

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/028 (2006.01)

B41C 1/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01120322.6

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1266545C

[22] 申请日 2001.7.24 [21] 申请号 01120322.6

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 25 [33] JP [31] 2000 - 224031

[71] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国神奈川县

[72] 发明人 中村一平 曾吕利忠弘

审查员 李 彬

[74] 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司

代理人 鲁 兵

权利要求书 3 页 说明书 41 页

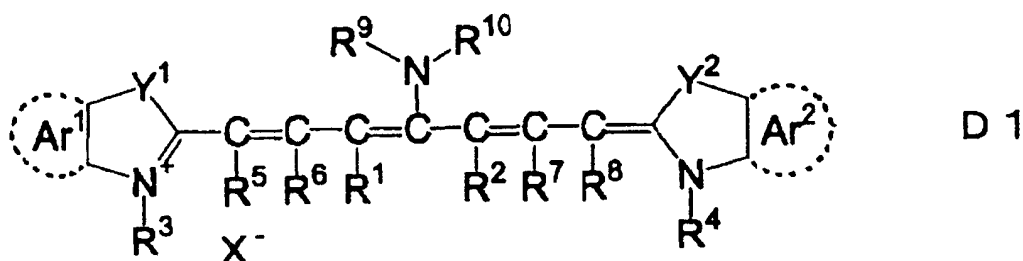
[54] 发明名称

负像记录材料和图像形成方法

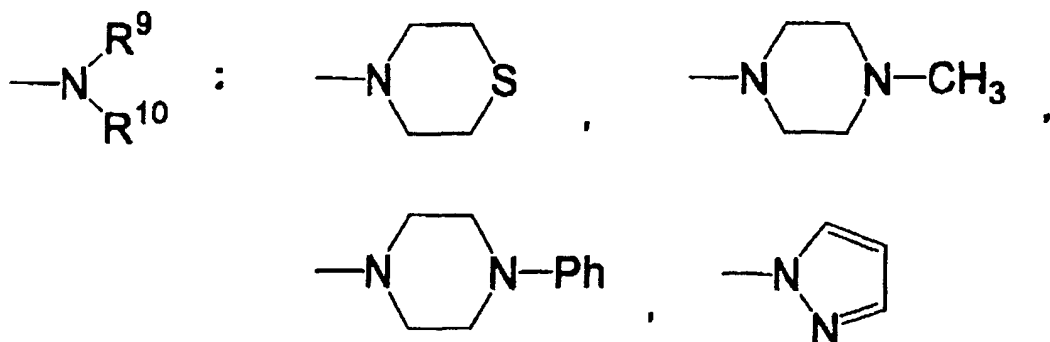
[57] 摘要

一种负像记录材料，它可以在来自 IR 激光器的 IR 射线下经图像曝光，并且能够由计算机等的数字数据直接形成图像。该材料当用于平印印刷版时确保了在图像区中的良好可硬化性，具有良好的印刷寿命，即使为了形成图像不受热，并且确保了来自该印刷版的大量良好的印刷品。该材料包括：(A)氧化电位最多为 0.35V (相对 SCE) 的 IR 吸收剂、(B)热自由基产生剂和 (C)游离基聚合化合物，该材料在 IR 射线下经图像曝光，从而形成图像。优选 IR 吸收剂 (A) 在其成色基团中具有一有最多 -0.10 的哈米特 σ para 值的给电子取代基，并且热自由基产生剂 (B) 为鎇盐。

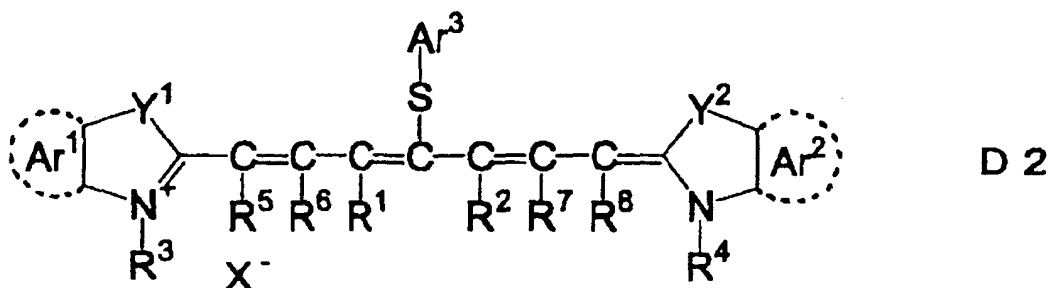
1、一种热态曝光用的负像记录材料，该材料含有：氧化电位为 0.10-0.40V 的 IR 吸收剂 A、热自由基产生剂 B 和游离基聚合化合物 C，该材料可以通过用 IR 射线曝光记录；其中，所述的 IR 吸收剂是选自假吡啶、苯并假吡啶、苯并噻唑、苯并噁唑和苯并硒唑的具有杂原子骨架的多次甲基染料，其中，IR 吸收剂所具有的成色基团中具有选自甲基、乙基、丙基、羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、甲苯氧基、氨基、甲氨基、乙氨基、丁氨基、二甲氨基、二乙氨基、苯氨基和二苯氨基的给电子取代基；
其中所述 IR 吸收剂为下面通式 D1 或 D2 或 D3 所代表的染料：



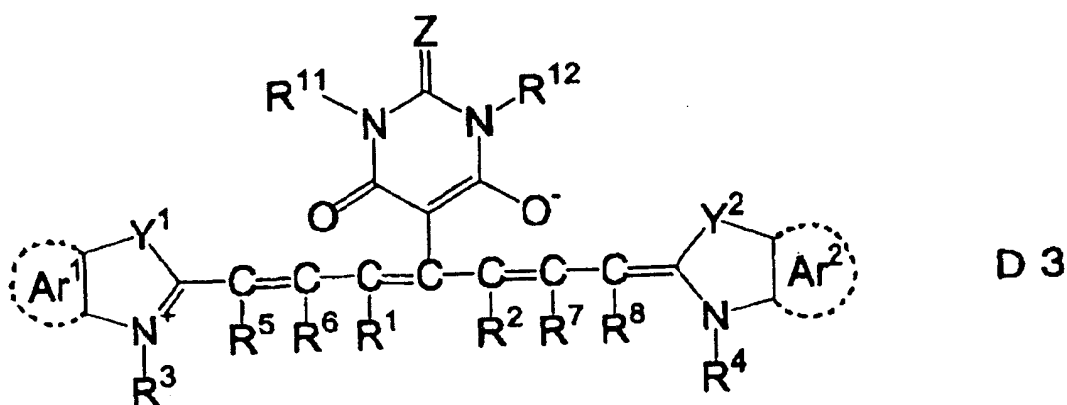
其中， R^1 和 R^2 各自独立地代表氢原子或 1-12 个碳原子的烷基；并且 R^1 和 R^2 彼此相连形成一五元环或六元环； Ar^1 和 Ar^2 相同或不同，每个代表芳烃基； Y^1 和 Y^2 相同或不同，每个代表硫原子或具有最多 12 个碳原子的二烷基亚甲基， R^3 和 R^4 相同或不同，每个代表具有最多 20 个碳原子的烷基； R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相同或不同，每个代表氢原子或具有最多 12 个碳原子的烷基； R^9 和 R^{10} 相同或不同，每个代表具有 6-10 个碳原子的芳烃基、具有 1-8 个碳原子的烷基或氢原子；并且 R^9 和 R^{10} 彼此键合形成任意以下的环状结构：



并且 X⁻ 代表卤离子、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；



其中，R¹ 和 R² 各自独立地代表氢原子或 1-12 个碳原子的烃基；并且 R¹ 和 R² 彼此相连形成一五元环或六元环；Ar¹ 和 Ar² 相同或不同，每个代表芳烃基；Y¹ 和 Y² 相同或不同，每个代表硫原子或具有最多 12 个碳原子的二烷基亚甲基，R³ 和 R⁴ 相同或不同，每个代表具有最多 20 个碳原子的烃基；R⁵、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 相同或不同，每个代表氢原子或具有最多 12 个碳原子的烃基；Ar³ 代表一个选自噻唑类、苯并噻唑类、萘并噻唑类、硫茚酚并-7',6',4,5-噻唑类、噁唑类、苯并噁唑类、萘并噁唑类、硒唑类、苯并硒唑类、萘并硒唑类、噻唑啉类、2-喹啉类、4-喹啉类、1-异喹啉类、3-异喹啉类、苯并咪唑类、3,3-二烷基苯并假吲哚类、2-哌啶类、4-哌啶类、3,3-二烷基苯并吲哚类、四唑类、三唑类、嘧啶类和硫二唑类的杂环基；并且 X⁻ 代表卤离子、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；



其中, R^1 和 R^2 各自独立地代表氢原子或 1-12 个碳原子的烷基; 并且 R^1 和 R^2 彼此相连形成一五元环或六元环; Ar^1 和 Ar^2 相同或不同, 每个代表芳烃基; Y^1 和 Y^2 相同或不同, 每个代表硫原子或具有最多 12 个碳原子的二烷基亚甲基, R^3 和 R^4 相同或不同, 每个代表具有最多 20 个碳原子的烷基; R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相同或不同, 每个代表氢原子或具有最多 12 个碳原子的烷基; R^{11} 和 R^{12} 相同或不同, 并且各自代表氢原子、烯丙基、环己基或 1-8 个碳原子的烷基; Z 代表氧或硫原子。

2、如权利要求 1 所述的负像记录材料, 其中热自由基产生剂 B 为鎗盐。

3、如权利要求 2 所述的负像记录材料, 其中鎗盐在最多 400nm 的波长下有一吸收峰。

4、如权利要求 3 所述的负像记录材料, 其中鎗盐在最多 360nm 的波长下有一吸收峰。

5、如权利要求 1 所述的负像记录材料, 其中游离基聚合化合物 C 具有至少一个烯基不饱和双键。

6、如权利要求 1 所述的负像记录材料, 其中 IR 吸收剂为具有电中性结构的甜菜碱型染料。

7、一种图像形成方法, 包括步骤:

在一支架上提供一具有由热态曝光用负像记录材料形成的记录层的平印印刷版, 所述材料包括氧化电位为 0.10-0.40V 的 IR 吸收剂 A、热自由基产生剂 B 和游离基聚合化合物 C;

用 IR 射线经图像曝光该平印印刷版; 和

用 pH 为 10.5-12.5 的碱性水溶液将该平印印刷版显影;

其中, 所述的 IR 吸收剂是具有选自假吲哚、苯并假吲哚、苯并噻唑、苯并噻唑和苯并硒唑的杂原子骨架的多次甲基染料, 其中, IR 吸收剂所具有的成色基团中具有选自甲基、乙基、丙基、羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、甲苯氧基、氨基、甲氨基、乙氨基、丁氨基、二甲氨基、二乙氨基、苯氨基和二苯氨基的给电子取代基。

8、如权利要求 7 所述的图像形成方法, 其中热自由基产生剂 B 为鎗盐。

9、如权利要求 7 所述的图像形成方法, 其中游离基聚合化合物 C 具有至少一个烯基不饱和双键。

负像记录材料和图像形成方法

技术领域:

- 5 本发明涉及可用于平印印刷版、彩色校样、光致抗蚀剂和滤光器的图像记录材料。具体地说, 本发明涉及一种热态曝光的负像记录材料, 它可以来自计算机等的数字信号为基础通过在其上扫描 IR 激光直接进行处理, 并且由此可用于可直接处理的平印印刷版的记录层, 本发明还涉及一种在该记录材料上形成图像的方法。

10 背景技术:

作为由计算机的数字数据直接处理记录材料的系统, 迄今已提出了(1)电子照相术、(2)将光聚合材料暴露于发蓝或绿光的激光中、(3)将银盐层压在感光树脂上, 和(4)银盐扩散转移照相术。

- 15 然而, 这些都有一些缺点。尤其是, 电子照相术(1)的图像形成过程的麻烦在于包括充电、曝光和显影的复杂步骤, 并且这需要复杂的大规模设备。用于(2)的可光聚合的板对蓝光和绿光高度敏感, 在光亮室中难以操作。在使用银盐的(3)和(4)的方法中, 显影比较麻烦, 此外废液含有银。

- 20 另一方面, 最近开发的激光技术引人注目, 并且容易获得发射波长范围在760nm-1200nm 的 IR 射线的高能和小尺寸的固体激光器和半导体激光器。就用于由计算机等的数字数据直接处理记录材料的光源而言, 这些激光器特别有用。然而, 许多实际可行的感光记录材料对波长范围至多为 760nm 的可见光敏感, 因此这些 IR 激光器不能用于在其上记录图像。因此, 能够用 IR 激光进行处理的记录材料是理想的。

- 25 在 USP4708925 中描述了一种能够用 IR 激光进行处理的图像记录材料, 它含有镨盐、酚醛树脂和彩色感光剂。它为一正像记录材料, 其中镨盐和酚醛树脂对显影剂呈现出溶解抗性, 这不是本发明的负像记录材料。另一方面, USP5340699 公开了一种负像记录材料, 它含有一 IR 吸收剂、产酸剂、可溶酚醛树脂和酚醛清漆树脂。然而, 为了在其上形成图像, 在激光曝光之后需要热处理。因此, 在曝光之后不需要热处理的负像记录材料为理想的。

- 30 例如, JP-B-7-103171 公开了一种记录材料, 它含有一具有特定结构的花青染料、碘镨盐和一种具有烯基不饱和双键的可加成聚合的化合物。它在经图像曝光之后不需要热处理。然而, 该材料的图像区的强度低。因此, 这对平印印刷版是有害的, 同时使用这种材料的平印印刷版的打印数低。

