



(10) **DE 11 2010 000 772 T5** 2012.06.14

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2010/093004**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2010 000 772.1**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2010/052031**  
(86) PCT-Anmeldetag: **12.02.2010**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **19.08.2010**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **14.06.2012**

(51) Int Cl.: **G03F 7/075** (2012.01)

**C08F 8/42** (2011.01)  
**C08F 283/12** (2011.01)  
**C08F 299/00** (2011.01)  
**G03F 7/038** (2011.01)

(30) Unionspriorität:

<b>2009-032005</b>	<b>13.02.2009</b>	<b>JP</b>
<b>2009-278198</b>	<b>08.12.2009</b>	<b>JP</b>

(74) Vertreter:

**BOEHMERT & BOEHMERT, 28209, Bremen, DE**

(71) Anmelder:

**Mitsubishi Paper Mills Limited, Tokio/Tokyo, JP**

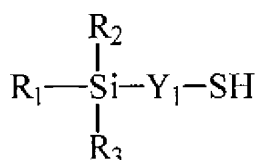
(72) Erfinder:

**Furukawa, Akira, Tokyo, JP**

(54) Bezeichnung: **Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial**

(57) Zusammenfassung: Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial mit hoher Empfindlichkeit bereitzustellen, das keine Hintergrundflecken erzeugt, sogar wenn eine Entwicklung durchgeführt wird unter Verwendung einer neutralen Entwicklungslösung mit einem pH-Wert von weniger als 9 oder einer alkalischen Entwicklungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 9 bis 12, das keine Hintergrundflecken erzeugt, sogar wenn die Platte nach Entwicklungsbehandlung oder während des Druckens für eine lange Zeitdauer stehen kann, und mit ausgezeichneter Druckhaltbarkeits- und Tintentransfereigenschaft, und dies wird erreicht durch ein lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial, das einen Träger und eine darauf gebildete photohärtbare lichtempfindliche Schicht umfasst, wobei die photohärtbare lichtempfindliche Schicht ein Polymer enthält, das synthetisiert wird unter Verwendung wenigstens einer Verbindung, die durch die im folgenden erwähnte allgemeine Formel I dargestellt wird:

[Chemische Formel I]



Formel I,

wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe jeweils mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen; vorausgesetzt, dass wenigstens zwei von  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Alkoxygruppen darstellen; und  $\text{Y}_1$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, und mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und wenigstens einer ausgewählt aus einer Carboxylgruppe und eine Sulfonatgruppe an einer Seitenkette.

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial mit hoher Empfindlichkeit, das bezüglich Entwickelbarkeit, Druckeigenschaft und Plattenkonservierungsstabilität nach Bearbeiten der Platte verbessert ist. Insbesondere betrifft sie ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial, wobei eine Entwicklungsbehandlung mit einer neutralen Entwicklungslösung mit einem pH von weniger als 9 oder einer wässrigen alkalischen Lösung mit einem pH-Bereich von 9 bis 12 ausgeführt wird.

## STAND DER TECHNIK

**[0002]** In den vergangenen Jahren wurde eine Computer-zu-Platte(CTP)-Technik entwickelt, worin, basierend auf an einem Computer hergestellten digitalen Daten, ein Bild direkt auf einer Druckplatte ohne die Ausgabe auf einem Film ausgegeben wird, und Entwicklungen verschiedener Plattenbelichter, an denen verschiedene Laser als eine Ausgabemaschine angebracht sind und hierzu passende lichtempfindliche lithographische Druckplattenmaterialien sind ebenfalls sehr gut ausgeführt worden. Bei der Wahl des Ausgabelasers gibt es hier gegenwärtig zwei Hauptströmungen, wobei eine einen Laser verwendet, der Licht von etwa 830 nm als Nah-Infrarotlicht-Halbleiterlaser emittiert, und wobei die andere einen blau-violett gefärbten Halbleiterlaser von etwa 405 nm verwendet. Eine zu diesen Lasern passende CTP-Technik wurde sehr gut untersucht. Als ein wichtiges Problem oder Verlangen, das zusammen mit der Verbreitung des CTP-Systems in die Öffentlichkeit gelangt ist, können verschiedene Punkte bezüglich der Entwicklungsbehandlung genannt werden. In der CTP mit einem gewöhnlichen System wird, nach der Belichtung eines lithographischen Druckplattenmaterials mit einem Laser, ein Nichtbildteil mittels einer alkalischen Entwicklungslösung herausgelöst, mit Wasser gewaschen und einer Gummibeschichtungsbehandlung unterworfen, um einen Druckvorgang bereitzustellen. Insbesondere sind Beispiele für ein lithographisches Druckmaterial, das für die CTP mit hohen Empfindlichkeiten und exzellenten Druckhaltbarkeiten geeignet ist, offenbart in JP 2001-290271A (Patentliteratur 1), JP 2002-278066A, JP 2003-43687A, etc., durch Verwendung eines Polymers mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe an der Seitenketten in einer lichtempfindlichen Schicht, und als eine für diese Materialien zu benutzende Entwicklungslösung wurde eine hochalkalische Entwicklungslösung mit einem pH von mehr als 12 verwendet, wie offenbart in JP 2002-278083A (Patentliteratur 2), JP 2002-278084A, JP 2002-278085A, etc.

**[0003]** Bei der Verwendung einer solchen hochalkalischen Entwicklungslösung tritt ein Problem in Form einer Erniedrigung eines pH-Werts aufgrund der Absorption von Kohlendioxid aus der Luft auf. Gemeinsam mit der Erniedrigung eines pH verringert sich auch allmählich die Entwickelbarkeit, so dass, um dieser Erniedrigung zu entsprechen, es notwendig ist, die Entwicklungslösung häufig aufzubessern. Dies führt dazu, dass die verwendete Menge hochalkalischer Entwicklungslösung sich erhöht. Dadurch ergeben sich Probleme bei der Lagerung und Behandlung der hieraus resultierenden hochalkalischen Entwicklerabwässer, was eine große Last darstellt.

**[0004]** Als ein Beispiel für ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial, das für eine Behandlung in einem System, bei dem ein pH der Entwicklungslösung von 12 oder weniger eingestellt ist, sollte beispielsweise JP 2006-39177A (Patentliteratur 3), JP 2006-64952A (Patentliteratur 4), etc. erwähnt werden. Zweck dieser Techniken ist es hauptsächlich, Hintergrundflecken, hervorgerufen durch Entwicklungsfehler, die ein Problem wurden, wenn eine alkalische Entwicklungslösung mit einem pH von 12 oder weniger verwendet wurde, zu vermeiden. Um einen solchen Hintergrundfleck zu vermeiden, ist es unabdingbar, die Entwickelbarkeit des lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterials zu erhöhen. Allerdings ergeben sich, gemeinsam mit dem Verringern des pH der Entwicklungslösung auf unter 12, Probleme dahingehend, dass die Entwicklungsfähigkeit des Nichtbildteils allgemein verringert wird, und Effekte auf die Entwicklungsfähigkeit aufgrund von Schwankungen in der Entwicklungstemperatur oder der Filmdicke des Nichtbildteils etc. sind bemerkbar. Dieser Effekt konnte nicht so stark bemerkt werden, wenn eine Entwicklungslösung mit einem hohen pH von 12 oder höher verwendet wurde. Wurde hingegen eine Entwicklungslösung mit einem pH, der kleiner war als der oben erwähnte, verwendet, konnte eine ausgeprägte Änderung in einigen Fällen erkannt werden. Wenn die Entwicklungsfähigkeit aufgrund eines Effekts von verbleibendem Film verringert wird, treten Hintergrundflecken auf. Insbesondere wenn es der hergestellten Platte erlaubt war, nach der Herstellung derselben und vor der Verwendung in einem Drucker längere Zeit zu stehen, oder wenn eine Druckmaschine während des Druckens für eine längere Zeit angehalten wurde und es der Platte so erlaubt war, auf dem Drucker zu verweilen etc., trat ein Problem auf, dass bis zur Zeit des Neustarts des Druckes beachtliche Hintergrundflecken auftraten. Um solche Probleme der Plattenkonservierung zu vermeiden, ist es notwendig gewesen, die

hydrophile Eigenschaft an der Oberfläche der Druckplatte zu verbessern und diese über einen langen Zeitraum zu erhalten.

**[0005]** Das Problem des einfachen Verursachens von Hintergrundflecken aufgrund der Plattenkonservierung ist stark verknüpft mit den Eigenschaften der Oberfläche des zu verwendenden Trägers. Insbesondere als ein häufig in dem besagten Gebiet zu verwendender Träger ist eine Aluminiumplatte bekannt, die eine Oberfläche besitzt, die einer Oberflächenaufrauungsbehandlung unterzogen und anodisiert worden ist, oder ein Träger, der eine hydrophile Schicht enthaltend kolloidales Kieselgel auf der Oberfläche besitzt, wie erwähnt in JP 2008-265297A (Patentliteratur 5) etc. Allerdings kann, wenn ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial durch den Aufbau einer photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht auf der Oberfläche dieses Trägers hergestellt wird, da die Trägeroberfläche extrem winzige kleine Poren hat, in manchen Fällen ein Phänomen erkannt werden, dass ein Material besagter photohärtbaren lichtempfindlichen Schicht diese feinen Poren durchdringt und das Material in diesen feinen Poren verweilt, da das Material während der Entwicklungszeit nicht gelöst werden kann. Wenn ein solches Phänomen des Verbleibs von Film in den feinen Poren auftrat, konnte der verbleibende Film nicht merklich mit bloßem Auge erkannt werden. Allerdings traten Hintergrundflecken sehr leicht an dieser Stelle des Drucks auf. Insbesondere in dem Fall, dass es der Platte erlaubt war zu verweilen, diffundierte der Bestandteil der besagten lichtempfindlichen Schicht allmählich aus dem Inneren der feinen Poren, wobei Hintergrundflecken in dieser Zeitspanne leicht hervorgerufen wurden.

**[0006]** Zum anderen, als Versuch, die oben erwähnte alkalische Entwicklungslösung nicht zu verwenden, wird, zum Beispiel in JP 2008-265297A (Patentliteratur 5), ein Beispiel eines lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterials, das für eine Entwicklung mit Wasser geeignet ist, offenbart. Gemäß diesem Beispiel wird ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial offenbart, das umfasst: eine photohärtbare, lichtempfindliche Schicht, enthaltend ein Polymer mit sowohl einer Sulfonsäuregruppe als auch einer Phenylgruppe, an die eine Vinylgruppe durch einen Heteroring an einer Seitenkette gebunden ist, welches zur Verfügung gestellt wird auf einem Träger, dem eine spezifische hydrophile Schicht bereitgestellt wird. In diesem Fall ist die Entwicklungsfähigkeit ziemlich gering verglichen mit dem Fall, in dem die oben erwähnte alkalische Entwicklungslösung benutzt wird, so dass dort Probleme auftreten, die die Entwicklungsfähigkeit aufgrund von Fluktuationen in der Entwicklungstemperatur oder der Filmdicke in den Nichtbildteilen etc. beeinflussen etc. oder das Auftreten von Hintergrundflecken aufgrund des Eindringens in feine Poren der photohärtbaren lichtempfindlichen Schicht und das Verschlimmern von Hintergrundflecken nach der Plattenkonservierung etc. beeinflussen.

**[0007]** Diese Probleme der Hintergrundflecken oder Hintergrundflecken nach der Plattenkonservierung können grundlegend verhindert werden durch Lösungseigenschaft oder Entwicklungsfähigkeit der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht, die auf der Trägeroberfläche gebildet wird. Andererseits werden, wenn die Entwicklungsfähigkeit derart erhöht ist, insbesondere wenn die Entwicklungsfähigkeit derart erhöht ist, dass durch Wasser oder eine wässrige alkalische Lösung mit niedrigem pH entwickelt werden kann, negative Effekte auf die Druckbeständigkeit bei der Druckzeit hervorgerufen, wodurch, selbst wenn Hintergrundflecken vermieden werden können, die Druckbeständigkeit geopfert wird, so dass es extern schwierig ist, beide Eigenschaften gegeneinander auszubalancieren.

**[0008]** Desweiteren wird gewöhnlich in vielen Fällen nach der Belichtung und der Entwicklungsbehandlung zur Zeit der Herstellung der Platte eine Gummibesichtungsbehandlung auf der Oberfläche einer Druckplatte durchgeführt. In Abhängigkeit von der Gummibehandlung, die allgemein durchgeführt worden ist, kann das Auftreten von Hintergrundflecken, zurückzuführen auf die Plattenkonservierung, bis zu einem Punkt verbessert werden, allerdings nicht in einem ausreichenden Grad, und es ist ferner wünschenswert gewesen, eine Druckplatte zu verwirklichen, die keine Hintergrundflecken durch Plattenkonservierung ohne die Anwendung der Gummibehandlung hervorruft.

**[0009]** Ebenso gibt es in einem lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterial, bei dem ein Entwicklungsverfahren mit einer neutralen Entwicklungslösung eines pH's von weniger als 9 oder einer wässrigen alkalischen Lösung mit einem pH in einem Bereich von 9 bis 12 durchgeführt wird, zusätzlich zu den oben erwähnten Problemen zur Plattenkonservierung oder Hintergrundflecken Probleme, dass aufgrund der Schwäche der Abriebfestigkeit am Bildteil, wenn der Druck fortgesetzt wird, feine Linien dünner werden, die Druckhaltbarkeit von Feinpunktbildern mit einer Punktfläche von 5% oder weniger mangelhaft ist, und, einhergehend mit einer Anzahl von gedruckten Blättern, die Punktfläche auf dem gedruckten Material allmählich abnimmt. Ebenso wird bezüglich der Tintentransfereigenschaft, einhergehend mit einer Anzahl gedruckter Blätter, der Bildteil auf der Druckplatte allmählich abgerieben und eine Dichte des gedruckten Materials verringert. Solche Probleme werden dadurch hergerufen, dass Abriebfestigkeit und Haftfestigkeit der lichtempfindlichen Schicht

nach der Photohärtung im wesentlichen unzureichend sind. Um die Abriebfestigkeit zu verbessern, ist es notwendig, die Harzbestandteile, die die photohärtbare lichtempfindliche Schicht bilden, zu verbessern, und bezüglich der Verbesserung der Haftfestigkeit brachte die herkömmliche photohärtende lichtempfindliche Schicht das Problem mit sich, dass ihre Haftfestigkeit deutlich durch die benachbarte hydrophile Schicht beeinflusst wird, so dass eine wesentliche Verbesserung wünschenswert gewesen ist. Insbesondere war es wünschenswert, die Probleme zu lösen, während die Eigenschaften, dass das Material mit einer alkalischen Entwicklungslösung eines pH's im Bereich von 9 bis 12 oder einer neutralen Entwicklungslösung mit einem pH von weniger als 9 entwickelt werden kann, beibehalten werden.

**[0010]** Andererseits wird in JP 2001-228614A (Patentliteratur 6) offenbart, dass eine lithographische un bearbeitete Druckplatte erstellt werden kann, die exzellente Druckhaltbarkeit und insbesondere exzellente Haltbarkeit gegenüber einem Plattenreiniger in einem lithographischen Druckmaterial aufweist, die umfasst: einen im alkalischen löslichen Polyurethanbinder, wie etwa Polydimethylsiloxan etc. enthaltend eine Organopolysiloxangruppe. Dieses weist sicherlich eine verbesserte Druckhaltbarkeit durch das Einbinden einer Polysiloxangruppe auf, allerdings ist eine Tendenz der Verringerung alkalischer Entwicklungsfähigkeit in Folge dieser Einbindung bemerkbar. Dies war kein System, das eine gute Entwicklungsfähigkeit aufweist, insbesondere für das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial, das tauglich ist für eine Entwicklung mit alkalischer Entwicklungslösung eines pH's im Bereich von 9 bis 12 oder einer neutralen Entwicklungslösung eines pH's von weniger als 9, was das Ziel gemäß der vorliegenden Erfindung ist

[Patentliteratur 1] JP 2001-290271 A

[Patentliteratur 2] JP 2002-278083A

[Patentliteratur 3] JP 2006-39177A

[Patentliteratur 4] JP 2006-64952A

[Patentliteratur 5] JP 2008-265297A

[Patentliteratur 6] JP 2001-228614A

## OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

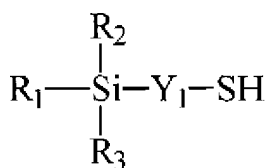
### PROBLEME, DIE DURCH DIE ERFINDUNG GELÖST WERDEN SOLLEN

**[0011]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial zur Verfügung zu stellen, das eine hohe Empfindlichkeit aufweist, keine Hintergrundflecken verursacht, selbst wenn eine Entwicklungsbehandlung mit einer neutralen Entwicklungslösung eines pH's von weniger als 9 oder einer alkalischen Entwicklungslösung eines pH's im Bereich von 9 bis 12 durchgeführt wird, das keine Hintergrundflecken hervorruft, selbst wenn es der Platte erlaubt war, über einen längeren Zeitraum nach der Entwicklungsbehandlung oder während des Druckens zu stehen, selbst wenn keine Gummibeschichtungsbehandlung durchgeführt wurde, und das eine exzellente Druckhaltbarkeit und Tintentransfereigenschaft zur Verfügung stellt.

### MITTEL, UM DIE PROBLEME ZU LÖSEN

**[0012]** Die Probleme der vorliegenden Erfindung können im wesentlichen durch das folgende Verfahren gelöst werden. Das heißt, in der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht auf dem Träger enthält das lichtempfindliche lithographische Druckplattenmaterial ein Polymer, synthetisiert unter Verwendung wenigstens einer Verbindung, die durch die im Folgenden erwähnte allgemeine Formel 1 verkörpert wird, und das eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe und wenigstens eine ausgewählt aus einer Carboxylgruppe und einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette aufweist.

[Chemische Formel 1]



Formel 1

**[0013]** In der Formel I verkörpern  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, und noch bevorzugter 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorausgesetzt, dass mindestens zwei von  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Alkoxygruppen verkörpern.  $\text{Y}_1$  verkörpert

eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und noch bevorzugter 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

## EFFEKTE DER ERFINDUNG

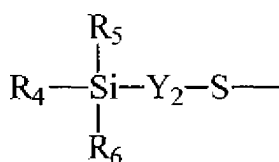
**[0014]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial erhalten werden mit einer hohen Empfindlichkeit, keine Hintergrundflecken verursachend, selbst wenn eine Entwicklungsbehandlung mit einer neutralen Entwicklungslösung eines pH's von weniger als 9 oder einer alkalischen Entwicklungslösung eines pH's im Bereich von 9 bis 12 durchgeführt wird, keine Hintergrundflecken verursachend, selbst wenn es der Platte erlaubt war, über einen längeren Zeitraum nach der Entwicklungsbehandlung oder während des Druckens zu stehen, selbst wenn keine Gummibehandlung durchgeführt wird, und zur Verfügung stellend exzellente Druckhaltbarkeit und Tintenabgabebeeigenschaft.

## BESTE AUSFÜHRUNGSFORM DER ERFINDUNG

**[0015]** Eine allgemeine Erklärung bezüglich eines Polymers, das unter Verwendung einer Verbindung synthetisiert wird, die durch die allgemeine Formel I dargestellt wird, wird zuerst ausgeführt. Das heißt, die Verbindung, repräsentiert durch die allgemeine Formel I, hat eine Mercaptogruppe in dem Molekül, so dass sie als ein sogenanntes Kettentransfermittel wirkt, was gut bekannt aus der radikalischen Polymerisationsreaktion ist. Ein Wasserstoffatom wird der Mercaptogruppe durch ein Radikal entzogen, welches eine aktive Zwischenstufe ist, gebildet während der radikalischen Polymerisationsreaktion, um ein Schwefelradikal zu generieren. Es ist gut bekannt gewesen, dass durch die Zugabe des Schwefelradikals zum Monomer eine radikalische Polymerisation wieder beginnt, und ein Polymer, in dem das Schwefelatom terminal gebunden ist, wird gebildet. Allerdings besteht das charakteristische Merkmal der Verbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel I und zu verwenden in der vorliegenden Erfindung, im Vorliegen eines Siliziumatoms, an das mindestens zwei Alkoxygruppe gleichzeitig in der Struktur gebunden sind. Die an das Siliziumatom gebundenen Alkoxygruppen werden leicht in der Gegenwart von Wasser hydrolysiert, um so in manchen Fällen Hydroxylgruppe(n) zu bilden. Oder anders, in manchen Fällen werden die durch die Hydrolyse gebildeten Hydroxylgruppen miteinander unter Ausbildung einer -Si-O-Si-Bindung kondensiert. Aus solch einer Situation heraus, wenn eine radikalische Polymerisation durchgeführt wird unter Verwendung der Verbindung, die durch die allgemeine Formel I dargestellt ist, können die folgenden zwei Polymere erhalten werden als ein Polymer mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette.

**[0016]** Der erste Fall ist ein Fall eines Polymers mit einer Gruppe, die durch die folgende allgemeine Formel II dargestellt wird, am Ende der Hauptkette des Polymers. In der vorliegenden Erfindung haben die Erfinder herausgefunden, dass das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial, das speziell die folgende Struktur umfasst, die Probleme lösen kann, die durch die vorliegende Erfindung gelöst werden sollen. Das heißt, es ist ein lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial, welches ein Polymer enthält, mit einer Gruppe, verkörpert durch die folgende allgemeine Formel II, am Ende der Hauptkette und mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette in der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht auf dem Träger.

[Chemische Formel 2]



Formel 2

**[0017]** In der allgemeinen Formel II verkörpern  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  jeweils unabhängig voneinander eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, weiter bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorausgesetzt, dass mindestens zwei von  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  Hydroxylgruppen oder Alkoxygruppen verkörpern.  $\text{Y}_2$  verkörpert eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, weiter bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

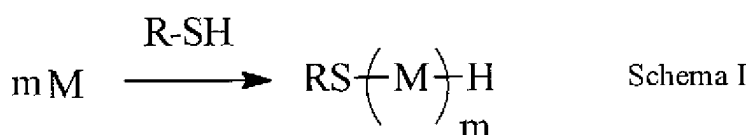
**[0018]** Ein anderer Falle ist ein Fall, in dem die Gruppen, verkörpert durch die oben erwähnte allgemeine Formel II, durch Dehydratation unter Ausbildung einer -Si-O-Si-Bindung kondensiert werden, wodurch die terminalen Gruppen des Polymers gebunden werden, um ein Polysiloxan zu bilden. Die Erfinder haben herausgefunden, dass das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial, umfassend die folgende Struktur, die

Probleme, die durch die vorliegende Erfindung gelöst werden sollen, in diesem Fall lösen kann. Das heißt, es ist ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial umfassend eine photohärtbare, lichtempfindliche Schicht auf einem Träger, enthaltend ein Polymer, in dem eine Einheit mit einer Polyorganosiloxanstruktur und einer Einheit mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und eine Carboxylgruppe oder eine Sulfonatgruppe an der Seitenkette durch ein Schwefelatom gebunden werden.

**[0019]** Zunächst wird das Polymer mit einer Gruppe verkörpert durch die oben erwähnte allgemeine Formel II, am Ende der Hauptkette und mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette erläutert.

**[0020]** Als eines der Verfahren, um verschiedene funktionelle Gruppen an das Ende der Hauptkette des Polymers einzuführen, hat ein Verfahren, bei dem eine radikalische Polymerisation eines Monomers (M) in Anwesenheit verschiedener Mercaptoverbindungen (R-SH), wie im folgenden Schema 1 dargestellt, durchgeführt wird, weite Verwendung gefunden.

[Chemische Formel 3]



**[0021]** Im oben erwähnten Schema I verkörpert m eine zugegebene molare Zahl von Monomer M, und es zeigt, dass die RS-Gruppe an das α-terminale Ende des Polymers mit einem Polymerisationsgrad von m bindet, und dass das Wasserstoffatom an das ω-terminale Ende desselben Polymers bei der Polymerisation bindet. Ebenso verkörpert R in der Formel  $-Y_1-Si(R_1)(R_2)(R_3)$  der oben erwähnten Formel I, und m verkörpert eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 1000, bevorzugter eine ganze Zahl im Bereich von 10 bis 100.

**[0022]** Es gibt einen bevorzugten Bereich in dem molaren Verhältnis des Monomers M zu der oben erwähnten zu verwendenden Mercaptoverbindung, und die bevorzugte Menge der Mercaptoverbindung, die zum Monomer M hinzugegeben ist, liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 60 mol-%, wie nachfolgend beschrieben, bevorzugter in einem Bereich von 1 bis 40 mol-%. Bezüglich der Polymerisationsbedingungen sind verschiedene Bedingungen, wie etwa eine Menge des hinzuzufügenden Polymerisationsinitiators, eine Polymerisationstemperatur, eine Monomerkonzentration etc. nicht besonders beschränkt und können aus einem aus der Technik wohl bekannten Bereich ausgewählt werden.

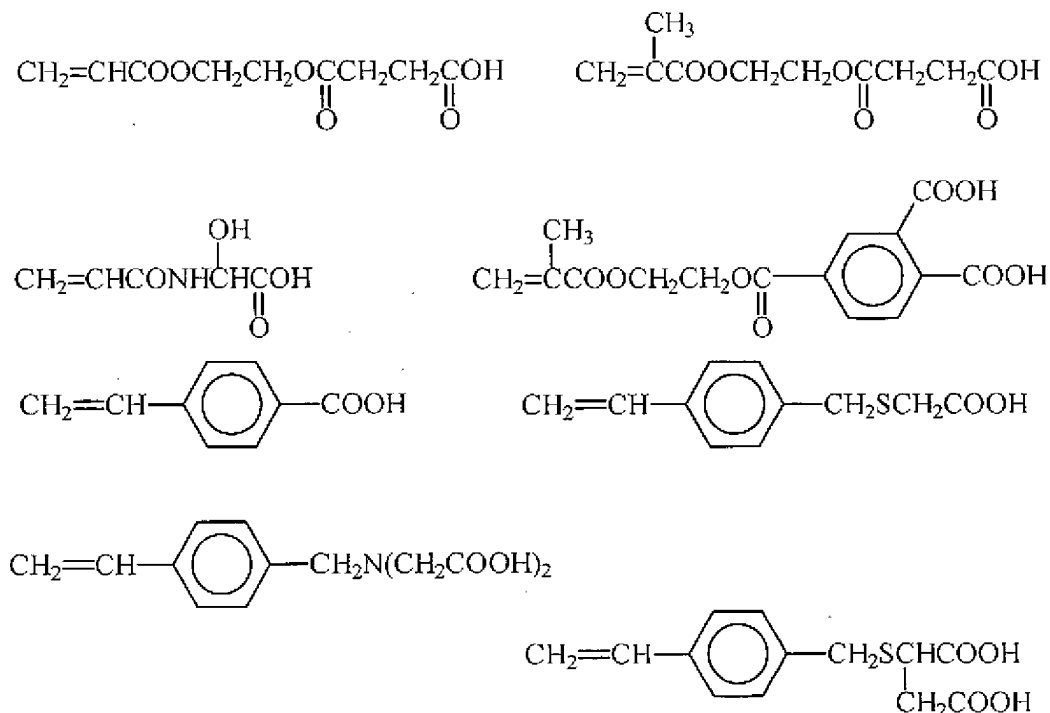
**[0023]** Durch Einführen verschiedener funktioneller Gruppen in die Gruppe R, an die in der oben angegeben Formel eine Mercaptoverbindung bindet, wird ein Polymer, in dem die RS-Gruppe in die α-terminale Position der verschiedenen funktionelle Gruppen besitzenden Polymerhauptkette eingeführt ist und das Wasserstoffatom (-H) in die ω-terminale Position derselben eingeführt ist, synthetisiert. In der vorliegenden Erfindung wird, als die zu verwendende Mercaptoverbindung (R-SH) die Mercaptoverbindung verwendet, die durch die oben erwähnte Formel I dargestellt ist, und verschiedene im Folgenden erwähnte Monomere werden in Gegenwart der oben erwähnten Verbindung polymerisiert, um ein Zielpolymer der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

**[0024]** Als besonders bevorzugte Beispiele der Verbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel I, können 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyl(diethoxy)methylsilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan etc. genannt werden.

**[0025]** Um besagtes Polymer der vorliegenden Erfindung zu erhalten, werden, in der Gegenwart der durch die oben erwähnte allgemeine Formel 1 verkörpert Verbindung, ein Monomer, das eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe an der Seitenkette zur Verfügung stellen muss, und ein Monomer mit einer Carboxylgruppe oder eine Sulfonatgruppe copolymerisiert, um ein sachgerechtes Polymer zu erhalten.

