



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136995 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201380011087. 6

B41N 1/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 15

C08F 290/12 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 299/06 (2006. 01)

2012-040056 2012. 02. 27 JP

G03F 7/027 (2006. 01)

G03F 7/038 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G03F 7/32 (2006. 01)

2014. 08. 26

G03F 7/38 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/053616 2013. 02. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/129126 JA 2013. 09. 06

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小山一郎 阿部纯也

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 雒运朴

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006. 01)

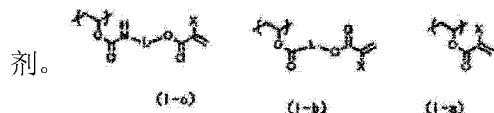
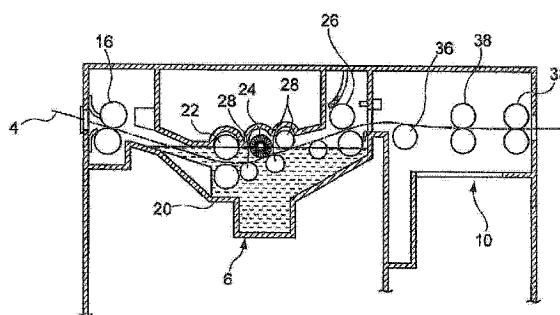
权利要求书2页 说明书50页 附图2页

(54) 发明名称

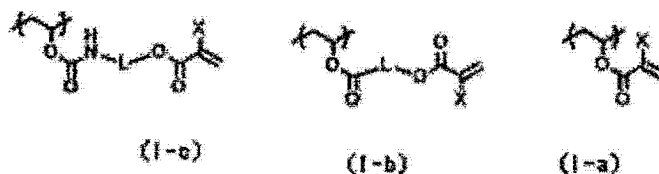
平版印刷版原版及平版印刷版的制作方法

(57) 摘要

本发明提供显影液的运行性优异、具有宽的水幅度、且耐刷性优异的平版印刷版。一种平版印刷版原版,其在支撑体上具有光聚合性层,该光聚合性层包含(A)聚合性化合物、(B)聚合引发剂、(C)包含具有通式(I-c)、通式(I-b)及通式(I-a)所示的重复单元中的至少1种的聚乙烯醇缩醛的粘合剂、以及(D)包含丙烯酸树脂的粘合



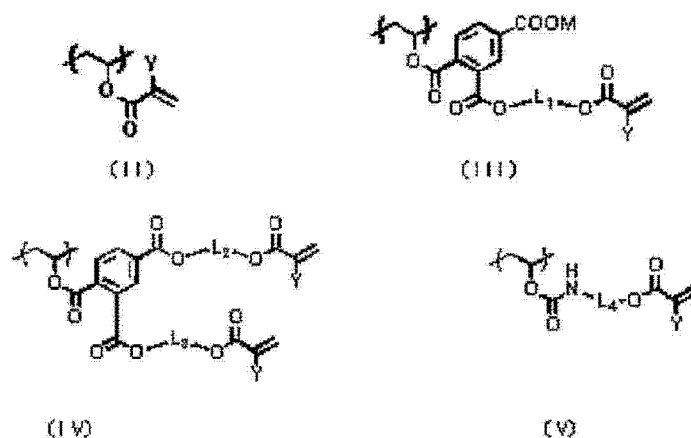
1. 一种平版印刷版原版,其在支撑体上具有光聚合性层,该光聚合性层包含以下成分:
(A) 聚合性化合物、(B) 聚合引发剂、(C) 具有通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元中的至少 1 种的聚乙烯醇缩醛粘合剂、以及 (D) 包含丙烯酸树脂的粘合剂,



上述式中, X 分别表示氢原子或甲基, L 分别表示 2 价的连结基。

2. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版原版,其中,

所述 (C) 粘合剂为具有下述通式 (II)、通式 (III)、通式 (IV) 及通式 (V) 中的任一个所示的重复单元中的至少 1 种的聚乙烯醇缩醛粘合剂,



上述式中, Y 分别表示氢原子或甲基, M 表示氢原子、锂原子、钠原子或钾原子, $L^1 \sim L^4$ 分别表示可具有取代基的烷基、亚烷基、或芳基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的平版印刷版原版,其中,

所述 (A) 聚合性化合物具有氨基甲酸酯键。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

所述 (A) 聚合性化合物还具有脲键。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的平版印刷版原版,其中,

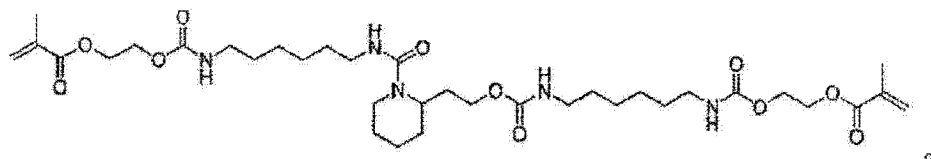
所述 (A) 聚合性化合物为具有氨基甲酸酯键和 / 或脲键的 (甲基) 丙烯酸酯。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

所述 (A) 聚合性化合物为多官能化合物。

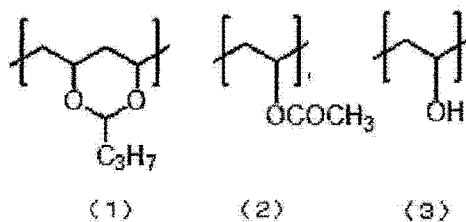
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的平版印刷版原版,其中,

所述 (A) 聚合性化合物中的至少 1 种为下述式所示的化合物,



8. 根据权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的平版印刷版原版,其中,

所述聚乙烯醇缩醛粘合剂为包含通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元中的至少 1 种、下述重复单元 (1) ~ (3) 和酸基的聚乙烯醇缩醛粘合剂,



9. 一种平版印刷版的制造方法,其特征在于,其包括以下工序:

将权利要求1~8中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;和对于曝光后的所述平版印刷版原版在pH为2~14的显影液的存在下除去非曝光部的所述感光层的工序。

10. 根据权利要求9所述的平版印刷版的制造方法,其特征在于,在所述曝光工序中,在曝光后将前体在预加热装置内在80℃以上的温度下进行加热。

11. 根据权利要求9或10所述的平版印刷版的制造方法,其特征在于,在所述显影工序中,还包括:在含有表面活性剂的所述显影液的存在下,将非曝光部的感光层和所述保护层同时除去的工序,其中,所述除去的工序不包括水洗工序。

12. 根据权利要求9~11中任一项所述的平版印刷版的制造方法,其特征在于,其包括将所述显影液的pH控制在2.0~10.0的工序。

13. 一种平版印刷版的制造方法,其特征在于,其包括以下工序:

将权利要求1~8中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;和在印刷机上供给印刷墨液和润版水而除去非曝光部的所述感光层的工序。

平版印刷版原版及平版印刷版的制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够基于计算机等的数字信号使用各种激光器直接制版的、所谓能够直接制版的平版印刷版原版及平版印刷版的制作方法、特别是适合于简易处理的平版印刷版原版及平版印刷版的制作方法。

背景技术

[0002] 放射波长为 300nm ~ 1200nm 的紫外光、可见光、红外光的固体激光器、半导体激光器、气体激光器已经变得能够容易地获得高输出且小型的激光器。这些激光器作为基于计算机等的数字数据进行直接制版时的记录光源是非常有用的。对于感应于这些各种激光的记录材料进行了各种研究,作为代表性的例子,第一,作为能够用图像记录波长为 760nm 以上的红外线激光器进行记录的材料,有专利文献 1 中记载的正型记录材料、专利文献 2 中记载的酸催化交联型的负型记录材料等。第二,作为 300nm ~ 700nm 的紫外光或可见光激光器对应型的记录材料,有专利文献 3 及专利文献 4 中记载的自由基聚合型的负型记录材料等。

[0003] 此外,在以往的平版印刷版原版(以下,也称为 PS 版)中,在图像曝光之后,使用强碱性水溶液将非图像部溶解去除的工序(显影处理)是不可或缺的,将经显影处理的印刷版进行水洗、或用含有表面活性剂的冲洗液进行处理、用含有阿拉伯树胶或淀粉衍生物的减敏化液进行处理的后处理工序也是必须的。这些附加的湿式的处理不可或缺这一点成为以往的 PS 版的大的研究课题。即使通过所述的数字处理将制版工序的前半部分(图像曝光)简化,在后半部分(显影处理)复杂的湿式处理中,由简化带来的效果也是不充分的。

[0004] 特别是近年,对地球环境的顾虑成为产业界全体的大的关心的事情,从对环境的顾虑出发,也可列举出用更接近中性区域的显影液的处理、废液的减少作为课题。特别期望将湿式的后处理简化、或变更为干式处理。

[0005] 从这样的观点出发,作为将处理工序简化的方法,有同时进行显影和胶液处理的利用单液处理或单浴处理的方法。即,为以下简易显影方式:在不进行前水洗工序的情况下将印刷版原版图像曝光后,利用单液或单浴同时进行保护层的除去、非图像部的除去、胶液处理,在不进行后水洗工序的情况下干燥,并进入印刷工序。适合于这样的简易显影的平版印刷版原版由于省略后水洗工序,所以为了具有可溶于非强碱性的处理液的感光层,并且改善非图像部的耐污性,需要亲水性的支撑体表面。然而就以往的 PS 版而言,满足这样的要求的同时实现高的耐刷性、耐化学药品性实质上是不可能的。

[0006] 此外将处理工序简化的方法之一有被称为机上显影的方法,即,将完成曝光的平版印刷版原版安装到印刷机的转筒上,边旋转转筒边供给润版水和墨液,从而除去平版印刷版原版的非图像部。即,是将平版印刷版原版图像曝光后,直接安装到印刷机中,在通常的印刷过程中完成显影处理的方式。

[0007] 适合于这样的机上显影的平版印刷版原版必须具有可溶于润版水、墨液溶剂的图像形成层,并且,具有适合于在放置于亮室中的印刷机上进行显影的亮室处理性。然而,就

以往的 PS 版而言,充分满足这样的要求实质上是不可能的。

[0008] 因而,为了满足这样的要求,提出了将在亲水性粘合剂聚合物中分散有热塑性疏水性聚合物微粒的感光层设置在亲水性支撑体上的平版印刷版原版(例如,参照专利文献 7)。在其制版时,用红外线激光器进行图像曝光,利用通过光热转换产生的热使热塑性疏水性聚合物微粒聚结(熔融粘结)而形成图像后,在印刷机的转筒上安装版,并供给润版水及墨液中的至少任一者,由此进行机上显影。该平版印刷版原版通过使图像记录区域为红外区域,从而还具有亮室中的处理性。

[0009] 但是,使热塑性疏水性聚合物微粒聚结(熔融粘结)而形成的图像强度不充分,作为平版印刷版的耐刷性存在问题。

[0010] 此外,提出了包含内包聚合性化合物的微囊来代替热塑性微粒的平版印刷版原版(例如,参照专利文献 8 ~ 13)。就这样的提案所述的平版印刷版原版而言,存在通过聚合性化合物的反应而形成的聚合物图像与通过微粒的熔融粘结而形成的图像相比强度更优异这样的优点。

[0011] 此外,由于聚合性化合物反应性高,所以提出许多使用微囊进行隔离的方法。并且,对于微囊的壳体,提出使用热分解性的聚合物。

[0012] 然而,就上述专利文献 7 ~ 13 中记载的以往的平版印刷版原版而言,通过激光曝光而形成的图像的耐刷性不充分,要求进一步的改良。即,在这些简易处理型的平版印刷版原版中,使用具有亲水性高的表面的支撑体,其结果是,容易因印刷中的润版水导致图像部从支撑体上剥离,得不到充分的耐刷性。相反,若将支撑体表面制成疏水性,则印刷中在非图像部上也附着墨液,产生印刷污垢。这样,耐刷性与耐污性的兼顾极其困难,耐污性良好、且具有充分的耐刷性的机上显影型的平版印刷版原版迄今为止是未知的。

[0013] 与此相对,已知有设置提高了与支撑体表面的粘附性的亲水性层来同时改善耐刷性和耐污性的平板印刷版原版。例如,在专利文献 14 中,公开了在支撑体上具有由与支撑体表面直接化学键合且具有亲水性官能团的高分子化合物形成的亲水性层的平版印刷版用支撑体。在专利文献 15、16 中,公开了在铝支撑体或经硅酸盐处理的铝支撑体上具备具有可与该支撑体表面直接或介由具有交联结构的构成成分而化学键合的反应性基团的亲水性聚合物发生化学键合而形成的亲水性表面的平版印刷版用支撑体。在专利文献 17 中公开了一种平版印刷版原版,其在支撑体上具有含有聚合引发剂、聚合性化合物、及在水或碱水溶液中溶解或溶胀的粘合剂聚合物的感光层,且在感光层或其他的层中含有包含具有至少 1 个烯属不饱和键的重复单元和具有至少 1 个与支撑体表面相互作用的官能团的重复单元的共聚物。在专利文献 18 中公开了一种平版印刷版原版,其特征在于,其在支撑体上依次具有亲水性层、和图像形成层,所述亲水性层是具有可与该支撑体表面直接化学键合的反应性基团、及可与该支撑体表面介由交联结构而化学键合的反应性基团中的至少 1 种反应性基团和具有正电荷及负电荷的部分结构的亲水性聚合物在所述支撑体表面进行化学键合而形成的。

[0014] 此外,近年来,要求对于印刷工序中的耐化学药品性、耐划伤性、着墨性也进行改善,并以高的水平取得平衡。由于在单浴处理、机上显影中没有显影后的版面保护工序,所以这是非常困难的。为了取得这些平衡,提出了在图像部中使用聚乙烯醇缩丁醛、丙烯酸粘合剂的平版印刷版(例如专利文献 19)。

- [0015] 现有技术文献
- [0016] 专利文献
- [0017] 专利文献 1 :美国专利 4708925 号说明书
- [0018] 专利文献 2 :日本特开平 8-276558 号公报
- [0019] 专利文献 3 :美国专利 2850445 号说明书
- [0020] 专利文献 4 :日本特公昭 44-20189 号公报
- [0021] 专利文献 7 :日本国专利 2938397 号说明书
- [0022] 专利文献 8 :日本特开 2000-211262 号公报
- [0023] 专利文献 9 :日本特开 2001-277740 号公报
- [0024] 专利文献 10 :日本特开 2002-29162 号公报
- [0025] 专利文献 11 :日本特开 2002-46361 号公报
- [0026] 专利文献 12 :日本特开 2002-137562 号公报
- [0027] 专利文献 13 :日本特开 2002-326470 号公报
- [0028] 专利文献 14 :日本特开 2001-166491 号公报
- [0029] 专利文献 15 :日本特开 2003-63166 号公报
- [0030] 专利文献 16 :日本特开 2004-276603 号公报
- [0031] 专利文献 17 :日本特开 2008-213177 号公报
- [0032] 专利文献 18 :日本特开 2007-118579 号公报
- [0033] 专利文献 19 :日本特表 2009-516222 号公报

发明内容

[0034] 发明所要解决的课题

[0035] 作为除上述以外还对印刷版原版要求的性能,在显影工序中显影液(机上显影时为润版水)的连续使用时的更换频率(显影液的运行性)、在印刷工序中得到稳定的图像质量的印刷条件的宽泛被视为很重要。基于这样的情况,本发明者们对专利文献 19 中记载的平版印刷版原版进行了研究,结果判明,显影液的运行性和印刷时的润版水供给量的适应性范围(水幅度)的幅度尚不充分。在显影工序中,显影后的非图像部残渣堆积在显影液中,产生显影液更换频率显著变短的问题。此外,在印刷工序中由于润版水供给量对墨液着墨性的影响大,所以用于得到良好的图像的供给量调整极其困难。

[0036] 已知作为产生上述课题的原因,聚乙烯醇缩丁醛与丙烯酸粘合剂的低相容性为主要原因之一。但是,通过仅改良相容性,得不到充分的图像部强度,产生耐刷性降低之类的问题。

[0037] 因此,本发明所要解决的课题在于,提供能够提供显影液的运行性优异、具有宽的水幅度、且耐刷性优异的平版印刷版的平版印刷版原版、及平版印刷版的制造方法。

[0038] 用于解决课题的方案

[0039] 本发明者们进行了深入研究,结果发现,通过在具有特定的重复单元的聚乙烯醇缩醛树脂中配合丙烯酸树脂,能够解决上述课题。

[0040] 所述课题是基于以下的认识而完成的。

[0041] 已知若使用以往的聚乙烯醇缩醛树脂作为粘合剂,则树脂中存在的羟基发生凝

聚,成为水的渗透路径。因此,在印刷时的水量较多的条件下因在图像部中含水而导致着墨性降低。此外,即使在聚乙烯醇缩醛树脂中具有交联性基团,由于羟基部位发生凝聚,也无法解决该问题。另一方面,若仅使用丙烯酸树脂作为粘合剂,则由于在显影中生成的渣滓的凝聚性高,渣滓堆积在显影机中,所以显影液的运行性降低。并且已知,即使将聚乙烯醇缩醛树脂与丙烯酸树脂共混,由于两者的相容性低,所以在感光层中聚合物彼此分离,只是同时产生上述的问题。

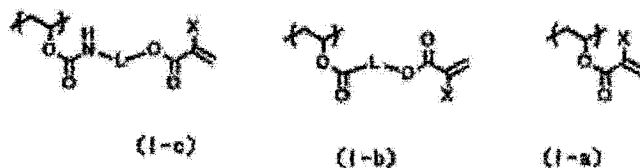
[0042] 这里,已知若在聚乙烯醇缩醛树脂中导入(甲基)丙烯酰基,则聚乙烯醇缩醛树脂与丙烯酸树脂的相容性得到改善,且聚乙烯醇缩醛树脂与丙烯酸树脂被均一化。此时,聚乙烯醇缩丁醛树脂的羟基与丙烯酸树脂发生相互作用,凝聚性降低。若在该状态下进行曝光而交联,则图像部的聚乙烯醇缩丁醛树脂的羟基与丙烯酸树脂一起在图像部中被固定化,即使在水量较多的条件下进行印刷,图像部也不含水,可得到良好的着墨性。另一方面,在非图像部中由于丙烯酸树脂被聚乙烯醇缩丁醛树脂分散,所以渣滓被微细化,变得难以堆积在显影液中。其结果是,获知显影液的运行性提高。

[0043] 具体而言,通过以下的方案,本发明的课题得到解决。

[0044] <1> 一种平版印刷版原版,其在支撑体上具有光聚合性层,该光聚合性层包含(A)聚合性化合物、(B)聚合引发剂、(C)具有通式(I-c)、通式(I-b)及通式(I-a)所示的重复单元中的至少1种的聚乙烯醇缩醛粘合剂、以及(D)包含丙烯酸树脂的粘合剂。

[0045] [化学式1]

[0046]

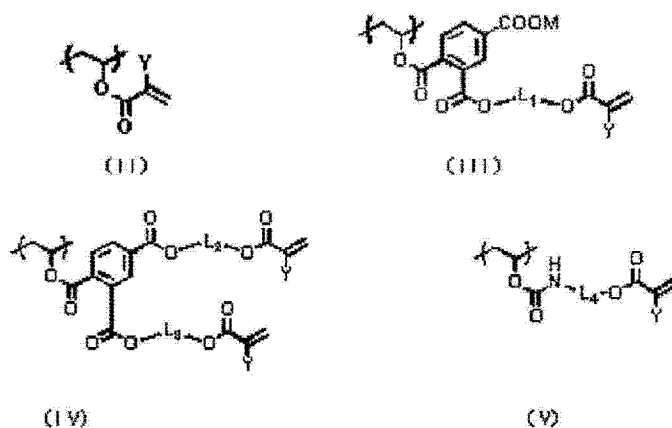


[0047] (上述式中,X分别表示氢原子或甲基,L分别表示2价的连结基。)

[0048] <2> 根据<1>所述的平版印刷版原版,其中,所述(C)粘合剂为具有下述通式(II)、通式(III)、通式(IV)及通式(V)中的任一个所示的重复单元中的至少1种的聚乙烯醇缩醛粘合剂。

[0049] [化学式2]

[0050]



[0051] (上述式中,Y分别表示氢原子或甲基,M表示氢原子、锂原子、钠原子或钾原子,

$L^1 \sim L^4$ 分别表示可具有取代基的烷基、亚烷基、或芳基。)

[0052] <3> 根据 <1> 或 <2> 所述的平版印刷版原版, 其中, 所述 (A) 聚合性化合物具有氨基甲酸酯键。

[0053] <4> 根据 <1> ~ <3> 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中, 所述 (A) 聚合性化合物还具有脲键。

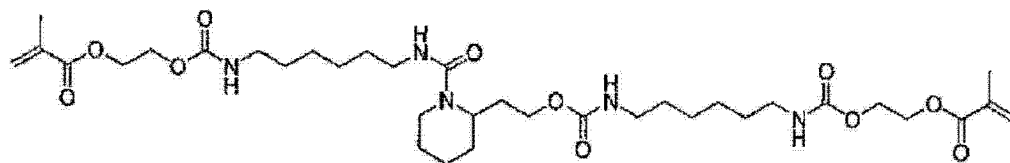
[0054] <5> 根据 <1> 或 <2> 所述的平版印刷版原版, 其中, 所述 (A) 聚合性化合物为具有氨基甲酸酯键和 / 或脲键的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0055] <6> 根据 <1> ~ <5> 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中, 所述 (A) 聚合性化合物为多官能化合物。

