

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B41C 1/10 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

B41M 5/36 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410002932.6

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289293C

[22] 申请日 2004.1.20

[21] 申请号 200410002932.6

[30] 优先权

[32] 2003.1.20 [33] JP [31] 2003-11024

[73] 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 渡边孝太郎 岩户薰 河内几生

审查员 史 冉

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 柳春琦

权利要求书 2 页 说明书 52 页

[54] 发明名称

平版印刷版前体

[57] 摘要

本发明的一种平版印刷版前体包括：亲水性载体，按此顺序安置在亲水性载体上的下层和图像记录层。下层包括：水不溶性且碱溶性的树脂，并且其中图像记录层包括线型酚醛清漆型酚醛树脂：其具有酚作为其结构单元和光热转化剂，且在暴露在红外激光下时显示在碱性水溶液中增强的溶解度。

1. 一种阳图型平版印刷版前体，其包含：亲水性载体，安置在亲水性载体上的下层和图像记录层，其中

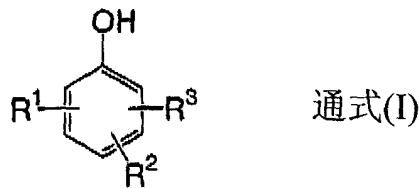
下层包括水不溶性且碱溶性的树脂，和

图像记录层包括含有苯酚作为其结构单元的线型酚醛清漆型酚醛树脂和光热转化剂，且在暴露在红外激光下时显示在碱性水溶液中增加的溶解度，

其中所述图像记录层还含有除所述的线型酚醛清漆型酚醛树脂外的水不溶性且碱溶性树脂，其选自聚酰胺树脂，环氧树脂，缩醛树脂，丙烯酸树脂，甲基丙烯酸树脂，苯乙烯基树脂和聚氨酯树脂。

2. 根据权利要求1所述的平版印刷版前体，其中所述线型酚醛清漆型酚醛树脂含有苯酚作为其结构单元，其量为20至90摩尔%。

3. 根据权利要求1所述的平版印刷版前体，其中所述线型酚醛清漆型酚醛树脂是一种通过苯酚和由下面的通式(I)表示的取代的苯酚与醛的缩合而得到的树脂：



其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子，烷基或卤素原子； R^3 表示烷基或含有3至6个碳原子的环烷基。

4. 根据权利要求3所述的平版印刷版前体，其中在组成通过苯酚和由通式(I)表示的取代的苯酚与醛的缩合而得到的树脂的单体中，苯酚的含量为21至90摩尔%。

5. 根据权利要求1所述的平版印刷版前体，其中所述线型酚醛清漆型酚醛树脂是一种通过苯酚和甲酚与二甲苯酚中的至少一种与醛的缩合而得到的树脂。

6. 根据权利要求 5 所述的平版印刷版前体, 其中在组成通过苯酚和甲酚与二甲苯酚中的至少一种与醛的缩合而得到的树脂的单体中, 苯酚的含量为 21 至 90 摩尔%。

5 7. 根据权利要求 5 所述的平版印刷版前体, 其中在组成通过苯酚和甲酚与二甲苯酚中的至少一种与醛的缩合而得到的树脂的单体中, 间-甲酚的含量为 10 摩尔%或更多。

10 8. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中基于所有酚类酚醛清漆树脂的总固含量, 所述图像记录层含有除含有苯酚作为其结构单元的线型酚醛清漆型酚醛树脂外的线型酚醛清漆型酚醛树脂, 其量为 5 至 50 重量%。

9. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中所述除所述的线型酚醛清漆型酚醛树脂外的水不溶性且碱溶性树脂选自丙烯酸树脂和甲基丙烯酸树脂。

15 10. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中所述图像记录层含有鎘盐。

11. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中在下层中含有的水不溶性且碱溶性树脂选自聚酰胺树脂, 环氧树脂, 缩醛树脂, 丙烯酸树脂, 甲基丙烯酸树脂, 苯乙烯基树脂和聚氨酯树脂。

20 12. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中所述图像记录层包括线型酚醛清漆型酚醛树脂, 所述的下层包括丙烯酸树脂。

13. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中所述的下层含有光热转化剂。

25 14. 根据权利要求 1 所述的平版印刷版前体, 其中所述除所述的线型酚醛清漆型酚醛树脂外的水不溶性且碱溶性树脂为具有酸基团的甲基丙烯酸树脂。

平版印刷版前体

5 技术领域

本发明涉及一种平版印刷版前体。具体而言，本发明涉及一种用于在所谓的直接制版中使用的红外激光器的阳图型平版印刷版前体，在所述直接制版中可以直接从计算机等的数字数据制作印刷版。

10 背景技术

近几年激光器的开发取得了显著的进步，并且特别是，可以容易地商购具有高输出的固体激光器和半导体激光器，其具有减小的尺寸和从近红外至红外的光发射区域。这些激光器作为从计算机等的数字数据来直接制版的曝光源是非常有用的。

15 阳图型图像记录层各自包括：可溶解于碱性水溶液的粘合剂树脂和通过与粘合剂树脂的相互作用而明显降低粘合剂树脂溶解度的溶解抑制剂。除了粘合剂树脂和溶解抑制剂外，优选包括于在曝光中使用红外激光器的阳图型图像记录层中的是：吸收光产生热的光热转化剂如红外吸收染料。

在这些光热转化剂中，特别优选将花青染料在红外相容的阳图型图像记录层中用作光热转化剂，原因在于该染料也可以作为溶解抑制剂起作用。

25 但是，在这种红外激光器用的阳图型图像记录材料中，在各种使用条件下，仍然没有得到在非曝光区域(图像区域)和曝光区域(非图像区域)之间在显影溶液中的耐溶解性能的足够差别。这导致这样一个问题：其中由于使用条件的改变，过度显影或另外的显影缺陷可以容易地发生。

此外，尽管在光敏的激光照射表面上得到用于图像形成反应的足够能量，大量的热量扩散进入载体中，特别是在将通用目的的铝载体用作载体的情况下，原因在于其良好的导热性。这导致用于图像形成的能量的不充分利用，产生敏感度低的问题。

30 为了解决上面所述的问题，在日本专利申请公开(JP-A) 11-218914 中

建议了一种平版印刷版前体，其具有包含下层和上层的记录层，下层包括丙烯酸树脂并且具有优异的碱溶解性，上层包括水不溶性而碱溶性树脂和光热转化剂并且在曝光时显示在碱性水溶液极大增加的溶解度。该平版印刷版前体具有这样一种作用，即在曝光区域除去记录层时，暴露具有优异碱溶解性的下层，并且由碱性显影溶液迅速地将不需要的残留膜等除去，和另外一种作用，即下层作为有效地抑制热量向载体扩散的绝热层起作用。

所关注的是，为了得到这样的两层结构，这两层之间的相互作用减小了，其反过来在显影中采用高浓度的碱性显影溶液的情况下又降低了耐刮擦性能，由此导致缩窄的显影宽容度。因此，在本领域中，存在对于用于平版印刷版前体的改进层状结构的需要。

发明内容

发明概述

考虑常规有技术的缺陷所做出的本发明的一个目的是提供一种热量模式相容的阳图型平版印刷版前体，其中实现了对在高碱浓度侧的抗刮擦性能方面的改进，同时保持在层状结构的记录层中的高敏感度，由此扩展了显影宽容度，并且其可以形成具有优异对比度的图像，且它具有印刷耐久性和耐化学性。

作为认真研究的结果，本发明人发现可以通过下面的手段达到上述目的：形成含有相应组分的下层和图像记录层，它们的溶解度是不同的，并且相互紧靠在载体上，这导致本发明的完成。

本发明提供一种阳图型平版印刷版前体，其包含：亲水性载体，按此顺序安置在亲水性载体上的下层和图像记录层，其中下层包括：水不溶性且碱溶性的树脂，并且其中图像记录层包括含有苯酚作为其结构单元的线型酚醛清漆型酚醛树脂和光热转化剂，且在暴露在红外激光下时显示在碱性水溶液中增加的溶解度，其中所述图像记录层还含有除所述的线型酚醛清漆型酚醛树脂外的水不溶性且碱溶性树脂，其选自聚酰胺树脂，环氧树脂，缩醛树脂，丙烯酸树脂，甲基丙烯酸树脂，苯乙烯基树脂和聚氨酯树脂。

认为本发明操作机理如下，其是不完全清楚的。具有苯酚作为其结构单元且包括在本发明的图像记录层中的线型酚醛清漆型酚醛树脂具有在分子含有酚式羟基的芳环。因此，在其曝光区域，树脂在碱性水溶液中具

有优异的溶解度，并且即使在低曝光区域，还有优异的减少非图像区域的
残留膜的效果。这种特征也加入到在载体和图像形成层之间形成的且具有
优异溶解度的下层的效果中，并且这些效果的组合可以使待形成的图像即
5 使在低曝光区域也不仅具有优异的区别而且具有优异的对比度，由此可以
达到敏感度提高的效果。此外，由于在分子中含有的苯酚提高了膜质量且
增加了下层和上层之间的粘合力，也可以实现对于耐刮擦性能的改善，特
别是由于高浓度的碱性水溶液的影响所引起的抑制刮擦的效果，导致显影
宽容度的扩展。此外，由于此线型酚醛清漆型酚醛树脂由于化合物本身的
10 特性具有优异的稳定性，即使在长期贮存中，尽管化合物具有显影促进效
果，抑制了由化合物随着时间的变化所引起的显影性能的下降，导致平版
印刷版前体优异的贮存稳定性。

本发明的平版印刷版前体具有层状结构，其中提供了下层，其不仅具
有优异的溶解性而且具有较强的耐化学性能，并且还在其上提供了作为其
15 上层的图像记录层，该图像记录层包括如上所述的线型酚醛清漆型酚醛树
脂。因此，推断还提供了具有下面效果的平版印刷版前体：由于下层的存
在而提高的印刷耐久性和耐化学性，并且有效地利用了上层(图像记录层)
和下层的特征，由此可以展示本发明优异的组合效果。

发明详述

20 以下将详细描述本发明的平版印刷版前体。

本发明的平版印刷版前体包含：亲水性载体，按此顺序安置在亲水性
载体上的下层和图像记录层，其中下层包括：水不溶性且碱溶性的树脂，
并且其中图像记录层包括：含有苯酚作为其结构单元的线型酚醛清漆型酚
醛树脂和光热转化剂，且在暴露在红外激光下时显示在碱性水溶液中增强
25 的溶解度。

首先，将给出图像记录层的描述，其是本发明的特征要素。

要求本发明涉及的图像记录层(上层)包括含有苯酚作为其结构单元的
线型酚醛清漆型酚醛树脂(以下将其适宜地称作为特殊酚醛清漆树脂)。对
此特殊酚醛清漆树脂没有特别限制，并且可以是任何在分子中各自含有苯
30 酚作为结构单元的酚醛清漆树脂。在组成特殊酚醛清漆树脂的结构单元

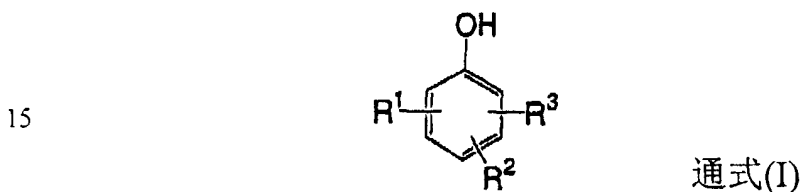
中, 作为在特殊酚醛清漆树脂中的结构单元, 优选以 20 至 90 摩尔%的量, 更优选以 31 至 85 摩尔%的量, 且最优选以 51 至 80 摩尔%的量含有苯酚。

特殊酚醛清漆树脂的一个优选实例是: (A)一种通过苯酚和由下面的通式(I)表示的取代的苯酚与醛缩合而得到的树脂。特殊酚醛清漆树脂的一个更优选实例是一种选自(B)树脂的树脂, (B)树脂是通过苯酚和甲酚与二甲苯酚中的至少一种与醛缩合而得到的。

这里, 特殊酚醛清漆树脂可以包括多种取代的酚作为组分, 所述取代的酚是除苯酚外的结构单元。

要求本发明涉及的图像记录层还包括下面描述的光热转化剂(C)。

首先, 将给出(A)的详细描述, 所述(A)是一种通过苯酚和由下面的通式(I)表示的取代的苯酚与醛缩合而得到的树脂(以下适宜地称作为树脂(A)):



在通式(I)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氢原子, 烷基或卤素原子。优选烷基含有 1 至 3 个碳原子, 更优选含有 1 个或 2 个碳原子, 并且卤素原子是氟、氯、溴和碘中的一种且优选为氯或溴。 R^3 表示烷基或含有 3 至 6 个碳原子的环烷基。

由通式(I)表示并且用作树脂(A)组分的取代酚的具体实例包括: 异丙基苯酚, 叔-丁基苯酚, 叔-戊基苯酚, 己基苯酚, 环己基苯酚, 3-甲基-4-氯-6-叔-丁基苯酚, 异丙基甲酚, 叔-丁基甲酚和叔-戊基甲酚。优选的实例包括叔-丁基苯酚和丁基甲酚。

用于树脂(A)的醛的实例包括: 脂族醛和芳族醛, 如甲醛, 乙醛, 丙烯醛, 丁烯醛等, 优选实例包括甲醛和乙醛。

在组成树脂(A)的单体中, 优选苯酚的含量为 21 至 90 摩尔%, 更优选为 31 至 85 摩尔%, 最优选为 51 至 80 摩尔%。

30 优选树脂(A)的重均分子量为 500 至 50,000, 更优选为 700 至 20,000,

并且最优选为 1,000 至 10,000。

相对于本发明平版印刷版前体的图像记录层的总固含量, 优选树脂(A)的比例为 0.1 重量%至 20 重量%, 更优选为 0.2 重量%至 10 重量%, 并且最优选为 0.2 重量%至 5 重量%。如果比例低于 0.1 重量%, 增加的效果太小, 而如果比例高于 20 重量%, 敏感度倾向于降低。

下面, 将给出与本发明有关的(B) 的详细描述, (B)是一种通过苯酚和甲酚与二甲苯酚中的至少一种与醛缩合而得到的树脂(以下适宜地称作为树脂(B))。

用于得到树脂(B)的缩合反应中的醛类似于与在树脂(A)方面所述的那些。

用于本发明的树脂(B)的优选实例包括: 酚醛清漆树脂如苯酚-甲醛树脂, 苯酚/甲酚(其可以是间-甲酚, 对-甲酚和间-/对-混合甲酚中的任一种)混合的甲醛树脂等。

在组成树脂(B)的单体中, 优选苯酚的含量为 21 至 90 摩尔%, 更优选为 31 至 85 摩尔%, 并且最优选为 51 至 80 摩尔%。优选在单体中包括 10 摩尔%或更多量的间-甲酚。

优选树脂(B)的重均分子量为 500 至 50,000, 更优选为 700 至 20,000, 并且最优选为 1000 至 10000。优选其数均分子量为 500 或更大, 并且更优选为 750 至 650,000。优选其分散度(重均分子量/数均分子量)为 1.1 至 10。

基于平版印刷版前体的图像记录层的总固含量, 优选用于本发明的树脂(B)的含量为 10 重量%至 95 重量%, 并且更优选为 20 重量%至 90 重量%。如果含量为 10 重量%或更小, 出现这样的情况, 通过灼烧处理而提高印刷耐久性的作用太小, 以致于不能使用该平版印刷版。

既可以单独也可以两种或多种组合使用本发明涉及的包括树脂(A)和树脂(B)的特殊酚醛清漆树脂。

还可以将除了本发明涉及的特殊酚醛清漆树脂外的典型酚醛清漆树脂与特殊酚醛清漆树脂中的一种一起使用, 在此情况下, 基于全部酚醛清漆树脂的总固含量, 可以以 5 至 50 重量%, 优选以 5 至 30 重量%, 并且更优选以 5 至 20 重量%的范围混合除特殊酚醛清漆树脂外的一种或多种酚醛清漆树脂。除特殊酚醛清漆树脂外的酚醛清漆树脂的实例包括: 通过

