戊基溴化铵、四己基溴化铵、四辛基溴化铵、四（十二烷基）溴化铵、四苯基溴化铵、四萘基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基碘化铵、四硬脂酰基溴化铵、（十二烷基）三甲基溴化

铵、硬脂酰基三甲基溴化铵、(二十二烷基)三甲基溴化铵、(十二烷基)三乙基溴化铵、苄基三甲基溴化铵、3-三氟甲苯基三甲基溴化铵、苄基三甲基溴化铵、二苄基二甲基溴化铵、二硬脂酰基二甲基溴化铵、三硬脂酰基甲基溴化铵、苄基三乙基溴化铵、羟苯基三甲基溴化铵和 N-甲基吡喃鎓溴化物。特别地, 优选在日本专利申请 2001-226297、2001-370059 和 2001-398047 中公开的季铵盐。

以上层全部固体含量计, 被加入的(固体)季铵盐的量优选为 0.1—50 质量%, 更优选为 1—30 质量%。当季铵盐的量为 0.1 质量%或更低时, 盐的抑制溶解作用降低, 这是不优选的。当季铵盐的量为大于 50%或更多时, 对碱溶性树脂的成膜性能有不利影响。

聚乙二醇类型化合物并不限制于具体种类, 可以是具有下面通式(I)表示的结构的化合物:



其中 R^1 表示多元醇残基或多元酚残基; R^2 表示氢原子或可以有一个取代基并且每个具有 1—25 个碳原子的烷基、烯基、炔基、烷酰基、芳基或芳酰基 (aryloyl); R^3 表示可以有一个取代基的烯基; 平均起来, m 和 n 分别是 10 或更大的整数和 1 或更大和 4 或更小的整数。

通式(I)表示的聚乙二醇类型化合物的实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇烷基醚、聚丙二醇烷基醚、聚乙二醇芳基醚、聚丙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基芳基醚、聚乙二醇烷基芳基醚、聚乙二醇甘油酯、聚丙二醇甘油酯、聚乙烯山梨糖醇酯、聚丙二醇山梨糖醇酯、聚乙二醇脂族酸酯、聚丙二醇脂族酸酯、聚乙二醇化的 (polyethylene glycolized) 乙二胺、聚丙二醇化的乙二胺、聚乙二醇化的二亚乙基三胺和聚丙二醇化的二亚乙基三胺。

其具体实例包括聚乙二醇 1000、聚乙二醇 2000、聚乙二醇 4000、聚乙二醇 10,000、聚乙二醇 20,000、聚乙二醇 5000、聚乙二醇 100,000、聚乙二醇 200,000、聚乙二醇 500,000、聚丙二醇 1500、聚丙二醇 3000、聚丙二醇 4000、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇乙基醚、聚乙二醇苯基醚、聚乙二醇二甲基醚、聚乙二醇二乙基醚、聚乙二醇二苯基醚、聚乙二醇十二

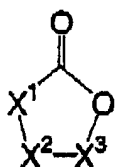
烷基醚、聚乙二醇二(十二烷基)醚、聚乙二醇壬基醚、聚乙二醇十六
 烷基醚、聚乙二醇硬脂酰基醚、聚乙二醇二硬脂酰基醚、聚乙二醇二十二
 烷基醚、聚乙二醇二(二十二烷基)醚、聚丙二醇甲基醚、聚丙二醇乙基
 醚、聚丙二醇苯基醚、聚丙二醇二甲基醚、聚丙二醇二乙基醚、聚丙二醇
 5 二苯基醚、聚丙二醇十二烷基醚、聚丙二醇二(十二烷基)醚、聚丙二醇
 壬基醚、聚乙二醇乙酰基酯、聚乙二醇二乙酰基酯、聚乙二醇苯甲酸酯、
 聚乙二醇十二烷基酯、聚乙二醇二(十二烷基)酯、聚乙二醇壬酸、聚乙
 二醇棕榈酸酯、聚乙二醇硬脂酰基酯、聚乙二醇二硬脂酰基酯、聚乙二醇
 二十二烷酸酯、聚乙二醇二(二十二烷基)酸酯、聚丙二醇乙酰基酯、聚
 10 丙二醇二乙酰基酯、聚丙二醇苯甲酰基酯、聚丙二醇二苯甲酰基酯、聚丙
 二醇十二烷基酸酯、聚丙二醇二(十二烷基酸)酯、聚丙二醇壬酸酯、聚
 乙二醇甘油醚、聚丙二醇甘油醚、聚乙二醇山梨糖醇醚、聚丙二醇山梨糖
 醇醚、聚乙二醇化的乙二胺、聚丙二醇化的乙二胺、聚乙二醇化的二亚乙
 基三胺、聚丙二醇化的二亚乙基三胺和聚乙二醇化的五亚甲基基六胺。

15 从显影抑制效果和图像形成性考虑，以上层的全部固体含量计所加入
 聚乙二醇化合物的量优选为 0.1—50 质量%，更优选为 1—30 质量%。

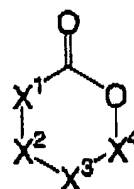
如果采用用于获得高度抑制（即，抑制溶解的能力）的方式，则记录
 层的灵敏的降低。在这种情况下，为了防止灵敏度变低，向组合物中加入
 内酯化合物是有效的。很明显当显影剂穿透到记录层的曝光部分（即，抑
 20 制作用被取消的区域）时，该内酯化合物与显影剂反应以生成新的羧酸化
 合物，由此记录层的曝光区域的溶解得到促进以改善了灵敏度。

该内酯化合物并没有限制于具体种类。其实例包括由下面通式(L-I)和
 (L-II)表示的化合物：

25



通式(L-I)



通式(L-II)

30

在通式(L-I)和(L-II)中, X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 可以相同或不同, 而且每个都表示二价非金属原子或构成部分环的非金属原子基团。它们可以各自单独具有一个取代基。优选在通式(L-I)的 X^1 、 X^2 和 X^3 中的至少一个以及在通式(L-II)的 X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 中的至少一个都各自具有吸电子的取代基或被吸电子基团的取代的取代基。

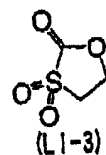
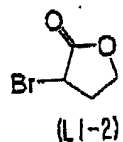
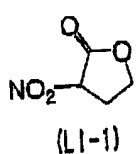
非金属原子或非金属原子基团优选为选自亚甲基、亚硫酰基、羰基、硫代羰基、磺酰基以及硫、氧和硒原子的原子或原子基团, 更优选为选自亚甲基、羰基和磺酰基的原子基团。

在本发明中所指的吸电子取代基(或基团)表示具有正 Hammett 取代常数 σ_p 的基团。关于 Hammett 取代常数, 可以参考如下: Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No.11, 1207—1216 等。具有正 Hammett 取代常数 σ_p 的吸电子基团的实例包括卤素原子(如氟原子(σ_p 值: 0.06)、氯原子(σ_p 值: 0.23)、溴原子(σ_p 值: 0.23)和碘原子(σ_p 值: 0.18)); 三卤烷基(如三溴甲基(σ_p 值: 0.29)、三氯甲基(σ_p 值: 0.33)和三氟甲基(σ_p 值: 0.54)); 氰基(σ_p 值: 0.66); 硝基(σ_p 值: 0.78); 脂肪族、芳香族或杂环磺酰基(如甲烷磺酰基(σ_p 值: 0.72)); 脂肪族、芳香族或杂环酰基(如乙酰基(σ_p 值: 0.50)和苯甲酰基(σ_p 值: 0.43)); 炔基(如 $C\equiv CH$ (σ_p 值: 0.23)); 脂肪族、芳香族或杂环氧羰基(如甲氧羰基(σ_p 值: 0.45)和苯氧羰基(σ_p 值: 0.44)); 以及氨基甲酰基(σ_p 值: 0.36); 氮磺酰基(σ_p 值: 0.57); 亚砷; 杂环基; 桥氧基; 和磷酰基。