[0056] <7> 根据 <1> 或 <2> 所述的平版印刷版原版, 其中, 所述 (A) 聚合性化合物中的至少 1 种为下述所示的化合物。

[0057] [化学式 3]

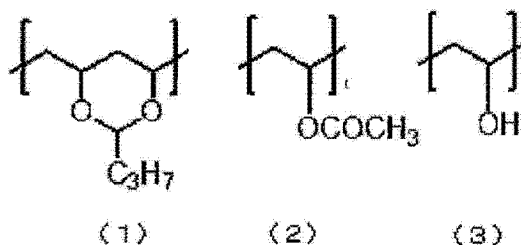
[0058]



[0059] <8> 根据 <1> ~ <7> 中任一项所述的平版印刷版原版, 其中, 所述聚乙烯醇缩醛粘合剂为包含通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元中的至少 1 种、下述重复单元 (1) ~ (3) 和酸基的聚乙烯醇缩醛粘合剂。

[0060] [化学式 4]

[0061]



[0062] <9> 一种平版印刷版的制造方法, 其特征在于, 其包括将 <1> ~ <8> 中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序; 和将曝光后的所述平版印刷版原版在 pH 为 2 ~ 14 的显影液的存在下除去非曝光部的所述感光层的工序。

[0063] <10> 根据 <9> 所述的平版印刷版的制造方法, 其特征在于, 在所述曝光工序中, 在曝光后将前体在预加热装置内在 80℃ 以上的温度下进行加热。

[0064] <11> 根据 <9> 或 <10> 所述的平版印刷版的制造方法, 其特征在于, 在所述显影工序中, 还包括在含有表面活性剂的所述显影液的存在下, 将非曝光部的感光层和所述保护层同时除去的工序 (其中, 不包括水洗工序)。

[0065] <12> 根据 <9> ~ <11> 中任一项所述的平版印刷版的制造方法, 其特征在于, 其包括将所述显影液的 pH 控制在 2.0 ~ 10.0 的工序。

[0066] <13> 一种平版印刷版的制造方法, 其特征在于, 其包括将 <1> ~ <8> 中任一项所述的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序; 和在印刷机上供给印刷墨液和润版水而除去

非曝光部的所述感光层的工序。

[0067] 发明效果

[0068] 根据本发明的构成,能够提供能够提供显影液的运行性优异、具有宽的水幅度、且耐刷性优异的平版印刷版的平版印刷版原版及平版印刷版的制造方法。

附图说明

[0069] 图1是表示自动显影处理机的结构的说明图。

[0070] 图2是表示自动显影处理机的结构的说明图。

具体实施方式

[0071] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下记载的构成必要条件的说明有时基于本发明的代表性的实施方式,但本发明并不限于那样的实施方式。另外,本申请说明书中所谓“~”以包含其前后记载的数值作为下限值及上限值的意思使用。

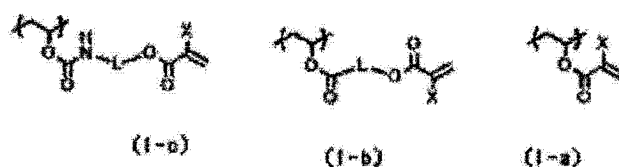
[0072] 本说明书中,关于通式所示的化合物中的基团的记载,当没有记载取代或无取代时、该基团能够进一步具有取代基时,只要没有另外特别规定,不仅包含无取代的基团,还包含具有取代基的基团。例如,如果在通式中,有“R表示烷基、芳基或杂环基”这样的记载,则意味着“R表示无取代烷基、取代烷基、无取代芳基、取代芳基、无取代杂环基或取代杂环基”。此外,本说明书中,(甲基)丙烯酰基表示同时包含丙烯酰基和甲基丙烯酰基的概念。

[0073] [平版印刷版原版]

[0074] 以下,对本发明的平版印刷版原版进行详细说明。本发明的平版印刷版原版的特征在于,其在支撑体上具有光聚合性层,该光聚合性层包含 (A) 聚合性化合物、(B) 聚合引发剂、(C) 具有通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元中的至少 1 种的聚乙烯醇缩醛粘合剂 (以下,有时称为“特定聚乙烯醇缩醛粘合剂”)、以及 (D) 包含丙烯酸树脂的粘合剂。

[0075] [化学式 5]

[0076]



[0077] (上述式中, X 分别表示氢原子或甲基, L 分别表示 2 价的连结基。)

[0078] 本发明的平板印刷版原版优选为能够基于计算机等的数字信号使用各种激光器直接制版的所谓能够直接制版。此外,特别优选在 pH 为 2.0 ~ 10.0 以下的水溶液、印刷机上也能够显影。

[0079] 以下,对本发明的平版印刷版原版的优选的方式进行详细说明。

[0080] 本发明的平版印刷版原版包含支撑体和设置在该支撑体上的感光层。进而,本发明的平版印刷版原版还可以在所述支撑体与所述感光层之间设置作为中间层的下涂层。进而,本发明的平版印刷版原版还可以具有其他的构成层。本发明中,优选支撑体与中间层彼此邻接,更优选支撑体、中间层和感光层以该顺序彼此邻接。然而,在不脱离本发明的主旨

的范围内,还可以在支撑体与中间层之间、在中间层与感光层之间进一步设置中间层(下涂层)。本发明的平版印刷版原版优选在所述感光层的与所述支撑体相反侧的表面上包含保护层。此外,本发明的平版印刷版原版根据需要可以在支撑体的背面设置背涂层。

[0081] 以下,对构成本发明的平版印刷版原版的支撑体、中间层、感光层、其他的层、保护层、背涂层依次进行说明,并对形成本发明的平版印刷版原版的方法进行说明。

[0082] (支撑体)

[0083] 本发明的平版印刷版原版中使用的支撑体没有特别限定,只要是尺寸稳定的板状的亲水性支撑体即可。特别优选铝支撑体。

[0084] 铝支撑体中,优选实施了粗面化处理、阳极氧化处理等表面处理的铝支撑体。该实施了粗面化处理、阳极氧化处理等表面处理的铝支撑体的详细内容记载于日本特表 2009-516222 号公报、及国际公开第 2007/057348 号小册子中,可以进行参照。

[0085] 在铝支撑体的粗面化处理中使用酸。作为在粗面化处理中使用的酸,例如可列举出硝酸、硫酸、包含氯化氢而成的酸等,优选包含氯化氢而成的酸。此外,例如还可以使用氯化氢及醋酸的混合物。

[0086] 另一方面,关于电化学粗面化处理、及像电极电压那样的阳极氧化的参数之间的关系,已经已知可以由酸电解质的性质和浓度、或耗电、另一方面 Ra 及阳极的重量(在铝表面上生成的 Al_2O_3 的 g/m^2) 获得平版的性质,更详细地可以参照例如 ATB Metallurgie Journal, volume 42 nr. 1-2 (2002) pag. 69 中发表的 F. R. Mayers 的论文“Management of Change in the Aluminium Printing Industry”。

[0087] 实施了阳极氧化处理的铝支撑体也可以交于所谓后阳极氧化处理(post-anodic treatment),改良其表面的亲水性的性质。例如,可以通过将铝支撑体的表面用例如上升至 95°C 的硅酸钠溶液进行处理从而用硅酸进行被覆处理。或者,还可以进行与还含有无机氟化物的磷酸盐溶液一起处理氧化铝表面的磷酸盐处理。进而,还可以使氧化铝表面浸渍到柠檬酸或柠檬酸盐溶液中。该处理可以在室温下进行,也可以在约 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 的稍高的温度条件下进行。进而,还可以与碳酸氢盐溶液一起浸渍氧化铝表面。此外,氧化铝表面也可以利用聚乙烯基膦酸、聚乙烯基甲基膦酸、聚乙烯基醇的磷酸酯类、聚乙烯基磺酸、聚乙烯基苯磺酸、聚乙烯基醇的硫酸酯类、及通过与磺化的脂肪族醛的反应而生成的聚乙烯基醇类的缩醛类进行处理。

[0088] 后阳极氧化处理也可以使用聚丙烯酸或至少包含 30mol% 的丙烯酸单体单元而形成的聚合物、例如由 ALLIED COLLOIDS 市售的聚丙烯酸即 GLASCOL E15 的溶液来进行。

[0089] 经粗面化处理经阳极氧化的铝支撑体可以是像板那样的片材状材料,例如也可以是在印刷机的印刷转筒的周围转动的像袖子那样的鼓状部件。

[0090] 除了粗面化处理、阳极氧化处理等表面处理以外,例如还可以实施机械粗面化处理、电化学粗面化处理(通过电化学方法使表面溶解的粗面化处理)、化学粗面化处理(通过化学方法使表面选择性溶解的粗面化处理)。关于这些处理,可以优选使用日本特开 2007-206217 号公报的段落号(0241)~(0245)中记载的方法。

[0091] 支撑体的中心线平均粗糙度优选为 $0.10 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 。在该范围内时,可得到与感光层的良好粘附性、良好的耐刷性和良好的抗污性。

[0092] 此外,作为支撑体的色浓度,以反射浓度值计优选为 $0.15 \sim 0.65$ 。在该范围内时,

可得到由图像曝光时的防止光晕带来的良好的图像形成性和显影后的良好的检版性。

[0093] 支撑体的厚度优选为 0.1 ~ 0.6mm, 更优选为 0.15 ~ 0.4mm, 进一步优选为 0.2 ~ 0.3mm。

[0094] 支撑体也可以是具有亲水性层(以下,也称为基底层)的柔软性支撑体。柔软性支撑体例如可列举出纸、塑料膜或铝等。作为塑料膜的优选的例子,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、醋酸纤维素膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜等,塑料膜支撑体可以是不透明的,也可以是透明的。

[0095] 基底层优选为由固化剂、例如以甲醛、乙二醛、聚异氰酸酯或水解的四-烷基原硅酸酯交联键合的亲水性结合剂得到的交联键合的亲水性层。特别优选后者。亲水性基团底层的厚度可以在 0.2 ~ 25 μm 的范围内变动,优选为 1 ~ 10 μm 。基底层的优选的形态的更加详细的内容可以参照例如欧洲专利申请公开第 1025992 号说明书。

[0096] (支撑体亲水化处理、下涂层)

[0097] 本发明的平版印刷版原版中,为了提高非图像部区域的亲水性并防止印刷污垢,还适宜进行支撑体表面的亲水化处理、或在支撑体与感光层之间设置下涂层。

[0098] 作为支撑体表面的亲水化处理,可列举出将支撑体在硅酸钠等的水溶液中进行浸渍处理或电解处理的碱金属硅酸盐处理、用氟化锆酸钾进行处理的方法、用包含磷酸基的聚合物、聚乙烯基膦酸进行处理的方法等,但优选使用在聚乙烯基膦酸水溶液中进行浸渍处理的方法。

[0099] 作为下涂层,优选使用具有膦酸、磷酸、磺酸等具有酸基的化合物的下涂层。为了提高与感光层的粘附性,这些化合物优选还含有聚合性基团。还可列举出具有乙烯氧基等赋予亲水性的基团的化合物作为合适的化合物。

[0100] 这些化合物可以是低分子,也可以是高分子聚合物。适宜列举出日本特开平 10-282679 号公报中记载的具有能够加成聚合的烯属双键反应基团的硅烷偶联剂、日本特开平 2-304441 号公报记载的具有烯属双键反应基团的磷化合物等。

[0101] 作为最优选的下涂层,可列举出含有日本特开 2005-238816、日本特开 2005-125749、日本特开 2006-239867、日本特开 2006-215263 公报记载的具有交联性基团(优选为烯属不饱和键基)、与支撑体表面相互作用的官能团及亲水性基团的低分子或高分子化合物的下涂层。

[0102] 下涂层的涂布量优选为 0.001 ~ 1.5g/m²,更优选为 0.003 ~ 1.0g/m²,进一步优选为 0.005 ~ 0.7g/m²。

[0103] <中间层的形成方法>

[0104] 中间层可以通过以下方法来设置:将在水或甲醇、乙醇、甲乙酮等有机溶剂或它们的混合溶剂中溶解上述化合物而得到的溶液涂布到支撑体上并进行干燥的方法;或者,将支撑体浸渍到在水或甲醇、乙醇、甲乙酮等有机溶剂或它们的混合溶剂中溶解上述化合物而得到的溶液中而吸附上述化合物,然后利用水等进行洗涤并干燥的方法。在前者的方法中,可以通过各种方法涂布上述化合物的浓度为 0.005 ~ 10 质量%的溶液。例如可以采用棒涂机涂布、旋转涂布、喷雾涂布、幕式涂布等任一种方法。此外,在后者的方法中,溶液的浓度为 0.01 ~ 20 质量%,优选为 0.05 ~ 5 质量%,浸渍温度为 20 ~ 90℃,优选为 25 ~ 50℃,浸渍时间为 0.1 秒 ~ 20 分钟,优选为 2 秒 ~ 1 分钟。

[0105] (背涂层)

[0106] 对支撑体实施表面处理后或形成下涂层后,根据需要,可以在支撑体的背面设置背涂层。

[0107] 作为背涂层,例如适宜列举出由日本特开平 5-45885 号公报中记载的有机高分子化合物、日本特开平 6-35174 号公报中记载的将有机金属化合物或无机金属化合物水解及缩聚而得到的金属氧化物形成的被覆层。其中,使用 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等硅的烷氧基化合物从原料廉价且容易获得的方面考虑是优选的。

[0108] <感光层>

[0109] 本发明中的感光层具有 (A) 聚合性化合物、(B) 聚合引发剂、(C) 特定聚乙烯醇缩醛粘合剂、(D) 丙烯酸树脂粘合剂。还可以具有 (E) 敏化剂、(F) 着色剂。此外还可以具有除它们以外的其他感光层成分。

[0110] <(A) 聚合性化合物>

[0111] 本发明中的感光层中使用的聚合性化合物为具有至少一个烯属不饱和双键的加成聚合性化合物,从具有至少 1 个、优选具有 2 个以上末端烯属不饱和键的化合物中选择。它们具有例如单体、预聚物即二聚物、三聚物及低聚物、或它们的混合物等化学形态。作为单体的例子,可列举出不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)、其酯类、酰胺类,优选使用不饱和羧酸与多元醇化合物的酯、不饱和羧酸与多胺化合物的酰胺类。此外,还适宜使用具有羟基、氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物、及与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应物等。此外,具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、进而具有卤素基团、甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应物也适合。此外,作为其他的例子,也可以使用将上述的不饱和羧酸替换成不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等而得到的化合物组。

[0112] 作为多元醇化合物与不饱和羧酸的酯的单体的具体例子,作为丙烯酸酯,有乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁烷二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、己烷二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷(EO)改性三丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等。作为甲基丙烯酸酯,有四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、双(对(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基)二甲基甲烷、双-(对(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基)二甲基甲烷等。此外,作为多胺化合物与不饱和羧酸的酰胺的单体的具体例子,有亚甲基双-丙烯酰胺、亚甲基双-甲基丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双-丙烯酰胺、1,6-六亚甲基双-甲基丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、苯二甲基双丙烯酰胺、苯二甲基双甲基丙烯酰胺等。

[0113] 此外,利用异氰酸酯与羟基的加成反应而制造的氨基甲酸酯系加成聚合性化合物也适合,作为那样的具有氨基甲酸酯结构的化合物的具体例子,例如可列举出日本特公昭 48-41708 号公报中记载的 1 分子中具有 2 个以上的异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物上加成下述通式 (A) 所示的含有羟基的乙烯基单体而得到的 1 分子中含有 2 个以上的聚合性乙烯

基的乙烯基氨基甲酸酯化合物等。



[0115] (其中, R^4 及 R^5 表示 H 或 CH_3 。)

[0116] 此外,日本特开昭 51-37193 号公报、日本特公平 2-32293 号公报、日本特公平 2-16765 号公报中记载的那样的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭 58-49860 号公报、日本特公昭 56-17654 号公报、日本特公昭 62-39417 号公报、日本特公昭 62-39418 号公报记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物类也适合。

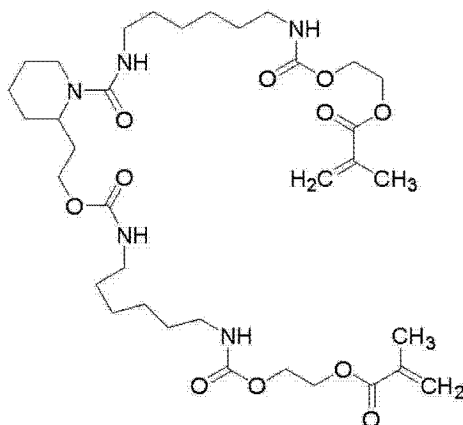
[0117] 此外,日本特表 2007-506125 中记载的能够进行光-氧化的聚合性化合物也适合,特别优选含有至少 1 个脒基和 / 或叔氨基的能够聚合的化合物。

[0118] 本发明中,特别优选具有氨基甲酸酯键和 / 或脒键的化合物,更优选具有氨基甲酸酯键和 / 或脒键的(甲基)丙烯酸酯。本发明中,还优选多官能的聚合性化合物,更优选 2 或 3 官能的聚合性化合物。通过采用这样的化合物,倾向于更有效地发挥本发明的效果。

[0119] 具体而言,可列举出下述的化合物。

[0120] [化学式 6]

[0121]



[0122] 这些聚合性化合物的结构、单独使用或并用、添加量等使用方法的详细情况可以按照最终的平版印刷版原版的性能设计而任意地设定,作为 1 个形态,可例示出具有氨基甲酸酯键的化合物与具有脒键的化合物的并用。上述的聚合性化合物相对于感光层的全部固体成分优选在 5 ~ 75 重量%、更优选 25 ~ 70 重量%、进一步优选 30 ~ 60 重量%的范围内使用。

[0123] <(B) 聚合引发剂>

[0124] 本发明的感光层优选含有聚合引发剂(以下,也称为引发剂化合物)。本发明中,优选使用自由基聚合引发剂。

[0125] 作为本发明中的引发剂化合物,可以没有限制地使用本领域技术人员间公知的引发剂,具体而言,例如可列举出三卤代甲基化合物、羰基化合物、有机过氧化物、偶氮系化合物、叠氮化合物、茂金属化合物、六芳基联咪唑化合物、有机硼化合物、二砷化合物、胍酯化合物、鎓盐化合物、铁芳烃络合物。其中,优选为选自六芳基联咪唑系化合物、鎓盐、三卤代甲基化合物及茂金属化合物组成的组中的至少 1 种,特别优选六芳基联咪唑系化合物。上述的聚合引发剂也可以将 2 种以上适当并用。

[0126] 作为六芳基联咪唑系化合物,可列举出日本特公昭 45-37377 号、日本特公昭

44-86516 号、欧洲专利 24629 号、欧洲专利 107792 号、美国专利 4,410,621 号的各公报记载的洛粉碱二聚物类、例如 2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、2,2' - 双(邻溴苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、2,2' - 双(邻,对二溴苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、2,2' - 双(邻氯苯基)-4,4',5,5' - 四(间甲氧基苯基)联咪唑、2,2' - 双(邻,邻' - 二溴苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、2,2' - 双(邻硝基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、2,2' - 双(邻甲基苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑、2,2' - 双(邻三氟苯基)-4,4',5,5' - 四苯基联咪唑等。

[0127] 六芳基联咪唑系化合物特别优选与在 300 ~ 450nm 下具有最大吸收的敏化色素并用而使用。

[0128] 本发明中适宜使用的镨盐优选使用铈盐、碘镨盐、重氮镨盐。特别优选使用二芳基碘镨盐、三芳基铈盐。镨盐特别优选与在 750 ~ 1400nm 下具有最大吸收的红外线吸收剂并用而使用。

[0129] 作为所述镨盐,可以参考日本特开 2012-031400 号公报的段落号 0049 的记载。

[0130] 作为更优选的例子,可列举出碘镨盐、铈盐及吡啶镨盐。以下,示出这些化合物的具体例子,但并不限于此。

[0131] 作为所述碘镨盐的例子,优选二苯基碘镨盐,特别优选被给电子性基团、例如烷基或烷氧基取代的二苯基碘镨盐,进一步优选非对称的二苯基碘镨盐。作为具体例子,可列举出二苯基碘镨=六氟磷酸盐、4-甲氧基苯基-4-(2-甲基丙基)苯基碘镨=六氟磷酸盐、4-(2-甲基丙基)苯基-对甲苯基碘镨=六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘镨=六氟磷酸盐、4-己氧基苯基-2,4-二乙氧基苯基碘镨=四氟硼酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘镨=1-全氟丁烷磺酸盐、4-辛氧基苯基-2,4,6-三甲氧基苯基碘镨=六氟磷酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘镨=四苯基硼酸盐。