缩合由通式(I)表示的取代的苯酚与醛而得到的树脂。由通式(I)表示的取代的苯酚的实例包括：单烷基酚、甲酚和二甲苯酚。

5 本发明涉及的特殊酚醛清漆树脂的生产方法描述于例如由 Maruzen, Co., Ltd. 于 1993 年出版的“New Experimental Chemistry Lectures[19] Polymer Chemistry [I]”的第 300 节中，其中在作为催化剂的酸存在下，在水溶液状态下，促使苯酚和取代的苯酚(例如，在树脂(A)和树脂(B)的描述中发现的用作第二组分的甲酚等)与加入的甲醛反应，以便苯酚和取代的苯酚组分各自在其邻-位或对-位上与甲醛进行脱水缩合，由此可以制备特殊酚醛清漆树脂。

10 在苯酚与取代的苯酚组分中的每一种与甲醛在其邻-位或对-位上进行的脱水缩合可以在这样一种过程中进行，其中将甲醛加入到溶解于溶剂中的苯酚和取代的苯酚组分的溶液中，以便相对于苯酚和取代的苯酚组分的总摩尔数，以摩尔比率计，甲醛的含量通常为 0.2 至 2.0，优选为 0.4 至 1.4，并且更优选为 0.6 至 1.2，并且相对于溶液的总重量，合并的苯酚和取代的苯酚组分的浓度通常为 60 至 90 重量%，优选为 70 至 80 重量%；在 10°C 至 150°C 范围的温度下，相对于苯酚和取代的苯酚组分的总摩尔数，再将酸催化剂以通常为 0.01 至 0.1，优选为 0.02 至 0.05 的摩尔比加入到溶液中；并且将溶液搅拌数小时，同时保持温度在此范围内。注意，优选反应温度为 70°C 至 150°C，并且更优选为 90°C 至 140°C。

20 用于生产中的溶剂实例包括：水、乙酸、甲醇、乙醇、2-丙醇、2-甲氧基乙醇、丙酸乙酯、丙酸乙氧基乙酯、4-甲基-2-戊酮、二噁烷、甲苯、苯等。

酸催化剂的实例包括：盐酸、硫酸、对-甲苯磺酸、磷酸、草酸、酒石酸、柠檬酸、乙酸锌、乙酸锰、乙酸钴、甲磺酸镁、氯化铝、氧化锌等。

25 蒸馏掉合成的酚树脂的残余单体和二聚体，以便优选合并的残余单体和二聚体的浓度为 0.01 重量%至 10 重量%，并且更优选为 0.01 重量%至 2.0 重量%。

以下所示为优选用于本发明的特殊酚醛清漆树脂的具体实例[(S-1)至 (S-18)]:

30 (S-1) 苯酚、间-甲酚和对-甲酚的缩聚产品

- (摩尔比率=50: 30: 20, 重均分子量=4,000)
- (S-2) 苯酚、间-甲酚和邻-甲酚的缩聚产品
(摩尔比率=30: 50: 20, 重均分子量=5,500)
- (S-3) 苯酚、间-甲酚和对-甲酚的缩聚产品
5 (摩尔比率=70: 10: 20, 重均分子量=4,500)
- (S-4) 苯酚、间-甲酚和对-甲酚的缩聚产品
(摩尔比率=50: 30: 20, 重均分子量=4,200)
- (S-5) 苯酚和间-甲酚的缩聚产品
(摩尔比率=70: 30, 重均分子量=4,500)
- 10 (S-6) 苯酚和对-甲酚的缩聚产品
(摩尔比率=60: 40, 重均分子量=6,000)
- (S-7) 苯酚和邻-甲酚的缩聚产品
(摩尔比率=50: 50, 重均分子量=3,900)
- (S-8) 苯酚和对-乙基苯酚的缩聚产品
15 (摩尔比率=40: 60, 重均分子量=4,000)
- (S-9) 苯酚和对-叔丁基苯酚的缩聚产品
(摩尔比率=80: 20, 重均分子量=5,000)
- (S-10) 苯酚和 2,5-二甲苯酚的缩聚产品
(摩尔比率=90: 10, 重均分子量=8,000)
- 20 (S-11) 苯酚和 2,3-二甲苯酚的缩聚产品
(摩尔比率=75: 25, 重均分子量=4,400)
- (S-12) 苯酚和 2,4-二甲苯酚的缩聚产品
(摩尔比率=80: 20, 重均分子量=5,500)
- (S-13) 苯酚和 3,4-二甲苯酚的缩聚产品
25 (摩尔比率=70: 30, 重均分子量=7,400)
- (S-14) 苯酚和对-壬基苯酚的缩聚产品
(摩尔比率=30: 70, 重均分子量=9,800)
- (S-15) 苯酚和对-苯基苯酚的缩聚产品
(摩尔比率=65: 45, 重均分子量=4,000)
- 30 (S-16) 苯酚和邻-苯基苯酚的缩聚产品

(摩尔比率=50: 50, 重均分子量=4,500)

(S-17) 苯酚、间-甲酚和 2,5-二甲苯酚的缩聚产品

(摩尔比率=80: 15: 5, 重均分子量=5,500)

(S-18) 苯酚、间-甲酚和对-苯基苯酚的缩聚产品

5 (摩尔比率=40: 10: 50, 重均分子量=4500)

在这些实例中, 优选(S-1)至(S-13), 并且更优选(S-1)至(S-8)。

在本发明涉及的图像记录层中, 可以与特殊酚醛清漆树脂一起使用除特殊酚醛清漆树脂外的水不溶性且碱溶性树脂(以下适宜地称为不同的碱溶性树脂), 并且从扩展显影宽容度方面考虑, 优选与特殊酚醛树脂一起使用不同的碱溶性树脂。

不同的水不溶性且碱溶性树脂的实例包括选自聚酰胺树脂、环氧树脂、缩醛树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、苯乙烯基树脂和聚氨酯树脂。不同的碱溶性树脂的具体实例包括在 JP-A 2003-337405 第[0032]至[0053]段中所公开的碱溶性树脂。在 JP-A 7-28244 中所述的聚羟基苯乙烯, 聚卤代的羟基苯乙烯, N-(4-羟基苯基)甲苯丙烯酰胺共聚物, 氢醌-单甲基丙烯酸酯共聚物, 磺酰亚胺基聚合物, 在 JP-A 7-36184 中所述的含羧基的聚合物等。其附加的实例包括: 各种碱溶性聚合化合物, 如在 JP-A 51-34711 中所公开的含酚式羟基的丙烯酸树脂, 在 JP-A 2-866 中所述的含氨磺酰基的丙烯酸树脂, 和聚氨酯基树脂。

20 优选不同的碱溶性树脂的重均分子量为 500 至 200,000 并且数均分子量为 200 至 60,000。

既可以单独也可以两种或多种组合使用这类不同的碱溶性树脂, 并且优选其可以与特殊酚醛清漆树脂一起使用的加入量为记录层总固体含量的 0.5 至 30 重量%, 并且更优选为 0.5 至 20 重量%。

25 对于用于本发明的光热转化剂(C)的吸收波长没有特别限制, 只要光热转化剂(C)吸收照射光线的光能产生热量即可。可以优选示例的光热转化剂(C)包括: 已知作为红外吸收染料或颜料的各种染料或颜料, 考虑到与可以容易得到的高输出激光器的兼容性, 所述染料或颜料各自的吸收波长最大值为 700nm 至 1200nm。

30 可以使用的染料是市场上已知的染料, 例如在文献如“Dye Manual”(由

日本合成有机化学学会编辑, 1970 年出版)中所述的染料。其具体的实例包括: 偶氮染料、金属复合物偶氮染料、吡啶啉酮偶氮染料、萘醌染料、蒽醌染料、酞菁染料、碳鎓染料、醌亚胺染料、次甲基染料、花青染料、方鎓(squarylium)染料、吡喃鎓染料、金属硫醇盐染料、氧杂菁(oxonol)染料、
5 料、diimmonium 染料、aminium 染料、croconium 染料等。

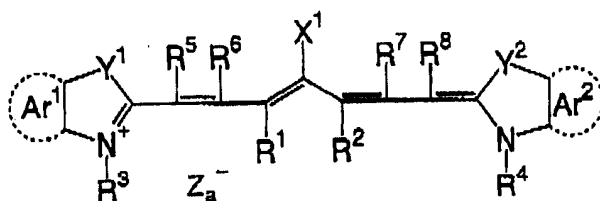
染料的优选实例包括: 在 JP-A 58-125246、59-84356、59-202829 和 60-78787 等中所述的花青染料, 在 JP-A 58-173696、58-181690 和 58-194595 等中所述的次甲基染料, 在 JP-A 58-112793、58-224793、59-48187、59-73996、60-52940 和 60-63744 等中所述的萘醌染料, 在 JP-A 58-112792
10 等中所述的方鎓染料和在英国专利 434,875 中所述的花青染料。

附加优选的实例包括: 在美国专利 5,156,938 中所述的近红外吸收的敏化剂, 在美国专利 3,881,924 中所述的芳基苯并(硫代)吡喃鎓盐, 在 JP-A 57-142645(美国专利 4,327,169)中所述的三次甲基噻喃鎓盐, 在 JP-A 58-181051、58-220143、59-41363、59-84248、59-84249、59-146063 和
15 59-146061 中所述的吡喃鎓基化合物, 在 JP-A 59-216146 中所述的花青染料, 在美国专利 4,283,475 中所述的五次甲基硫代吡喃鎓盐等, 和在日本专利申请公开(JP-B)5-13514 和 5-19702 中所公开的吡喃鎓化合物。

其它优选的染料实例包括: 在美国专利 4,756,993 中的式(I)和(II)中所描述的近红外线吸收染料。

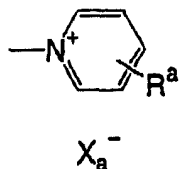
20 在上面所述的染料, 特别优选的是花青染料, 酞菁染料, 氧杂菁染料, 方鎓染料, 吡喃鎓盐, 硫代吡喃鎓染料和硫醇镍复合物。此外, 优选由下面的通式(a)至(e)表示的染料, 原因在于优异的光热转换效率, 其中最优选由下式(a)表示的花青染料, 因为在于将花青染料用于本发明的图像记录层的情况下, 花青染料显示与碱溶性树脂高的相互作用, 并且在稳定性和经济
25 性方面是优异的。

通式(a)



30

在通式(a)中, X^1 表示氢原子、卤素原子、 $-NPh_2$ 、 X^2-L^1 或下面所示的基团; X^2 表示氧原子或硫原子; 并且 L^1 表示含有 1 至 12 个碳原子的烃基, 含有杂原子的芳环或含有杂原子和 1 至 12 个碳原子的烃基, 其中杂原子是指 N、S、O, 卤素原子或 Se。



10

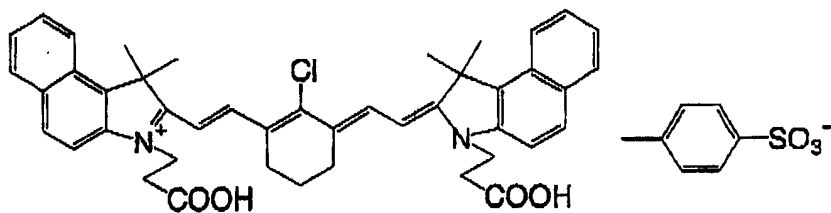
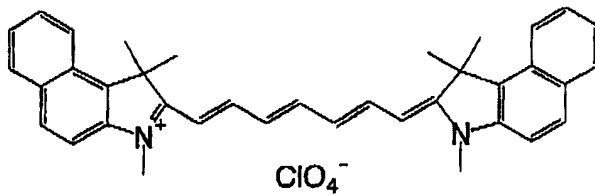
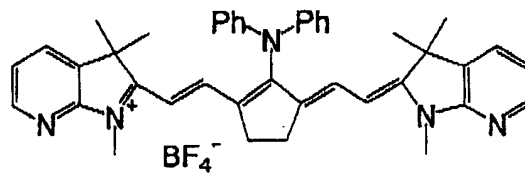
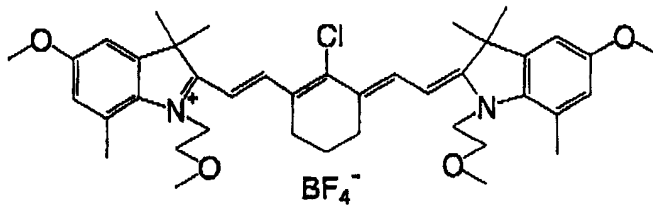
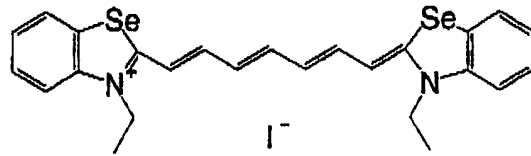
在上式中, 以类似于 Za^- 的方式定义 X_a^- , R^a 表示一种取代基, 其选自氢原子、烷基、芳基、取代或未取代的氨基和卤素原子。

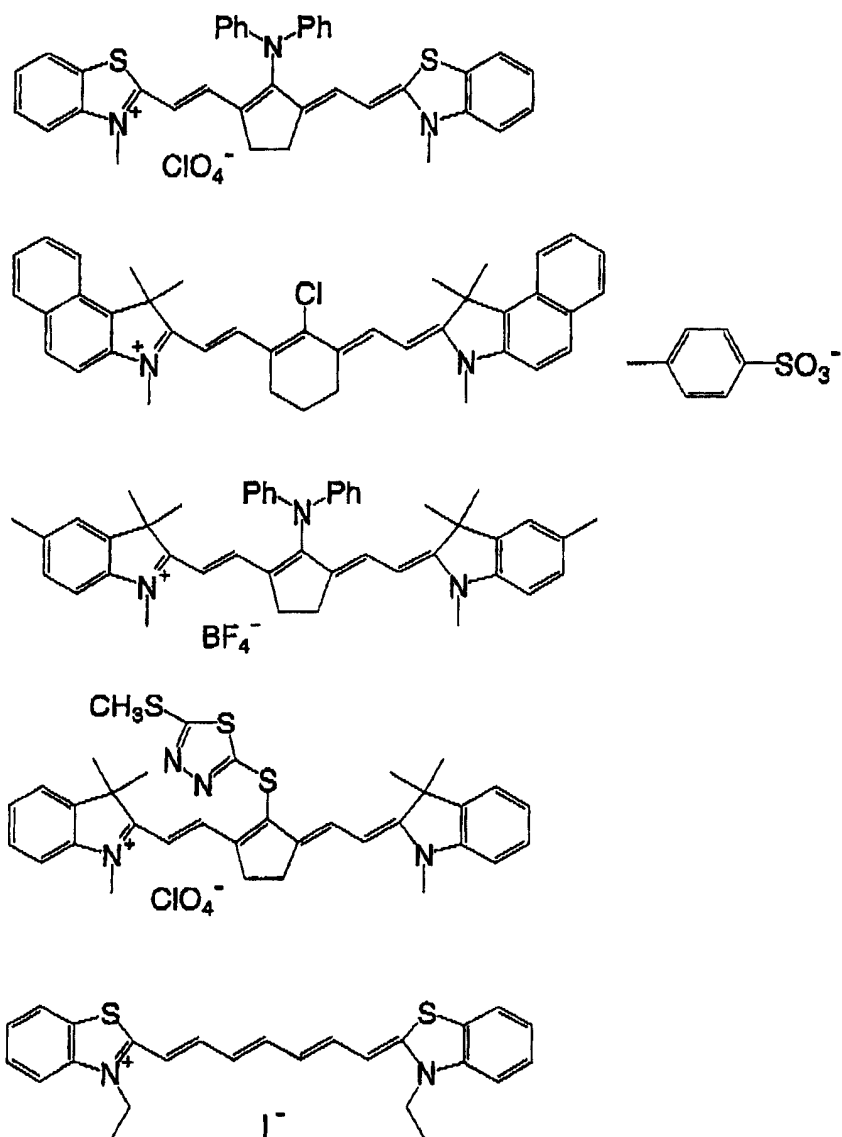
在通式(a)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示含有 1 至 12 个碳原子的烃基。优选 R^1 和 R^2 各自为含有 2 个或更多碳原子的烃基, 并且考虑到记录层涂布溶液的贮存稳定性, 特别优选相互连接形成 5-或 6-元环。