发明内容:

本发明的目的是提供一种负像记录材料,它可以经图像地在来自发 IR 的固体激光器和半导体激光器的 IR 射线中曝光,并且能够由计算机等的数字数据直接在其上形成图像,并且当用于平印印刷版时,保证了图像区的良好可硬化性 B 并呈现出良好的打印寿命,即使在其上不经加热形成图像,并且保证了来自该印刷版的大量良好印刷。

已特别注意到负像记录材料的构成成分并对其进行了深入研究,本发明人发现,当使用具有特定氧化电位的 IR 吸收剂时可以获得上述目的。以此发现为基础,我们完成了本发明。

10 本发明提供了一种负像记录材料,它含有(A)IR 吸收剂、(B)例如典型地镨盐的热自由基产生剂和(C)游离基聚合化合物,并且它经图像地在 IR 射线中曝光,用于在其上形成图像,其中该 IR 吸收剂(A)具有最多 0.45V(相对 SCE)的氧化电位。

尽管不太清楚,本发明的负像记录材料的优点可以使得在该材料中具有低氧化电位的 IR 吸收剂。在该记录材料中,具有低氧化电位的 IR 吸收剂将促使热自由基产生剂分解,因此促使其中的游离基聚合化合物聚合,因此提高该材料的图像记录层的机械强度,结果当其用于印刷版时可以提高该材料的印刷寿命。其原因可能是:具有低氧化电位的 IR 吸收剂具有良好的供体性能。因此,在该材料中,通过常规的光-热转化使游离基产生剂易于分解,此外,它易于与具有这种良好供体性能的 IR 吸收剂反应,从而形成游离基产生剂和 IR 吸收剂的中间体(该中间体将参与游离基产生剂的分解)。

本发明的记录材料在于“热态曝光”,这意思是经过热态曝光,从而在其上形成图像。热态曝光的定义在下面有详细描述。如 Hans-Joachim Timpe, IS & Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies, 25 第 209 页,就包括在照相材料中光激发光吸收物质(例如染料)然后对其化学或物理变化在该材料的一层中形成图像的方法而言,已知包括光激发该光吸收物质之后其化学或物理变化的图像形成方法包括 2 个主要模态。具体地说,一是光子态,其中在照相材料中经光激发的光吸收物质通过与该材料中的其它反应物质的一些光-化学相互作用(例如能量转移或电子转移)被失活,因此该相互作用的结果而激活的该反应物质经过在该材料的一层中形成图像所必需的化学或物理变化;另一个是热态,其中在照相材料中的经光激活的光吸收物质产生热量,因此通过该热量产生失活,该材料中的另一反应物质接受该热量并经过该材料的一层形成图像所必需的化学或物理变化。本文省略该方法的其它次要模

态；例如烧蚀法，其中照相材料中的物质通过一些局部聚集的光能经曝光扫描，以及多光子吸收，其中照相材料中的一个分子同时吸收大量光子。

该曝光方法的模态称之为光子态曝光和热态曝光。光子态曝光和热态曝光之间的技术差别在于来自曝光用的大量光子的能量是否加入用于想要的反应。

- 5 例如，称之为经光子数为 n 的曝光的反应。光子态曝光中照相材料中的物质的光-化学相互作用的优点在于，由于量子辐射能和动量守恒定律，来自 n 光子的能量不能加入该反应中。换句话说，通过光子态曝光的每一反应需要条件“一个光子的能量 $\geq$ 一个反应的能量”。另一方面，在热态曝光中，照相材料中的光吸收物质首先经光激发产生热量，并将由此由光能转化的热量用于该材料的一层中的图像形成。因此，在热态曝光中，所有 n 光子的能量可以条件用于图像形成。因此，条件“一个光子的能量 $\geq$ 一个反应的能量”足够该热态曝光。然而，加入热态曝光的能量受到热扩散的限制。特别地，如果照相材料的曝光区（反应点）连续经过接下来的光激发和通过前面的光激发在其中产生热量之前失活，并且失活步骤通过热扩散而消失，并因此通过连续光激发连续地接受热量，那么
- 10 这些热量可以安全地积聚并添加使曝光区的温度升高。然而，如果将接下来步骤中的热产生延迟，在前面步骤中产生的热量将通过热扩散从该区域消失。换句话说，在预定水平的总能量的热态曝光中，较高能量的短时曝光的情形和较低能量的长时曝光的情形将产生不同结果，较高能量的短时曝光的前者情形比后者情形更有利。

- 20 当然，光子态曝光还可以经过与上面相同的现象，受接下来的反应扩散的影响，但是基本上没有该现象。

- 就待处理的照相材料的特性而言讨论了光子态曝光和热态曝光之间的差异。在光子态曝光中，照相材料的固有感光性（形成图像的反应所需的能量）相对曝光能量密度 (W/cm^2) (=单位曝光时间的能量密度) 总是恒定的；但是在热态
- 25 曝光中，固有感光性随曝光能量密度的增加而增加。现在，将曝光时间调整至对实际可行的图像记录材料足够，并且比较这两种模态的因此调整的曝光时间。一般说来，在光子态曝光中，约 $0.1mJ/cm^2$ 左右的低度能量可以足够该材料的高灵敏曝光，但是甚至微量的曝光也将引起这些材料的光-反应。因此，在该模态中，这些材料经常涉及在非曝光区低曝光灰雾的问题。另一方面，在热态曝光中，如果曝光量不在一定水平之上，那么这些照相材料不经过光反应。一般
- 30 说来，在该模态中，这些照相材料需要 $50mJ/cm^2$ 左右的曝光能量，就其热稳定性而言，因此在非曝光区没有低曝光灰雾的问题。

事实上，在热态曝光中，照相材料在其表面上需要至少 $5000mJ/cm^2$ ，优选

至少 10000mJ/cm² 的曝光能量密度。尽管在本文中没有详细描述,但是高于 5.0 × 10⁵mJ/cm² 的高能密度激光不是所需的,这是因为它们引起烧蚀并污染光源和其它装置。

具体实施方式:

5 下面详细描述本发明。

(A) 具有最多 0.45V(相对 SCE)的氧化电位的 IR 吸收剂:

用于本发明记录材料的 IR 吸收剂具有最多 0.45V(相对 SCE), 优选最多 0.40V(相对 SCE), 更优选最多 0.35V(相对 SCE)的氧化电位的氧化电位。

10 用于本发明的 IR 吸收剂的氧化电位的下限没有特别定义。然而,就在记录材料中与热游离基产生剂(B)组合的 IR 吸收剂的稳定性而言,IR 吸收剂的氧化电位优选为至少 0.10 V(相对 SCE), 更优选至少 0.15 V(相对 SCE)。

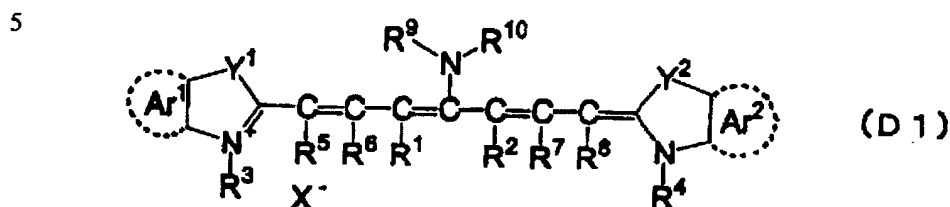
为了降低该氧化电位,用于本发明的 IR 吸收剂在其中的发色基团中具有给电子取代基。优选该给电子取代基具有最多-0.10 的哈密特 σ_{para} 值。具有最多-0.10 的哈密特 σ_{para} 值的取代基的优选例子有烷基(具有-0.12 至-0.20 左右的 σ_{para} 值), 例如甲基、乙基和丙基; 羟基(具有-0.37 的 σ_{para} 值), 烷氧基(具有-0.24 至-0.45 左右的 σ_{para} 值), 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基; 芳氧基(具有-0.32 左右的 σ_{para} 值), 例如苯氧基和甲苯氧基; 和(取代的)氨基(具有-0.50 至-0.35 的 σ_{para} 值), 例如氨基、甲氨基、乙氨基、丁氨基、二甲氨基、二乙氨基、苯氨基和二苯氨基。特别优选烷氧基以及给电子能力高的(取代)氨基。

20 为了使 IR 吸收剂中的成色基团的共轭体系膨胀,从而降低 IR 吸收剂的氧化电位,还优选具有经杂原子与其相连的芳基的取代基。将该芳基与该取代基相连的杂原子包括氮、氧、磷、硫和硒原子。特别优选硫原子。经这种杂原子与该取代基相连的芳基包括芳烃基,例如苯基、萘基或蒽基;和杂环基团如呋喃基、噻吩基、吡唑基、三唑基、咪唑基和苯并噻唑基。特别优选杂环基团。芳基可以有取代基。优选这些取代基具有最多-0.10 的哈密特 σ_{para} 值,例如本文上面所述的。

就吸收波长范围、溶解度、稳定性和电位特性而言,IR 吸收剂中的成色基团优选多次甲基染料如花青染料和(硫代)吡喃染料。更优选花青染料;就吸收波长范围和电位范围而言,甚至更优选具有任意以下的七次甲基-花青染料: 假吡啶、苯并假吡啶、苯并噻唑、苯并咪唑和苯并噻唑骨架。这些多次甲基染料通常为阳离子染料,其中成色基团具有一正电荷。为了降低其氧化电位,优选甜菜碱型染料,其中成色基团还有一负电荷。这些甜菜碱型染料的例子为在

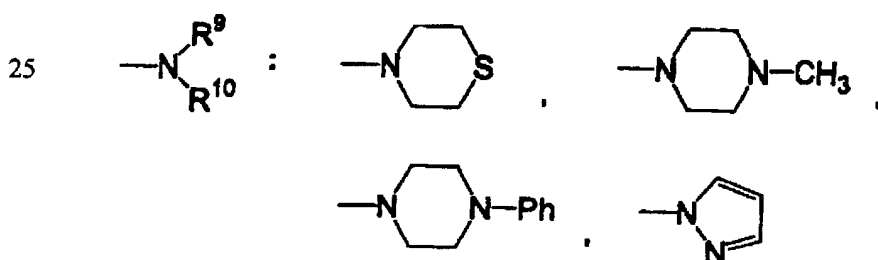
多次甲基链上取代有一(硫代)巴比土酸基的染料；和在多次甲基链上插入有方形酸磷盐或克酮酸磷盐的染料。

具有上述类型的成色基团的染料的优选例子为以下通式(D1)–(D5)的那些。



10

在式(D1)中， R^1 和 R^2 各自独立地代表H或1-12个碳原子的烃基；并且 R^1 和 R^2 可以彼此相连形成一环形结构。形成的环优选为五元环和六元环。 Ar^1 和 Ar^2 可以相同或不同，每个代表经任选取代的芳烃基。就用于它们的该芳烃基而言，
 15 优选为苯环和萘环。优选取代基为具有最多12个碳原子的烃基、卤原子、和具有最多12个碳原子的烷氧基。 Y^1 和 Y^2 可以相同或不同，每个代表硫原子或具有最多12个碳原子的二烷基亚甲基。 R^3 和 R^4 可以相同或不同，每个代表经任选取代的具有最多20个碳原子的烃基。优选取代基为具有最多12个碳原子的烷氧基、羧基和磺基。 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 可以相同或不同，每个代表H或具有最多12
 20 个碳原子的烃基。优选这些都为H，这是由于该化合物原料容易获得。 R^9 和 R^{10} 可以相同或不同，每个代表经任选取代的具有6-10个碳原子的芳烃基、具有1-8个碳原子的烷基、或者H；并且 R^9 和 R^{10} 可以彼此相连形成任意以下的环状结构。

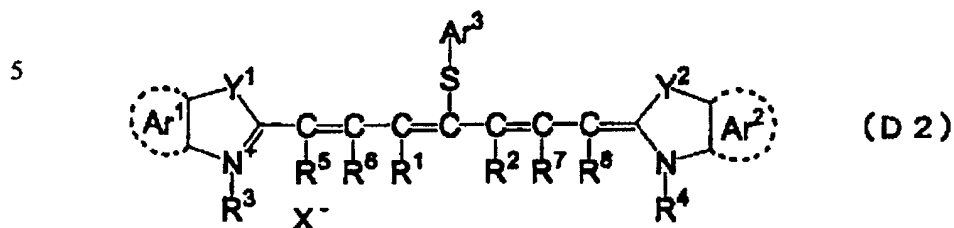


30

就 R^9 和 R^{10} 而言特别优选例如苯基的芳烃基。

X^- 代表抗衡阴离子。然而，如果任意的 R^1 – R^8 用磺基取代，那么不需要 X^- 。从将要形成记录层的记录材料的涂布液的稳定性来看，优选 X^- 为卤离子、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，更优选高氯酸根离子、六氟磷酸根离子或芳基磺酸根离子。