[0132] 作为所述铈盐的例子,可列举出三苯基铈=六氟磷酸盐、三苯基铈=苯甲酰甲酸盐、双(4-氯苯基)苯基铈=苯甲酰甲酸盐、双(4-氯苯基)-4-甲基苯基铈=四氟硼酸盐、三(4-氯苯基)铈=3,5-双(甲氧基羰基)苯磺酸盐、三(4-氯苯基)铈=六氟磷酸盐。

[0133] 作为所述吡啶镨盐的例子,可列举出 1-环己基甲氧基吡啶镨=六氟磷酸盐、1-环己氧基-4-苯基吡啶镨=六氟磷酸盐、1-乙氧基-4-苯基吡啶镨=六氟磷酸盐、1-(2-乙基己氧基)-4-苯基吡啶镨=六氟磷酸盐、4-氯-1-环己基甲氧基吡啶镨=六氟磷酸盐、1-乙氧基-4-氰基吡啶镨=六氟磷酸盐、3,4-二溴-1-(2-乙基己氧基)吡啶镨=六氟磷酸盐、1-苄氧基-4-苯基吡啶镨=六氟磷酸盐、1-苯乙氧基-4-苯基吡啶镨=六氟磷酸盐、1-(2-乙基己氧基)-4-苯基吡啶镨=对甲苯磺酸盐、1-(2-乙基己氧基)-4-苯基吡啶镨=全氟丁烷磺酸盐、1-(2-乙基己氧基)-4-苯基吡啶镨=溴化物、1-(2-乙基己氧基)-4-苯基吡啶镨=四氟硼酸盐。

[0134] 这些镨盐特别优选与在 750 ~ 1400nm 的波长区域具有最大吸收的红外线吸收剂并用而使用。

[0135] 作为其他的聚合引发剂,可以优选使用日本特开 2007-206217 号公报段落号 0071 ~ 0129 中记载的聚合引发剂。

[0136] 本发明中的聚合引发剂适宜单独使用或通过 2 种以上的并用而使用。

[0137] 本发明中的感光层中的聚合引发剂的使用量相对于感光层全部固体成分的重量,

优选为 0.01 ~ 20 重量%，更优选为 0.1 ~ 15 重量%。进一步优选为 1.0 重量% ~ 10 重量%。

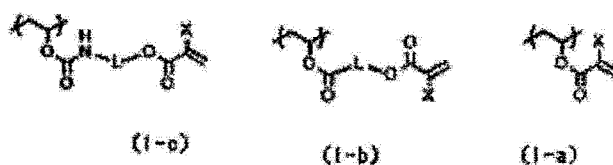
[0138] <(C) 包含具有通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元中的至少 1 种的聚乙烯醇缩醛的粘合剂>

[0139] 本发明中的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂的特征在于，其至少具有乙烯醇缩醛的重复单元和通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元中的至少 1 种。本发明中使用的聚乙烯醇缩醛优选为聚乙烯醇缩丁醛。

[0140] 这样的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂例如为通过将使将聚醋酸乙烯酯一部分或全部皂化而得到的聚乙烯基醇与醛在酸性条件下反应（缩醛化反应）而合成的聚乙烯醇缩醛改性而导入了通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元中的至少 1 种的聚合物。作为用于缩醛化的醛，最优选丁醛。

[0141] [化学式 7]

[0142]



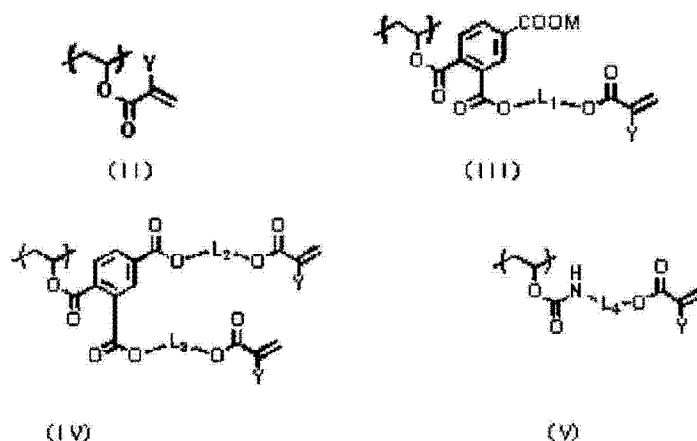
[0143] (上述式中，X 分别表示氢原子或甲基，L 分别表示 2 价的连结基。)

[0144] 通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元优选通式 (I-b) 或 (I-c) 所示的重复单元，进一步优选通式 (I-c) 所示的重复单元。

[0145] 通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元优选以下述通式 (II) ~ (V) 中的任一者表示，更优选以通式 (III) ~ (V) 中的任一者表示，进一步优选以通式 (III) ~ (V) 中的任一者表示。

[0146] [化学式 8]

[0147]



[0148] (上述式中，Y 分别表示氢原子或甲基，M 表示氢原子、锂原子、钠原子或钾原子， $L^1 \sim L^4$ 分别表示可具有取代基的烷基、亚烷基、或芳基。)

[0149] Y 优选氢原子。

[0150] $L^1 \sim L^4$ 分别优选烷基，更优选碳原子数为 1 ~ 6 的烷基，进一步优选碳原子数为 1 ~ 4 的烷基，特别优选碳原子数为 2 的烷基。作为 $L^1 \sim L^4$ 可具有的取代基，可列举出羟

基。

[0151] 作为本发明中的通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元的适合的一个例子,可列举出具有以下特定单元的共聚物。然而,本发明当然并不限于这些。

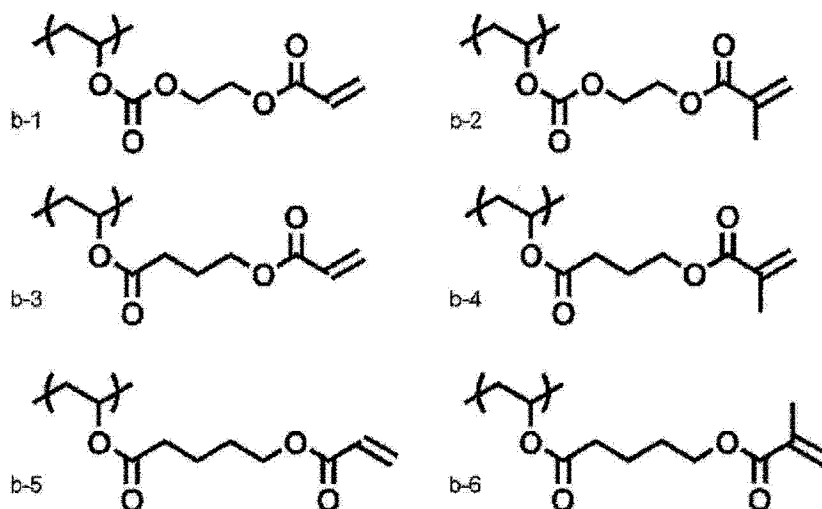
[0152] [化学式 9]

[0153]



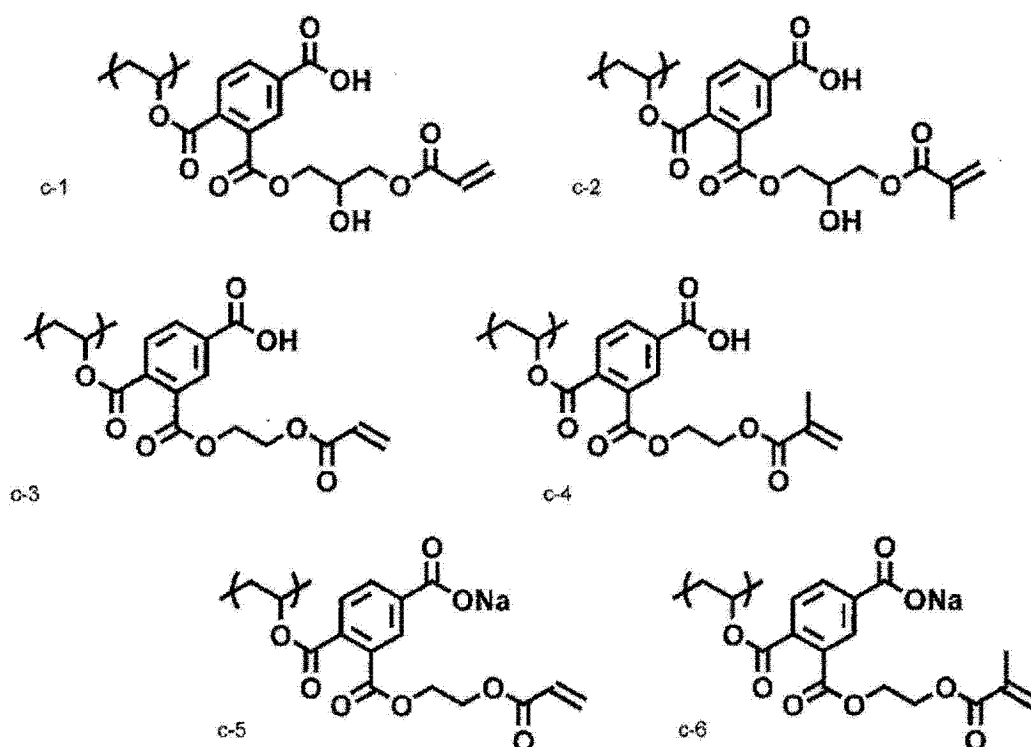
[0154] [化学式 10]

[0155]



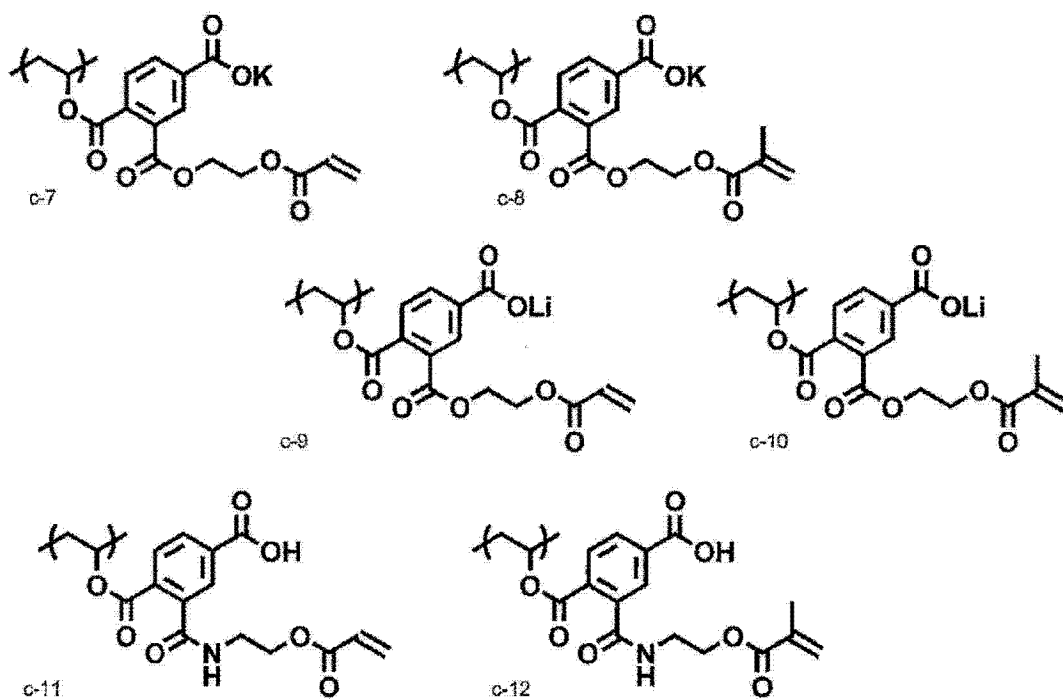
[0156] [化学式 11]

[0157]



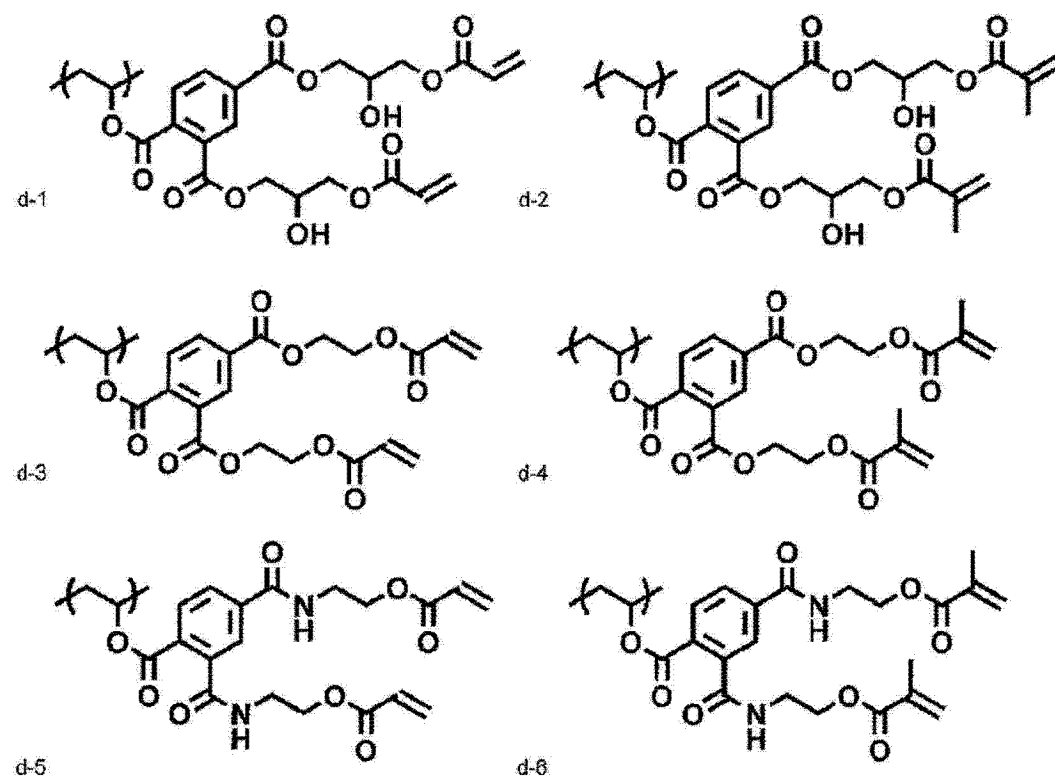
[0158] [化学式 12]

[0159]



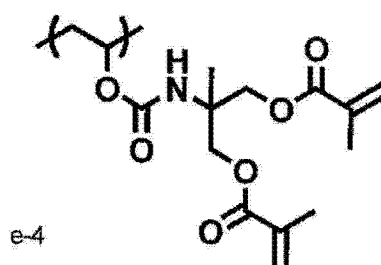
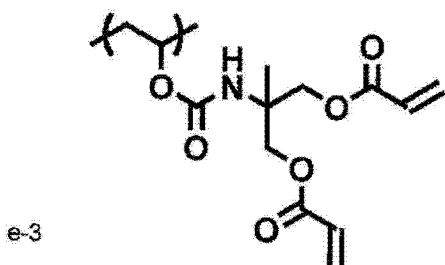
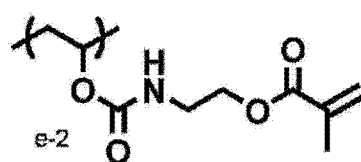
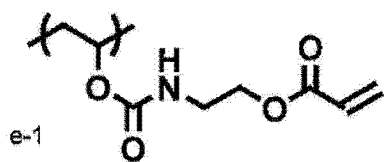
[0160] [化学式 13]

[0161]



[0162] [化学式 14]

[0163]



[0164] 其中,作为特定单元,优选使用 a-1、a-2、c-1、c-2、d-1、d-2、e-1 ~ e4,更优选使用 c-1、c-2、d-1、d-2、e-1 ~ 4,特别优选使用 e-1 ~ 4。

[0165] 本发明中使用的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂优选合计以 5 ~ 35mol% 的比例包含、更优选以 10 ~ 25mol% 的比例包含通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元。

[0166] 本发明中使用的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂优选以 40 ~ 90mol% 的比例包含、更优选以 55 ~ 85mol% 的比例包含上述 (1)。

[0167] 本发明中使用的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂优选以 0 ~ 25mol% 的比例包含、更优选以 0 ~ 10mol% 的比例包含上述 (2)。

[0168] 本发明中使用的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂优选以 1 ~ 40mol% 的比例包含、更优选以 1 ~ 35mol% 的比例包含上述 (3)。

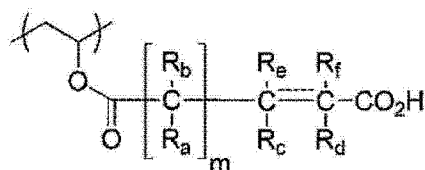
[0169] 本发明中使用的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂优选以 0 ~ 35mol% 的比例包含、更优选以 0 ~ 25mol% 的比例包含酸基。

[0170] 进而,本发明的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂中,通式 (I-c)、通式 (I-b) 及通式 (I-a) 所示的重复单元、上述 (1) ~ (3) 及酸基以外的重复单元的比例优选为 20mol% 以下,更优选为 10mol% 以下。通过设为这样的范围,倾向于更有效地发挥本发明的效果。

[0171] 作为本发明中使用的特定聚乙烯醇缩醛粘合剂所具有的酸基,可列举出羧酸基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、磺酰胺基等,特别优选羧酸基,优选来自 (甲基) 丙烯酸的重复单元、下述通式 (II) 所示的重复单元、式 (4) 所示的重复单元。

[0172] [化学式 15]

[0173]



(II)

[0174] (通式 (II) 中, R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 分别为单键、氢原子、或可具有取代基的一价的取代基, m 为 0 或 1。)

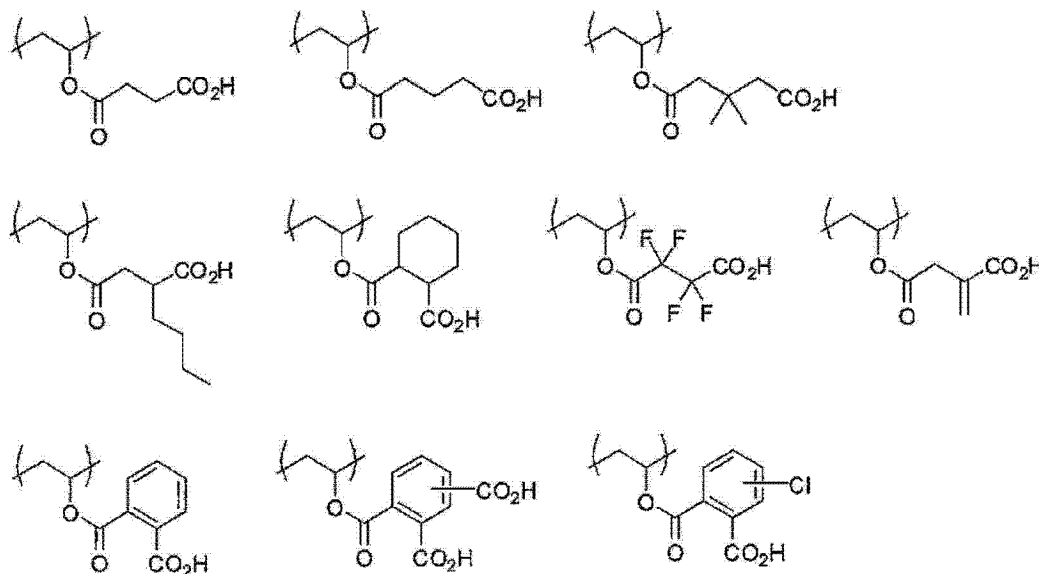
[0175] 作为 Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf 的优选的取代基,可列举出可具有取代基的烷基、卤素原子、可具有取代基的芳基,优选可列举出甲基、乙基、丙基等直链烷基、羧酸取代的烷基、卤素原子、苯基、羧酸取代的苯基。

[0176] Rc 及 Rd、Re 及 Rf 可以分别形成环。Rc 与 Re 键合的碳原子及 Rd 与 Rf 键合的碳原子间的键为单键或双键或芳香族性双键,为双键或芳香族性双键时,Rc-Rd 或 Re-Rf 或 Rc-Rf 或 Re-Rd 分别键合而形成单键。

[0177] 作为上述含羧酸基的单元的优选的具体例子,可列举出下述的例子。

[0178] [化学式 16]

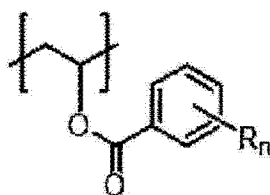
[0179]



[0180] 接着,对式(4)所示的重复单元进行说明。

[0181] [化学式 17]

[0182]



(4)

[0183] 上述式中,R 表示 COOR^1 , R^1 表示 Li、Na 或 K。n 为 1 ~ 5 的整数,优选 2。

[0184] R^1 优选 Na 或 K,进一步优选 Na。

[0185] 进而,作为特定聚乙烯醇缩醛粘合剂的合适的一个例子的含有酸基的聚合物的酸基也可以被碱性化合物中和,特别优选被氨基、脒基、胍基等含有碱性氮的化合物中和。进而,含有碱性氮的化合物还优选具有烯属不饱和基团。作为具体的化合物,可列举出 W02007/057442 公报记载的化合物。