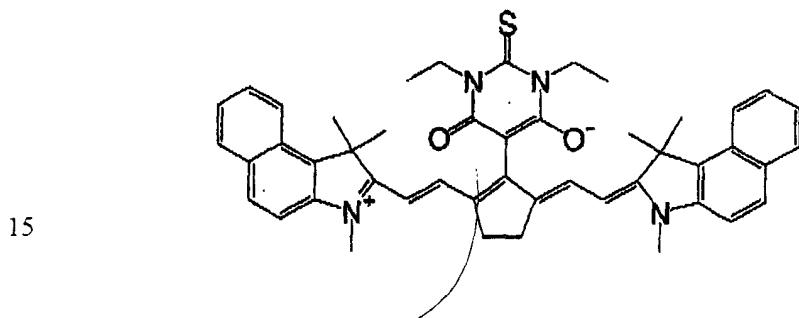
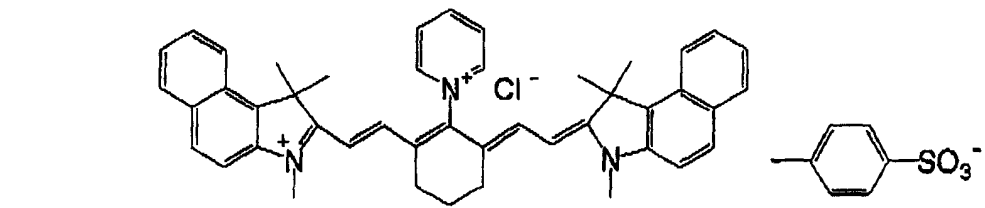
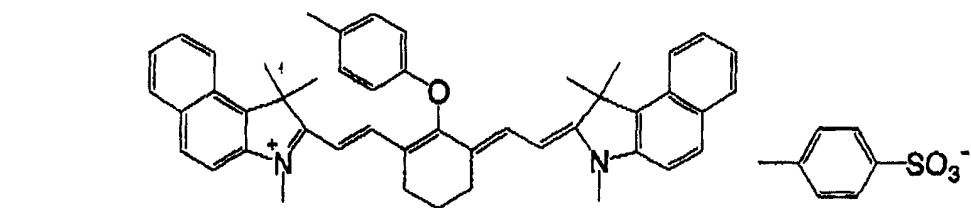
Ar^1 和 Ar^2 相互可以相同或不同, 并且表示可以有取代基的芳族烃基。优选的芳族烃基包括苯环和萘环。取代基的优选实例包括含有 12 个或更少碳原子的烃基, 卤素原子和含有 12 个或更少碳原子的烷氧基。 Y^1 和 Y^2 相互可以相同或不同, 并且表示硫原子或含有 12 个或更少碳原子的二烷基亚甲基。 R^3 和 R^4 相互可以相同或不同, 并且表示烃基, 其可以有取代基, 并且其含有 20 个或更少的碳原子。取代基的优选实例包括含有 12 个或更少碳原子的烷氧基, 羧基和磺基。 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 相互之间可以相同或不同, 并且表示氢原子或含有 12 个或更少的碳原子的烃基。考虑到原料的可用性, 优选 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 为氢原子。 Za^- 表示相反的阴离子。但是, 在由通式(a)表示的花青染料在分子结构中含有阴离子取代基的情况下, 没有必要出现 Za^- , 并且没有必要中和其电荷。 Za^- 优选的实例包括: 卤素离子、高氯酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子和硫酸根离子, 并且考虑到记录层涂布溶液的贮存稳定性, 更优选的是高氯酸根离子、六氟磷酸根离子和芳基磺酸根离子。

由本发明通式(a)表示的花青染料的优选具体实例包括: 除了以下所示

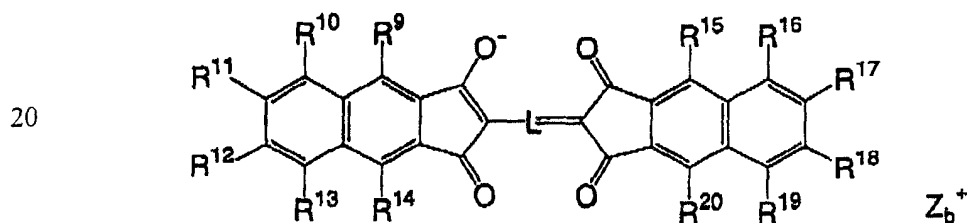
的染料外，由 JP-A 2001-133969 第[0017]到第[0019]段、JP-A 2002-40638 第[0012]到第[0038]段和 JP-A 2002-23360 第[0012]到第[0023]段中所描述的染料：







通式(b)

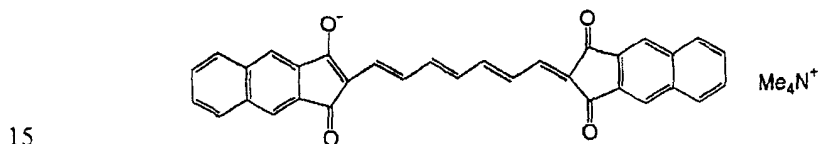
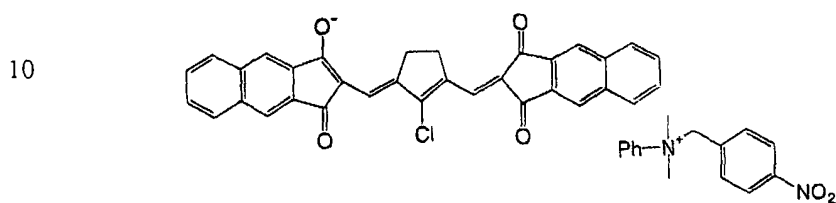
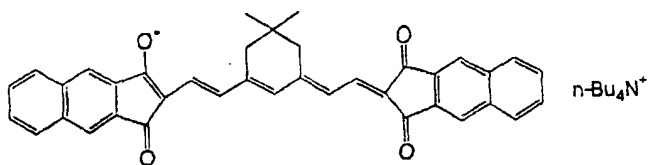


25 在通式(b)中，L表示含有7个或更多共轭碳原子的次甲基链，其中次甲基链可以有取代基，并且取代基可以连接在一起形成环状结构； Zb^+ 表示相反的阳离子，并且优选相反的阳离子的实例包括：铵阳离子、碘鎓阳离子、铊阳离子、磷阳离子、pyridinium 阳离子、碱金属阳离子(Na^+ 、 K^+ 和 Li^+)等；并且 R^9 至 R^{14} 和 R^{15} 至 R^{20} 各自独立地表示选自下组的取代基：氢原子、卤素原子、氰基、烷基、芳基、链烯基、链炔基、羰基、硫代基团、磺酰基、亚磺酰基、氧基和氨基，或通过合并选自这些组的两个或三

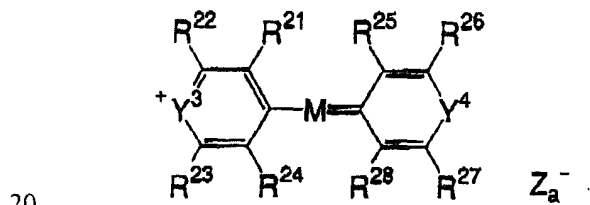
30

个基团所得到的取代基。 R^9 至 R^{14} 和 R^{15} 至 R^{20} 可以连接在一起形成环状结构。在通式(b)中,考虑到原料的可用性,优选L表示含有7个或更多共轭碳原子的次甲基链,并且优选 R^9 至 R^{14} 和 R^{15} 至 R^{20} 各自表示氢原子。

可以优选用于本发明的由通式(b)表示的染料的具体实例包括下面的染料:



通式(c)

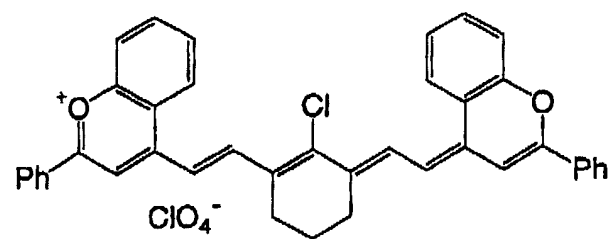
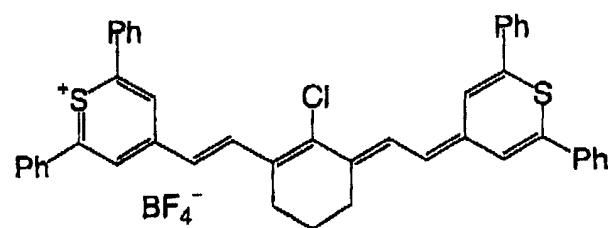
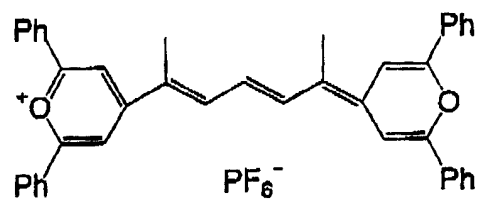
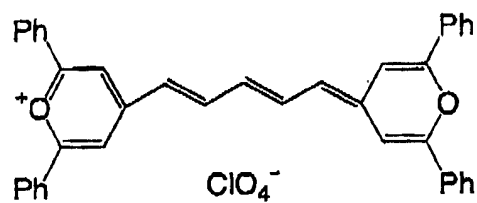
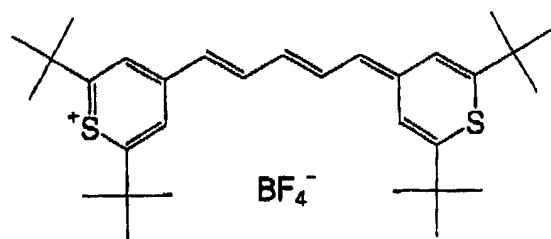


在通式中, Y^3 和 Y^4 各自独立地表示: 氧原子、硫原子、硒原子或碲原子; M 表示含有 5 个或更多共轭碳原子的次甲基链; R^{21} 至 R^{24} 和 R^{25} 至 R^{28} 相互之间可以相同或不同, 并且表示氢原子、卤素原子、氰基、烷基、芳基、链烯基、链炔基、羰基、硫代基团、磺酰基、亚磺酰基、氧基或氨基;

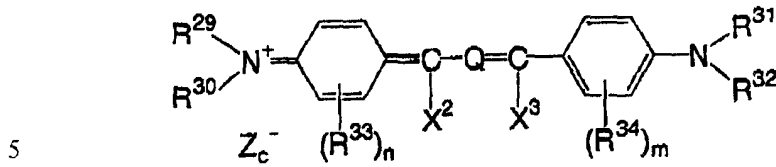
25 基; Z_a^- 表示相反的阴离子, 其具有与在通式(a)中的 Z_a^- 相同的含义。

可以优选用于本发明的由通式(c)表示的染料的具体实例包括下面的染料:

5



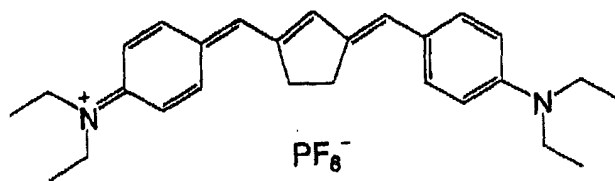
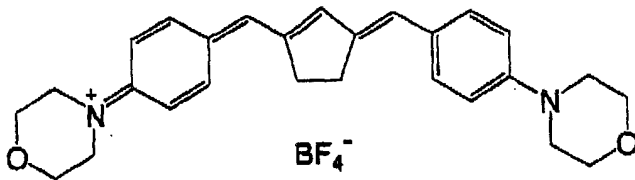
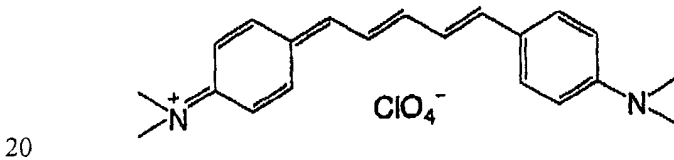
通式(d)



10 在通式(d)中, R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 和 R^{32} 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基; R^{33} 和 R^{34} 各自独立地表示烷基、取代的氧基或卤素原子; n 和 m 各自独立地表示 0 至 4 的整数; 一对 R^{29} 和 R^{30} 和一对 R^{31} 和 R^{32} 可以相互连接形成环; R^{29} 和/或 R^{30} 可以与 R^{33} 形成环, 并且 R^{31} 和/或 R^{32} 可以与 R^{34} 形成环, 在有多个 R^{33} 或多个 R^{34} 的情况下, R^{33} 或 R^{34} 可以连接在一起形成环; X^2 和 X^3 各自独立地表示氢原子、烷基或芳基, 并且至少 X^2 和 X^3 中的一个表示氢原子或烷基; Q 是在其上可以有取代基的三次甲基, 或在其上可以有取代基并且可以与二价有机基团形成环状结构的五次甲基; Zc^-

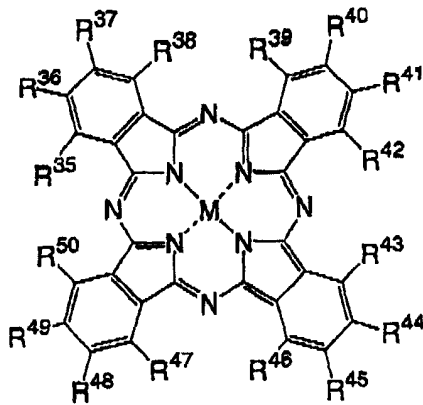
15 表示相反的阴离子, 其具有与在通式(a)中的 Za^- 相同的含义。

可以优选用于本发明的由通式(d)表示的染料的具体实例包括下面的染料:



通式(e)

5

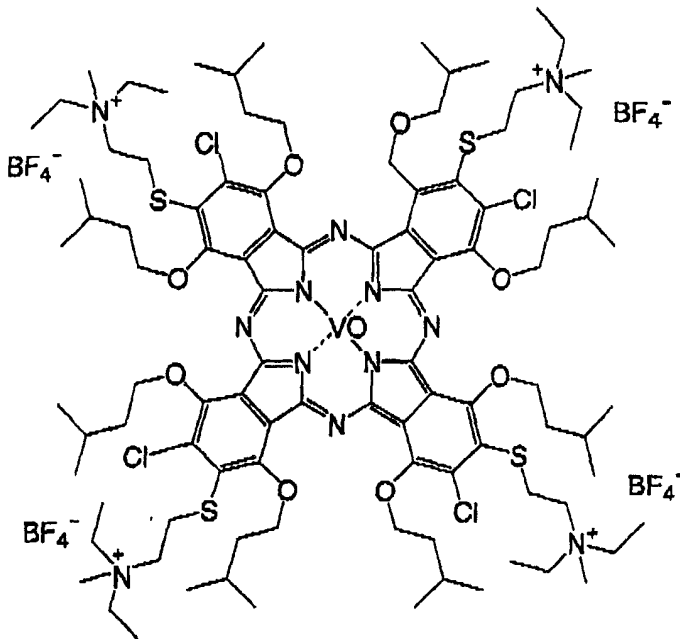


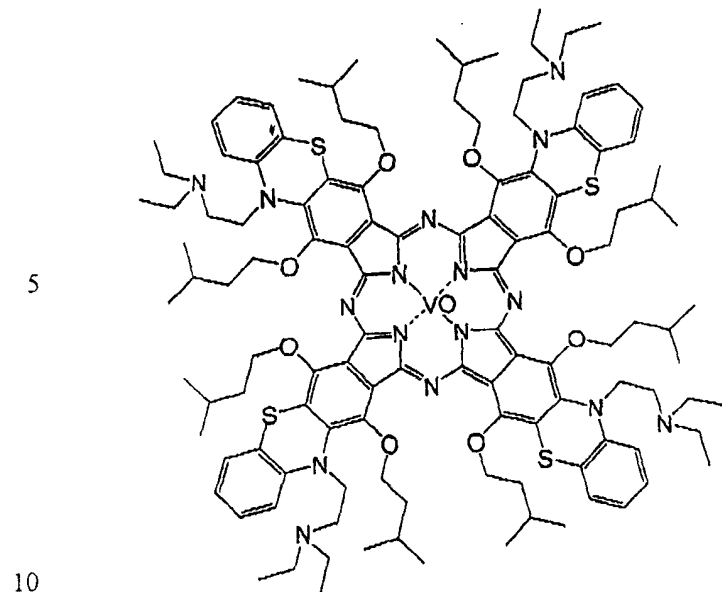
在通式(e)中, R^{35} 至 R^{50} 各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、烷基、芳基、链烯基、链炔基、羟基、羰基、硫代基团、磺酰基、亚磺酰基、氧基、氨基或鎓盐结构, 其中在可以向其中引入取代基的情况下, 可以在其中包括取代基; M 表示二个氢原子、两个金属原子、两个卤化金属基或两个氧化金属基, 其中包括在那里的金属原子优选为选自周期表中的 IA、IIA、IIIB、IV 族原子的原子, 第一至第三周期过渡金属原子, 和镧系元素的原子, 在这些当中, 优选的是铜、镁、铁、锌、钴、铝、钛和钒。