**[0026]** Das hierin verwendete Monomer mit einer Carboxylgruppe wird als erstes erläutert. Als Monomer mit einer Carboxylgruppe, das in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, kann insbesondere erwähnt und bevorzugt verwendet werden: eine Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, zum Teil veresterte Maleinsäure und verschiedene Arten von Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren, gezeigt in der folgenden chemischen Formel.

[Chemische Formel 4]



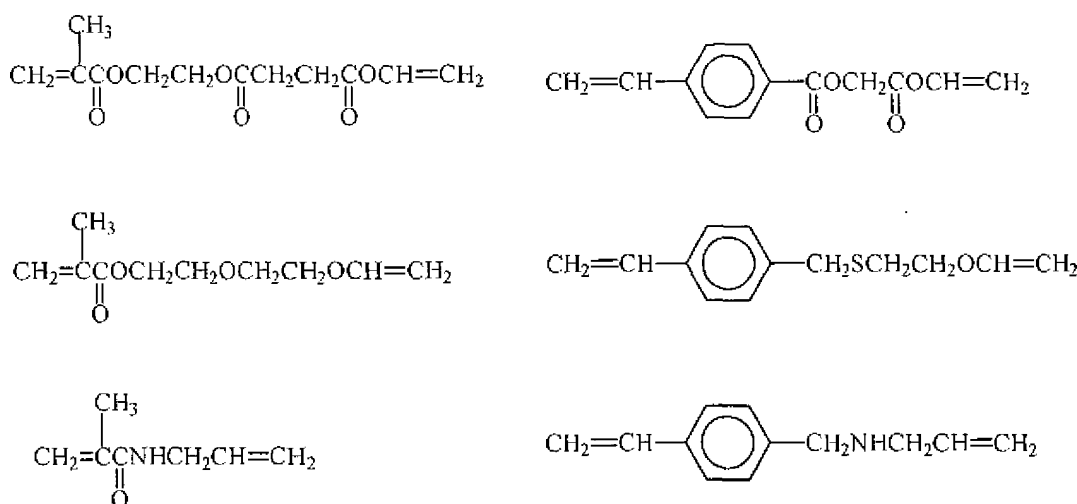
**[0027]** Als nächstes wird das Monomer mit einer Sulfonatgruppe, das ein anderes Element zur Bildung des Polymers der vorliegenden Erfindung ist, erläutert. Als Beispiele für ein solches Monomer mit einer Sulfonatgruppe können erwähnt werden: ein Alkalimetallsalz, Aminsatz und quartäres Ammoniumsalz der Vinylsulfonsäure, ein Alkalimetallsatz, Aminsatz und quartäres Ammoniumsalz der Styrolsulfonsäure, ein Alkalimetallsatz, Aminsatz und quartäres Ammoniumsalz der Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, ein Alkalimetallsatz, Aminsatz und quartäres Ammoniumsalz der Allylsulfonsäure, ein Alkalimetallsatz, Aminsatz und quartäres Ammoniumsalz der Methallylsulfonsäure, ein Alkalimetallsatz, Aminsatz und quartäres Ammoniumsalz des Methacrylsäure-3-sulfopropylesters, etc. als bevorzugte Beispiele. Das hierin erwähnte Alkalimetallsatz meint ein Natriumsatz, Kaliumsatz und Lithiumsatz. Das Aminsatz bedeutet ein Satz, gebildet durch Amine wie etwa Ammoniak, Triethylamin, Tributylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Dimethylaminomethanol, Diethylaminomethanol, Methylaminomethanol, Ethylaminomethanol, n-Butyldiethanolamin, t-Butyldiethanolamin, etc. als ein Amin, und das quartäre Ammoniumsalz bedeutet ein Satz gebildet durch Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetrapropylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Cholin, Phenyltrimethylammoniumhydroxid oder Benzyltrimethylammoniumhydroxid.

**[0028]** Als nächstes wird das Monomer, das einer Seitenketten eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe zur Verfügung stellt, um das Polymer der vorliegenden Erfindung zu bilden, erläutert. Für das hierin erwähnte Monomer können zwei verschiedene Typen von Monomeren erwähnt werden: Eines von diesen ist ein Monomer, das das Polymer mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe an der Seitenkette durch Polymerisation mit sich selbst gemäß dem oben erwähnte Schema I ergibt. Das andere ist ein Monomer, in das auf der Stufe der Polymerisierung des Monomers, gemäß dem oben erwähnten Schema I, noch keine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe in die Seitenkette eingeführt wird. Es wird verwendet, um die polymerisierbare Doppelbindungsgruppe in das Polymer, erhalten durch Polymerisation gemäß dem oben erwähnten Schema I, einzuführen.

**[0029]** Als Beispiele für das Vorangehende, zum Beispiel für das Monomer, das das Polymer mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppen an einer Seitenkette durch Polymerisation mit sich selbst ergibt, sei zum Beispiel ein (Meth)acrylsäureallylester genannt. Im Falle dieses Monomers gibt es zwei polymerisierbare Doppelbindungsgruppen in dem Molekül, und es bestehen bemerkenswerte Unterschiede in der Polymerisierbarkeit zwischen der der (Meth)acryloylgruppe und der der anderen Allylgruppe. Die Polymerisierbarkeit der ersteren ist deutlich hoch, so dass die Polymerisierung vorwiegend mit dem (Meth)acryloylteil voranschreiten wird, so dass ein Polymer, in dem eine Allylgruppe an einer Seitenkette hängt, gebildet werden kann. Folglich wird das erhaltene Polymer ein Polymer, in dem eine Allylgruppe, die eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe ist, an die Seitenkette gebunden ist. Als andere Beispiele für das Monomer, besitzend zwei Arten von polymerisierbaren Doppelbindungsgruppen mit deutlich unterschiedlicher Polymerisierbarkeit in dem Molekül,

können die nachfolgend gezeigten Moleküle erwähnt werden. In diesen Beispielen sind Verbindungen veranschaulicht, die alle eine (Meth)acryloylgruppe oder eine Styrolgruppe als höher polymerisierbare Gruppe besitzen und eine Vinylacetatestergruppe, eine Vinylethergruppe oder eine Allylgruppe als schlechter polymerisierbare Gruppe besitzen. Von diesen Beispielen ist die Vinylacetatestergruppe eine Gruppe mit extrem hoher Polymerisierbarkeit, wenn sie alleine vorhanden ist, wohingegen bei gleichzeitiger Anwesenheit einer (Meth)acryloylgruppe oder einer Styrolgruppe die Polymerisation der Vinylacetatestergruppe kaum verursacht wird, bis letztere durch Polymerisation verbraucht ist, so dass diese Eigenschaft benutzt wird. Dementsprechend ist es bevorzugt, wenn das Polymer der vorliegenden Erfindung unter Verwendung des Monomers, besitzend zwei Arten von polymerisierbaren Doppelbindungsgruppen im Molekül, synthetisiert werden soll, ein Polymer auf der Stufe zu erhalten, auf der die polymerisierbare Doppelbindungsgruppe mit einer geringeren Polymerisierbarkeit noch nicht polymerisiert ist, durch das Stoppen der Polymerisation während derselben, ohne die Polymerisation zu vervollständigen.

[Chemische Formel 5]

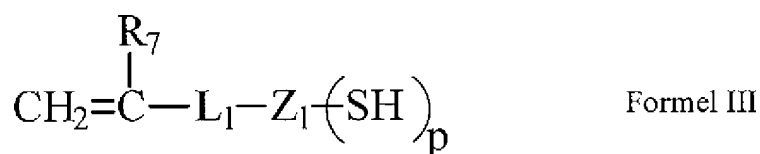


**[0030]** Als nächstes wird ein Monomer (im Folgenden als „ein Precursormonomer“ bezeichnet), das für die Einführung einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe in die Seitenkette, nachfolgend der Polymerisation des Schemas I zu verwenden ist, erläutert.

**[0031]** Das Monomer, das als ein Precursormonomer verwendet werden kann, ist ein Monomer mit sowohl der polymerisierbaren Doppelbindungsgruppen als auch ferner anderer reaktiver Gruppe. Als besagte reaktive Gruppe können erwähnt werden eine Hydroxylgruppe, Carboxylgruppe, Aminogruppe, Mercaptogruppe, Epoxy(glycidol)gruppe, Isocyanatgruppe, Halogenalkylgruppe, Säureanhydridgruppe, Aminogruppe und andere wohlbekannte reaktive Gruppen. Als Beispiele für die Verbindung, die als das Precursormonomer verwendet werden kann, können Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Glycidyl(meth)acrylat, Mercaptomethylstyrol, Aminostyrol, Chlormethylstyrol, Chioethylvinylether, Maleinsäureanhydrid, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat etc. erwähnt werden.

**[0032]** Als die Verbindung, die besonders bevorzugt als das oben erwähnte Precursormonomer verwendet werden kann, kann eine Verbindung, in der eine Mercaptogruppe über die heterocyclische Ringgruppe, verkörpert durch die folgende allgemeine Formel III, gebunden ist, erwähnt werden.

[Chemische Formel 6]



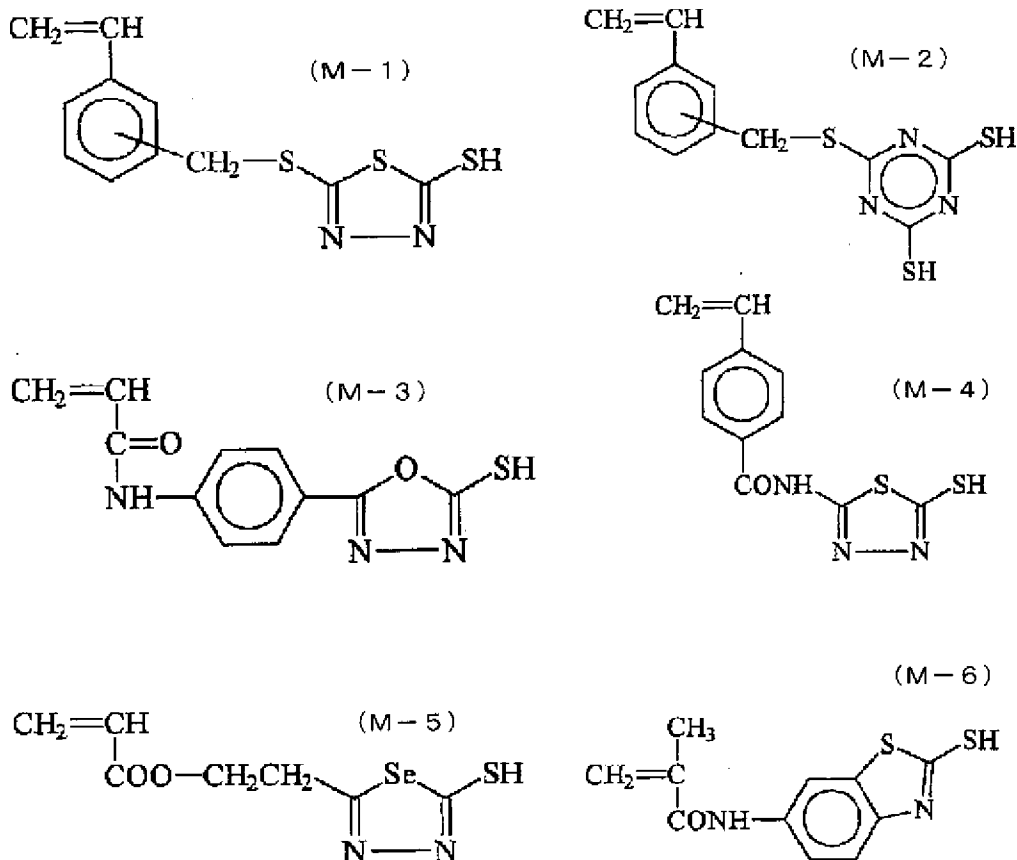
wobei  $\text{L}_1$  eine Verknüpfungsgruppe verkörpert,  $\text{R}_7$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe verkörpert.  $p$  verkörpert 1 oder 2.  $\text{Z}_1$  verkörpert eine heterocyclische Ringgruppe.

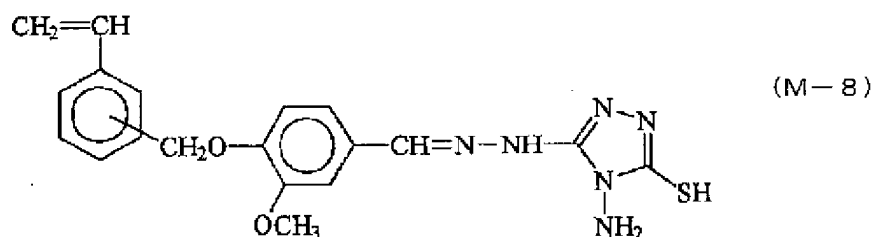
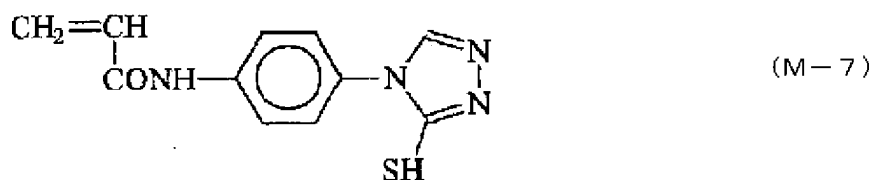


**[0033]** Als Verknüpfungsgruppe  $L_1$  kann erwähnt werden ein Sauerstoffatom, Schwefelatom, Alkylengruppe, Alkenylengruppe, Arylengruppe,  $-N(R_a)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-C(R_b)=N-$ ,  $-C(O)-$ , Sulfonylgruppe und eine Verknüpfungsgruppe, in der die oben erwähnten zusammengesetzt sind. Hier verkörpern  $R_a$  und  $R_b$  jeweils ein Wasserstoffatom, Alkylgruppe, Arylgruppe etc. Ferner kann die oben erwähnte Verknüpfungsgruppe Substituent(en) besitzen, wie etwa eine Alkylgruppe, Arylgruppe, Halogenatom, etc. Darüberhinaus ist die Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylengruppe und der Alkenylengruppe der Verknüpfungsgruppe  $L_1$  der allgemeinen Formel III bevorzugt in dem Bereich von 1 bis 20, und die Anzahl der Kohlenstoffatome der Arylgruppe ist bevorzugt in dem Bereich von 6 bis 20.

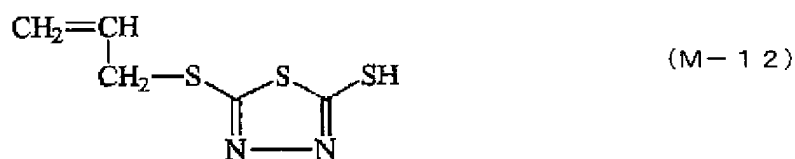
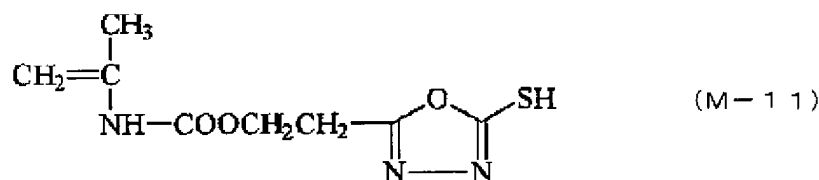
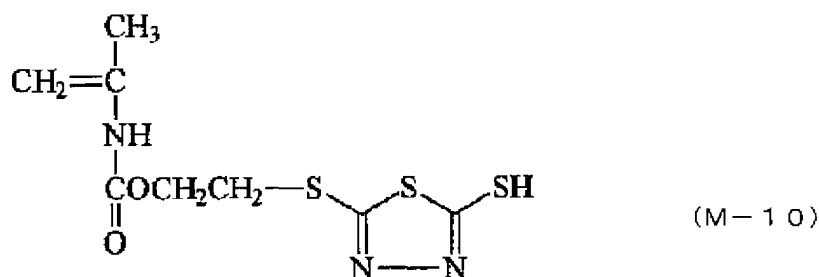
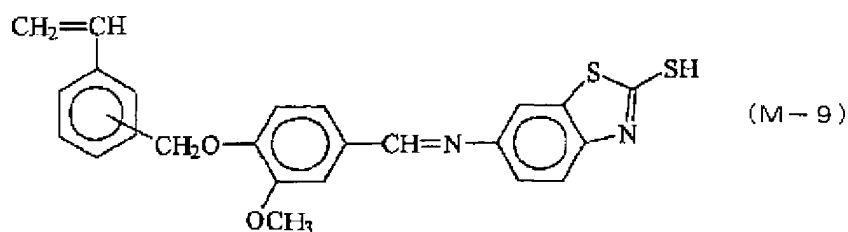
**[0034]** Als die heterocyclische Ringgruppe, gezeigt durch das oben erwähnte  $Z_1$ , kann erwähnt werden ein Stickstoff enthaltender heterocyclischer Ring wie ein Pyrrolring, Pyrazolring, Imidazolring, Triazolring, Tetrazolring, Isoxazolring, Oxazolring, Oxadiazolring, Isothiazolring, Thiazolring, Thiadiazolring, Thiatriazolring, Indolring, Indazolring, Benzimidazolring, Benzotriazolring, Benzoxazolring, Benzthiazolring, Benzselenazolring, Benzothiadiazolring, Pyridinring, Pyridazinring, Pyrimidinring, Pyrazinring, Triazimring, Chinolinring, Chinoxalinring etc., ein Furanring, ein Thiophenring etc., wobei ein oder mehrere Substituenten an diese heterocyclischen Ringe gebunden sein können. Beispiele für die Verbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel III, sind unten erwähnt, wobei die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

[Chemie Formel 7]





[Chemische Formel 8]



**[0035]** Als ein charakteristisches Merkmal der, wie oben erwähnt an den heterocyclischen Ring gebundenen, Mercaptogruppe kann erwähnt werden, dass diese eine höhere Acidität im Vergleich zu der Mercaptogruppe, die an einer Alkylgruppe gebunden ist, aufweist. Eine solche an die heterocyclische Ringgruppe gebundene Mercaptogruppe kann durch die Zugabe von beispielsweise einem organischen Amin etc., als eine relativ schwache Base etc., neutralisiert werden, um in einigen Fällen ein Salz zu bilden. Die Funktion der Mercaptogruppe als Kettentransfergruppe wird durch die Bildung eines Salzes mit einem organischen Amin etc. verringert, so dass die oben erwähnte Verbindung ein Precursorpolymer, vor dem Einführen der polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe an der Seitenkette, durch Ausführen einer Polymerisation (Schema I) unter Verwendung eines gewöhnlichen radikalischen Polymerisationsinitiators bilden kann. Dementsprechend kann in Gegenwart der Mercaptoverbindung der oben erwähnten allgemeinen Formel I (die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I bildet keine Salz in Gegenwart einer schwachen Base wie eines organischenamins

etc. und besitzt eine hohe Kettenübertragbarkeit), falls die Polymerisation unter Verwendung eines Salzes der Verbindung mit einer Mercaptogruppe, wie oben erwähnt, durchgeführt wird, das oben erwähnte Precursorpolymer gebildet werden.

**[0036]** Als eine Verbindung, die bevorzugt als das oben erwähnte organische Amin verwendet werden kann, können bevorzugt Verbindungen wie Ammoniak, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, Methylaminoethanol, Ethylaminoethanol, n-Butyldiethanolamin, t-Butyldiethanolamin etc. verwendet werden.

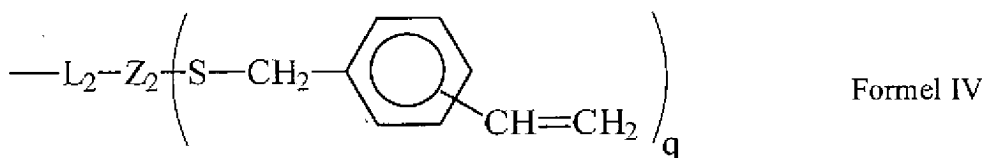
**[0037]** Durch Zugabe einer Verbindung mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe, die an das oben erwähnte Precursormonomer binden kann, zu einem Precursorpolymer, kann eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe in die Seitenketten des Precursorpolymer eingeführt werden. Als eine solche, eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe besitzende Verbindung können verschiedene Arten von Verbindungen, die bereits als ein eine reaktive Gruppe besitzendes Monomer bekannt sind, verwendet werden. Als die reaktive Gruppe kann erwähnt werden: eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe, eine Epoxy(glycidyl)gruppe, eine Halogenalkylgruppe, eine Säureanhydridgruppe und andere bekannte reaktive Gruppen. Als bevorzugte Beispiele für die Verbindung, die als Monomer mit einer reaktiven Gruppe verwendet werden kann, können erwähnt werden Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)-acrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Glycidyl(meth)acrylat, Chlormethylstyrol, Chlorethylvinylether, Maleinsäureanhydrid, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat Diethylaminoethyl(meth)acrylat, etc.

**[0038]** Wenn eine Verbindung, in der eine Mercaptogruppe über die heterocyclische Ringgruppe, verkörpert durch die zuvor erwähnte allgemeine Formel III gebunden ist, als ein Precursormonomer verwendet wird, kann Chlormethylstyrol als am meisten bevorzugtes Monomer mit besagter reaktiver Gruppe erwähnt werden. Die durch die Kombination der Mercaptogruppe und Chlormethylstyrol hervorgerufene Reaktion kann unter milden Bedingungen mit hoher Ausbeute ablaufen, so dass sie extrem bevorzugt verwendet werden kann.

**[0039]** Oder aber, als umgekehrte Kombination des Obigen, wie in den unten erwähnten Synthesebeispielen gezeigt, wird ein Precursorpolymer synthetisiert durch die Verwendung von Chlormethylstyrol als ein Precursormonomer, durch Zugabe von Mercaptomethylstyrol oder einer Verbindung, verkörpert durch die oben erwähnte Formel III, als ein Monomer mit einer reaktiven Gruppe, um die polymerisierbare Doppelbindungsgruppe in die Seitenkette des Precursormoleküls einzuführen, um eine Reaktion zu ermöglichen und um das Polymer der vorliegenden Verbindung in hoher Ausbeute zu erhalten, wobei die Methode bevorzugt verwendet werden kann.

**[0040]** Wenn eine an die Phenylgruppe gebundene Vinylgruppe als eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe, einzuführen in die Seitenkette des Polymers der vorliegenden Erfindung, verwendet wird, ist es besonders bevorzugt, da die Reaktivität der besagten Vinylgruppe hoch ist. Desweiteren ist es besonders bevorzugt, dass die Vinylgruppe an die Phenylgruppe gebunden ist, die durch einen heterocyclischen Ring verknüpft ist. In diesem Fall ist es charakteristisch, dass es eine gute Photohärtbarkeit und keine Härtungshemmung durch Sauerstoff aufweist, weiterhin stabil über die Zeit ist und eine gute Photohärtbarkeit ohne Erhitzen nach Photobestrahlung zeigt. Bevorzugte Beispiele für solch eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe, einzuführen in die Seitenkette, sind durch die nachfolgende allgemeine Formel IV gezeigt.

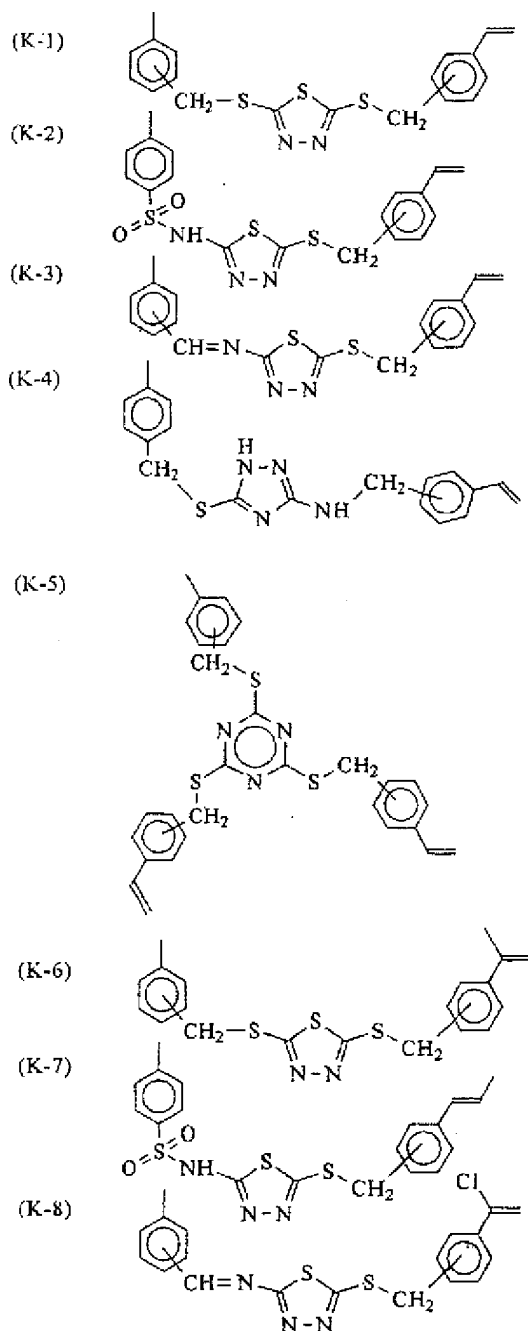
[Chemische Formel 9]



**[0041]** L<sub>2</sub> und Z<sub>2</sub> in der allgemeinen Formel IV sind gleich den in der oben erwähnten allgemeinen Formel III angegebenen L<sub>1</sub> und Z<sub>1</sub>. q verkörpert 1 oder 2.

**[0042]** Konkrete Beispiele der polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe sind gegeben durch die allgemeine Formel IV, wie unten erwähnt, wobei die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

[Chemische Formel 10]



**[0043]** Wenn das eine Carboxylgruppe aufweisende Monomer, wie im Vorangehenden erläutert, verwendet werden soll, kann das Polymer der vorliegenden Erfindung, das in einer alkalischen Entwicklungslösung mit einem pH im Bereich von 9 bis 12 löslich ist, erhalten werden. Oder aber, wenn das oben erwähnte, eine Sulfonatgruppe besitzende Monomer verwendet werden soll, kann das Polymer der vorliegenden Erfindung, das in neutraler Entwicklungslösung mit einem pH von weniger als 9 löslich ist, erhalten werden.