[0186] 特定聚乙烯醇缩醛粘合剂的重均分子量优选为 5000 以上,更优选为 1 万 ~ 30 万,进一步优选为 1 万 ~ 10 万。此外,本发明中的粘合剂聚合物的数均分子量优选为 1000 以上,更优选为 2000 ~ 25 万。多分散度(重均分子量 / 数均分子量)优选为 1.1 ~ 10。

[0187] 特定聚乙烯醇缩醛粘合剂可以单独使用,也可以将 2 种以上混合使用。从良好的图像部的强度和图像形成性的观点出发,特定聚乙烯醇缩醛粘合剂的含量相对于感光层的全部固体成分优选 5 ~ 80 重量%,更优选 10 ~ 75 重量%,进一步优选为 10 ~ 65 重量%。

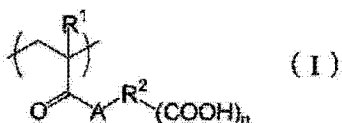
[0188] <(D) 丙烯酸树脂>

[0189] 本发明中的感光层中,除了特定聚乙烯醇缩醛粘合剂以外,还包含 (D) 丙烯酸树脂粘合剂。从显影性的观点出发,作为丙烯酸树脂粘合剂,优选具有酸基的粘合剂。

[0190] 作为本发明中的丙烯酸树脂的酸基的适合的一个例子,作为酸基,可列举出羧酸基、磺酸基、膦酸基、磷酸基、磺酰胺基等,特别优选羧酸基,优选使用来自 (甲基) 丙烯酸的重单元、下述通式 (I) 所示的重单元。

[0191] [化学式 18]

[0192]



[0193] (通式 (I) 中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示单键或 $n+1$ 价的连结基。A 表示氧原子或 $-\text{NR}^3-$, R^3 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 10 的 1 价的烃基。n 表示 1 ~ 5 的整数。)

[0194] 通式 (I) 中的 R^2 所示的连结基由氢原子、氧原子、氮原子、硫原子及卤素原子构成,其原子数优选为 1 ~ 80。具体而言,可列举出亚烷基、取代亚烷基、亚芳基、取代亚芳基等,这些 2 价的基团还可以具有以酰胺键或酯键多个连接而成的结构。作为 R^2 ,优选为单键、亚烷基、取代亚烷基,特别优选为单键、碳原子数为 1 ~ 5 的亚烷基、碳原子数为 1 ~ 5 的取代亚烷基,最优选为单键、碳原子数为 1 ~ 3 的亚烷基、碳原子数为 1 ~ 3 的取代亚烷基。

[0195] 作为取代基,可列举出除氢原子以外的 1 价的非金属原子团,可列举出卤素原子 ($-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$)、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、酰基、羧基及其共轭碱基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、氨基甲酰基、芳基、链烯基、炔基等。

[0196] R^3 优选氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的烃基,特别优选氢原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烃基,最优选氢原子或甲基。n 优选为 1 ~ 3,特别优选为 1 或 2,最优选为 1。

[0197] 丙烯酸树脂中的全部重复单元中,具有羧酸基的共聚成分的比例 (摩尔%) 从显影性的观点出发优选为 1 ~ 70%。若考虑显影性与耐刷性的兼顾,则更优选 1 ~ 50%,特别优选 1 ~ 30%。

[0198] 本发明中使用的丙烯酸树脂还可以具有交联性基团。这里所谓交联性基团是在将平版印刷版原版曝光时在感光层中引起的自由基聚合反应的过程中使粘合剂聚合物交联的基团。只要是这样的功能的基团就没有特别限定,例如,作为可进行加成聚合反应的官能团,可列举出烯属不饱和键基、氨基、环氧基等。此外也可以是通过光照射可变成自由基的官能团,作为那样的交联性基团,例如可列举出硫醇基、卤素基团等。其中,优选烯属不饱和键基。作为烯属不饱和键基,优选苯乙烯基、(甲基) 丙烯酰基、烯丙基。

[0199] 丙烯酸树脂例如在其交联性官能团上加成自由基 (聚合引发自由基或聚合性化合物的聚合过程的生长自由基),在聚合物间直接或经由聚合性化合物的聚合链而进行加成聚合,在聚合物分子间形成交联而进行固化。或者,聚合物中的原子 (例如,与官能性交联基团邻接的碳原子上的氢原子) 被自由基夺取而生成聚合物自由基,其彼此进行键合,

由此在聚合物分子间形成交联而进行固化。

[0200] 丙烯酸树脂中的交联性基团的含量（利用碘滴定测定的能够进行自由基聚合的不饱和双键的含量）在每 1g 粘合剂聚合物中优选 0.01 ~ 10.0mmol，更优选 0.05 ~ 5.0mmol，最优选 0.1 ~ 2.0mmol。

[0201] 本发明中使用的丙烯酸树脂除了具有上述具有酸基的聚合单元、具有交联性基团的聚合单元以外，还可以具有（甲基）丙烯酸烷基酯或芳烷基酯的聚合单元。（甲基）丙烯酸烷基酯的烷基优选碳原子数为 1 ~ 5 的烷基，更优选甲基。作为（甲基）丙烯酸芳烷基酯，可列举出（甲基）丙烯酸苄基酯等。

[0202] 丙烯酸树脂的重均分子量优选为 5000 以上，更优选为 1 万 ~ 30 万，此外，数均分子量优选为 1000 以上，更优选为 2000 ~ 25 万。多分散度（重均分子量 / 数均分子量）优选为 1.1 ~ 10。

[0203] 丙烯酸树脂可以单独使用，也可以将 2 种以上混合使用。从良好的图像部的强度和图像形成性的观点出发，粘合剂聚合物的含量相对于感光层的全部固体成分优选 5 ~ 75 质量%，更优选 10 ~ 70 质量%，进一步优选为 10 ~ 60 质量%。

[0204] 此外，特定聚缩醛粘合剂与丙烯酸树脂的重量比优选为 1 : 1 ~ 6 : 1，更优选为 2 : 1 ~ 4 : 1。通过设为这样的范围，倾向于更有效地发挥本发明的效果。

[0205] 此外，本发明中的粘合剂全部成分与聚合性化合物的合计含量相对于感光层的全部固体成分优选为 80 质量%以下。若超过 80 质量%，则有时引起感光度的降低、显影性的降低。更优选 35 ~ 75 质量%。

[0206] 本发明中，通过调节平版印刷版原版的感光层中的聚合性化合物与全部粘合剂聚合物（例如，特定聚缩醛粘合剂与丙烯酸树脂的合计）的比例，显影液向感光层中的渗透性更加提高，显影性进一步提高。即，感光层中的自由基聚合性化合物 / 粘合剂聚合物的质量比优选 1.2 以上，更优选 1.25 ~ 4.5，最优选 2 ~ 4。

[0207] < 敏化色素 >

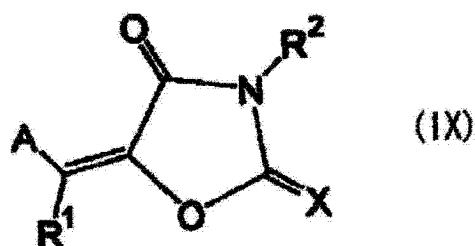
[0208] 本发明中的感光层优选含有敏化色素。敏化色素只要是吸收图像曝光时的光而变成激发状态，通过电子迁移、能量转移或发热等对后述的聚合引发剂供给能量，使聚合引发功能提高的物质，就可以没有特别限定地使用。特别优选使用在 300 ~ 450nm 或 750 ~ 1400nm 下具有最大吸收的敏化色素。

[0209] 作为在 350 ~ 450nm 的波长区域中具有最大吸收的敏化色素，可列举出部花青色素类、苯并吡喃类、香豆素类、芳香族酮类、蒽类等。

[0210] 在 360nm 到 450nm 的波长区域中具有吸收最大值的敏化色素中，从高感光度的观点出发更优选的色素为下述通式 (IX) 所示的色素。

[0211] [化学式 19]

[0212]



[0213] (通式 (IX) 中, A 表示可具有取代基的芳香族环基或杂环基, X 表示氧原子、硫原子或 N-(R³)。R¹、R² 及 R³ 各自独立地表示一价的非金属原子团, A 与 R¹ 及 R² 与 R³ 也可以分别彼此键合而形成脂肪族性或芳香族性的环。)

[0214] 对通式 (IX) 更详细地进行说明。R¹、R² 及 R³ 各自独立地为一价的非金属原子团, 优选表示取代或非取代的烷基、取代或非取代的链烯基、取代或非取代的芳基、取代或非取代的芳香族杂环残基、取代或非取代的烷氧基、取代或非取代的烷硫基、羟基、卤素原子。

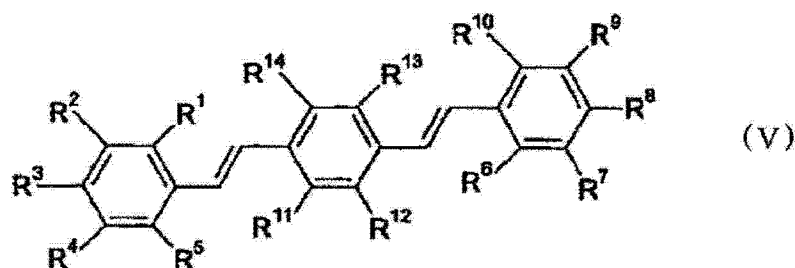
[0215] 接着, 对通式 (IX) 中的 A 进行说明。A 表示可具有取代基的芳香族环基或杂环基, 作为可具有取代基的芳香族环或杂环的具体例子, 可列举出与通式 (IX) 中的 R¹、R² 及 R³ 中记载的同样的基团。

[0216] 作为这样的敏化色素的具体例子, 优选使用日本特开 2007-58170 号公报 (0047) ~ (0053) 中记载的化合物。

[0217] 进而, 还可以使用下述通式 (V) ~ (VI) 所示的敏化色素。

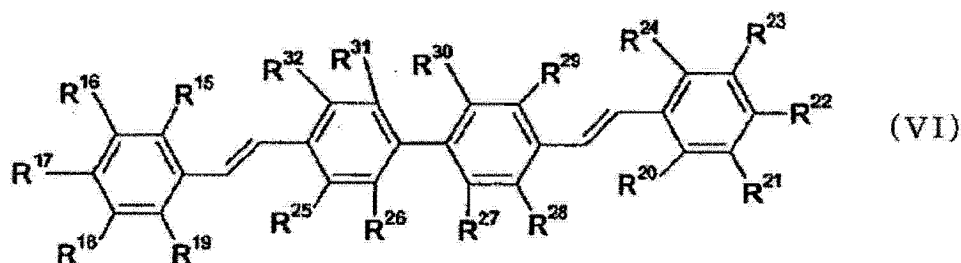
[0218] [化学式 20]

[0219]



[0220] [化学式 21]

[0221]



[0222] 式 (V) 中, R¹ ~ R¹⁴ 各自独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、氰基或卤素原子。其中, R¹ ~ R¹⁰ 中的至少一个表示碳原子数为 2 以上的烷氧基。

[0223] 式 (VI) 中, R¹⁵ ~ R³² 各自独立地表示氢原子、烷基、烷氧基、氰基或卤素原子。其中, R¹⁵ ~ R²⁴ 中的至少一个表示碳原子数为 2 以上的烷氧基。

[0224] 作为这样的敏化色素的具体例子, 优选使用欧洲专利申请公开第 1349006 号、W02005/029187 中记载的化合物。

[0225] 此外, 还可以优选使用日本特开 2007-171406 号公报、日本特开 2007-206216 号公报、日本特开 2007-206217 号公报、日本特开 2007-225701 号公报、日本特开 2007-225702 号公报、日本特开 2007-316582 号公报、日本特开 2007-328243 号公报中记载的敏化色素。

[0226] 接下来, 对本发明中适宜使用的在 750 ~ 1400nm 下具有最大吸收的敏化色素 (以下, 有时称为“红外线吸收剂”) 进行详述。红外线吸收剂优选使用染料或颜料。

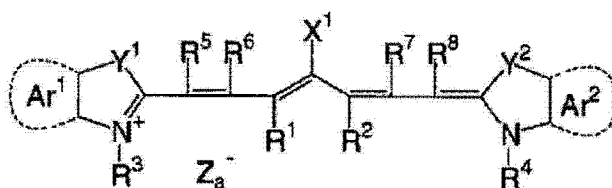
[0227] 作为染料,可以利用市售的染料及例如“染料便览”(有机合成化学协会编集、昭和45年刊)等文献中记载的公知的染料。具体而言,可列举出偶氮染料、金属络合物盐偶氮染料、吡唑啉酮偶氮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎗染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、方酸菁色素、吡喃鎗盐、金属硫醇盐络合物等染料。

[0228] 作为这些染料中特别优选的染料,可列举出花青色素、方酸菁色素、吡喃鎗盐、硫醇镍络合物、假吲哚花青色素。更优选花青色素、假吲哚花青色素,作为特别优选的例子,可列举出下述通式(a)所示的花青色素。

[0229] [化学式 22]

[0230] 通式(a)

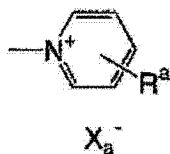
[0231]



[0232] 通式(a)中, X^1 表示氢原子、卤素原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 或以下所示的基团。其中, X^2 表示氧原子、氮原子、或硫原子, L^1 表示碳原子数为 1 ~ 12 的烃基、具有杂原子(N、S、O、卤素原子、Se)的芳香族环、包含杂原子的碳原子数为 1 ~ 12 的烃基。 X_a^- 与后述的 Z_a^- 同样地定义, R_a 表示选自氢原子、烷基、芳基、取代或无取代的氨基、卤素原子中的取代基。

[0233] [化学式 23]

[0234]



[0235] R^1 及 R^2 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 12 的烃基。从感光层涂布液的保存稳定性出发, R^1 及 R^2 优选为碳原子数为 2 个以上的烃基,进而,特别优选 R^1 与 R^2 彼此键合而形成 5 元环或 6 元环。

[0236] Ar^1 、 Ar^2 可以彼此相同也可以不同,表示可具有取代基的芳香族烃基。作为优选的芳香族烃基,可列举出苯环及萘环。此外,作为优选的取代基,可列举出碳原子数为 12 个以下的烃基、卤素原子、碳原子数为 12 个以下的烷氧基。 Y^1 、 Y^2 可以彼此相同也可以不同,表示硫原子或碳原子数为 12 个以下的二烷基亚甲基。 R^3 、 R^4 可以彼此相同也可以不同,表示可具有取代基的碳原子数为 20 个以下的烃基。作为优选的取代基,可列举出碳原子数为 12 个以下的烷氧基、羧基、磺基。 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 可以彼此相同也可以不同,表示氢原子或碳原子数为 12 个以下的烃基。从原料的获得性出发,优选氢原子。此外, Z_a^- 表示抗衡阴离子。其中,通式(a)所示的花青色素在其结构内具有阴离子性的取代基,在没有必要中和电荷的情况下不需要 Z_a^- 。从感光层涂布液的保存稳定性出发,优选的 Z_a^- 为卤素离子、高氯酸根离子、四氟硼酸盐离子、六氟磷酸盐离子、及磺酸根离子,特别优选高氯酸根离子、六氟磷酸盐离子、及芳基磺酸根离子。另外,作为抗衡离子,特别优选不含有卤素离子的抗衡离子。

[0237] 作为可以适宜使用的通式(a)所示的花青色素的具体例子,可列举出日本特开

2001-133969 号公报的段落号 [0017] ~ [0019] 中记载的花青色素。

[0238] 此外,作为特别优选的其他例子,还可列举出所述的日本特开 2002-278057 号公报中记载的特定假卟啉花青色素。

[0239] 作为颜料,可以利用市售的颜料及颜色索引(C. I.)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”(CMC 出版、1986 年刊)、“印刷墨液技术”CMC 出版、1984 年刊)中记载的颜料。

[0240] 这些敏化色素的优选的添加量相对于 100 重量份感光层的全部固体成分优选为 0.05 ~ 30 重量份,更优选为 0.1 ~ 20 重量份,最优选为 0.2 ~ 10 重量份的范围。

[0241] <着色剂>

[0242] 本发明中的感光层还可以含有着色剂。着色剂可以是染料或颜料。关于着色剂,可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的着色剂,但并不限于此。

[0243] 作为用作着色剂的颜料,例如可列举出有机颜料、无机颜料、炭黑、金属粉末颜料、荧光颜料等,优选有机颜料。

[0244] 有机颜料的具体例子可列举出喹吖啶酮颜料、喹吖啶酮醌颜料、二噁嗪颜料、酞菁颜料、蒽嘧啶颜料、蒽喹啉酮颜料、阴丹酮颜料、黄烷士酮颜料、花颜料、二酮基吡咯并吡咯颜料、紫环酮颜料、喹酞酮颜料、蒽醌颜料、硫靛颜料、苯并咪唑酮颜料、异吲哚啉酮颜料、偶氮甲碱颜料、及偶氮颜料等。

[0245] 能够作为着色剂使用的颜料的具体例子可例示出日本特表 2009-516222 号公报、日本特开 2010-139551 号公报中记载的颜料。

[0246] 本发明中,优选使用包含青色颜料的蓝色着色的颜料。

[0247] 颜料也可以进行颜料粒子的表面处理。表面处理方法可列举出在颜料的表面涂敷树脂的方法、涂布表面活性剂的方法、及键合反应性物质(例如硅烷偶联剂、环氧基化合物、聚异氰酸酯等)的方法等。作为进行了表面处理的颜料的具体例子,为国际公开第 02/04210 号小册子中记载的改性颜料,具体而言优选使用国际公开第 02/04210 号小册子中记载的蓝色着色的改性颜料。

[0248] 颜料的粒径优选小于 10 μm ,更优选小于 5 μm ,特别优选小于 3 μm 。颜料的分散方法可以采用在墨液或调色剂等的制造中使用的公知的分散方法。分散方法中使用的分散机械可列举出超声波分散器、砂磨机、磨碎机、珠磨机、超级磨、球磨机、叶轮(impeller)、分散器、KD 磨、胶体磨、负阻管(dynatron)、三辊磨及加压混炼器等。详细记载于“Latest Pigment Applied Technology”(CMC Publications, published in 1986)中。

[0249] 作为颜料,也可以使用所谓自分散性颜料,在自分散性颜料的制作中,根据需要也可以不使用分散剂。自分散性颜料的具体例子可列举出对颜料表面通过能够与分散液相容的方法进行表面处理而得到的颜料等。作为水性介质中的自分散性颜料,例如可列举出具有键合在粒子表面的离子性或能够离子化的基团或聚环氧乙烷链的颜料等。作为离子性或能够离子化的基团的具体例子,可列举出酸基或它们的盐类、例如羧酸基、磺酸、磷酸或膦酸及这些酸类的碱金属盐类等。自分散性颜料的具体例子记载于国际公开第 02/04210 号小册子中,优选使用国际公开第 02/04210 号小册子中的蓝色着色的自分散性颜料。

[0250] 颜料的使用量优选为 0.005g/m² ~ 2g/m²,更优选为 0.007g/m² ~ 0.5g/m²,进一步

优选为 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.2\text{g}/\text{m}^2$, 特别优选为 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0251] 着色剂也可以是染料。作为染料, 可列举出已知的染料、例如市售的染料或“Dye Handbook”(edited by the Organic Synthetic Chemistry Association, published in 1970) 中记载的染料。染料的具体例子包含例如偶氮染料、金属络合物盐偶氮染料、吡唑啉酮偶氮染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳菁染料、酞亚胺染料、次甲基染料等。可列举出酞菁染料。这些染料为形成有机染料的盐, 也可以是油溶性染料及碱性染料。

[0252] 作为染料的具体例子, 可列举出日本特表 2009-516602 号公报、英国专利第 219279 号公报中记载的染料。

[0253] 染料的使用量优选 $0.005\text{g}/\text{m}^2 \sim 2\text{g}/\text{m}^2$, 更优选 $0.007\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$, 进一步优选 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.2\text{g}/\text{m}^2$, 特别优选 $0.01\text{g}/\text{m}^2 \sim 0.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0254] <晒印剂 (printing-out agent)>

[0255] 本发明中, 还可以使感光层中含有晒印剂。晒印剂可列举出欧洲专利申请公开第 1491356 号说明书第 19 及第 20 页 [0116] ~ [0119]、美国专利第 2005/8971 号说明书第 17 页 [0168] ~ [0172]、日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的那样的化合物, 但并不限于此。作为优选的晒印剂, 为 2005 年 7 月 1 日申请的没有公开的 PCT 申请即 PCT/ 欧洲专利第 2005/053141 号说明书第 9 页 1 行 ~ 20 页第 27 行中记载的化合物。更优选 2005 年 6 月 21 日申请的没有公开的欧洲专利第 05105440.1 号说明书第 5 页 32 行 ~ 第 32 页 9 行中记载的那样的 IR- 染料。