10

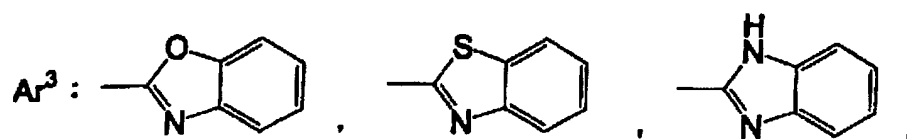
在式(D2)中， R^1 - R^8 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 、 Y^2 和 X^- 与式(D1)中的含义相同。 Ar^3 代表具有N、O或S中至少一个原子的一或多杂环基，优选杂环基选自噻唑类、苯并噻唑类、萘并噻唑类、硫茚酚并-7',6',4,5-噻唑类、噁唑类、苯并噁唑类、萘并噁唑类、硒唑类、苯并硒唑类、萘并硒唑类、噻唑啉类、2-噻啉类、4-噻啉类、1-异噻啉类、3-异噻啉类、苯并咪唑类、3,3-二烷基苯并假吲哚类、2-哌啶类、4-哌啶类、3,3-二烷基苯并吲哚类、四唑类、三唑类、嘧啶类和硫二唑类。 Ar^3 的杂环基特别优选如下：

20

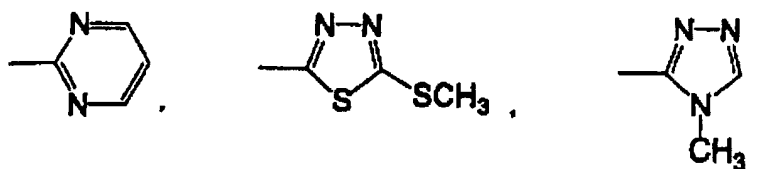
25

30

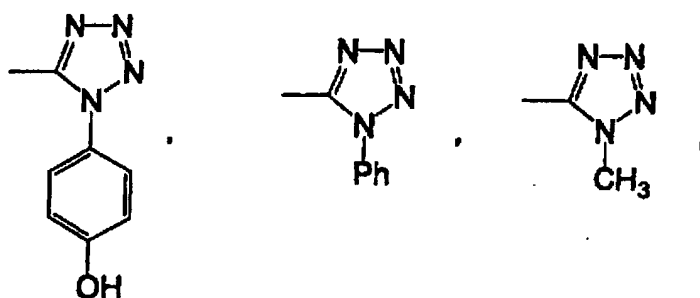
5



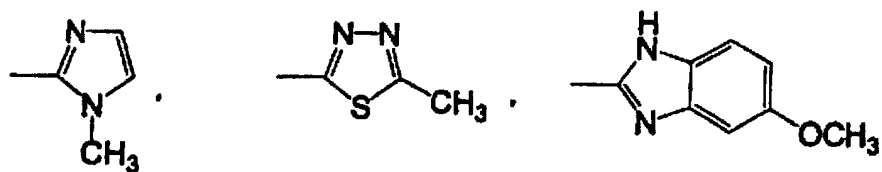
10



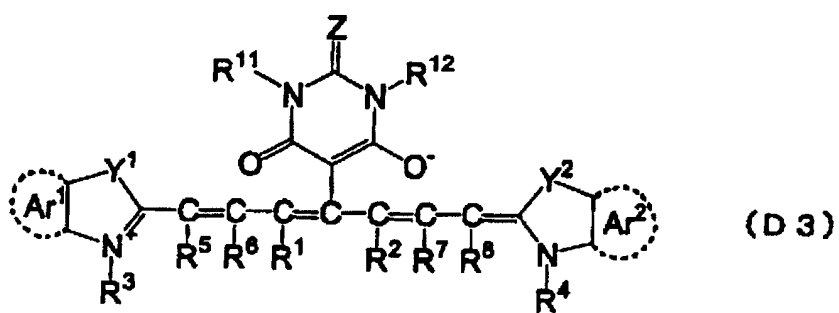
15



20



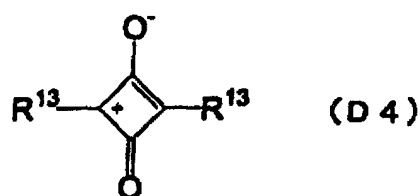
25



30

在式(D3)中, R^1 - R^8 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 和 Y^2 与式(D1)中的含义相同。 R^{11} 和 R^{12} 可以相同或不同, 并且各自代表 H、烯丙基、环己基、或 1-8 个碳原子的烷基。 Z 代表 O 或 S。

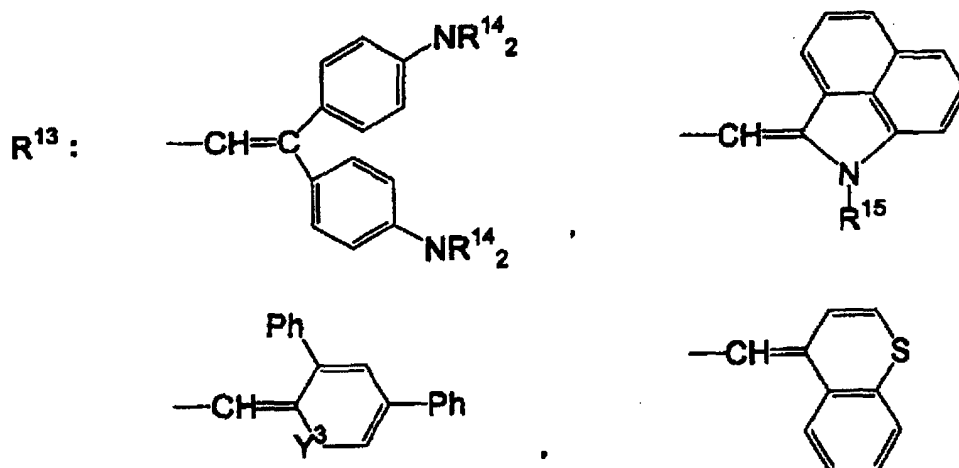
5



10

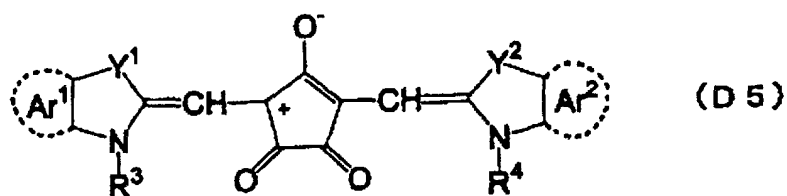
在式(D4)中, R^{13} 代表具有任意以下结构的取代基, 其中各自为 1-8 个碳原子的烷基, 并且 Y_3 为 O 或 S。

15



20

25



30

在式(D5)中, R^1 - R^8 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Y^1 和 Y^2 与式(D1)中的含义相同。

上述具有成色基团的染料中更优选式(D1)-(D3)的那些；甚至更优选式(D1)的那些。

用于本发明的 IR 吸收剂的氧化电位是以相对 SCE(饱和甘汞电极)的值计在例如乙腈或甲醇的极性溶剂中通过电位滴定法测定的，为此，指示电极为氢电
5 极、玻璃电极或醌氢醌电极，参比电极为饱和甘汞电极或银/氯化银电极。

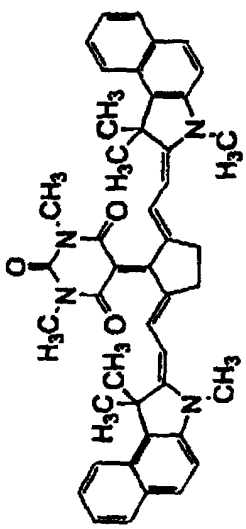
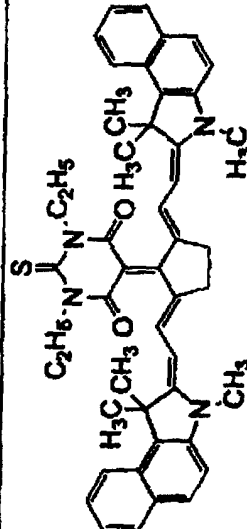
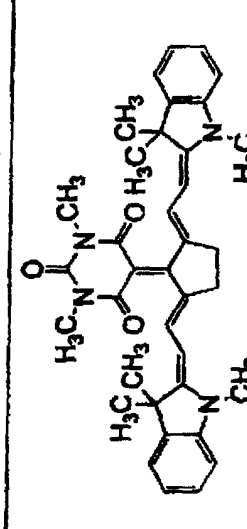
具有最多 0.35V(相对 SCE)的氧化电位且优选用于本发明的 IR 吸收剂的特定例子([IR-1]-[IR-12])及其氧化电位如下所述，然而，本发明对此没有限制。测定 IR 吸收剂的氧化电位的条件如下：每个 IR 吸收剂是在极性溶剂(0.1M Et₄NClO₄/MeCN)中使用 Pt 转盘电极作为指示电极以及 Ag/AgCl(银/氯化银)电极
10 作为参比电极测定的。将获得的值转化成相对参比电极-饱和甘汞电极(相对 SCE)的值。

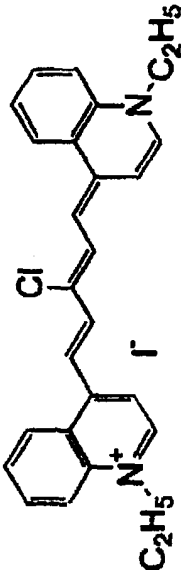
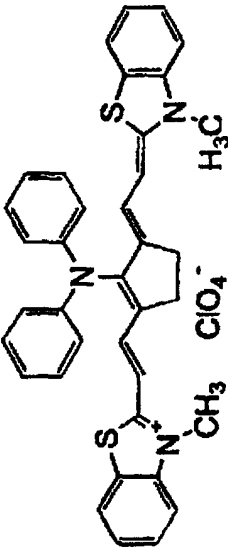
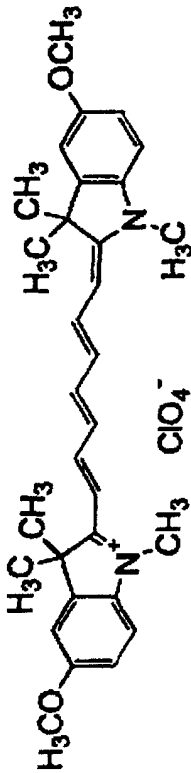
15

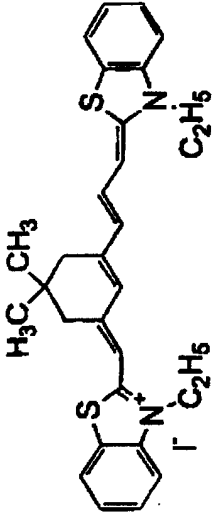
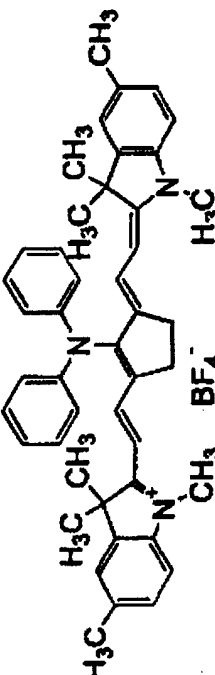
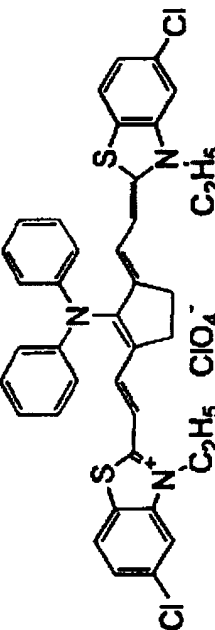
20

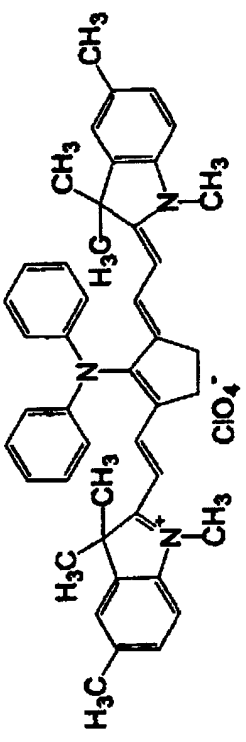
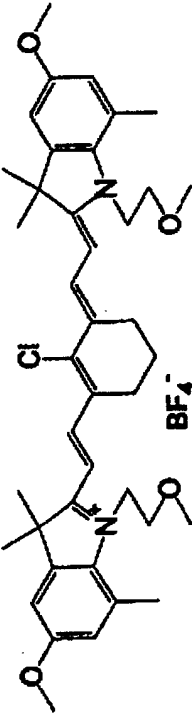
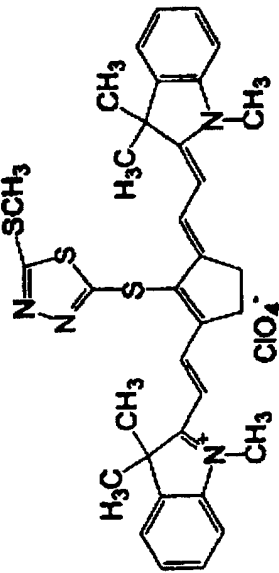
25

30

IR 吸收剂	结构	氧化电位 (V vs. SCE)
IR-1		0.20
IR-2		0.22
IR-3		0.24

IR 吸收剂	结构	氧化电位 (V vs. SCE)
IR-4		0.27
IR-5		0.27
IR-6		0.30

IR 吸收剂	结构	氧化电位 (V vs. SCE)
IR-7		0.30
IR-8		0.35
IR-9		0.35

IR 吸收剂	结构	氧化电位 (V _{vs. SCE})
IR-10		0.35
IR-11		0.40
IR-12		0.44

与具有高氧化电位的那些相比，具有低氧化电位的 IR 吸收剂确保了记录层的可硬化性大大提高，正如本文前面所述的。尽管不太清楚，但是一个原因可能是记录层中的具有低氧化电位的 IR 吸收剂与离子游离基产生剂混合可能促进了其中的游离基产生剂的分解并因此促进了游离基聚合化合物在该层中的聚合，结果层中的图像区的机械强度在促进的聚合之后增加。