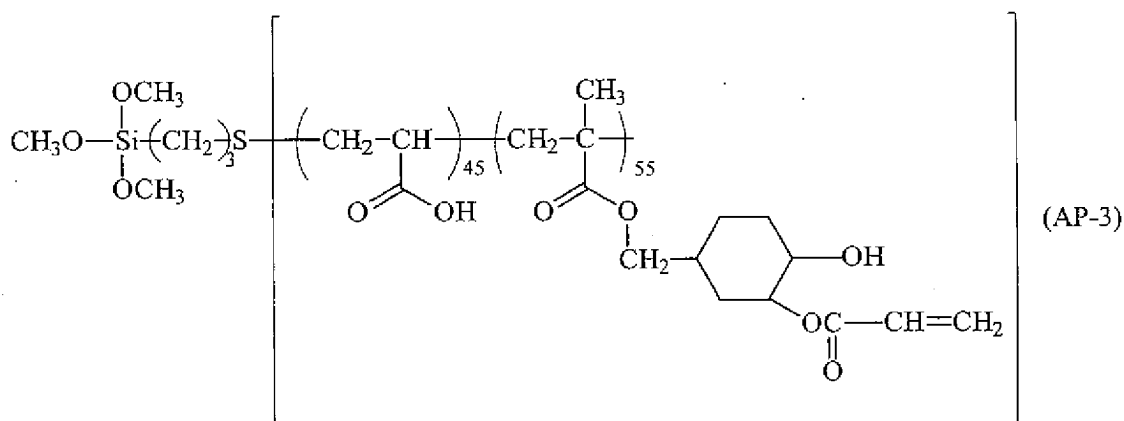
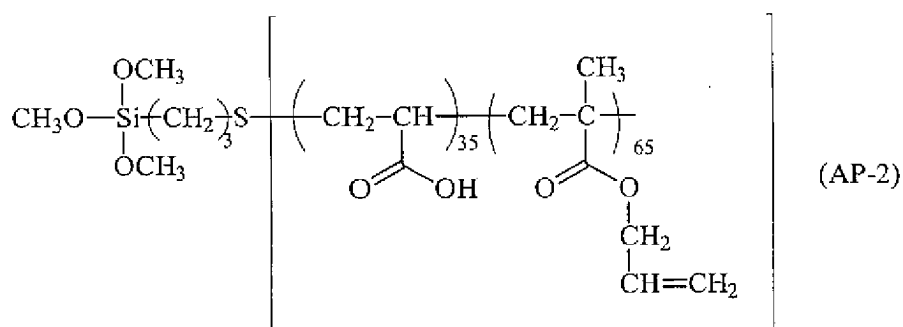
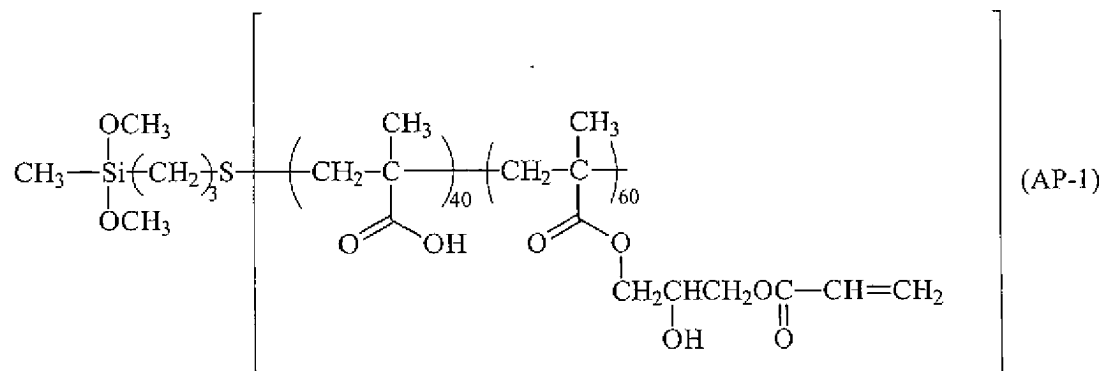
**[0044]** In dem Polymer der vorliegenden Erfindung können andere als die oben erwähnten Monomere als copolymerisierbare Monomere verwendet werden, zum Beispiel: Styrolerivate wie Styrol, 4-Methylstyrol, 4-Acetoxytolyl, 4-Methoxystyrol etc.; verschiedene Alkyl(meth)acrylate wie etwa Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat etc.; Monomere mit einem Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ring, wie etwa 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin, N-Vinylimidazol, N-Vinylcarbazol etc.; oder als ein Monomer mit einer quartären Ammoniumsalzgruppe können verwendet werden ein quartärisiertes Material durch Methylchlorid von 4-Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid, (Meth)acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, Dimethylaminopropylacrylamid etc.; ein quartärisiertes Material durch Methylchloride von N-Vinylimidazol; 4-Vinylbenzylpyridinium-

chlorid, etc.; oder (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamidderivate wie etwa (Meth)acrylamid, Dimethyl(meth)acrylamid, Diethyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid, Diaceton(meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, N-Methoxyethyl(meth)acrylamid, 4-Hydroxyphenyl(meth)acrylamid etc.; weiterhin Vinylester wie etwa Phenylmaleinsäureimid, Hydroxyphenylmaleinsäureimid, Vinylacetat, Chlorvinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylstearat, Vinylbenzoat etc. und Vinylether wie etwa Methylvinylether, Butylvinylether etc. und andere verschiedene Monomere wie etwa N-Vinylpyrrolidon, Acryloylmorpholin, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Allylalkohol, Vinyltrimethoxysilan etc. wahlweise als ein copolymerisierbares Monomer.

**[0045]** In diesem Fall, als das Verhältnis des die Carboxylgruppe enthaltenden Monomers oder des die Sulfonatgruppe enthaltenden Monomers in der Copolymerzusammensetzung, sind diese Monomere bevorzugt enthalten in einer Menge von 20 Gewichtsprozent oder mehr und 70 Gewichtsprozent oder weniger, noch bevorzugt 30 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent, weiterhin bevorzugt 35 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung als 100 Gewichtsprozent. Wenn diese in einem geringeren als dem oben angegeben Verhältnis vorliegen, gibt es einen Fall, in dem das Copolymer sich nicht in der alkalischen Entwicklungslösung mit einem pH im Bereich von 9 bis 12 oder in einer neutralen Entwicklungslösung eines pH's von weniger als 9 löst. Darüberhinaus gibt es einen Fall, wenn das Verhältnis dieser in dem Copolymer enthaltenen Monomere 60 Gewichtsprozent übersteigt, wo eine ausreichende Druckhaltbarkeit nicht erhalten werden kann.

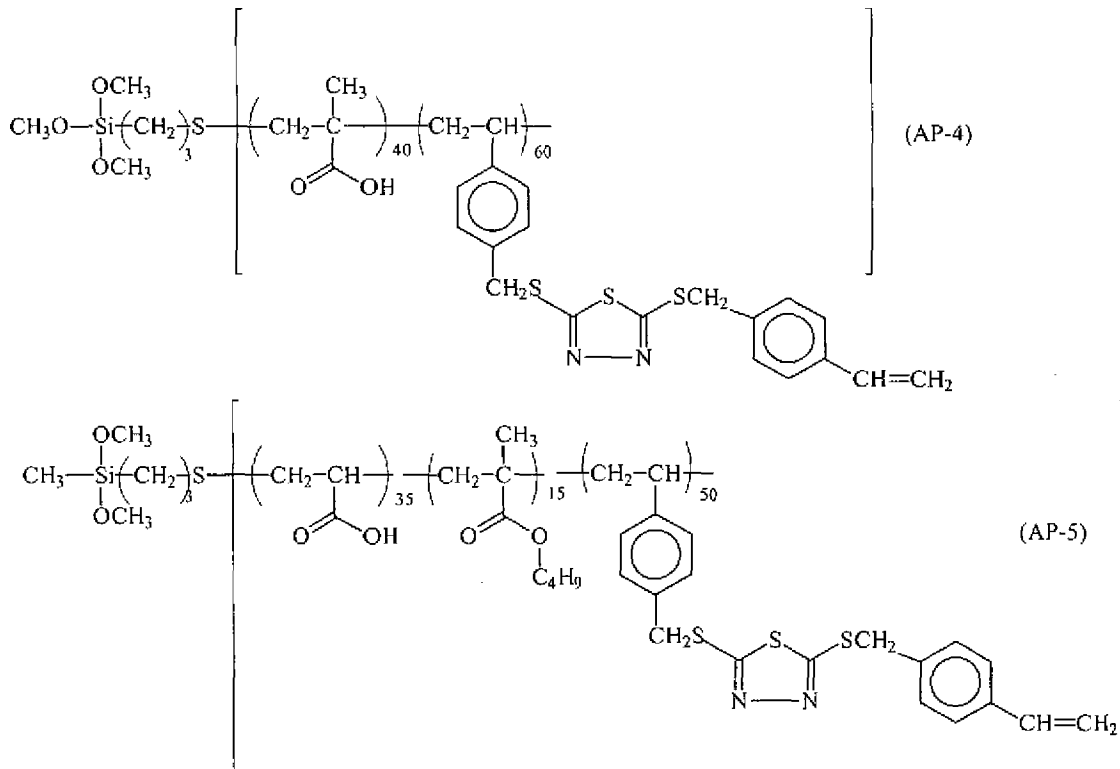
**[0046]** Bevorzugt in der vorliegenden Erfindung verwendete Beispiele für das Polymer besitzend eine Gruppe verkörpert durch die oben erwähnte Formel II am Ende der Hauptkette des Polymers und besitzend eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe und eine Carboxylgruppe an der Seitenkette sind wie unten erwähnt. Die Zahlen in den Figuren verkörpern ein Verhältnis der Copolymerzusammensetzung (Gewichtsverhältnis). Eine Struktur einer terminalen Gruppe wird am linken Ende der chemischen Formel der Figur gezeigt. In der Struktur der terminalen Gruppe schließt die an das Siliziumatom gebundene Alkoxygruppe den Fall ein, in dem diese durch Hydrolysereaktion in eine Hydroxygruppe umgewandelt wird.

[Chemische Formel 11]



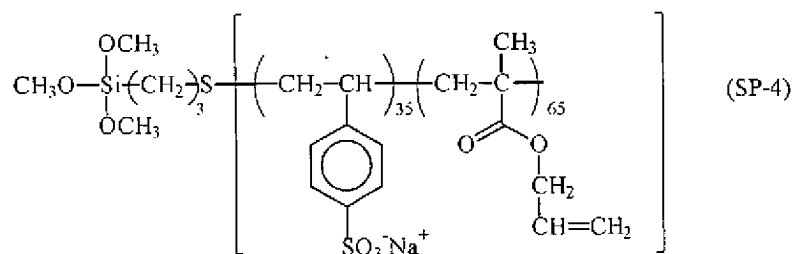
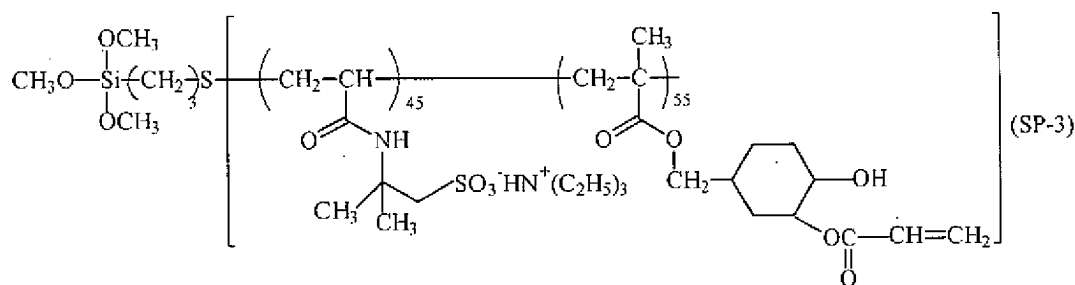
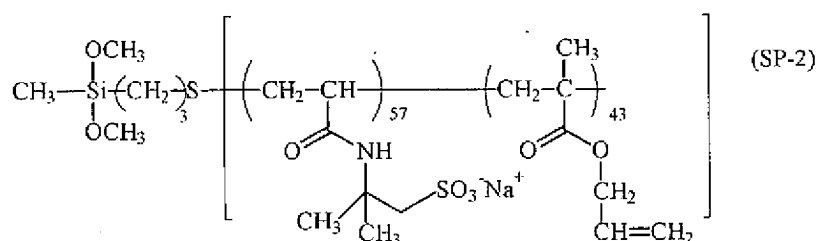
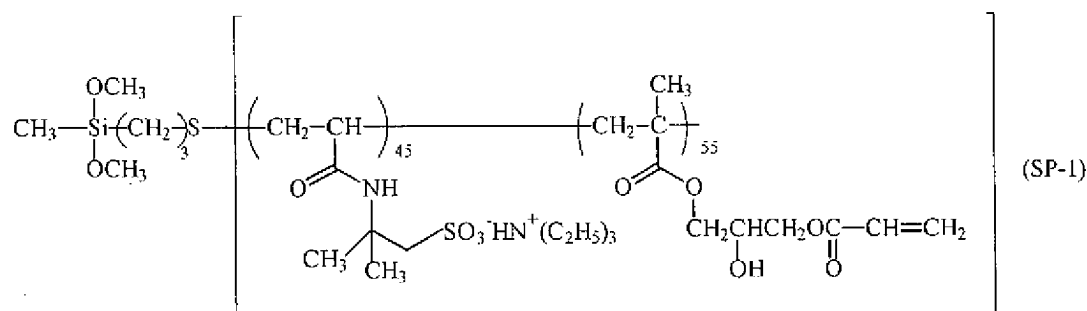
**[0047]** Als die am meisten bevorzugten Beispiele für das Polymer mit einer Gruppe verkörpert durch die oben erwähnte Formel II am Ende der Hauptkette und einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Carboxylgruppe an der Seitenkette kann ein Polymer erwähnt werden, in dem die polymerisierbare Doppelbindungsgruppe eine Phenylgruppe ist, an die eine Vinylgruppe durch einen Heteroring, wie zum Beispiel offenbart in JP 2001-290271A, gebunden ist. Beispiele für solch ein Polymer sind im Folgenden gezeigt. Die Zahlen in der Figur verkörpern ein Verhältnis der Copolymerzusammensetzung (Gewichtsverhältnis).

[Chemische Formel 12]



**[0048]** Beispiele für das Polymer mit der Gruppe, verkörpert durch die oben erwähnte Formel II am Ende der Hauptkette des Polymers, und mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette, die bevorzugt in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind im Nachfolgenden gezeigt. Die Zahlen in der Figur verkörpern ein Verhältnis der Copolymerzusammensetzung (Gewichtsverhältnis).

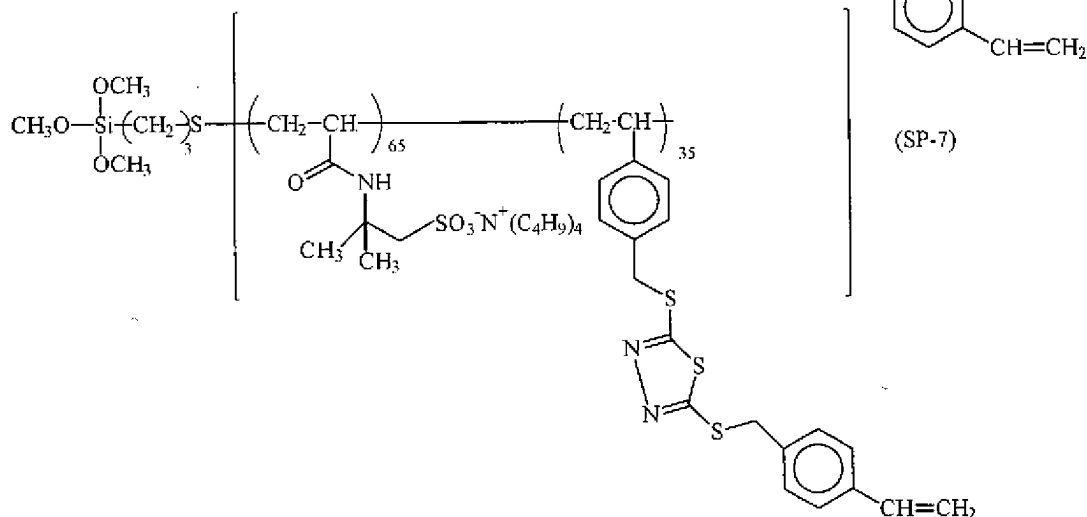
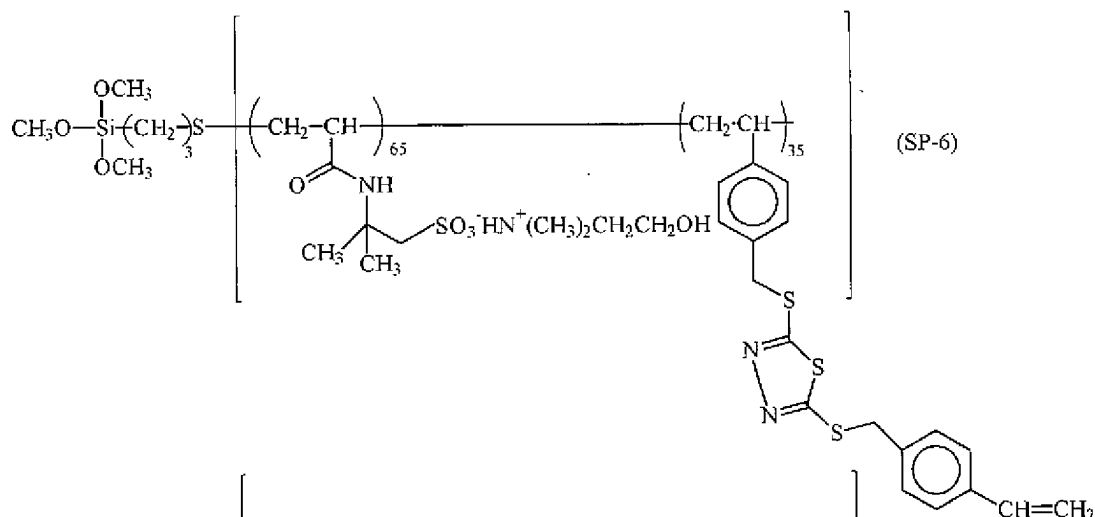
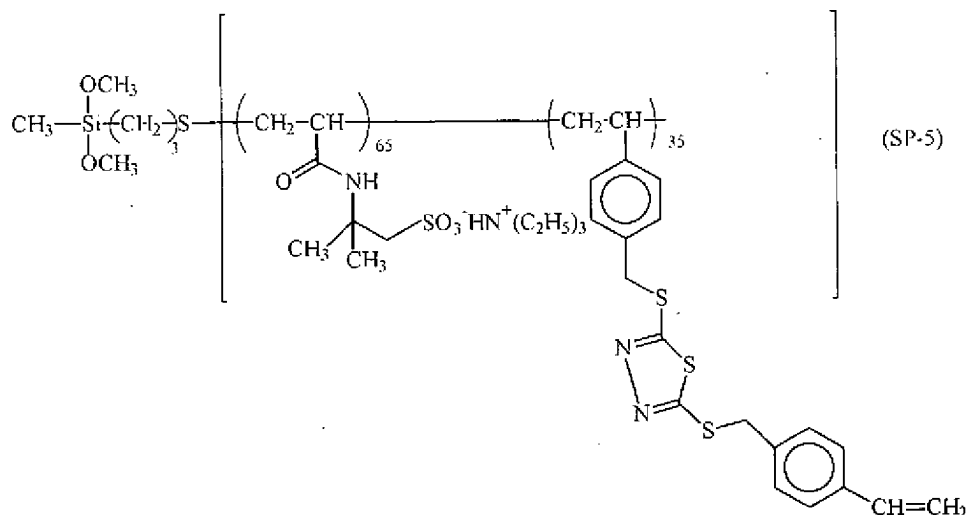
[Chemische Formel 13]



**[0049]** Als die am meisten bevorzugten Beispiele des Polymers, besitzend die Gruppe verkörpert durch die oben erwähnte Formel II am Ende der Hauptkette des Polymers, und besitzend eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe und eine Sulfonatgruppe an der Seitenkette, kann ein Polymer erwähnt werden mit einer Sulfonatgruppe und einer Phenylgruppe, an die eine Vinylgruppe durch einen Heteroring, wie beispielsweise beschrieben in JP 2008-265297A, gebunden ist. Die am meisten bevorzugten Beispiele des besagten Bindemittelpolymers sind nachfolgend erwähnt. Die Zahlen in der Figur verkörpern ein Verhältnis der Copolymerzusammensetzung (Gewichtsverhältnis).



## [Chemische Formel 14]



**[0050]** Es ist hier zu erwähnen, dass ein molares Verhältnis der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I und des Gesamtmonomers zum Zeitpunkt der Ausführung der oben erwähnten radikalischen Polymerisation extrem wichtig ist. Die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I hat mindestens zwei oder mehrere Alkoxygruppen in dem Molekül, und die Alkoxygruppe wird leicht in Wasser in der Gegenwart einer Säure oder im Alkalischen hydrolysiert, um eine Hydroxylgruppe zu werden, wie es aus der Technik wohl bekannt ist. Es ist ebenso wohl bekannt, dass die Hydroxylgruppe dehydratisiert oder kondensiert wird, um eine Polysiloxanbindung zu bilden, um ein Polymer oder ein Oligomer zu bilden, abhängig von den Bedingungen. Aufgrund dieser Tatsache ist klar, dass, beispielsweise, wenn die Verbindung der allgemeinen Formel II alleine oder in einer wässrigen, sauren oder alkalischen Lösung erhitzt wird, eine Polysiloxanverbindung aus der Lösung

ausgefällt wird. Allerdings haben die Erfinder herausgefunden, dass, wenn die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I in das Ende der Hauptkette des Polymers der vorliegenden Erfindung durch Polymerisation eingeführt wird, die Alkoxysilylgruppe verkörpert durch die oben erwähnte Formel II am Ende des Polymers eine extrem geringe Reaktivität der Polymerenden miteinander aufweist, selbst wenn die Hydrolysereaktion ausgeführt wird, und es ist schwierig, ein Polysiloxan durch Kondensation der Polymerenden zu bilden. Das heißt, wenn eine molare Zahl der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I 10 mol-% oder weniger, bezogen auf die molare Anzahl des gesamten zu verwendenden Monomers, beträgt, wird die gesamte Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I im Wesentlichen in das Ende der Hauptkette des Polymers eingeführt, um eine terminale Gruppe der Struktur, verkörpert durch die allgemeine Formel II, zur Verfügung zu stellen. Auf der anderen Seite existiert, wenn die molare Anzahl der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I 10 mol-% oder mehr, bezogen auf die molare Anzahl des gesamten zu verwendenden Monomers, beträgt, dort die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I, die nicht in der radikalischen Polymerisation in der Lösung teilnimmt, anders als die in das Ende der Polymerhauptkette einzuführende Gruppe. Für den Fall, dass Wasser in dem Polymerisationssystem vorliegt und das Medium sauer oder basisch ist, haben die Erfinder herausgefunden, dass die Mercaptoverbindungen der allgemeinen Formel I miteinander und die terminale Gruppe am Ende der Hauptkette der allgemeinen Formel II und die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I kondensiert wurden, um eine Bindung auszubilden, wobei eine Polysiloxanstruktur gebildet wurde. In diesem Fall, wie das letztendlich erhaltende Polymer, kann ein Polymer, besitzend eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe und eine Carboxylgruppe oder eine Sulfonatgruppe an der Seitenkette, gebildet werden, das auf ein Polymer mit einem Polysiloxangerüst aufgepfropft wird.

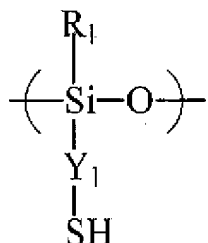
**[0051]** Wie im Vorangehenden erläutert, kann es in den zwei Fällen, in denen eine Gruppe, verkörpert durch die oben erwähnte allgemeine Formel II, in das Ende der Hauptkette des Polymers eingeführt wird und es zu einem Polymer, besitzend ein Polysiloxangerüst, aufgepfropft wird, klassifiziert werden, durch die Art der Zugabe der Mercaptoverbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel I. Das heißt, wenn ein Monomer zur Bereitstellung einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe zur Seitenkette und ein Monomer, besitzend eine Carboxylgruppe oder eine Sulfonatgruppe, copolymerisiert werden sollen, wenn die Mercaptoverbindung unmittelbar zugegeben wird, bevor ein Polymerisationsinitiator zugegeben wird, läuft die Polymerisation vor der Bildung des Polysiloxans durch die Mercaptoverbindung, und die Mercaptoverbindung wird effektiv in das Ende der Hauptkette des Polymers durch Kettentransferreaktion eingeführt, wobei die Gruppe der allgemeinen Formel II selektiv in das Ende der Hauptkette des Polymers eingeführt werden soll. Entgegen dem im vorangehenden Genannten kann, bei der absichtlichen Bildung eines Polymers mit einem Polysiloxangerüst, über eine ausreichende Zeitdauer hinweg, sodass die Bildung eines Polysiloxans vor der Initiation der Polymerisierung gefördert wird, eine Pfpfropfpolymerisation desselben selektiv hervorgerufen werden.

**[0052]** In einer Anwendung des lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterials, das eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ist der Fall, in dem bemerkenswerte Effekte betreffend die Verbesserung einer Plattenkonservierungsstabilität und die Verhinderung von Hintergrundflecken herausgefunden werden können, in der im Vorangehenden erwähnten Erklärung, ein Fall, bei dem eine molare Anzahl der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I 10 mol-% oder weniger beträgt, bezogen auf die molare Anzahl des gesamten zu verwendenden Monomers, bevorzugt 0,5 mol-% bis 10 mol-% und weiter bevorzugt 1 mol-% bis 10 mol-%. In diesen Fall ist ein Molekulargewicht des gebildeten Polymers der vorliegenden Erfindung, hinsichtlich des Gewichtsmittelmolekulargewichts, in dem Bereich vom 5.000 bis 200.000, noch bevorzugter in dem Bereich von 10.000 bis 200.000, weiter bevorzugt in dem Bereich von 20.000 bis 150.000. Liegt das Molekulargewicht oberhalb des oben erwähnten Bereiches, so ist das Verhältnis der Gruppe der allgemeinen Formel II als die terminale Gruppe, belegt in dem Polymer, gering, sodass die Effekte der vorliegenden Erfindung in einigen Fällen nicht erhalten werden können. Ebenso ist, wenn das Gewichtsmittelmolekulargewicht kleiner als 5.000 ist, wenn es in dem unten erwähnten lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterial verwendet wird, die Druckhaltbarkeit in einigen Fällen minderwertig. Ein Verhältnis der molaren Zahl der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I und der molaren Zahl des gesamten Monomers, um das Molekulargewicht in dem oben beschriebenen Bereich zu erhalten, ist bevorzugt in einem Bereich von 0,005:1 bis 0,1:1, noch bevorzugter in einem Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1, weiter bevorzugt in einem Bereich von 0,02:1 bis 0,1:1.

**[0053]** In einer Anwendung für das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial, das eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, ist der Fall, in dem besondere Effekte gegen das Problem der Linienverdünnung während des Druckens, das Problem in der Abnahme der Punktfläche und weiterhin die Abnahme in der Tintenabgabeeigenschaft während des Druckens herausgefunden werden können, in der oben erwähnten Erklärung, ein Fall, bei dem eine molare Anzahl der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I 10 mol-% oder mehr ist, bezogen auf die molare Anzahl des gesamten zu verwendenden Monomers, bevorzugt 10 mol-% bis 60 mol-% und weiter bevorzugt 10 mol-% bis 40 mol-%. In diesem Fall, wie im Vorangehenden

erwähnt, wird aufgrund der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I, vorliegend in einer Menge größer als zur Verwendung als Kettentransfermittel, ein Polymer, besitzend ein Polysiloxanskelett, in dem Polymerisationssystem geformt. Das zu dieser Zeit gebildete Polysiloxangerüst kann andere Strukturen aufweisen als das Gerüst in dem Fall, in dem die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I zwei Alkoxygruppen besitzt, und in dem Fall, in dem es drei Alkoxygruppen besitzt. In dem vorangehenden Fall mit 2 Gruppen, wenn  $R_1$  eine Alkylgruppe in der allgemeinen Formel I ist, wird ein Polymer mit einen linearen Polysiloxangerüst wie unten erwähnt gebildet.

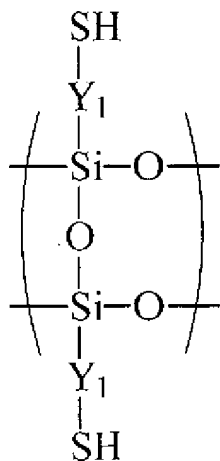
[Chemische Formel 15]



wobei  $R_1$  und  $Y_1$  dieselbe Bedeutung wie im Vorangehenden definiert haben.

**[0054]** Wenn die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I 3 Alkoxygruppen besitzt, wird ein Leitertyp-Polysiloxangerüst, wie in der folgenden Formel gezeigt, gebildet.

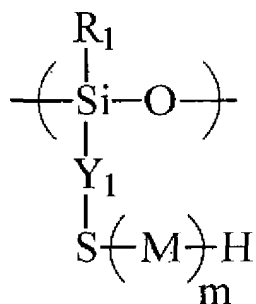
[Chemische Formel 16]



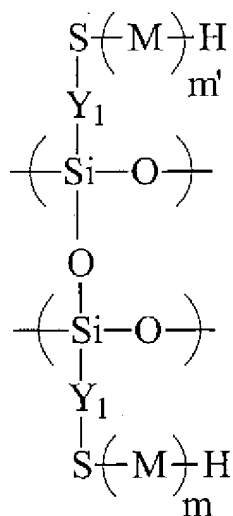
wobei  $Y_1$  dieselbe Bedeutung hat, wie im Vorangehenden definiert.

**[0055]** In den im vorangehenden erwähnten jeweiligen Fällen, wenn das Monomer M unter solchen Bedingungen polymerisiert wird, werden Polymere, in denen das Monomer M auf die Polysiloxangerüste der unten gezeigten Struktur aufgepfropft wird, jeweils gebildet. In den folgenden Formeln verkörpern  $m$  und  $m'$  optional ganze Zahlen, und  $R_1$  und  $Y_1$  haben dieselben Bedeutungen wie oben definiert.

[Chemische Formel 17]



[Chemische Formel 18]

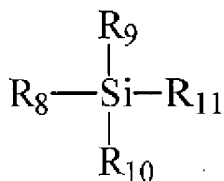


**[0056]** Wie oben erwähnt, ist solches, in der vorangehenden Beschreibung durch das Monomer M schematisch gezeigte, spezifisch ein Gemisch, um ein Copolymer, umfassend ein Monomer, zur Verfügung zu stellen, um eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe und ein Monomer mit einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette zur Verfügung zu stellen. Demzufolge ist das in der vorliegenden Erfindung erhaltene Polymer in diesem Fall ein Polymer, in dem eine Einheit mit der oben erwähnten Polyorganosiloxanstruktur und eine Einheit mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette über ein Schwefelatom gebunden sind. Ein Monomer, um eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe zur Verfügung zu stellen, oder ein Monomer, um eine Carboxylgruppe oder Sulfonatgruppe an der Seitenkette zur Verfügung zu stellen, kann als dasselbe Monomer bezeichnet werden, wie die verschiedenen zu benutzenden Monomere, um ein Polymer zu erhalten mit einer Gruppe, die durch die allgemeine Formel II am Ende der Hauptkette dargestellt wird und mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette, wie oben gezeigt ist.