[0256] <对比度>

[0257] 图像的对比度通过曝光部与非曝光部之间的光学浓度的差来定义, 对比度优选更高。

[0258] 对比度通过曝光部的光学浓度的增加和 / 或非曝光部的光学浓度的减少而增加。曝光部的光学浓度通过曝光部中残留的着色剂的衰减系数的量、及利用晒印剂形成的颜色的强度而增加。在非曝光部中, 着色剂的量优选尽可能少, 晒印剂的量也优选尽可能少。光学浓度可以通过具有某种滤色片 (例如, 青色、品红色、黄色) 的光学浓度计以反射率来测定。曝光部及非曝光部中的光学浓度的差优选至少为 0.3, 更优选至少为 0.4, 最优选至少为 0.5。关于对比度值没有具体的上限, 但通常对比度低于 3.0, 低于 2.0。为了得到良好的对比度, 着色剂的颜色选择很重要, 优选的颜色为青色或蓝色。

[0259] 关于对比度的详细情况记载于日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中, 可以进行参照。

[0260] <表面活性剂>

[0261] 本发明中, 为了提高显影性的促进及涂布面状, 还可以含有表面活性剂。作为所述表面活性剂, 可以使用聚合物状及小分子状的两方的表面活性剂, 优选非离子系表面活性剂。非离子系表面活性剂可列举出含有 1 个或其以上的聚醚 (例如聚乙二醇、聚丙二醇、以及乙二醇及丙二醇的共聚物) 链段的聚合物及低聚物类; 丙二醇及乙二醇的嵌段共聚物 (也称为环氧丙烷及环氧乙烷的嵌段共聚物); 乙氧基化的或丙氧基化的丙烯酸酯低聚物类; 以及聚乙氧基化的烷基苯酚类及聚乙氧基化的脂肪醇类等。

[0262] 此外, 关于表面活性剂, 可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的表面活性剂, 但并不限于此。

[0263] 非离子系表面活性剂在所述感光层中的含量优选 0.1 ~ 30 重量%，更优选 0.5 ~ 20%，进一步优选 1 ~ 15%。

[0264] 关于表面活性剂，还可以使用可添加到后述的显影液中的表面活性剂。

[0265] < 低分子亲水性化合物 >

[0266] 为了在不使耐刷性降低的情况下提高机上显影性，所述感光层还可以含有低分子亲水性化合物。

[0267] 作为所述低分子亲水性化合物，例如，作为水溶性有机化合物，可列举出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇等二醇类及其醚或酯衍生物类、甘油、季戊四醇、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等多元醇类、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺等有机胺类及其盐、烷基磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸等有机磺酸类及其盐、烷基氨基磺酸等有机氨基磺酸类及其盐、烷基硫酸、烷基醚硫酸等有机硫酸类及其盐、苯基膦酸等有机膦酸类及其盐、酒石酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、葡萄糖酸、氨基酸类等有机羧酸类及其盐、甜菜碱类等。

[0268] 本发明中，优选含有选自它们中的多元醇类、有机硫酸盐类、有机磺酸盐类、甜菜碱类中的至少一种。

[0269] 作为它们的具体例子，可以参考日本特开 2012-031400 号公报的段落号 0137 ~ 0139 的记载。

[0270] 所述低分子亲水性化合物在所述感光层中的含量相对于所述感光层全部固体成分优选 0.5 ~ 20 重量%，更优选 1 ~ 15 重量%，进一步优选 2 ~ 10 重量%。在该范围时可得到良好的机上显影性和耐刷性。低分子亲水性化合物可以单独使用，也可以将 2 种以上混合使用。

[0271] < 敏化剂 >

[0272] 所述感光层中，为了提高着墨性，可以含有磷化合物、含氮低分子化合物、含铵基的聚合物等敏化剂。特别是保护层含有无机质的层状化合物时，敏化剂作为无机质的层状化合物的表面被覆剂发挥功能，防止因无机质的层状化合物导致的印刷途中的着墨性降低。

[0273] 作为适合的磷化合物，可列举出日本特开 2006-297907 号公报及日本特开 2007-50660 号公报中记载的磷化合物。作为具体例子，可列举出四丁基碘化磷、丁基三苯基溴化磷、四苯基溴化磷、1,4-双(三苯基磷)丁烷=二(六氟磷酸盐)、1,7-双(三苯基磷)庚烷=硫酸盐、1,9-双(三苯基磷)壬烷=萘-2,7-二磺酸盐等。

[0274] 作为所述含氮低分子化合物，可列举出胺盐类、季铵盐类。此外还可列举出咪唑鎓盐类、苯并咪唑鎓盐类、吡啶鎓盐类、喹啉鎓盐类。其中，优选季铵盐类及吡啶鎓盐类。作为具体例子，可列举出四甲基铵=六氟磷酸盐、四丁基铵=六氟磷酸盐、十二烷基三甲基铵=对甲苯磺酸盐、苄基三乙基铵=六氟磷酸盐、苄基二甲基辛基铵=六氟磷酸盐、苄基二甲基十二烷基铵=六氟磷酸盐、日本特开 2008-284858 号公报的段落号(0021)~(0037)、日本特开 2009-90645 号公报的段落号(0030)~(0057)中记载的化合物等。

[0275] 作为所述含铵基的聚合物，只要在其结构中具有铵基则可以是任意的物质，优选以在侧链上具有铵基的(甲基)丙烯酸酯作为共聚成分且含有 5 ~ 80mol% 的聚合物。作为具体例子，可列举出日本特开 2009-208458 号公报的段落号(0089)~(0105)中记载的聚合物。

[0276] 所述含铵盐的聚合物优选通过下述的测定方法求得的还原比粘度（单位：ml/g）的值为 5～120 的范围的聚合物，更优选为 10～110 的范围的聚合物，特别优选为 15～100 的范围的聚合物。若将上述还原比粘度换算成重均分子量，则优选 10000～150000，更优选 17000～140000，特别优选 20000～130000。

[0277] << 还原比粘度的测定方法 >>

[0278] 将 3.33g（以固体成分计为 1g）30% 聚合物溶液称量到 20ml 的容量瓶中，用 N-甲基吡咯烷酮进行定容。将该溶液在 30℃ 的恒温槽中静置 30 分钟，加入到乌伯娄德还原粘度管（粘度计常数 = 0.010cSt/s）中测定在 30℃ 下流下的时间。另外，测定以同一样品测定 2 次，算出其平均值。同样地在空白（仅 N-甲基吡咯烷酮）的情况下也进行测定，由下述式算出还原比粘度（ml/g）。

[0279] [数学式 1]

[0280]

$$\text{还原比粘度 (ml/g)} = \frac{\frac{\text{样品溶液的流出时间(秒)} - \text{空白的流出时间(秒)}}{\text{空白的流出时间(秒)}} \times \frac{30}{100} \times \frac{3.33 \text{ (g)}}{20 \text{ (ml)}}$$

[0281] 以下，作为含铵基的聚合物的具体例子，可以采用日本特开 2011-251431 号公报的段落号 0177 中记载的聚合物。

[0282] 所述敏化剂的含量相对于感光层的全部固体成分优选 0.01～30.0 重量%，更优选 0.1～15.0 重量%，进一步优选 1～5 重量%。

[0283] < 疏水化前体 >

[0284] 所述感光层中，为了提高机上显影性，可以含有疏水化前体。所谓疏水化前体是指在加热时能够将所述感光层转换成疏水性的微粒。作为微粒，优选为选自疏水性热塑性聚合物微粒、热反应性聚合物微粒、具有聚合性基团的聚合物微粒、内包疏水性化合物的微囊及微凝胶（交联聚合物微粒）中的至少 1 种。其中，优选具有聚合性基团的聚合物微粒及微凝胶。

[0285] 作为所述疏水性热塑性聚合物微粒，可列举出 1992 年 1 月的 Research Disclosure、No. 333003、日本特开平 9-123387 号公报、日本特开平 9-131850 号公报、日本特开平 9-171249 号公报、日本特开平 9-171250 号公报及欧洲专利第 931647 号说明书等中记载的疏水性热塑性聚合物微粒作为适合的例子。

[0286] 作为构成这样的聚合物微粒的聚合物的具体例子，可列举出乙烯、苯乙烯、氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、偏氯乙烯、丙烯腈、乙烯基吡啶、具有聚亚烷基结构的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等单体的均聚物或共聚物或它们的混合物。其中，作为更适合的例子，可列举出聚苯乙烯、包含苯乙烯及丙烯腈的共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯。

[0287] 本发明中使用的疏水性热塑性聚合物微粒的平均粒径优选 0.01～2.0 μm。

[0288] 作为本发明中使用的热反应性聚合物微粒，可列举出具有热反应性基团的聚合物微粒，它们通过由热反应产生的交联及此时的官能团变化而形成疏水化区域。

[0289] 作为本发明中使用的具有热反应性基团的聚合物微粒中的热反应性基团,只要形成化学键,无论是进行怎样的反应的官能团均可,优选为聚合性基团,作为其例子,可列举出进行自由基聚合反应的烯属不饱和基团(例如,丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基、烯丙基等)、阳离子聚合性基团(例如,乙烯基、乙烯氧基、环氧基、氧杂环丁烷基等)、进行加成反应的异氰酸根合基或其嵌段体、环氧基、乙烯氧基及具有作为它们的反应配对物的活性氢原子的官能团(例如,氨基、羟基、羧基等)、进行缩合反应的羧基及作为反应配对物的羟基或氨基、进行开环加成反应的酸酐及作为反应配对物的氨基或羟基等作为适合例子。

[0290] 作为本发明中使用的微囊,例如为如日本特开 2001-277740 号公报、日本特开 2001-277742 号公报中记载的那样将感光层的构成成分的全部或部分内包于微囊中的物质。另外,感光层的构成成分也可以含有于微囊外。进而,含有微囊的感光层将疏水性的构成成分内包于微囊中,且在微囊外含有亲水性的构成成分为优选的形态。

[0291] 本发明中使用的微凝胶可以在其中或表面的至少一者中含有感光层的构成成分的一部分。特别是通过在其表面具有自由基聚合性基团而制成反应性微凝胶的形态从图像形成感光度、耐刷性的观点出发是特别优选的。

[0292] 为了将所述感光层的构成成分微囊化或微凝胶化,可以适用公知的方法。

[0293] 微囊或微凝胶的平均粒径优选 $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$,进一步优选 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$,特别优选 $0.10 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。在该范围内时可得到良好的分辨率和经时稳定性。

[0294] 所述疏水化前体的含量优选为所述感光层全部固体成分的 $5 \sim 90$ 重量%。

[0295] <其他的感光层成分>

[0296] 感光层优选还含有链转移剂。作为链转移剂,例如可使用在分子内具有 SH、PH、SiH、GeH 的化合物组。它们可对低活性的自由基种给予氢而生成自由基、或者被氧化后通过脱质子可生成自由基。

[0297] 本发明的感光层中,特别是可以优选使用硫醇化合物(例如,2-巯基苯并咪唑类、2-巯基苯并噻唑类、2-巯基苯并噁唑类、3-巯基三唑类、5-巯基四唑类等)作为链转移剂。

[0298] 本发明的感光层中,还可以根据需要含有各种添加剂。作为添加剂,可以添加用于兼顾显影性与耐刷性的微囊、用于提高显影性或提高微囊的分散稳定性等的亲水性聚合物、用于视觉辨认图像部和非图像部的着色剂或晒印剂、用于防止感光层的制造中或保存中的自由基聚合性化合物的无用的热聚合的阻聚剂、用于防止因氧气而产生的聚合阻碍的高级脂肪衍生物、用于提高图像部的固化皮膜强度的无机微粒、用于提高显影性的亲水性低分子化合物、用于提高感光度的共敏化剂或链转移剂、用于提高塑性的增塑剂等。这些化合物均可以使用公知的物质,例如可以使用日本特开 2007-206217 号公报(0161)~(0215)中记载的化合物。

[0299] <感光层的形成>

[0300] 本发明的感光层通过将所需要的上述各成分分散或溶解到溶剂中而制备涂布液并进行涂布来形成。作为这里使用的溶剂,可列举出甲乙酮、乙二醇单甲基醚、1-甲氧基-2-丙醇、2-甲氧基乙基醋酸酯、1-甲氧基-2-丙基醋酸酯、 γ -丁内酯等,但并不限定于此。这些溶剂可以单独或混合使用。涂布液的固体成分浓度优选 $1 \sim 50$ 重量%。

[0301] 此外涂布、干燥后得到的支撑体上的感光层涂布量(固体成分)优选 $0.3 \sim 3.0 \text{g}/\text{m}^2$ 。作为涂布的方法,可以采用各种方法。例如可列举出棒涂机涂布、旋转涂布、喷雾涂布、

幕式涂布、浸渍涂布、气刀涂布、刮刀涂布、辊涂布等。

[0302] < 保护层 >

[0303] 本发明的平版印刷版原版中,为了遮断妨碍曝光时的聚合反应的氧气的扩散侵入,优选在感光层上设置保护层(氧气遮断层)。作为保护层中可使用的材料,例如优选使用结晶性比较优异的水溶性高分子化合物,具体而言,使用聚乙烯基醇作为主要成分可对氧气遮断性、显影除去性之类的基本特性给予最良好的结果。

[0304] 保护层中使用的聚乙烯基醇只要含有用于具有所需要的氧气遮断性和水溶性的未取代乙烯基醇单元,则也可以部分被酯、醚、及缩醛取代。此外,同样地也可以部分具有其他的共聚成分。聚乙烯基醇通过将聚醋酸乙烯酯水解而获得,作为聚乙烯基醇的具体例子,可列举出 71 ~ 100mol% 被水解、且聚合重复单元为 300 到 2400 的范围的聚乙烯基醇。具体而言,可列举出 KURARAY CO., LTD. 制的 PVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVPVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8 等,它们可以单独或混合使用。作为优选的形态,聚乙烯基醇在保护层中的含有率为 20 ~ 95 重量%,更优选为 30 ~ 90 重量%。

[0305] 此外,还可以优选使用公知的改性聚乙烯基醇。特别优选使用具有羧酸基或磺酸基的酸改性聚乙烯基醇。作为与聚乙烯基醇混合使用的成分,聚乙烯基吡咯烷酮或其改性物从氧气遮断性、显影除去性的观点出发是优选的,保护层中的含有率为 3.5 ~ 80 重量%,优选为 10 ~ 60 重量%,进一步优选为 15 ~ 30 重量%。

[0306] 作为保护层的其他的组合物,相对于(共)聚合物添加数重量%相当量的甘油、二丙二醇等能够赋予可挠性,此外,相对于(共)聚合物可以添加数重量%的烷基硫酸钠、烷基磺酸钠等阴离子表面活性剂;烷基氨基羧酸盐、烷基氨基二羧酸盐等两性表面活性剂;聚氧乙烯烷基苯基醚等非离子表面活性剂。

[0307] 进而,在本发明的平版印刷版原版中的保护层中,为了提高氧气遮断性、感光层表面保护性,还优选含有日本特开 2006-106700 号公报(0018)~(0024)中记载的无机质的层状化合物。无机质的层状化合物中,合成的无机质的层状化合物即氟系的溶胀性合成云母是特别有用的。

[0308] 作为保护层的涂布量,以干燥后的涂布量计优选为 0.05 ~ 10g/m² 的范围,在含有无机质的层状化合物的情况下,进一步优选为 0.1 ~ 0.5g/m² 的范围,在不含有无机质的层状化合物的情况下,进一步优选为 0.5 ~ 5g/m² 的范围。

[0309] 此外,作为由本发明的平版印刷版原版的平版印刷版的制版工艺,根据需要,还可以在曝光前、曝光中、曝光到显影之间对整面进行加热。通过这样的加热,该感光层中的图像形成反应得到促进,可产生感光度、耐刷性的提高、感光度的稳定化这样的优点。进而,为了提高图像强度·耐刷性,对显影后的图像进行整面后加热或整面曝光也是有效的。通常显影前的加热优选在 150℃ 以下的温和的条件下进行。若温度过高,则产生未曝光部发生固化等问题。在显影后的加热中利用非常强的条件。通常为 100 ~ 500℃ 的范围。若温度低则得不到充分的图像强化作用,在过高的情况下会产生支撑体的劣化、图像部的热分解这样的问题。

[0310] 在上述的显影处理之前,平版印刷版原版通过具有线图像、网点图像等的透明原

图进行激光曝光或通过基于数字数据的激光扫描等以图像状曝光。

[0311] 优选的光源的波长优选使用 300nm 到 450nm 或 750nm 到 1400nm 的波长。在 300nm 到 450nm 时,使用在感光层中具有在该区域中具有吸收最大值的敏化色素的平版印刷版原版,在 750nm 到 1400nm 时,使用含有在该区域中具有吸收的敏化色素即红外线吸收剂的平版印刷版原版。作为 300nm 到 450nm 的光源,半导体激光器是适合的。作为 750nm 到 1400nm 的光源,放射红外线的固体激光器及半导体激光器是适合的。曝光机制可以是内面鼓方式、外面鼓方式、平面方式等中的任一种。

[0312] [平版印刷版的制造方法]

[0313] 通过将本发明的平版印刷版原版进行图像曝光后进行显影处理,能够制造平版印刷版。

[0314] 本发明的平版印刷版的制造方法的特征在于,其包括将本发明的平版印刷版原版以图像状进行曝光的曝光工序;和将曝光的所述平版印刷版原版用 pH 为 2 ~ 14 的显影液进行显影的显影工序;所述显影工序中,包括在所述显影液的存在下,将所述感光层的非曝光部和所述保护层同时除去的工序。

[0315] 本发明的平版印刷版的制造方法优选包括在所述感光层的与所述支撑体相反侧的表面上形成保护层的工序;在所述显影工序中,还包括在含有表面活性剂的所述显影液的存在下,将非曝光部的感光层和所述保护层同时除去的工序(其中,不包括水洗工序)。

[0316] 本发明的平版印刷版的制造方法的第二方式的特征在于,其包括将本发明的平版印刷版原版以图像状进行曝光的工序;和在印刷机上供给印刷墨液和润版水而除去非曝光部的所述感光层的工序。

[0317] 以下,关于本发明的平版印刷版的制造方法,对各工序的优选的方式依次进行说明。另外,根据本发明的平版印刷版的制造方法,本发明的平版印刷版原版在所述显影工序中包含水洗工序时也可以制造平板印刷版。

[0318] 显影液也可以为了防止印刷版的平版图像因氧化、指纹、脂肪、油分、尘埃等而产生污染、及为了防止抓破等损伤而使用。显影液的表面张力优选为 20 ~ 50mN/m,优选为非离子系(onionic)表面活性剂。此时,在显影处理后残留在版上的层优选包含 0.005 ~ 20g/m²、更优选 0.010 ~ 10g/m²、进一步优选 0.020 ~ 5g/m² 的表面保护化合物。关于显影液(胶液),可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的显影液,但并不限于此。

[0319] <显影液中的表面保护成分>

[0320] 此外,作为本发明的显影液中使用的进行表面保护的水溶性高分子化合物,可列举出大豆多糖类、改性淀粉、阿拉伯树胶、糊精、纤维素衍生物(例如羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、甲基纤维素等)及其改性体、普鲁兰多糖、聚乙烯基醇及其衍生物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺及丙烯酰胺共聚物、乙烯基甲基醚/马来酸酐共聚物、醋酸乙烯酯/马来酸酐共聚物、苯乙烯/马来酸酐共聚物等。

[0321] 上述大豆多糖类可以使用公知的物质,例如作为市售品有商品名 Soyafibe(不二制油(株)制),可以使用各种品级的物质。可以优选使用的是 10 重量%水溶液的粘度在 10 ~ 100mPa/sec 的范围内的物质。

[0322] 上述改性淀粉也可以使用公知的物质,可以通过将玉米、马铃薯、木薯、米、小麦等

淀粉利用酸或酶等在每 1 分子中葡萄糖残基数为 5 ~ 30 的范围内进行分解,进而在碱中加成氧化丙烯的方法等来制作。

[0323] 此外,在水溶性高分子化合物中,还可以含有具有羧酸、磺酸或膦酸基的单体或它们的盐类、例如(甲基)丙烯酸、醋酸乙烯酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸或丙烯酰胺丙烷磺酸的均聚物和/或共聚物。

[0324] 水溶性高分子化合物也可以将 2 种以上并用。水溶性高分子化合物在显影液中的含量优选为 0.1 ~ 20 重量%,更优选为 0.5 ~ 10 重量%。

[0325] 用于作为表面保护剂使用的表面活性剂的例子包含阴离子系、阳离子系、两性离子系或非离子系表面活性剂。为了改良所涂敷的层的表面性质,胶溶液还可以包含作为表面保护剂的 1 种或其以上的上述亲水性聚合物、以及加上 1 种或其以上的表面活性剂。胶溶液的表面张力优选为 20 ~ 50mN/m。优选非离子系(onionic)表面活性剂。