上述 IR 吸收剂中的一种或多种可以存在于本发明的图像记录材料中。

只要不破坏本发明的优点，记录材料还可以含有氧化电位高于 0.45V(相对 SCE)的任意其它常规 IR 吸收剂和具有低氧化电位的 IR 吸收剂。然而，在这种情况下，可能存在于该记录材料中的常规 IR 吸收剂的量优选最多为其中所有 IR 吸收剂的总固体含量的 40wt%。

可以存在于记录材料中的常规 IR 吸收剂有常规染料和颜料，例如 JP-A-7-285275 和 10-268512 中所述的那些。

在本发明的图像记录材料中，IR 吸收剂的量优选为该材料总固体含量的 0.01-50wt%，更优选 0.1-20wt%，甚至更优选 1-10wt%。如果 IR 吸收剂在材料中的量小于 0.01wt%，那么材料的感光性将降低；但是如果大于 50wt%，具有该材料层的印刷版的非图像区将被污染。

还优选含有该 IR 吸收剂的记录材料的光密度在该 IR 范围内的吸收峰时为 0.05-3.0。如果光密度超出该范围，记录材料的感光性将降低。该光密度是以记录材料中的 IR 吸收剂的量和材料的记录层的厚度为基础确定的。因此，通过控制这两个条件可以获得所需光密度。记录层的光密度可以任意常规方式测定。例如，将待测定光密度的记录材料涂布到一透明或白色支架上，在其上形成一干燥厚度在平印印刷版所需的范围内的记录层，用透光度计测定该记录层的透光度，或者将该材料涂布到一反射支架如铝上，在其上形成一记录层，并测定该层的反射密度。

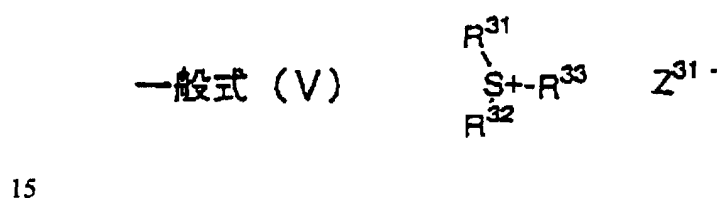
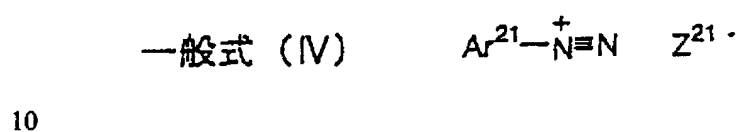
可以将 IR 吸收剂以其它组分添加到该材料的相同感光层上；或者可以在一分离层中，这样可以涂布含有其它组分的层。

(B) 热游离基产生剂

热游离基产生剂(B)为接受热能之后产生游离基的化合物，并引发和促进具有不饱和基团的聚合化合物聚合。它可以是任意已知的热聚合引发剂或需要少量缔合-离解能的任意已知化合物。例子包括镨盐、具有三卤甲基的三嗪化合物、过氧化物、偶氮型聚合引发剂、叠氮化物、醌二叠氮化物和金属茂化合物。由于镨盐的感光性高，因此优选镨盐，如下所述。

用于本发明的镨盐优选重氮盐、碘镨盐、铈盐、铈盐、铈盐和吡啶镨盐。其中更

优选碘𨾏盐、叠氮盐和铊盐。这些𨾏盐不是产酸剂，但是其离子游离基聚合引发剂的作用。用于本文的𨾏盐优选为以下通式(III)-(V)的那些：



20

25

在式(III)中， Ar^{11} 和 Ar^{12} 各自代表经任选取代且具有最多 20 个碳原子的芳基。取代芳基的取代基的优选例子有卤原子、硝基、具有最多 12 个碳原子的烷基、具有最多 12 个碳原子的烷氧基和具有最多 12 个碳原子的芳氧基。 Z^{11-} 代表
30 选自如下的成对离子：卤离子、高氯酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子和磺酸根离子，优选任意的高氯酸根离子、硫氟磷酸根离子和芳基磺酸根离子。

在式(IV)中， R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 可以相同或不同，各自代表经任选取代且具有最

多 20 个碳原子的烃基。取代基优选卤原子、硝基、具有最多 12 个碳原子的烷基、具有最多 12 个碳原子的烷氧基和具有最多 12 个碳原子的芳氧基。 Z^{31} 与 Z^{11} 的含义相同，代表一对对离子。

下面显示了用于本发明的优选镧盐的特定例子：式(III)的那些，[OI-1]-
5 [OI-10]；式(IV)的那些，[ON-1]-[ON-5]；和式(V)的那些，[OS-1]-[OS-6]。

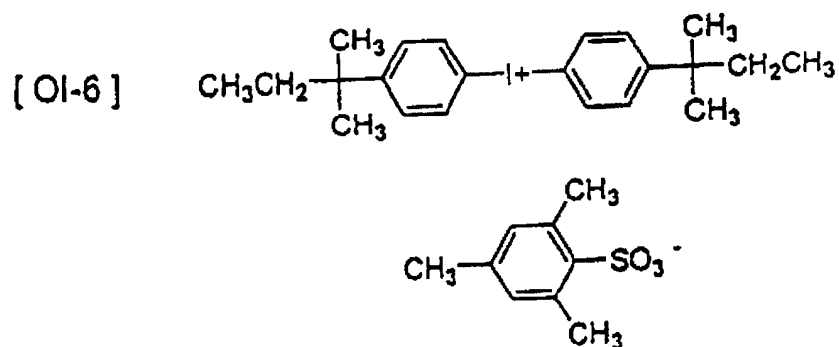
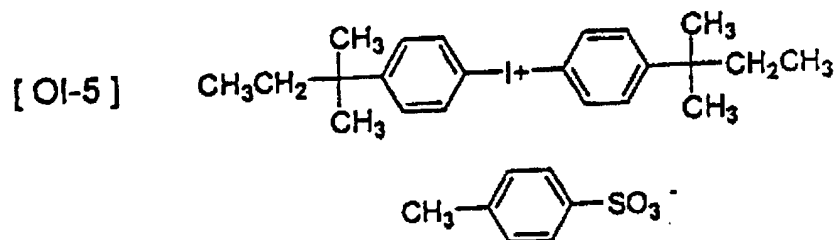
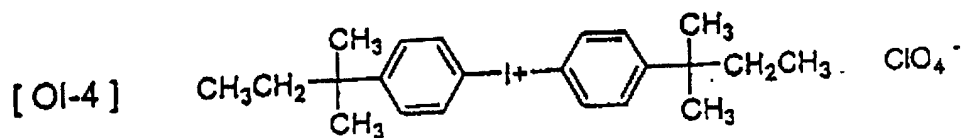
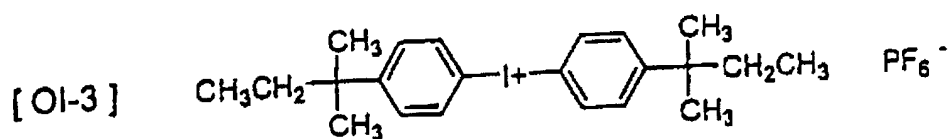
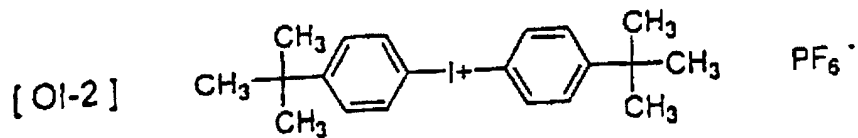
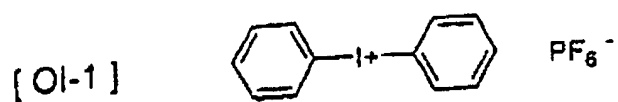
10

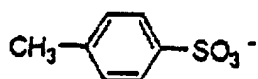
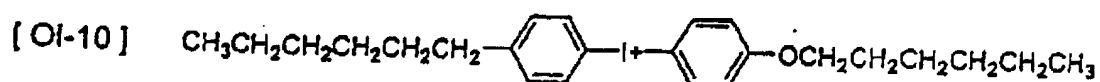
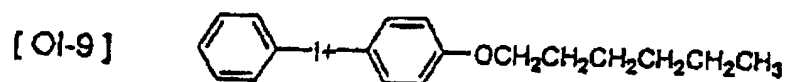
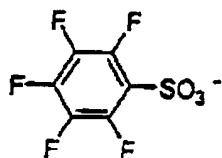
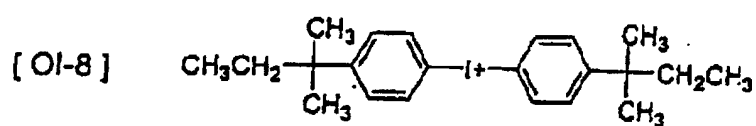
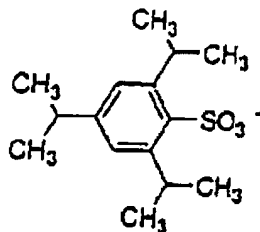
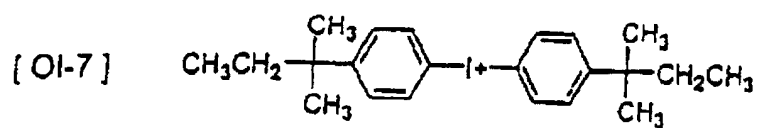
15

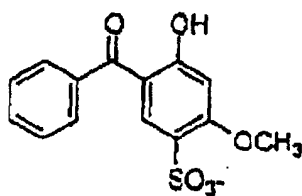
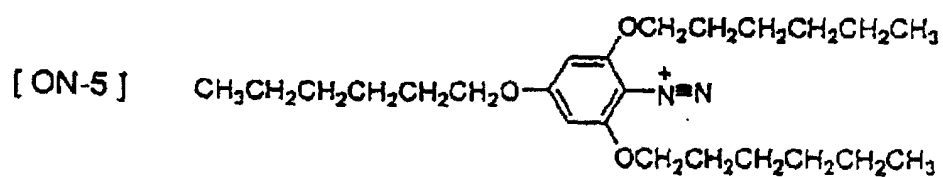
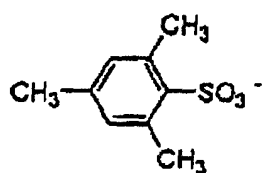
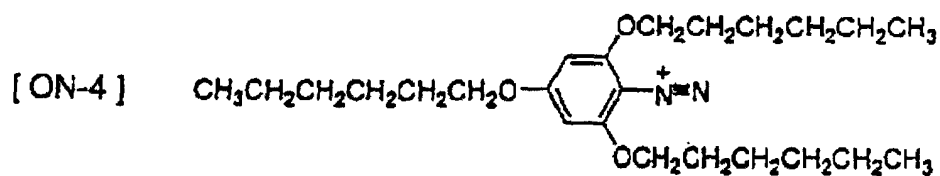
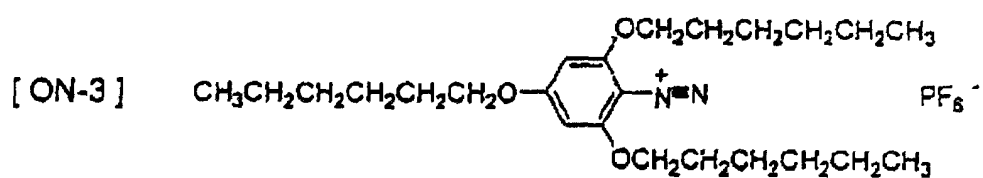
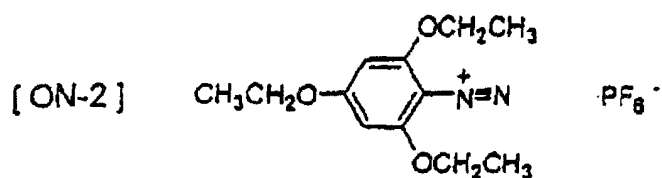
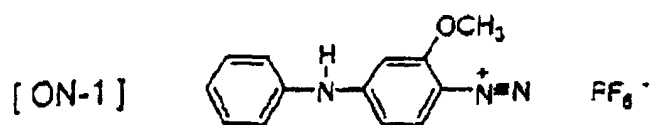
20

25

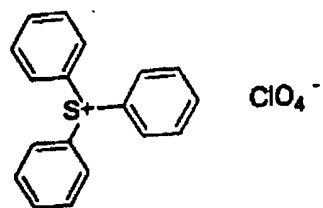
30



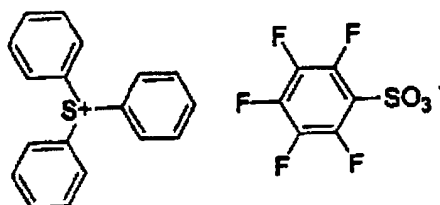




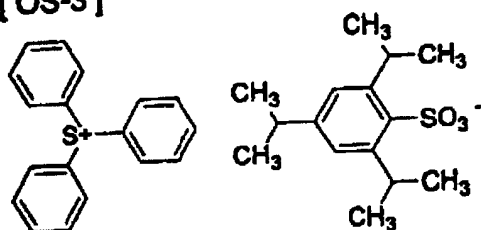
[OS-1]



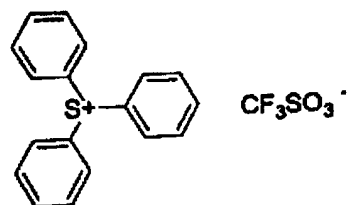
[OS-2]