15

可以优选用于本发明的由通式(e)表示的染料的具体实例包括下面的染料:

20





对于在本发明中用作光热转化剂的颜料，可以利用可以商购的颜料和在下列文献中所描述的颜料：“Color Index (C.I.) Manual”，由 Nippon Ganryo Gijutsu Kyokai 编辑，1977 年出版的“Current Pigment Manual”，由 CMC Publishing Co., Ltd. 于 1986 年出版的“Latest Pigment Application Technology”，和由 CMC Publishing Co., Ltd. 于 1984 年出版的“Printing Ink Technology”。

颜料的实例包括：黑色颜料、黄色颜料、橙色颜料、褐色颜料、红色颜料、紫色颜料、蓝色颜料、绿色颜料、荧光颜料、金属粉末颜料和聚合物偶联颜料。颜料的具体实例包括：不溶性偶氮颜料、偶氮色淀颜料、缩合偶氮颜料、螯合偶氮颜料、酞菁基颜料、葱醌基颜料、花和 perynone 颜料、硫靛基颜料、喹吡啶基颜料、二噁嗪基颜料、异吲哚啉酮基颜料、喹啉并酞酮基颜料、染色色淀颜料、吡嗪颜料、亚硝基颜料、硝基颜料、天然颜料、荧光颜料、无机颜料、炭黑等，在这些当中，优选炭黑。

可以使用没有经过表面处理的颜料，或者可以使用经过表面处理的颜料。表面处理的方法实例包括一种方法，其中用树脂或蜡涂布颜料表面的方法，一种方法，其中将表面活性剂粘附在颜料上，一种方法，其中反应性物质(如：硅烷偶联剂、环氧化合物、聚异氰酸酯等)偶联到颜料颗粒表面等。这些表面处理描述于下列文件中：由 Saiwai Shobo 出版的“Quality and Applications of Metal soap”，由 CMC Publishing Co., Ltd 于 1984 年出版的“Printing Ink Technology”，和由 CMC Publishing Co., Ltd

于 1986 年出版的“Latest Pigment Application Technology”。

优选颜料的颗粒直径为 0.01 至 10 μm ，更优选为 0.05 至 1 μm ，并且考虑到颜料分散颗粒在图像形成层涂布溶液中的稳定性和图像形成层的均匀性，特别优选为 0.1 至 1 μm 。

5 对于分散颜料的方法，可以应用已知的用于油墨制备和调色剂制备等的分散技术。分散混合机的实例包括：超声波分散机、磨砂机、磨碎机、微粒研磨机、超级磨、球磨机、高速搅拌机、分散混合器、KD 磨、胶体磨、负阻器、三辊磨、压力捏和机等。在由 CMC Publishing Co., Ltd 于 1986 年出版的“Latest Pigment Application Technology”中描述分散技术的详细
10 资料。

考虑到图像形成层的敏感性、均匀性和耐久性，可以将颜料或染料加入到图像形成层中，相对于图像形成层包括的总固体含量，其量为 0.01 至 50 重量%，并且优选为 0.1 至 10 重量%。在只使用染料的情况下，使用同样的参考，最优选可以加入的染料量为 0.5 至 10 重量%，而在只使用
15 颜料的情况下，最优选加入的颜料量为 3.1 至 10 重量%。

然后，将给出其它组分的描述，其可以在其制备中加入到用于本发明的平版印刷版前体的图像记录层中的涂布溶液组合物中。

如果需要，可以与基本组分一起使用各种添加剂，只要添加剂不在任何程度上退化本发明的作用即可。

20 具体而言，考虑增强图像区域在显影溶液中的溶解抑制作用，优选联合使用这样一种物质，其是可热分解的并且以未分解的状态，显著降低碱性高分子化合物如鎓盐、邻-苯醌二叠氮化合物、芳族砷化合物和芳香磺酸酯化合物的溶解度。其它鎓盐的实例包括除了落入由前面所述的通式(I)表示的化合物范围内的鎓盐外的鎓盐(oniums)，如重氮盐、铵盐、磷盐、
25 碘鎓盐、铊盐、铯盐、鉍盐和吡嗪鎓(azinium)。

用于本发明的其它鎓盐的适宜实例包括：在 S.I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974), T.S. Bal,等, *Polymer*, 21, 423 (1980)和 JP-A 5-158230 中所述的重氮盐；在 USP 4,069,055 与 4,069,056 和 JP-A 3-140140 中所述的铵盐；在 D. C. Necker,等, *Macromolecules*, 17, 2468 (1984), C. S. Wen,等, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, 第 478 页, Tokyo, Oct. (1988)和
30

USP 4,069,055 与 4,069,056 中所述的磷盐；在 J. V. Crivello, 等, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977), *Chem. & Eng. News*, Nov. 28, 第 31 页 (1988), 欧洲专利 104,143, USP5,041,358 和 4,491,628, JP-A 2-150848 和 2-296514 中所述的碘鎊盐；在 J. V. Crivello 等, *Polymer J.* 17, 73 (1985), J. V. Crivello, 等, *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978), W. R. Watt, 等, *J. Polymer Sci., Polymer Chem Ed.*, 22, 1789 (1984), J. V. Crivello, 等, *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985), J. V. Crivello, 等, *Macromolecules*, 14 (5), 1141 (1981), J. V. Crivello, 等, *Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979), 欧洲专利 370,693, 233,567, 297,443 和 297,442, USP 4,933,377, 3,902,114, 5,041,358, 4,491,628, 4,760,013, 4,734,444 和 2,833,827 和德国专利 2,904,626, 3,604,580 和 3,604,581 中所述的铊盐；在 J. V. Crivello, 等, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977), J. V. Crivello, 等, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 中所述的銻盐；在 C. S. Wen, 等, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, 第 478 页, Tokyo, Oct (1988) 等中所述的鉍盐。

在这些其它鎊盐中, 特别优选的是重氮盐。此外, 重氮盐特别适宜的实例包括在 JP-A 5-158230 中所述的那些。

在前面所述的其它鎊盐的相反离子的实例包括: 四氟硼酸、六氟磷酸、三异丙基萘磺酸、5-硝基-邻-甲苯磺酸、5-磺基水杨酸、2,5-二甲基苯磺酸、2,4,6-三甲基苯磺酸、2-硝基苯磺酸、3-氯苯磺酸、3-溴苯磺酸、2-氟辛基萘磺酸、十二烷基苯磺酸、1-萘酚-5-磺酸、2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基-苯磺酸和对-甲苯磺酸。在这些当中, 特别适宜的是六氟磷酸, 三异丙基萘磺酸和烷基芳香磺酸如 2,5-二甲基苯磺酸。

苯醌二叠氮的适宜实例包括邻-苯醌二叠氮化合物。将用于本发明的邻-苯醌二叠氮化合物是一种含有至少一个邻-苯醌二叠氮基的化合物, 其碱溶解度通过热分解作用而增加, 并且可以使用具有各种结构的化合物。即, 邻-苯醌二叠氮由于两种作用而帮助光敏材料的溶解度, 其中一种作用是它通过热分解失去粘合剂的溶解抑制作用, 并且另一种作用是邻-苯醌二叠氮自身转变为碱溶性物质。用于本发明的邻-苯醌二叠氮化合物的实例包括: 在 J. Kosar, *Light-sensitive Systems*, 第 339 至 352 页, John Wiley & Sons, Inc. 中所述的化合物。特别是, 适宜的是与各种芳香多羟基化合物或芳香氨基

化合物反应而得到的邻-苯醌二叠氮的磺酸酯或磺酰胺。此外，也适宜使用的是在 JP-B 43-28403 中所述的苯醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌-(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯与连苯三酚-丙酮树脂的酯，和在 USP 3,046,120 和 3,188,210 中所述的苯醌-(1,2)-二叠氮磺酰氯或萘醌-(1,2)-二叠氮-5-磺酰氯与酚醛树脂的酯。

此外，也适宜使用的是萘醌-(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯与苯酚甲醛树脂或甲酚甲醛树脂的酯和萘醌-(1,2)-二叠氮-4-磺酰氯与连苯三酚丙酮树脂的酯。此外，由各种专利报道了和已知有用的邻-苯醌二叠氮化合物：如 JP-A 47-5303、48-63802、48-63803、48-96575、49-38701 和 48-13354，JP-B 41-11222、45-9610 和 49-17481，USP 2,797,213、3,454,400、3,544,323、3,573,917、3,674,495 和 3,785,825，英国专利 1,227,602、1,251,345、1,267,005、1,329,888 和 1,330,932，和德国专利 854,890。

基于图像形成材料的总固含量，优选邻-苯醌二叠氮化合物的加入量为 0.1 至 10 质量%，更优选为 0.1 至 5 质量%，并且特别优选为 0.2 至 2 质量%。可以单独使用或组合使用这种邻-苯醌二叠氮化合物。

基于图像形成材料的总固含量，优选除邻-苯醌二叠氮化合物外的其它添加剂的加入量为 0 至 5 质量%，更优选为 0 至 2 质量%，并且特别优选为 0.1 至 1.5 质量%。在本发明中，优选在同一层中含有所述的添加剂和粘合剂。

此外，添加剂的实例包括：用于增强敏感度的环状酸酐、酚和有机酸。其它的实例包括：为了在曝光后立即得到可见图像的印出试剂，作为图像着色剂的染料，其它填料等。

环状酸酐的实例包括：如在 USP 4,115,128 中所述的邻苯二甲酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、3,6-桥氧-4-四氢化邻苯二甲酸酐、四氯代邻苯二甲酸酐、马来酸酐、氯代马来酸酐、 α -苯基马来酸酐、琥珀酸酐和 1,2,4,5-苯四酸酐等。酚包括：如在 USP 4,115,128 中所述的双酚 A、对-硝基苯酚、对乙氧基苯酚、2,3,4-三羟基苯基苯基酮、4-羟基苯基苯基酮、2,4,4'-三羟基苯基苯基酮、4,4',4''-三羟基-三苯基甲烷、4,4',3',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷等。

有机酸包括：在 JP-A 60-88942 和 2-96755 中所述的磺酸、亚磺酸、烷

基硫酸、磷酸、次磷酸、磷酸酯和羧酸等，并且其具体实例为如下所列：
对-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对-甲苯亚磺酸、硫酸一乙酯、苯基磷酸、
苯基次磷酸、磷酸苯酯、磷酸二苯酯、苯甲酸、间苯二甲酸、己二酸、对-
5 甲苯甲酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烯-2,2-
二羧酸、芥酸、月桂酸、正十一酸和抗坏血酸等。

优选环状酸酐、酚和有机酸各自在光敏组合物中的比率为 0.05 至 15
重量%，并且更优选为 0.1 至 5 重量%。

在曝光之后立即获得可见图像的印出试剂可以是通过曝光释放酸的光敏化合物和与酸形成盐以改变色调的有机染料的组合物。

10 每种通过曝光释放酸的光敏化合物的实例包括：在 JP-A 50-36209 中所述的邻-萘醌二叠氮-4-磺酸卤化物，在 JP-A 53-36223 中所述的三卤代甲基-2-金的合金和三卤代甲基-s-三嗪，在 JP-A 55-62444 中所述的各种邻-萘醌二叠氮化合物，和在 JP-A 55-77742 中所述的 2-三卤代甲基-5-芳基-1,3,4-噁二唑化合物和重氮盐。

15 既可以单独也可以组合使用每一种化合物，并且相对于组合物的总重量，其添加量优选为 0.3 至 15 重量%。

向图像记录层组合物中，可以加入至少一种有机染料，该有机染料通过与在光解中产生酸性化合物的光解产品的相互作用而改变图像记录层的色调。

20 这种有机染料的实例包括二苯基甲烷基染料，三芳基甲烷基染料，噻嗪基染料，噁嗪基染料，吩嗪基染料，咕吨基染料，噁醌基染料，亚氨基萘醌基染料，偶氮甲碱基染料。其具体实例如下：

亮绿、曙红、乙基紫、红霉素 B、甲基绿、结晶紫、碱性品红、酚酞、
1,3-二苯基三嗪、茜素红 S、百里酚酞、甲基紫 2B、喹哪啶红、玫瑰红、
25 百里酚磺酞、二甲苯酚蓝、甲基橙、橙 IV、二苯基硫卡巴腓、2,7-二氯荧光黄、副甲基红、刚果红、苯并红紫 4B、 α -萘基红、尼罗蓝 2B、尼罗蓝 A、phenacetarin、甲基紫、孔雀绿、副品红、油蓝#603（由 Orient Chemical Industries Ltd.制备）、油粉红#312（由 Orient Chemical Industries Ltd.制备）、油红 5B（由 Orient Chemical Industries Ltd.制备）、油猩红#308（由 Orient
30 Chemical Industries Ltd.制备）、油红 OG（由 Orient Chemical Industries Ltd.