**[0057]** Um eine Einheit mit der Polyorganosiloxanstruktur deutlicher zu bilden, ist es bevorzugt, ein Verfahren zu verwenden, in dem die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I einer Hydrolyse in der Gegenwart von Wasser und einer folgenden Polykondensation vor der Polymerisation unterzogen wird, um eine Polyorganosiloxanstruktureinheit mit einer Mercaptogruppe an der Seitenkette zu bilden.

**[0058]** Als das Monomer zur Bildung der Polyorganosiloxanstruktureinheit wird eine Verbindung, die verwendet werden kann in Kombination mit der Verbindung mit der durch die oben erwähnte allgemeine Formel I gezeigten Struktur die folgende erwähnte allgemeine Formel V gezeigt.

[Chemische Formel 19]



Formel V

**[0059]** In der allgemeinen Formel V verkörpern die Substituenten  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe etc., bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, weiter bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen wie eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe etc., bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, weiter bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder eine Arylgruppe, die Substituent(en) haben kann, mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie eine Phenylgruppe etc., bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorausgesetzt, dass mindestens zwei von  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}_{11}$  Alkoxygruppen sind. Als bevorzugte Beispiele für die Verbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel V, können Verbindungen wie etwa Tetramethylorthosilicat, Tetraethylorthosilicat, Tetrapropylorthosilicat, Tetrabutylorthosilicat, Methyltrimethoxysilan, Methyltrietoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Trimethoxypropylsilan, Isobutyltrimethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Octadecyltrimethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan etc. erwähnt werden, und eine Vielzahl von Verbindungen kann aus diesen Verbindungen ausgewählt werden.

**[0060]** Durch Verwendung der Mercaptoverbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel I, allein oder in Kombination mit der Silanverbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel V, werden sie einer Hydrolyse in der Gegenwart von Wasser und der folgenden Polykondensation zur Bildung einer Polyorganosiloxanstruktureinheit, besitzend eine Mercaptogruppe an der Seitenkette, unterworfen.

**[0061]** Hier, im letzteren Fall des Vorangehenden, d. h., wenn die Mercaptoverbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel I, und die Silanverbindung, verkörpert durch die allgemeine Formel V, zusammen verwendet werden, um vorläufig ein Polyorganosiloxan zu synthetisieren mit einer Mercaptogruppe an der Seitenkette, und dann die oben erwähnte Pfropfpolymerisation in Gegenwart des oben Erwähnten auszuführen ist, ist ein Verhältnis der gesamten molaren Zahl, in der die molare Zahl der Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I und die Silanverbindung der allgemeinen Formel V verknüpft werden, in Bezug auf die molare Zahl des gesamten in der Pfropfpolymerisation zu verwendenden Monomers, bevorzugt 10 mol-% oder mehr, und ähnlich in dem Fall, in dem ein Polyorganosiloxan synthetisiert wird alleine durch die Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I, und es wird verwendet für die Pfropfpolymerisation, bevorzugt 10 mol-% bis 60 mol-%, weiter bevorzugt 10 mol-% bis 40 mol-%.

**[0062]** Zur Zeit der Hydrolyse und Polykondensation der oben erwähnten Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel I oder der damit zu benutzenden Silanverbindung der allgemeinen Formel V, durch Ausführen der Reaktion in der Gegenwart von Wasser, welches die gesamte molare Anzahl der beiden Silanverbindungen übersteigt, unter sauren oder alkalischen Bedingungen, kann die Polyorganosiloxanstruktureinheit mit guter Ausbeute gebildet werden. Als unter den sauren Bedingungen zu verwendender saurer Katalysator kann erwähnt werden: eine anorganische Säure wie etwa Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. oder eine organische Säure wie etwa p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäuremonohydrat, Sulfonsäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Essigsäure, Ameisensäure etc..

**[0063]** Ebenso kann als basischer Katalysator, der unter basischen Bedingungen zu verwenden ist, verwendet werden: ein Metallhydroxid wie etwa Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid etc., ein Carbonat wie etwa Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat etc., oder ein Metallalkoxid wie etwa Natriummethoxid, Natriumethoxid, Kaliummethoxid, Kaliumt-butoxid, Magnesiummethoxid, Magnesiumethoxid etc., und ferner kann bevorzugt verwendet werden ein primäres Amin wie etwa Methylamin, Ethylamin, Butylamin, Monoethanolamin etc., ein sekundäres Amin wie etwa Diethylamin, Dibutylamin etc., ein tertiäres Amin wie etwa Triethylamin, Diisopropylethylamin, Dimethylaminoethanol, Triethanolamin etc., und weiterhin eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Ringverbindung wie etwa Pyridin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) etc..

**[0064]** Die Menge des zu verwendenden sauren Katalysators oder basischen Katalysators ist gewöhnlich in dem Bereich von 0,001 Gewichtsteilen bis 25 Gewichtsteilen, bevorzugt 0,01 Gewichtsteilen bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf die gesamte zu verwendende Silanverbindung als 100 Gewichtsteile. Die Reaktionstem-

peratur ist gewöhnlich in einem Temperaturbereich von 0°C bis zu einem Siedepunkt des zu verwendenden Lösemittels, bevorzugt in einem Bereich von 15°C bis 130°C. Ist die Reaktionstemperatur zu gering, so gibt es einen Fall, in dem der Fortschritt der Kondensationsreaktion unzureichend wird. Auf der anderen Seite wird es schwierig, eine Gelbildung zu vermeiden, wenn die Reaktionstemperatur zu hoch ist. Die Reaktion ist gewöhnlich innerhalb einiger Minuten bis einiger 10 Stunden abgeschlossen.

**[0065]** Es gibt einen bevorzugten Bereich des Molekulargewichts der Polyorganosiloxanstruktureinheit. Dieses ist bevorzugt in dem Bereich von 500 bis 20.000, noch bevorzugter in einem Bereich von 1.000 bis 10.000, weiter bevorzugt in einem Bereich von 1.000 bis 5.000 im Gewichtsmittelmolekulargewicht hinsichtlich Polystyrol. Liegt ein geringeres als das oben erwähnte Molekulargewicht vor, gibt es einen Fall, in dem die Effekte der vorliegenden Erfindung in einigen Fällen nicht beobachtet werden können. Ebenso gibt es einen Fall, wenn das Molekulargewicht 20.000 übersteigt, in dem in einigen Fällen ein Lösungsmittelunlösliches Gel gebildet wird, wobei ein einheitliches Polymer der vorliegenden Erfindung in einigen Fällen nicht erhalten werden kann.

**[0066]** Wenn das Polymer der vorliegenden Erfindung erhalten werden soll durch Synthetisieren eines Precursorpolymeres, das auf einer Polyorganosiloxanstruktureinheit aufgepfropft ist, und dann eine polymerisierbare Doppelbindungsgruppe in das besagte Precursorpolymer eingeführt wird, ist das Verfahren zur Einführung der polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe das gleiche wie im Falle des Polymeres der vorliegenden Erfindung mit einer Gruppe der im vorangehenden erwähnten allgemeinen Formel 11 am Ende der Seitenkette. In Bezug auf das konkrete synthetische Verfahren wird diese durch das im Nachfolgenden erwähnte synthetische Beispiel detaillierter erläutert.

**[0067]** Das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die photohärtbare, lichtempfindliche Schicht auf dem Träger synthetisiert wird unter Verwendung der Verbindung, verkörpert durch die oben erwähnte Formel I, und das Polymer mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an der Seitenkette enthält, und wie für die anderen Verbindungen, können die folgenden Verbindungen erwähnt werden.

**[0068]** In der photohärtbaren lichtempfindlichen Schicht des lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt ein Photopolymerisationsinitiator, ein Radikal durch Photobestrahlung erzeugend, enthalten. In der vorliegenden Erfindung können optionale Verbindungen verwendet werden, solange sie grundsätzlich ein Radikal bilden, neben den nachfolgenden veranschaulichten verschiedenen Verbindungen. Als Photopolymerisationsinitiator können zum Beispiel erwähnt werden: (a) aromatische Ketone, (b) organische Peroxide, (c) Hexaaryldiimidazolverbindungen, (d) Ketoximesterverbindungen, (e) Aziniumverbindungen, (f) Titanocenverbindungen, (g) Trihalogenalkyl-substituierte Verbindungen und (h) organische Borsalzverbindungen etc..

**[0069]** Als bevorzugte Beispiele für die aromatischen Ketone (a) als Photopolymerisationsinitiator können erwähnt werden eine Verbindung mit einem Benzophenongerüst oder Thioxanthongerüst, a-Thiobenzophenonverbindungen offenbart in JP S47-6416B, Benzoinetherverbindungen offenbart in JP S47-3981 B, a-substituierte Benzoinverbindungen offenbart in JP S47-22326B, Benzoinderivate offenbart in JP S47-23664B, Aroylphosphonsäureester offenbart in JP S57-30704B, Dialkoxybenzophenone offenbart in JP S60-26483B, Benzoinether offenbart in JP S60-26403B und JP S62-81345A, p-Di(dimethylaminobenzoyl)benzol offenbart in JP H2-211452A, ein thiosubstituiertes aromatisches Keton offenbart in JP S61-194062A, Acylphosphinsulfide offenbart in JP H2-9597B, Acylphosphine offenbart in JP H2-9596B, Thioxanthone offenbart in JP S63-61950B, Coumarine offenbart in JP S59-42864B.

**[0070]** Als das organische Peroxid (b), das ein weiteres Beispiel für den Photopolymerisationsinitiator gemäß der vorliegenden Erfindung ist, sind so gut wie alle organische Verbindungen mit einer oder mehreren Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen in dem Molekül, eingeschlossen und es sei bevorzugt zum Beispiel erwähnt: Peroxidester wie etwa 3,3',4,4'-Tetra(t-butylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-amyloperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-hexylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(t-octylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(cumylperoxycarbonyl)benzophenon, 3,3',4,4'-Tetra(p-isopropylcumylperoxycarbonyl)benzophenon, Di-t-butylidiperoxisophthalat etc..

**[0071]** Als das Hexaaryldiimidazol (c), das ein anderes Beispiel des bevorzugt in der vorliegenden Erfindung verwendeten Photopolymerisationsinitiators ist, können erwähnt werden: Lophindimere offenbart in JP S45-37377B und JP S44-86516B, zum Beispiel 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o,p-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(m-methoxyphenyl)biimidazol, 2,2'-Bis(o,o'-dichlorphenyl)-4,4',

5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-methylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, 2,2'-Bis(o-Trifluormethylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol etc..

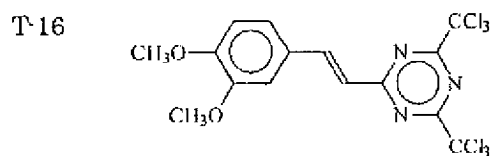
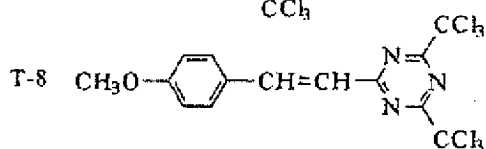
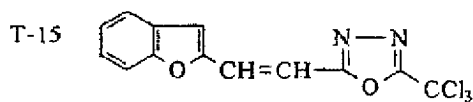
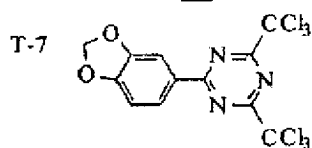
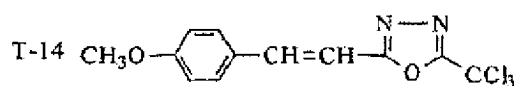
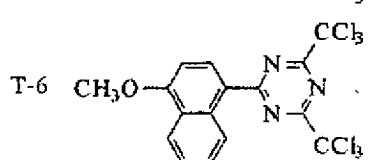
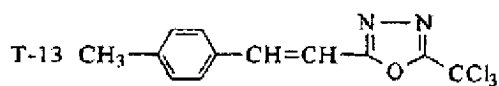
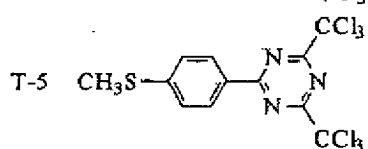
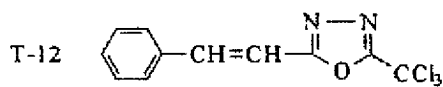
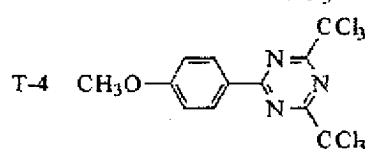
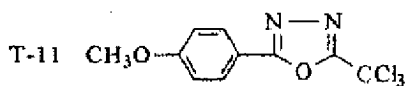
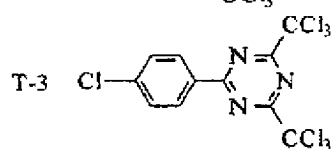
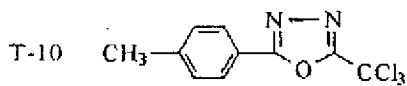
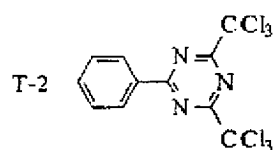
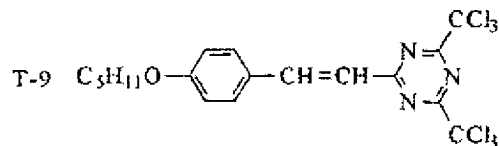
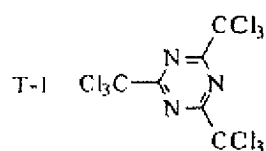
**[0072]** Als der Ketoximester (d), der ein weiteres Beispiel des Photopolymerisationsinitiators gemäß der vorliegenden Erfindung ist, kann erwähnt werden: 3-Benzoyloxyiminobutan-2-on, 3-Acetoxyiminobutan-2-on, 3-Propionyloxyiminobutan-2-on, 2-Acetoxyiminopentan-3-on, 2-Acetoxyimino-1-phenylpropan-1-on, 2-Benzoyloxyimino-1-phenylpropan-1-on, 3-p-Toluolsulfonyloxyiminobutan-2-on, 2-Ethoxycarbonyloxyimino-1-phenylpropan-1-on, etc..

**[0073]** Beispiele für die Aziniumsalzverbindung (e), die ein weiteres Beispiel des Photopolymerisationsinitiators ist, können Verbindungsgruppen mit einer N-O-Bindung genannt werden, wie offenbart in JP S63-138345A, JP S63-142345A, JP S63-142346A, JP S63-143537A und JP S46-42363B.

**[0074]** Beispiele für die Titanocenverbindung (f), die ein weiteres Beispiel des Photopolymerisationsinitiators ist, können zum Beispiel erwähnt werden verschiedene Titanocenverbindungen, wie offenbart in JP S59-152396A, JP S61-151197A, JP S63-41483A, JP S63-41484A, JP H2-249A, JP H2-291A, JP H3-27393A, JP H3-12403A, JP H6-41170A etc., und sie können bevorzugt verwendet werden. Als konkrete Titanocenverbindungen können zum Beispiel erwähnt werden: Dicyclopentadienyl-Ti-dichlorid, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-phenyl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorphen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,5,6-tetrafluorphen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,4,6-trifluorphenyl-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-2,6-difluorphen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,4-difluorphen-1-yl, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,3,4,5,6-pentafluorphen-1-yl, Dimethylcyclopentadienyl-Ti-bis-2,6-difluorphen-1-yl, Dicyclopentadienyl-Ti-bis-2,6-difluor-3-(pyr-1-yl)-phen-1-yl, etc.

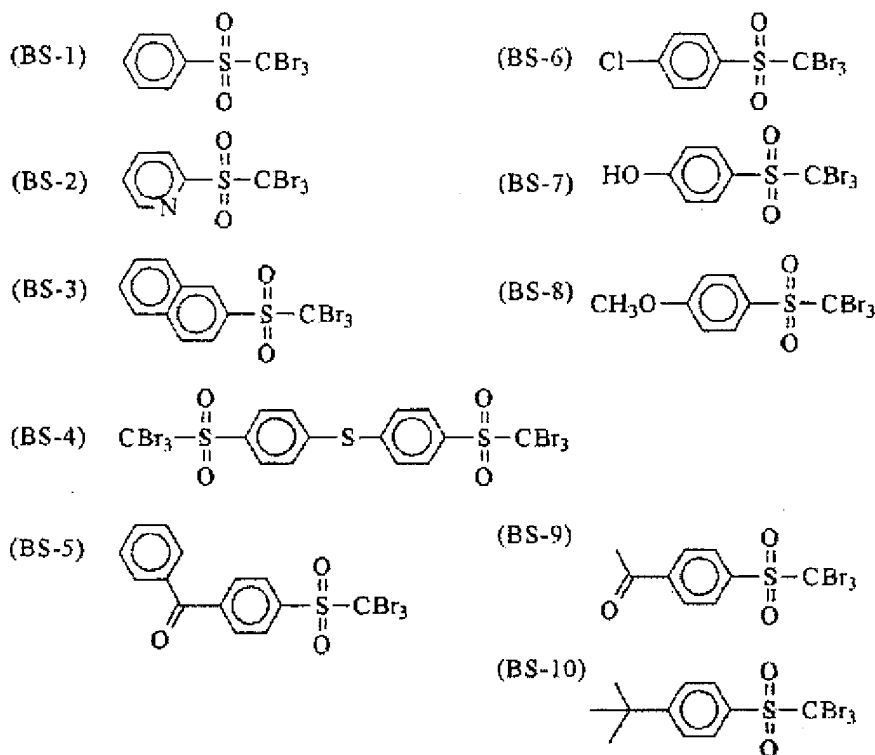
**[0075]** Als weitere Beispiele des Photopolymerisationsinitiators können Trihalogenalkyl-substituierte Verbindungen (g) genannt werden. Mit den hierin erwähnten Trihalogenalkyl-substituierten Verbindungen ist konkret eine Verbindung mit wenigstens einer Trihalogenalkylgruppe, wie etwa eine Trichlormethylgruppe, Tribrommethylgruppe etc. in dem Molekül, gemeint. Als bevorzugte Beispiele können s-Triazinderivate und Oxadiazolderivate als Verbindungen erwähnt werden, in denen die besagte Trihalogenalkylgruppe an eine Stickstoff enthaltende heterocyclische Ringgruppe gebunden ist, oder Trihalogenalkylsulfonyleverbindungen, in denen besagte Trihalogenalkylgruppe an einen aromatischen Ring oder einem Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ring durch eine Sulfonylegruppe gebunden ist. Beispiele der bevorzugten Trihalogenalkyl-substituierten Verbindungen sind im Folgenden erwähnt.

[Chemische Formel 20]



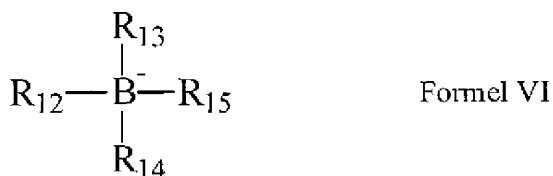


## [Chemische Formel 21]



**[0076]** Als bevorzugter Photopolymerisationsinitiator gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine organische Borsalzverbindung (h) erwähnt werden. Eine Verbindung besitzend ein organisches Boranion, verkörpert durch die im Folgenden erwähnte allgemeine Formel VI, wird besonders bevorzugt verwendet.

## [Chemische Formel 22]



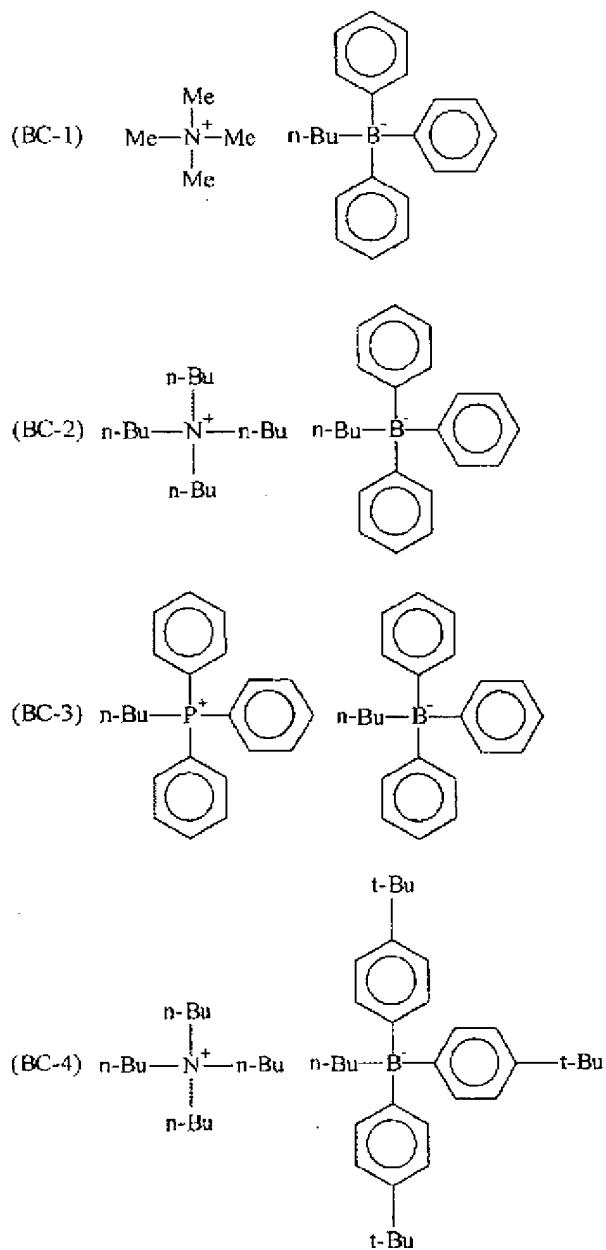
**[0077]** In der vorstehenden Formel können  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  jeweils gleich oder unterschiedlich voneinander sein und jeweils verkörpern: eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine heterocyclische Ringgruppe. Von diesen ist der Fall besonders bevorzugt, in dem eines von  $\text{R}_{12}$ ,  $\text{R}_{13}$ ,  $\text{R}_{14}$  und  $\text{R}_{15}$  eine Alkylgruppe ist und die anderen Substituenten Arylgruppen sind.

**[0078]** Gleichzeitig mit dem oben erwähnten organischen Boranion liegt ein Kation, das mit diesem ein Salz bildet, vor. Als das Kation kann in diesem Fall erwähnt werden ein Alkalimetallion, Oniumion und ein kationischer, sensibilisierender Farbstoff. Als das Oniumsalz kann erwähnt werden eine Ammonium-, Sulfonium-, Iodonium- und Phosphoniumverbindung. Wenn ein Salz des Alkalimetallions oder der Oniumverbindung und das organische Boranion verwendet werden soll, wird getrennt hiervon ein sensibilisierender Farbstoff hinzugefügt, um eine Lichtempfindlichkeit in der Wellenlänge des lichtabsorbierenden Farbstoffes bereitzustellen. Auch wenn ein organisches Boranion als ein Gegenanion des kationischen sensibilisierenden Farbstoffes enthalten ist, wird Lichtempfindlichkeit abhängig von einer Absorptionswellenlänge des besagten sensibilisierenden Farbstoffes zur Verfügung gestellt. Allerdings ist im letzteren Fall ein organisches Boranion bevorzugt weiterhin in Kombination als Gegenanion des Alkalimetalls oder Oniumsalzes enthalten.

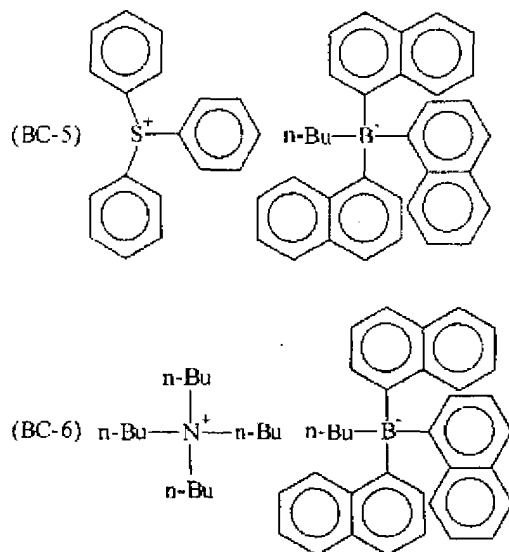
**[0079]** Als in der vorliegenden Erfindung zu verwendendes organisches Borsalz kann erwähnt werden ein Salz, enthaltend das organische Boranion, verkörpert durch die obengenannte allgemeine Formel VI, und als ein Kation, das ein Salz bildet, können bevorzugt ein Alkalimetallion und eine Oniumverbindung benutzt wer-

den. Besonders bevorzugt kann als Beispiel für ein Oniumsalz mit dem organischen Boranion erwähnt werden: Ammoniumsalze wie etwa Tetraalkylammoniumsalz etc., Sulfoniumsalze wie etwa Triarylsulfoniumsalz etc. und Phosphoniumsalze wie etwa Triarylalkylphosphoniumsalz etc.. Besonders bevorzugte Beispiele des organischen Borsalzes sind unten erwähnt.

[Chemische Formel 23]



[Chemische Formel 24]



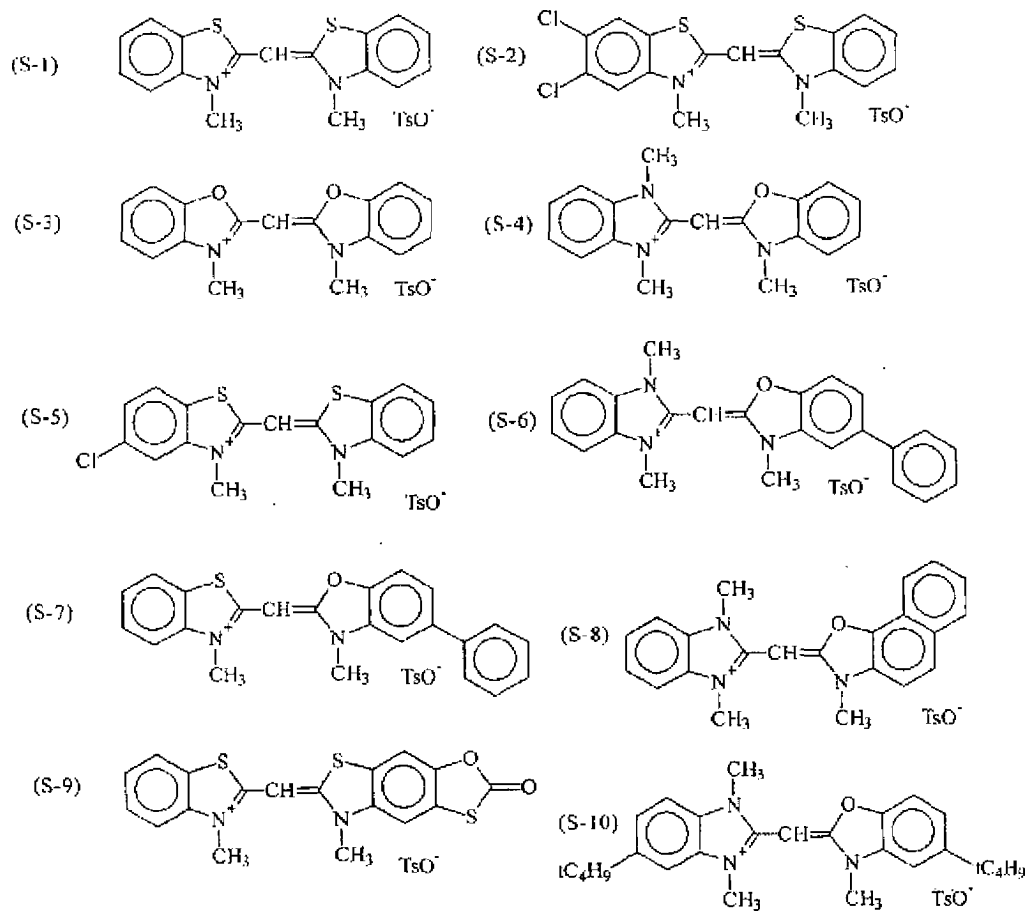
**[0080]** Als ein Photopolymerisationsinitiator, der am bevorzugtesten in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, kann die oben erwähnte Trihalogenalkyl-substituierte Verbindung und die organische Borsalzverbindung oder der Fall, in dem diese in Kombination verwendet werden, erwähnt werden.