[0326] 阴离子系表面活性剂的例子包含脂肪族酸盐类(aliphates)、松香酸盐类(abietates)、羟基链烷磺酸盐类、链烷磺酸盐类、二烷基磺基琥珀酸盐类、直链状烷基苯磺酸盐类、支链状烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基苯氧基聚氧乙烯丙基磺酸盐类、聚氧乙烯烷基磺基苯基醚类的盐类、N-甲基-N-油基氨基乙烷磺酸钠、N-烷基磺基琥珀酸单酰胺二钠、石油磺酸盐类、硫酸化蓖麻油、硫酸化牛脂油、脂肪族烷基酯类的硫酸酯类的盐类、烷基硫酸酯类的盐类、聚氧乙烯烷基醚类的硫酸酯类、脂肪族单甘油酯类的硫酸酯类的盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚类的硫酸酯类的盐类、聚氧乙烯苯乙基苯基醚类的硫酸酯类的盐类、烷基磷酸酯类的盐类、聚氧乙烯烷基醚类的磷酸酯类的盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚类的磷酸酯类的盐类、苯乙烯马来酸酐共聚物的部分皂化的化合物、烯烃-马来酸酐共聚物的部分皂化的化合物、及萘磺酸盐福尔马林缩合体。这些阴离子系表面活性剂中,特别优选二烷基磺基琥珀酸盐类、烷基硫酸酯类的盐类及烷基萘磺酸盐类。

[0327] 适当的阴离子系表面活性剂的具体例子包含十二烷基苯氧基苯二磺酸钠、烷基化的萘磺酸盐的钠盐、亚甲基-二萘-二磺酸二钠、十二烷基-苯磺酸钠、磺化的烷基-二苯醚、全氟烷基磺酸铵或钾及二辛基-磺基琥珀酸钠。

[0328] 作为本发明的显影液中使用的阳离子系表面活性剂,没有特别限定,可以使用以往公知的阳离子系表面活性剂。例如可列举出烷基胺盐类、季铵盐类、聚氧乙烯烷基胺盐类、聚乙烯多胺衍生物。

[0329] 非离子系表面活性剂的适当的例子包含聚氧乙烯烷基醚类、芳基可以为苯基、萘基或芳香族杂环式基的聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯聚苯乙烯基苯基醚类、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚类、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、甘油脂肪族酸类的部分酯类、山梨糖醇酐脂肪族酸的部分酯类、季戊四醇脂肪族酸的部分酯类、丙二醇单脂肪族酯类、蔗糖脂肪族酸类的部分酯类、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪族酸的部分酯类、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪族酸类的部分酯类、聚乙二醇脂肪族酯类、聚-甘油脂肪族酸类的部分酯类、聚氧乙烯化的蓖麻油类、聚氧乙烯甘油脂肪族酸类的部分酯类、脂肪族二乙醇酰胺类、N,N-双-2-羟基烷基胺类、聚氧乙烯烷基胺类、三乙醇胺脂肪族酯类、及三烷基氧化胺类。这些非离子系表面活性剂中,特别优选聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯烷基萘基醚类及聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段聚合物。进而,同样还可以使用氟性及硅性的阴离子系及非离子系表面活性剂。

[0330] 可以将 2 种或其以上的上述表面活性剂组合而使用。例如,有时还优选 2 种或其

以上的不同的阴离子系表面活性剂的组合或阴离子系表面活性剂及非离子系表面活性剂的组合。那样的表面活性剂的量没有具体地限定,但优选为 0.01 ~ 30 重量%,更优选为 0.05 ~ 20 重量%。

[0331] 作为本发明的显影液中使用的两性离子系表面活性剂,没有特别限定,可列举出烷基二甲基氧化胺等氧化胺系、烷基甜菜碱等甜菜碱系、烷基氨基脂肪酸钠等氨基酸系。

[0332] 特别优选使用可具有取代基的烷基二甲基氧化胺、可具有取代基的烷基羧基甜菜碱、可具有取代基的烷基磺基甜菜碱。它们的具体例子可以使用日本特开 2008-203359 号公报的段落号 0255 ~ 0278、日本特开 2008-276166 号公报的段落号 0028 ~ 0052 等中记载的物质。

[0333] 本发明中用于显影液处理的显影液包含 pH 为 2 ~ 14 的水溶液、或表面活性剂。本发明中优选使用的显影液为 pH 为 2 ~ 11 的水溶液。优选以水作为主要成分(含有 60 质量%以上的水)的水溶液,特别优选含有表面活性剂(阴离子系、非离子系、阳离子系、两性离子系等)的水溶液、含有水溶性高分子化合物的水溶液。还优选含有表面活性剂和水溶性高分子化合物这两者的水溶液。该显影液的 pH 更优选为 5 ~ 10.7,进一步优选为 6 ~ 10.5,最优选为 6.5 ~ 10.3。

[0334] 胶溶液的 pH 通常用 0.01 ~ 15 重量%、优选 0.02 ~ 10 重量%的量的无机酸、有机酸或无机盐进行调节。无机酸类的例子包含硝酸、硫酸、磷酸及偏磷酸。特别是有机酸类作为 pH 调节剂并且作为减感剂使用。有机酸类的例子包含羧酸类、磺酸类、膦酸类或它们的盐类、例如琥珀酸盐类、磷酸盐类、膦酸盐类、硫酸盐类及磺酸盐类。有机酸的具体例子包含柠檬酸、醋酸、草酸、丙二酸、对甲苯磺酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酰基丙酸、植酸及有机膦酸。

[0335] 胶溶液优选还包含无机盐。无机盐的例子包含硝酸镁、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、硫酸镍、六偏磷酸钠及三聚磷酸钠。最优选磷酸一氢碱 - 金属盐、磷酸二氢碱 - 金属盐、磷酸碱 - 金属盐、例如 KH_2PO_4 或 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 。可以使用其他的无机盐类、例如硫酸镁或硝酸锌作为腐蚀抑制剂。无机酸、有机酸或无机盐可以单独使用或与它们的 1 种或其以上组合使用。

[0336] 根据本发明的其他方式,作为版的处理中的显影剂的胶溶液优选包含阴离子系表面活性剂及无机盐的混合物。该混合物中阴离子系表面活性剂优选为具有磺酸基的阴离子系表面活性剂,更优选为单 - 或二烷基取代的二苯基醚 - 磺酸的碱 - 金属盐,并且无机盐优选为磷酸二氢盐或磷酸氢盐,更优选为磷酸一氢碱 - 金属盐、磷酸二氢碱 - 金属盐、磷酸碱 - 金属盐、例如 KH_2PO_4 或 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 。

[0337] 在本发明中使用的显影液中,还可以包含 pH 缓冲剂。

[0338] 作为本发明的 pH 缓冲剂,只要是对 pH2 ~ 11 发挥缓冲作用的缓冲剂,就可以没有特别限定地使用。本发明中,优选使用弱碱性的缓冲剂,例如可列举出 (a) 碳酸根离子及碳酸氢根离子、(b) 硼酸根离子、(c) 水溶性的胺化合物及该胺化合物的离子、及它们的并用等。即,例如 (a) 碳酸根离子 - 碳酸氢根离子的组合、(b) 硼酸根离子、或 (c) 水溶性的胺化合物 - 该胺化合物的离子的组合等在显影液中发挥 pH 缓冲作用,即使长期使用显影液也能够抑制 pH 的变动,能够抑制因 pH 的变动导致的显影性降低、显影渣滓的产生等。特别优选碳酸根离子及碳酸氢根离子的组合。

[0339] 为了使显影液中存在碳酸根离子、碳酸氢根离子,可以将碳酸盐和碳酸氢盐添加到显影液中,也可以通过添加碳酸盐或碳酸氢盐后调节 pH,来产生碳酸根离子和碳酸氢根离子。碳酸盐及碳酸氢盐没有特别限定,优选为碱金属盐。作为碱金属,可列举出锂、钠、钾,特别优选钠。它们可以单独使用,或将两种以上组合使用。

[0340] 作为 pH 缓冲剂,可以采用 (a) 碳酸根离子与碳酸氢根离子的组合,碳酸根离子及碳酸氢根离子的总量相对于水溶液的总质量优选为 0.05 ~ 5mol/L,更优选为 0.1 ~ 2mol/L,特别优选为 0.2 ~ 1mol/L。

[0341] 此外,本发明的显影液中,还可以含有有机溶剂。作为能够含有的有机溶剂,例如可列举出脂肪族烃类(己烷、庚烷、“ISOPAR E、H、G”(Esso Chemicals Company 制)或汽油、灯油等)、芳香族烃类(甲苯、二甲苯等)、或卤代烃(二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯、单氯苯等)、极性溶剂。

[0342] 作为极性溶剂,可列举出醇类、酯类、酮类,它们的优选的例子可以采用日本特开 2012-031400 号公报的段落号 0182 中记载的极性溶剂。

[0343] 此外,当上述有机溶剂不溶于水时,也可以使用表面活性剂等使其可溶于水后使用,显影液中含有有机溶剂时,从安全性、易燃性的观点出发,溶剂的浓度优选低于 40 重量%。

[0344] 本发明的显影液中,除了上述以外,还可以含有防腐剂、螯合物、消泡剂、有机酸、无机酸、无机盐等。具体而言,可以优选使用日本特开 2007-206217 号公报的段落号 0266 ~ 0270 中记载的化合物。

[0345] 除了所述成分以外,显影液中还可以含有湿润剂。作为湿润剂,例如可列举出乙二醇、丙二醇、三乙二醇、丁二醇、己二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、二甘油等。湿润剂可以单独使用或与它们的 1 种或其以上组合使用。通常,所述湿润剂的含量优选 1 ~ 25 重量%。关于湿润剂,可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的湿润剂,但并不限于此。

[0346] 进而,显影液中还可以含有螯合物。稀释水中含有的钙离子及其他的杂质对印刷造成不良影响,其结果是可引起被印刷的物体的污染。该问题可以通过将螯合物添加到稀释水中来排除。

[0347] 作为螯合物,例如可列举出有机膦酸类、膦酰基链烷三羧酸类等。螯合物的具体例子可列举出乙二胺四醋酸、二亚乙基三胺五醋酸、三亚乙基四胺六醋酸、羟乙基乙二胺三醋酸、氮川三醋酸、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸及氨基三(亚甲基膦酸)的钾或钠盐类等。除了这些螯合化剂的钠或钾盐类以外,还可以使用有机胺盐类。螯合物的优选的添加量相对于稀释形态的显影液为 0.001 ~ 5 重量%。关于螯合物,可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的螯合物,但并不限于此。

[0348] 显影液中还可以含有防腐剂、和/或防发泡剂。作为防腐剂,例如可列举出苯酚、其衍生物、福尔马林、咪唑衍生物、脱氢醋酸钠、4-异噻唑啉-3-酮衍生物、苯并异噻唑啉-3-酮、苯并三唑衍生物、脒胍衍生物、季铵盐类、吡啶衍生物、喹啉衍生物、胍衍生物、二嗪、三唑衍生物、噁唑及噁嗪衍生物等。防腐剂的优选的添加量只要其可对细菌、真菌、酵母等造成稳定的影响即可,虽然根据细菌、真菌及酵母的种类而异,但相对于稀释形态的显影液优选为 0.01 ~ 4 重量%。防腐剂可以单独使用 1 种,也可以将 2 种以上的防腐剂组合使

用。

[0349] 作为防发泡剂,例如可列举出硅酮防发泡剂。防发泡剂中,可以使用乳剂分散剂型或溶解型的防发泡剂中的任一种。防发泡剂的添加量相对于稀释形态的显影液优选为 0.001 ~ 1.0 重量%。关于防腐剂及防发泡剂,可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的防腐剂及防发泡剂,但并不限于此。

[0350] 除了所述成分以外,显影液中还可以含有墨液接受剂。作为墨液接受剂,例如可列举出松节油、二甲苯、甲苯、低庚烷、溶剂石脑油、煤油、矿物油精、烃类、例如具有约 120℃ ~ 约 250℃ 的沸点的石油馏分、邻苯二甲酸二酯类(例如,邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二壬基酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸二月桂酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯)、脂肪族二元酸酯类(例如,己二酸二辛酯、己二酸丁基乙二醇、壬二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二(2-乙基己基)酯、癸二酸二辛酯)、环氧化的三甘油酯类(例如,环氧基大豆油)、磷酸酯类(例如,磷酸三甲苯酯、磷酸三辛酯、磷酸三氯乙酯)以及在 1 个气压下具有 15℃ 或比其低的固化点及 300℃ 或比其高的沸点的增塑剂、例如苯甲酸类的酯类(例如,苯甲酸苄基酯)等。

[0351] 关于墨液接受剂,可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的墨液接受剂,但并不限于此。

[0352] 此外,还可以通过使显影液中含有例如具有 $10^4 \sim 10^7$ 的分子量的粘度增加化合物,将粘度调节至例如 1.7 ~ 5mPa. s。作为粘度增加化合物,例如可列举出聚(环氧乙烷)、聚乙烯基醇等。所述粘度增加化合物优选以 0.01 ~ 10g/l 的浓度存在。关于粘度增加化合物,可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的粘度增加化合物,但并不限于此。

[0353] < 烤版胶 >

[0354] 本发明中,也可以使用烤版胶(Baking Gum)来代替显影液。烤版胶具有与上述显影液同样的组成,优选在一般的烘烤温度下不会蒸发的化合物。作为烤版胶溶液或烤版涂胶溶液(Baking Gumming Solution),例如可列举出十二烷基苯氧基苯二磺酸钠、烷基化的萘磺酸、磺化的烷基二苯醚、亚甲基二萘磺酸等的水溶液,它们可以含有亲水性聚合物成分、有机酸成分,也可以含有羟基亚乙基二膦酸的钾盐。此外,还可以含有磺基琥珀酸盐化合物及磷酸。

[0355] 此外,关于烤版胶,可以使用日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中记载的烤版胶,但并不限于此。

[0356] 上述的显影液可以作为曝光后的负型平版印刷版原版的显影液及显影补充液使用,优选适用于后述的自动处理机中。使用自动处理机进行显影时,由于根据处理量而显影液逐渐疲劳,所以也可以使用补充液或新鲜的显影液来恢复处理能力。

[0357] 本发明中的利用 pH2 ~ 11 的水溶液的显影处理可以通过具备显影液的供给单元及摩擦构件的自动处理机适当实施。作为摩擦构件,特别优选利用旋转刷辊的自动处理机。

[0358] 进而自动处理机优选在显影处理单元之后具备挤液辊等除去剩余的显影液的单元、热风装置等干燥单元。

[0359] < 曝光工序 >

[0360] 本发明的平版印刷版的制造方法包括将本发明的平版印刷版原版以图像状进行

曝光的曝光工序。本发明的平版印刷版原版通过具有线图像、网点图像等的透明原图进行激光曝光或通过基于数字数据的激光扫描等以图像状曝光。

[0361] 光源的波长优选采用 300 ~ 450nm 或 750 ~ 1400nm。在 300 ~ 450nm 的光源时, 优选使用在感光层中具有在该波长区域中具有吸收最大值的敏化色素的平版印刷版原版, 在 750 ~ 1400nm 的光源时, 优选使用在感光层中含有在该波长区域中具有吸收的敏化色素即红外线吸收剂的平版印刷版原版。作为 300 ~ 450nm 的光源, 半导体激光器是合适的。作为 750 ~ 1400nm 的光源, 放射红外线的固体激光器及半导体激光器是合适的。关于红外线激光器, 输出功率优选为 100mW 以上, 每 1 像素的曝光时间优选为 20 微秒以内, 此外照射能量优选为 10 ~ 300mJ/cm²。此外, 为了缩短曝光时间, 优选使用多束激光设备。曝光机制可以是内面鼓方式、外面鼓方式、平面方式等中的任一种。

[0362] 图像曝光可以使用调节板 (setter plate) 等通过常规方法来进行。在机上显影的情况下, 也可以将平版印刷版原版安装到印刷机中后, 在印刷机上进行图像曝光。

[0363] < 预加热 >

[0364] 此外, 作为由本发明的平版印刷版原版的平版印刷版的制版工艺, 根据需要, 还可以在曝光前、曝光中、曝光到显影之间对整面进行加热。通过这样的加热, 该感光层中的图像形成反应得到促进, 可产生感光度、耐刷性的提高、感光度的稳定化这样的优点。进而, 为了提高图像强度・耐刷性, 对显影后的图像进行整面后加热或整面曝光也是有效的。该预加热优选低于 10 分钟, 更优选低于 5 分钟, 进一步优选低于 1 分钟。预加热特别优选在刚曝光后、即 30 秒以内进行。至开始加热的时间没有特别限制, 但为了在曝光后尽可能快速地进行加热, 转移至预加热装置中开始加热。作为该加热温度, 优选 80℃ ~ 150℃, 优选进行 5 秒钟 ~ 1 分钟。通常显影前的加热优选在 150℃ 以下的温和的条件下进行。若温度过高, 则产生未曝光部发生固化等问题。在显影后的加热中利用非常强的条件。通常为 100 ~ 500℃ 的范围。若温度低则得不到充分的图像强化作用, 在过高的情况下会产生支撑体的劣化、图像部的热分解这样的问题。预加热装置中具有加热部件、例如 IR- 灯、UV- 灯、加热的空气、加热的金属辊等。关于预加热的详细内容记载于日本特表 2009-516222 号公报及国际公开第 2007/057348 号小册子中, 可以进行参照。

[0365] < 显影工序 >

[0366] 显影处理可以通过 (1) 利用 pH 为 2 ~ 14 的显影液进行显影的方法 (显影液处理方式)、或 (2) 在印刷机上边添加润版水和 / 或墨液边进行显影的方法 (机上显影方式) 来进行。

[0367] (显影液处理方式)

[0368] 在显影液处理方式中, 经图像曝光的平版印刷版原版利用 pH 为 2 ~ 14 的显影液被处理, 除去非曝光部的感光层而制作平版印刷版。

[0369] 在使用高碱性显影液 (pH 为 12 以上) 的显影处理中, 通常, 通过前水洗工序除去保护层, 接着进行碱显影, 通过后水洗工序将碱水洗除去, 进行胶液处理, 通过干燥工序进行干燥, 从而制作平版印刷版。

[0370] 根据本发明的第一优选的方式, 使用 pH 为 2 ~ 14 的显影液。在该方式中, 优选使显影液中含有表面活性剂或水溶性高分子化合物, 由此能够同时进行显影和胶液处理。因而不是特别需要后水洗工序, 可以利用单液进行显影 - 胶液处理。

[0371] 进而,也不是特别需要前水洗工序,保护层的除去也可以与显影-胶液处理同时进行。在本发明的平板印刷版的制造方法中,优选在显影-胶液处理之后,使用例如挤液辊除去剩余的显影液后,进行干燥。

[0372] 本发明中的平版印刷版原版的显影液处理可以通过按照常规方法,在 $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、优选 $15 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下,例如将经曝光处理的平版印刷版原版浸渍到显影液中用刷子摩擦的方法、通过喷雾喷射显影液并用刷子摩擦的方法等来进行。

[0373] 所述利用显影液的显影处理可以通过具备显影液的供给单元及摩擦构件的自动显影处理机适宜实施。作为摩擦构件,特别优选利用旋转刷辊的自动显影处理机。此外,自动显影处理机优选在显影处理单元之后具备挤液辊等除去剩余的显影液的单元、热风装置等干燥单元。进而,自动显影处理机还可以在显影处理单元之前具备用于对图像曝光后的平版印刷版原版进行加热处理的前加热单元。

[0374] 作为本发明的平版印刷版的制作方法中使用的自动显影处理机的一个例子,可列举出图1中记载的自动显影处理机。图1的自动显影处理机基本上由显影部6和干燥部10构成,平版印刷版原版4利用显影槽20进行显影处理,利用干燥部10进行干燥。

[0375] 图2中所示的自动显影处理机100由通过机框202形成外形的腔室构成,且具有沿着平版印刷版原版的搬送路11的搬送方向(箭头A)连续地形成的前加热(预热)部200、显影部300及干燥部400。

[0376] 前加热部200具备具有搬入口212及搬出口218的加热室208,在其内部配置有串联式辊210、加热器214和循环风扇216。

[0377] 显影部300通过外面板310与前加热部200分隔,在外面板310中设置有狭缝状插入口312。

[0378] 在显影部300的内部,设置有具有装满显影液的显影槽308的处理罐306、和用于将平版印刷版原版向处理罐306内部引导的插入辊对304。显影槽308的上部被遮蔽盖324覆盖。

[0379] 在显影槽308的内部,从搬送方向上游侧起依次并列设置有导向辊344及导向构件342、浸没式辊对316、刷辊对322、刷辊对326、搬出辊对318。搬送至显影槽308内部的平版印刷版原版被浸渍到显影液中,通过旋转的刷辊对322、326之间,从而除去非图像部。

[0380] 在刷辊对322、326的下部设置有喷管330。喷管330连接着泵(未图示),使得通过泵吸引的显影槽308内的显影液从喷管330喷出至显影槽308内。

[0381] 在显影槽308侧壁上,设置有形成于第1循环用配管C1的上端部的溢流口51,过量的显影液流入溢流口51中,经过第1循环用配管C1排出至设置在显影部300的外部的外部罐50中。

[0382] 外部罐50连接着第2循环用配管C2,在第2循环用配管C2中,设置有过滤器部54及显影液供给泵55。利用显影液供给泵55,将显影液从外部罐50向显影槽308供给。此外,在外部罐50内设置有上限液位计52、下限液位计53。