制备)、油红 RR (由 Orient Chemical Industries Ltd.制备)、油绿#502 (由 Orient Chemical Industries Ltd.制备)、特殊的 spyron 红 BEH (由 Hodogaya Chemical Co.,Ltd. 制备)、维多利亚纯蓝 BOH (由 Hodogaya Chemical Co.,Ltd. 制备)、专利纯蓝 (由 Sumitomo Mikuni Chemical Co.,Ltd. 制备)、苏丹蓝 II (由 BASF Co. 制备)、间甲酚紫、甲酚红、若丹明 B、若丹明 6G、第一酸性紫 R、磺基若丹明 B、槐黄、4-对-二乙氨基苯基亚氨基萘醌、2-羧基苯胺基-4-对-二乙氨基苯基亚氨基萘醌、2-羧硬脂氨基-4-对-二羟乙基-氨基-苯基亚氨基萘醌、对-甲氧基苯甲酰基-对'-二乙氨基-邻'-甲基苯基亚氨基乙酰基苯胺、氰基-对-二乙氨基苯基亚氨基乙酰基苯胺、1-苯基-3-甲基-4-对-二乙氨基苯基亚氨基-5-吡啶啉酮、1- β -萘基-4-对-二乙氨基苯基亚氨基-5-吡啶啉酮等。

特别优选的有机染料是三芳基甲烷基染料。在三芳基甲烷基染料中,特别有用的是如在 JP-A 62-2932471 和 JP 2969021 中所述的含有磺酸化合物作为相反阴离子的有机染料。

既可以单独也可以组合使用所述的染料。相对于图像记录层组合物的总重量,优选它们各自的添加量为 0.3 至 15 重量%。

可以将上面所述的有机染料与其它种类的染料和颜料一起使用。相对于在组合物中的染料和颜料的总重量,可以在 70 重量%或更少,并且优选在 50 重量%或更少的比例下使用其它种类的染料和颜料中的每一种。

向图像记录层组合物中,可以根据目的混合各种其它的添加剂,并且其实例包括:各自含有用于提高图像油墨性能的疏水基的树脂,如辛基苯酚-甲醛树脂、叔-丁基苯酚-甲醛树脂、叔-丁基苯酚-苯甲醛树脂、松香改性的酚醛清漆树脂和松香改性的酚醛清漆树脂的邻-萘醌二叠氮磺酸酯;用于提高涂层挠性的增塑剂,如邻苯二甲酸二丁酯,邻苯二甲酸二辛酯,乙醇酸丁酯,磷酸三甲苯酯,己二酸二辛酯;等。基于组合物的总重量,优选上面所述的添加剂的添加量为 0.01 至 30 重量%。

向图像记录层组合物中,为了进一步提高膜的耐磨性能,可以加入已知的树脂。这种树脂的实例包括:聚乙烯醇缩醛树脂,聚氨酯树脂,环氧树脂,氯乙烯树脂,尼龙,聚酯树脂,丙烯酸树脂等,其既可以单独也可以组合使用。相对于组合物的总重量,优选这种树脂的添加量为 2 至 40

重量%。

向图像记录层组合物中，可以加入：在 JP-A 62-251740 和 4-68355 中所述的非离子表面活性剂；和在 JP-A 59-121044 和 4-13149 中所述的两性表面活性剂以扩展显影宽容度。非离子表面活性剂的具体实例包括：三硬脂酸脱水山梨醇酯、单棕榈酸脱水山梨醇酯、三油酸脱水山梨醇酯、硬脂酸单甘油酯、聚氧化乙烯单油酸脱水山梨醇酯、聚氧化乙烯壬基苯基醚等，并且两性表面活性剂的具体实例包括：烷基二(氨乙基)甘氨酸、烷基多氨乙基甘氨酸的盐酸盐、Amogen K(商品名，由 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.制备，N-十四烷基-N,N-甜菜碱类)，2-烷基-N-羧基乙基-N-羟乙基咪唑鎓盐甜菜碱，Rebon 15(商品名，由 Sanyo Chemical Industries Ltd.制备，烷基咪唑啉基表面活性剂)。

优选上面所述的非离子或两性表面活性剂在图像记录层组合物中的比例为 0.05 至 15 重量%，并且更优选为 0.1 至 5 重量%。

向图像记录层组合物中，可以加入用于提高涂层表面质量的表面活性剂，如在 JP-A 62-170950 中所述的含氟表面活性剂。

优选其添加量为 0.001 至 1.0 重量%，并且更优选为 0.005 至 0.5 重量%。

向图像记录层组合物中，可以加入黄色染料，优选黄色染料在 417nm 处的吸收率是在 436nm 处的吸收率的 70%或更高的值。

然后，将给出对下层的描述。下层是在稍后描述的载体和图像记录层之间提供的。

本发明的下层的特征在于含有水不溶性且碱溶性树脂。

因为下层本身特别是在非图像部分必须显示高碱溶性，出现了选择这种性能不退化的碱溶性树脂的需要。考虑到此点，优选的树脂是得自于图像记录部分描述中的不同的碱溶性树脂。在它们当中，优选选择一种树脂，其在敏感性和图像形成性方面比图像记录层中使用的特殊酚醛清漆树脂更难以引起相互作用，并且碱显影溶液中的溶解性更优异，并且其优选的实例包括：聚酰胺树脂、环氧树脂、缩醛树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、苯乙烯基树、聚氨酯树脂等。

对于用于下层的碱溶性树脂，优选选择这样一种树脂，当在其上涂布

涂布溶液时，其难以溶解于在下层上提供的图像记录层的涂布溶液的溶剂中。通过选择这种树脂，不仅抑制了两层之间界面的相互溶解，而且还可以期望其促进耐化学性至更高的水平。考虑到这一点，在这些树脂当中，优选丙烯酸树脂。

5 将会给出水不溶性且碱溶性树脂的描述，优选其是在下层中优选使用的碱溶性树脂，（以下适宜地简称为丙烯酸树脂）。对于丙烯酸树脂没有设置特别的限制，只要其不溶于水并且溶解于碱性溶液即可。由于这种丙烯酸树脂与含有酚式羟基的碱溶性树脂的相互溶解性低，优选将其用于上层，丙烯酸树脂本身特别适宜于形成这种层状结构，并且具有优异的碱溶
10 解性作为其特征。

丙烯酸树脂的实例包括这样的树脂，其各自含有作为结构组分的一个或多个碱溶性基团如磺酰胺基(-SO₂NH-R，其中 R 表示氢原子或可以有取代基的烃基)，活性二酰亚胺基(-SO₂NHCOR，-SO₂NHSO₂R 和-CONHSO₂R，其中 R 表示可以有取代基的烃基)，羧基(-CO₂H)，磺酸基(-SO₃H)，磷酸基
15 (-OP₃H₂)等；并且此外，一种或多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯，丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯，其每一种含有脂族羟基并且适宜作为碱溶性树脂的可共聚组分，一种或多种丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，一种或多种不活泼的二酰亚胺如烷基马来酰亚胺和芳基马来酰亚胺，和一种或多种腈如丙烯腈、甲基丙烯腈等。

20 此外，优选将在 JP-A 2-866 中所述的含有磺酰胺基等的丙烯酸树脂用于本发明。

优选丙烯酸树脂的重均分子量为 2,000 或更大，并且更优选为 5,000 至 300,000，而优选其数均分子量为 500 或更大，并且更优选为 800 至 250,000，并且分散度(重均分子量/数均分子量)为 1.1 至 10。

25 碱溶性树脂在本发明下层组分中的含量通常为约 40 至约 95 重量%，并且优选为约 50 至约 90 重量%。

向下层中，除了上面所述的碱溶性树脂外，可以使用光热转化剂和用于图像记录层中的各种添加剂。

(平版印刷版前体的生产)

30 可以在这样一种过程中制备本发明的平版印刷版前体，即将下层的组

分，阳图型图像记录层的组分和用于稍后描述的所需层的涂布溶液的组分溶解或分散在相应的溶剂中，以制备涂布溶液，并且向适宜的载体上涂布每一种涂布溶液，接着干燥湿的涂层。

可以将任何已知和普通的有机溶剂用作涂布溶液用的溶剂，其用于溶解本发明涉及的图像记录层的组分并且以溶液的形式在其上涂布。

考虑到有利于干燥，优选溶剂选自沸点为 40°C 至 200°C 并且更优选为 60°C 至 160°C 的溶剂。

有机溶剂的优选实例包括：醇如甲醇、乙醇、正-或异-丙醇、正-或异-丁醇和双丙酮醇等；酮如丙酮、甲基•乙基酮、甲基•丙基酮、甲基•丁基酮、甲基•戊基酮、甲基•己基酮、二乙基甲酮、二异丁基甲酮、环己酮、甲基环己酮和乙酰丙酮等；烃如苯、甲苯、二甲苯、环己烷和甲氧基苯等；乙酸酯如乙酸乙酯、乙酸正-或异-丙酯、乙酸正-或异-丁酯、乙酸乙基丁酯、乙酸己酯等；卤化物如二氯甲烷、二氯乙烷和一氯代苯等；醚如异丙醚、正-丁醚，二噁烷，二甲基二噁烷和四氢呋喃等。

多元醇及其衍生物如乙二醇、甲基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂、二乙基溶纤剂、乙酸溶纤剂、丁基溶纤剂、丁基溶纤剂乙酸酯、甲氧基甲氧乙醇、二甘醇一甲基醚、二甘醇二甲基醚、二甘醇甲乙基醚、二甘醇二乙基醚、丙二醇、丙二醇一甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇一乙醚、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚和 3-甲基-3-甲氧基丁醇等；和特殊的溶剂如二甲亚砜，N,N-二甲基甲酰胺等，其优选单独或组合使用。优选在下层和图像记录层各自的涂布组合物中的固含量的浓度为 2 至 50 重量%。

请注意：原则上以相互分开的两层形式形成临近提供的下层和图像记录层。形成相互分开的两层的方法包括：一种方法，其使用在下层包含的组分和在图像记录层（上层）包含的组分之间、在溶剂中的溶解性不同的方法，一种方法，其中在涂布上层后立即通过干燥等将溶剂迅速除去。

以下将给出方法的详细描述，但是，涂布相互分开的两层的方法不限于此。

在使用在下层中包含的组分和在图像记录层（上层）中包含的组分之间、在溶剂中的溶解性不同的方法中，用于涂布上层涂布溶液的是这样一

种溶剂，碱溶性树脂在其中是不溶的，所述碱溶性树脂是在下层中含有的主要组分。通过这样做，即使进行两层涂布，也可以在其间清楚地分开状态形成作为涂层的两层。可以在这样一个过程中实现两层结构，该过程包括：一种步骤，该步骤选择作为下层组分的不同的碱溶性树脂，如在溶解碱溶性树脂的溶剂如甲基•乙基酮，1-甲氧基-2-丙醇等中不溶解的组分，其含有在其中作为主要组分的特殊酚醛清漆树脂，该树脂是上层的组分，特别优选的是上面所述的丙烯酸树脂等，一种步骤，该步骤使用溶解下层组分的溶剂以通过涂布形成下层，接着干燥，一种步骤，该步骤将包括作为主要组分的由特殊酚醛清漆树脂表示的碱溶性树脂的上层组合物溶解于甲基•乙基酮，1-甲氧基-2-丙醇等中，和一种步骤，该步骤在下层上涂覆涂布溶液，接着干燥。

为了在涂布图像记录层(上层)之后，通过干燥以非常高的速度除去在其中的溶剂，可以采用下面的方法，在其中的一种方法中，从安置在几乎垂直于织网运动方向的细长喷嘴中鼓入高压空气，在其第二方法中，从向其中供给加热介质如蒸气等的辊(热辊)将热能给予织网的下表面作为传导热量，和在其第三种方法中，合并第一和第二种方法。

在本发明的平版印刷版前体中，在下层和图像记录层上涂覆涂布溶液时可以使用各种已知的方法。其实例包括：辊涂方法，浸涂，气刀刮涂方法，凹版涂布方法，凹版印刷方法，料斗涂布方法，刮板涂布方法，线式刮涂方法，喷涂方法等。

为了防止受到在涂布图像记录层时所引起的对下层的破坏，理想的是以非接触的方式进行上面的涂布方法。当将绕线棒刮涂器用作在溶剂型涂布中通常采用的方法时，尽管绕线棒刮涂器以接触的方式工作，但为了预防下层损坏，理想的是以向前旋转推进进行涂布。

在本发明的平版印刷版前体中，优选下层以干燥后的重量表示的涂布量为 0.1 至 5.0g/m^2 ，更优选为 0.2 至 2.0g/m^2 ，并且最优选为 0.5 至 1.5g/m^2 。如果涂布量小于 0.1g/m^2 ，它引起印刷耐久性降低，而如果涂布量超过 5.0g/m^2 ，图像再现性被恶化或敏感度被降低，这两者都是不优选的。

优选图像记录层以干燥后的重量表示的涂布量为 0.3 至 8.0g/m^2 ，并且更优选为 0.4 至 2.0g/m^2 。随着涂布量减少，以膜强度为代价的用于获得

图像的曝光量更小(高敏感度)。随着涂布量增加,提高了膜强度,尽管使用了更多的曝光量,并且例如在作为印刷版实际应用的情况下,可以得到具有印刷大量纸张的可能性的印刷版(高印刷耐久性)。

通常通过热空气对涂布在载体上的下层和图像记录层进行干燥。优选进行加热的温度为 30°C 至 200°C,并且更优选为 40°C 至 140°C。既可以将在进行干燥时的温度保持为恒定值,也可以逐步的增加。这也出现这样的情况,通过对干燥空气除湿而得到良好的结果。优选以 0.1 米/秒至 30 米/秒,和更优选以 0.5 米/秒至 20 米/秒的速度向干燥表面供给加热的空气。(无光泽层)

10 为了缩短在使用真空晒版机的接触曝光中的抽真空时间和防止印刷污点,优选在如上所述所提供的图像记录层表面上提供无光泽层。具体而言,示例下面的方法,在其一种方法中,如在 JP-A 50-125805、JP-B 57-6582 和 61-28986 中所述提供无光泽层,和在其第二种方法中,描述于 JP-B 62-62337 等中的热熔融固体粉末。

15 (载体)

在平版印刷版前体中所用的载体可以是任何在板形尺寸方面稳定的制品且对于载体没有加以具体的限制,并且也可以优选将已经用作印刷版的载体用于本发明。

载体的实例包括:纸和塑料(例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或类似物)层压的纸;由铝(包括铝合金)、锌、铁、铜等制成的金属板;由二醋酸纤维素、三醋酸纤维素、丙酸纤维素、乳酸纤维素、乳酸醋酸纤维素、硝酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚乙烯醇缩醛等制成的塑料膜;用金属层压或蒸发的纸或塑料膜;等,并且特别优选铝板。铝板包括纯铝板和铝合金板。可以使用各种铝合金,并且其实例包括含有如硅、铜、锰、镁、铬、锌、铅、铋、镍等金属的铝合金。上面所述的载体的成分通常包括:一定含量的铁和钛和含量上忽略不计值的其它杂质。

如果需要,对载体进行表面处理。优选在本发明平版印刷版前体的载体表面上进行亲水处理。在载体具有金属特别是铝表面的情况下,优选进行表面处理,如粒化处理;在硅酸钠、氟锆酸钾、磷酸盐的水溶液中浸渍

处理；阳极氧化处理等。此外，优选表面处理的载体实例也包括：如在美国专利 2,714,066 中所述的、用粒化处理接着在硅酸钠水溶液中浸渍处理的铝板，和如美国专利 3,181,461 中所述的、经过阳极氧化处理接着在碱金属硅酸盐的水溶液中浸渍处理的铝板。

5 通过允许电流通过在电解液中作为阳极的铝板实现阳极氧化处理，所述的电解液是由选自例如无机酸如磷酸、铬酸、硫酸和硼酸；有机酸如草酸和氨基磺酸等；及其盐的由一种或多种的水溶液或溶液或非水溶液或溶液以其两种或多种的组合而组成的。

10 在 USP 3,658,662 中所述的硅酸盐电镀是有用的。除了引起载体的表面具有亲水性目的外，为了防止与在载体上提供的光敏组合物的有害反应，或者为了提高与图像记录层的粘附力，进行亲水化处理。为了除去在载体表面上的轧辊油或为了露出干净的铝表面，如果需要在粒化铝板表面之前，可以在铝板表面上进行预处理。

15 为了导致轧辊油的除去，使用如三氯乙烯的溶剂、表面活性剂或类似物。对于露出铝表面的后一目的，广泛地使用一种方法，其使用碱性蚀刻剂如氢氧化钠、氢氧化钾等。

20 作为粒化方法有用的是机械、化学和电化学方法。机械方法的实例包括：球磨方法、喷砂方法和刷磨方法，其中刷磨用尼龙刷等将包括粒化剂的水分散浆液对着载体摩擦；化学方法的实例适宜地为一种方法，其中在无机酸的铝盐的饱和水溶液中浸渍载体，其描述于 JP-A 54-31187；和优选电化学方法的实例为这样一种方法，其中在包括盐酸、硝酸或其混合酸的酸性电解液中进行 AC 电解。在这些表面粗糙化的方法中，优选机械表面粗糙化和电化学表面粗糙化组合的表面粗糙化，原因在于对于光敏图像的载体的强粘附力，其描述于 JP-A 55-137993 中。优选通过上面所述方法的
25 粒化处理在铝板表面上具有 0.3 至 1.0 μm 的作为表面粗糙度的中心线平均高度(Ra)。如果需要，经过粒化处理的铝板可以以这样一种方式用水清洗和进行化学蚀刻。

30 蚀刻处理溶液通常选自溶解铝的碱和酸的水溶液。在此情况下，要求其不要在蚀刻的表面上形成不同于铝的从蚀刻溶液成分导出的膜。优选蚀刻剂的实例包括：碱性物质如氢氧化钠、氢氧化钾、磷酸三钠、磷酸二钠、

磷酸三钾、和磷酸二钾等；和酸性物质如硫酸、过硫酸、磷酸和、盐酸及其盐，其中不优选的是在离子化方面低于铝的金属的盐，例如锌、铬、钴、镍、铜等的盐，原因在于形成了蚀刻表面不需要的膜。最优选在这样的浓度和温度的条件下使用蚀刻剂，即使用中的铝或合金浸渍时间的溶解速度每分钟在 0.3 至 40 g/m² 的范围内，但是在没有麻烦下溶解速度可以高于或低于该范围。

以这样一种方式进行蚀刻，即在上面所述的蚀刻溶液中浸渍铝板或在铝板上涂布该蚀刻溶液，并且优选进行蚀刻，以便蚀刻量为 0.5 至 10 g/m²。对于蚀刻剂，理想地是使用碱的水溶液，原因在于其更高的蚀刻速率作为特征。在此情况下，由于形成污点，通常进行去污点处理。用于去污点处理的酸的实例包括：硝酸、硫酸、磷酸、铬酸、氢氟酸、氟硼酸等。如果需要，可以将蚀刻的铝板用水清洗并且进行阳极氧化。可以根据在此技术领域常规采用的方法进行阳极氧化。

具体而言，通过引起 DC 或 AC 电流流过在水溶液或非水溶液中的铝板，可以在铝载体的表面上形成阳极氧化膜，该水溶液或非水溶液包括：硫酸、磷酸、铬酸、草酸和氨基磺酸或苯磺酸，或备选地，其两种或多种的组合。

由于根据使用中的电解液的种类以各种方式来改变阳极氧化的处理条件，难以清楚地确定该条件，但是一般而言，适宜的处理条件是这样确定的，即电解溶液的浓度为 1 至 80 重量%、温度为 5 至 70°C、电流密度为 0.5 至 60 A/dm²、电压为 1 至 100 伏和电解时间为 30 秒至 50 分钟。对于在这些条件下的阳极氧化，优选采用在硫酸中在高电流密度下进行阳极氧化的方法，其描述于 U. K. 1,412,768 中，和在作为电解液的磷酸中进行阳极氧化的方法，其描述于 USP 3,511,661 中。如果需要，可以将经过表面粗糙化并且接着又进行阳极氧化的铝板进一步进行形成亲水化处理，其优选实例包括：如在 USP 2,714,066 和 3,181,461 中所述的用碱金属硅酸盐例如硅酸钠的水溶液处理铝板的方法；如在 JP-B 36-22063 中所公开的用氟锆酸钾的水溶液处理铝板的方法；和如在 USP 4,153,461 中所公开的用聚乙烯磷酸的水溶液处理铝板的方法。

(有机底涂层)

在本发明的光敏平版印刷版前体中，为了减少非图像区域的残留膜，优选在涂布下层之前，提供有机底涂层。用在这种有机底涂层中的有机化合物的实例包括：羧甲基纤维素，糊精，阿拉伯树胶，各自含有氨基的磷酸如 2-氨基乙基磷酸；各自可以有取代基的有机磷酸如苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸、甘油基磷酸、亚甲基双磷酸、亚乙基双磷酸等，各自可以有取代基的有机磷酸如苯基磷酸、萘基磷酸、烷基磷酸、甘油基磷酸等；各自可以有取代基的有机次磷酸如苯基次磷酸、萘基次磷酸、烷基次磷酸、甘油基次磷酸等；氨基酸如甘氨酸、 β -丙氨酸等；各自含有羟基的氨的盐酸盐如三乙醇胺的盐酸盐，可以两种或多种组合使用它们。

优选向有机底涂层中加入含有鎘基的化合物。含有鎘基的化合物描述于 JP-A 2000-10292, 2000-108538 等中。

此外，可以使用选自在分子中各自具有由聚(对-乙烯基苯甲酸)等表示的结构单元的聚合化合物中的至少一种化合物。其更多的具体实例包括：对-乙烯基苯甲酸与乙烯基苄基三乙铵盐之间的共聚物、对-乙烯基苯甲酸与乙烯基苄基三甲基氯化铵之间的共聚物等。

可以根据下面所述的方法之一提供有机底涂层。即，(i)这样一种方法，将通过向水，有机溶剂如甲醇、乙醇、甲基•乙基酮等，或其混合溶剂中溶解上面所述的有机化合物而得到溶液涂布在铝板上，并且将湿涂层干燥，和(ii)另外一种方法，该方法将铝板浸渍于通过向水，有机溶剂如甲醇、乙醇、甲基•乙基酮等，或其混合溶剂中溶解上面所述的有机化合物而得到的溶液中，以引起在铝板上吸附有机化合物，然后用水清洗在其上吸附的有机化合物并且干燥。在方法(i)中，可以用各种方法中的一种涂布浓度为 0.005 至 10 重量%的有机化合物溶液。其实例包括：绕线棒刮涂器涂布，旋涂，喷涂，幕涂等，可以使用其任何一种。在方法(ii)中，溶液的浓度通常为 0.01 至 20 重量%，并且优选为 0.05 至 5 重量%，浸渍的温度通常为 20 至 90°C，并且优选为 25 至 50°C，和浸渍时间通常为 0.1 秒至 20 分钟，并且优选为 2 秒至 1 分钟。

在此情况下所用的溶液的 pH 值也可以是用碱性物质如氨、三乙胺、氢氧化钾等，或酸性物质如盐酸、磷酸等调节至 1 至 12 的范围内的值。

也可以向溶液中加入黄色染料以提高平版印刷版的色调再现性。此外，也可以向溶液中加入由下面的通式(f)表示的化合物。

通式(f)



5 在通式(f)中， R^5 表示可以有取代基的亚芳基，其含有14个或更少的碳原子； x 与 y 各自相互独立地表示1到3的整数。由通式(f)表示的化合物的具体实例包括：3-羟基苯甲酸、4-羟基苯甲酸、水杨酸、1-羟基-2-萘甲酸、2-羟基-1-萘甲酸、2-羟基-3-萘甲酸、2,4-二羟基苯甲酸和10-羟基-9-蒽-羧酸等。有机底涂层干燥后的涂布量通常为1至100 mg/m^2 ，并且优选为2至70 mg/m^2 。如果涂布量低于2 mg/m^2 ，得到不足够的印刷耐久性。如果涂布量高于100 mg/m^2 ，类似的不便在此情况下发生。

(背面涂层)

如果需要，在载体的后表面上提供背面涂层。优选所用的背面涂层是由在JP-A 5-45885中所述的有机聚合化合物制成的涂层，和由在JP-A
15 6-35174中所述的通过有机或无机的金属化合物的水解或缩聚而得到的金属氧化物制成的涂层。在这些涂层中，特别优选的是硅的烷氧基化合物，如 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 等，原因在于其在低价下容易获得性和在对于从其中得到的金属氧化物的显影溶液忍耐性方面的优异性。

20 将如上所述制备的平版印刷版前体通常进行成影像曝光和显影处理。优选用于成影像曝光的活泼光的光源是这样一种光源，其具有在近红外至红外线区域的光发射波长，并且作为光源特别优选的是固体激光器，其是一种半导体激光器。

可以应用至本发明的平版印刷版前体显影处理的显影溶液的pH值通常
25 优选为9.0至14.0，并且优选为12.0至13.5。可以采用常规已知的碱性水溶液作为显影溶液(以下显影溶液包括属于该范畴的补充溶液)。无机碱盐的实例包括：硅酸钠、硅酸钾、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸三铵、磷酸二钠、磷酸二钾、磷酸二铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵、氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾、氢氧化锂等。有机碱性物质的实例包括：单甲胺、二甲胺、三甲胺、

单乙胺、二乙胺、三乙胺、单异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、正-丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、吡丙啉、1,2-乙二胺、吡啶等。可以单独或两种或多种组合使用其水溶液。

在这些碱性水溶液中，发挥本发明的作用的显影溶液中的一种是 pH 为 12 或更高的水溶液，指的是所谓的“硅酸盐显影溶液”，并且其包括碱性硅酸盐作为碱或者通过向碱中混合硅化合物而制备的碱性硅酸盐，并且另一种更优选的显影溶液是所谓的“非硅酸盐显影溶液”，其不含碱性硅酸盐而含有非还原糖(具有缓冲作用的有机化合物)和碱。

在前一种显影溶液中，可以由为硅酸盐组分的二氧化硅 SiO_2 和碱金属氧化物 M_2O 的比率(通常，由 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ 的摩尔比表示)和硅酸盐的浓度来调节碱金属硅酸盐水溶液的显影性能。其优选的实例包括：一种在 JP-A 54-62004 中所述硅酸钠水溶液，其 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比为 1.0 至 1.5(即， $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]=1.0$ 至 1.5)并且 SiO_2 的含量为 1 至 4 重量%，和一种碱金属硅酸盐的水溶液，其 $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ 为 0.5 至 0.75(即， $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]=1.0$ 至 1.5)， SiO_2 的含量为 1 至 4 重量%，并且相对于在显影溶液中存在的所有碱金属的克原子，含有至少 20%的钾。

优选将不含碱性硅酸盐但含有非还原糖和碱的所谓“非硅酸盐显影溶液”应用于本发明的平版印刷版前体的显影中。使用此显影溶液的平版印刷版材料的显影处理不会退化图像记录层的表面，并且可以在更好的条件下保持在图像记录层上的厚度分布。

优选此显影溶液具有包括至少一种选自非还原糖的化合物和至少一种碱的主要组分，并且显影溶液的 pH 值为 9.0 至 13.5。这种非还原糖是一种既不含有自由醛基和酮基并且显示无还原性的糖类，并且分类为其中还原性基团互相连接的海藻糖类寡糖，和通过氢化其各自糖和非糖的还原性基团相互连接配糖而得到的糖醇，和还原糖，优选使用其每一种。将海藻糖类寡糖分为蔗糖和海藻糖，并且配糖的实例包括：烷基配糖物、酚类配糖物和芥子油配糖物等。糖醇的实例包括：D,L-阿糖醇、核糖醇、木糖醇、D,L-山梨糖醇、D,L-甘露糖醇、D,L-艾杜糖醇、D,L-塔罗糖醇、半乳糖醇、异半乳糖醇等。此外，优选示例的是通过二糖加氢而得到的麦芽糖醇和通过寡糖的加氢而得到的还原产品(还原的稠麦芽糖浆)。

在这些当中，特别优选的非还原糖是糖醇和蔗糖，并且特别优选 D-山梨糖醇、蔗糖和还原的稠麦芽糖浆，原因在于其在适宜的 pH 范围有缓冲作用和低成本。

既可以单独使用，也可以两种或多种组合使用非还原糖，并且优选其在显影溶液中的比例为 0.1 至 30 重量%，并且更优选为 1 至 20 重量%。

在低于此范围的比例下，显示不充分的缓冲作用，而难以得到更高的浓度，并且导致成本增加的问题。注意：在将还原糖与碱组合使用的情况下，出现了这样的问题，即显影溶液变色为褐色，在将还原糖与碱组合使用的情况下，pH 值逐渐地下降并且显影能力随着时间而下降。

可以将常规已知的碱性物质用作与非还原糖组合使用的碱。无机碱性物质的实例包括：氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、磷酸三钠、磷酸三钾、磷酸三铵、磷酸二钠、磷酸二钾、磷酸二铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铵、硼酸钠、硼酸钾、硼酸铵等。有机碱性物质的实例包括：单甲胺、二甲胺、三甲胺、单乙胺、二乙胺、三乙胺、单异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、正-丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、吡啶、1,2-乙二胺、吡啶等。

既可以单独，也可以两种或多种组合使用所述的碱性物质。在这些当中，优选氢氧化钠和氢氧化钾，并且其原因在于通过改变碱性物质相对于非还原糖的量，可以在更宽的 pH 范围内进行 pH 的调节。此外，优选的是磷酸三钠、磷酸三钾、碳酸钠、碳酸钾等，因为它们每一种自身具有待显示的缓冲作用。

尽管根据所需的 pH 值和还原糖的种类和加入量来确定碱性物质的加入量，但向显影溶液中加入这样量的上面所述的碱性物质，以便优选显影溶液的 pH 值为 9.0 至 13.5，更优选为 10.0 至 13.2。

向显影溶液中，可以加入包括除了糖外的弱酸和强碱的碱性缓冲溶液。对于用作缓冲溶液的弱酸，优选离解常数(pKa)为 10.0 至 13.2 的那些。

这种弱酸选自在由 Pergamon Press Co. 出版的“IONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION”，或类似文献中所述的那些，并且其实例包括：醇如 2,2,3,3-四氟丙醇-1(pKa 12.74)、三氟乙醇(pKa 12.37)、2,2,2-三氯乙醇(pKa 12.24)等；醛如吡啶-2-醛(pKa

12.68)、吡啶-4-醛(pKa 12.05)等；各自含有酚式羟基的化合物如水杨酸(pKa 13.0)、3-羟基-2-萘甲酸(pKa 12.84)、儿茶酚(pKa 12.6)、五倍子酸(pKa 12.4)、磺基水杨酸(pKa 11.7)、3,4-二羟基磺酸(pKa 12.2)、3,4-二羟基苯甲酸(pKa 11.94)、1,2,4-三羟基苯(pKa 11.82)、氢醌(pKa 11.56)、连苯三酚(pKa 11.34)、邻-甲酚(pKa 10.33)、间苯二酚(pKa 11.27)、对-甲酚(pKa 10.27)、间-甲酚(pKa 10.09)等；

肟如 2-丁酮肟(pKa 12.45)、丙酮肟(pKa 12.42)、1,2-环庚二酮二肟(pKa 12.3)、2-羟基苯甲醛肟(pKa 12.10)、丁二酮肟(pKa 11.9)、乙烷二酰胺二肟(pKa 11.37)、苯乙酮肟(pKa 11.35)等；涉及核酸的物质如腺苷(pKa 12.56)、肌苷(pKa 12.5)、鸟嘌呤(pKa 12.3)、胞嘧啶(pKa 12.2)、次黄嘌呤(pKa 12.1)、黄嘌呤(pKa 11.9)等；和其它弱酸如二乙基氨基磷酸(pKa 12.32)、1-氨基-3,3,3-三氟苯甲酸(pKa 12.29)、异亚丙基二磷酸(pKa 12.10)、1,1-亚乙基二磷酸(pKa 11.54)、1,1-亚乙基二磷酸 1-羟基(pKa 11.52)、苯并咪唑(pKa 12.86)、硫代苯甲酰胺(pKa 12.8)、吡啶硫代酰胺(pKa 12.55)、巴比土酸(pKa 12.5)等。

在这些弱酸中，优选的是磺基水杨酸和水杨酸。对于与弱酸组合使用的碱，优选的是氢氧化钠、氢氧化铵、氢氧化钾和氢氧化锂。可以单独使用或两种或多种组合使用所述的碱性物质。通过调节所使用的碱性物质的浓度或碱性物质的组合，来将 pH 值调节至优选的范围。

为了促进显影性能、促进显影剂沉渣的分散和提高印刷版图像区域的亲油墨性能(inkphilicity)，如果需要，可以向显影溶液中加入各种表面活性剂和各种有机溶剂。优选的表面活性剂的实例包括：阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和两性的表面活性剂。

表面活性剂的优选实例包括：非离子表面活性剂如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯聚苯乙烯基苯基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、脂肪酸甘油偏酯、脂肪酸脱水山梨醇偏酯、脂肪酸季戊四醇偏酯、单脂肪酸丙二醇酯、脂肪酸蔗糖偏酯、脂肪酸聚氧乙烯脱水山梨糖醇偏酯、脂肪酸聚氧乙烯山梨糖醇偏酯、脂肪酸聚乙二醇酯、脂肪酸聚丙三醇偏酯、聚氧乙烯化的蓖麻油、脂肪酸聚氧乙烯丙三醇偏酯、脂肪酸二乙醇酰胺、N,N-二-2-羟烷基胺、聚氧乙烯烷基胺、三乙醇胺脂肪酸酯、三烷基胺氧化

物等；

阴离子表面活性剂如脂肪酸盐、枞酸盐、羟基链烷磺酸盐、链烷磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸酯盐、直链烷基苯磺酸盐、支链烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷基苯氧基聚氧乙烯丙基磺酸盐、聚氧乙烯烷基磺基苯基醚盐、N-甲基-N-油基牛磺酸钠盐、N-烷基磺基琥珀酸单酰胺二钠盐、石油磺酸盐、硫酸化牛脂油、脂肪酸烷基酯的硫酸化酯盐、硫酸烷基酯盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐、脂肪酸单甘油酯硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐、聚氧乙烯苯乙烯基苯基醚硫酸酯盐、磷酸烷基酯盐、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸酯盐、苯乙烯/马来酸酐共聚物的部分皂化的物质、烯炔/马来酸酐共聚物的部分皂化的物质和