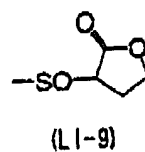
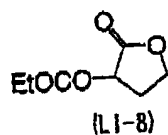
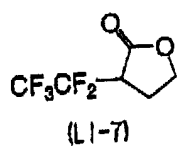
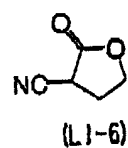
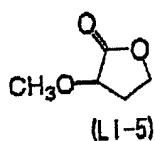
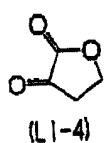
吸电子基团的优选实例包括酰胺基、偶氮基、硝基、具有 1—5 个碳原子的氟烷基、腈基、具有 1—5 个碳原子的烷氧羰基、具有 1—5 个碳原子的酰基、具有 1—9 个碳原子的烷基磺酰基、具有 6—9 个碳原子的芳基磺酰基、具有 1—9 个碳原子的烷基亚硫酰基、具有 6—9 个碳原子的芳基亚硫酰基、具有 6—9 个碳原子的芳基羰基、硫代羰基、具有 1—9 个碳原子的含氟烷基、具有 6—6 个碳原子的含氟芳基、具有 3—9 个碳原子的含氟烯丙基、桥氧基和卤素原子。这些吸电子基团的更优选实例包括硝基、具有 1—5 个碳原子的氟烷基、腈基、具有 1—5 个碳原子的烷氧羰基、具有 1—5 个碳原子的酰基、具有 6—9 个碳原子的芳基磺酰基、具有 6—9 个碳原子的芳基羰基、桥氧基和卤素原子。

下面解释通式(L-I)和(L-II)表示的化合物的具体实例。然而,在本发明中,该化合物并没有限制于这些化合物。

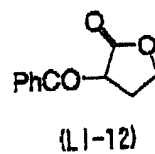
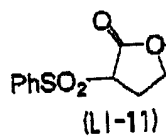
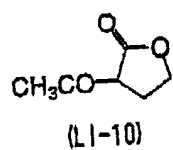
5



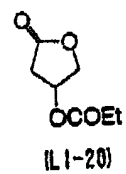
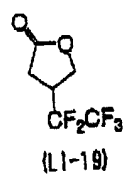
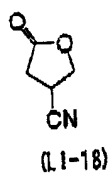
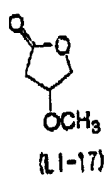
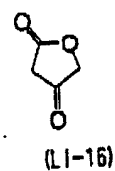
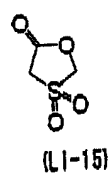
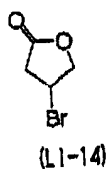
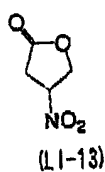
10



15

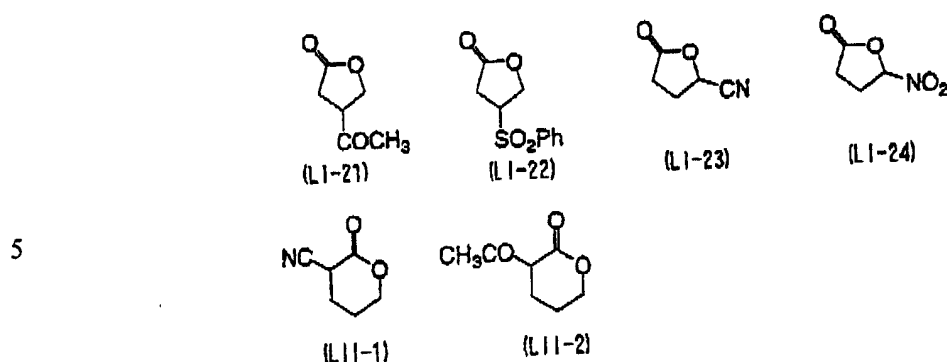


20



25

30



从化合物的更好效果考虑,以上层全部固体含量计,所加入的通式(L-I)和(L-II)表示的化合物的(固体)含量优选为 0.1—50 质量%,更优选为 1—30 质量%。

在本发明中内酯化合物可以单独使用或者其两种或更多种组合使用。在使用由通式(L-I)表示的化合物的两种或更多种类型或者是使用由通式(L-II)表示的化合物的两种或更多种类型的情况下,如果化合物的加入总量为上述范围内,则这些化合物的加入量之间的比值可以任意设定。

此外,为了改善成像区域对于显影剂的抑制作用,与一种物种组合使用是理想的,所述物质可热分解并且基本降低未分解状态的碱溶性树脂的溶解性,如鎘盐,邻-醌二叠氮化物,芳香族砷化合物和芳香族磺酸盐化合物。

在本发明中使用的鎘盐的实例包括二偶氮鎘盐、铵盐、磷鎘盐、碘鎘盐、铊盐、铯盐和 arseninum salts。

其特别优选的实例包括在 S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974), T. S. Bal 等, *Polymer*, 21, 423 (1980)和 JP-A-5-158230 中描述的二偶氮鎘盐;在 USP 4,069,055 和 4,069,056 以及 JP-A-3-140140 中描述的铵盐;在 D. C. Necker 等, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984), C. S. Wen 等, *The Proc. Conf. Rad. Curing ASIA* 478 页, Tokyo, Oct. (1988)以及 USP 4,069,055 和 4,069,056 中描述的磷鎘盐;在 J. V. Crivello 等, *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977), *Chem. & Eng. New*, Nov. 28, 31 页 (1988), EP-104,143, USP 5,041,358, EP-4,491,628 和 JP-A-2-150848 和 2-296514 中描述的碘鎘盐;在 J. V. Crivello 等, *Polymer J.* 17, 73 (1985), J. V. Crivello 等 *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978), W. R. Watt 等, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789

(1984), J. V. Crivello 等, Polymer Bull., 14, 279 (1985), J. V. Crivello 等, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981), J. V. Crivello 等, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979), EP 370,693、233,567、297,443 和 297,442, USP 4,933,377、3,902,114、4,491,628、4,760,013、4,734,444 和 2,833,827 以及
5 DE 专利 2,904,626、3,604,580 和 3,604,581 中描述的铊盐; J. V. Crivello 等, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), J. V. Crivello 等, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 中描述的镱盐; 以及在 C. S. Wen 等 The Proc. Conf. Rad. Curing ASIA 478 页 Tokyo, Oct. (1988) 中描述的 arsenonium salts。

10 在这些镱盐中, 特别优选二偶氮镱盐。二偶氮镱盐的特别优选实例包括在 JP-A-5-158230 中描述的盐。

用于镱盐的抗衡离子的实例包括四氟硼酸、六氟磷酸、三异丙基萘磺酸、5-硝基-邻-甲苯磺酸、5-磺基水杨酸、2,5-二甲基苯磺酸、2,4,6-三甲基苯磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸、3-溴苯磺酸、2-氟癸酰基萘磺酸、十二烷基苯磺酸、1-萘酚-5-磺酸、2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯磺酸和对甲
15 苯磺酸。其中, 特别优选六氟磷酸和烷基芳基磺酸如三异丙基萘磺酸和 2,5-二甲基苯磺酸。

醌二叠氮化物化合物优选邻-醌二叠氮化物化合物。邻-醌二叠氮化物化合物是每个具有至少一个邻-醌二叠氮基并且每个具有通过热分解而碱
20 溶性增加的化合物, 而且该化合物可以具有不同的结构。换句话说, 通过邻-醌二叠氮化物化合物热分解以使它们对显影抑制剂的抑制丧失的作用和邻-醌二叠氮化物化合物本身变成碱溶物质的作用而使其有助于上层的溶解。

例如, 该邻-醌二叠氮化物化合物可以是在 J Cohser "Light-Sensitive
25 Systems" (John & Wiley & Sons. Inc.), 339-352 页中描述的化合物。特别优选邻-醌二叠氮化物的磺酸酯或氨磺酰, 这通过邻-醌二叠氮化物与芳香族多羟基化合物或芳香族氮化合物的反应而获得。也优选由在日本专利申请公开 (JP-B) -43-28403 中描述的苯醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯与连苯三酚-丙酮树脂制备的酯; 由在 USP-3046120 和 3188210
30 中描述的苯醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯与酚-甲醛