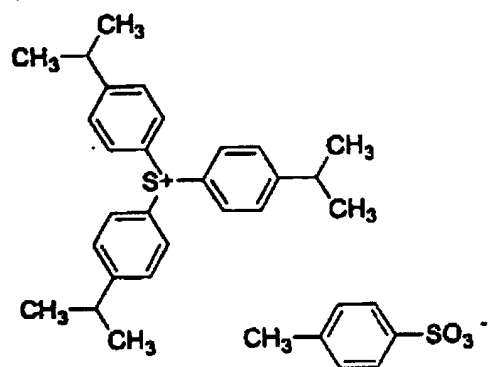
[OS-3]



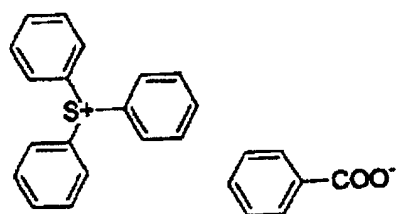
[OS-4]



[OS-5]



[OS-6]



优选用于本发明的镨盐具有不长于 400nm, 更优选不长于 360nm 的峰吸收波长。由于镨盐具有该 UV 范围内的吸收波长, 因此本发明的图像记录材料可以在白光下操作和加工。

镨盐可以图像记录材料总固体含量的 0.1-50wt%, 优选 0.5-30wt%, 更优选 1-20wt% 的量存在于该图像记录材料中。如果其中的镨盐量小于 0.1wt%, 记录材料的感光性将降低; 但是如果大于 50wt%, 具有该材料层的印刷版的非图像区将被污染。一种或多种这些镨盐可以单独或组合存在于记录材料中。如果需要的话, 镨盐可以其它组分加入该材料的相同感光层中; 或者可以存在于一分离层中, 这样可以与含有其它组分的层组合。

10 (C) 游离基聚合化合物:

本发明的图像记录材料中的游离基聚合化合物具有至少一个烯基不饱和双键, 并选自具有至少一个, 优选至少两个末端烯基不饱和键的化合物。这些化合物在本领域中为公知, 它们任意都能用于本文中, 且没有特别限制。它们具有不同的化学形式, 例如包括单体、预聚物(例如二聚物、三聚物和低聚物)、和混合物及其共聚物等。单体及其共聚物的例子有不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)、和酯及其酰胺。优选不饱和羧酸与脂族多元醇的酯; 和不饱和羧酸与脂族多元胺的酰胺。还优选具有例如羟基、氨基或巯基的亲核取代基的不饱和羧酸酯或酰胺与单官能或多官能异氰酸酯或环氧化物的加合物; 及其具有单官能或多官能羧酸的脱水缩合物。还

20 优选具有例如异氰酸根或环氧基的亲电子取代基的不饱和羧酸酯或酰胺与单官能或多官能醇、胺或硫醇的加合物; 以及具有例如卤原子或甲苯磺酰氧基的离去取代基的不饱和羧酸酯或酰胺与单官能或多官能醇、胺或硫醇的取代反应产物。本文还可以使用化合物的其它基团, 为此使用不饱和磷酸或苯乙烯代替不饱和羧酸。

25 用作游离基聚合化合物的脂族多元醇与不饱和羧酸的酯的特定例子如下。丙烯酸酯包括二丙烯酸乙二酯、二丙烯酸三乙二酯、二丙烯酸 1,3-丁二酯、二丙烯酸 1,4-丁二酯、二丙烯酸丙二酯、二丙烯酸新戊二酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰基氧基丙基)醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、二丙烯酸己二酯、二丙烯酸 1,4-环己二酯、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、异氰尿酸三(丙烯酰基氧基乙基)酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。

30

甲基丙烯酸酯包括二甲基丙烯酸 1,4-丁二酯、二甲基丙烯酸三甘酯、二甲基丙烯酸新戊二酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸乙二酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二酯、二甲基丙烯酸己二酯、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、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、二[对(3-甲基丙烯酸基-2-羟基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、二[对(甲基丙烯酸基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。

衣康酸酯类包括二衣康酸乙二酯、二衣康酸丙二酯、二衣康酸 1,3-丁二酯、二衣康酸 1,4-丁二酯、二衣康酸亚丁基二酯、季戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。

巴豆酸酯类包括二巴豆酸乙二酯、二巴豆酸亚丁基二酯、季戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四巴豆酸酯等。

异巴豆酸酯类包括二异巴豆酸乙二酯、季戊四醇二异巴豆酸酯、山梨糖醇四异巴豆酸酯等。

马来酸酯类包括二马来酸乙二酯、二马来酸亚丙基二酯、季戊四醇二马来酸酯、山梨糖醇四马来酸酯等。

也优选用于本文的其它酯类例如有例如 JP-B-46-27926 和 51-47334 和 JP-A-57-196231 中所述的脂族醇酯；JP-A-59-5240、59-5241 和 2-226149 中所述的芳族酯；和 JP-A-1-165613 中所述的具有氨基的酯类。

优选用于本文的脂族多元胺的酰胺单体和不饱和羧酸的特定例子为亚甲基双-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、二乙三胺-三丙烯酰胺、苯二甲基双-丙烯酰胺、苯二甲基双-丙烯酰胺等。

也优选用于本文的其它酰胺单体有如 JP-B-54-21726 中所述的具有环亚己基结构的那些。

通过异氰酸酯与羟基化合物的加成反应获得的聚氨酯加聚产物也为优选。特定例子有在一个分子中具有至少两个聚合乙烯基的乙烯基聚氨酯类，它们是通过在一个分子中有至少两个异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物与下式(VI)的具有羟基的乙烯基单体等的加成反应生产的，如 JP-B-48-41708 中的。

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{41})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{42})\text{OH} \quad \text{通式(VI)}$$

其中 R^{41} 和 R^{42} 各自代表 H 或 CH_3 。

还优选将例如 JP-A-51-37193 和 JP-B-2-32293 和 2-16765 中所述的那些的聚氨酯丙烯酸酯类和例如 JP-B-58-49860、56-17654、62-39417 和 62-39418 中

的具有氧化乙烯骨架的聚氨酯化合物用于本文中。

本文还可以使用在分子中具有氨基结构或硫基结构的游离基聚合化合物，例如 JP-A-63-277653、63-260909 和 1-105238 中所述的那些。

可用于本文的其它例子有多官能丙烯酸酯类和己基丙烯酸酯类，例如聚酯
5 丙烯酸酯类和通过环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应生产的环氧丙烯酸酯类，例如 JP-A-48-64183 和 JP-B-49-43191 和 52-30490 中的。还可以使用特定不饱和化合物，如 JP-B-46-43946、1-40337 和 1-40336 中的；和乙烯基膦酸，如 JP-A-2-25493 中的。根据具体情况，优选具有全氟烷基的化合物，例如 JP-A-61-22048 中所述的那些。还可以将 Journal of the Adhesive Association of Japan 第
10 20 卷第 7 期第 300-308 页(1984)中所述的光固性单体和低聚物。

使用本发明的这些游离基聚合化合物的细节，包括所用化合物的类型、化合物是否单独或组合使用，以及将多少化合物加入该记录材料中，可以根据本发明最终记录材料的性能要求随意确定。例如，可以根据以下观点选择这些化合物。从记录材料的感光性而言，优选在分子具有多个不饱和基团的游离基聚
15 合化合物。在许多情况下，优选至少为双官能的多官能化合物。另一方面，为了增加图像区的机械强度，即该材料的固化膜的机械强度，优选至少为三官能的多官能化合物。将其中官能团数量和其中聚合基团类型不同的不同游离基聚合化合物(例如丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类、苯乙烯类等)组合，能有效地提高记录材料的感光性和材料膜的图像区的机械强度。分子量大的化合物和高度
20 疏水的化合物确保感光性高和膜强度高，但是由于它们不可能在高显影速度下很好地加工并且经常沉积在显影液中，因此它们经常不太理想。本发明的游离基聚合化合物的选择和使用的重要性在于它们与本发明的记录材料中的感光层的其它组分(例如粘合剂聚合物、聚合引发剂和着色剂)的相容性和分散性。例如，使用低纯度化合物或将两种或多种不同化合物组合可以提高这些化合物与
25 其它组分的相容性。根据具体情况，可以选择具有特定结构的化合物用于提高记录材料与支架或覆盖层的粘性。一般说来，游离基聚合化合物在图像记录材料的记录层中的混合比优选较大，以便图像记录层中的感光性较高。然而，如果混合比太高，可能存在如下问题：在材料的涂布液中可能发生不受欢迎的相分离，材料的图像记录层可能粘并干扰产物平稳生成(例如将记录层的组分转移并粘附到不想要的区域)，并且可能在显影液中形成沉淀。从这些观点出发，游
30 离基聚物质在本发明的记录材料中的混合比通常为该材料的所有组分的 5-80wt%，更优选 20-75wt%。一种或多种不同的游离基聚合化合物可以单独或组合存在于该材料中。考虑到在材料中使用该游离基聚合化合物的方法、在该材

料中的结构、混合比和数量可以根据如下适宜地选择：化合物受氧的缓聚度、含该化合物的记录层的图形分辨率、灰雾耐性、折光率变化、表面粘性等。根据具体情况，可以任意所需方式将替代层或覆盖层沉积在记录层上或之下。

(D) 粘合剂聚合物

- 5 为了提高该材料的记录层的膜特性，本发明的图像记录材料可以含有粘合剂聚合物。就该粘合剂而言，优选线性有机聚合物。线性有机聚合物可以是任意已知的那些。为了使该材料能够用水或弱碱性水显影，优选可溶于或可膨胀于水或弱碱性水中的那些。用作特性记录材料中的成膜剂的线性有机聚合物可以根据该材料用任意的水、弱碱性水或溶剂显影剂的显影模式经选择性使用。
- 10 例如，当使用水溶性有机聚合物时，记录材料可以用水显影。这些线性有机聚合物可以为在侧链中具有羧酸基团的游离基聚合物，例如 JP-A-59-44615、JP-B-54-34327、58-12577 和 54-25957、以及 JP-A-54-92723、59-53836 和 59-71048 中所述的那些。这些包括例如甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸共聚物和部分酯化的马来酸共聚物。除这些之外，
- 15 本文还可以使用在侧链具有羧酸基团的纤维素衍生物、以及具有羟基且带有环状酸酐的聚合物加合物。

其中，特别优选在侧链上既有苯甲基或烯丙基又有羧基的(甲基)丙烯酸树脂，这是因为这样确保了图像记录材料的膜强度、感光性和显影性能的良好平衡。

- 20 还优选具有酸基的聚氨酯型粘合剂聚合物，例如 JP-B-7-12004、7-120041、7-120042 和 8-12424、JP-B-63-287944、63-287947 和 1-271741 以及日本专利申请 10-116232 中所述的那些，因为这样确保了该材料的图像记录层极高的强度，并因此确保了加工材料的良好打印寿命和加工该材料时良好的低曝光范围。

- 25 此外，还优选将聚乙烯吡咯烷酮、氧化乙烯等作为水溶性线性有机聚合物用于本文。为了增加记录材料的固化膜的机械强度，还优选醇溶性尼龙以及 2, 2'-双(4-羟苯基)丙烷和表氯醇的聚醚。

- 优选用于本发明的聚合物具有至少 5000，更优选 10000-300000 的重均分子量，以及至少 1000，更优选 2000-250000 的数均分子量。而且，该聚合物优选具有至少 1，更优选 1.1-10 的分子量分布(重均分子量/数均分子量)。
- 30

该聚合物可以为任意无规聚合物、嵌段聚合物或接枝聚合物，但是优选为无规聚合物。

用于本发明的该聚合物可以通过任意已知方法合成。可用于合成的溶剂例

如包括四氢呋喃、二氯化乙烯、环己酮、甲基乙基酮、丙酮、甲醇、乙醇、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙酸 2-甲氧基乙酯、二甘醇二甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、甲苯、乙酸乙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、二甲基亚砷和水。可以将这些溶剂中的一种或多种单独或组合使用。

可用于合成该聚合物的硫基聚合引发剂可以为任意已知的化合物，例如包括偶氮型引发剂和过氧化物引发剂。

在生成本发明的图像记录材料时，可以将一种或多种粘合剂聚合物单独或组合添加其中。优选添加到该材料中的聚合物的量为该材料总固体含量的 20-95wt%、更优选 30-90wt%。如果其量小于 20wt%，添加的聚合物不能有效地增加加工材料的膜的图像区的机械强度；但是如果大于 95wt%，在该材料上不能形成图像。还优选记录材料中线性有机聚合物与具有可游离基聚合的烯基不饱和双键的化合物的重量比为 1/9-7/3。

其它组分：

除了上述组分之外，可以将各种化合物任选地加入本发明的图像记录材料中。例如，可以将可见光范围内吸收大的染料加入其中，用作图像的着色剂。特别地，这些染料为油溶黄 # 101、油溶黄 # 103、油溶粉红 # 312、油溶绿 BG、油溶蓝 BOS、油溶蓝 # 603、油溶黑 BY、油溶黑 BS、油溶黑 T-505 (这些为东方化学的产品)；维多利亚纯蓝、结晶紫 (CI 42555)、甲基紫 (CI 42535)、乙基紫、若丹明 B (CI 145170B)、孔雀绿 (CI 42000)、亚甲蓝 (CI 52015)、JP-A-62-293247 中所述的染料等。例如花青颜料、偶氮颜料、炭黑和三氧化钛的颜料也优选作为记录材料的着色剂。