萘磺酸盐福尔马林的缩合物等；阳离子表面活性剂如包括烷基胺盐、溴化四丁基铵等的季铵盐、聚氧乙烯烷基胺盐和聚乙烯聚胺的衍生物等；和两性表面活性剂如羧基甜菜碱、氨基羧酸、磺基三甲铵乙内酯、氨基硫酸酯、咪唑啉等。在上面所述的表面活性剂中，可以用选自聚氧化烯如聚甲醛、聚氧化丙烯、聚氧化丁烯等的一部分更换表面活性剂名称的“聚氧乙烯”部分，其对应的表面活性剂也被包括在本发明的表面活性剂之中。

更优选的表面活性剂是：在分子中含有全氟烷基的含氟表面活性剂。含氟表面活性剂的实例包括：阴离子表面活性剂如全氟烷基羧酸盐、全氟烷基磺酸盐、全氟烷基磷酸酯等；两性表面活性剂如全氟烷基甜菜碱等；阳离子表面活性剂如全氟烷基三甲基铵盐等；和非离子表面活性剂如全氟烷基胺氧化物、全氟烷基环氧乙烷加合物、各自含有全氟烷基和亲水基团的低聚物、各自含有全氟烷基和亲油基的低聚物、各自含有全氟烷基、亲水基和亲油基的低聚物、各自含有全氟烷基和亲油基的氨基甲酸酯等。可以单独或两种或多种使用表面活性剂，并且优选向显影溶液中以 0.001 至 10 重量%且更优选为 0.01 至 5 重量%的量加入其一种或组合的多种。

向显影溶液中可以加入各种显影稳定剂。其优选的实例包括：在 JP-A 6-282079 中所述的四烷基铵盐如糖醇的聚乙二醇加合物，氢氧化四丁基铵；磷盐如溴化四丁基磷等；和碘鎓盐如氯化二苯基碘鎓等。其另外的实例包括：在 JP-A 50-51324 中所述的阴离子或两性表面活性剂；在 JP-A 55-95946 中所述的水溶性阳离子聚合物；和在 JP-A 56-142528 中所述的水

溶性两性聚合电解质。

其另外的实例还包括：在 JP-A 59-84241 中所述的各自加入了烷撑二醇的有机硼化合物；在 JP-A 60-111246 中所述的每种聚氧乙烯-聚氧化丙烯嵌段共聚型的水溶性表面活性剂；在 JP-A 60-129750 中所述的在聚氧乙烯-聚氧化丙烯中取代的烷撑二胺化合物；在 JP-A 61-215554 中所述的每种重均分子量为 300 或更高的聚乙二醇中；在 JP-A 63-175858 中所述的各自含有阳离子基的含氟表面活性剂；在 JP-A 2-39157 中所述的通过向 1 摩尔的酸或醇中加入 4 或更多摩尔的环氧乙烷而得到的水溶性环氧乙烷加成物，水溶性的聚亚烷基化合物等。

如果需要，可以向显影溶液中加入有机溶剂。对于这种有机溶剂，优选的是在水中的溶解度为约 10 重量%或更低的有机溶剂，并且更优选的是在水中的溶解度为 5 重量%或更低的有机溶剂。其实例包括：1-苯基乙醇、2-苯基乙醇、3-苯基-1-丙醇、4-苯基-1-丁醇、4-苯基-2-丁醇、2-苯基-1-丁醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、邻-甲氧苄醇、间-甲氧苄醇、对-甲氧苄醇、苄醇、环己醇、2-甲基环己醇、3-甲基-环己醇和 4-甲基环己醇、N-苯基乙醇胺、N-苯基二乙醇胺等。

相对于使用溶液的总重量，有机溶剂的含量为 0.1 至 5 重量%。其使用量与表面活性剂的使用量紧密联系，并且随着有机溶剂量增加，优选增加表面活性剂的使用量。这是因为如果表面活性剂量较少而有机溶剂量较多，不能完全溶解有机溶剂，由此不能期望保证良好的显影性能。

还可以向显影溶液中加入还原剂。这是为了防止在印刷版上发生玷污。优选有机还原剂的实例包括：酚类化合物如硫代水杨酸、氢醌、methol、甲氧基醌、间苯二酚、2-甲基间苯二酚等；和胺类化合物如苯二胺、苯胍等。优选的无机还原剂的实例包括：无机酸如亚硫酸、亚硫酸氢酸、亚磷酸、亚磷酸氢酸、亚磷酸二氢酸、硫代硫酸和连二硫酸的钠盐、钾盐和铵盐。

在它们当中，亚硫酸盐具有特别优异的防止玷污作用。相对于使用的显影溶液，优选以 0.05 至 5 重量%含有上面所述的还原剂。

还可以进一步向显影溶液中加入有机羧酸。优选的有机羧酸是含有 6 至 20 个碳原子的脂族羧酸，和芳族羧酸。脂族羧酸的具体实例包括：己

酸、庚酸、辛酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸，硬脂酸等，并且特别优选的是含有 8 至 12 个碳原子的链烷酸。脂族羧酸可以是在碳链上含有双键的不饱和脂肪酸或含有支链的脂族羧酸。芳族羧酸的实例包括：通过在苯环、萘环、蒽环等中的每一种上取代羧基而得到的化合物，其特别包括：
5 邻-氯苯甲酸、对-氯苯甲酸、邻-羟基苯甲酸、对-羟基苯甲酸、邻-氨基苯甲酸、对-氨基苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、2,3-二羟基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸、五倍子酸、1-羟基-2-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、2-羟基-1-萘甲酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸等，在其中特别有效的是羟基萘甲酸。

10 为了增加在水中的溶解度，优选将上面所述的脂族或芳族羧酸用作钠盐、钾盐和铵盐中的任一种。对有机羧酸在本发明所用的显影溶液中的含量没有加以特别限制，但如果含量低于 0.1 重量%，效果是不充分的，而如果含量为 10 重量%或更高，在效果上没有得到进一步的提高，并且此外，当加入不同的添加剂时，有机会妨碍其溶解。因此，相对于于使用的显影剂，
15 优选其加入量为 0.1 至 10 重量%，并且更优选为 0.5 至 4 重量%。

向显影溶液中，还可以加入防腐剂、着色剂、增稠剂、防沫剂、水软化剂等。水软化剂的实例包括聚磷酸及其钠盐、钾盐和铵盐；氨基酸如乙二胺四乙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四胺六乙酸、羟乙基乙二胺三乙酸、硝基三乙酸、1,2-二氨基环己烷四乙酸和 1,3-二氨基-2-丙醇四
20 乙酸等，及其钠盐、钾盐和铵盐；氨基三(亚甲基磷酸)，乙二胺四(亚甲基磷酸)，二亚乙基三胺五(亚甲基磷酸)，三亚乙基四胺六(亚甲基磷酸)，羟乙基乙二胺三(亚甲基磷酸)和 1-羟乙烷-1,1-二磷酸及其钠盐、钾盐和铵盐。

上面所述的水软化剂最佳用量由其螯合作用，使用的硬水的硬度和硬水量而改变，而相对于使用时显影剂溶液的量，其含量一般在 0.01 至 5
25 重量%的范围内，并且更优选在 0.01 至 0.5 重量%范围内。如果该含量低于所述的范围，不能充分地达到理想的目的，而含量超过所述的范围，错误的影响如在图像区域发生变色等。显影溶液的余量是水。将显影溶液作为浓缩溶液贮存，所述浓缩溶液含有比使用它时更少量的水，并且在其使用时用水稀释，这对于运输是有利的。适宜地确定其浓缩度，以便组分不
30 分离或沉淀。

也可以使用在 JP-A 6-282079 中所述的显影溶液作为本发明平版印刷版前体的显影溶液。该显影溶液含有碱金属硅酸盐和水溶性环氧乙烷加成物，碱金属硅酸盐的 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (其中 M 表示碱金属) 摩尔比为 0.5 至 2.0，所述水溶性环氧乙烷加成物是通过向含有 4 个或更多羟基的糖醇中加入 5 或更多 mol 的环氧乙烷而得到的。糖醇是通过将糖的醛基和酮基分别还原成伯和仲醇而得到的多元醇。糖醇的具体实例包括：D,L-苏糖醇、赤藓醇、D,L-阿糖醇、核糖醇、木糖醇、D,L-山梨糖醇、D,L-甘露糖醇、D,L-艾杜糖醇、D,L-塔罗糖醇、半乳糖醇、异半乳糖醇等，并且此外，包括通过缩合糖醇形成的二-, 三-, 四-, 五-和六甘醇，等。可以通过向 1mol 的糖醇中加入 5 或更多 mol 的环氧乙烷而得到上面所述的水溶性环氧乙烷加成物。如果需要，可以以产品溶解度允许的范围与环氧丙烷嵌段共聚环氧乙烷加成物。可以单独使用或两种或多种组合使用环氧乙烷加成物。

相对于使用的显影溶液，优选水性环氧乙烷加成物的加入量为 0.001 至 5 重量%，并且更优选为 0.001 至 2 重量%。

为了促进显影性能、促进显影剂沉渣的分散和提高印刷版图像区域的亲油墨性能，如果需要，可以向显影溶液中加入各种表面活性剂和各种有机溶剂。

将进行过使用组合物的显影溶液的显影处理的平版印刷版前体进行后处理，该后处理使用清洗水、含有表面活性剂等的水洗溶液、含有阿拉伯树胶、淀粉衍生物等作为主要组分的整理剂和保护树胶液。在本发明的平版印刷版前体的后处理中，可以以各种方式组合使用所述的处理。

近几年，在版和印刷行业，广泛地将光敏版用的自动显影机用于制作印刷版操作的合理化和标准化。自动显影机通常由显影部分、后处理部分、输送光敏版的装置，处理液的容器和喷淋装置组成，其中将曝光过的光敏版水平输送并且在此状态下，从喷嘴将用泵抽上来的处理液喷淋至所述版，由此进行显影和后处理。最近，也知道这样的自动处理方法，在其一种方法中，通过在液体中的导向辊在用显影溶液充满的处理液容器中将光敏版浸渍输送，以显影该版，和在其另一种方法中，向显影后的光敏版表面供应少量恒定的清洗水，并且将废水作为显影溶液的稀释水而循环。

在这种自动处理中，当根据处理量及其操作时间等而将补充液分别供

给相应的处理溶液时，可以进行处理。可以采用一种所谓的单次使用处理方案，其中采用基本上新鲜的处理溶液而进行处理。将在这种处理中得到的平版印刷版加载在胶印机上进行多纸张的印刷。

5 具体实施方式 实施例

以下，将给出对于本发明更具体描述的实施例。但是，应当理解的是，本发明并不限于此。

(载体的制备)

10 通过下述步骤的组合，使用厚度为 0.3mm 的 JIS-A-1050 铝板，制备载体 A、B、C 和 D。

(a)机械表面粗糙化处理

15 将比重为 1.12^{g/cm³}的研磨剂(石英砂) 在水中的分散液作为粒化浆液连续地向铝板的表面上供给，与此同时，使用旋转辊尼龙刷进行表面机械粗糙化。粒化剂的平均颗粒直径为 8 μ m 且其最大颗粒直径为 50 μ m。尼龙刷的
20 每一支刷毛是 6.10 尼龙制成的，其长度为 50mm 和直径为 0.3mm。将刷毛密集地植在直径为 ϕ 300mm 的不锈钢管外表面上形成的孔中。使用三个旋转刷子。在其下侧安置两个刷子(ϕ 200mm)作为支撑辊刷，以便其相互之间分开的距离为 300mm。对着在粒化中的铝板挤压刷辊，以便相对于粒化前的负载，粒化期间的负载增加+7kw。在与铝板接触部分的顶部辊刷的旋转方向和铝板的移动方向相同。顶部刷子的旋转速度为 200 rpm。

(b)碱蚀刻处理

25 通过下面的方法进行蚀刻处理：向用前面所述的方法得到的铝板上，于 70 $^{\circ}$ C 喷淋 NaOH 水溶液(具有的 NaOH 浓度为 26 重量%且铝离子浓度为 6.5 重量%)，以从其中溶解 6 g/m²的铝。然后，用井水喷淋清洗铝板。

(c)去污点处理

30 通过下面的方法进行去污点处理：喷淋温度为 30 $^{\circ}$ C 的 1 重量%的硝酸水溶液(含浓度为 0.5 重量%的铝离子)，接着用水喷淋清洗。在去污点处理中所用的硝酸水溶液是来自用交流电在硝酸水溶液中进行电化学表面粗糙化工序的废液。

(d) 电化学表面粗糙化处理

使用 60Hz 交流电压连续进行电化学表面粗糙化处理。此时所用的电解液是温度为 50°C 的 10.5 g/l 的硝酸水溶液(含有浓度为 5 g/L 的铝离子)。在这样的条件下进行电化学表面粗糙化处理：即交流电源的波形为分类为方波交流电的梯形形状，其从零达到峰值所需的时间 TP 为 0.8 毫秒和负载(DUTY)比为 1:1，并且将碳电极用作反电极。辅助电极是由铁氧体制成的。电解槽为放射电解槽型。

电流密度在峰值处为 30 A/dm²，并且当铝板作为阳极工作时在其总量中的电流量为 220 C/dm²。从电源送来的 5%量的电流被分流至辅助阳极。在该处理之后，用井水对铝板进行喷淋清洗。

(e) 碱蚀刻处理

通过下面的方法在铝板上进行蚀刻：喷淋 32°C 的氢氧化钠浓度为 26 重量%和铝离子浓度为 6.5 重量%的蚀刻溶液，以溶解 0.20 g/m² 的铝板，并且将前一阶段使用交流电进行电化学表面粗糙化处理所产生的含有氢氧化铝作为主要成分的污点成份清除，并且此外，溶解产生的每一个凹陷的边缘部分为光滑的外形。然后，用井水对铝板进行喷淋清洗。

(f) 去污点处理

通过用温度为 30°C 的 15 重量%的硫酸水溶液(包括 4.5 重量%浓度的铝离子)喷淋，进行去污点处理，接着用井水进行喷淋清洗。在去污点处理中所用的硝酸水溶液是来自用交流电在硝酸水溶液中进行电化学表面粗糙化工序的废液。

(g) 电化学表面粗糙化处理

使用 60Hz 交流电压连续进行电化学表面粗糙化处理。此时所用的电解液是温度为 35°C 的 7.5 g/L 的盐酸水溶液(含有 5 g/L 浓度的铝离子)。在这样的条件下进行电化学表面粗糙化处理：即所用的交流电源的电流波形为方波，并且将碳电极用作反电极。辅助电极是由铁氧体制成的。电解槽为放射式电解槽型。

电流密度在峰值处为 25 A/dm²，并且当铝板作为阳极工作时在其总量中的电流量为 50 C/dm²。在此处理之后，用井水对铝板进行喷淋清洗。

(h) 碱蚀刻处理

通过下面的方法在铝板上进行蚀刻：喷淋 32°C 的氢氧化钠浓度为 26 重量%和铝离子浓度为 6.5 重量%的蚀刻溶液，以溶解 0.10 g/m² 的铝板，并且将前一阶段使用交流电进行电化学表面粗糙化处理所产生的含有氢氧化铝作为主要成分的污点成份清除，并且此外，溶解产生的每一个凹陷的边缘部分为光滑的外形。然后，用井水对铝板进行喷淋清洗。

(i) 去污点处理

通过喷淋温度为 60°C 的 25 重量%的硫酸水溶液(含 0.5 重量%浓度的铝离子)，进行去污点处理，接着用井水对铝板进行喷淋清洗。

(j) 阳极氧化处理

10 将硫酸用作电解液。每一种情况下的电解液的硫酸浓度都为 170g/L(含 0.5 重量%的铝离子)和温度为 43°C。接着用井水进行喷淋清洗。

每一种情况的电流密度都为约 30 A/dm²。最终的氧化物膜量为 2.7 g/m²。

<载体 A>

15 通过进行步骤(a)至(j)制备载体 A，其中在步骤(e)中的蚀刻量为 3.4 g/m²。

<载体 B>

通过相继进行删去步骤(g)至(i)的步骤制备载体 B。

<载体 C>

20 通过相继进行删去步骤(a)和(g)至(i)的步骤制备载体 C。

<载体 D>

通过相继进行删去步骤(a)和(d)至(f)的步骤制备载体 D，其中在步骤(g)中的电流总量为 450 C/dm²。

25 接着上述工序之后，将如上所述得到的载体 A 至 D 进行下面的亲水化处理和底涂层处理。

(k) 碱金属硅酸盐处理

30 于 30°C 的温度下，在用 1 重量%的 3 号硅酸钠水溶液充满的处理池中浸渍在阳极氧化处理中得到的铝载体 10 秒钟，以由此进行碱金属硅酸盐处理(硅酸盐处理)。然后，用井水进行喷淋清洗。此时的硅酸盐量为 3.6 mg/m²。