**[0081]** Es besteht ein bevorzugter Bereich eines Verhältnisses der Mengen des oben erwähnten Photopolymerisationsinitiators und des Polymers der vorliegenden Erfindung. Der Photopolymerisationsinitiator wird bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 30 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des besagten Polymers, und weiterhin besonders bevorzugt in einem Bereich von 0,2 bis 20 Gewichtsteilen verwendet.

**[0082]** Als bevorzugtester Photopolymerisationsinitiator, um ein lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial zur Verfügung zu stellen, das exzellent in seiner Plattenkonservierungsstabilität und Hintergrundfleckeneigenschaft oder exzellent in der Haftfestigkeit oder in der Abriebfestigkeit ist, was Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind, können erwähnt werden eine organische Borsalzverbindung und ebenso ein System, in dem die oben erwähnte Trihalogenalkyl-substituierte Verbindung und das organische Borsalz in einer Kombination enthalten sind. Durch die Verwendung beider Verbindungen in Kombination kann die Photohärtbarkeit synergetisch gefördert werden, und eine extrem gute Haftfestigkeit und Abriebfestigkeit kann in Kombination mit dem Polymer der vorliegenden Erfindung erzielt werden.

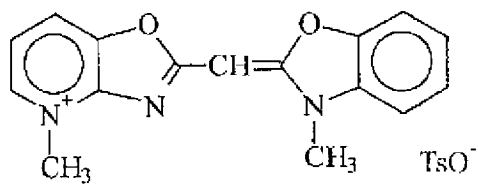
**[0083]** Es ist bevorzugt, dass in der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht des lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterials gemäß der vorliegenden Erfindung eine Verbindung enthalten ist, besitzend einen Spitzenwert der Empfindlichkeit mit einem Lichtwellenlängenbereich von 400 bis 430 nm oder 750 bis 1.100 nm, mit einer Absorption in dieser Wellenlängenregion und sensibilisierend den oben erwähnten Photopolymerisationsinitiator in Kombination. Als Verbindungen, die die Empfindlichkeiten in einem Wellenlängenbereich von 400 bis 430 nm erhöhen, können erwähnt werden: Farbstoffe der Cyaninreihe und Farbstoffe der Kumarinreihe wie offenbart in JP H7-271284A, JP H8-29973A etc., Verbindungen der Carbazolreihe wie offenbart in JP H9-230913A, JP 2001-42524A etc., Farbstoffe der Carbomelocyaninreihe wie offenbart in JP H8-262715A, JP H8-272096A, JP H9-328505A etc., Farbstoffe der Aminobenzylidenketonreihe wie offenbart in JP H4-194857A, JP H6-295061A, JP H7-84863A, JP H8-220755A, JP H9-80750A, JP H9-236913A etc., Farbstoffe der Pyromethinreihe wie offenbart in JP H4-184344A, JP H6-301208A, JP H7-225474A, JP H7-5685A, JP H7-281434A, JP H8-6245A etc., Farbstoffe der Styrolreihe oder Verbindungen der (Thio)pyryliumreihe, wie offenbart in JP H9-80751A etc.. Von diesen sind die Farbstoffe der Cyaninreihe, die Verbindungen der Kumarinreihe oder die Verbindungen der (Thio)pyryliumreihe bevorzugt. Beispiele der bevorzugt verwendeten Farbstoffe der Cyaninreihe sind nachstehend erwähnt.

[Chemische Formel 25]

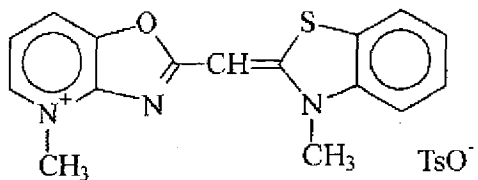


[Chemische Formel 26]

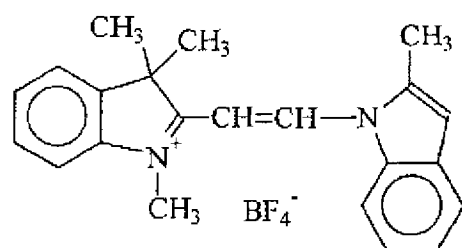
(S-11)



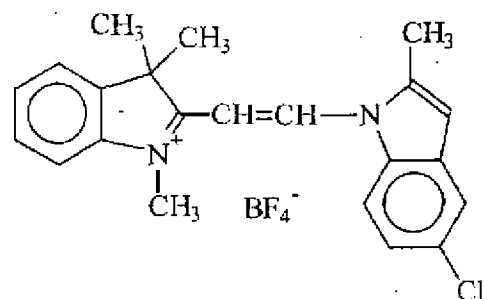
(S-12)



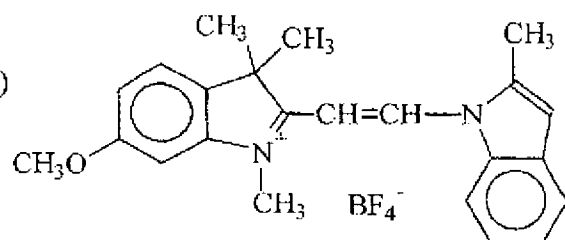
(S-13)



(S-14)



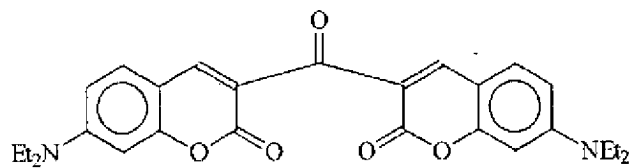
(S-15)



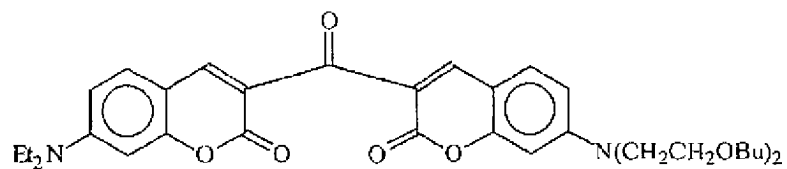
**[0084]** Beispiele für die Verbindungen der Kuminreihe, die verwendet werden können, um die Empfindlichkeit in der Wellenlängenregion von 400 bis 430 nm zu erhöhen, sind nachstehend erwähnt.

[Chemische Formel 27]

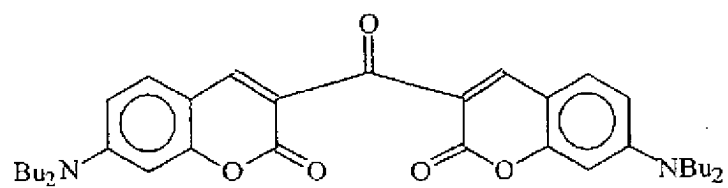
(S-16)



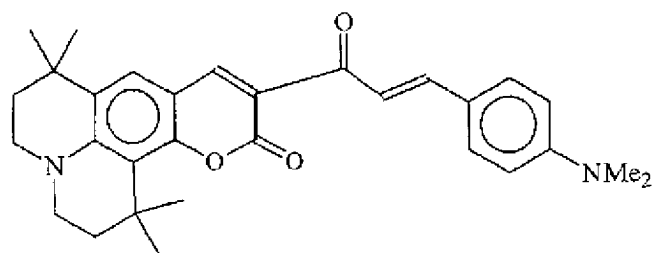
(S-17)



(S-18)

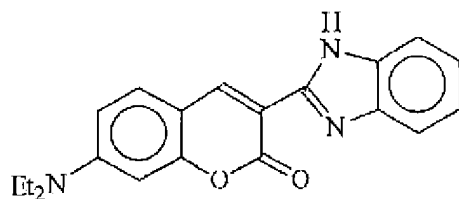


(S-19)

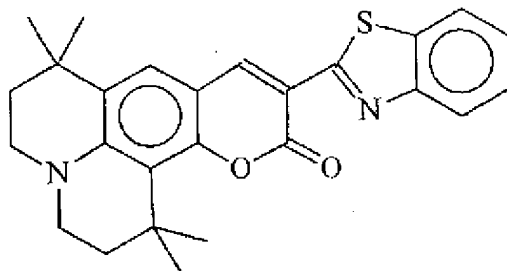


[Chemische Formel 28]

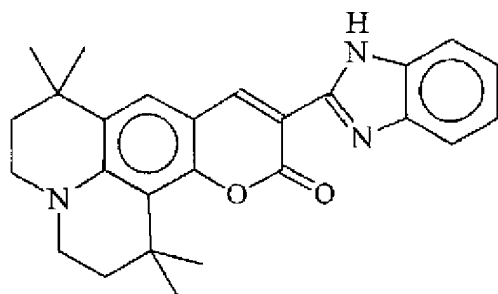
(S-20)



(S-21)

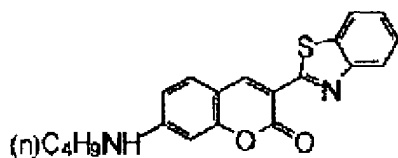


(S-22)

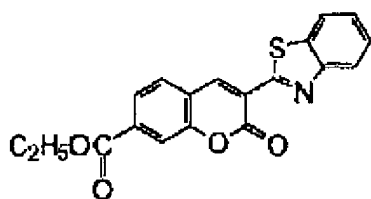


[Chemische Formel 29]

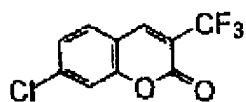
(S-23)



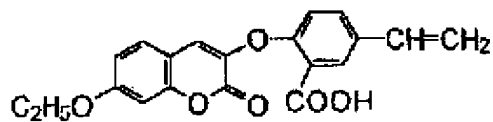
(S-24)



(S-25)



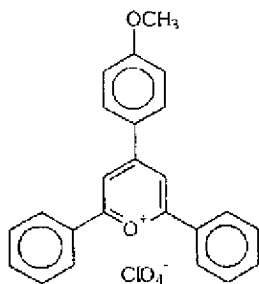
(S-26)



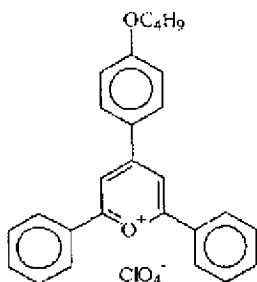
**[0085]** Bevorzugte Beispiele der Verbindungen der (Thio)pyryliumreihe, die benutzt werden können, um die Empfindlichkeit in der Wellenlängenregion von 400 bis 430 nm zu erhöhen, sind nachstehend erwähnt.

[Chemische Formel 30]

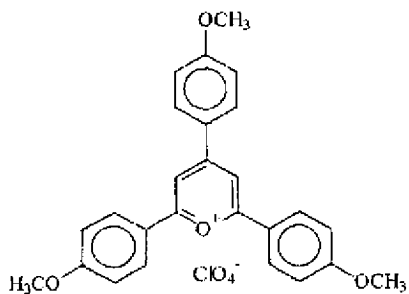
(S-27)



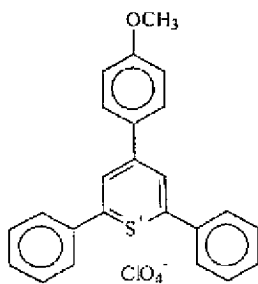
(S-28)



(S-29)



(S-30)



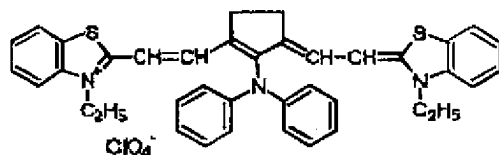
**[0086]** Als ein sensibilisierender Farbstoff im Wellenlängenbereich von 750 bis 1.100 nm können erwähnt werden Farbstoffe der Cyaninreihe, Porphyrin, Spiroverbindungen, Ferrocen, Fluoren, Fulgid, Imidazol, Perylen, Phenazin, Phenothiazin, Polyein, Verbindungen der Azoreihe, Diphenylmethan, Triphenylmethan, Polymethinacridin, Kumin, Ketokumin, Qinaclidon, Indigo, Styryl, Verbindungen der Squaryliumreihe und Verbindungen der (Thio)pyryliumreihe, und ferner können die in EP Patent Nr. 568,993, US-Patent Nr. 4,508,811 und US-Patent Nr. 5,227,227 offenbarten Verbindungen verwendet werden.

**[0087]** Bevorzugte Beispiele des sensibilisierenden Farbstoffes, der übereinstimmt mit dem Nahinfrarotlicht in dem Wellenlängenbereich von 750 bis 1.100 nm, sind nachstehend erwähnt.

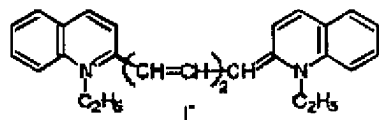


[Chemische Formel 31]

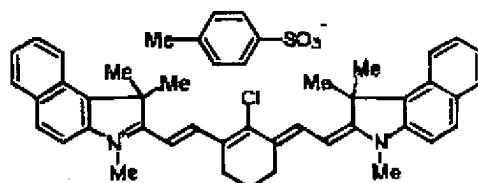
S-31



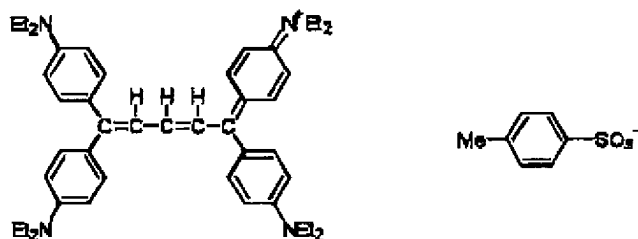
S-32



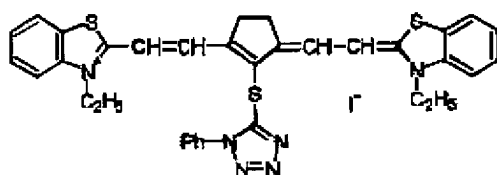
S-33



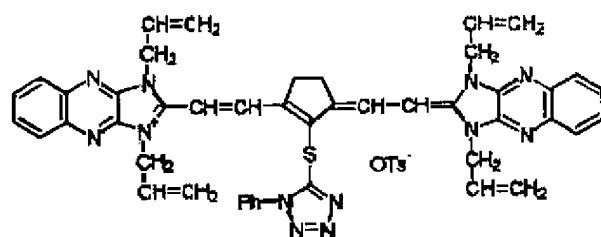
S-34



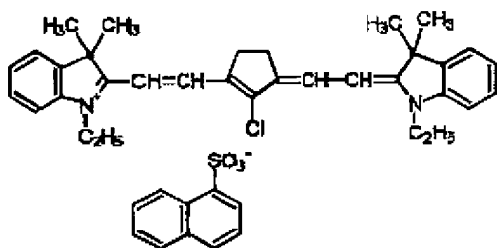
S-35



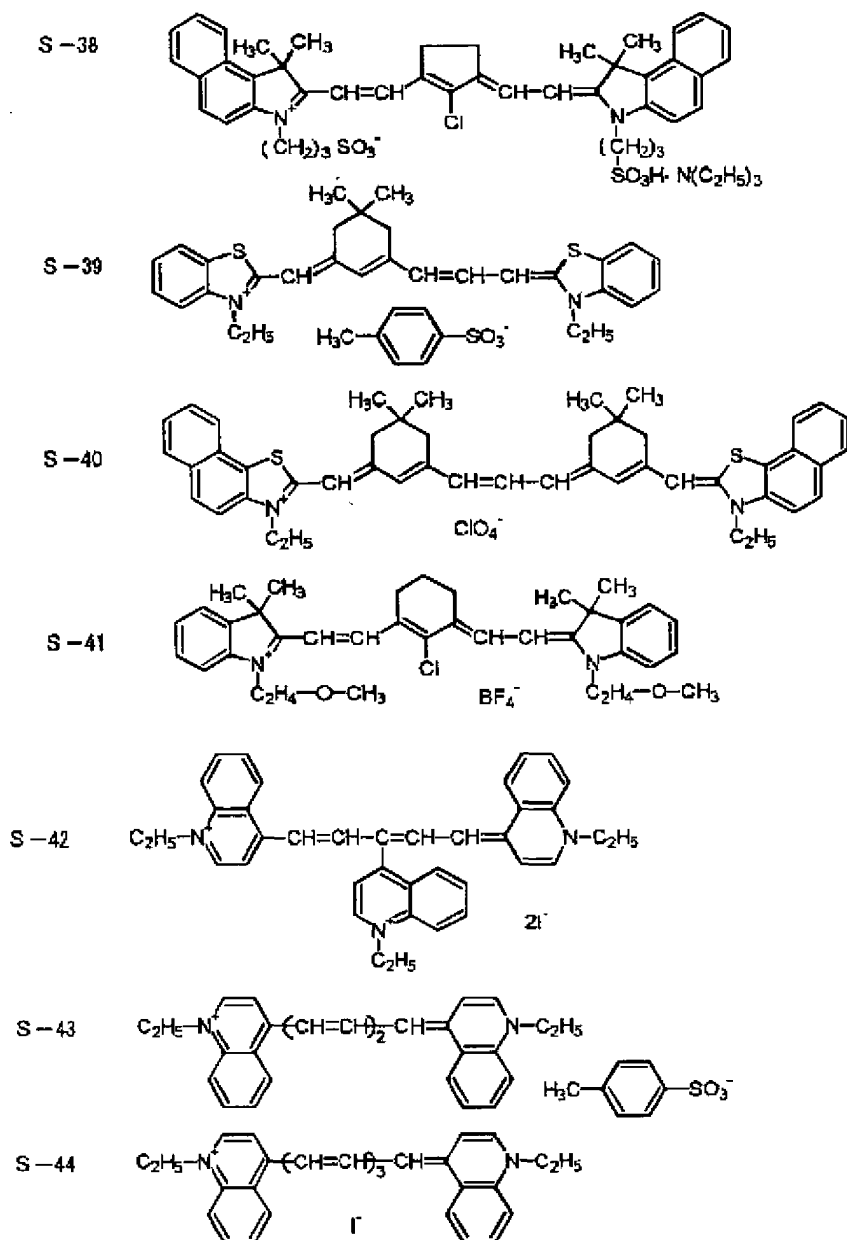
S-36



S-37



## [Chemische Formel 32]



**[0088]** In der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht des lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterials der vorliegenden Erfindung kann ein polyfunktionelles Monomer enthalten sein. Als Beispiele für ein solches polyfunktionelles Monomer können erwähnt werden ein polyfunktionelles Acrylmonomer wie etwa 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-di(meth)acrylat, Neopentylglycol-di(meth)acrylat, Tetraethylenglycol-di(meth)acrylat, Trisacryloyloxyethylisocyanurat, Tripropylenglycol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritol-tri(meth)acrylat, Pentaerythritol-tetra(meth)acrylat etc. oder als zahlreiche Polymere, in die eine (Meth)acryloylgruppe eingeführt wurde, können erwähnt werden Polyester(meth)acrylat, Urethan(meth)acrylat, Epoxy(meth)acrylat etc.. Wenn ein solches polyfunktionelles Monomer mit einem Polymer der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird es bevorzugt in einem Verhältnis von 100 Gewichtsteilen oder weniger, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polymers der vorliegenden Erfindung, verwendet.

**[0089]** Als ein anderer Element(e) der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht werden bevorzugt verschiedene Farbstoffe und Pigmente, mit der Absicht, die Sichtbarkeit eines Bildes zu erhöhen, oder anorganische feine Partikel oder organische feine Partikel zum Zwecke des Verhinderns des Blockierens der lichtempfindlichen Zusammensetzung und andere hinzugeben.

**[0090]** Zu der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht wird bevorzugt ein Polymerisationsinhibitor zugegeben, um zu verhindern, dass die Härtingsreaktion durch thermische Polymerisation im Dunklen während der

langfristigen Aufbewahrungszeit stattfindet. Als für den oben erwähnten Zweck zu benutzende Polymerisationsinhibitoren können bevorzugt verschiedene Arten von Verbindungen mit phenolischen Hydroxylgruppen wie etwa Hydrochinone, Catechole, Naphthole, Cresole etc., Chinonverbindungen, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyle, N-Nitrosophenylhydroxylaminsalze etc. verwendet werden. Eine zugegebene Menge des in diesem Fall zu verwendenden Polymerisationsinhibitors ist bevorzugt in dem Bereich von 0,01 Gewichtsteilen bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht als 100 Gewichtsteile.

**[0091]** Als Träger des lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterials gemäß der vorliegenden Erfindung können verschiedenen Kunststoffilmträger und Aluminiumplatten erwähnt werden. Als Kunststoffilmträger können stellvertretend erwähnt werden Polyethylenterephthalat, Polyethylnaphthalat, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylacetal, Polycarbonat, Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Cellulosenitrat etc., und Polyethylenterephthalat oder Polyethylnaphthalat werden besonders bevorzugt benutzt. Die Oberflächen dieser Filme werden bevorzugt einer hydrophilen Behandlung auf der Filmoberfläche unterzogen, bevor sie eine Schicht zur Verfügung stellen, die das lichtempfindliche lithographische Druckplattenmaterial der vorliegenden Erfindung verwendet.

**[0092]** Als eine solche hydrophile Bearbeitung kann erwähnt werden eine Koronaentladungsbehandlung, Flammenbehandlung, Plasmabehandlung, UV-Bestrahlungsbehandlung etc.. Als eine weitere hydrophile Behandlung kann es bevorzugt ausgeführt werden durch Bereitstellen einer Schicht, enthaltend verschiedene wasserlösliche Polymere, auf dem Film. Zum Beispiel wird bevorzugt die Bildung einer hydrophilen Schicht ausgeführt, umfassend ein wasserlösliches Polymer, kolloidales Kieselgel und ein Vernetzungsmittel, wie in dem oben erwähnten JP 2008-250195A (Patentliteratur I) beschrieben, auf dem oben erwähnten Film. Desweiteren kann eine Haftschrift auf dem Film vorübergehend zur Verfügung gestellt werden, um die Haftfestigkeit mit der darin zur Verfügung zu stellenden hydrophilen Schicht zu erhöhen. Als die Haftschrift ist eine hauptsächlich ein hydrophiles Harz umfassende Schicht effektiv. Als das hydrophile Harz werden bevorzugt hydrophile Harze wie etwa Gelatine, Gelatinederivate (z. B. phthalatierte Gelatine), Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Xanthan, kationische Hydroxyethylcellulose, Polyvinylalcohol, Polyacrylamide, etc. verwendet. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohol. Durch die Bildung des Filmträgers und die hydrophile Schicht mittels solch einer Haftschrift wird die Druckhaltbarkeit unter Langzeitbedingungen mit einer großen Anzahl bedruckter Blätter verbessert, so dass sie bevorzugt verwendet wird.

**[0093]** Wenn eine Aluminiumplatte als Träger verwendet wird, wird bevorzugt eine Aluminiumplatte mit einem anodisierten Film, der einer Aufrauungsbehandlung unterzogen wurde, verwendet. Darüber hinaus wird eine Aluminiumplatte mit einer Oberfläche, die einer Silicatbehandlung unterzogen worden ist, ebenso bevorzugt verwendet. Oder aber es kann eine Aluminiumplatte, auf deren Oberfläche die oben erwähnte hydrophile Schicht gebildet ist, verwendet werden.

**[0094]** Zur Bildung eines lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterials durch Bilden einer photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht auf dem oben erwähnten Träger ist es bevorzugt, dass eine Schicht, enthaltend das Polymer der vorliegenden Erfindung, einen Photopolymerisationsinitiator, einen Sensibilisator und andere Materialien, wie oben erwähnt, auf der Trägeroberfläche als eine photohärtbare lichtempfindliche Schicht oder auf der Trägeroberfläche mittels der oben erwähnten hydrophilen Schicht gebildet wird. Bezüglich einer Beschichtungsmenge eines trockenen Feststoffgehalts der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht wird sie in diesem Fall bevorzugt gebildet mit einer Beschichtungsmenge an trockenem Feststoffgehalt in dem Bereich von 0,3 g bis 10 g pro 1 m<sup>2</sup> mit einem Trockengewicht, und ferner, wenn es in dem Bereich von 0,5 g bis 3 g ist, entwickelt es gute Auflösung und gewährleistet eine Druckhaltbarkeit eines Feinlinienbildes oder Feinpunktbildes, und gleichzeitig kann die Abriebfestigkeit deutlich verbessert werden, so dass es besonders bevorzugt ist. Die photohärtbare, lichtempfindliche Schicht wurde gebildet durch Herstellung einer Lösung, in der die oben erwähnten verschiedenen Elemente vermischt sind, und Beschichtung auf der Trägeroberfläche oder auf der hydrophilen Schicht unter Verwendung üblicher bekannter verschiedener Beschichtungssysteme und Trocknung.

**[0095]** In dem lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterial der vorliegenden Erfindung wird es ebenfalls bevorzugt ausgeführt, weiter eine schützende Schicht auf der photohärtbaren lichtempfindlichen Schicht umfassend die photopolymerisierbare Zusammensetzung zu bilden. Die schützende Schicht hat bevorzugte Effekte, dass sie die Migration von niedermolekularen Verbindungen, wie etwa Sauerstoff oder Grundsubstanz etc., vorliegend in der Luft, verhindert, was eine bildformende Reaktion hemmt, verursacht durch Exposition in die lichtempfindliche Schicht, und ferner die Expositionsempfindlichkeit in der Luft verbessert.

Darüber hinaus wird ebenso ein Effekt erwartet, dass die Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht vor Fehlern bewahrt wird. Dementsprechend sind die erwünschten Eigenschaften einer solchen Schutzschicht eine geringe Durchlässigkeit für niedermolekulare Verbindungen, wie etwa Sauerstoff etc., eine exzellente dynamische Festigkeits, ferner eine erhebliche Nichthemmung die Durchlässigkeit von Licht, das für die Exposition/Beschichtung verwendet werden soll, eine exzellente Haftfähigkeit mit der lichtempfindlichen Schicht und eine einfache Entfernbarkeit während des Entwicklungsschritts nach der Belichtung. In dem in Wasser entwickelbaren, lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterial der vorliegenden Erfindung ist es möglich, gleichzeitig solch eine schützende Schicht und einen nichtbelichteten Teil der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht während des Verlaufs der Wasserentwicklung zu entfernen, so dass es eine Eigenschaft ist, dass kein besonderer Entfernungsschritt der Schutzschicht zur Verfügung gestellt wird. Da das Polymer in der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht, wie vorstehend erwähnt, wasserlöslich ist, gibt es darüber hinaus einige Probleme verursachende Fälle, dass es Luftfeuchtigkeit aus der Luft absorbiert, was eine Hemmung verursacht, oder was eine Veränderung in der Empfindlichkeit während der Lagerung verursacht. Allerdings ist es möglich durch das Bereitstellen einer schützenden Schicht am oberen Teil der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht, diese Probleme, wie die Hemmung oder die Veränderung der Empfindlichkeit, zu beenden. Zusätzlich ist, wenn die Aufnahme insbesondere durchgeführt wird unter Verwendung eines blauviolett farbenen Halbleiterlasers mit einem Wellenlängenbereich von 400 bis 430 nm, die Laserleistung allgemein geringer verglichen mit der eines Nah-Infrarothalbleiterlasers, so dass eine lichtempfindliche Schicht mit besonders hoher Empfindlichkeit erforderlich ist. In solch einem Fall ist die Empfindlichkeit zusätzlich erhöht durch das Bereitstellen einer schützenden Schicht, so dass es besonders bevorzugt angewandt werden kann.

**[0096]** Eine solche Vorrichtung, betreffend die schützende Schicht, ist bisher durchgeführt und detailliert beschrieben worden in US Patent Nr. 3,458,311, JP S55-49729A etc. Als ein Material, das als schützende Schicht verwendet werden kann, können zum Beispiel bevorzugt verwendet werden eine wasserlösliche Polymerverbindung, die eine verhältnismäßig exzellente Kristallinität aufweist. Genauer ausgedrückt ist ein wasserlösliches Polymer wie etwa ein Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, saure Cellulosen, Gelatine, Gummiarabikum, Polyacrylsäure etc., bekannt gewesen, und von diesen, wenn Polyvinylalkohol als Hauptbestandteil verwendet wird, können die besten Ergebnisse im Hinblick auf die grundlegenden Eigenschaften, wie etwa eine Sauerstoffabschirmungseigenschaft und die Entfernbarkeit in der Entwicklung, erhalten werden. Der in der schützenden Schicht zu verwendende Polyvinylalkohol kann zum Teil substituiert sein durch einen Ester, Ether und Acetal, so lange es eine unsubstituierte Vinylalkoholeinheit enthält, besitzend die notwendige Sauerstoffabschirmungseigenschaft und Wasserlöslichkeit. Ebenso kann ein Teil hiervon in ähnlicher Weise andere copolymerisierbare Bestandteile besitzen. Bezüglich einer Beschichtungsmenge mit einem trockenen Feststoffgehalt, wenn eine solche schützende Schicht angewandt werden soll, gibt es einen bevorzugten Bereich, und die Beschichtungsmenge mit dem trockenen Feststoffgehalt wird bevorzugt gebildet auf der lichtempfindlichen Schicht, hinsichtlich eines Trockengewichts im Bereich von 0,1 g bis 10 g pro 1 m<sup>2</sup> in einem Trockengewicht, noch bevorzugter in einem Bereich von 0,2 g bis 2 g. Die schützende Schicht wird auf die photohärtbare, lichtempfindliche Schicht durch die Verwendung herkömmlich bekannter verschiedener Beschichtungssysteme aufgebracht und getrocknet.