[0383] 显影槽308介由第3循环用配管C3连接至补充用水罐71。在第3循环用配管C3中设置有补充水泵72,利用该补充水泵72将贮存在补充用水罐71中的水向显影槽308供给。

[0384] 在浸没式辊对316的上游侧设置有液温传感器336,在搬出辊对318的上游侧设置

有液位计 338。

[0385] 在配置在显影 300 与干燥部 400 之间的隔板 332 中设置有狭缝状插通口 334。此外,在显影部 300 与干燥部 400 之间的通道中设置有闸板(未图示),当平版印刷版原版 11 没有经过通道时,通道利用闸板关闭。

[0386] 干燥部 400 中依次设置有支撑辊 402、管道 410、412、搬送辊对 406、管道 410、412、搬送辊对 408。在管道 410、412 的前端设置有狭缝孔 414。此外,在干燥部 400 中设置有未图示的热风供给单元、发热单元等干燥单元。在干燥部 400 中设置有排出口 404,通过干燥单元干燥的平版印刷版从排出口 404 排出。

[0387] 本发明中用于显影液处理的显影液包含 pH 为 2 ~ 14 的水溶液、或表面活性剂。本发明中优选使用的显影液为 pH 为 2 ~ 11 的水溶液。优选以水作为主成分(含有 60 重量%以上的水)的水溶液,特别优选含有表面活性剂(阴离子系、非离子系、阳离子系、两性离子系、非离子系等)的水溶液、含有水溶性高分子化合物的水溶液。还优选含有表面活性剂和水溶性高分子化合物这两者的水溶液。该显影液的 pH 更优选为 5 ~ 10.7,进一步优选为 6 ~ 10.5,最优选为 6.5 ~ 10.3。

[0388] < 机上显影方式 >

[0389] 在机上显影方式中,将图像曝光后的平版印刷版原版在印刷机上供给油性墨液和水性成分,除去非图像部的感光层而制作平版印刷版。

[0390] 即,若将平版印刷版原版图像曝光后,在不实施任何显影处理的情况下直接安装到印刷机中,或将平版印刷版原版安装到印刷机中后,在印刷机上进行图像曝光,接着,供给油性墨液和水性成分而进行印刷,则在印刷途中的初期的阶段,在非图像部中,利用所供给的油性墨液和 / 或水性成分,未固化的感光层发生溶解或分散而被除去,在该部分亲水性的表面露出。另一方面,在曝光部中,通过曝光而固化的感光层形成具有亲油性表面的油性墨液接受部。最初被供给到版面的可以是油性墨液,也可以是水性成分,从防止被除去了水性成分的感光层成分污染的方面考虑,优选最初供给油性墨液。如此,平版印刷版原版在印刷机上被机上显影,直接用于多张的印刷中。作为油性墨液及水性成分,适宜使用通常的平版印刷用的印刷墨液和润版水。

[0391] 在由本发明的平版印刷版原版制作平版印刷版的制造方法中,不论显影方式,根据需要,还可以在曝光前、曝光中、从曝光至显影的期间,对平版印刷版原版的整面进行加热。通过这样的加热,促进感光层中的图像形成反应,可产生感光度、耐刷性的提高或感光度的稳定化等优点。此外,在显影液处理方式的情况下,为了提高图像强度、耐刷性,对显影处理后的图像进行整面后加热或整面曝光也是有效的。通常,显影前的加热优选在 150℃ 以下的温和的条件下进行。若温度过高,则有时会产生非图像部发生固化等问题。在显影后的加热中利用非常强的条件。通常为 100 ~ 500℃ 的范围。若温度低则得不到充分的图像强化作用,在过高的情况下有时会产生支撑体的劣化、图像部的热分解之类的问题。

[0392] 实施例

[0393] 以下,列举出实施例对本发明的特征更具体地进行说明。以下的实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨就可以适当变更。因此,本发明的范围不受以下所示的具体例子的限定性解释。本实施例中,表示配合量的“份”只要没有特别叙述,就表示“质量份”。

[0394] (平版印刷版原版的制成)

[0395] <支撑体 1 的制作>

[0396] 将厚度为 0.24mm 的铝板(材质 1050、调质 H16)浸渍到保持在 65℃的 5%氢氧化钠水溶液中,进行 1 分钟的脱脂处理后,进行水洗。将该脱脂铝板在保持在 25℃的 10%盐酸水溶液中浸渍 1 分钟而中和后,进行水洗。接着,将该铝板在 0.3 质量%的盐酸水溶液中,在 25℃、电流密度为 100A/dm² 的条件下利用交流电流进行 60 秒钟电解粗面化后,在保持在 60℃的 5%氢氧化钠水溶液中进行 10 秒钟的除灰处理。将进行过除灰处理的粗面化铝板在 15%硫酸水溶液溶液中,在 25℃、电流密度为 10A/dm²、电压为 15V 的条件下进行 1 分钟阳极氧化处理,进而使用 1%聚乙烯基膦酸水溶液在 75℃下进行亲水化处理而制作了支撑体。测定其表面粗糙度,结果为 0.44 μm(以基于 JIS B0601 的 Ra 表示)。

[0397] <感光层(1)~(52)的形成>

[0398] 在所述支撑体上棒涂布下述表中所示的组成的感光层涂布液后,在 90℃下用烘箱干燥 60 秒,形成感光层。其中,感光层 49~50、52 在 100℃下用烘箱干燥 60 秒钟,形成干燥涂布量为 1.0g/m² 的感光层。

[0399] <感光层涂布液>

[0400]

·下述粘合剂聚合物(1)(D)丙烯酸树脂(重均分子量: 5万) 0.06g

·下述表中所示的聚乙烯醇缩醛粘合剂聚合物 0.19g

·下述聚合性化合物(1) 0.17g

(PLEX6661-O、Degussa Japan CO., Ltd. 制)

·下述聚合性化合物(2) 0.51g

·下述敏化色素(1) 0.03g

·下述敏化色素(2) 0.015g

·下述敏化色素(3) 0.015g

·下述聚合引发剂(1) 0.13g

·链转移剂: 巯基苯并噻唑 0.01g

·ε-酞菁颜料的分散物 0.40g

(颜料: 15质量份、分散剂(甲基丙烯酸烯丙酯/甲基丙烯酸共聚物(重均分子量: 6万、共聚摩尔比: 83/17)): 10质量份、环己酮: 15质量份)

·热阻聚剂 0.01g

[0401]

N-亚硝基苯基羟基胺铝盐

· 下述水溶性氟系表面活性剂(1)(重均分子量: 1万)	0.001g
· 1-甲氧基-2-丙醇	3.5g
· 甲乙酮	8.0g

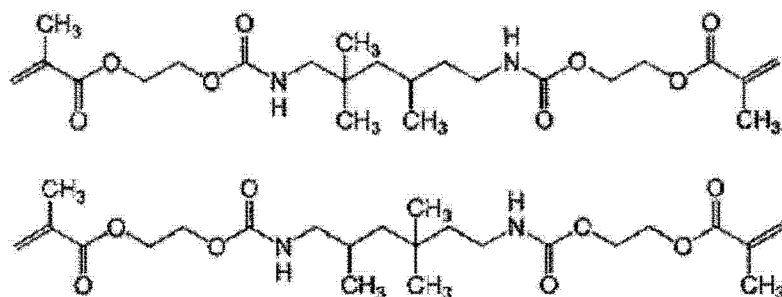
[0402] [化学式 24]

[0403]



粘合剂聚合物(1)

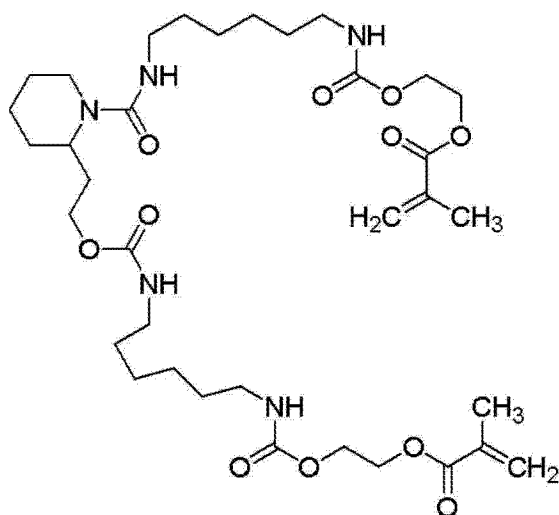
(酸值=85mgKOH/g)



聚合性化合物(1) [上述异构体的混合物]

[0404] [化学式 25]

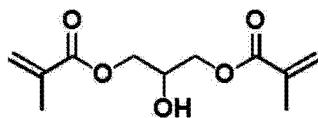
[0405]



聚合性化合物(2)

[0406] [化学式 26]

[0407]

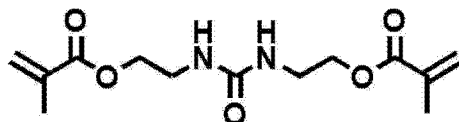


[0408]

聚合性化合物(3)

[0409] [化学式 27]

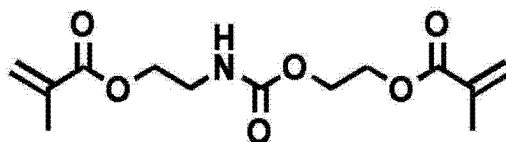
[0410]



聚合性化合物(4)

[0411] [化学式 28]

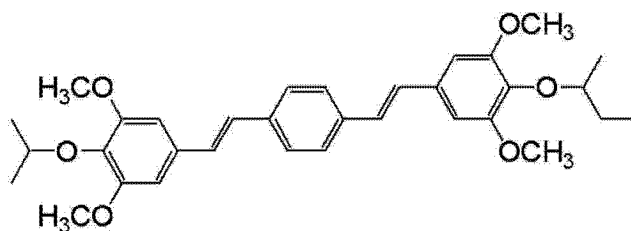
[0412]



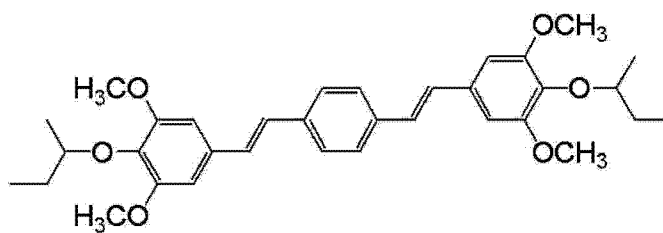
聚合性化合物(5)

[0413] [化学式 29]

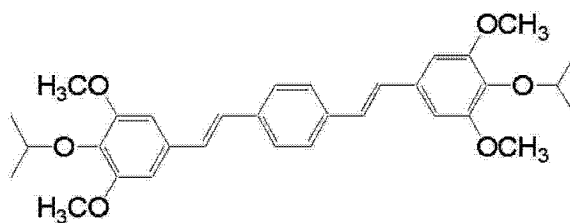
[0414]



敏化色素(1)



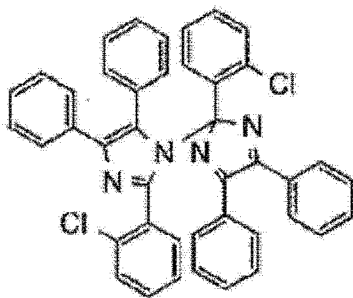
敏化色素(2)



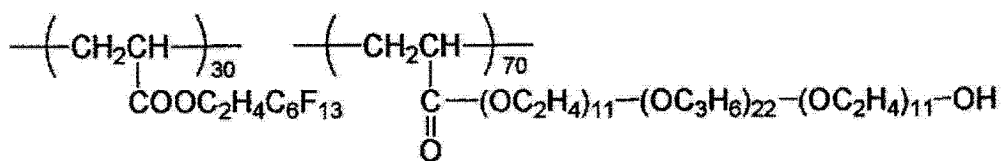
敏化色素(3)

[0415] [化学式 30]

[0416]



聚合引发剂(1)



氟系表面活性剂(1)

[0417] 将各感光层液中使用的聚乙烯醇缩醛粘合剂的种类示于下面。此外,关于(A)聚合性化合物,使用上述聚合性化合物(1)~(3)中的任1种以上。感光层涂布液(4)由感光层涂布液(1)将聚合性化合物(2)的添加成分替换成聚合性化合物(1)而制备。感光层涂布液(50)由感光层涂布液(1)将聚合性化合物(1)及(2)的添加成分替换成下述聚合性化合物(3)而制备。感光层涂布液52将(C)聚乙烯醇缩醛粘合剂聚合物的添加成分替换成粘合剂聚合物(1)(丙烯酸树脂)而制备。

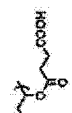
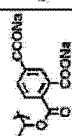
[0418] [表1]

[0419]

感光层液	(C) 聚乙烯醇 缩醛粘合剂	(A) 聚合性化合物	(D) 丙烯酸树脂
1	P-01	1, 2	1
2	P-02	1, 2	1
3	P-03	1, 2	1
4	P-04	1, 2	1
5	P-05	1, 2	1
6	P-06	1, 2	1
7	P-07	1, 2	1
8	P-08	1, 2	1
9	P-09	1, 2	1
10	P-10	1, 2	1
11	P-11	1, 2	1
12	P-12	1, 2	1
13	P-13	1, 2	1
14	P-14	1, 2	1
15	P-15	1, 2	1
16	P-16	1, 2	1
17	P-17	1, 2	1
18	P-18	1, 2	1
19	P-19	1, 2	1
20	P-20	1, 2	1
21	P-21	1, 2	1
22	P-22	1, 2	1
23	P-23	1, 2	1
24	P-24	1, 2	1
25	P-25	1, 2	1
26	P-26	1, 2	1
27	P-27	1, 2	1
28	P-28	1, 2	1
29	P-29	1, 2	1
30	P-30	1, 2	1
31	P-31	1, 2	1
32	P-32	1, 2	1
33	P-33	1, 2	1
34	P-34	1, 2	1
35	P-35	1, 2	1
36	P-36	1, 2	1
37	P-37	1, 2	1
38	P-38	1, 2	1
39	P-39	1, 2	1
40	P-40	1, 2	1
41	C-1	1, 2	1
42	C-2	1, 2	1
43	C-3	1, 2	1
44	C-4	1, 2	1
45	C-5	1, 2	1
46	C-6	1, 2	1
49	P-27	仅 1	1
50	P-27	仅 3	1
51	P-27	1, 2	无
52	无	1, 2	1
61	P-27	仅 2	1
62	P-27	仅 4	1
63	P-27	仅 5	1
64	P-41	1, 2	1
65	P-42	1, 2	1
66	P-43	1, 2	1

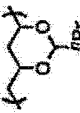
[0420] [表 2]

[0421]

单位为 mg %	分子量 (万)						a-1	a-2	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	c-1	c-2	c-3	c-4	c-5	c-6	c-7	c-8	c-9	c-10	c-11	c-12
P-01	8.7	40	10	20			25																			
P-02	3.1	45	15	10	10			20																		
P-03	6.2	60	8	20					7																	
P-04	3.3	50	4	15	5					26																
P-05	2.8	57	7	20							10															
P-06	4.0	61	1	10	5						22															
P-07	3.5	64	8	5								21														
P-08	7.6	65	8	2	15								10	5												
P-09	10.0	70	7	9												10										
P-10	7.6	50	7	2	31												15	20								
P-11	9.5	47	4	1																						
P-12	3.9	56	7	11	6																					
P-13	9.0	64	4	11															5							
P-14	6.1	69	4	4	14															10						
P-15	6.3	82	5	7																	15					
P-16	7.6	46	7	8	18																	20				
P-17	5.3	59	3	14																						
P-18	5.8	52	8	2	28																		5			
P-19	4.3	55	3	12																				10		
P-20	8.9	60	1	6	12																				15	
																									20	

[0422] [表 3]

[0423]

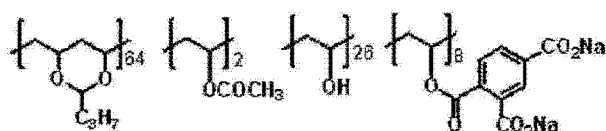
单位为 mol%	分子量 (万)						d-1	d-2	d-3	d-4	d-5	d-6	e-1	e-2	e-3	e-4	z-1	z-2	z-3	z-4	z-5
P-21	3.4	60	7	9			5														
P-22	8.9	43	5	11	30			10													
P-23	2.7	60	9	7					15												
P-24	3.8	53	10	4	13					20											
P-25	3.4	64	6	6							5										
P-26	6.4	58	10	4	18							10									
P-27	8.9	55	7	9									5								
P-28	9.7	53	3	4	30								10								
P-29	7.7	67	0	9										25							
P-30	7.7	47	6	2	25											20					
P-31	6.3	51	4	5									5								
P-32	7.7	48	8	2	32									10							
P-33	6.7	63	6	5											15						
P-34	4.7	42	7	12	19											20					
P-35	7.5	60	8	13									5								
P-36	7.3	64	1	14	11									10							
P-37	6.4	58	8	14											15						
P-38	8.6	61	5	8	6											20					
P-39	7.6	40	8	6									35								
P-40	8.3	59	5	4	2											30					
P-41	8.9	55	7	9	24																
P-42	8.9	55	7	9	24																
P-43	8.9	55	7	9	24																
O-1	3.5	65	9	8													13				
O-2	4.6	67	6	2	5													20			
O-3	5.7	51	7	14															19		
O-4	8.2	60	1	12	5															21	
O-5	6.7	55	10	6																	25

[0424] [化学式 31]

[0425]

C-6

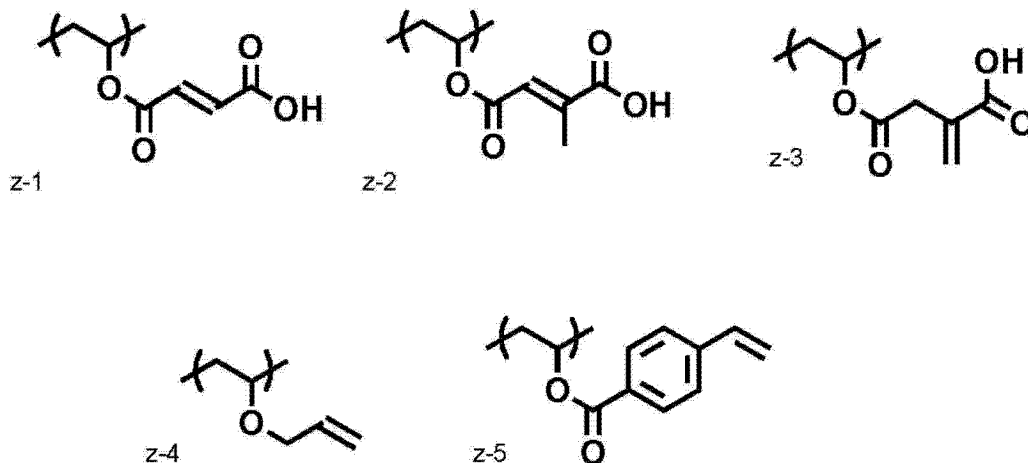
分子量 5, 5万



[0426] 上述表中, 分子量为重均分子量。示出各个构成聚合物的重复单元与其摩尔比。
(a-1) ~ (e-4) 为上述的重复单元。此外, 将 (z-1) ~ (z-5) 的重复单元示于下面。

[0427] [化学式 32]

[0428]



[0429] < 热 >

[0430] (感光层 (53) ~ (60) 的形成)

[0431] 将下述组成的感光层涂布液 2' 棒涂布到上述下涂层上后, 在 100℃ 下用烘箱干燥 60 秒钟, 形成感光层 2。感光层涂布液 2' 通过将下述感光层涂布液 (2) 及疏水化前体液 (1) 在即将涂布前混合并进行搅拌来制备。

[0432] < 感光层涂布液 (53) ~ (60) >

[0433]

· 下述粘合剂聚合物(1)(D)丙烯酸树脂(重均分子量: 5万)	0.032g
· 上述表中所示的聚乙烯醇缩醛粘合剂聚合物	0.19g
· 下述红外线吸收染料(1)	0.030g
· 下述自由基产生剂(1)	0.162g
· 上述聚合性化合物(1)	0.17g
(PLEX6661-O、Degussa Japan CO., Ltd. 制)	
· 上述聚合性化合物(2)	0.51g

[0434]

·Pionin A-20(竹本油脂(株)制)	0.055g
·下述敏化剂(1)	0.044g
·上述氟系表面活性剂(1)	0.008g
·甲乙酮	1.091g
·1-甲氧基-2-丙醇	8.609g