树脂制备的酯。

此外，优选由萘醌(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯与酚-甲醛树脂或甲酚-甲醛树脂制备的酯，以及由萘醌(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯与连苯三酚-丙酮树脂制备的酯。其它有用的邻-醌二叠氮化物化合物在很多审查或未审查专利文献中
5 报道和公开，例如，JP-A-47-5303、48-63802、48-63803、48-96575、49-38701和 48-13354，JP-B-41-11222、45-9610 和 49-17481，USP-2,797,213、3,454,400、3,544,323、3,573,917、3,674,495 和 3,785,825，GB 专利 1,227,602、1,251,345、1,267,005、1,329,888 和 1,330,932 以及 DE 专利 854,890。

以上层的全部固体含量计，所加入邻-醌二叠氮化物化合物的量优选为
10 1—50 质量%，更优选为 5—30 质量%，还更优选为 10—30 质量%。上述邻-醌二叠氮化物化合物可以单独使用或混合形式使用。

也可以包括在 JP-A-11-288089 中公开的已至少部分酯化的碱溶性树脂。

为了增强在记录层表面的抑制作用和增强表面的耐刮伤性，与含有作为聚合组分的（甲基）丙烯酸酯单体的聚合物组合使用是理想的，所述单
15 体在分子中具有两个或三个具有 3—20 个碳原子的全氟烷基，这正如在 JP-A-2000-187318 中描述的那样。

以上层的全部固体含量计，所加入聚合物的量优选为 0.1—10 质量%，更优选为 0.5—5 质量%。

20

[其它添加剂]

在形成记录层的底层和上层时，取决于需要还可以加入除上述基本组分外的各种添加剂，只要不损害本发明的效果。下面示出添加剂的实例，它们不仅可以加入到底层或不仅加入到上层中，也可同时加入到两层中。

25

（显影促进剂）

为改善灵敏度，可以在本发明记录层的上层和/或底层中加入酸酐、酚化合物和有机酸。

作为酸酐，优选环式酸酐。环式酸酐的具体实例包括在美国专利
30 4,115,128 中描述的邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、

3,6-桥氧-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，琥珀酐和 1,2,4,5-苯四酸酐。无环酸酐包括乙酸酐。

酚的实例包括双酚 A、2,2'-二羟基砵、对-硝基苯酚、对-乙氧基酚、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''-三羟基三甲苯、4,4',3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三甲苯等。

另外，有机酸的实例包括在 JP-A-60-88942 和 2-96755 中描述的磺酸、亚磺酸、烷基硫酸、膦酸、磷酸酯和羧酸，以及其它，其具体实例包括对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯亚磺酸、乙基硫酸、苯基膦酸、苯基次膦酸、苯基磷酸酯、二苯基磷酸酯、苯甲酸、间苯二酸、己二酸、对甲
10 苯甲酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、苯二甲酸、对苯二酸、4-环己烯-1,2-二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一烷酸、抗坏血酸等。

以底层或上层相应的总固体含量计，在底层或上层中的酸酐、酚化合物和有机酸的含量优选为 0.05—20 质量%、更优选为 0.1—15 质量%，特别优选为 0.1—10 质量%。

15

（表面活性剂）

关于显影条件为改善可涂敷性和提高加工稳定性，本发明记录层的上层和/或底层可以含有非离子表面活性剂如在 JP-A-62-251740 和 3-208514 中描述的那些、两性表面活性剂如在 JP-A-59-121044 和 4-13149 中描述的那些、硅氧烷化合物如在 EP-A-950517 中描述的那些以及在
20 JP-A-62-170950 和 11-288093 和日本申请专利 2001-247351 中公开的含氟单体的共聚物。

非离子表面活性剂的具体实例包括脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、单甘油硬脂酸酯和聚氧乙烯
25 基壬基苯基醚。两性表面活性剂的具体实例包括烷基二（胺乙基）甘氨酸、烷基聚氨基乙基甘氨酸盐酸盐、2-烷基-N-羧乙基-N-羟乙基咪唑甜菜碱和 N-十四烷基-N,N-甜菜碱型表面活性剂（商品名：“Amorgen K”，Daiichi Kogyo Co., Ltd., 等生产）。

硅氧烷化合物优选二甲基硅氧烷和聚环氧烷的嵌段共聚物。其具体实
30 例包括聚环氧烷改性的聚硅氧烷（商品名：DBE-224、DBE-621、DBE-712、

DBP-732 和 DBP-534 (商品名, Chisso Corp.制造) 和 Tego Glide 100 (商品名, 德国的 Tego Co.制造)。

分别以在底层或上层的总固体含量计, 在底层或上层的非离子表面活性剂和两性表面活性剂的含量优选 0.01—15 质量%、更优选 0.1—5 质量%、还更优选为 0.05—0.5 质量%。

(印相剂(printing-out agent)/图像色着色剂)

本发明记录层的上层和/或底层可以包含用于在曝光加热后立即获得可见图像的印相剂, 而染料和颜料可以作为图像着色剂加入。

10 印相剂的典型实例为通过曝光加热释放酸的化合物(任选酸释放试剂)与能够形成盐的有机染料的组合。其具体实例包括在 JP-A-50-36209 和 53-8128 中描述的邻-萘醌二叠氮-4-磺酸卤化物与可形成盐的有机染料的组合; 以及在 JP-A-53-36223、54-74728、60-3626、61-143748、61-151644 和 63-58440 中描述的三卤甲基化合物与可形成盐的有机染料的组合。三卤代甲基化合物为噁唑类化合物或三嗪类化合物。这些化合物中的任一种随时间的稳定性都很优异, 并可以形成清晰的印刷-输出图像。

图像着色试剂可以是上述可形成盐的有机染料或不同于可形成盐的有机染料的其它染料, 并优选油溶染料或碱染料。其具体实例包括 Oil Yellow #101、Oil Yellow #103、Oil Pink #312、Oil Green BG、Oil Blue BOS、Oil Blue #603、Oil Black BY、Oil Black BS 和 Oil Black T-505 (商品名: Orient Chemical Industries Ltd.制造)、维多利亚纯蓝、结晶紫内酯、结晶紫 (CI42555)、甲基紫(CI42535)、乙基紫、若丹明 B (CI45170B)、孔雀绿 (CI42000)和亚甲基蓝(52015)。特别优选在 JP-A-62-293247 中描述的染料。

25 分别以在底层或上层的总固体含量计, 这些染料可以以 0.01—10 质量%、优选 0.1—3 质量%的量加入到底层或上层中。

(增塑剂)

30 本发明记录层的上层和/或底层可以含有用于使涂层膜具有弹性的增塑剂。其实例包括丁基邻苯二甲酰基、聚乙二醇、柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、二邻苯二甲酸己酯、邻苯二甲酸二辛酯、

磷酸三甲苯酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、油酸四氢糠酯以及丙烯酸或甲基丙烯酸的寡聚物或聚合物。

分别以在底层或上层的总固体含量计，增塑剂可以以 0.5—10 质量%、优选 1.0—5 质量%的量加入到底层或上层中。

5

(蜡)

为赋予耐刮伤性，可以向本发明的上层中加入降低表面的静态摩擦系数的化合物。该化合物的具体实例包括在美国专利 6,117,913 和日本专利申请 2001-261627、2002-032904 和 2002-165584 中公开的长链烷基羧酸的酯的化合物。以上层的重量计，所加入蜡的量优选为 0.1—10 质量%，更优选 0.5—5 质量%。

10

[记录层的形成]

本发明的平版印刷版前体的记录层的底层和上层可以通过将上述组分在溶剂中溶解并在合适载体中施用涂层而形成。

15

可以在此处使用的溶剂实例包括二氯乙烯、环己酮、甲基乙基酮、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇单甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧乙基乙酸酯、1-甲氧基-2-丙基乙酸酯、二甲氧基乙烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、四甲基脲、N-甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、环丁砜、 γ -丁内酯和甲苯，但是本发明不是限制于这些溶剂。这些溶剂可以单独使用或其两种或更多种组合使用。