**[0097]** Zur Verwendung eines Materials mit einer auf einem Träger gebildeten photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht, wie vorangehend erwähnt, als eine Druckplatte, wird es einer Kontaktbelichtung oder einer Laserscannbelichtung ausgesetzt, wobei die belichteten Teile vernetzt werden, sodass ihre Löslichkeit herabgesetzt wird, und der nichtbelichtete Teil wird herausgelöst durch die Verwendung einer neutralen Entwicklungslösung eines pH's von weniger als 9 oder alkalischen Entwicklungslösung eines pH's im Bereich von 9 bis 12, um eine Musterbildung auszuführen.

**[0098]** In der vorliegenden Erfindung bedeutet eine neutrale Entwicklungslösung mit einem pH von weniger als 9 einen pH im Bereich von 4 bis weniger als 9, bevorzugt einen pH im Bereich von 6 bis weniger als 9, und am bevorzugtesten enthält sie im wesentlichen keine chemischen Stoffe. Insofern können abhängig von der Entwicklungsfähigkeit des lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterials verschiedene anorganische und organische ionische Verbindungen in reinem Wasser mit einer Konzentration von 1 Gew.-% oder weniger enthalten sein, und es kann Wasser sein, das ein Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesiumion etc. enthält, oder aber es können verschiedene Tenside etc. in dem Wasser mit einer Konzentration von einem Gewichtsprozent oder weniger enthalten sein. Ebenso können verschiedene Alkohole wie etwa Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Methoxyethanol, Polyethyleneglykol etc. in dem Wasser als ein Lösungsmittel mit einer Konzentration von einem Gewichtsprozent oder weniger enthalten sein. Oder aber, zum Zeitpunkt der Entwicklung werden verschiedene kommerziell erhältliche Gummierungsflüssigkeiten in einer Konzentration von 1 Gew.-% oder weniger zugegeben, und die Entwicklung kann bevorzugt zum Zwecke des Schutzes der Plattenoberfläche vor Fingerabdruckflecken durchgeführt werden etc. Selbst wenn die-

se Chemikalien, wie etwa verschiedene anorganische oder organische ionische Verbindungen, verschiedene Tenside oder ein oder mehrere Lösungsmittel oder ein oder mehrere Gummierungsflüssigkeiten etc., in dem reinen Wasser alleine oder in einer Mischung enthalten sind, werden diese Chemikalien bevorzugt verwendet hinsichtlich einer Gew.-%-Konzentration von 3 Gew.-% oder weniger in der neutralen Entwicklungslösung gemäß der vorliegenden Erfindung.

**[0099]** Das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial der vorliegenden Erfindung kann gute Eigenschaften als eine Druckplatte zeigen, selbst wenn eine alkalische Entwicklungslösung eines pH's im Bereich von 9 bis 12 im Unterschied zu der oben erwähnten neutralen Entwicklungslösung verwendet wird. In einer solchen Entwicklungslösung können des Weiteren ein organisches Lösungsmittel, ein Puffer, ein Komplexbildner etc. enthalten sein. Als geeignete alkalische Stoffe können erwähnt werden ein anorganischer, alkalischer Stoff wie etwa Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natriumtriphosphat, Natriumdiphosphat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, etc., oder eine organische Aminverbindung wie etwa Trimethylamin, Diethylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamine etc., wobei diese Verbindungen entweder allein oder in einer Kombination verwendet werden können. Als die Tenside können zum Beispiel verwendet werden: Nichtionische Tenside wie etwa Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylarylether, Polyoxyethylenalkylester, Sorbitanalkylester, Monoglyceridalkylester etc.; anionische Tenside wie etwa Alkylbenzolsulfonate, Alkylnaphtalensulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Sulfosuccinatester etc.; und amphotere Tenside wie etwa Alkylbetaine, Aminosäuren etc. Ebenso ist es möglich, dass organische Lösungsmittel enthalten sind, beispielsweise Isopropylalkohol, Benzylalkohol, Ethylcellosolve, Butylcellosolve, Phenylcellosolve, Propylenglykol, Diacetonalkohol etc., falls notwendig.

**[0100]** Des Weiteren kann bevorzugt eine Entwicklungslösung enthaltend Tetraalkylammoniumhydroxid mit einem pH 10 bis 12, wie beschrieben in JP 2006-39177A oder JP 2006-64952A etc., verwendet werden. Als die Alkylgruppe des Tetraalkylammoniumhydroxids ist in diesem Fall eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bevorzugt, und eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist besonders bevorzugt. Diese Alkylgruppen können ferner substituiert sein mit einer Hydroxylgruppe, einer Alkoxygruppe wie etwa einer Methoxygruppe etc.

**[0101]** Das Entwicklungsverfahren ist nicht besonders beschränkt, und es kann ein Verfahren erwähnt werden, in dem das Material in eine Entwicklungslösung eingetaucht wird, ein Verfahren, in dem ein Nichtbildteil, der durch die Entwicklungslösung aufgelöst wird, physikalisch durch eine Bürste entfernt wird etc., ein Verfahren, in dem eine Entwicklungslösung auf das Material gesprüht wird, um einen Nichtbildteil zu entfernen und dergleichen. Eine Entwicklungszeit kann abhängig von dem oben erwähnten Entwicklungsverfahren gewählt werden, so dass ein unbelichteter Teil ausreichend entfernt werden kann und wahlweise ausgewählt werden aus einem Bereich von 5 Sekunden bis 10 Minuten. Nach der Entwicklung kann, besonders in der Druckplatte, eine hydrophile Behandlung etc., unter Verwendung von Gummiarabikum etc., wahlweise ausgeführt werden. Ebenso kann, falls notwendig, eine Sauerstoff abschirmende Schicht vor der Entwicklung abgewaschen werden.

**[0102]** Nach dem Unterwerfen unter die Entwicklungsbehandlung wie oben erwähnt, kann eine Gummibeschichtungsbehandlung zum Zwecke des Schutzes der Plattenoberfläche ausgeführt werden, um Mängeln und Flecken auf der Oberfläche der Druckplatte vorzubeugen, durch die Verwendung einer Gummierungsflüssigkeit wie etwa Gummiarabikum etc.

## BEISPIELE

**[0103]** Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung unter Verweis auf Beispiele detaillierter erläutert, wobei die vorliegende Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Teile oder Prozentangaben in diesen Beispielen sind bezogen auf ein Gewicht, falls es nicht ausdrücklich anders erwähnt ist.

### (Synthesebeispiel 1) Synthesebeispiel von Polymer AP-4

**[0104]** Gemäß dem Synthesebeispiel beschrieben in JP 2001-290271A wurde eine Verbindung (im Nachfolgenden mit M-1 bezeichnet), verkörpert durch die chemische Formel M-1, erhalten aus p-Chlormethylstyrol (CMS-14, erhältlich von AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) und Bismutthiol. 60 Teile M-1 und 40 Teile Methacrylsäure wurden zu 170 Teilen Ethanol und 30 Teilen destilliertem Wasser gegeben, 62 Teile Dimethylaminoethanol wurden zu dem Gemisch gegeben, um dasselbe einheitlich zu lösen. Das Gemisch wurde unter Stickstoffatmosphäre auf ein auf 75°C erhitztes Wasserbad überführt, 5 Teile 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilan wurden zu dem Gemisch gegeben, und 1 Teil Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde sofort als ein Polymerisationsinitiator zum Start der Polymerisation zum Gemisch gegeben. Ein mol-% der Mercaptoverbindung

bezogen auf das gesamte Monomer war in diesem Fall 4.0%. Das Gemisch wurde bei einer inneren Temperatur von 73°C für 10 Stunden gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Es wurde mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt und 1 Teil von Cupferron (N-Nitrosophenylhydroxylaminammoniumsalz) zu der Mischung als ein Polymerisationsinhibitor hinzugegeben, und 35 Teile von p-Chlormethylstyrol (CMS-14, erhältlich von AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) wurden zusätzlich zu dem Gemisch hinzugegeben, und das entstandene Gemisch wurde bei 40°C für 5 Stunden gerührt. Salzsäure wurde unter Eiskühlung zu dem Gemisch schrittweise zugegeben, um den pH desselben auf 2 zu senken. Die ausgefallenen Ablagerungen wurden durch Filtration abgetrennt. Die Ablagerungen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockner getrocknet, um ein Polymer der Struktur verkörpert durch AP-4 zu erhalten.

(Synthesebeispiel 2) Synthesebeispiel von Polymer SP-2

**[0105]** Zu 300 Teilen Ethanol wurden 10 Teile von 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)-methylsilan gegeben. Anschließend wurden 50 Teile destilliertes Wasser, 50 Teile Allylmethacrylat, 40 Teile Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und 7,7 Teile Natriumhydroxid zu dem Gemisch zugegeben, um diese Materialien zu lösen. Ein Mol% von der Mercaptoverbindung, bezogen auf das gesamte Monomer, war in diesem Fall 9,3%. Das Gemisch wurde auf 70°C erhitzt und durch die Zugabe von 2 Teilen Azobisisobutyronitril (AIBN) als Polymerisationsinitiator unter Stickstoffatmosphäre polymerisiert. Das Gemisch wurde bei 70°C für 6 Stunden gerührt, um eine Polymerlösung mit einer erwarteten Struktur SP-2 zu erhalten.

(Synthesebeispiel 3) Synthesebeispiel von Polymer SP-6

**[0106]** Zu einem gemischten Lösungsmittel, umfassend 170 Teile Ethanol und 30 Teile destilliertes Wasser, wurden 47 Teile M-1, erhalten im Synthesebeispiel 1, 60 Teile Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und 78 Teile Dimethylaminoethanol zugegeben und das Gemisch einheitlich gelöst. Das Gemisch wurde auf ein Wasserbad überführt und auf 75°C unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, 5 Teile 3-Mercaptopropyl(trimethoxy)-silan wurden zu dem Gemisch gegeben und 1 Teil Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde sofort als ein Polymerisationsinitiator zu dem Gemisch gegeben, um die Polymerisation zu starten. Ein Mol% der Mercaptoverbindung, bezogen auf das gesamte Monomer, war in diesem Fall 5,5%. Das Gemisch wurde bei einer inneren Temperatur von 73°C für 10 Stunden gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gekühlt. Zu dem Gemisch wurde ein Teil Cupferron (N-Nitrosophenylhydroxylaminammoniumsalz) als ein Polymerisationsinhibitor gegeben und 35 Teile p-Chlormethylstyrol (CMS-14, erhältlich von AGC SEIMI CHEMICAL Co., LTD.) wurden außerdem zu dem Gemisch hinzugegeben, und das erhaltene Gemisch wurde bei 40°C für 5 Stunden gerührt. Nach der Reaktion wurde das gesamte Material in eine große Menge Ethylacetat überführt und das ausgefallene Polymer mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf diese Art wurde ein Polymer der erwarteten Struktur SP-6 erhalten.

(Synthesebeispiel 4) Synthesebeispiel eines Polymers, aufgepfropft auf ein Polyorganosiloxangerüst

(Erster Schritt) Synthese eines Polyorganosiloxans, in dem eine Mercaptogruppe in die Seitenkette eingeführt ist

**[0107]** 5 Teile 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilan und 25 Teile Dimethyldimethoxysilan wurden vermischt, 0,1 N Salpetersäure wurde zu dem Gemisch gegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur gerührt, um eine Hydrolyse durchzuführen. Anschließend wurden Methylisobutylketon (MIBK) und wässrige Natriumcarbonatlösung zu dem Gemisch zugegeben, um diese bei Raumtemperatur für 20 Stunden reagieren zu lassen, um eine Polykondensationsreaktion auszuführen. Nach dem Neutralisieren des Gemisches mit verdünnter Salzsäure wurde die organische Phase abgetrennt und MIBK unter verringertem Druck abdestilliert, um ein Polyorganosiloxan, in dem Mercaptogruppen in die Seitenkette eingeführt wurden, zu erhalten. Ein Molekulargewicht des Produkts wurde mittels GPC und Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel bestimmt. Das Gewichtsmittelmolekulargewicht des Produkts war etwa 5.000 in Bezug auf Polystyrol.

(Zweiter Schritt) Synthese eines Precursorpolymers, pfpfropfpolymerisiert auf Polyorganosiloxan

**[0108]** In 300 Teilen Ethanol wurden 30 Teile des Polyorganosiloxans, synthetisiert wie oben erwähnt, gelöst, dann 30 Teile p-Chlormethylstyrol (CMS-14, erhältlich von AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.), 70 Teile Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure (ATBS, erhältlich von TOAGOSEI CO., LTD.) und 52 Teile Dimethylaminoethanol zu dem Gemisch zugegeben und gelöst. Das Gemisch wurde auf 70°C erhitzt, und 1 Teil Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde als ein Polymerisationsinitiator unter Stickstoffatmosphäre zu dem Gemisch zugegeben, um eine Polymerisation durchzuführen. Das Gemisch wurde bei 70°C für 6 Stunden gerührt, um

ein Precursormolekül, pfpfropfpolymerisiert auf das Polyorganosiloxan, zu erhalten. Ein Molekulargewicht des erhaltenen Precursorpolymer wurde durch wässrige GPC gemessen. Als Ergebnis war ein Gewichtsmittelmolekulargewicht des besagten aufgepfropften Precursorpolymer etwa 50.000. In diesem Synthesebeispiel war die Gesamtmenge der Silanverbindung, verwendet für die Synthese des Polyorganosiloxans, 0,236 mol-%, und ein Verhältnis hiervon, bezogen auf das Gesamtmolekül, benutzt für das Aufpfropfen, war 44 mol-%.

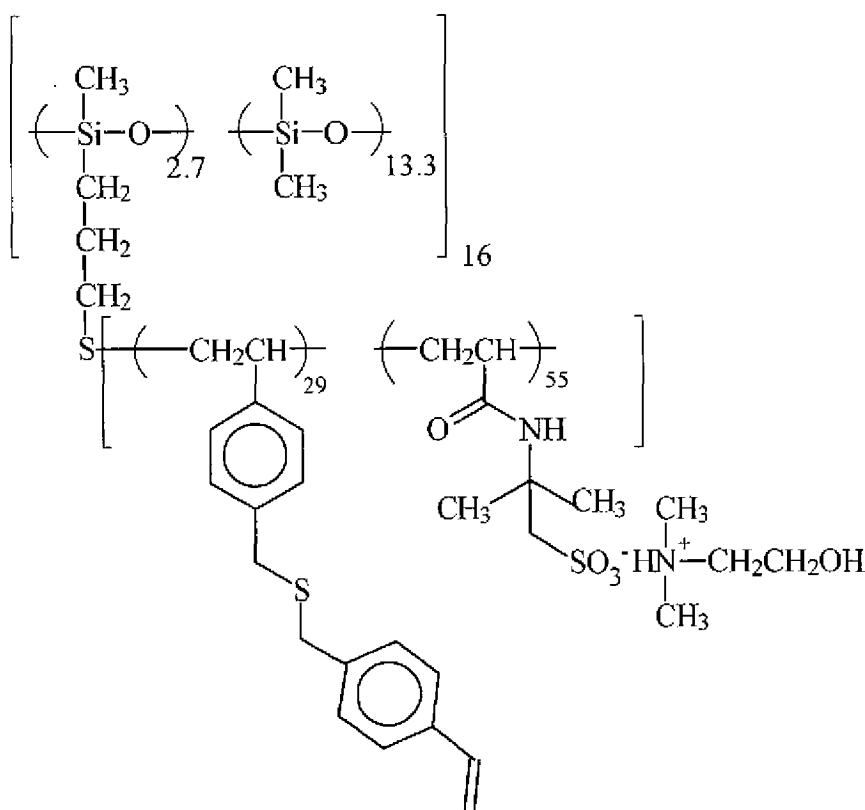
(Synthese von Mercaptomethylstyrol)

**[0109]** In 100 Teilen Ethanol und 500 Teilen destilliertem Wasser wurden 153 Teile p-Chlormethylstyrol (CMS-14, erhältlich von AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD) gelöst, und 101 Teile Triethylamin wurden stufenweise zu dem Gemisch gegeben, während das Gemisch in einem Eisbad gekühlt wurde. Während die innere Temperatur zwischen 0 und 5°C gehalten wurde, wurden 76 Teile Thioessigsäure tropfenweise über einen Zeitraum von über 1 Stunde zu dem Gemisch zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 3 Stunden gerührt, 500 Teile Ethylacetat zu dem Gemisch zugegeben und die organische Phase mit Wasser gewaschen und verdampft. Das entstandene farblose Öl wurde zu einem deutlichen Überschuss wässrigen Ammoniaks gegeben und das Gemisch für 1 Stunde auf 70°C erhitzt und anschließend erneut mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und verdampft, um das erwünschte Mercaptomethylstyrol zu erhalten.

(Dritter Schritt) Synthese eines Polymers der vorliegenden Erfindung

**[0110]** Zu der gesamten Precursorpolymerlösung, erhalten durch den vorangehenden zweiten Schritt, wurden 30 Teile Mercaptomethylstyrol, synthetisiert wie oben erwähnt, zugegeben, und ein Teil Cupferron (N-Nitrosophenylhydroxylaminammoniumsalz) wurde zu dem Gemisch als ein Polymerisationsinhibitor zugegeben, und das entstandene Gemisch wurde bei 70°C für 5 Stunden auf einem erhitzten Wasserbad gerührt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur wurde das gesamte Material in Ethylacetat überführt, und das ausgefallene Polymer wurde filtriert und getrocknet. Gemäß einer Analyse des Produkts durch GPC, betrug das Gewichtsmittelmolekulargewicht etwa 70.000. Als ein Ergebnis der Strukturanalyse durch Protonen-NMR konnte das Vorliegen einer polymerisierbaren Doppelbindung und das Vorliegen der Polyorganosiloxanstruktureinheit bestätigt werden. Demzufolge wurde herausgefunden, dass die Struktur der im folgenden erwähnten Struktur als eine vorgeschlagene Struktur nicht widersprach, wobei das Zielpolymer der vorliegenden Erfindung erhalten werden konnte. In der Formel verkörpern die Zahlen Gewichtsteile.

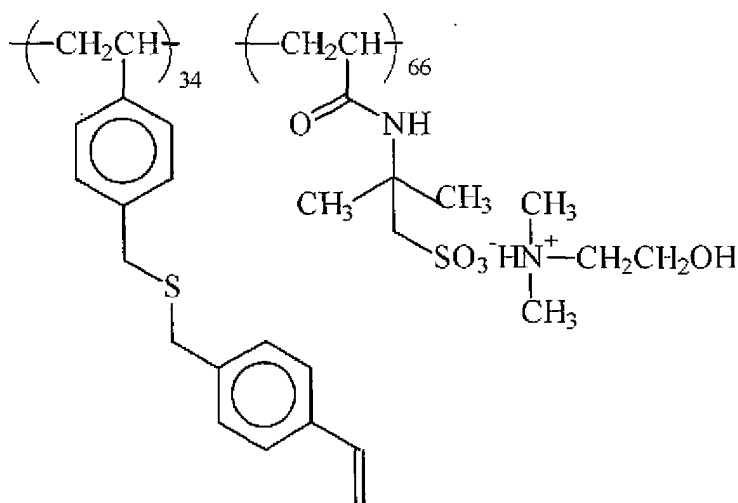
[Chemische Formel 33]



## (Vergleichssynthesebeispiel 1)

**[0111]** Eine Synthese eines Vergleichspolymers ohne Polyorganosiloxanstruktureinheit wird ausgeführt. Das heißt, 30 Teile p-Chiormethylstyrol (CMS-14, erhältlich von AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.), 70 Teile Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure (ATBS, erhältlich bei TOAGOSEI CO., LTD.) und 52 Teile Dimethylaminoethanol wurden angesetzt und gelöst. Das Erhitzen wurde durchgeführt bei 70°C und unter Stickstoffatmosphäre, 1 Teil Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde zu dem Gemisch als ein Polymerisationsinitiator zur Durchführung der Polymerisation zugegeben. Das Gemisch wurde bei 70°C für 6 Stunden gerührt, um ein Polymer zu erhalten. Zu der erhaltenen Polymerlösung wurden 30 Teile Mercaptomethylstyrol zugegeben, und 1 Teil Cupferron (N-Nitrosophenylhydroxylaminammoniumsalz) wurde zu dem Gemisch als ein Polymerisationsinhibitor zugegeben und das Gemisch auf einem erhitzten Wasserbad bei 70°C für 5 Stunden gerührt. Nach Abkühlen des Gemischs auf Raumtemperatur wurde das gesamte Material in Ethylacetat überführt und das ausgefallene Polymer abfiltriert und getrocknet. Gemäß der Analyse des Produkts durch GPC betrug dessen Gewichtsmittelmolekulargewicht etwa 90.000. Als Ergebnis der Strukturanalyse durch Protonen-NMR wurde das Vorliegen einer polymerisierbaren Doppelbindung bestätigt. Demnach konnte herausgefunden werden, dass die Struktur der im folgenden erwähnten Struktur als vermutete Struktur nicht widersprach.

[Chemische Formel 34]



(Synthesebeispiel 5) Synthesebeispiel eines Polymers, aufgepfropft auf Polyorganosiloxangerüst

(Erster Schritt) Synthese des Polyorganosiloxans, in dem eine Mercaptogruppe in die Seitenkette eingeführt ist

**[0112]** 15 Teile 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilan und 25 Teile Dimethyldimethoxysilan wurden vermischt und 0,1 N Salpetersäure zu dem Gemisch gegeben. Das erhaltene Gemisch wurde bei Raumtemperatur unter Rühren vermischt, um eine Hydrolyse durchzuführen, anschließend Methylisobutylketon (MIBK) und wässrige Natriumcarbonatlösung zu dem Gemisch zugegeben und bei Raumtemperatur für 20 Stunden reagiert, um eine Polykondensationsreaktion auszuführen. Nach Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure wurde die organische Phase abgetrennt und MIBK unter vermindertem Druck abdestilliert, um ein Polyorganosiloxan zu erhalten, in dem die Mercaptogruppen in die Seitenkette eingeführt wurden. Ein Molekulargewicht des Erzeugnisses wurde mittels GPC unter Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel gemessen. Es hatte ein Gewichtsmittelmolekulargewicht von etwa 7.000 in Bezug auf Polystyrol.

(Zweiter Schritt) Synthese eines Precursorpolymers, pfropfpolymerisiert auf Polyorganosiloxan

**[0113]** 40 Teile des Polyorganosiloxans, synthetisiert wie oben erwähnt, wurden in 350 Teilen Ethanol und 50 Teilen destilliertem Wasser suspendiert, anschließend 80 Teile M-1, erhalten im Synthesebeispiel 1, wie auch 120 Teile Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und 79 Teile Dimethylaminoethanol zu der Dispersion zugegeben, um das Gemisch zu lösen. Das Gemisch wurde auf 70°C erhitzt und unter Stickstoffatmosphäre 2 Teile Azobisisobutyronitril (AIBN) zu dem Gemisch als ein Polymerisationsinitiator zugegeben, um eine Polymerisation durchzuführen. Das Gemisch wurde bei 70°C für 6 Stunden gerührt, um ein Precursorpolymer, aufgepfropft auf das Polyorganosiloxan, zu erhalten. Das Molekulargewicht des erhaltenen Precursorpolymers

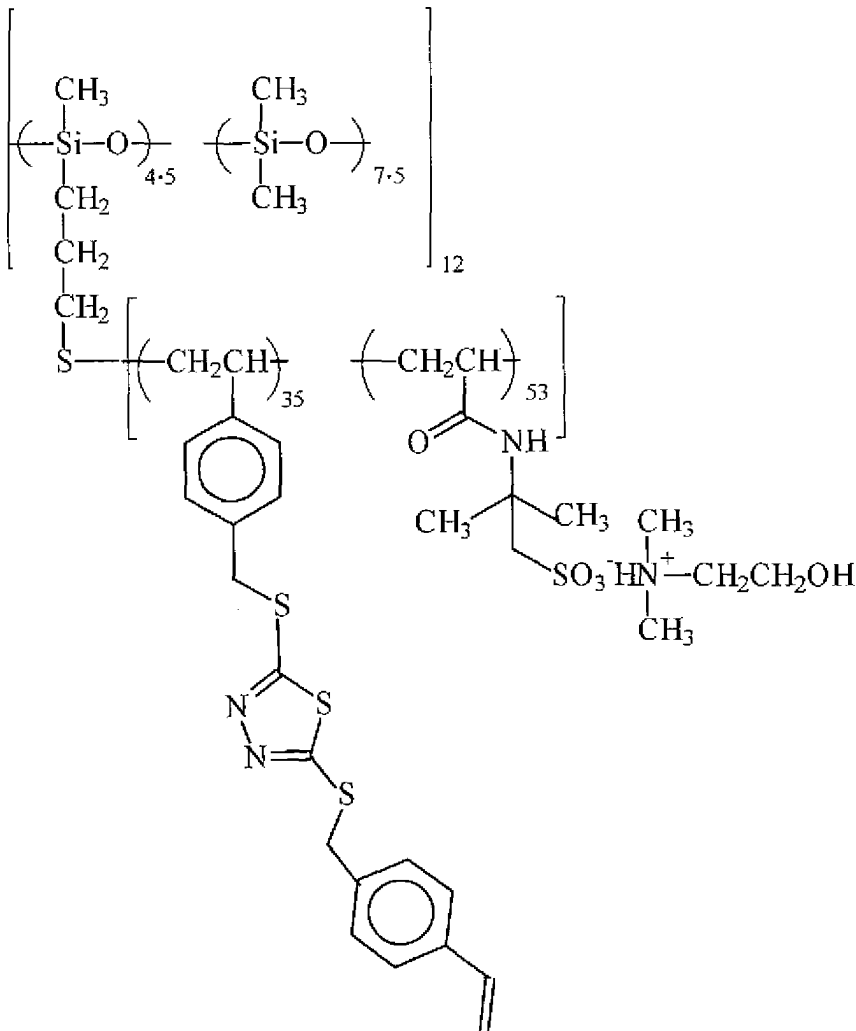


wurde durch wässrige GPC gemessen. Als ein Ergebnis, wurde das Gewichtsmittelmolekulargewicht des auf-  
gepfropften Precursorpolymers mit etwa 100.000 bestimmt. In diesem Synthesebeispiel war die Gesamtmen-  
ge der Silanverbindung, verwendet für die Synthese des Polyorganosiloxans, 0,29 mol-%, und ein Verhältnis  
hiervon auf das gesamte Monomer, verwendet für die Pfropfpolymerisierung, war 33 mol-%.

(Dritter Schritt) Synthese des Polymers der vorliegenden Erfindung

**[0114]** Zu der gesamten Precursorpolymerlösung, erhalten in dem vorangehenden zweiten Schritt, wurden 46 Teile p-Chlormethylstyrol zugegeben, 1 Teil Cupferron (N-Nitrosophenylhydroxylaminammoniumsalz) wurde zu dem Gemisch als Polymerisationsinhibitor zugegeben und das Gemisch auf einem auf 50°C erhitzten Wasserbad für 5 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das gesamte Material in Ethylacetat überführt und das ausgefallene Polymer abfiltriert und getrocknet. Gemäß der Analyse des Produkts durch GPC betrug das Gewichtsmittelmolekulargewicht etwa 70.000, und als ein Ergebnis der Strukturanalyse durch Protonen-NMR konnte das Vorliegen der polymerisierbaren Doppelbindung und die Polyorganosiloxanstruktureinheit bestätigt werden. Demzufolge konnte herausgefunden werden, dass die Struktur der im folgenden erwähnten Struktur als vermutete Struktur nicht widersprach, wonach das Zielmolekül der vorliegenden Erfindung erhalten werden konnte. In der Formel verkörpern die Zahlen Gewichtsteile.