优选将该着色剂添加到图像记录材料中，这是因为易于将加工材料的层中的图像区和非图像区分开。着色剂在材料中的量为材料总固体含量的 0.01-10wt%。

为了防止图像记录材料在生产和贮藏时具有可游离基聚合的烯基不饱和双键的化合物在材料中的不必要的热聚合，优选将少量的热聚合抑制剂加入图像记录材料中。热聚合抑制剂的例子有氢醌、对甲氧基苯酚、二叔丁基对甲酚、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)和 N-亚硝基-N-苯基羟胺铝盐等。优选热聚合抑制剂在材料中的量为材料重量的约 0.01wt%-约 5wt%。如果需要的话，可以将具有防止被氧缓聚的能力的高级脂肪酸或其衍生物，例如甘二碳酸或甘二碳酸酰胺添加到记录材料中。在涂布到支架上之后干燥该材料的步骤中，添加到该

材料中的酸或酸衍生物可以位于在支架上形成的材料的感光层的表面中。优选高级脂肪酸或衍生物在记录材料中的量为材料重量的约 0.1wt%-约 10wt%。

为了进一步确保材料在不同条件下稳定显影,本发明的图像记录材料还可以含有例如 JP-A-62-251740 和 3-208514 中的非离子表面活性剂,或者例如 5 JP-A-59-121044 和 4-13149 中的两性表面活性剂。

非离子表面活性剂的特定例子有脱水山梨糖醇三硬脂酸酯、脱水山梨糖醇一棕榈酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、硬脂酸单甘油酯、聚氧乙烯壬基苯基醚等。

两性表面活性剂的特定例子有烷基-二(氨基乙基)甘氨酸、烷基-聚氨基乙 10 基甘氨酸盐酸盐、2-烷基-N-羧乙基-N-羟乙基咪唑鎓甜菜碱、N-四癸基-N,N-甜菜碱(例如由 Dai-ichi Kogyo 生产的 AMOGEN K)等。

非离子表面活性剂或两性表面活性剂在图像记录材料中的量优选为材料重量的 0.05-15wt%,更优选 0.1-5wt%。

如果需要的话,本发明的图像记录材料还可以含有易于软化材料的膜的增 15 塑剂。该增塑剂包括例如聚乙二醇、柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、油酸四氢喃甲酯等。

一般说来,将本发明的图像记录材料的上述组分溶于溶剂中并涂布到一适宜支架上。该溶剂包括例如二氯化乙烯、环己酮、甲基乙基酮、甲醇、乙醇、 20 丙醇、乙二醇一甲醚、1-甲氧基-2-丙醇、乙酸 2-甲氧基乙酯、乙酸 1-甲氧基-2-丙酯、二甲氧基乙烷、乳酸甲酯、乳酸乙酯、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、四甲脒、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、硫烷(sulforane)、 γ -丁内酯、甲苯、水等,但不限于此。这些溶剂可以单独或组合使用。优选这些组分在溶剂中的浓度(以含有添加剂的总固体含量计)为 1-50wt%。

25 在支架上形成并干燥的层的量(以材料的固体含量计)根据使用的材料变化,但是对平印印刷版而言一般优选 0.5-5.0g/m²。为了将该材料的涂布液涂布到支架上,可以使用各种涂布法。例如可以使用任意的棒涂、旋涂、喷雾、帘膜式涂布、浸涂、气刀涂布、叶片涂布和辊涂。随着涂布的材料量增加,形成的图像记录层的表观感光性也增加,但是层的膜特性降低。

30 为了提高本发明的图像记录材料的涂布性,可以将例如 JP-A-62-170950 中的含氟表面活性剂的表面活性剂加入材料中。优选加入的表面活性剂的量为材料总含量的 0.01-1wt%,更优选 0.05-0.5wt%。

保护层:

在含有光聚合化合物的本发明的材料的图像记录层上任选形成一保护层。
该图像记录层通常在空气中曝光。在该感光记录层上形成的保护层的作用是防止低分子量化合物如氧和碱性物质加入感光记录层(这些低分子量混合存在于空气中并阻止在空气中曝光的感光记录层中形成图像),由此保护了感光记录层受
5 这些低分子量化合物的干扰。因此,保护层必需特性是氧和其它低分子量化合物不能通过该层渗透。此外,希望通过该层的光的传导高,该层与下面的感光记录层的粘性好,并且在曝光之后该保护层易于通过显影除去。

迄今已提出了各种保护层,例如在US3458311和JP-昭55-49729A中详细描述。至于保护层的材料,优选例如具有相当高结晶度的水溶性聚合物。特别
10 是已知的水溶性聚合物例如有聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、醋酸纤维素、明胶、阿拉伯胶和聚丙烯酸。其中,由于聚乙烯醇提供隔离氧并易于通过显影除去的层的基本性能的最优良结果,因此优选聚乙烯醇作为主要组分。用于保护层的聚乙烯醇可以部分酯化、醚化和/或缩醛化,只要它含有用于其氧隔离性能和其水溶性所必需的未取代乙烯醇。同样,如果需要的话,可以部分地含有另一共
15 聚物组分。

例如,可以将71-100%已水解且分子量为300-2400的聚乙烯醇用于该保护层。这类聚乙烯醇的具体例子有Kuraray的PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、
20 PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613和L-8等。

应考虑保护层的氧隔离性、该层通过显影的除去性、以及该层的灰雾耐性、粘性和擦伤耐性确定该层的组分(例如所用的PVA的类型、在该层中是否有添加剂)、和该层的形成量。一般来说,理想地将水解至较高程度的PVA(未取代乙烯醇单元数量较高的PVA)用于形成较厚的保护层,这样该保护层的氧隔离性能较
25 好,并且感光性较高。但是,经常问题是如果保护层隔离氧的性能提高过量,含有该层的照相材料在生产或加工之前的贮藏中发生一些不必要的聚合反应,以及在图像曝光时该保护层被不希望地灰雾或者曝光时形成的图像线较粗。此外,保护层与加工的感光层的图像区的粘性以及保护层的擦伤耐性对印刷版的操作也极其重要。特别是,当将水溶性聚合物的亲水层(这时的保护层)层压在
30 亲油聚合层(感光记录层)上时,由于两者之间的粘性低,因此亲水聚合物层易于从亲油聚合层剥离。在这种情况下,由于氧渗透其中,亲水聚合物层(保护层)已剥离的部分亲油聚合层(感光记录层)将不能充分聚合,并因此包括固化不足的缺陷。

为了解决该问题,即为了改进这两层之间的粘合,至今已提出了各种方案。例如,在US4072527中,将20-60wt%的丙烯酸乳液或水不溶性乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物添加到主要由聚乙烯醇组成的亲水聚合物中,并将所得混合物的层层压在聚合层上,从而确保了这两层之间良好粘合。可以将例如这些US
5 专利说明书中公开的任意已知技术用于本发明的保护层。以这种已知方式形成保护层的方法详细描述在例如US3458311和JP-昭55-49729A中。

而且,保护层可以经改性,从而赋予其它功能。例如,可以向该保护层中加入能够传导曝光用的光(例如波长范围为约760-1200nm的用于本发明图像记录材料的IR射线)且能够有效地吸收不参与曝光的其它光的着色剂(例如水溶性染料),由此进一步扩宽具有保护层的照相材料的安全光范围,而不降低。
10 支架:

可以涂布本发明的图像记录材料的支架的一个例子为具有良好尺寸稳定性的片状支架,例如纸、层压有塑料(例如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯)的纸、金属薄片(例如铝锌或酮的)、塑料膜(例如二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、丙酸纤维素、丁酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二酯、聚
15 乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯或聚乙烯醇缩醛的)、或者通过层压或沉积涂布有如上所述金属的金属的纸或塑料膜。

作为本发明的成像材料的支架,优选聚酯膜和铝薄片。尤其优选铝薄片,这是因为其具有良好的尺寸稳定性并且相对不贵。优选该铝薄片为纯铝薄片或
20 主要由铝组成并含有痕量的杂元素的铝合金。层压或沉积有铝的塑料膜也可用于本文。铝合金中的杂元素例如包括硅、铁、锰、铜、镁、铬、锌、铋、镍和钛。铝合金中的杂元素含量最多为10wt%。特别优选将纯铝薄片用于本发明。然而,用普通的熔融金属难以制备完全纯的铝。因此,用于本文的纯铝可以含有痕量的杂元素。用于本发明的铝薄片在组成方面没有特别限制,并且可以将
25 至今本领域已使用的任意已知的铝薄片用于本发明。铝薄片的厚度可以为0.1mm-0.6mm左右,优选0.15mm-0.4mm,更优选0.2mm-0.3mm。

在粗糙化之前,如果需要的话,可以将铝薄片的表面通过例如表面活性剂、有机溶剂或碱性水溶液的处理脱脂,从而除去轧辊油。

可以通过各种方法将铝薄片的表面粗糙化。例如,可以经机械粗糙化,或者可以通过电化学表面溶解或通过选择性化学溶解粗糙化。就机械粗糙化而言,可以使用任意已知的方法。例如,铝薄片的表面可以通过球磨、刷、爆破或抛光粗糙化。就电化学粗糙化而言,例如可以在盐酸或硝酸的电解液中使用直流电或交流电处理铝薄片。这两种方法可以组合,如JP-A-昭54-63902中的。
30

如果需要的话,这样粗糙化的铝薄片可以用碱蚀刻并中和,软化任选经过阳极氧化,从而进一步提高表面的持水性和擦伤耐性。就铝薄片的阳极氧化而言,可以使用能够形成多孔氧化膜的各种类型的电解质。通常使用硫酸、磷酸、草酸、铬酸或其混合物。用于阳极氧化的电解质的浓度可以根据所用电解质的类型确定。

阳极氧化的条件根据所用电解质的类型变化,因此不能对所有情况具体化。然而,一般说来,加工液中的电解质的浓度可以为 1-80wt%;加工液的温度可以为 5-70℃;电流密度可以为 5-60A/dm²;电压可以为 1-100V;电解时间可以为 10 秒-5 分钟。

10 通过这种阳极氧化形成的氧化膜的量优选至少为 1.0g/m²。如果量较少,不能满足所需的打印寿命,并且平印印刷版的非图像区易擦伤。擦伤之后,油墨将粘附到该擦伤区并且经常使所得的打印污染。

经过阳极氧化之后,任选使铝薄片的表面亲水。为了亲水,可以使用例如用碱金属硅酸盐(例如硅酸钠水溶液)处理铝薄片的方法,如 US2714066、
15 3181461、3280734 和 3902734 中的。在该方法中,将支架浸泡在硅酸钠水溶液中或者在该溶液中电解。除该方法之外,还可以使用如 JP-昭 36-22063B 中的用氟锆酸钾处理铝薄片的方法;或者如 US3276868、4153461 和 4689272 中的用聚乙烯磷酸处理的方法。

本发明的图像记录材料可以涂布到例如本文上面提到的支架上,从而在其上形成一该材料的记录层。如果需要的话,可以在记录层和支架之间提供一替代层。

可以使用各种有机化合物作为该替代层的组分。例如,羧甲基纤维素、糊精、阿拉伯胶、如 2-氨基乙基磷酸的具有氨基的磷酸;其它有机磷酸如经任选取代的苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸、甘油基磷酸、亚甲基二磷酸和亚乙基
25 磷酸;有机磷酸如经任选取代的苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸和甘油基磷酸;有机次磷酸如任选取代的苯基次磷酸、萘基次磷酸、烷基次磷酸和甘油基次磷酸;如甘氨酸和β-丙氨酸的氨基酸;和例如三乙醇胺盐酸盐的具有羟基的胺盐酸盐等。可以将照相化合物中的两种或多种组合作为替代层的组分。

在将支架加工和/或用上述的替代层涂布之后,任选用背涂层涂布支架的背面。就背涂层而言,优选例如 JP-平 5-45885A 中所述的有机聚合物;和例如 JP-平 6-35174A 中所述的通过水解和缩聚有机或无机金属化合物形成的金属氧化物。更优选例如 Si(OCH₃)₄、Si(OC₂H₅)₄、Si(OC₃H₇)₄ 和 Si(OC₄H₉)₄ 的硅醇化物,它们不贵而且容易获得。特别优选这些金属氧化物的涂层,它们对显影剂具有

高的耐性。

平印印刷版支架的一个优选特性是，以中心线平均高度计的表面粗糙度为 0.12-1.2 μm 。如果低于 0.10 μm ，支架和其上形成的感光层之间粘性降低，并且印刷版的打印寿命极差。另一方面，如果支架的表面粗糙度大于 1.2 μm ，形成的印刷品经常被污染。以反射密度计，支架的彩色密度优选为 0.15-0.65。如果它小于 0.15，即，如果支架太白，图像曝光时在其上的光晕太强，不可能形成好的图像。另一方面，如果支架的彩色密度大于 0.65，即，如果支架太黑，形成的图像在显影之后的图像检测过程中难以看见，图像检测效率大大降低。

如上所述，本发明的图像记录材料可用于生产平印印刷版。通过将印刷版的感光层暴露于来自 IR 激光器的 IR 射线下可以将图像记录在印刷版上。根据具体情况，记录在其上的图像还可能受到感光层暴露于 UV 灯或用热打印头热处理该层的影响。在本发明中，优选感光层图像曝光于来自固体激光器或半导体激光器的波长范围为 760nm-1200nm 的 IR 射线中。优选激光输出至少 100mW，使用多束激光设备缩短曝光时间。还优选每个像素的曝光时间不超过 20 微秒。更优选记录材料上的曝光能量为 10-300mJ/cm²。

因此在来自 IR 激光器的 IR 射线中曝光之后，本发明的图像记录材料优选用水或碱性水溶液显影。

在这种激光射线下曝光之后即刻，材料的感光层可以直接显影，但是在激光曝光步骤和显影步骤之间优选将该层加热。就加热条件而言，曝光层优选在 80-150℃之间的温度下加热 10 秒-5 分钟。如果实施该热处理的话，它可以降低用于感光层的图像曝光所必需的激光能量。

用于本发明记录材料的显影剂优选碱性水溶液。更优选用作该显影剂的碱性水溶液的 pH10.5-12.5，甚至更优选 11.0-12.5。如果用于显影剂的碱性水溶液的 pH 小于 10.5，那么显影层的非图像区将被污染；但是如果大于 12.5，显影层图像区的机械强度将降低。

在本发明的图像记录材料曝光之后用该碱性水溶液显影的情况下，用于显影的显影剂和补充剂可以为任意已知的碱性水溶液。另一可以使用无机碱性盐如硅酸钠和硅酸钾、三取代磷酸钠、钾和铵、二取代磷酸钠、钾和铵、碳酸钠、钾和铵、碳酸氢钠、钾和铵、硼酸钠、钾和铵、以及氢氧化钠、铵、钾和锂。还可以使用有机碱如一甲胺、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、乙烯亚胺、乙二胺和吡啶。

可以将这些碱中的一种或多种单独或组合使用。

如果使用自动处理器, 已知可以将与最初显影罐中的显影剂相同或者比最初显影剂的碱性浓度更高的水溶液的补充剂补充到显影罐中。在该系统的处理器中, 即使显影罐中的显影剂长期不更换, 也可以连续处理大量平印印刷版。该补充系统对本发明更有益。

- 5 如果需要的话, 可以将各种表面活性剂或有机溶剂添加到显影剂和补充剂中, 以便促进或阻止显影、分散显影剂废液、提高显影印刷版的图像区与油墨的亲合力。

优选显影剂含有 1-20wt%、更优选 3-10t% 的表面活性剂。如果显影剂中的表面活性剂含量小于 1wt%, 不能令人满意地提高显影剂的显影性; 但是如果含有大于 20wt%, 有益显影层的图像区的擦伤耐性和机械强度降低, 因此不受欢迎。

就表面活性剂而言, 优选阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂。特别是它们包括硫酸月桂酯钠、硫酸月桂酯铵、硫酸辛酯钠; 烷基芳基磺酸盐如异丙基萘磺酸钠、异丁基萘磺酸钠、聚氧化乙烯醇一萘醚磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、间硝基苯磺酸钠; 具有 8-22 个碳原子的高级醇硫酸盐, 例如烷基硫酸仲钠; 如磷酸十六酯钠的脂族醇磷酸的盐; 例如 $C_{17}H_{35}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$ 的烷基酰胺磺酸盐; 二价脂族酯磺酸盐如磺基琥珀酸二辛酯钠、磺基琥珀酸二己酯钠; 铵盐如氯化月桂基三甲基铵、中硫酸月桂基三甲基铵; 如乙酸硬脂酰氨基乙基二乙基胺的胺盐; 多元醇酯如脂肪酸与甘油的一酯和脂肪酸与季戊四醇的一酯; 乙基聚乙二醇醚如聚乙二醇一萘醚、聚乙二醇一(壬基苯酚)醚。

可以存在于显影剂或补充剂的有机溶剂优选在水中的溶解度最多为约 10wt% 更优选最多为 5wt%。其例子包括 1-苯基乙醇、2-苯基乙醇、3-苯基丙醇、1, 4-苯基丁醇、2, 2-苯基丁醇、1, 2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、邻甲氧基苯甲醇、间甲氧基苯甲醇、对甲氧基苯甲醇、苯甲醇、环己醇、2-甲基环己醇、4-甲基环己醇和 3-甲基环己醇。优选有机溶剂在显影剂中占实际使用的显影剂重量的 1-5%。显影剂中的有机溶剂含量与其表面活性剂含量紧密相关。优选随着显影剂的有机溶剂含量增加, 其表面活性剂含量也增加。这是由于, 如果当表面活性剂的量小时显影剂中的有机溶剂的量高, 有机溶剂不可能充分溶于显影剂中, 并且显影剂不将呈现出良好的显影性。

30 如果需要的话, 也可以将例如消泡剂和水软化剂的其它添加剂加入显影剂和补充剂中。水软化剂例如包括, 缩聚磷酸盐如 $Na_2P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $Na_3P_3O_9$ 、 $Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$, Calgon(缩聚偏硫酸钠); 氨基聚羧酸及其盐, 例如乙二胺-四乙酸及其钾和钠盐、二乙三胺-五乙酸及其钾和钠盐、三乙四胺-六乙酸及其

钾和钠盐、羟乙基乙二胺-三乙酸及其钾和钠盐、次氨基三乙酸及其钾和钠盐、以及 1,3-二氨基-2-丙醇-四乙酸及其钾和钠盐；和有机磷酸及其盐，例如 2-磷酸基丁烷-三羧酸-1,2,4 及其钾和钠盐、2-磷酸基丁烷-三羧酸-2,3,4 及其钾和钠盐、1-磷酸基乙烷-三羧酸-1,2,2 及其钾和钠盐、1-羟基乙烷-1,1-二磷酸及其钾和钠盐、以及氨基三(亚甲基磷酸)及其钾和钠盐。水软化剂在显影剂中的最佳量根据所用的水的硬度和存在于显影剂中的水的量变化。一般说来，水软化剂在显影剂中的实际使用量可以为 0.01-5wt%，优选 0.01-0.5wt%。

在具有本发明记录材料的感光层的平印印刷版以这种自动处理器中处理时，所用显影剂随处理的印刷版的量而疲劳。在这种情况下，补充剂或新鲜显影剂可以补充该处理器，由此再活化处理器中的显影剂。为此，优选使用 US4882246 中所述的系统。

含有例如上面所述的表面活性剂、有机溶剂和还原剂的显影剂为已知。例如，JP-昭 51-77401A 公开了含有苯甲醇、阴离子表面活性剂、碱性剂和水的显影剂；JP-昭 53-44202A 公开了含有苯甲醇、阴离子表面活性剂和水溶性亚硫酸盐的含水洗衣机；并且 JP-昭 55-155355A 公开了含有有机溶剂(其在室温下在水中的溶解度最多为 10wt%)、碱性剂和水的显影剂。这些对本发明都是有利的。

已用如上所述的显影剂和补充剂处理之后，印刷版用洗涤水、含有表面活性剂的漂洗液、或者含有阿拉伯胶或淀粉衍生物的脂肪脱敏液进行后处理。在将本发明的图像记录材料由于生产这些印刷版的情况下，这些后处理可以任意所需的方式组合。

在处理印刷版和进行印刷的最近技术中，由于印刷版的自动处理器广泛地用于合理化和标准化版处理存在。一般说来，自动处理器由显影段和后处理段组成，并包括用于运输待处理的印刷版的装置，以及每个配备有喷雾装置的处理液罐。在这些罐中，将每个曝光版水平运输并连续喷雾通过喷嘴泵送的处理液，因此经过显影和处理。除此之外，每个曝光版可以按顺序导入装有各自处理液的罐中并通过导向辊导入其中，由此显影和处理。在这些自动处理器中，根据处理速度和处理时间，可以将补充剂补充到各自处理液中。根据具体情况，可以通过用一传感器监控每个处理液的电导率使补充自动进行。

还可以使用没有补充的处理系统，其中使用一次性处理液。在其中，印刷版用基本上未使用过的处理液处理，并且不使用补充剂。

以上述方式生产的平印印刷版任选用脂肪脱敏树脂涂布，然后用于进行印刷。为了进一步提高印刷寿命，它们可以任选经过焦化。

在焦化之前,理想地将平印印刷版用含有表面整理液的海绵或脱脂棉擦拭;或者它们可以浸泡在一大桶中的表面整理液中;或者可以将表面整理液用自动涂布器涂布。由此用表面整理液涂布之后,优选将这些版用压榨机或压榨辊压榨,以便使这些版能均匀涂布。这种处理将产生更好的结果。

- 5 涂布到该版上的表面整理液的量以表面整理剂的干重计为 $0.03\text{--}0.8\text{g/m}^2$ 。

由此用表面整理剂涂布的平印印刷版任选经过干燥之后,在高温下在焦化处理器(例如 BP-1300,由富士公司.销售的焦化处理器)中加热。该处理中的加热温度和加热时间随版中成像组分而变化。一般说来,理想地将这些板在 $180\text{--}300^\circ\text{C}$ 的温度下加热 1-20 分钟。

- 10 由此焦化之后,平印印刷版可以所需的常规方式用水冲洗、凝胶化等。在焦化之前这些版用含有水溶性聚合物的表面整理液处理的情况下,可以省去脂肪脱敏处理,例如凝胶化处理。

将通过上述方法由此产生的平印印刷版安装在胶印机中并用于生产大量印刷品。

15 实施例

参照以下实施例详细描述本发明,然而,不打算将这些实施例限制本发明的范围。

实施例 1-6

制备支架:

- 20 将至少 99.5% Al 且含有 0.30% Fe、0.10% Si、0.02%Ti 和 0.013% Cu 的熔融 JIS A1050 合金提纯和铸塑。就提纯而言,将该合金熔融物脱气,除去其中不必要的气体如氢气,并通过陶瓷管过滤器过滤。合金熔融物通过 DC 铸塑进行铸塑。将厚度为 500mm 的固化铸块从其表面切割深度 10mm,然后在 550°C 下均质 10 小时,防止金属间化合物在其中生长成粗颗粒。接下来,其在 400°C 经过热轧,然后在 500°C 下在连续退火炉中退火 60 秒钟(制程退火),之后冷轧成厚度为 0.30mm 的铝薄片。这里,控制辊的表面粗糙度,以便冷轧铝薄片的中心线平均高度 Ra 为 $0.2\mu\text{m}$ 。用张力校平器将该铝薄片拉平,由此进一步增加表面光滑度。

- 30 接下来,铝薄片以下面所述方式经过表面处理,从而使其能成为平印印刷版的支架。

具体地说,为了从表面除去轧辊油,用 10%铝酸钠水溶液在 50°C 下将铝薄片脱脂 30 秒钟,然后用 30%硫酸水溶液在 50°C 中和 30 秒钟,然后去污。

接下来,铝薄片的表面经电解整理并粗糙化。它用于提高用作支架的铝薄

片与在其上形成的感光层之间的粘性，并用于确保具有作为支架的铝薄片的印刷版的非图像区的持水性。具体地说，制备含有 1%硝酸和 0.5%硝酸铝的水溶液并将其保持在 45℃，并通过铝薄片网，同时从间接电池向该溶液施加一交流电（负载比：1/1）。电流密度为 20A/dm²；到阳极的电功率为 240C/dm²。由此整理之后，在 50℃下将该铝薄片网在 10%铝酸钠水溶液中蚀刻 30 秒钟，然后在 50℃下的 30%硫酸水溶液之后 30 秒钟，之后去污。

为了提高擦伤耐性、活性物质耐性和持水性，将该铝薄片网经过阳极氧化，在其上形成一氧化膜。具体地说，将该铝薄片网通过一 35℃下的 20%硫酸的电解液，并在其中用从间接电池向该溶液施加 14A/dm² 的直流电电解。通过该阳极氧化，在铝薄片网上形成 2.5g/m² 的氧化膜。

接下来，将其用硅酸盐处理。该处理用于确保具有铝薄片作为支架的印刷版的非图像区的亲水性。具体地说，在 70℃下将铝薄片网通过 1.5%硅酸钠（#3）水溶液。接触时间为 15 秒。然后，将该网用水冲洗。沉积在该网上的 Si 的量为 10mg/m²。由此加工的铝薄片的中心线平均高度 Ra 为 0.25μm。将该铝薄片用作生产印刷版的支架。

替代层：

接下来，使用金属丝棒将替代液涂布到铝支架上，并用热空气干燥器在 90℃下干燥 30 秒钟。干燥之后，形成的替代层的厚度为 10mg/m²。

替代液：

75/15mol 的甲基丙烯酸乙酯和 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸钠	0.1g
2-氨基乙基膦酸	0.1g
甲醇	50g
离子交换水	50g

感光层：

接下来，制备感光液[P]（组成示于下）。制备之后立即使用金属丝棒将溶液[P]涂布到涂有替代层的铝薄片上，然后在 115℃下用热空气干燥器干燥 45 秒钟。以这种方式，生产待加工成负平印印刷版的版[P-1]-[P-6]。干燥之后，在每块版上形成的感光层的量为 1.3g/m²。用于感光液[P]的 IR 吸收剂和镨盐示于表 1。测定在每个版的感光层的 IR 范围内吸收峰的反射密度。所有版的反射密度都在 0.6-1.2。

感光层的涂布液[P]：

IR 吸收剂(表 1 所示)	0.10g
----------------	-------

镨盐(表 1 所示)	0.30g
二季戊四醇硫丙烯酸酯	1.00g
80/20mol 丙烯酸烯丙酯与甲基丙烯酸的共聚物 (重均分子量: 120000)	1.00g
维多利亚纯蓝萘磺酸盐	0.04g
含氟表面活性剂(MEGAFAC F-176, 由 Dai-Nippon Ink and Chemicals Inc. 生产)	0.01g
甲基乙基酮	9.0g
甲醇	10.0g
1-甲氧基-2-丙醇	8.0g

表 1

	平印印刷版	IR 吸收剂	镨盐
实施例 1	[P-1]	[IR-1]	[OI-5]
实施例 2	[P-2]	[IR-1]	[ON-2]
实施例 3	[P-3]	[IR-8]	[OS-4]
实施例 4	[P-4]	[IR-3]	[OI-5]
实施例 5	[P-5]	[IR-5]	[OI-5]
实施例 6	[P-6]	[IR-8]	[OI-2]
对比实施例 1	[Q-1]	IR-786 高氯酸盐	[OI-5]
对比实施例 2	[Q-2]		[ON-2]
对比实施例 3	[Q-3]		[OS-4]

曝光:

使用由 Creo 生产且其中安装有水冷 40W IR 半导体激光器的 TRENDSETTER
5 3244VFS 将这些负平印印刷版[P-1]-[P-6]在 IR 射线下经图像曝光。输出功率
为 9W; 鼓转速为 210rpm; 版的能量为 100mJ/cm²; 图像分辨率为 2400dpi。

显影:

由此曝光之后, 使用富士公司生产的自动处理器 STABLON 900N 处理这些版。
原始显影剂和补充剂都使用用水以 1/1 稀释的由富士公司生产的 DN-3C。显影
10 槽的温度为 30℃。就抛光剂而言, 使用用水以 1/1 稀释的由富士公司生产的 FN-6
(pH=10.8)。

印刷版印刷性能的评价:

测定由此加工的平印印刷版[P-1]-[P-6]的印刷性能。具体地说, 将每个印
刷版安装在经驱动用可商购获得的油性油墨产生印刷品的 Heidelberg 打印机

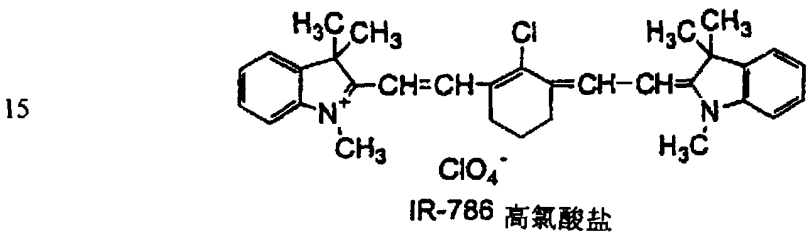
HEIDEL SOR-M。肉眼检测这些印刷品的非图像区的污点。结果示于表 2。在来自测定的所有印刷版的所有印刷品中未发现污点。

良好印刷品的数量：

5 接下来，在由 Komori 公司生产的打印机 LITHLON 中测定平印印刷版[P-1]-[P-6]，从而检测由此可以获得多少张良好的印刷品。具体地说，肉眼检查所有印刷品的油墨密度，并记下来自每个测定印刷品的良好印刷品的数量。结果示于表 2。

对比实施例 1-3：

10 以实施例 1-3 的相同方式制备感光液[P]，只是使用 Sigma Aldrich Japan 生产的 IR 吸收剂 IR-786 高氯酸盐(氧化电位：0.53V 相对 SCE)代替本发明的 IR 吸收剂。将由此制备的涂布液涂布到铝薄片支架上，并干燥。将由此生产的对比实施例平印印刷版称之为[Q-1]-[Q-3]。这里使用的具体盐示于表 1。



20 以实施例 1-6 的相同方式将这些版曝光并加工成平印印刷版[Q-1]-[Q-3]。同样以实施例 1-6 的相同方式测定这些印刷版的印刷性能。肉眼检查这些印刷品的非图像区的污点。结果示于表 2。

表 2

	平印印刷版	非图像区的污点	良好印刷品的数量
实施例 1	[P-1]	无	55000
实施例 2	[P-2]	无	60000
实施例 3	[P-3]	无	50000
实施例 4	[P-4]	无	65000
实施例 5	[P-5]	无	60000
实施例 6	[P-6]	无	55000
对比实施例 1	[Q-1]	无	40000
对比实施例 2	[Q-2]	轻微	40000
对比实施例 3	[Q-3]	无	25000

由表 2 可以明显看出，本发明的平印印刷版(其中感光层含有低氧化电位的 IR 吸收剂)获得更大量在非图像区没有污点的良好印刷品，尽管它们经图像曝光，然后显影并在曝光之后没有加热的情况下加工。然而，来自对比实施例印刷版的良好印刷品的数量(其中感光层中的 IR 吸收剂不在本发明的范围内)比来自本发明的印刷版的数量少。

实施例 7 和 8:

制备感光液[R](组成示于下)。制备之后立即使用金属丝棒将溶液[R]涂布到涂有替代层的铝薄片(以实施例 1-6 中相同方式制备)上，然后在 115℃下用热空气干燥器干燥 45 秒钟。以这种方式，生产待加工成负平印印刷版的版[R-1]和[R-2]。干燥之后，在每块版上形成的感光层的量为 1.3g/m²。用于感光液[R]的 IR 吸收剂和镨盐示于表 1。

感光层的涂布液[R]:	0.10g
IR 吸收剂(表 3 所示)	
镨盐(表 3 所示)	0.30g
多官能单体(结构示于下)	1.00g
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、四甘醇和 2,2-二(羟甲基)丙酸以 30/20/30/20mol 的加成共聚物(重均分子量: 60000)	1.00g
维多利亚纯蓝萘磺酸盐	0.04g
含氟表面活性剂(MEGAFAC F-176, 由 Dai-Nippon Ink and Chemicals Inc. 生产)	0.01g
甲基乙基酮	5.0g
甲醇	10.0g
1-甲氧基-2-丙醇	8.0g
乳酸甲酯	2.0g
γ-丁内酯	2.0g

单体的结构式

15

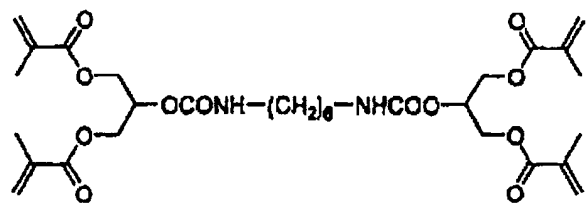


表 3

	平印印刷版	IR 吸收剂	镨盐
实施例 7	[R-1]	[IR-1]	[OI-2]
实施例 8	[R-2]	[IR-8]	[OS-6]
对比实施例 4	[S-3]	IR-786 高氯酸盐	[OS-6]

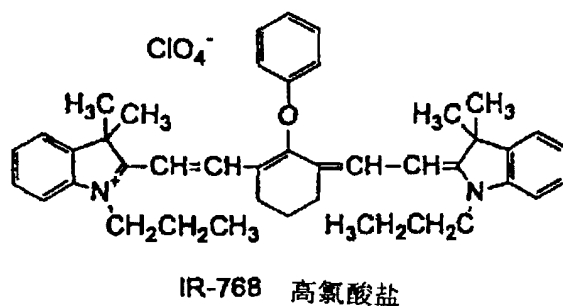
曝光:

使用由富士公司. 生产且其中安装有多通道激光头的 LUXEL T-9000CTP 将这些负平印印刷版[R-1]和[R-2]在 IR 射线经图像曝光。输出功率为 250mW/束; 鼓转速为 800rpm; 图像分辨率为 2400dpi。

由此曝光之后, 以实施例 1-6 的相同方式将这些版加工成平印印刷版[R-1]和[R-2]。同样以实施例 1-6 的相同方式测定这些印刷版的印刷性能, 并记下这些良好印刷品的数量。结果示于下表 4。

对比实施例 4:

以实施例 7 和 8 的相同方式制备感光液[R], 只是使用 Sigma Aldrich Japan 生产的 IR 吸收剂 IR-768 高氯酸盐(氧化电位: 0.49V 相对 SCE, 结构示于下)代替本发明的 IR 吸收剂。制备之后立即将该涂布液涂布到实施例 7 和 8 中相同的铝支架上, 并干燥。将由此生产的对比实施例平印印刷版称之为[S-1]。这里使用的具体镨盐示于表 3。



以实施例 7 和 8 的相同方式将这些版曝光并加工成平印印刷版[S-1]。同样以实施例 7 和 8 的相同方式测定这些印刷版的印刷性能。肉眼检查这些印刷品的非图像区的污点。结果示于表 4。

表 4

	平印印刷版	非图像区的污点	良好印刷品的数量
实施例 7	[R-1]	无	45000
实施例 8	[R-2]	无	40000
对比实施例 4	[S-1]	无	15000

由表 4 可以明显看出，本发明的平印印刷版[R-1]和[R-2]获得更大量的在非图像区没有污点的良好印刷品。

然而，来自与本发明的印刷版的区别仅在于感光层的 IR 吸收剂不在本发明范围内的对比印刷版[S-1]的良好印刷品的数量比来自本发明的印刷版的数量少。

实施例 9-12，对比实施例 5、6：

制备支架：

以实施例 1-6 的相同方式形成铝支架，只是支架不经过用于亲油性的硅酸盐处理。

替代层：

接下来，使用金属丝棒将替代液(组成如下)涂布到铝支架上，并用热空气干燥器在 90℃下干燥 30 秒钟。干燥之后，形成的替代层的厚度为 10mg/m²。

替代液：

β-丙氨酸	0.1g
苯基膦酸	0.1g
甲醇	40g
纯水	60g

感光层：

以实施例 1-6 的相同方式制备感光液[P]，只是使用下表 5 中所示的 IR 吸收剂和膦盐。同样以实施例 1-6 的相同方式，使用金属丝棒将由此制备的涂布液涂布到涂有替代层的铝薄片上，然后干燥。以这种方式，生产待加工成负平印印刷版的版[P-9]-[P-12]和[Q-5]和[Q-6]。

表 5

	平印印刷版	IR 吸收剂	盐
实施例 9	[P-9]	[IR-1]	[OI-5]
实施例 10	[P-10]	[IR-5]	[OI-5]
实施例 11	[P-11]	[IR-10]	[OS-6]
实施例 12	[P-12]	[IR-12]	[OS-6]
对比实施例 5	[Q-5]	IR-786	[OI-5]
对比实施例 6	[Q-6]	IR-768	[OS-6]

以实施例 1-6 的相同方式将版[S-1]曝光和加工，只是使用以下显影剂。由此获得平印印刷版[P-9]-[P-12]和[Q-5]和[Q-6]。

5 显影剂：

氢氧化钾	3.8g
聚乙二醇一萘醚	250g
乙二胺四乙酸钠	8g
水	738g
(pH=11.7)	

同样以实施例 1-6 的相同方式测定这些印刷版的印刷性能。肉眼检查这些印刷品在非图像区的污点。结果示于表 6。

表 6

	平印印刷版	非图像区的污点	良好印刷品的数量
实施例 9	[P-9]	无	65000
实施例 10	[P-10]	无	70000
实施例 11	[P-11]	无	65000
实施例 12	[P-12]	无	60000
对比实施例 5	[Q-5]	无	45000
对比实施例 6	[Q-6]	无	40000

10 由表 6 可以明显看出，本发明的平印印刷版[P-9]和[P-12]获得更大量的在非图像区没有污点的良好印刷品。

然而，来自与本发明的实施例 9 和 11 的印刷版的区别仅在于感光层的 IR 吸收剂不在本发明范围内的对比实施例 5 和 6 的印刷版的良好印刷品的数量比来自本发明的印刷版的数量少。

参照实施例 1:

以实施例 10 的相同方式将版[P-10]曝光并加工成平印印刷版,只是使用Fuji Photo Co., Ltd.生产的显影剂 HD-P2(pH=13.3)。与用于加工该版的显影剂的 pH 在上述优选范围内的实施例 10 的平印印刷版比较,该参照实施例 1 的印刷版的
5 图像区的印刷寿命低,并且印刷版的非图像区有一点点污染。

参照实施例 2:

以实施例 10 的相同方式将版[P-10]曝光并加工成平印印刷版,只是使用Wako Pure Chemicals Inc.生产的标准缓冲剂(pH=10.01)。与实施例 10 中用优选显影剂处理的版比较,该版的非图像区溶解不完全,并且来自该参照实施例 2 的
10 印刷版的印刷品有一点点污染。

参照实施例 3:

实施例 3 的版[P-3]在 160℃下的热板上加热 90 秒钟之后,以实施例 1-6 的相同方式处理。由于通过该热处理固化,与实施例 3 的版的感光层的图像区相似,在显影时版[P-3]的感光层不溶解。由此可以看出,在本发明的负像记录材料
15 的层上的图像形成不仅局限在用 IR 激光曝光,而且可以通过用热头等直接加热该层影响。

参照实施例 4:

经过放置在版和灯之间的 Toshiba Glass 生产的玻璃滤光器 R-69 将实施例 3 的版[P-3]在氙灯下曝光。在 830nm 的确定波长下用 Advantest 生产的功率计
20 测定,版表面上的光通量为 100mW。由此曝光 60 秒钟(相应于 6000mJ/cm² 的曝光量)之后,以实施例 1-6 的相同方式加工该版。感光层完全溶解,没有留下相应于图像区的膜。由此理解为,通过光子态曝光在本发明的负像记录材料的层上几乎没有形成图像,并且本发明的记录材料要求用于在其上形成图像用的热态曝光。

25 本发明提供了一种负像记录材料,它可以在来自发射 IR 的固体激光器或半导体激光器的 IR 射线下经图像曝光,并且能够由计算机等的数字数据直接在其上形成图像,并且当用于平印印刷版时它具有良好的印刷寿命,即使为了在其上形成图像不受热,并且确保了来自该印刷版的大量良好的印刷品。