20

原则上，形成彼此分离的底层和上层是理想的。

用于形成彼此分离的两层的方法实例包括利用包含在底层的组分和包含在上层的组分之间在溶剂中的溶解性差异的方法以及其中上层涂敷然后迅速干燥以去除溶剂的方法。

25

这些方法将在下面描述，但是用于单独涂敷两层的方法并不是限制于此。

在利用包含在底层的组分和包含在上层的组分之间在溶剂中的溶解性差异的方法中，不能溶解包含在底层包含的所有组分的溶剂系统用于涂敷上层的涂敷溶液。根据该方法，即使当进行双层涂敷时，这两层也可以完

30

全的形成分离的涂层膜。

例如，在能够溶解上层的碱溶性树脂组分的溶剂如甲基乙基酮和 1-甲氧基-2-丙醇溶剂中不溶的组分用作底层的组分，而且使用溶解底层组分的溶剂系统涂敷底层并干燥。因此，通过使用不溶解底层的溶剂如甲基乙基酮和 1-甲氧基-2-丙醇溶解含有作为主要组分的碱溶性树脂的上层组分、然后进行涂敷和干燥，由此而分开形成的两层。

在涂敷上层后迅速干燥溶剂的方法实例包括从位于基本上垂直于网状物（web）的运行方向的狭缝喷嘴中吹出高压空气的方法、通过辊（加热辊）将热能应用到网状物的底表面的方法，所述辊的内部供给加热介质如蒸汽，以及组合这些方法的方法。

为了形成新的功能，底层和上层可以部分混合以使本发明的效果保持充分表现。部分混合物可以通过控制在该利用两层之间的溶解性差异的方法的溶剂中的溶解差异或通过控制在上层涂敷然后迅速干燥以除去溶剂的方法中的干燥速率来实现。

要在载体上涂敷的底层和上层涂敷溶液中的除溶剂外组分的浓度（包括添加剂的总固体含量）分别优选为 1—50 质量%。

有各种可能的方法用于在载体上涂敷该涂层组分。其实例包括绕线棒刮涂器涂敷、旋涂、喷涂、幕涂、浸涂、气刀涂、刀片涂和辊涂。

为了防止在涂敷上层时底层被损伤，涂敷方法优选非接触涂敷方法。尽管通常用于溶剂基涂敷的绕线棒刮涂器涂敷为接触方法，但也可以在本发明中使用。然而，当使用绕线棒刮涂器涂敷时，为防止损伤底层优选绕线棒刮涂器涂敷通过正向旋转实现。

干燥后，涂敷在本发明平版印刷版前体的载体上的底层组分的量优选为 $0.5-4.0 \text{ g/m}^2$ ，更优选为 $0.6-2.5 \text{ g/m}^2$ 。小于 0.5 g/m^2 的量是不理想的，因为它可以导致印刷持久性的变差。超过 4.0 g/m^2 的量也是不理想的，因为它可以导致图像复制性能变差或灵敏度降低。

干燥后，上层组分的量优选为 $0.05-1.0 \text{ g/m}^2$ ，更优选为 $0.08-0.7 \text{ g/m}^2$ 。小于 0.05 g/m^2 的量是不理想的，因为它可以导致显影范围和耐刮伤性能变差。超过 1.0 g/m^2 的量也是不理想的，因为它可以导致灵敏度降低。

干燥后，底层和上层的总量优选为 $0.6-4.0 \text{ g/m}^2$ ，更优选为 $0.7-2.5$

g/m^2 。小于 0.6 g/m^2 的量是不理想的，因为它可以导致印刷持久性变差。超过 4.0 g/m^2 的量也是不理想的，因为它可以导致图像复制性能变差或灵敏度降低。

5 [载体]

在本发明平版印刷版前体中使用的载体可以是任何具有需要强度和持久性并且尺寸稳定的板状产品。其实例包括纸板、在其上层压有塑料（如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯）的纸板；金属板（如铝、锌或铜板）、塑料膜（纤维素二乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素乳酸酯。

10 纤维素乙酸乳酸酯、纤维素硝酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯或聚乙烯醇缩醛膜）；以及在其上层压或气相沉积有上述金属的纸或塑料膜。

在这些载体中，本发明优选聚酯膜或铝板。铝板特别优选是因为该铝板有良好的尺寸稳定性并比较便宜。铝板的优选实例包括纯铝板以及包括
15 作为主要组分的铝和少量不同元素的合金板。可以使用在其上层压或气相沉积有铝的塑料膜。包含在铝合金中的不同元素实例包括硅、铁、锰、铜、镁、铬、锌、铋、镍和钛。在合金中不同元素的百分含量至多为 10 质量 %。

在本发明中，特别优选纯铝。然而，从冶金技术观点出发，完全的纯
20 铝并不容易产生。因此，可以使用含有痕量不同元素的铝。

正如上所述，在本发明中使用并没有规定其组分的铝板可以是迄今已知或使用的任一铝板。在本发明中使用的铝板厚度通常为约 $0.1-0.6 \text{ mm}$ ，优选为 $0.15-0.4 \text{ mm}$ ，更优选为 $0.2-0.3 \text{ mm}$ 。

根据需要，可以将铝板进行表面处理如表面粗糙化处理和阳极氧化处
25 理。下面描述表面处理。

在铝板表面粗糙化处理之前，如果需要，该铝板使用表面活性剂、有机溶剂、碱性水溶液等进行脱脂处理，这是为了去除表面上的碾油。铝板表面的粗糙处理通过各种方法中的任一种都可进行，例如通过机械表面粗糙化方法、或电化学溶解并粗糙化表面的方法、或以化学方式选择性溶解
30 表面的方法。

可以使用的机械表面粗糙化方法可以是已知方法如球磨法、刷磨法、鼓风磨法或抛光打磨法。电化学表面粗糙化方法可以在盐酸或硝酸电解液中通过使用交流或直流电进行表面粗糙化处理的方法。正如在 JP-A-54-63902 中公开的那样, 可以两种方法组合使用。

5 如上所述其表面进行粗糙化处理的铝板如果需要可以进行碱蚀刻处理和中和处理。然后, 如果需要该铝板可进行阳极化处理, 以改善表面的保水能力或耐磨损性。在铝板的阳极化处理中使用的电解质是选自可以制备多孔氧化物膜的各种电解质中的任一种。通常使用硫酸、磷酸、草酸、铬酸或它们的混合酸。电解质的浓度可以根据电解质的种类而适当决定。

10 阳极化处理的条件不能无限制的确定, 因为该条件根据所使用的电解质而变化。下列条件通常是适合的: 1—80 质量%的电解质浓度, 5—70 °C 的溶液温度, 5—60 A/dm² 的电流密度, 1—100 V 的电压和 10 秒—5 分钟的电解时间。如果阳极氧化物膜的量小于 1.0 g/m², 则印刷持久性不足或平版印刷版的非成像区域容易受损害使得容易产生所谓的“受损污点”,
15 这产生自印刷时油墨粘附到受损部分。

如果需要, 在阳极化处理后将铝板进行亲水处理。

可以在本发明中使用的亲水处理可以是碱金属硅酸盐(例如, 硅酸钠水溶液)方法, 正如在 USP 2,714,066、3,181,461、3,280,734 和 3,902,734 中描述的那样。在该方法中, 用硅酸钠水溶液将载体进行浸渍处理或电解
20 处理。此外, 用在 JP-B-36-22063 中描述的用氟锆酸钾或用在 USP 3,276,868、4,153,461 和 4,689,272 中描述的聚乙烯磷酸处理载体的方法也可以使用。

在本发明的平版印刷版前体中, 当需要时可以在载体和记录层之间提供底涂层。

25 作为底涂层的组分, 可以使用各种有机化合物。其实例包括羧甲基纤维素; 糊精; 阿拉伯树胶; 具有氨基的磷酸如 2-氨基乙基磷酸; 有机磷酸如苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸、甘油磷酸、亚甲基二磷酸和亚乙基二磷酸, 其中每一个都可以具有一个取代基; 有机磷酸如苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸和甘油磷酸, 其中每一个都可以具有一个取代基; 有机次磷酸如
30 苯基次磷酸、萘基次磷酸、烷基次磷酸和甘油次磷酸, 其中每一个都可以

具有一个取代基；氨基酸如氨基乙酸和 β -丙氨酸，以及具有羟基的胺的盐酸盐如三乙胺的盐酸盐。这些都可以以混合物形式使用。

有机底涂层可以通过下列方法形成：将上述有机化合物溶解进入水、有机溶剂如甲醇、乙醇或甲基乙基酮或这些的混合溶剂中以制备溶液，将该溶液使用到铝板上并干燥溶液从而形成底涂层的方法；或者是将上述有机化合物溶解进入水、有机溶剂如甲醇、乙醇或甲基乙基醚或这些的混合溶剂中以制备溶液，将铝板浸入到该溶液中以使铝板吸收有机化合物，用水等洗涤板，再干燥板从而形成底涂层的方法。

在前者方法中，具有 0.005—10 质量%浓度的有机化合物溶液可以通过各种方法应用。在后者方法中，在溶液中有有机化合物的浓度为 0.01—20 质量%，优选从 0.05—5 质量%，浸渍温度为 20—90 °C，优选 25—50°C，而浸渍时间为 0.1 秒—20 分钟，优选 2 秒—1 分钟。

在该方法中使用的溶液 pH 值可以使用碱性物质如氨、三乙胺或氢氧化钾或者酸性物质如盐酸或磷酸调节成 1—12。为改善图像记录材料色调的可复制性，可以向溶液中加入黄色染料。

有机底涂层的涂敷量适合为 2—200 mg/m²，优选为 5—100 mg/m²。如果涂敷量小于 2 mg/m² 或超过 200 mg/m²，则不能获得足够的印刷持久性。

这样生产的平版印刷版前体是成像曝光的，然后进行显影处理。

20 [曝光]

用于本发明的平版印刷版前体成像曝光的放射性射线的光源实例包括汞灯、金属卤化物灯、氙灯、化学灯和碳弧灯。用于本发明平版印刷版前体的图像曝光的放射线的实例包括电子射线、X-射线、离子束和远红外辐射。还可以使用 G-射线、i-射线、远紫外光(Deep-UV light)和高密度能量束（激光束）。

激光束的实例包括氦·氖激光、氩激光、氦激光、氦·镉激光和 KrF 激基缔合物激光（KrF excimer laser）。

在本发明中，平版印刷版前体特别优选曝光于来自具有在近红外区域到红外区域的发射波长的光源的光。该光源的实例包括固态激光器或半导体激光。

[显影处理]

包含作为主要组分的具有缓冲活性的有机化合物和碱并且基本上没有二氧化硅的传统已知碱性显影剂可以用作显影剂，也用作本发明平版印刷版前体显影的补充物(replenisher)。在本发明中，该显影剂在下面称作“非硅酸盐显影剂”。此处的“基本上”表示不可避免的杂质以及作为副产物的少量的二氧化硅(silicate dioxide)的存在是可以接受的。

通过将该非硅酸盐显影剂应用到本发明的平版印刷版前体的显影步骤中，表现出抑制刮伤产生的作用，而且可以获得在成像部分没有缺陷的优异平版印刷版。特别优选具有 12.5—13.5 的 pH 值的碱性水溶液。

在本发明的平版印刷版前体的显影中使用的“非硅酸盐显影剂”是如上所述的含有作为主要组分的碱和具有缓冲活性的有机化合物的溶液。具有缓冲活性的有机化合物的实例包括在 JP-A-8-220775 中作为提供缓冲作用的化合物的糖(特别是由通式(I)或(II)表示的那些)、肟(特别是由通式(III)表示的那些)、酚(特别是由通式(IV)表示的那些)和氟化醇(特别是由通式(V)表示的那些)。在由通式(I)–(V)中表示的化合物中，优选由通式(I)和(II)表示的糖以及由通式(V)表示的酚。在通式(I)和(II)的糖中，特别优选没有还原性的糖如蔗糖和 sulfosalysilic acid。非还原性糖包括还原性基团彼此连接的海藻糖类的低聚糖、其中糖的还原基团和非糖化合物彼此连接的糖苷，以及通过氢化还原糖而获得的糖醇。所有这些有机化合物都可以用于本发明。

海藻糖类低聚糖的实例包括蔗糖和海藻糖。糖苷的实例包括烷基糖苷、酚糖苷以及芥末种子油糖苷。

糖醇的实例包括 D,L-阿糖醇、核糖醇、木糖醇、D,L-山梨糖醇、D,L-甘露醇、D,L-艾杜糖醇、D,L-塔罗糖醇、半乳糖醇和异半乳糖醇。

此外，优选通过氢化二糖获得的麦芽糖醇和通过氢化寡糖获得的还原物(即已还原的淀粉糖浆)。

在这些实施例中，更优选糖醇和蔗糖。还更优选 D-山梨糖醇、蔗糖和已还原的淀粉糖浆，因为它们在合适 pH 范围内具有缓冲效果，并且便宜。

这些还原糖可以单独使用或者其两种或更多种组合使用。在显影剂中

它的百分比优选为 0.1—30 质量%、更优选为 1—20 质量%。

合适传统碱试剂可以作为碱与上述具有缓冲作用的有机化合物组合使用。

碱试剂的实例包括无机碱试剂如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸三铵、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸氢二铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵、柠檬酸钾、柠檬酸三钾和柠檬酸钠；以及有机碱试剂如单甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、单乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、单异丙基胺、二异丙基胺、三异丙基胺、正丁基胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、吡啶、1,2-乙二胺和吡啶。这些碱可以单独使用或者两种或更多种组合使用。

在这些碱中，优选氢氧化钠和氢氧化钾，因为可以通过调节相对于非还原糖的加入量使 pH 在很宽的 pH 范围内调节。

磷酸三钠、磷酸三钾、碳酸钠和碳酸钾也优选，因为它们本身具有缓冲活性。

在自动显影机器中，在长时间没有通过向显影剂中加入具有比显影剂更强碱性的水溶液（补充剂）而交换在槽中的显影剂的情况下，传统使用的补充系统是已知能够具有大量的平版印刷版。该补充系统也适合于在本发明中使用。如果需要，显影剂和补充剂都可以含有表面活性剂或有机溶剂，这是为了增加或降低显影性、分散由显影导致的残渣以及增加印刷版的成像区域的油墨亲和性的这些目的。优选表面活性剂的实例包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性表面活性剂。如果需要，显影剂和补充剂也可以含有还原剂如氢醌、间苯二酚以及无机酸如亚硫酸和氢亚硫酸或者还有有机羧酸的钠盐和钾盐、消泡剂或水软化剂。

采用上述的显影剂和补充剂显影的印刷版随后用洗涤水、含有表面活性剂和其它组分的漂洗溶液以及含有阿拉伯胶和淀粉衍生物的脱敏溶液处理。在用于本发明的平版印刷版前体的该后处理中，可以使用前面所述处理的各种组合。

在最近几年，为了合理化和标准化在制版和印刷工业中的制版过程，

已广泛使用用于平版印刷版前体的自动显影仪器。这些自动显影仪器通常由显影部分和后处理部分组成，并包括用于运送印刷版前体的装置，各种处理溶液槽和喷雾装置。这些仪器是用于喷雾用于显影的相应处理溶液的仪器，在印刷版水平运送的同时，该处理溶液泵吸并通过喷嘴喷到曝光的印刷版上。

最近，一种将印刷版前体浸泡在填充有处理溶液的处理溶液槽中并通过在液体中的导辊方式运输的方法也引起了大家的关注。根据要处理的量、操作时间和其它因素将补充剂补充到相应的处理溶液中时，该自动处理可以进行。也可以使用一种所谓的使用-并-处理的工艺方式，在该方式中处理采用实际上仍被使用的处理溶液进行。

在本发明的平版印刷版前体中，如果在通过成影像曝光本发明的平版印刷版前体、显影曝光前体并将显影的前体进行水洗和/或漂洗和/或脱敏处理获得的平版印刷版上出现不需要的影像部分（例如，原始图像膜的膜边缘痕迹），则不需要的成像部分可以擦洗掉。

擦洗优选通过将擦洗溶液应用到不需要的成像部分、将印刷版原样放置给定时间后用水洗涤印刷版而进行，例如正如在 JP-B-2-13293 中描述的那样。擦洗也可以通过由光纤将辐射放射性射线引入到不需要的成像部分然后显影印刷版的方法进行，这正如在 JP-A-59-174842 中描述的那样。

如果需要如上所述获得的平版印刷版可以涂敷脱敏胶，然后该版可以用于印刷步骤。当它需要制备具有更高程度的耐印刷性的平版印刷版时，可以对该平版印刷版进行烘焙处理。

如果该平版印刷版可以进行烘焙处理，则优选在进行烘焙处理之前，该版使用如在 JP-B-61-2518 或 JP-A-55-28062、62-31859 或 61-159655 中描述的表面调节溶液进行处理。

例如，处理方法为采用渗透有溶液的海绵或吸收棉将表面调节溶液应用到平版印刷版上的方法，将平版印刷版浸渍在填充有表面调节溶液的大容器中的方法，或者采用自动涂布器将表面调节溶液应用到平版印刷版上的方法。如果采用涂刷器或涂刷器辊将溶液量均匀应用后，可以获得更好的结果。

通常，所应用的表面调节溶液的量适合为 $0.03-0.8 \text{ g/m}^2$ （干质量）。

如果需要应用表面调节溶液的平版印刷版可以干燥，然后该版通过烘焙处理机（例如，Fuji Photo Film Co., Ltd.出售的烘焙处理机（BP-1300））等加热到高温。在该情况下，取决于形成图像的组分种类，加热温度和加热时间分别优选为 180—300°C 和 1—20 分钟。

- 5 如果需要，进行烘焙处理的平版印刷版可以进行已传统进行的处理，如水洗涤处理和胶涂敷。然而，在使用含有水溶聚合物化合物等的表面调节溶液的情况下，可以省略所谓的脱敏处理（例如，胶涂敷）。作为该处理结果所获得的平版印刷版应用到胶印机器或其它印刷机器上，而且用于在大量板上的印刷。

10

具体实施方式

实施例

下面，参考下列实施例描述本发明。然而，本发明并不是只限制于这些实施例。

15

[特定的酚树脂的制备]

<合成实施例 1>

- 向装备有搅拌器和加热装置的 200 毫升的烧瓶中，加入 30g 的甲醇和 5 g 的 N,N-二甲基乙酰胺。随后，加入 13.87 g (0.126 摩尔) 的邻苯二酚和 13.76 g (0.115 摩尔) 的 N,N'-二羟甲基脲。混合物在室温中搅拌，同时加入 6 g 的浓盐酸(12N)后，然后开始加热。当温度达到 55 °C 时，保持该温度并使混合物在 55-60 °C 反应 5 小时。当反应溶液边搅拌边倒入 400 ml 水中时，形成浅黄色固体。该固体通过过滤分离并干燥。这样，获得 20 g 特定的酚树脂(1)。产率为 72%。

25

<合成实施例 2-4>

- 除起始原料之一的 13.87 g (0.126 摩尔) 的邻苯二酚被分别换成 15.64 g (0.126 摩尔) 的 3-甲基邻苯二酚、15.64 g (0.126 摩尔) 的 4-甲基邻苯二酚和 17.64 g (0.126 摩尔) 的 3-甲氧基邻苯二酚外，与合成实施例 1 相同的方式获得树脂。分别获得 25 g 的特定的酚树脂 (2) (产率 85%)、23 g 的

30

特定的酚树脂(3)(产率 78%)和 22 g 的特定的酚树脂(4)(产率 75%)。

<合成实施例 5>

向装备有搅拌器和加热装置的 500 毫升的烧瓶中, 加入 150 g 的甲醇
5 和 15 g 的水。随后加入 63.05 g (0.50 摩尔) 的连苯三酚和 50.0 g (0.45
摩尔) 的 N,N'-二羟基基脲, 并搅拌溶解。向混合物中加入 7.0 g 的浓盐酸
(12N) 后, 开始加热。当温度达到 55°C 时, 保持该温度并使混合物在
55-60 °C 反应 7 小时。反应完毕后, 反应溶液边搅拌边倒入 1000 ml 水中。
所形成的固体通过过滤分离并干燥。这样, 获得 89 g 特定的酚树脂(5)。
10 产率为 79%。

<合成实施例 6>

向装备有搅拌器、硅胶干燥管和加热装置的 200 毫升烧瓶中, 加入 100
ml 的干燥 N,N-二甲基乙酰胺。随后, 加入 5.0 g 在合成实施例 1 中获得的
15 特定的酚树脂(1)并在室温中搅拌溶解。向该混合物中, 加入 5.0 g (用于
邻苯二酚的两个羟基的 1.7 摩尔当量) 的异氰酸苯酯, 另外再加入三滴二
正丁基锡二月桂酸酯和三滴三乙胺。所得混合物在 50°C 反应 2 小时。反
应完毕后, 将反应溶液边搅拌边倒入 1000 ml 水中。所形成固体通过过滤
分离并干燥。这样, 获得 8.0 g 的特定的酚树脂(6)。产率为 80%。
20

<合成实施例 7>

向装备有搅拌器和硅胶干燥管的 200 毫升烧瓶中, 加入 100 ml 的干燥
N,N-二甲基乙酰胺。随后, 加入 5.0 g 在合成实施例 1 中获得的的特定的
酚树脂(1)并在室温中搅拌溶解。向该混合物中, 加入 2.5 g (用于邻苯二
25 酚的两个羟基的 1.0 摩尔当量) 的对-甲苯磺酰氯, 另外再加入 2.0 g 的三
乙胺。所得混合物在室温中搅拌反应过夜。反应完毕后, 将反应溶液边搅
拌边倒入 1000 ml 水中。然后, 该溶液通过加入很少几滴 65% 的硫酸水溶
液进行酸化。从反应溶液中所形成的固体通过过滤分离。这样, 获得 6.0 g
的特定的酚树脂(7)。产率为 80%。
30

<合成实施例 8>

除所加入的对-甲苯磺酰氯的量改换成 4.0 g(用于邻苯二酚的两个羟基的 1.6 摩尔当量)以及三乙胺的量改换成 3.0 g 外, 与合成实施例 7 相同的方式获得 7.0 g 的特定的酚树脂(8)。该产率为 78%。

5

<合成实施例 9>

向装备有搅拌器和硅胶干燥管的 200 毫升烧瓶中, 加入 100 ml 的干燥 N,N-二甲基乙酰胺。随后, 加入 3.0 g 在合成实施例 5 中获得的特定的酚树脂(5)并在室温中搅拌溶解。向该混合物中, 加入 6.0 g (用于连苯三酚
10 的三个羟基的 2.2 摩尔当量) 的对-甲苯磺酰氯, 另外在加入 4.6 g 的三乙胺。所得混合物在室温中搅拌反应过夜。反应完毕后, 反应溶液边搅拌边倒入 1000 ml 水中。然后, 该溶液通过加入很少几滴 65% 的硫酸水溶液进行酸化。从反应溶液中所形成的固体通过过滤分离。这样, 获得 7.0 g 的特定的酚树脂(9)。产率为 87%。

15

<合成实施例 10>

除加入的对-甲苯磺酰氯的量改换成 8.2 g (用于连苯三酚的三个羟基的 3.0 摩尔当量) 以及加入的三乙胺的量改换成 6.8 g 外, 与合成实施例 9 相同的方式获得 7.2 g 的特定的酚树脂(10)。该产率为 75%。

20

<合成实施例 11>

向装备有搅拌器和硅胶干燥管的 200 毫升烧瓶中, 加入 150 ml 的干燥 N,N-二甲基乙酰胺。随后, 加入 12.2 g 在合成实施例 5 中获得的特定的酚树脂(5)并在室温中搅拌溶解。向该混合物中, 加入 5.0 g (用于连苯三酚
25 的三个羟基的 1.5 摩尔当量) 的 3-硝基苄基氯, 另外加入 3.5 g 的三乙胺。所得混合物在室温中搅拌反应过夜。反应完毕后, 反应溶液边搅拌边倒入 1000 ml 水中。然后, 该溶液通过加入很少几滴 65% 的硫酸水溶液进行酸化。从反应溶液中所形成的固体通过过滤分离并干燥。这样, 获得 12.0 g 的特定的酚树脂(11)。产率为 73%。