[Chemische Formel 35]

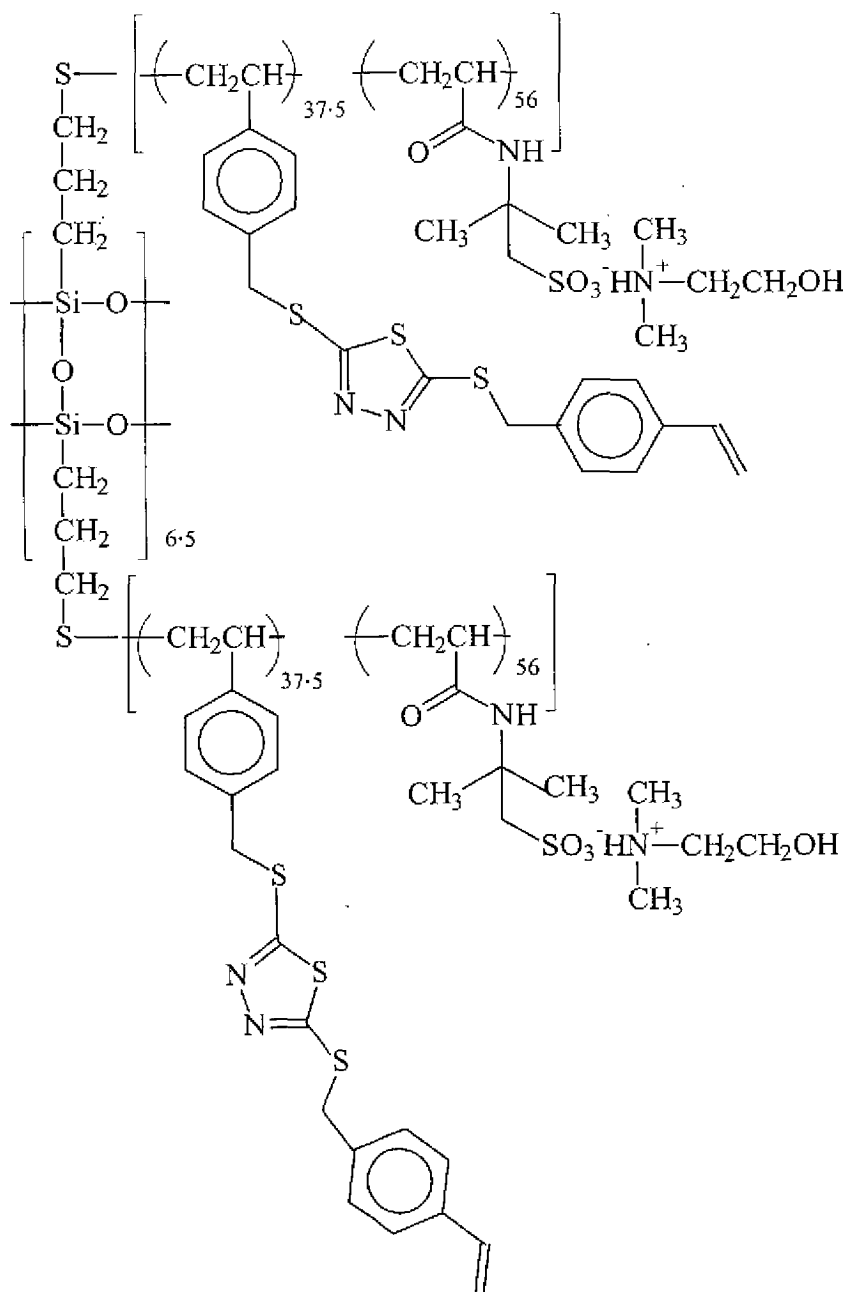


(Synthesebeispiel 6) Synthesebeispiel eines Polymers, aufgepfropft auf ein Polyorganosiloxangerüst.

**[0115]** 20 Teile 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan wurden in 350 Teilen Ethanol und 50 Teilen destilliertem Wasser gelöst. Zu der Lösung wurden 80 Teile M-1, erhalten in dem vorangehenden Synthesebeispiel 1, zugegeben und anschließend 120 Teile Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und 80 Teile Dimethylaminoethanol zugegeben und das gesamte Material unter Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt, um die Verbindungen zu lösen. Ein mol-% der Mercaptoverbindung, bezogen auf das gesamte Monomer, betrug in diesem Fall 11%.

2 Teile AIBN wurden zu dem Gemisch als Polymerisationsinitiator zugegeben, um eine Polymerisation einzuleiten, und das Gemisch wurde 10 Stunden bei 70°C gerührt. Das gesamte Material wurde auf 50°C abgekühlt, 1 Teil Cupferron als ein Polymerisationsinhibitor hinzugegeben und weiterhin 46 Teile p-Chlormethylstyrol zu dem Gemisch zugegeben und das erhaltene Gemisch bei derselben Temperatur für 5 Stunden gerührt. Hier-nach wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, die ausgefallenen Ablagerungen durch Dekantieren abgetrennt, ausreichend mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Ein weißes Polymer wurde mit einer Ausbeute von 80% erhalten. Aus der GPC-Messung konnte das Gewichtsmittelmolekulargewicht bezogen auf Polystyrol mit 150.000 erhalten werden, und aus der Protonen-NMR-Messung ergab sich ein Ergebnis, dass der im Folgenden gezeigten Struktur nicht widersprach. In der Formel verkörpern die Zahlen Gewichtsteile.

[Chemische Formel 36]



## (Synthesbeispiel 7)

Synthesebeispiel eines Polymers, aufgepfropft auf ein Polyorganosiloxangerüst.

(Erster Schritt) Synthese des Polyorganosiloxans, in denn eine Mercaptogruppe in die Seitenkette eingeführt ist.

**[0116]** 5 Teile 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilan und 25 Teile Dimethyl-dimethoxysilan wurden vermisch, 0,1 N Salpetersäure wurde zugegeben und das Gemisch anschließend bei Raumtemperatur gerührt, um eine Hydrolyse durchzuführen. Anschließend wurden Methylisobutylketon (MIBK) und eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat zu dem Gemisch zugegeben und das erhaltende Gemisch bei Raumtemperatur für 20 Stunden reagiert, um eine Polykondensationsreaktion auszuführen. Nach dem Neutralisieren des Gemischs mit verdünnter Salzsäure wurde die organische Phase abgetrennt und MIBK unter vermindertem Druck abdestilliert, um ein Polyorganosiloxan zu erhalten, in dem die Mercaptogruppen in die Seitenkette eingeführt worden waren. Ein Molekulargewicht des Produkts wurde unter Verwendung von GPC und Tetrahydrofuran (THE) als Lösungsmittel gemessen. Es hatte ein Gewichtsmittelmolekulargewicht bezogen auf Polystyrol von etwa 5.000.

## (Zweiter Schritt)

Synthese des Precursorpolymers, pfropfpolymerisiert auf Polyorganosiloxan.

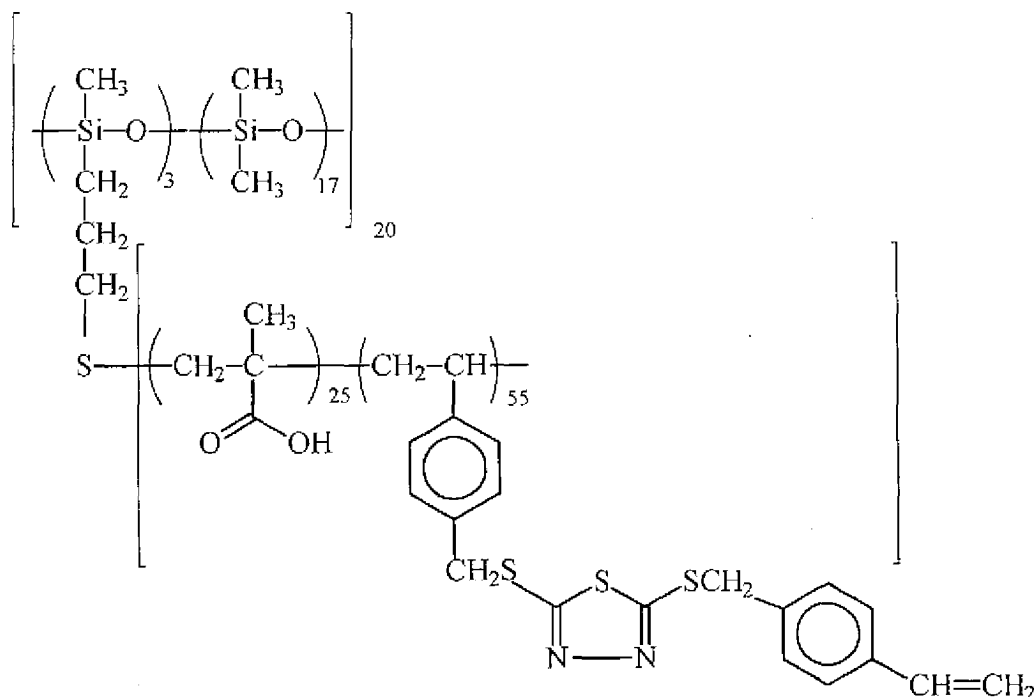
**[0117]** In 300 Teilen Ethanol wurden 30 Teile des Polyorganosiloxans, synthetisiert wie oben erwähnt, gelöst, 60 Teile M-1, erhalten im Synthesebeispiel 1, und 40 Teile Methacrylsäure zu dem Gemisch zusammen mit 30 Teilen destilliertem Wasser zugegeben und anschließend 62 Teile Dimethylaminoethanol zu dem Gemisch zugegeben und das erhaltende Gemisch einheitlich gelöst. Das Gemisch wurde auf 70°C erhitzt, 1 Teil Azobisisobutyronitril (AIBN) wurde zu dem Gemisch als ein Polymerisationsinitiator unter Stickstoffatmosphäre zugegeben, um eine Polymerisation durchzuführen. Das Gemisch wurde bei 70°C für 10 Stunden gerührt und ein Precursorpolymer, aufgepfropft auf das Polyorganosiloxan, wurde erhalten. In diesem Synthesebeispiel war die Gesamtmenge der für die Synthese des Polyorganosiloxans verwendeten Silanverbindung 0,236 mol-%, und ein Verhältnis bezogen auf das gesamte für die Pfropfpolymerisation verwendete Monomer war 34 mol-%.

## (Dritter Schritt)

Synthese eines Polymers der vorliegenden Erfindung.

**[0118]** Zu der gesamten Precursorpolymerlösung, erhalten in dem vorangehenden zweiten Schritt, wurden 35 Teile p-Chlormethylstyrol (CMS-14, erhältlich von AGC SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) zugegeben und das Gemisch bei 40°C für 5 Stunden gerührt. Salzsäure wurde schrittweise unter Eiskühlung zugegeben, um den pH des Reaktionssystems auf 2 zu verringern, und die ausgefallenen Ablagerungen durch Filtration abgetrennt. Die Ablagerungen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumtrockner getrocknet, um ein Polymer der vorliegenden Erfindung mit einer Struktur wie in der folgenden vermuteten chemischen Formel gezeigt, zu erhalten. In der Formel verkörpern die Zahlen Gewichtsteile.

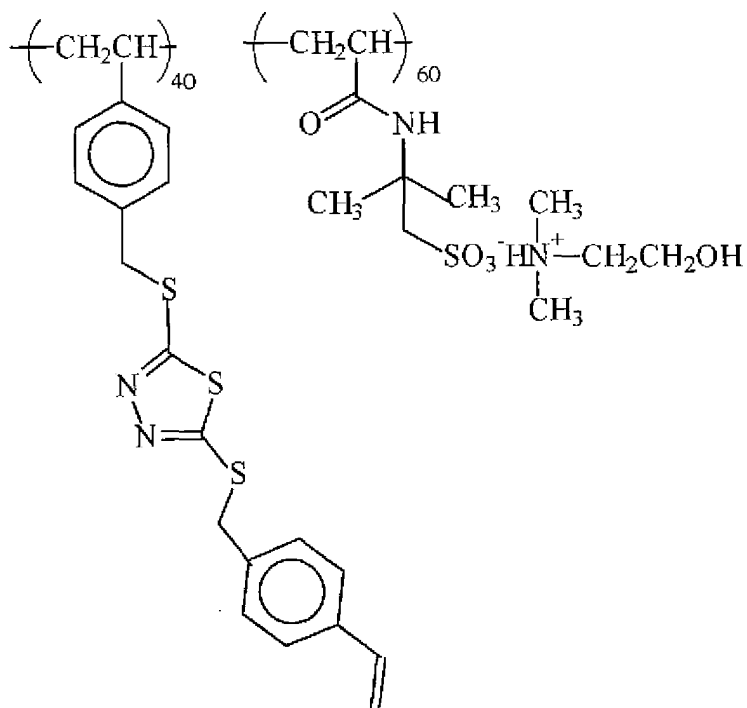
[Chemische Formel 37]



(Vergleichssynthesebeispiel 2)

**[0119]** Eine Synthese eines Vergleichspolymers ohne eine Polyorganosiloxanstruktureinheit wurde durchgeführt. 80 Teile M-1 wurden angesetzt und anschließend 120 Teile Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und 80 Teile Diethylaminoethanol hierzu zugegeben und das gesamte Gemisch unter Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt, um dasselbe zu lösen. Als ein Polymerisationsinitiator wurden 2 Teile AIBN zu der Lösung zugegeben, um eine Polymerisation einzuleiten und das Gemisch bei 70°C für 10 Stunden gerührt. Der gesamte Teile wurde auf 50°C abgekühlt, ein Teil Cupferron hierzu als ein Polymerisationsinhibitor zugegeben und ferner 46 Teile p-Chlormethylstyrol zu dem Gemisch zugegeben und das erhaltende Gemisch bei der gleichen Temperatur für 5 Stunden gerührt. Hiernach wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, die ausgefallenen Ablagerungen durch Dekantieren abgetrennt, ausreichend mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Ein weißes Polymer konnte mit einer Ausbeute von 80% erhalten werden. Aus der GPC-Messung konnte ein Gewichtsmittelmolekulargewicht bezogen auf Polystyrol von 150.000 erhalten werden, und aus der Protonen-NMR-Messung konnte ein Ergebnis erhalten werden, das der Struktur, gezeigt durch die im Folgenden erwähnte Formel, nicht widersprach. In der Formel verkörpern die Zahlen Gewichtsteile.

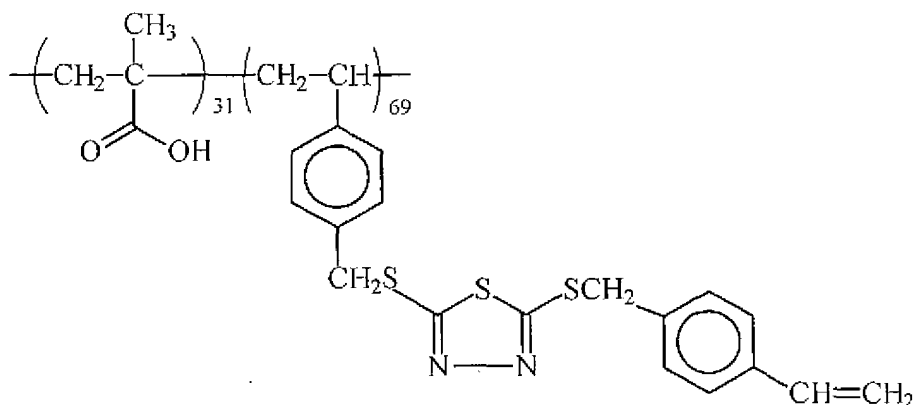
[Chemische Formel 38]



(Vergleichssynthesebeispiel 3)

**[0120]** Eine Synthese eines Vergleichspolymers ohne eine Polyorganosiloxanstruktureinheit wurde durchgeführt. Zu einem Lösungsmittelgemisch von 150 Teilen Ethanol und 30 Teilen destilliertem Wasser wurden 60 Teile M-1 zugegeben und anschließend weitere 40 Teile Methacrylsäure und 62 Teile Dimethylaminoethanol zu dem Gemisch zugegeben, und das gesamte Gemisch wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt, um die Verbindungen zu lösen. Zu dem Gemisch wurde 1 Teil AIBN als ein Polymerisationsinitiator zugegeben, um eine Polymerisation einzuleiten und das Gemisch für 10 Stunden bei 70°C gerührt. Das gesamte Gemisch wurde auf 50°C gekühlt, 1 Teil Cupferron als ein Polymerisationsinhibitor zu dem Gemisch zugegeben, ferner 46 Teile p-Chlormethylstyrol zu demselben zugegeben und das Gemisch bei der gleichen Temperatur für 5 Stunden gerührt. Hiernach wurde das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt, die ausgefallenen Ablagerungen durch Dekantieren abgetrennt, ausreichend mit Methanol gewaschen und anschließend getrocknet. Ein weißes Polymer konnte in einer Ausbeute von 70% erhalten werden. Durch GPC-Messung konnte ein Gewichtsmittelmolekulargewicht bezogen auf Polystyrol von 100.000 erhalten werden, und aus einer Protonen-NMR-Messung konnte ein Ergebnis erhalten werden, das der Struktur, gezeigt durch die im Folgenden erwähnte Formel, nicht widersprach. In der Formel verkörpern die Zahlen Gewichtsteile.

[Chemische Formel 39]



(Lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial  
der Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4)

**[0121]** Als ein Träger wurde eine Aluminiumplatte verwendet, wobei eine anodisierte Aluminiumplatte einer Dicke von 0,24 mm verwendet wurde, an der eine Sandkornbehandlung durchgeführt worden war, und die ferner einer Silicatbehandlung unter Verwendung von Natriumsilicat ausgesetzt wurde. Unter Verwendung der Polymere der vorliegenden Erfindung, erhalten im Synthesebeispiel 2 und den Synthesebeispielen 4 bis 6, wurden Beschichtungslösungen hergestellt, jede besitzend die im Folgenden erwähnten photohärtbaren, lichtempfindlichen Schichten, und beschichtet auf besagte Aluminiumplatten und getrocknet, um eine photohärtbare, lichtempfindliche Schicht zu bilden, wobei jedes der lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterialien der Beispiele 1 bis 4 hergestellt wurden. Die Beschichtung wurde derart ausgeführt, dass eine Beschichtungsmenge der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht 1,6 g pro 1 m<sup>2</sup> Trockengewicht wurde, unter Verwendung eines Drahtstange. Die Trocknung wurde in einen Trockner bei 80°C für 10 Minuten durchgeführt.

(Vorschrift der photohärtbaren lichtempfindlichen Schicht 1)

Polymer	1 Teil
Photopolymerisationsinitiator (BC-6)	0,1 Teile
Photopolymerisationsinitiator (T-4)	0,06 Teile
Sensibilisierender Farbstoff (S-38)	0,03 Teile
Victoria Blau (Farbstoff zur Färbung)	0,02 Teile
Destilliertes Wasser	4 Teile
Dioxan	5 Teile
Ethanol	1 Teil

**[0122]** Unter Verwendung des Polymers, erhalten in den Vergleichssynthesebeispielen 1 und 2, wurden lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterialien der Vergleichsbeispiele 1 und 2 in ähnlicher Weise hergestellt, unter Verwendung der oben erwähnten Vorschrift für die photohärtbare, lichtempfindliche Schicht. Ferner, als ein Vergleich, unter Verwendung einer von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. unter der Marke „X-22-164A“ kommerziell erhältlichen Verbindung, als ein Polysiloxan, besitzend eine Struktur in der Methacryloylgruppen an beide Enden des Polydimethylsiloxans als polymerisierbare Doppelbindungen gebunden sind, wurde die besagte Verbindung ferner zu der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht hinzugegeben, nach der Vorschrift der Vergleichsbeispiele 1 und 2 in einer Menge von 0,3 Teilen, wobei das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial der Vergleichsbeispiele 3 und 4 hergestellt wurde. Diese Vergleichsbeispiele 3 und 4 wurden hergestellt, um den Effekt zu vergleichen, in dem das Polyorganosiloxan vermischt ist mit dem Fall des Ppropolymers (Beispiele 2 bis 4).

(Belichtungstest)

**[0123]** Die lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterialien, hergestellt wie oben erwähnt, wurden einem Belichtungstest ausgesetzt, wie im Folgenden beschrieben. Die Belichtung wurde ausgeführt unter Verwendung von PT-R4000 (angefertigt von DAINIPPON SCREEN MFG CO., LTD.,) anbringend einen Laser mit einer Lichtwellenlänge von 830 nm, einstellend eine Belichtungsenergie von 100 mJ/cm<sup>2</sup>, verwendend die Vorrichtung, mit einer Trommeldrehzahl von 1.000 UPM. Als ein Bild für diesen Test wurden Halbtonabstufungsmuster, zeigend Punktfächen von 1% bis 97% entsprechend 2.4000 dpi und 175 Linien; feine Linien von 10 bis 100 µm; und Festbilder ausgegeben, um eine Bewertung der im Folgenden erwähnten Auflösung durchzuführen.

(Wasserentwicklungsfähigkeitstest)

**[0124]** Jede lichtempfindliche, lithographische Druckplatte, ausgesetzt einem Abziehen wie oben erwähnt, wurde für 10 Sekunden in auf 30°C eingestelltes warmes Wasser getaucht und die Oberfläche mit einem weichen Schwamm gerieben, um den unbelichteten Teil zu entfernen. Hier, zur Beurteilung der Entwicklungsfähigkeit, wurde der Fall, in dem der nicht belichtete Teil komplett entfernt war, bewertet als o, der Fall, in dem ein verbleibender Film am unbelichteten Teil noch leicht zu erkennen war, wurde bewertet mit Δ, und der Fall, in dem die Entwicklungsfähigkeit schlecht war und ein verbleibender Film oder Entwicklungsfehler klar verursacht war, wurde bewertet als ×. Des Weiteren wurde die Auflösung bewertet, und der Fall, in dem 10 µm

feine Linien und 1% Halbtonepunkte klar reproduziert werden konnten, wurden als O bewertet, der Fall, in dem diese teilweise ausgelassen wurden, aber 20 µm oder mehr feine Linien und 2% oder mehr Halbtonepunkte klar reproduziert wurden, wurde als Δ bewertet, und der Fall, in dem die Reproduzierbarkeit kleiner als im Vorangehenden war, wurde als × bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[Tabelle 1]

	Beispiel	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Wasserentwicklungsfähigkeit	o	o	o	o
Auflösung	Δ	o	o	o
	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Wasserentwicklungsfähigkeit	o	o	×	×
Auflösung	o	o	Δ	Δ

(Druckfähigkeitstest)

**[0125]** Unter Verwendung der entwickelten Proben, wie vorangehend erwähnt, wurde gewöhnlicher Offsetdruck unter Verwendung eines Ryobi 560 Druckers durchgeführt, schwarze Tinte für Offsetdruck als Drucktinte und eine 1%ige wässrige Lösung einer anfeuchtenden Lösung Aquaunity WKK für Offsetdruck, erhältlich von Toyo Ink Co., Ltd., als eine Anfeuchtlösung. Als Druckbewertung, bezüglich der Druckhaltbarkeit, wurde der Fall, in dem 20 µm feine Linien und eine Punktfläche von 2% feinem Halbtone-Punktteil auf dem gedruckten Material, mit jeweils 10.000 Blättern, von Beginn des Druckens an, reproduziert werden konnten, bewertet als o, der Fall, in dem diese teilweise ausgelassen wurden, wurde als Δ bewertet, und der Fall, in dem diese im wesentlichen vollständig ausgelassen wurden, wurde mit × bewertet. Als eine Kennziffer der Tintenabgabeigenschaft wurde die Abriebfestigkeit bewertet. In Bezug auf die Abriebfestigkeit wurde die Tinte auf der Druckplatte mit einer Waschlösung nach jeweils 10.000 Blättern von Beginn des Druckens an ausgelöscht und anschließend die Reflektionsdichte an dem festen Teil in dem Testbild unter Verwendung eines Reflektionsdensitometers DM-620, gefertigt von DAINIPPON SCREEN MFG. CO., LTD., gemessen, und es wurde bewertet durch das Beobachten der Abnahme der Reflektionsdichte während des Druckens. Die Ergebnisse sind zusammengefasst in Tabelle 2.

[Tabelle 2]

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Reflektionsdichte				
Start	1,6	1,6	1,6	1,6
10,000 Blätter	1,2	1,4	1,5	1,6
20,000 Blätter	1,0	1,3	1,5	1,6
30,000 Blätter	0,9	1,1	1,4	1,5
40,000 Blätter	0,8	1,0	1,4	1,4
50,000 Blätter	0,7	0,9	1,4	1,4
Druckbeständigkeit				
Start	o	o	o	o
10,000 Blätter	o	o	o	o
20,000 Blätter	o	o	o	o
30,000 Blätter	o	o	o	o
40,000 Blätter	Δ	o	o	o
50,000 Blätter	Δ	o	o	o

	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Reflektionsdichte				
Start	1,6	1,6	1,6	1,6
10,000 Blätter	1,2	1,2	1,1	1,4
20,000 Blätter	0,8	1,1	0,8	1,1
30,000 Blätter	0,5	0,7	0,5	0,8
40,000 Blätter	0,3	0,6	0,4	0,5
50,000 Blätter	0,2	0,5	0,3	0,3
Druckbeständigkeit				
Start	o	o	Δ	Δ
10,000 Blätter	Δ	Δ	Δ	Δ
20,000 Blätter	x	Δ	Δ	Δ
30,000 Blätter	x	Δ	x	Δ
40,000 Blätter	x	x	x	x
50,000 Blätter	x	x	x	x

**[0126]** Wenn die lichtempfindlichen, lithographischen Druckplatten der Beispiele 1 bis 4 der vorliegenden Erfindung verwendet wurden, konnten gute Druckmaterialien in Bezug auf die Tintenabgabeeigenschaft erhalten werden, selbst wenn 50.000 Blätter gedruckt wurden und auch die Veränderung in der Reflektionsdichte des Bildteils auf der Druckplatte war gering. Ebenso gab es kein Auftreten von Hintergrundflecken, und gute Ergebnisse konnten erzielt werden. In den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurde eine bemerkenswerte Verringerung der Reflektionsdichte an dem Bildteil des gedruckten Materials schon erzeugt durch das Drucken von 40.000 Blättern, und Fehler der Tintenabgabe wurden teilweise erzeugt. In den Vergleichsbeispielen 3 und 4 waren Hintergrundflecken auf dem gedruckten Material bemerkbar, die Druckhaltbarkeit war gering, und ferner war eine Verringerung der Reflektionsdichte an dem Bildteil der Druckplatte bemerkbar.

(Lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial  
der Beispiele 5 bis 8 und der Vergleichsbeispiele 5 und 6).

**[0127]** Es wurde ein Polyesterfilm mit einer Dicke von 175 µm verwendet, dessen Oberfläche beschichtet wurde als eine hydrophile Schicht, wie beschrieben in JP 2008-250195A, mit der im Folgenden erwähnten hydrophilen Schicht unter Verwendung der Beschichtungslösungsvorschrift, so dass ein Trockengewicht hiervon 3 g pro 1 m<sup>2</sup> wurde, unter Verwendung eines Drahtstabes. Das Trocknen wurde unter Verwendung eines Trockners bei 80°C für 20 Minuten durchgeführt. Die Probe wurde ferner in einem Trockner bei 40°C für drei Tage erhitzt und anschließend in der nachfolgenden Beschichtung der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht verwendet.

(Vorschrift Beschichtungslösung der hydrophilen Schicht)

**[0128]** Polyacrylamidacrylsäure (80/20) Copolymer in 10%iger wässriger Lösung 100 Teile Kolloidales Kieselgel (Snowtex PS-S, erhältlich bei Nissan Chemical Co., Ltd.)

(20% Konzentration)

100 Teile

Epoxy-Vernetzungsmittel (DENACOL EX-512,

erhältlich von NAGASE & CO., LTD.)

Röhlösung

2 Teile

Destilliertes Wasser

100 Teile

**[0129]** Unter Verwendung des Polymers der vorliegenden Erfindung, erhalten im Synthesebeispiel und den Synthesebeispielen 4 bis 6, wurde eine Beschichtungslösung der im Folgenden erwähnten photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht der Vorschrift 2 hergestellt, auf die oben erwähnte hydrophile Schicht aufgetragen und getrocknet, um eine photohärtbare, lichtempfindliche Schicht zu bilden, und um jeweils ein lichtempfindli-



ches, lithographisches Druckplattenmaterial der Beispiele 5 bis 8 herzustellen. Eine Beschichtungsmenge der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht wurde so eingestellt, dass diese 1,6 g pro 1 m<sup>2</sup> Trockengewicht wurde, durch das Verwenden eines Drahtstabs. Das Trocknen wurde unter Verwendung eines Trockners bei 80°C für 10 Minuten durchgeführt. Ferner wurde auf der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht unter Verwendung eines Polyvinylalkohols (PVA-105, erhältlich bei KURARAY CO., LTD.) als schützende Schicht, eine Beschichtung durchgeführt, so dass das trockenbeschichtete Gewicht 2,0 g pro 1 m<sup>2</sup> wurde, durch Verwenden eines Drahtstabs. Das Trocknen wurde unter Verwendung eines Trockners bei 80°C für 10 Minuten durchgeführt.