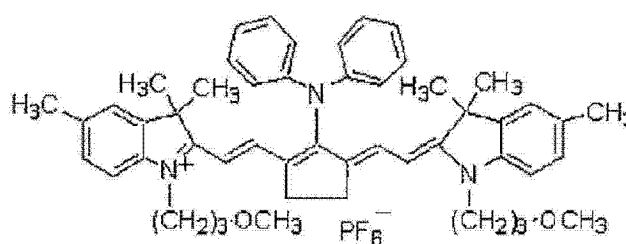
[0435] < 疏水化前体液 (1) >

[0436] · 下述疏水化前体水分散液 (1) 2.640g

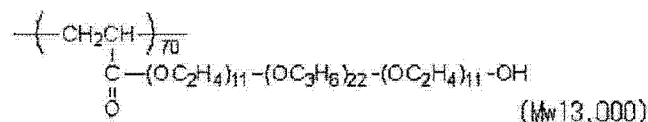
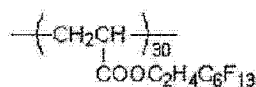
[0437] · 蒸馏水 2.425g

[0438] [化学式 33]

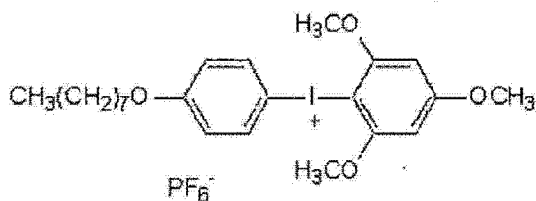
[0439]



红外线吸收染料(1)



氟系表面活性剂(1)



自由基产生剂(1)

[0440] (疏水化前体水分散液 (1) 的制造)

[0441] 对 1000ml 的 4 口烧瓶施加搅拌机、温度计、滴液漏斗、氮导入管、回流冷凝器,边导入氮气而进行脱氧边添加蒸馏水 (350mL) 并加热至内温达到 80℃ 为止。添加作为分散剂的十二烷基硫酸钠 (1.5g), 进一步添加作为引发剂的过硫酸铵 (0.45g), 接着从滴液漏斗用约 1 小时滴加甲基丙烯酸缩水甘油酯 (45.0g) 与苯乙烯 (45.0g) 的混合物。滴加结束后直接继续反应 5 小时后, 通过水蒸汽蒸馏除去未反应单体。之后冷却, 用氨水将 pH 调节至 6, 最后按照不挥发成分达到 15 质量% 的方式添加纯水而得到由聚合物微粒构成的疏水化前体水分散液 (1)。该聚合物微粒的粒子尺寸分布在粒子尺寸 60nm 下具有最大值。

[0442] 粒子尺寸分布通过拍摄聚合物微粒的电子显微镜照片, 在照片上测定总计 5000

个微粒的粒子尺寸,将从所得到的粒子尺寸测定值的最大值到 0 之间以对数刻度分割成 50 份,将各粒子尺寸的出现频率绘图而求出。另外关于非球形粒子,将具有与照片上的粒子面积相同的粒子面积的球形粒子的粒子尺寸值作为粒子尺寸。

[0443] [表 4]

[0444]

感光层液	(C) 聚乙烯醇缩醛 粘合剂	(A) 聚合性化合物	(D) 丙烯酸树脂
53	P-01	1, 2	1
54	P-03	1, 2	1
55	P-09	1, 2	1
56	P-21	1, 2	1
57	P-27	1, 2	1
58	C-1	1, 2	1
59	C-4	1, 2	1
60	C-6	1, 2	1

[0445] <保护层 1 的形成>

[0446] 在上述制成的各感光层的表面,使用棒涂布由下述组成构成的保护层涂布液 (1) 后,在 125℃下干燥 70 秒钟而形成保护层。

[0447] 保护层涂布液 (1)

[0448]

·PVA-205 0.658g

(部分水解聚乙烯基醇、KURARAY CO., LTD制、皂化度=86.5-89.5 摩尔%、粘度=4.6-5.4mPa·s(20℃、4质量%水溶液中))

·PVA-105 0.142g

(完全水解聚乙烯基醇、KURARAY CO., LTD制、皂化度=98.0-99.0 摩尔%、粘度=5.2-6.0mPa·s(20℃、4质量%水溶液中))

[0449]

·聚(乙烯基吡咯烷酮/醋酸乙烯酯(1/1))(分子量7万) 0.001g

·表面活性剂(EMALEX 710、Nihon Emulsion CO., Ltd.制) 0.002g

·水 13g

[0450] <实施例 1 ~ 42、70 ~ 75、比较例 1 ~ 8- 光聚合弱碱显影>

[0451] <实施例 43 ~ 47、比较例 9 ~ 11 光聚合强碱显影>

[0452] (1) 曝光、显影及印刷

[0453] 将所述的平版印刷版原版利用FUJIFILM Electronic Imaging Ltd制紫外半导体激光器调节板 Vx9600(搭载 InGaN 系半导体激光器 405nm±10nm 发光/输出功率 30mW) 实施图像曝光。图像描绘以分辨率 2438dpi 使用富士胶片株式会社制 FM 屏 (TAFETA 20) 以

0.05mJ/cm² 的版面曝光量实施 50% 的平网。

[0454] 接着,使用下述组成的显影液 1,利用图 1 中所示的结构自动显影处理机,以预热 100℃、10 秒、在显影液中的浸渍时间(显影时间)达到 20 秒的搬送速度实施显影处理。其中,使用显影液 2 时,在显影后进行干燥工序前,进行水洗。

[0455] 接着,将显影后的平版印刷版安装到 Heidelberg 公司制印刷机 SOR-M 中,使用润版水(EU-3(Fuji Photo Film Co., Ltd 制蚀刻液)/水/异丙醇=1/89/10(容量比))和 TRANS-G(N) 墨液(大日本油墨化学工业株式会社制),以每小时 6000 张的印刷速度进行印刷。

[0456] < 显影液 1>

[0457]

水	88.6g
非离子系表面活性剂(W-1)	2.4g
非离子系表面活性剂(W-2)	2.4g
非离子系表面活性剂(EMALEX 710、Nihon Emulsion CO., Ltd. 制)	1.0g
苯氧基丙醇	1.0g
辛醇	0.6g
N-(2-羟乙基)吗啉	1.0g
三乙醇胺	0.5g
葡糖酸钠	1.0g

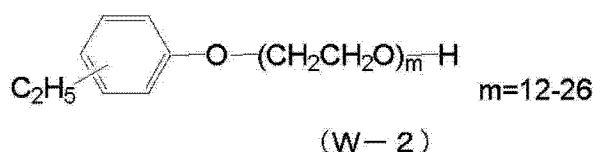
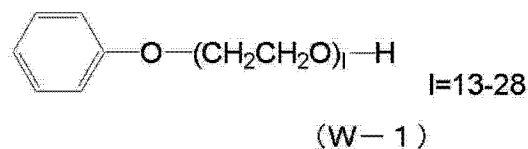
[0458]

柠檬酸3钠	0.5g
乙二醇四醋酸酯4钠盐	0.05g
聚苯乙烯磺酸(Versa TL77(30%溶液)、Alco chemical 公司制)	1.0g

[0459] * 在上述组成的显影液中添加磷酸,将 pH 调节至 7.0。

[0460] [化学式 34]

[0461]



[0462] < 显影液 2>

[0463]

·氢氧化钾	0.15g
·Newcol B13(日本乳化剂制)	5.0g
·Chelest 400(螯合剂)(Chelest Corporation制)	0.1g
·蒸馏水	94.75g

[0464] (pH:12.05)

[0465] 将所得到的平版印刷版安装到 Heidelberg 公司制印刷机 SOR-M 中,使用润版水 (EU-3(富士胶片株式会社制蚀刻液)/水/异丙醇=1/89/10(容量比))和 TRANS-G(N) 墨液(大日本油墨化学工业株式会社制),以每小时 6000 张的印刷速度进行印刷。

[0466] (评价)

[0467] 对于各平版印刷版原版,如下述那样评价耐刷性、显影液运行性、水幅度。将结果示于下述表中。

[0468] <耐刷性>

[0469] 随着印刷张数的增加,由于慢慢地感光层磨损而墨液接受性降低,所以印刷用纸中的墨液浓度降低。在以同一曝光量进行曝光的印刷版中,利用墨液浓度(反射浓度)与印刷开始时相比降低 0.1 时的印刷张数,来评价耐刷性。

[0470] <显影液运行性>

[0471] 在不更换显影液的情况下反复进行上述显影工序,利用 Macbeth 浓度计测定所得到的平版印刷版的非图像部的青色浓度。在上述显影条件下,反复试验至得不到与铝支撑体的青色浓度同等的青色浓度为止,评价至该时刻为止所处理的印刷版原版的总面积作为显影液运行性。

[0472] <水幅度>

[0473] 在印刷时将润版水刻度(0~100)进行各种变更而进行印刷,评价由可得到良好的图像的刻度的上限值减去下限值而得到的值作为水幅度。

[0474] [表 5]

[0475]

实施例编号	感光层液	显影液	耐刷性 张	显影液运行性 m2	水幅度 刻度
1	1	1	55,000	350	14
2	2	1	56,000	360	13
3	3	1	50,000	270	10
4	4	1	50,000	300	11
5	5	1	51,000	300	12
6	6	1	50,000	290	10
7	7	1	48,000	310	10
8	8	1	49,000	300	10
9	9	1	60,000	400	16
10	10	1	62,000	400	20
11	11	1	59,000	400	19
12	12	1	61,000	420	20
13	13	1	63,000	410	19
14	14	1	59,000	400	20
15	15	1	62,000	430	20
16	16	1	61,000	430	17
17	17	1	58,000	420	20
18	18	1	60,000	410	17
19	19	1	61,000	410	20
20	20	1	60,000	400	19
21	21	1	67,000	470	22
22	22	1	65,000	460	21
23	23	1	66,000	450	21
24	24	1	67,000	460	23
25	25	1	68,000	450	21
26	26	1	69,000	470	22
27	27	1	75,000	510	25
28	28	1	78,000	500	26
29	29	1	76,000	530	26
30	30	1	78,000	500	24
31	31	1	74,000	500	25
32	32	1	75,000	510	24
33	33	1	75,000	500	25
34	34	1	77,000	500	26
35	35	1	75,000	500	24
36	36	1	78,000	500	25
37	37	1	76,000	510	24
38	38	1	79,000	520	26
39	39	1	76,000	520	26
40	40	1	79,000	510	25
比较例 1	41	1	40,000	120	8
比较例 2	42	1	37,000	100	8
比较例 3	43	1	39,000	110	8
比较例 4	44	1	35,000	80	7
比较例 5	45	1	30,000	70	5
比较例 6	46	1	29,000	80	5
41	49	1	65,000	400	17
42	50	1	60,000	300	16
比较例 7	51	1	20,000	120	4
比较例 8	52	1	29,000	70	8
70	61	1	70,000	490	24
71	62	1	65,000	480	24
72	63	1	64,000	480	24
73	64	1	70,000	500	24
74	65	1	70,000	500	25
75	66	1	72,000	510	24

[0476] 由上述表表明的那样,当使用本发明的平版印刷版原版时,得到耐刷性、显影液运行性及水幅度刻度中的任一者均优异的结果。该现象特别是在包含具有氨基甲酸酯键的化

合物作为聚合性化合物时是有效的,在包含具有脲键的化合物时进一步有效。

[0477] 另一方面,作为聚乙烯醇缩醛树脂所具有的交联性基团,在包含(甲基)丙烯酰基以外的基团时(比较例 4、5)、即使使用(甲基)丙烯酰基但在与主链之间包含亚烷基时(比较例 1~3),也无法达成本发明的效果。进而,在使用不具有交联性基团的聚乙烯醇缩醛树脂时(比较例 6)、不包含丙烯酸树脂时(比较例 7)、不使用聚乙烯醇缩醛树脂时(比较例 8),得不到本发明的效果。

[0478] [表 6]

[0479]

实施例编号	感光层液	显影液	耐刷性 张	显影液 运行性 m2	水幅度 刻度
43	1	2	54,000	340	13
44	3	2	50,000	280	10
45	9	2	63,000	410	16
46	21	2	67,000	460	21
47	27	2	75,000	520	24
比较例 9	41	2	35,000	110	8
比较例 10	51	2	20,000	110	5
比较例 11	52	2	25,000	70	7

[0480] 由上述表表明的那样,在使用本发明的平版印刷版原版时,不仅在使用弱碱显影液时,即使使用强碱显影液,也可得到耐刷性、显影液运行性及水幅度刻度中的任一者均优异的结果。

[0481] < 实施例 53 ~ 62、比较例 15 ~ 20- 热弱碱・强碱显影 >

[0482] (曝光、显影及印刷)

[0483] 将下述所示的各平版印刷版原版利用 Creo 公司制 Trendsetter3244VX(搭载水冷式 40W 红外线半导体激光器(830nm))在输出功率 9W、外面鼓转速 210rpm、分辨率 2,400dpi 的条件下进行 50% 平网的图像曝光。接着,使用各显影液,利用图 2 中所示的结构的自动显影处理机,以预热部中的版面极限温度达到 100℃ 的加热器设定、在显影液中的浸渍时间(显影时间)达到 20 秒的搬送速度实施显影处理。其中,使用显影液 2 时,在显影后进行干燥工序前,进行水洗。

[0484] 将所得到的平版印刷版安装到 Heidelberg 公司制印刷机 SOR-M 中,使用润版水(EU-3(富士胶片株式会社制蚀刻液)/水/异丙醇=1/89/10(容量比))和 TRANS-G(N) 墨液(大日本油墨化学工业株式会社制),以每小时 6000 张的印刷速度进行印刷。

[0485] 对于各平版印刷版原版,与实施例 1 同样地评价耐刷性、显影液运行性、水幅度。将结果示于下述表中。

[0486] [表 7]

[0487]

实施例编号	感光层液	显影液	耐刷性 张	显影液 运行性 m2	水幅度 刻度
53	53	1	55,000	360	13
54	54	1	51,000	300	11
55	55	1	62,000	420	19
56	56	1	66,000	450	21
57	57	1	75,000	500	23
比较例 15	58	1	37,000	100	8
比较例 16	59	1	30,000	80	8
比较例 17	60	1	29,000	70	4
58	53	2	54,000	360	12
59	54	2	50,000	290	11
60	55	2	60,000	420	19
61	56	2	65,000	450	20
62	57	2	72,000	500	22
比较例 18	58	2	35,000	100	9
比较例 19	59	2	30,000	80	8
比较例 20	60	2	28,000	70	5

[0488] 由上述表表明的那样,在使用本发明的平版印刷版原版时,即使进行热显影,也可得到耐刷性、显影液运行性及水幅度刻度中的任一者均优异的结果。

[0489] < 实施例 48 ~ 52、比较例 12 ~ 14- 热机上显影型 >

[0490] (曝光、显影及印刷)

[0491] 将下述表中所示的各平版印刷版原版利用搭载红外线半导体激光器的富士胶片株式会社 Luxe1 PLATESETTER T-6000III 在外面鼓转速 1000rpm、激光器输出功率 70%、分辨率 2400dpi 的条件下进行曝光。曝光图像中包含实地图像及 20 μm 墨点 FM 屏的 50% 网点图表。

[0492] 将完成曝光的平版印刷版原版在不进行显影处理的情况下安装到 KOMORI Corporation 制印刷机 LITHRONE26 的印版转筒中。使用 Ecolity-2(富士胶片株式会社)/自来水 = 2/98(容量比)的润版水和 Values-G(N) 墨液(大日本油墨化学工业株式会社),通过 LITHRONE26 的标准自动印刷启动方法供给润版水和墨液而进行机上显影后,以每小时 10000 张的印刷速度,在 TOKUBISHI ART(76.5kg) 纸上进行 100 张印刷

[0493] (评价)

[0494] 对于各平版印刷版原版,与实施例 1 同样地评价耐刷性、水幅度刻度。

[0495] 此外,关于显影液运行性,在不更换润版水的情况下反复进行机上显影。在上述显影条件下,反复试验至在使用刚更换后的润版水时的机上显影所需要的印刷张数内没有完成机上显影为止,评价至该时刻为止所处理的印刷版原版的总面积作为显影液运行性。如下述那样进行评价。将结果示于下述表中。

[0496] [表 8]

[0497]

实施例编号	感光层液	耐刷性 张	显影液 运行性 m2	水幅度 刻度
48	53	56,000	360	13
49	54	50,000	300	11
50	55	59,000	420	19
51	56	67,000	450	21
52	57	75,000	500	23
比较例 12	58	34,000	100	8
比较例 13	59	25,000	80	8
比较例 14	60	20,000	70	4

[0498] 由上述表表明的那样,在使用本发明的平版印刷版原版时,即使进行热机上型显影,也可得到耐刷性、显影液运行性及水幅度刻度中的任一者均优异的结果。

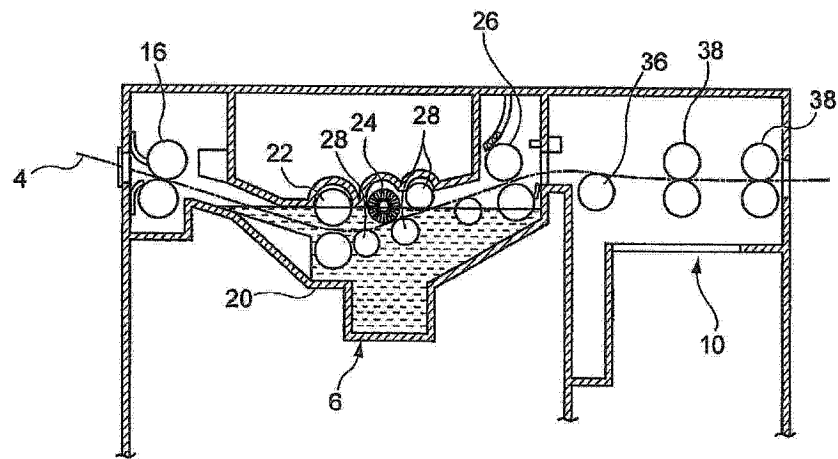


图 1

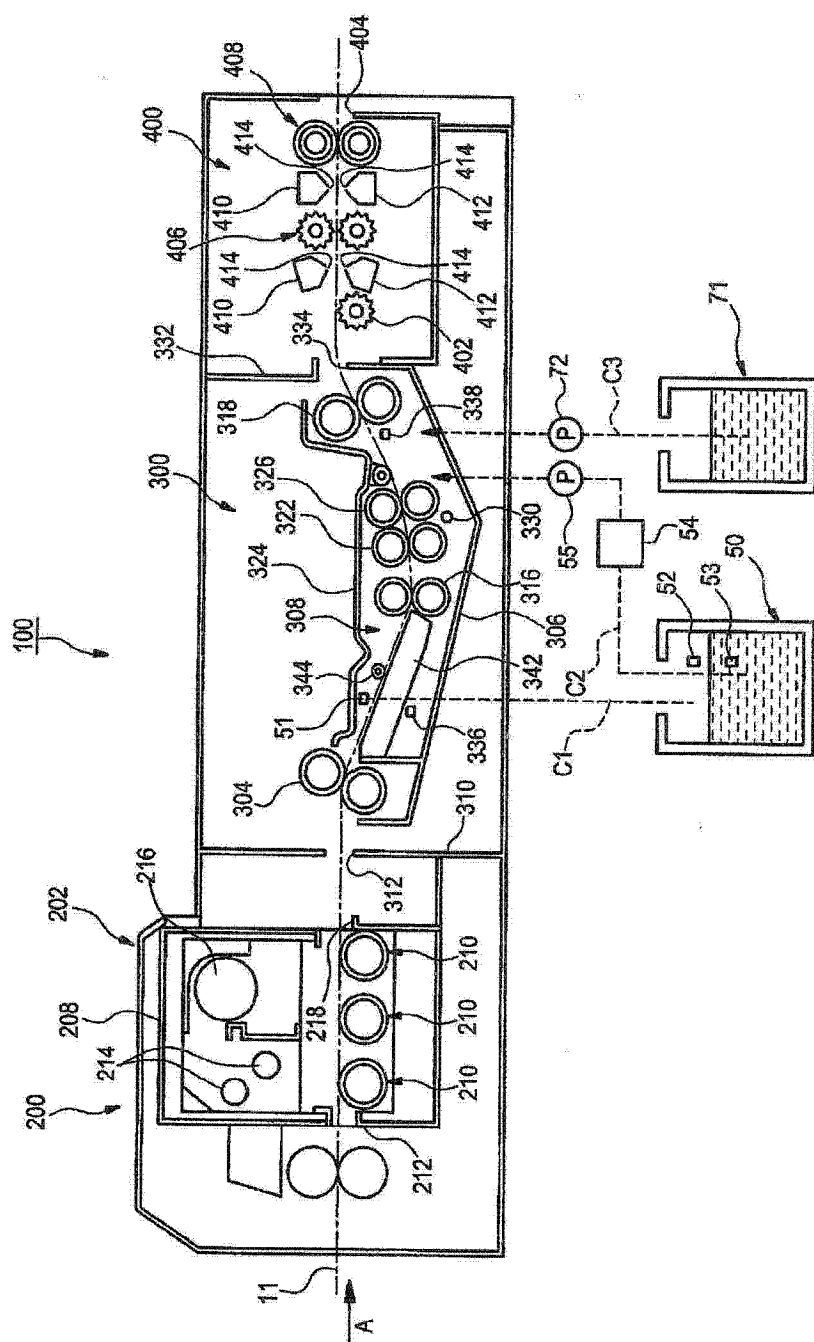


图 2