30

<合成实施例 12>

向装备有搅拌器和硅胶干燥管的 200 毫升烧瓶中，加入 150 ml 的干燥 N,N-二甲基乙酰胺。随后，加入 5.0 g 在合成实施例 5 中获得的特定的酚树脂(5)并在室温中搅拌溶解。向该混合物中，加入 1.85 g（用于连苯三酚
5 的三个羟基的 1.5 摩尔当量）的对-甲苯酰氯，另外再加入 1.5 g 的三乙胺。所得混合物在室温中搅拌反应过夜。反应完毕后，将反应溶液边搅拌边倒入 1000 ml 水中。然后，该溶液通过加入很少几滴 65% 的硫酸水溶液进行酸化。从反应溶液中所形成的固体通过过滤分离并干燥。这样，获得 4.3g 的特定的酚树脂(12)。产率为 55%。

10

[实施例 1]

[载体的制备]

0.24 mm 厚的铝板（含有 0.06 重量%的 Si、0.30 重量%的 Fe、0.014 重量%的 Cu、0.001 重量%的 Mn、0.001 重量%的 Mg、0.001 重量%的
15 Zn 和 0.03 重量%的 Ti 的铝合金，其余量为 Al 和不可避免的杂质）连续进行下列表面处理。

使用 60Hz 的交流电压对铝板表面连续进行电化学粗糙化处理。此处，电解质为 80°C 的 10 g/L 的硝酸水溶液（含 5 g/L 的铝离子和 0.007 质量%的铵离子）。用水漂洗后，该铝板通过喷洒 32°C 的 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，并以 0.20 g/m² 的量溶解，
20 然后通过喷洒方式用水漂洗。随后，所得铝板通过喷洒 60 °C 具有 25 重量%的硫酸浓度（含 0.5 质量%的铝离子）的水溶液进行脱污渍（demutting）处理，然后通过喷洒用水漂洗。

接着，使用用于两步给料电解的阳极氧化装置对所得铝板进行阳极氧化处理。作为供给到电解部分的电解质，使用硫酸。然后，铝板通过喷洒方式用水漂洗。最终的氧化膜量为 2.7 g/m²。
25

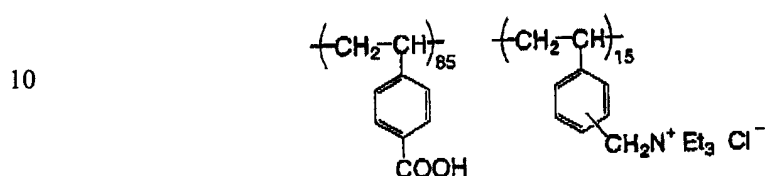
进行阳极氧化处理的铝板然后用碱金属硅酸盐处理（硅酸盐处理），这是通过将其在 30 °C 的 1 重量%的编号 3 的硅酸钠水溶液中浸泡 10 秒进行的。然后，该铝板通过喷洒方式用水漂洗。

30 这样获得的硅酸盐处理后的铝板涂敷以具有下列组成的底涂溶液，并

且在 80 °C 干燥 15 秒以形成具有在干燥后的 15 mg/m² 的覆盖物的底涂层膜，从而形成载体 A。

<底涂溶液的组成>

5	下面示出的化合物	0.3 g
	甲醇	100 g
	水	1 g



- 15 使用绕线棒刮涂器用具有下列配方的底层涂敷溶液 1 涂敷上述所得网状形式的载体以形成 0.85 g/m² 的涂敷量，然后在 160 °C 干燥 44 秒，立即用 17—20°C 的冷风冷却直到载体的温度降到 35°C。

随后，使用绕线棒刮涂器施用具有下列组成的上层涂敷溶液 1 以给出 0.22 g/m² 的涂敷量，并在 148°C 干燥 25 秒。然后它通过 20—26°C 的冷风
20 逐渐冷却。这样，就形成了实施例 1 的平版印刷版前体。

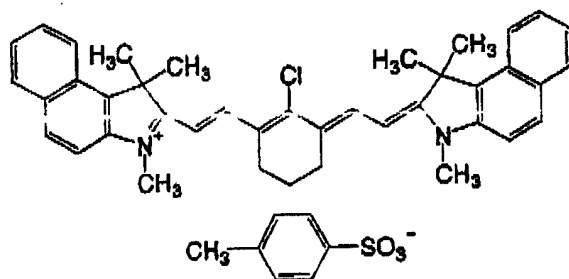
<底层涂敷溶液 1>

	在合成实施例 1 中获得的特定的酚树脂 (1)	2.133 g
	花青染料 A (具有下面示出的结构)	0.134 g
25	4,4'-二羟基苯基砒	0.126 g
	四氢苯二甲酸酐	0.190 g
	对-甲苯磺酸	0.008 g
	3-甲氧基-4-二偶氮二苯胺六氟磷酸酯	0.032 g
30	其中抗衡离子已被 6-羟基萘磺酸取代的乙基紫	0.781 g

聚合物 1 (具有下面示出的结构)	0.035 g
γ -丁内酯	52.40 g
1-甲氧基-2-丙醇	17.60 g

5

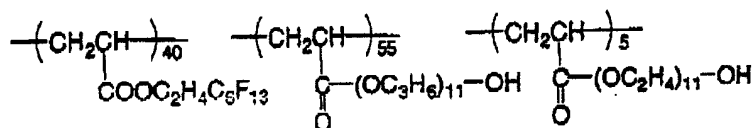
花青染料 A



10

聚合物 1

15



<上层涂敷溶液 1>

间,对-甲酚酚醛清漆 (间/对摩尔比: 6/4, 0.3479 g

20

重均分子量: 4500,

未反应甲酚的量为 0.8 重量%)

花青染料 A (具有下面示出的结构) 0.0192 g

甲基丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸异丁酯/ 0.1403 g

丙烯酸的共聚物 (37/37/26 重量%) 30% 的 MEK 溶液

25

聚合物 1 (具有上面示出的结构) 0.015 g

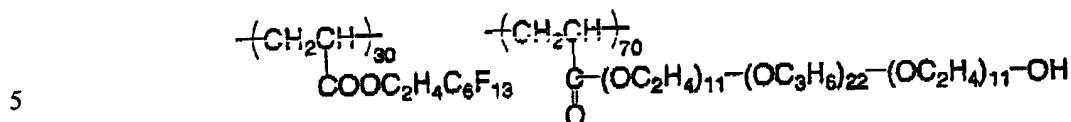
聚合物 2 (具有下面示出的结构) 0.00328 g

甲基乙基酮 13.07 g

1-甲氧基-2-丙醇 6.79 g

30

聚合物 2



[实施例 2-11]

除在底层涂敷溶液 1 中使用的特定的酚树脂(1) (在表 1 中表示为 (合成实施例 1); 下面的其它树脂也以相同的方式表示) 改变成在上述合成实施例中获得的特定的酚树脂(2)-(4)和(6)-(12)外, 以与实施例 1 相同的方式制备实施例 2-11 的平版印刷版前体。

[比较实施例 1]

除在底层涂敷溶液 1 中使用的聚氨脂树脂改变成比较化合物[N-(4-氨磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺/丙烯腈/甲基丙烯酸甲酯(36/34/30: 重均分子量 50,000, 酸值 2.65)]外, 以与实施例 1 相同的方式制备比较实施例 1 的平版印刷版前体。

20 [平版印刷版前体的评价]

(印刷持久性的评价)

测试图案像在实施例 1—11 的平版印刷版前体和比较实施例 1 的平版印刷版前体上通过使用 Creo Products Inc.制造的 Trendsetter 改变曝光能量而形成。然后, 使用 Komori Corporation 制造的印刷机器 LITHRONE 对用
25 Fuji Photo Film Co., Ltd.生产的显影剂 DT-2 (稀释成具有 43 mS/cm 的电导率) 显影的该平版印刷版进行连续印刷。耐印刷性通过肉眼测定印刷有充足油墨浓度的板数量进行评价, 所测得的板数量越大, 印刷持久性的评价越好。所得结果在下面的表 1 示出。

30 (耐化学性评价)

实施例 1—11 的平版印刷版前体和比较实施例 1 的平版印刷版前体以
在上面描述的印刷持久性评价中使用的相同方式进行曝光、显影和印刷。
每印刷 5000 块版增加使用清洁器 (Fuji Photo Film Co., Ltd.生产的
MULTICLEANER) 擦拭版表面的步骤以评价耐化学性。耐化学性通过肉
5 眼测定印刷有充足油墨浓度的板数量进行评价, 所测得的板数量越大, 耐
印刷性的评价越好。所得结果在下面的表 1 示出。

(网点印刷持久性的评价)

实施例 1—11 的平版印刷版前体和比较实施例 1 的平版印刷版前体在
10 9W 的光束强度和 150 rpm 的卷筒速率下进行扫描曝光以形成 0.5%的网点
(光线最强处)。然后将该平版印刷版前体曝光并随后使用上面提到的显
影剂显影。显影后的平版印刷版使用 Komori Corporation 生产的印刷机器
LITHRONE 进行连续印刷。该网点印刷持久性通过肉眼测定印刷有充足油
墨浓度的板数量进行评价。所测得的板数量越大, 网点印刷持久性的评价
15 越好。所得结果在下面的表 1 示出。

(图像明锐度)

测试图案(不连贯的 (Staccato) 10)图像在实施例 1—11 的热敏平版印
刷版和比较实施例 1 的平版印刷版前体上使用 Creo Products Inc.制造的
20 Trendsettert 在 9W 的光束强度和 150 rpm 的卷筒速率下形成。在上面条件
下曝光的该平版印刷版前体 1—11 在 30°C 的溶液温度下使用含有 Fuji
Photo Film Co., Ltd.生产的 DT-2 (稀释成具有 43 mS/cm 的电导率) 的 Fuji
Photo Film Co., Ltd.生产的 PS 处理器 940HII 进行 12 秒显影时间的显影。
所得图像的边缘部分通过电子显微镜(通过 Hitachi Ltd.生产的 Hitachi
25 S-800)观察。图像的锐度根据下列标准评价。

<图像锐度的评价标准>

- A: 图像的侧面是直的
- B: 从图像侧面不能看到小部分
- C: 图像侧面的 1/2 或更多不能看到

(耐刮伤性评价)

实施例 1—11 和比较实施例 1 的每一个光敏平版印刷版都使用旋转耐磨损测试器 (TOYOSEIKI 制造) 用 Abraser Felt CS25 在 250 g 的负载下摩擦 15 次。

- 5 然后, 每一个平版印刷版都在 30°C 的溶液温度中使用含有 Fuji Photo Film Co., Ltd. 生产的 DT-2 (稀释成具有 43 mS/cm 的电导率) 的 Fuji Photo Film Co., Ltd. 生产的 PS 处理器 940HII 进行 12 秒显影时间的显影。耐刮伤性根据下列标准评价。

<耐刮伤性的评价标准>

- 10 A: 光敏膜摩擦部分的光密度根本没有改变
B: 肉眼可观察到光敏膜摩擦部分的光密度有轻微改变
C: 光敏膜摩擦部分的光密度为未摩擦部分光密度的 2/3 或更低

15 [表 1]

	底层树脂	印刷持久性 (10,000 块版)	耐化学性 (10,000 块版)	图像的明锐度	网点的印刷持久性 (10,000 块版)	耐刮伤性
实施例 1	合成实施例 1	17	10	A	15	A
实施例 2	合成实施例 2	17	10	A	15	A
实施例 3	合成实施例 3	17	10	A	15	A
实施例 4	合成实施例 4	18	10	A	16	A
实施例 5	合成实施例 6	17	10	A	15	A
实施例 6	合成实施	17	10	A	15	A

	例 7					
实施例 7	合成实施 例 8	17	10	A	15	A
实施例 8	合成实施 例 9	18	10	A	16	A
实施例 9	合成实施 例 10	17	10	A	15	A
实施例 10	合成实施 例 11	17	10	A	15	A
实施例 11	合成实施 例 12	17	10	A	15	A
比较实施 例 1	比较化合 物 d	8	6	B	7	B

从表 1 可以明显看出，其中在底层含有本发明的特定的酚树脂的实施例 1—11 中，与比较实施例 1 相比，获得更明锐的图像。此外，实施例 1—11 在耐刮伤性、印刷持久性和耐化学性上都较优越，特别是在小区域成
5 像的网点的耐印刷性上优选。

[实施例 12]

实施例 12 的平版印刷版前体通过在载体 B 上形成记录层（包括底层和上层）而制备，所述载体 B 通过除在阳极氧化处理后不进行硅酸盐处理
10 外，以与实施例 1 的载体制备的相同方式形成底层而制备。

所得光敏平版印刷版以与实施例 1 相同的方式曝光，然后在 28°C 的显影温度下使用包含具有下列配方的碱性显影剂 A 的 Fuji Photo Film Co., Ltd.生产的 PS 处理器 940HII 进行 25 秒显影时间的显影。然后，以与实施例 1 相同的方式进行印刷持久性、耐化学性、耐刮伤性和图像明锐度的评
15 价。

所得结果为 170,000 块版的印刷持久性、100,000 块版的耐化学性和 150,000 版的网点印刷持久性，这些结果类似于在实施例 1 中获得的印刷

版的数量。此外，图像的耐刮伤性和明锐度也与实施例 1 一样优异。

因此，可以理解为即使在使用没有进行硅酸盐亲水化处理的载体的平版印刷版用硅酸盐显影剂显影的实施例 12 中，也可以获得与实施例 1 相类似的优异性能，其中使用已进行硅酸盐处理的载体的平版印刷版是使用没有硅酸盐的显影剂显影。

<碱性显影剂 A 的组成>

SiO ₂ ·K ₂ O (K ₂ O/ SiO ₂ =1/1 (摩尔比))	4.0 质量份
柠檬酸	0.5 质量份
聚乙二醇改性的山梨糖醇(平均 30 单元的加合物)	1.0 质量份
水	50.0 质量份

[实施例 13]

除由下面描述的载体制备产生的载体 C 用于代替在实施例 1 中使用的载体外，以与实施例 1 相同的方式生产平版印刷版前体。该平版印刷版前体也以在实施例 1 中进行的相同评价方式进行评价，获得 170,000 块版的印刷持久性、100,000 块版的耐化学性和 150,000 块版的网点印刷持久性。图像的耐刮伤性和明锐度也如实施例 1 那样优异。

(载体 C 的制备)

0.3 mm 厚的铝板（材料：JIS A1050）使用具有 30 g/L 浓度的苛性钠、10 g/L 浓度的铝离子和 60℃ 的液体温度的水溶液进行蚀刻处理 10 秒。在用水洗涤后，所得版用 10 g/L 的硝酸中和，然后用水洗涤。该铝板在具有 15 g/L 浓度的氯化氢、10 g/L 浓度的铝离子和 30℃ 的液体温度的水溶液中进行电化学表面粗糙处理，这是通过在具有 500 C/dm² 电荷的 20 V 的外加电压条件下应用具有正弦波的交替波形的电流进行的。在随后用水洗涤后，铝板在具有 30 g/L 浓度的苛性钠、10 g/L 浓度的铝离子和 40℃ 的液体温度的水溶液进行蚀刻处理 10 秒，然后用水洗涤。

然后，该铝板在具有 15 质量%浓度的硫酸和 30℃ 的液体温度的硫酸水溶液进行脱污渍处理，然后用水洗涤。

此外，它在具有 6 A/dm² 的电流密度的直流条件下在 20℃ 液体温度的

10 质量%的硫酸水溶液中进行阳极氧化处理以提供相当于 2.5 g/m^2 的阳极氧化膜，随后使用水洗涤并干燥。然后，它使用 30°C 的 2.5 质量%硅酸钠水溶液处理 10 秒以产生载体。对于利用直径为 $2 \mu\text{m}$ 的针尖的中心线平均粗糙度 (Ra) 的载体测定表明粗糙度为 $0.48 \mu\text{m}$ 。

- 5 这样获得的硅酸盐处理的铝载体涂敷以与实施例 1 相同的底涂液体，并在 80°C 干燥 15 秒以产生具有干燥后 17 mg/m^2 的涂敷量底涂层的载体 C。