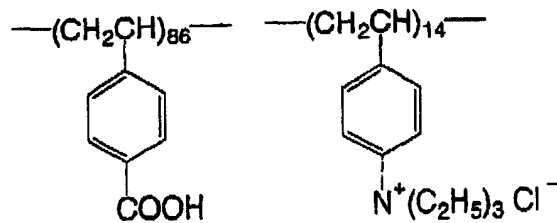
[(1)底涂层的形成]

将得到的底涂层溶液涂布在通过完成上面所述的碱金属硅酸盐处理而得到的铝载体上，接着于 80°C 干燥 15 秒钟。干燥后的涂布量为 18 mg/m²。

5 <底涂层溶液组合物>

下面的聚合化合物	0.3g
甲醇	100g
水	1.0g

10



重均分子量 20,000

(实施例 1 至 7)

15 将具有下面组成的第一层(下层)涂布溶液涂覆在得到的载体上，然后在干燥箱中将湿涂层于 150°C 干燥 60 秒钟，得到 0.85g/m² 的涂布量。

通过绕线棒刮涂器，将具有下面组成的图像记录层(上层)涂布溶液涂覆在得到的具有下层的载体上。涂布后，在干燥箱中将湿涂层于 145°C 干燥 70 秒钟，得到具有总涂层量为 1.1g/m² 的阳图型平版印刷版前体。

20 <第一层(下层)涂布溶液>

N-(对-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺 2.133g

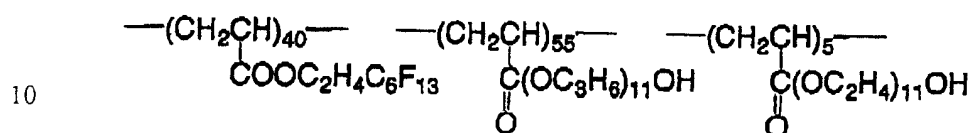
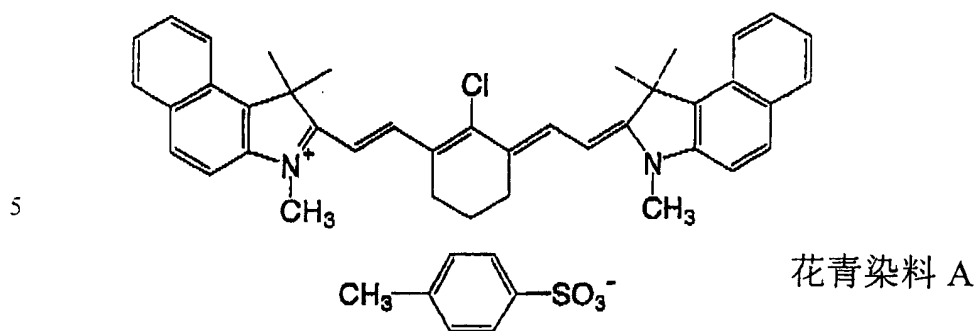
(metacrylamid)与甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈(acrylonitril)的共聚物

(摩尔比为 37:33:30，并且重均分子量为 59,000

且含有 0.6 重量%未反应单体的 N-(对-氨基磺酰基苯基)甲基丙烯酰胺)

花青染料 A(具有下面的结构) 0.098g

2-巯基(mercapt)-5-甲硫基-1,3,4-噻唑	0.030g
顺式- Δ^4 -四氢化邻苯二甲酸酐	0.100g
4,4'-磺酰基联苯	0.090g
对-甲苯磺酸	0.008g
用 6-羟基萘磺酸置换其相反阴离子的乙基紫	0.100g
3-甲氧基-4-重氮二苯胺六氟磷酸盐	0.030g
含氟表面活性剂 (下面的聚合物 1)	0.035g
甲基乙基酮	26.6g
1-甲氧基-2-丙醇	13.6g
γ -丁内酯	13.8g



<图像记录层(上层)涂布溶液>

甲基丙烯酸乙酯与 2-甲基丙烯酰氧乙基琥珀酸的共聚物 0.042g

(摩尔比为 67:33 且重均分子量为 110,000)

在下表 1 中所描述的含苯酚的酚醛清漆树脂 0.348g

花青染料 A(具有下面的结构) 0.0115g

花青染料 B(具有下面的结构) 0.0077g

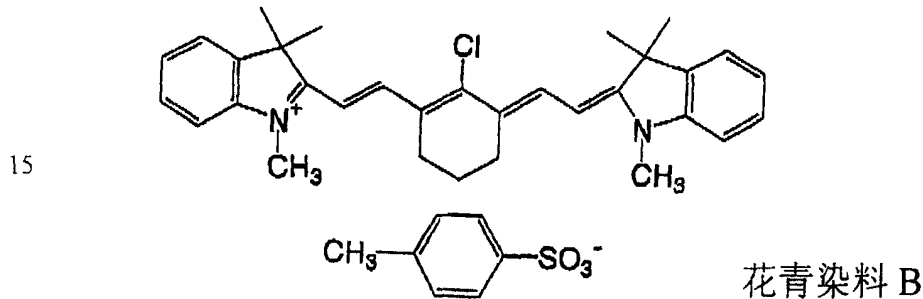
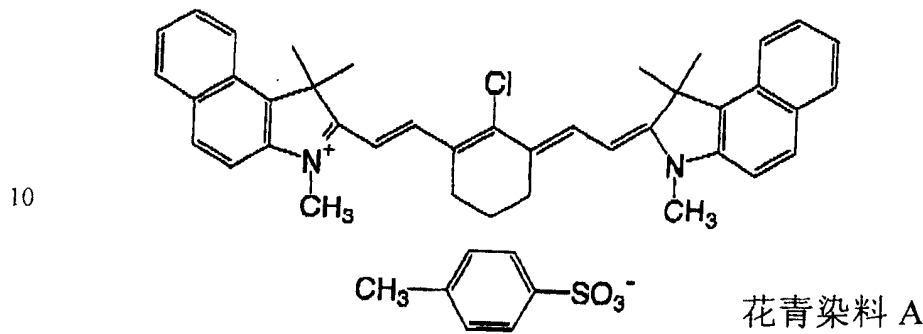
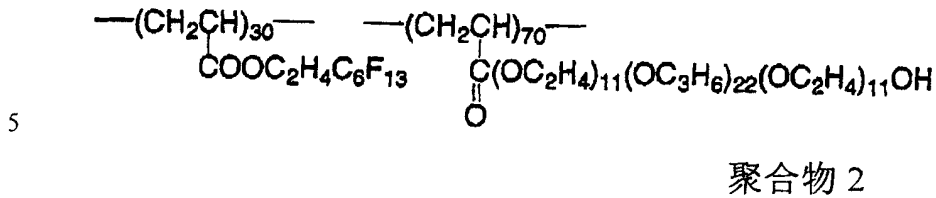
1-(4-甲苄基)-1-苯基哌啶鎓的 5-苯甲酰基-4-羟基-2-甲氧基苯磺酸盐 0.004g

含氟表面活性剂 (上面的聚合物 1) 0.015g

含氟表面活性剂 (下面的聚合物 2) 0.003g

甲基乙基酮 13.1g

1-甲氧基-2-丙醇 6.79g



(比较例 1)

除了使用不含有苯酚作为结构单元的甲酚酚醛清漆树脂(具有间-甲酚/对-甲酚的组成比=50/50)代替本发明的含有苯酚的酚醛清漆树脂外, 以与实施例 1 至 7 相同的方法得到比较例 1 的平版印刷版前体。

5 [光敏平版印刷版的评估]

[显影宽容度的评估]

将得到的光敏平版印刷版在温度为 25°C 和相对湿度为 50%RH 的条件下贮存 5 天, 接着使用由 Creo Inc.制备的 Trendsetter 3244VX 在光束强度为 9.0W 和转鼓旋转速度为 150 rpm 的条件下在该版上成影像地书写测试

10 图案。

然后, 通过以各种稀释比率改变在具有下面的组成 A 和 B 的碱性显影溶液中的水量, 以改变实际应用的碱性显影溶液的电导率值, 来制备碱性显影溶液; 并且将制备的具有各种电导率值的碱性显影溶液分别加入到由 Fuji Photo Film Co., Ltd.制备的 PS-处理机-900H 中, 以进行显影 22 秒种,

15 同时保持显影溶液的温度为 30°C。此时, 进行评估, 将显影宽容度定义为显影溶液的电导率值之中最高的电导率值和最低的电导率值之间的差值, 其中图像没有被洗掉, 并且其中在没有由有缺陷的显影的图像记录层的残余膜所导致的玷污和着色下, 很好地进行显影。此差值越大, 评估显影宽容度越优异。结果示于下表 1 中。

20 <碱性显影溶液 A 的组成>

SiO ₂ ·K ₂ O(摩尔比 SiO ₂ ·K ₂ O =1/1)	4.0 重量%
柠檬酸	0.5 重量%
聚乙二醇月桂基醚(重均分子量 1,000)	0.5 重量%
水	95.0 重量%

<碱性显影溶液 B 的组成>

D-山梨醇(sorbit)	2.5 重量%
氢氧化钠	0.85 重量%
聚乙二醇月桂基醚(重均分子量 1,000)	0.5 重量%
水	96.15 重量%

[敏感度]

用由 Creo Inc.制备的 Trendsetter 3244VX 改变曝光能量，在得到的平版印刷版前体上成影像地书写测试图案。然后用具有在用于上面所述的显影宽容度评估中的显影溶液的最高值和最低值之间的中间点处的电导率值的碱性显影溶液对该印刷版前体进行显影，其中图像区域没有被洗掉，并且其中在没有由有缺陷的显影的图像记录层的残余膜所导致的玷污和着色下，很好地进行显影，并且测量在可以对非图像区域进行显影下的曝光量(当转鼓旋转速度为 150 rpm 时的光束强度)且将其用作敏感度。此值
5 越小，评估的敏感度越高。

[印刷耐久性]

用由 Creo Inc.制备的 Trendsetter 3244VX 改变曝光能量，在实施例 1 至 7 和比较例 1 中得到的平版印刷版前体中的每一种上成影像地书写测试图案。然后，使用由 Fuji Photo Film Co., Ltd.制造的 PS-处理机-900H，向其中装入具有组成 B 的显影溶液，在 30°C 的显影温度和 12 秒钟的显影时间的条件下进行显影。在由 Komori Corporation 制造的商品名为 Lithrone 的印刷机中，使用显影过的印刷版进行连续印刷。在印刷期间，通过视觉检查测量用足够油墨浓度印刷的纸张数目，由此评估印刷版的印刷耐久性。印刷的纸张数目越大，印刷耐久性的评估越好。
15

[耐化学性]

以与在印刷耐久性评估中相同的方法，进行印刷。在此耐化学性评估中，向方法中增加一个步骤，在该步骤中，相对于每印刷 5,000 张纸，用清洗剂(由 Fuji Photo Film Co., Ltd.制备的商品名为 Multicleaner)擦洗印刷版的表面。印刷的纸张数目越大，耐化学性的评估越好。

25 评估结果示于下表 1 中。

表 1

	载体	酚醛清漆树脂		显影宽容度(mS/cm)		敏感度(W)		印刷耐久性 (以 10,000 张计)	耐化学性 (×10,000 张)
		组成比(苯酚/间-甲酚/对-甲酚)	重均分子量	显影溶液 A	显影溶液 B	显影溶液 A	显影溶液 B		
实施例 1	A	70/30/0	6500	6	7	5	5	22	20
实施例 2	B	70/30/0	6500	5	6	5	5.5	22	21
实施例 3	C	70/30/0	6500	6	6	5	5	25	22
实施例 4	D	70/30/0	6500	6	6	5.5	5	23	20
实施例 5	D	20/40/40	5000	6	6	5.5	5.5	25	22
实施例 6	A	50/30/20	5500	6	6	5.5	6	21	19
实施例 7	A	50/40/10	5500	6	6	5.5	6	22	19
比较例 1	A	0/50/50	4500	4	4	6.5	6.5	20	15

从表 1 所示清楚地看出，与其中将不包括苯酚作为结构单元的甲酚酚醛清漆树脂用于图像记录层中的比较例 1 相比，本发明的平版印刷版前体可以在更高敏感度下记录，并且具有更优异的显影宽容度、印刷耐久性和耐化学性。

5 (实施例 8 和比较例 2)

在得到的载体 A 上涂布下面的图像记录层涂布溶液 2，并且在烘箱中将湿涂层于 150°C 干燥 1 分钟，以制备比较例 2 的平版印刷版前体，其具有干燥后涂布量为 1.8g/m² 的阳图型图像记录层。

<图像记录层涂布溶液 2>

甲基丙烯酸乙酯与 2-甲基丙烯酰氧乙基琥珀酸的共聚物 (摩尔比为 67:33 且重均分子量为 110,000)	0.042g
含苯酚的间,对-甲酚酚醛清漆树脂 (苯酚/间/对比例=5/3/2, 质量平均分子量 5,500, 并且含有 0.5 重量%的未反应的甲酚)	0.94g
甲基丙烯酸正-丁酯与甲基丙烯酸的共聚物 (摩尔比为 73:27 且质量平均分子量为 51,000)	0.06g
光热转化剂(花青染料 A)	0.03g
光热转化剂(花青染料 B)	0.01g
2,4,6-三(己氧基)重氮苯-2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-硫酸盐	0.01g
对-甲苯磺酸	0.002g
染料, 用 1-萘磺酸阴离子作为相反阴离子的维多利亚纯蓝 BOH	0.015g
含氟表面活性剂(由 Dainippon Ink and Chemicals Incorporated 制备的商品名为	0.02g

MEGAFAC F-780)

.甲基乙基酮	17g
.1-甲氧基-2-丙醇	5g

[显影宽容度和印刷耐久性的评估]

除了将显影溶液用通过稀释由 Fuji Photo Film Co., Ltd.制备的显影溶液 DT-2 而得到的显影溶液并且将显影时间改变为 14 秒之外, 5 1 至 7 相同的方法, 在得到的平版印刷版上进行曝光和显影, 并且进行显影宽容度、敏感度、印刷耐久性和耐化学性的评估。结果示于表 2 中。此外, 作为参考例, 对于具有使用与比较例 2 同样的特殊酚醛清漆树脂的层状结构的图像记录层的实施例 8, 进行评估。

表 2

	载体	酚醛清漆树脂		显影宽容度 (mS/cm)	敏感度(W)	印刷耐久性 (x 10,000 张)	耐化学性 (x 10,000 张)
		组成比(苯酚/间- 甲酚/对-甲酚)	重均分 子量				
实施例 8	A	50/30/20	5500	6.5	5.0	23	20
比较例 2	A	50/30/20	5500	6.0	5.0	21	16

从表 2 所示清楚地看出，与具有层状结构的图像记录层并且在图像记录层中使用绝对相同的特殊酚醛清漆树脂的实施例 8 相比较，比较例 2 的平版印刷版前体没有显示特殊酚醛清漆树脂优选的特征，并且尽管敏感度相同，但具有低劣的印刷耐久性和耐化学性。基于这些发现，证明当使用其中在图像记录层和载体之间提供下层的层状结构时，显示本发明的优异作用，即优良的显影宽容度和敏感度及提高的印刷耐久性和耐化学性。

根据本发明，如上所示，可以提供热量相容模式的阳图型平版印刷版前体，其中抑制了在显影中残余膜的产生，由此可以形成具有优异对比度的图像，且它具有印刷耐久性、耐化学性和优异的敏感度。