(Photohärtbare lichtempfindliche Schicht Vorschrift 2)

Polymer	1 Teil
Photopolymerisationsinitiator (BC-6)	0.1 Teil
Photopolymerisationsinitiator (T-6)	0.06 Teile
Sensibilisierender Farbstoff (S-11)	0.03 Teile
Phthalocyanin Blau (Farbpigment)	0.02 Teile
Destilliertes Wasser	4 Teile
Dioxan	5 Teile
Ethanol	1 Teil

**[0130]** Auf genau gleiche Weise wurden, unter Verwendung des Polymers erhalten in den Vergleichssynthesebeispielen 1 und 2, die lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterialien der Vergleichsbeispiele 5 und 6 hergestellt, unter Verwendung der oben erwähnten Vorschrift für die photohärtbare, lichtempfindliche Schicht und Schutzschicht.

(Belichtungstest)

**[0131]** Die lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterialien, hergestellt wie oben erwähnt, wurden wie folgt Belichtungstests unterworfen. Die Belichtung wurde durchgeführt unter Verwendung einer Bildsetzmaschine VIPLAS (gefertigt durch Mitsubishi Paper Mills Limited) für CTP, hieran angebracht ein Halbleiterlaser mit einer Lichtwellenlänge von 405 nm, einstellend eine Belichtungsenergie auf der Plattenoberfläche von 80 µJ/cm<sup>2</sup> unter Verwendung der Vorrichtung. Die Bildzeichnung wurde mittels eines Abtastbelichtungssystems durchgeführt. Als ein Bild für den Test wurden Halbtonabstufungsmuster, zeigend Punktflächen von 1% bis 97%, entsprechend 2400 dpi und 175 Linien; feine Linien von 10 bis 100 µm und Festbild ausgegeben, um eine Bewertung der im Folgenden erwähnten Auflösung durchzuführen.

(Wasserentwicklungsfähigkeitstest)

**[0132]** Jede lichtempfindliche; lithographische Druckplatte, ausgesetzt dem Abziehen wie oben erwähnt, wurde für 10 Sekunden in Wasser einer kontrollierten Temperatur von 30°C getaucht und die Oberfläche mit einem weichen Schwamm abgerieben, um den nicht belichtete Teil zu entfernen. Hier wurde zur Bewertung der Entwicklungsfähigkeit der Fall, in dem der nicht belichtete Teil komplett entfernt wurde, mit einem o bewertet, der Fall, in dem eine verbleibende lichtempfindliche Schicht leicht wahrgenommen werden konnte, mit einem Δ bewertet, und der Fall, in dem die Entwicklungsfähigkeit schlecht war und ein verbleibender Film oder Entwicklungsfehler deutlich verursacht waren, mit einem × bewertet. Desweiteren wurde die Auflösung bewertet und der Fall, in dem 10 µm feinen Linien und 1% Halbtonpunkte klar reproduziert werden konnten, wurde mit o bewertet, der Fall, in dem diese teilweise ausgelassen wurden, aber 20 µm oder größere feine Linien und 2% oder mehr Halbtonpunkte klar reproduziert werden konnten, wurde als Δ bewertet, und der Fall, in dem die Reproduzierbarkeit kleiner als im oben erwähnten war, wurde mit einem × bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

[Tabelle 3]

	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6
Wasserent- wicklungsfä- higkeit	o	o	o	o	o	o
Auflösung	Δ	o	o	o	×	

(Druckfähigkeitstest)

**[0133]** Unter Verwendung der entwickelten Proben, wie oben erwähnt, wurde gewöhnlicher Offsetdruck, unter Verwendung von Ryobi 560 als Drucker, ausgeführt, schwarze Tinte für den Offsetdruck als Drucktinte und 1%ige wässrige Lösung einer Befeuchtungslösung Aquaunity WKK, erhältlich von Toyo Ink Co., Ltd., für das Offsetdrucken als eine Befeuchtungslösung. Zur Bewertung des Druckens bezüglich der Druckhaltbarkeit wurde der Fall, in dem 20 µm feine Linien und eine Punktfläche von 2% feinen Halbtonepunktteilen auf dem gedruckten Material mit jeweils 10.000 Blätter, vom Beginn des Druckens an, reproduziert wurden, mit einem o bewertet, der Fall, in dem diese teilweise ausgelassen wurden, mit einem Δ bewertet, und der Fall, in dem diese im wesentlichen vollständig ausgelassen wurden, mit einem × bewertet. Als eine Kennziffer für die Tintenabgabeeigenschaft wurde die Abriebfestigkeit bewertet. Bezüglich der Abriebfestigkeit wurde die Tinte auf der Druckplatte mit einer Reinigungslösung nach jeweils 10.000 Blätter vom Beginn des Druckens abgewischt und anschließend die Reflektionsdichte auf dem festen Teil des Testbildes, unter Verwendung eines Reflektionsdensitometers DM-620, hergestellt von DAINIPPON SCREEN MFG. CO., LTD. gemessen und bewertet durch die Beobachtung der Verringerung der Reflektionsdichte während des Druckens. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

[Tabelle 4]

	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Ver- gleichsbei- spiel 5	Ver- gleichsbei- spiel 6
Reflektionsdichte						
Start	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
5000 Blätter	1,2	1,4	1,5	1,6	1,2	1,2
10,000 Blätter	1,0	1,3	1,5	1,6	0,8	0,8
15,000 Blätter	0,8	1,1	1,4	1,5	0,5	0,7
20,000 Blätter	0,7	0,9	1,2	1,4	0,3	0,5
Druckbeständigkeit						
Start	o	o	o	o	o	o
5000 Blätter	o	o	o	o	Δ	Δ
10.000 Blätter	o	o	o	o	×	Δ
15.000 Blätter	Δ	o	o	o	×	Δ
20.000 Blätter	Δ	o	o	o	×	×

**[0134]** Wenn lichtempfindliche, lithographische Druckplatten der Beispiele 5 bis 8 der vorliegenden Erfindung verwendet wurden, konnten gute gedruckte Materialien in Bezug auf die Tintenabgabeeigenschaft erhalten werden, selbst wenn 20.000 Blätter gedruckt wurden, und eine Änderung der Reflektionsdichte am Bildteil auf der Druckplatte war gering. Ebenso gab es kein Auftreten von Hintergrundflecken, und gute Ergebnisse konnten erhalten werden. In den Vergleichsbeispielen 5 und 6 wurde eine bemerkbare Verringerung der Reflektionsdichte auf dem Bildteile des gedruckten Materials schon dann erzeugt, wenn 10.000 Blätter gedruckt wurden, und Fehler der Tintenabgabe wurden teilweise erzeugt.

(Beispiele 9 bis 11 und Vergleichsbeispiel 7) Beispiel und Vergleichsbeispiel  
des lichtempfindlichen lithographischen Druckplattenmaterials

**[0135]** Eine Aluminiumplatte wurde als Träger verwendet, wobei diese eine anodisierte Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,24 mm war, die einer Sandkornbehandlung unterzogen worden war und außerdem einer Silikatbehandlung unter Verwendung von Natriumsilikat unterzogen wurde. Durch Verwendung der in Tabelle 5 gezeigten Polymere wurden Beschichtungslösungen mit der im Folgenden erwähnten photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht nach Vorschrift 3 hergestellt, und jede Lösung wurde auf besagter Aluminiumplatte beschichtet und getrocknet, um lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterialien der Beispiele 9 bis 11 herzustellen. AP-2, verwendet in Beispiel 9, wurde synthetisiert durch die Polymerisation von 65 Teilen Allylmethacrylat und 35 Teilen Acrylsäure in Gegenwart von 7 Teilen Trimethoxysilan, gemäß dem gebräuchlichen Verfahren. Als Vergleichsbeispiel 7 wurde gleichzeitig eine Beschichtungslösung mit der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht der Vorschrift 3 in gleicher Weise, wie im Vorangehenden erwähnt, durch die Verwendung des Polymers, erhalten im Vergleichssynthesebeispiel 3, hergestellt. Die Lösung wurde auf besagte Aluminiumplatte beschichtet und getrocknet, um ein vergleichendes lichtempfindliches, lithographisches Druckplattenmaterial des Vergleichsbeispiels 7 herzustellen. Eine Beschichtungsmenge der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht wurde so eingestellt und beschichtet, dass sie 1,8 g pro 1 m<sup>2</sup> Trockengewicht aufwies, unter Verwendung eines Drahtstabs. Das Trocknen wurde unter Verwendung eines Trockners bei 80°C für 10 Minuten durchgeführt. Auf diese photohärtbare, lichtempfindliche Schicht wurde als eine schützende Schicht, unter Verwendung eines Polyvinylalkohols (PVA-105, erhältlich von KURARAY CO., LTD.) beschichtet, so dass ein trockenbeschichtetes Gewicht 2,0 g pro 1 m<sup>2</sup> wurde, unter Verwendung eines Drahtstabs. Trocknen wurde unter Verwendung eines Trockners bei 80°C für 10 Minuten durchgeführt.

## (Photohärtbare, lichtempfindliche Schicht Vorschrift 3)

Polymer (Tabelle 5)	1,10 Teile
Trimethylolpropantriacrylat	0,40 Teile
Organische Borsalzverbindung (BC-6)	0,20 Teile
Trihalogenalkyl-substituierte Verbindung (T-6)	0,15 Teile
Sensibilisierender Farbstoff (S-3)	0,04 Teile
Phthalocyanin Blau (Farbpigment)	0,05 Teile
N-Nitrosophenylhydroxylaluminumsalz	0,02 Teile
Dioxan	20 Teile
Ethanol	5 Teile

[Tabelle 5]

	Polymer
Beispiel 9	AP-2
Beispiel 10	AP-4
Beispiel 11	Synthesebeispiel 7
Vergleichsbeispiel 7	Vergleichssynthesebeispiel 3

## (Belichtungstest)

**[0136]** Die lichtempfindlichen lithographischen Druckmaterialien, hergestellt wie im Vorangehenden erwähnt, wurden einem Belichtungstest ausgesetzt wie im Folgenden beschrieben. Die Belichtung wurde ausgeführt unter Verwendung einer Bildsetzmaschine VIPLAS (hergestellt von Mitsubishi Paper Mills Limited) für CTP, hieran befestigt ein Halbleiterlaser mit einer Lichtwellenlänge von 405 nm, einstellend eine Belichtungsenergie auf der Plattenoberfläche von 120 µJ/cm<sup>2</sup>, die Vorrichtung benutzend, und die Bildzeichnung wurde ausgeführt unter Verwendung eines Abtastbelichtungssystems. Als ein Bild für den Test wurden Halbtonabstufungsmuster von 1% bis 97%, entsprechend 2.400 dpi und 175 Linien, feine Linien von 10 bis 100 µm, ausgegeben. Die belichteten lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterialien wurden der Entwicklung ausgesetzt, unter Verwendung der Entwicklungslösung, hergestellt durch die im Folgenden erwähnte Anordnung. Die Ent-

wicklung wurde ausgeführt unter Verwendung eines automatischen Entwicklungsgeräts P-1310T, hergestellt durch Mitsubishi Paper Mills Limited, und die Behandlung wurde ausgeführt bei 30°C für 15 Sekunden.

(Vorschrift für die Entwicklungslösung)

Dimethylaminoethylalkohol	30 Teile
Tetramethylammoniumhydroxid	15 Teile
Natriumbutyl-naphthalensulfonat	10 Teile

**[0137]** Wasser wurde zugegeben, so dass die Gesamtmenge 1.000 Teile betrug, und ein pH wurde auf 11,0 eingestellt durch die zusätzliche Zugabe von 85% Phosphorsäure.

(Druckfähigkeitsbewertung)

**[0138]** Unter Verwendung der Probe, entwickelt mittels der oben erwähnten Bedingungen bei 30°C für 15 Sekunden, wurde gewöhnlicher Offsetdruck durchgeführt, unter Verwendung von Ryobi 560 als ein Drucker, schwarze Tinte für das Offset-Drucken als Drucktinte und 1% wässrige Lösung einer Anfeuchtlösung Aquanuity WKK für Offset-Drucken, erhältlich von Toyo Ink. Co., Ltd. als eine Anfeuchtlösung. Als Druckbewertung bezüglich der Druckhaltbarkeit wurde der Fall, in dem 20 µm feine Linien und Punktflächen von 2% feinen Halbtonepunktteilen auf das gedruckte Material von 50.000 Blatt vom Start des Druckens an reproduziert wurden, bewertet als o, der Fall, in dem diese teilweise ausgelassen wurden, als Δ bewertet, und der Fall, in dem diese im Wesentlichen vollständig ausgelassen wurden, mit einem × bewertet. Ebenso in Bezug auf die Hintergrundfleckeneigenschaft, unter Verwendung beider Proben direkt nach der Entwicklung und nach der Plattenkonservierung wie im Vorangehenden erwähnt, wurde der Fall, in dem Hintergrundflecken klar auf dem Druckplattenmaterial während des Druckens erzeugt wurden, mit einem × bewertet, der Fall, in dem dieses leicht zu erkennen war, mit einem Δ bewertet, und der Fall, in dem keine Flecken zu erkennen waren, mit einem o bewertet. Als eine Platte zum Platzieren war es einer Probe, nach der Entwicklung erlaubt, in einem auf 50°C erhitzten Trockner für 48 Stunden zu stehen und wurde verwendet als eine Probe und eine Druckfähigkeitsbewertung von dieser wurde durchgeführt.

**[0139]** Die Ergebnisse sind zusammengefasst in Tabelle 6.

[Tabelle 6]

	Druckhaltbarkeit	Hintergrundflecken	Hintergrundflecken nach dem Platzieren der Platte
Beispiel 9	Δ	o	
Beispiel 10	o	o	o
Beispiel 11	o	o	o
Vergleichsbeispiel 7	o	Δ	×

**[0140]** Bei den oben erwähnten Ergebnissen in Bezug auf die Druckhaltbarkeit gibt es im wesentlichen keine Unterschiede in den Ergebnissen der Beispiele 9 bis 11 und des Vergleichsbeispiels 7, wobei allerdings in Bezug auf Hintergrundflecken und Hintergrundflecken nach der Plattenkonservierung die erhaltenden Ergebnisse der Beispiele 9 bis 11 offensichtlich exzellent sind.

(Beispiele 12 bis 15 und Vergleichsbeispiel 8) Beispiele und Vergleichsbeispiel von lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterialien

**[0141]** In derselben Weise wie bei den oben erwähnten Beispielen 9 bis 11 und dem Vergleichsbeispiel 7, ausgenommen für die Verwendung des in Tabelle 7 gezeigten Polymers als ein Polymer, wurden lichtempfindliche lithographische Druckplattenmaterialien der Beispiele 12 bis 15 und des Vergleichsbeispiels 8 hergestellt.

[Tabelle 7]

	Polymer
Beispiel 12	SP-2
Beispiel 13	SP-5
Beispiel 14	Synthesebeispiel 4
Beispiel 15	Synthesebeispiel 6
Vergleichsbeispiel 8	Vergleichssynthesebeispiel 2

**[0142]** Unter Verwendung der lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterialien, hergestellt wie im Vorangehenden erwähnt, wurde die Belichtung in der gleichen Weise wie in den im Vorangehenden erwähnten Beispielen durchgeführt. Die Entwicklung wurde unter Verwendung von destilliertem Wasser durchgeführt, und die Behandlung wurde durchgeführt bei 30°C für 15 Sekunden, verwendend ein automatisches Entwicklungsgerät P-1310T, hergestellt von Mitsubishi Paper Mills Limited, als ein Entwicklungsgerät. Die Bewertung der Druckfähigkeit wurde in derselben Weise wie in den oben erwähnten Beispielen durchgeführt und die Druckhaltbarkeit, Hintergrundflecken und Hintergrundflecken nach der Plattenkonservierung wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

[Tabelle 8]

	Druckhaltbarkeit	Hintergrundflecken	Hintergrundflecken nach dem Platzieren der Platte
Beispiel 12	Δ	o	o
Beispiel 13	o	o	o
Beispiel 14	o	o	Δ
Beispiel 15	o	o	o
Vergleichsbeispiel 8	o	o	×

**[0143]** In den oben erwähnten Ergebnissen, bezüglich der Druckhaltbarkeit und den Hintergrundflecken direkt nach der Entwicklung, kann im wesentlichen kein Unterscheid zwischen den Beispielen 12 bis 15 und dem Vergleichsbeispiel 8 festgestellt werden, wobei allerdings bezüglich der Hintergrundflecken nach dem Platzieren der Platte die erhaltenen Ergebnisse der Beispiele 12 bis 15 offensichtlich exzellent sind.

(Beispiele 16 bis 19 und Vergleichsbeispiel 9) Beispiele und Vergleichsbeispiel eines lichtempfindlichen, lithographischen Druckplattenmaterials

**[0144]** Unter Verwendung eines Polyesterfilms einer Dicke von 175 µm wurde die im Folgenden erwähnten hydrophilen Schicht-Beschichtungslösungsrezeptur als eine hydrophile Schicht, wie beschrieben in JP 2008-250195A, verwendend einen Drahtstab, sodass ein Trockengewicht 3 g pro 1 m<sup>2</sup> wurde, beschichtet. Das Trocknen wurde in einem Trockner bei 80°C für 20 Minuten durchgeführt. Jede Probe wurde ferner bei 40°C für 3 Tage erhitzt und anschließend für eine nachfolgende Beschichtung einer photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht verwendet.

(Hydrophile Schicht-Beschichtungslösungsrezeptur)

Polyacrylamid-Acrylsäure (80/20) Copolymer 10% wässrige Lösung	100 Teile
Kolloidales Kieselgel (SNOWTEX PS-S, erhältlich von Nissan Chemical Co., Ltd.) (20% Konzentration)	100 Teile
Epoxy-Vernetzungsmittel (DENACOL EX-512, erhältlich von NAGASE & Co., LTD) Rohlösung	2 Teile
Destilliertes Wasser	100 Teile

**[0145]** Die im Folgenden erwähnte Rezeptur 4 für die photohärtbare, lichtempfindliche Schicht wurde hergestellt unter Verwendung der Polymere, gezeigt in Tabelle 9, und auf die oben erwähnte hydrophile Schicht aufgeschichtet und getrocknet, um jeweils lichtempfindliches, lithographisches Plattenmaterial der Beispiele 16 bis 19 zu erhalten. Im Vergleichsbeispiel 9 wurde eine Beschichtungslösung für die Rezeptur der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht in derselben Weise hergestellt unter Verwendung des Polymers, erhalten in dem Vergleichssynthesebeispiel 2, als ein Polymer, und beschichtet auf besagter hydrophilen Schicht und getrocknet, um das vergleichende lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial des Vergleichsbeispiels 9 zu erhalten. Eine beschichtete Menge der photohärtbaren, lichtempfindlichen Schicht wurde zur Verfügung gestellt durch die Verwendung eines Drahtstabs, sodass sie 2,0 g pro 1 m<sup>2</sup> als Trockengewicht wurde. Das Trocknen wurde in einem Trockner bei 80°C für 10 Minuten ausgeführt. Anders als bei den oben erwähnten Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde keine schützende Schicht auf den oberen Teilen dieser photohärtbaren, lichtempfindlichen Schichten zur Verfügung gestellt.

(Photohärtbare, lichtempfindliche Schicht Rezeptur 4)

Polymer (Tabelle 9)	1,10 Teile
Pentaerythritoltetraacrylate	0,50 Teile
Organische Borsalzverbindung (BC-6)	0,20 Teile
Trihalogenalkyl-substituierte Verbindung (T-3)	0,15 Teile
Sensibilisierender Farbstoff (S-34)	0,04 Teile
Phthalocyanin blau (Farbpigment)	0,05 Teile
N-Nitrosophenylhydroxylaluminiumsalz	0,02 Teile
Dioxan	20 Teile
Ethanol	5 Teile

[Tabelle 9]

	Polymer
Beispiel 16	SP-4
Beispiel 17	SP-6
Beispiel 18	Synthesebeispiel 4
Beispiel 19	Synthesebeispiel 6
Vergleichsbeispiel 9	Vergleichssynthesebeispiel 2

(Belichtungstest)

**[0146]** Das erhaltene lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial wurde auf eine Aluminiumplatte einer Dicke von 0,24 mm geklebt und unter Verwendung einer Blitzsetzmaschine PT-R4000 (eine Bildzeichnungsvorrichtung, anbringend einen Laser mit 830 nm) für eine thermische Plattenherstellung durch DAINIP-PON SCREEN MFG. CO., LTD., die Belichtung wurde ausgeführt durch das Einstellen einer Belichtungsstrahlendosis gegenüber der lithographischen Platte von 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Das belichtete lichtempfindliche lithographische Druckplattenmaterial wurde behandelt unter Verwendung einer Entwicklungslösung, die einzig Wasser umfasst, und unter Verwendung eines automatischen Entwicklungsgerätes P-1310T, hergestellt von Mitsubishi Paper Mills Limited, als ein Entwicklungsgerät bei 30°C für 15 Sekunden. In derselben Weise wie in den vorangehenden Beispielen wurde die Bewertung der Druckfähigkeit durchgeführt, und die Druckhaltbarkeit, Hintergrundflecken und Hintergrundflecken nach der Plattenkonservierung wurden bewertet. Die Ergebnisse sind zusammengefasst in Tabelle 10.

[Tabelle 10]

	Druckhaltbarkeit	Hintergrundflecken	Hintergrundflecken nach dem Platzieren der Platte
Beispiel 16	Δ	o	o

Beispiel 17	o	o	o
Beispiel 18	o	o	$\Delta$
Beispiel 19	o	o	o
Vergleichsbeispiel 9	$\Delta$	o	x

**[0147]** Aus den oben erwähnten Ergebnissen bezüglich der Hintergrundflecken direkt nach der Entwicklung kann kein Unterschied erkannt werden zwischen den Beispielen 16 bis 19 und dem Vergleichsbeispiel 9, allerdings kann bezüglich der Druckhaltbarkeit und Hintergrundflecken nach der Plattenkonservierung gesagt werden, dass die erhaltenen Resultate der Beispiele 16 bis 19 offensichtlich exzellent sind.

#### INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

**[0148]** Das lichtempfindliche, lithographische Druckplattenmaterial, zur Verfügung gestellt durch die vorliegende Erfindung, hat eine hohe Empfindlichkeit gegenüber einem Laser, der im Nahinfrarotbereich emittiert (750 bis 1.000 nm) oder in dem Wellenlängenbereich von 400 bis 430 nm und ist entwickelbar mit Wasser oder einer wässrigen alkalischen Lösung eines pH's von 12 oder weniger, so dass es nicht nur geeignet ist für eine Druckplatte für CTP unter Verwendung desselben, sondern ebenfalls für die Bildung eines Widerstandes für die Herstellung einer Leiterplatte, oder eines Farbfilters, eines Fluoreszenzmusters etc.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

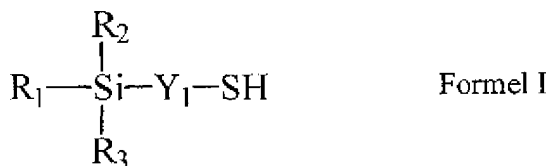
- JP 2001-290271 A [[0002](#), [0010](#), [0047](#), [0104](#)]
- JP 2002-278066 A [[0002](#)]
- JP 2003-43687 A [[0002](#)]
- JP 2002-278083 A [[0002](#), [0010](#)]
- JP 2002-278084 A [[0002](#)]
- JP 2002-278085 A [[0002](#)]
- JP 2006-39177 A [[0004](#), [0010](#), [0100](#)]
- JP 2006-64952 A [[0004](#), [0010](#), [0100](#)]
- JP 2008-265297 A [[0005](#), [0006](#), [0010](#), [0049](#)]
- JP 2001-228614 A [[0010](#), [0010](#)]
- JP 47-6416 B [[0069](#)]
- JP 47-3981 B [[0069](#)]
- JP 22326 B [[0069](#)]
- JP 47-23664 B [[0069](#)]
- JP 57-30704 B [[0069](#)]
- JP 60-26483 B [[0069](#)]
- JP 60-26403 B [[0069](#)]
- JP 60-81345 A [[0069](#)]
- JP 2-211452 A [[0069](#)]
- JP 61-194062 A [[0069](#)]
- JP 2-9597 B [[0069](#)]
- JP 2-9596 B [[0069](#)]
- JP 63-61950 B [[0069](#)]
- JP 5-42864 B [[0069](#)]
- JP 45-37377 B [[0071](#)]
- JP 44-86516 B [[0071](#)]
- JP 63-138345 A [[0073](#)]
- JP 63-142345 A [[0073](#)]
- JP 63-142346 A [[0073](#)]
- JP 63-143537 A [[0073](#)]
- JP 46-42363 B [[0073](#)]
- JP 59-152396 A [[0074](#)]
- JP 61-151197 A [[0074](#)]
- JP 63-41483 A [[0074](#)]
- JP 63-41484 A [[0074](#)]
- JP 2-249 A [[0074](#)]
- JP 2-291 A [[0074](#)]
- JP 3-273393 A [[0074](#)]
- JP 3-12403 A [[0074](#)]
- JP 6-41170 A [[0074](#)]
- JP 7-271284 A [[0083](#)]
- JP 8-29973 A [[0083](#)]
- JP 9-230913 A [[0083](#)]
- JP 2001-42524 A [[0083](#)]
- JP 8-262715 A [[0083](#)]
- JP 8-272096 A [[0083](#)]
- JP 9-328505 A [[0083](#)]
- JP 4-194857 A [[0083](#)]
- JP 6-295061 A [[0083](#)]
- JP 7-84863 A [[0083](#)]
- JP 8-220755 A [[0083](#)]
- JP 9-80750 A [[0083](#)]
- JP 9-236913 A [[0083](#)]
- JP 4-184344 A [[0083](#)]
- JP 6-301208 A [[0083](#)]
- JP 7-225474 A [[0083](#)]
- JP 7-5685 A [[0083](#)]
- JP 7-281434 A [[0083](#)]
- JP 8-6245 A [[0083](#)]
- JP 9-80751 A [[0083](#)]
- EP 568993 [[0086](#)]
- US 4508811 [[0086](#)]
- US 5227227 [[0086](#)]
- JP 2008-250195 A [[0092](#), [0127](#), [0144](#)]
- US 3458311 [[0096](#)]
- JP 55-49729 A [[0096](#)]



### Patentansprüche

1. Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial, das einen Träger und eine darauf gebildete photohärtbare lichtempfindliche Schicht umfasst, und wobei besagte photohärtbare lichtempfindliche Schicht ein Polymer enthält, das synthetisiert wird unter Verwendung wenigstens einer Verbindung, die durch die folgende allgemeine Formel I verkörpert wird:

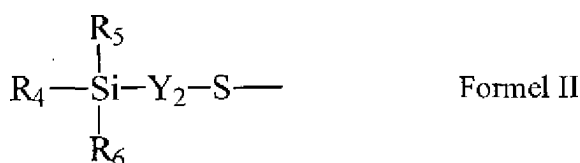
[Chemische Formel 1]



wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verkörpern; vorausgesetzt, dass mindestens zwei von  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Alkoxygruppen verkörpern; und  $\text{Y}_1$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verkörpert, und mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe, und mindestens einer ausgewählt aus einer Carboxylgruppe und einer Sulfonatgruppe an einer Seitenkette.

2. Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer ein Polymer mit einer Gruppe ist, die durch die im Folgenden erwähnte allgemeine Formel II verkörpert wird:

[Chemische Formel 2]



wobei  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  jeweils unabhängig eine Hydroxygruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verkörpern; vorausgesetzt, dass mindestens zwei von  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  Hydroxygruppen oder Alkoxygruppen verkörpern; und  $\text{Y}_2$  eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verkörpert,

am Ende einer Hauptkette, und mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe, und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an einer Seitenkette.

3. Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer ein Polymer ist, bei dem eine Einheit mit einer Polyorganosiloxanstruktur und einer Einheit mit einer polymerisierbaren Doppelbindungsgruppe, und einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe an einer Seitenkette durch ein Schwefelatom gebunden sind.

4. Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die polymerisierbare Doppelbindungsgruppe, die das Polymer an der Seitenkette besitzt, eine an eine Phenylgruppe gebundene Vinylgruppe ist.

5. Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die photohärtbare lichtempfindliche Schicht auf dem Träger des weiteren einen Photopolymerisationsinitiator umfasst.

6. Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial gemäß Anspruch 5, wobei die photohärtbare lichtempfindliche Schicht auf dem Träger des weiteren eine Verbindung enthält, die den Photopolymerisationsinitiator gegenüber Licht von 400 bis 430 nm oder 750 bis 1100 nm sensibilisiert.

7. Lichtempfindliches lithographisches Druckplattenmaterial gemäß Anspruch 1, wobei das Polymer erhalten wird durch Copolymerisierung eines eine Carboxylgruppe enthaltenden Monomers oder eines eine Sulfonat-

gruppe enthaltenden Monomers in einem Anteil von 20 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Monomer.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen