



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 929 T2 2004.10.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 078 736 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 929.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 117 389.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.02.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.10.2004**

(51) Int Cl.7: **B41C 1/10**
B41M 5/36

(30) Unionspriorität:

24060199 26.08.1999 JP

32134999 11.11.1999 JP

(73) Patentinhaber:

**Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara,
Kanagawa, JP**

(74) Vertreter:

HOFFMANN · EITLÉ, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Tomita, Tadabumi, Yoshida-cho, Shizuoka, JP;
Hotta, Hisashi, Yoshida-cho, Shizuoka, JP;
Uesugi, Akio, Yoshida-cho, Shizuoka, JP**

(54) Bezeichnung: **Lithographische Druckplattenvorstufe**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen lithografischen Druckplattenvorläufer, insbesondere betrifft sie einen lithografischen Druckplattenvorläufer, der in der Lage ist, durch abtastende Belichtung, basierend auf digitalen Signalen, Platten, mit hoher Empfindlichkeit, hoher Drucklebensdauer und hoher Festigkeit herzustellen, und der in der Lage ist, gedruckte Bereiche ohne Fleckenbildung bereitzustellen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ein lithografischer Druckplattenvorläufer, der in der Lage ist, ein Bild durch eine Wärmequelle, wie einem wärmeempfindlichen Kopf usw., zu bilden, und ein lithografischer Druckplattenvorläufer, der in der Lage ist, durch Wärme, die aus eingestrahlttem Licht umgewandelt wird, ein Bild zu bilden, sind in der lithografischen Drucktechnik bekannt. Insbesondere ist der letztere lithografische Druckplattenvorläufer vielversprechend als lithografischer Druckplattenvorläufer für die Computer-auf-Platten(CTP)-Technik, die in der Lage ist, direkt eine Druckplatte zu erzeugen, ohne einen Film zu benötigen, indem sie mit stark ausgerichtetem aktivem Bestrahlungslicht, wie Laserstrahlen, gemäss digitalisierten Bilddaten abgetastet wird.

[0003] Als Träger eines lithografischen Druckplattenvorläufers, der in der Lage ist, ein Bild durch Wärme zu bilden (genannt: Bildaufzeichnung vom wärmeempfindlichen Typ) werden häufig Metalle, wie Aluminium, und Polyethylenterephthalat (PET) verwendet.

[0004] Wenn Metalle als Träger eines lithografischen Druckplattenvorläufers verwendet werden, verschlechtert sich die Dimensionsgenauigkeit des Trägers nicht, und das aufgezeichnete Bild wird korrekt reproduziert, da Metalle Wasser und Lösungsmittel nicht absorbieren und ausserdem ausgezeichnete Festigkeit besitzen, sogar wenn Wasser und ein Lösungsmittel danach in einem Entwicklungsschritt verwendet werden. Ferner haben die erhaltenen lithografischen Druckplattenvorläufer in vielen Fällen eine ausgezeichnete Drucklebensdauer, da Metalle grundsätzlich ausgezeichnete Festigkeit besitzen.

[0005] Da Metalle jedoch eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, wird die Wärme leicht auf einen Metallträger abgeführt und es ist schwierig, ein zufriedenstellendes Bild zu bilden, sogar wenn man versucht, ein Bild durch Ausstrahlung von Licht zur Bildaufzeichnung, z. B. Laserstrahlen, und Umwandeln des Lichts in Wärme zu bilden. Das heisst, die Empfindlichkeit des lithografischen Druckplattenvorläufers wird sehr niedrig, und Fleckenbildung aufgrund von Tinte wird in den Nichtbildbereichen der gedruckten Bereiche gebildet. Daher ist ausreichende Energie erforderlich, um ein Bild, z. B. durch Erhöhung des Lichtoutputs und Verzögern der Schreibzeit, zu bilden, aber wenn der Lichtoutput erhöht wird, erhöhen sich im Ergebnis die Herstellungskosten einer Schreibeinheit, der Vorteil der Hersteller der Einheit wird erniedrigt, und wenn die Schreibzeit verzögert wird, benötigt die Plattenherstellung eine längere Zeit, als Ergebnis verringert sich der Vorteil der Druckpresse.

[0006] Wenn PET als Träger für den lithografischen Druckplattenvorläufer verwendet wird, war andererseits bekannt, dass PET sehr vorteilhaft hinsichtlich der minimalen, zum Schreiben eines Bildes erforderlichen Energie, d. h. der Empfindlichkeit, ist, da PET eine vergleichsweise niedrige Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu Metallen hat.

[0007] Da PET Wasser absorbiert, wenn auch nur so wenig wie 0,4% oder so, absorbiert der Träger jedoch Wasser und in einigen Fällen vergrössert sich die Dimension einer Druckplatte, wenn Wasser und ein Lösungsmittel beim Drucken verwendet werden. Folglich werden insbesondere beim Vierfarbendruck die Bilder nicht korrekt reproduziert (Bildstörung tritt auf) und sie sind in vielen Fällen nicht vermarktbar. Ein weiterer Nachteil ist, dass PET eine niedrigere Festigkeit im Vergleich zu Metallen hat, weshalb die Drucklebensdauer geringer ist.

[0008] Zur Lösung der obigen Probleme ist in WO 96/507727 eine Technik offenbart, die auf der Metalloberfläche des Trägers eines lithografischen Druckplattenvorläufers eine Wärmeisolationsschicht und eine hydrophile Härterschicht darauf bereitstellt. Die Kompatibilität der Empfindlichkeit mit der Drucklebensdauer konnte jedoch auch durch diese Technik nicht gelöst werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Folglich ist es ein erfindungsgemässes Ziel, einen lithografischen Druckplattenvorläufer bereitzustellen.

len, der eine hohe Empfindlichkeit besitzt und in der Lage ist, bei der Bildaufzeichnung vom wärmeempfindlichen Typ gedruckte Bereiche mit klaren Bildern ohne Fleckenbildung zu ergeben.

[0010] Als Ergebnis ernsthafter Untersuchungen haben die hiesigen Erfinder gefunden, dass ein Bild durch neues Bereitstellen einer Wärmeisolationsschicht eines spezifischen Materials mit niedriger Wärmeleitfähigkeit zwischen Metallschichten und einer Bildaufzeichnungsschicht als der obersten Schicht auf einem lithografischen Druckplattenvorläufer und Bestrahlen des Druckplattenvorläufers mit Licht niedriger Leistung von der obersten Schichtseite gebildet werden kann. Das heisst, der erfindungsgemässe lithografische Druckplattenvorläufer umfasst einen Metallträger mit darauf angeordnet einer wärmeisolierenden Schicht, einer Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche und einer lipophilen Schicht, die durch Erwärmen Abtragung unterworfen wird (d. h. geschmolzen und entfernt wird) oder deren Löslichkeit gegenüber Base durch Erwärmen umgewandelt wird, in dieser Reihenfolge vom Träger. Durch diesen Aufbau des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers wird die zur Bildung eines Bildes in die lipophile Schicht gegebene Wärme aufgrund des isolierenden Effekts der wärmeisolierenden Schicht schlecht an die Aussenseite der lipophilen Schicht abgegeben, im Ergebnis kann die Wärme effektiv zur Bildung eines Bildes verwendet werden und die Empfindlichkeit wird verbessert. Ferner kann das aufgezeichnete Bild aufgrund der hohen Dimensionsstabilität des Metallträgers, sogar wenn Wasser oder ein Lösungsmittel in einem Entwicklungsschritt verwendet werden, korrekt reproduziert werden, und die Drucklebensdauer kann auch aufgrund der hohen Festigkeit des Metallträgers verbessert werden. Da eine Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche auf dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer angeordnet ist, können die Oberflächenrauigkeit, die Oberflächenform und die Adsorptionsfläche zusätzlich frei durch herkömmlich gut bekannte Oberflächenbehandlungstechniken, wie mechanischer Abrieb, anodische Oxidation und elektrochemisches Ätzen, kontrolliert werden, wodurch das obige erfindungsgemässe Ziel ohne Auswahl spezieller Materialien der Bildaufzeichnungsschicht erreicht wurde.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0011] Fig. 1 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel eines Oberflächenaufrauungsschrittes unter Verwendung einer Bürste zeigt, der bei der mechanischen Oberflächenaufrauungsbehandlung der Metallschichtoberfläche eines laminierten Metallschichtträgers verwendet wird;

[0012] Fig. 2 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel eines chemischen Oberflächenaufrauungsschrittes zeigt, der in der chemischen Oberflächenaufrauungsbehandlung der Metallschichtoberfläche eines Metallschichtlaminats verwendet wird;

[0013] Fig. 3 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel eines elektrolytischen Oberflächenaufrauungsschrittes zeigt, der in der elektrolytischen Oberflächenaufrauungsbehandlung der Metallschichtoberfläche eines Metallschichtlaminats verwendet wird;

[0014] Fig. 4 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel eines anodischen Oxidationsbehandlungsschrittes zeigt, der bei der anodischen Oxidationsbehandlung der Metallschichtoberfläche eines Metallschichtlaminats verwendet wird.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im Detail beschrieben.

(a) Wärmeisolierende Schicht

[0016] Zuerst wird eine wärmeisolierende Schicht, die auf dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer angeordnet ist, beschrieben.

[0017] Die wärmeisolierende Schicht hat vorzugsweise eine Wärmeleitfähigkeit von $40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ oder weniger, bevorzugter $0,0025$ bis $0,4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, und besonders bevorzugt $0,0025$ bis $0,1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

[0018] Die Wärmeleitfähigkeit kann durch ein stationäres Erwärmungsverfahren, ein periodisches Erwärmungsverfahren, ein Pulserwärmungsverfahren (einschliesslich eines Laserflashverfahrens), ein schrittweises Erwärmungsverfahren, ein Erwärmungsverfahren mit Rechteckwellenpulsen und ein Laplace-Transformationsverfahren erhalten werden. Bevorzugt kann die Wärmeleitfähigkeit bei 300°K durch ein in JIS A-1412 beschriebenes stationäres Erwärmungsverfahren erhalten werden, z. B. durch einen kommerziell erhältlichen

Wärmeleitfähigkeitsmessapparat. Ferner kann ein analytisches Kurvenverfahren, das die Herstellung von analytischen Kurven für vier Standardproben aus Al mit einer Wärmeleitfähigkeit von 237 W/(m·K) und einer Reinheit von 99,9%, austenitischem Edelstahl (SUS304, 18Cr-8Ni) mit einer Wärmeleitfähigkeit von 16,0 W/(m·K), Quarzglas mit einer Wärmeleitfähigkeit von 1,38 W/(m·K) und Acrylharz mit einer Wärmeleitfähigkeit von 0,21 W/(m·K) umfasst, und Kompensieren oder Berechnen der Wärmeleitfähigkeit können bevorzugt verwendet werden.

[0019] Ferner kann, wie später beschrieben, die Wärmeleitfähigkeit einer Substanz durch Verfestigen der Substanz durch Trocknen oder Umsetzen und Messen der Wärmeleitfähigkeit des verfestigten Produkts bei 300°K erhalten werden, wenn eine flüssige Substanz oder eine halbflüssige Substanz, wie ein Klebstoff, allein als wärmeisolierende Schicht verwendet wird.

[0020] Spezifische Beispiele für erfindungsgemäss bevorzugt als wärmeisolierende Schicht verwendete Harze schliessen EAA (Ethylen/Acrylsäure-Harz), EMAA (Ethylen/Methacrylsäure-Harz), Ionomer, LDPE (niedrigdichtes Polyethylen), LLDPE (lineares niedrigdichtes Polyethylen), HDPE (hochdichtes Polyethylen), Styrolharze und Styrol-Copolymere, wie Polystyrol (PST), und Poly- α -methylstyrol, Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid (PVdC), Polyester, Polyurethan, Polyacrylat und Polyvinylformal, Polyvinylbutyral, Cellulosederivate, wie Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Celluloseacetat, und Celluloseacetatpropionat, Acrylsäureharze oder Methacrylsäureharze, wie Ethylpolymethacrylat und Butylpolymethacrylat, Kolophoniumesterharze, wie Kolophonium, kolophoniummodifiziertes Maleinsäureharz, und polymerisiertes Kolophonium, Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylen (PE) ein. Unter diesen sind EAA (Ethylen/Acrylsäure-Harz), EMAA (Ethylen/Methacrylsäure-Harz), Ionomer, LDPE (niedrigdichtes Polyethylen), LLDPE (lineares niedrigdichtes Polyethylen) und HDPE (hochdichtes Polyethylen) aufgrund ihrer ausgezeichneten Adhäsionseigenschaften mit Metallen bevorzugt.

[0021] Andere Harze, die erfindungsgemäss als wärmeisolierende Schicht verwendet werden können, schliessen Novolakharze, z. B. Phenol/Formaldehyd-Harz, m-Kresol/Formaldehyd-Harz, p-Kresol/Formaldehyd-Harz, m-/p-Mischkresol/Formaldehyd-Harz und Phenol/Kresol (m-, p-, o- oder irgendeine m-/p-/o-Mischung)-gemischtes Formaldehyd-Harz ein. Diese Harze haben vorzugsweise ein Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht von 500 bis 100.000.

[0022] Zusätzlich werden auch bevorzugt Phenolharze vom Resoltyp verwendet, z. B. werden Phenol/Kresol (m-, p-, o- oder irgendeine m-/p-/o-Mischung)-gemischte Formaldehyd-Harze bevorzugt verwendet. In JP-A-61-217034 (der Begriff "JP-A-", wie hierin verwendet, bedeutet eine "ungeprüfte, veröffentlichte, japanische Patentanmeldung") offenbarte Phenolharze werden bevorzugt verwendet.

[0023] Ausserdem können verschiedene hochmolekulare Verbindungen als wärmeisolierende Schicht verwendet werden, wie phenolmodifizierte Xyloharze, Polyhydroxystyrol, Hydroxystyrolpolyhalogenid, Acrylharze mit einer phenolischen Hydroxylgruppe, wie in JP-A-51-34711 offenbart, Vinylharze und Urethanharze mit einer Sulfonamidogruppe, wie in JP-A-2-866 offenbart, und Vinylharze mit einer Struktureinheit, wie in JP-A-7-28244, JP-A-7-36184, JP-A-7-36185, JP-A-7-248628, JP-A-7-261394 und JP-A-7-333839 offenbart. Insbesondere bei Vinylharzen werden filmbildende Harze mit zumindest einem Monomer, ausgewählt aus den folgenden Monomeren (1) bis (4), als Polymerbestandteil bevorzugt verwendet.

(1) N-(4-Hydroxyphenyl)acrylamid oder N-(4-Hydroxyphenyl)methacrylamid, Acrylamide, Methacrylamide, Acrylate, Methacrylate und Hydroxystyrol mit einer aromatischen Hydroxylgruppe, wie o-, m- oder p-Hydroxystyrol, o- oder m-Brom-p-hydroxystyrol, o- oder m-Chlor-p-hydroxystyrol, o-, m- oder p-Hydroxyphenylacrylat oder -methacrylat.

(2) Ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Halbester davon, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid und Halbester davon.

(3) Acrylamide, wie N-(o-Aminosulfonylphenyl)-acrylamid, N-(m-Aminosulfonylphenyl)acrylamid, N-(p-Aminosulfonylphenyl)acrylamid, N-[1-(3-Aminosulfonyl)naphthyl]acrylamid und N-(2-Aminosulfonylethyl)acrylamid, Methacrylamide, wie N-(o-Aminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(m-Aminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-(p-Aminosulfonylphenyl)methacrylamid, N-[1-(3-Aminosulfonyl)naphthyl]methacrylamid, und N-(2-Aminosulfonylethyl)methacrylamid, ungesättigte Sulfonamide, wie Acrylate, z. B. o-Aminosulfonylphenylacrylat, m-Aminosulfonylphenylacrylat, p-Aminosulfonylphenylacrylat und 1-(3-Aminosulfonylphenyl)naphthyl)acrylat, und ungesättigte Sulfonamide, wie Methacrylate, z. B. o-Aminosulfonylphenylmethacrylat, m-Aminosulfonylphenylmethacrylat, p-Aminosulfonylphenylmethacrylat und 1-(3-Aminosulfonylphenyl)naphthyl)methacrylat.

(4) Phenylsulfonylacrylamid, das einen Substituenten aufweisen kann, wie Tosylacrylamid, und Phenylsulfonylmethacrylamid, das einen Substituenten aufweisen kann, wie Tosylmethacrylamid.

Zusätzlich werden auch filmbildende Harze, die mit einem der folgenden Monomere (5) bis (14) copolymerisiert sind, bevorzugt verwendet.

(5) Acrylate und Methacrylate mit einer aliphatischen Hydroxylgruppe, z. B. 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.

(6) (Substituierte) Acrylate, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Amylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Octylacrylat, Phenylacrylat, Benzylacrylat, 2-Chlorethylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Glycidylacrylat und N-Dimethylaminoethylacrylat.

(7) (Substituierte) Methacrylate, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Amylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und N-Dimethylaminoethylmethacrylat.

(8) Acrylamide oder Methacrylamide, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Hexylacrylamid, N-Hexylmethacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Cyclohexylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Phenylmethacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Benzylmethacrylamid, N-Nitrophenylacrylamid, N-Nitrophenylmethacrylamid, N-Ethyl-N-phenylacrylamid und N-Ethyl-N-phenylmethacrylamid.

(9) Vinylether, wie Ethylvinylether, 2-Chlorethylvinylether, Hydroxyethylvinylether, Propylvinylether, Butylvinylether, Octylvinylether und Phenylvinylether.

(10) Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylbutyrat und Vinylbenzoat.

(11) Styrole, wie Styrol, α -Methylstyrol, Methylstyrol und Chlormethylstyrol.

(12) Vinylketone, wie Methylvinylketon, Ethylvinylketon, Propylvinylketon und Phenylvinylketon.

(13) Olefine, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien und Isopren.

(14) N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, 4-Vinylpyridin, Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0024] Diese hochmolekularen Verbindungen haben bevorzugt ein Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht von 500 bis 500.000, und diese hochmolekularen Verbindungen können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0025] Ferner können, wie in US-PS 4 123 279 offenbart, Kondensationsprodukte von Phenol mit einer Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen als Substituent mit Formaldehyd, z. B. t-Butylphenol-Formaldehyd-Harze und Octylphenol-Formaldehyd-Harze oder o-Naphthochinondiazidsulfonate davon (z. B. in JP-A-61-243446 offenbart) in Kombination in der wärmeisolierenden Schicht verwendet werden.

[0026] Die wärmeisolierende Schicht kann auf Fluor basierende Tenside, wie die in JP-A-62-170950 offenbaren, zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften enthalten. Diese Tenside werden bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 0,5 Gew.-%, basierend auf der Gesamtzusammensetzung der wärmeisolierenden Schicht, zugegeben.

[0027] Die wärmeisolierende Schicht wird auf einem später beschriebenen Metallträger angeordnet. Die wärmeisolierende Schicht kann direkt allein an einem Metallträger durch Warmschmelzadhäsion (d. h. Heisschmelzadhäsion), Co-Extrusionslaminiierung usw. anhaften oder kann unter Verwendung verschiedener Klebstoffe, wie unten beschrieben, an einem Metallträger anhaften.

[0028] Spezifische Beispiele verschiedener Klebstoffe schliessen einen auf aromatischem Ether basierenden feuchtigkeitshärtenden Einkomponentenklebstoff (Handelsname: SF102RA; hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.), einen auf aromatischem Polyether basierenden härtenden Zweikomponentenklebstoff (Handelsname: 2K-SF-302A/HA550B; hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.), einen auf aliphatischem Polyester basierenden härtenden Zweikomponentenklebstoff (Handelsname: 2K-SF-250A/HA280B; hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.), einen wässrigen Klebstoff zur Trockenlaminiierung (Handelsname: WS305A/LB-60, WS201A/LB-60, WS325A/LJ-55, WS350A/LA-100 und WS-320A; hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.), einen Klebstoff vom organischen Lösungsmitteltyp zur Trockenlaminiierung (Handelsname: LX-747A/KX-75, LX-88H(T)/KW-75, LX-732/KRX-90; hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.), einen auf Epoxy basierenden thermisch härtenden Zweikomponentenklebstoff (Handelsname: EP106, EP138, EP160, EP170, EP171; hergestellt von Cemedain Co., Ltd.), einen anaerob härtenden Einkomponentenklebstoff, wie ein auf Acryl basierendes Oligomer (SGA) (Handelsname: Y-800-Reihe, Y-805GH; hergestellt von Cemedain Co., Ltd.), einen spezifischen siliconmodifizierten elastischen Einkomponentenklebstoff auf Polymerbasis (Handelsname: Super X; hergestellt von Cemedain Co., Ltd.), einen auf Phenolharzkomplexpolymer basierenden Klebstoff, Mischungen von Phenolharz und Butadien oder Acrylnitrilkautschuk, verschiedene Mischungen von Phenolharz und Polyvinylacetat, Polyvinylacetal, Polyvinylbutyral oder Polyvinylformal, Mischungen von Phenolharz und Epoxy, einen Zweikomponenten-

klebstoff vom Kondensationsreaktionstyp, einen Zweikomponentenklebstoff vom Additionsreaktionstyp, wie Epoxy, Isocyanat usw., einen Zweikomponentenklebstoff vom Radikalpolymerisationstyp, wie Acryl oligomer (SGA), einen Klebstoff vom Wärmefusionstyp, wie Polyimid, Polyester, Polyolefin usw., einen druckempfindlichen Klebstoff, wie Kautschuk, Polyacrylat usw., einen bei Normaltemperatur härtenden Einkomponentenklebstoff mit 2-Cyanoacrylat als Hauptkomponente, einen Methyl-2-cyanoacrylat-Klebstoff, einen Ethyl-2-cyanoacrylat-Klebstoff (Handelsname: Aron alpha, hergestellt von Toa Gosei Kagaku Co., Ltd.) und einen auf α -Cyanoacrylat basierenden Klebstoff (Handelsname: 3000DX-Reihe; hergestellt von Cemedain Co., Ltd.), ein. Klebstoffe mit guten Adhäsionseigenschaften an Metalle sind bevorzugt, und verschiedene solcher Klebstoffe können auch allein als wärmeisolierende Schicht verwendet werden.

[0029] Die wärmeisolierende Schicht hat bevorzugt eine Dicke von 3 bis 50 μm , bevorzugter 5 bis 20 μm , und besondere bevorzugt 10 bis 20 μm .

[0030] Die Dicke einer wärmeisolierenden Schicht kann z. B. durch Beobachten von Brüchen durch ein SEM (Abtastelektronenmikroskop) und bilden der Durchschnittsdicke bei 10 Punkten erhalten werden.

(b) Metallschicht mit hydrophiler Oberfläche

[0031] Eine Metallschicht mit hydrophiler Oberfläche wird auf der obigen wärmeisolierenden Schicht angeordnet, und Metalle und Metallverbindungen können als Metallschicht verwendet werden.

[0032] Als Metalle werden bevorzugt Übergangsmetalle, Metalle, wie Indium, Zinn, Antimon, Thallium, Tellur, Blei, Wismuth, Aluminium, Gallium und Germanium, und Legierungen davon verwendet. Verbindungen von beliebigen Übergangsmetallen von Scandium bis Zink der Atom-Nrn. 21 bis 30, von Yttrium bis Cadmium der Atom-Nrn. 39 bis 48, von Hafnium bis Quecksilber der Atom-Nrn. 72 bis 80 und auf Lanthanoid basierende Seltenerdmetalle der Atom-Nrn. 57 bis 71 können verwendet werden. (Da Zink, Cadmium und Quecksilber im allgemeinen Strukturen aufweisen, die eine Elektronschale haben kann, existieren Fälle, in denen sie in den Übergangsmetallen enthalten sind oder nicht, aber die vorliegende Erfindung schliesst diese Elemente in die Übergangsmetalle ein, da sie auch die Wirkung der vorliegenden Erfindung zeigen.) Unter diesen sind Aluminium, Titan, Zink, Tantal, Zirkon, Vanadium, Niob, Molybdän und Wolfram bevorzugt, und Aluminium, Titan und Zink sind besonders bevorzugt.

[0033] Die Metallschicht hat bevorzugt eine Filmdicke von 1 bis 10 μm , bevorzugter von 1 bis 5 μm , und besonders bevorzugt von 2 bis 4 μm . Die Metallschicht kann mittels Vakuumabscheidung, Sputtern, CVD (chemische Dampfabcheidung), Elektroabscheidung, chemisches Plattieren oder Elektroplattieren bereitgestellt werden. Ferner kann die Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche an den später beschriebenen Metallträger mittels der oben beschriebenen verschiedenen Klebstoffe (wärmeisolierende Schichten) anhaften, oder die oben beschriebenen verschiedenen Harze können an einem Metallträger durch Fusion durch Erwärmen anhaften.

[0034] Die Dicke der Metallschicht wird wie folgt eingestellt.

[0035] Eine Al-Folie (Platte oder Blech) mit einer Grösse von etwa 10 cm \times 20 cm und einer Dicke von etwa 0,24 mm wird hergestellt, die genaue Grösse der Al-Folie (Platte oder Blech) wird mittels einem Mikrometer gemessen und das Gewicht wird mittels einer Präzisionswaage gemessen. Ein Streifen zum Verhindern des Lösungsatzens (NITTO danpron tape) wird dann auf der Rückseitenoberfläche der Al-Folie (Platte oder Blech) befestigt (d. h. angeklebt). Es ist bevorzugt NaOH: 20 bis 30 Gew.-%, Al: 0 bis 10 Gew.-%, 50 bis 80°C, als Ätzlösungszusammensetzung zu verwenden. Die Al-Folie (Platte oder Blech) wird für einen geeigneten Zeitraum in die Ätzlösung und dann für 5 bis 20 Sekunden in eine wässrige Lösung von 20 bis 40 Gew.-% Schwefelsäure bei 50 bis 70°C eingetaucht, um das auf der Oberfläche der Platte beim Ätzen gebildete Aluminiumhydroxid zu entfernen, und gründlich mit Wasser gewaschen, um das an der Rückseitenoberfläche der Al-Folie (Platte oder Blech) befestigte Tape zum Verhindern des Lösungsatzens zu entfernen (d. h. abzuziehen). Die Al-Folie (Platte oder Blech) wird ausreichend getrocknet, und das Gewicht nach dem Ätzen wird mittels einer Präzisionswaage gemessen. Diese Vorgehensweise wird unter Variieren der Eintauchzeit einer Probe in die Ätzlösung sechsmal oder öfter wiederholt, um die analytische Kurve von Zeit und Ätzmenge zu erzeugen. Mit der erhaltenen analytischen Kurve als Standard wird die Eintauchzeit bestimmt, um die bezweckte Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) zu erreichen.

[0036] Die Ätzmenge (g/m^2) der eigentlichen Probe wird aus der mit der Mikrometerschraube auf die gleiche Weise wie oben beschrieben gemessenen Grösse der Probe und der Gewichtsänderung vor und nach dem

Ätzen berechnet. Die Ätzdicke (μm) ist der durch Dividieren der erhaltenen Ätzmenge durch die spezifische Dicke von Aluminium ($2,69 \text{ g/cm}^3$) erhaltene Wert. Der durch Subtrahieren der Ätzdicke von der Dicke der Aluminiumfolie (Platte oder Blech) vor dem Ätzen erhaltene Wert (μm) ist die Dicke (μm) der Al-Folie (Platte oder Blech). Zur Sicherheit werden die Dicken vor und nach dem Ätzen bei 10 Punkten mit einem Mikrometer gemessen, um die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) zu berechnen, und der Durchschnitt und die Standardabweichung werden berechnet. Zur Bestätigung wird ein Querschnitt durch ein Mikrotom hergestellt, mit einem SEM beobachtet, und der Durchschnitt und die Standardabweichung der Al-Foliendicke (Platte oder Blech) werden aus den Beobachtungen bei 10 Punkten berechnet. Im allgemeinen stimmen die durch ein Gewichtsvariationsverfahren, ein Mikrometermessverfahren und ein SEM-Beobachtungsverfahren erhaltenen Dicken innerhalb des Fehlerbereichs überein.

[0037] Als Oberflächenbehandlung der oben beschriebenen erfindungsgemässen Metallschichtoberfläche, das dasselbe wie das Oberflächenbehandlungsverfahren eines in JP-A-11-84675 offenbarten Aluminiumträgers ist, ist es bevorzugt, alle aus mechanischer Oberflächenaufrauungsbehandlung, chemischer Lösungsbehandlung (1), elektrolytischer Oberflächenaufrauungsbehandlung, chemischer Lösungsbehandlung (2) und anodischer Oxidationsbehandlung oder einige dieser Behandlungen in Kombination in dieser Reihenfolge durchzuführen.

[0038] Zur mechanischen Oberflächenaufrauungsbehandlung gibt es Verfahren des Transfers, Bürstens und Druckstrahlhäppens. Diese Verfahren können unter dem Gesichtspunkt der Produktivität in Kombination eingesetzt werden.

[0039] Wenn das Substrat, umfassend einen Metallträger mit einer darauf angeordneten wärmeisolierenden Schicht und einer Metallschicht in dieser Reihenfolge vom Träger (im folgenden als "metallschichtlamierte Platte" bezeichnet) einer Oberflächenbehandlung unterworfen wird, können verschiedene Verfahren als Transferverfahren für Anpresskonkavitäten und -konvexitäten auf die Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte verwendet werden. Das heisst, zusätzlich zu JP-A-55-74898, JP-A-60-36195 und JP-A-60-203496 sind eine Technik des einige Male Durchführens des Transfers, wie in JP-A-6-55871 offenbart, und eine Technik, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Oberfläche elastisch ist, wie in JP-A-6-24168 offenbart, ebenfalls für die vorliegende Erfindung anwendbar.

[0040] Ferner kann der Transfer unter Verwendung einer Transferwalze, die mittels elektrischer Entladungsbearbeitung, Abstrahlen, Laserstrahl- oder Plasmaätzen mit winzigen Konkavitäten und Konvexitäten graviert werden, wiederholt durchgeführt werden, oder der Transfer kann durch In-Kontakt-Bringen der Fläche einer mit feinen Teilchen beschichteten Walze, um die Fläche uneben zu machen, mit der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte und mehrmaliges Anwenden von Druck auf die Walze wiederholt durchgeführt werden, um dadurch das konkave/konvexe Muster entsprechend dem durchschnittlichen Durchmesser der feinen Teilchen auf die Oberfläche der Metallschicht zu übertragen.

[0041] Verfahren, um der Transferwalze winzige Konkavitäten und Konvexitäten zu verleihen, sind gut bekannt und z. B. in JP-A-3-8635, JP-A-3-66404 und JP-A-63-65017 offenbart. Quadratische Konkavitäten und Konvexitäten können auf der Oberfläche einer Walze auch durch feines Riffeln aus zwei Richtungen durch Düsen, Spitzen oder Laserstrahlen bereitgestellt werden. Ferner kann die Oberfläche der Walzen durch bekannte Ätzbehandlung und dergleichen behandelt werden, um die gebildeten quadratischen Konkavitäten und Konvexitäten rund zu machen. Die Walzenoberfläche kann natürlich Härten oder einer Hartchromplattierung unterworfen werden, um die Härte zu erhöhen.

[0042] Fig. 1 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel eines mechanischen Oberflächenaufrauungs-Verarbeitungsschrittes unter Verwendung einer Bürste zeigt. Die Arbeitsplatte (d. h. die zu verarbeitende Platte) (**101**), wie die erfindungsgemässe metallschichtlamierte Platte, wird in Pfeilrichtung bewegt, wobei sie durch die Unterstützungswalze (**107**) unterstützt wird, die Abriebmittelaufschlammung (**103**) wird gleichmässig auf die Oberfläche der Arbeitsplatte (**101**) gesprüht, und die Bürstenwalze (**102**) wird auf der Oberfläche von (**101**) rotiert, wodurch die mechanische Oberflächenaufrauungsbehandlung durchgeführt wird. In diesem Beispiel werden das Sprühen der Abriebmittelaufschlammung und die Oberflächenaufrauungsbehandlung durch eine Bürstenwalze an zwei Stellen durchgeführt.

[0043] Wenn eine Bürste verwendet wird, hat die Bürste bevorzugt einen Biegeelastizitätsmodul von 10.000 bis 40.000 kg/cm^2 , bevorzugt 15.000 bis 35.000 kg/cm^2 , und der Nerve (definiert in JIS K6200 (ISO 1382) des Bürstenhaars (d. h. die Borste) beträgt 500 g oder weniger, bevorzugt 400 g oder weniger. Es ist ebenfalls bevorzugt, Abriebmittel mit einer Teilchengrösse von 20 bis 80 μm , bevorzugter von 30 bis 60 μm , zu verwenden.

[0044] Materialien der Bürste sind bevorzugt diejenigen mit der obigen mechanischen Festigkeit, aber Materialien mit mechanischen Festigkeiten ausserhalb des obigen Bereichs können ebenfalls verwendet werden, z. B. können synthetische Harze und Metalle beliebig ausgewählt werden. Als synthetische Harze können beispielsweise Polyamide, z. B. Nylon, Polyolefine, z. B. Polypropylen, Polyester, z. B. Polyvinylchlorid und Polybutylenterephthalat, und Polycarbonat genannt werden, und Beispiele der Metalle schliessen Edelstahl und Messing ein.

[0045] Die Teilchengrößen der Materialien des Abriebmittels liegen bevorzugt ebenfalls innerhalb des obigen Bereichs, aber die Materialien sind nicht besonders beschränkt und können unter Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid und Siliciumnitrid, die herkömmlich bei der mechanischen Oberflächenaufrauungsbehandlung verwendet wurden, ausgewählt werden.

[0046] Die mechanische Oberflächenaufrauungsbehandlung wird durch Anpressen der Walzenbürste mit dem oben beschriebenen Bürstenhaar gegen die Aluminiumplattenoberfläche unter Lieferung des oben beschriebenen Abriebmittels an die Walzenbürste, während mit hoher Geschwindigkeit rotiert durchgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit und die Anpresskraft der Walzenbürste und die Zuführgeschwindigkeit des Abriebmittels zu diesem Zeitpunkt sind nicht besonders beschränkt.

[0047] Der in JP-B-50-40047 (der Begriff "JP-B", wie hierin verwendet, bedeutet eine "geprüfte japanische Patentveröffentlichung") offenbarte Apparat kann geeignet in der obigen mechanischen Oberflächenaufrauungsbehandlung verwendet werden.

[0048] Nach der mechanischen Oberflächenaufrauungsbehandlung wird die Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte einem chemischen Ätzen mit einer alkalischen Lösung mit einem pH-Wert von 11 oder mehr, bevorzugt 13 oder mehr, im Hinblick auf das Glätten und Gleichmässigmachen der Aluminiumplatte unterworfen.

[0049] Fig. 2 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel des chemischen Ätzbearbeitungsschrittes der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte zeigt. Die metallschichtlamierte Platte (222) wird mittels der Transportwalze (202) und der Andruckwalze (201) durch einen Ätzbearbeitungstank (211) geführt. Im Ätzbearbeitungstank (211) wird eine Alkalilösung im Lösungsherstellungstank (205) durch die Zuführleitung (212) mit der Lösungszuführpumpe (204) (P) zugeführt und die Bearbeitungslösung (eine Ätzlösung, umfassend hauptsächlich Natriumhydroxid) wird durch den Sprüher (203) in der Breitenrichtung der metallschichtlamierten Platte (222) gleichmässig über die gesamte Breite gesprüht, wodurch die metallschichtlamierte Platte (222) ein Oberflächenätzen durchläuft. Wenn die metallschichtlamierte Platte aus dem Ätztank kommt, wischt die Andruckwalze die Oberfläche der Platte ab, um zu verhindern, dass die Bearbeitungslösung aus dem Tank übertragen wird.

[0050] Die Bearbeitungslösung wird im Lösungsherstellungstank (205) hergestellt und die hergestellte Bearbeitungslösung wird dem Sprüher (203) durch die Zuführleitung (212) mittels der Lösungszuführpumpe (204) zugeführt. Die Bearbeitungslösung aus dem Lösungsherstellungstank (205) kann ferner in den Diffusionstank (206) oder den Präzipitationstank (207) durch die Zuführleitungen (212') bzw. (212''), die von der Zuführleitung (212) abzweigen, mittels der Lösungszuführpumpe (204) zugeführt werden. Die Zuführmenge und -zeit können durch die Bedienung von Ventilen, die innerhalb der Leitung angeordnet sind (in der Figur nicht gezeigt) kontrolliert werden.

[0051] Der Lösungsherstellungstank und der Ätzbearbeitungstank sind über die Zuführleitung (212) und die Rückföhrungsleitung (213) verbunden, und die Bearbeitungslösung zirkuliert durch diese. Die Menge an Bearbeitungslösung und die Konzentration der Komponenten werden so variiert, dass die Natriumhydroxidkomponenten in der Bearbeitungslösung während der Ätzbehandlung reduziert wird, und der Aluminiumionengehalt wird aufgrund der Aluminiumkomponenten in dem metallschichtlamierten Träger oder der Metallschicht erhöht, und das Wasser wird durch Verdampfen reduziert. Daher werden eine Natriumhydroxidlösung und Wasser zu der Bearbeitungslösung in dem Lösungsherstellungstank durch die Zuführleitung (200) bzw. (201) geliefert. Es ist vergeblich, die Aluminiumionen in der Bearbeitungslösung durch eine Auffrischlösung in einer vorgeschriebenen Konzentration zu halten, ohne das Ansteigen der Aluminiumionen zu reduzieren.

[0052] Folglich wird ein Teil der Bearbeitungslösung im Lösungsherstellungstank beliebig in den Diffusionsdialysetank überführt, und ein Teil der Bearbeitungslösung, die unter Verwendung zirkuliert, wird beliebig in den Präzipitationstank (207) durch die Zuführleitungen (212') bzw. (212'') zugeführt, um Aluminiumionen aus dem System zu entfernen. In dem Diffusionsdialysetank (206) werden etwa 70% der zugeführten Bearbeitungslö-

sung als Natriumhydroxidlösung wiedergewonnen, und als wiedergewonnene Lösung (1) durch die Wiedergewinnungsleitung (218) in den Lösungsherstellungstank zurückgeführt. Andererseits wird die im Diffusionsdialysetank dialysierte Abfalllösung eine übersättigte Natriumaluminatlösung und wird durch die Leitung für die dialysierte Abfalllösung (215) in den Präzipitationstank (207) eingeführt. Wasser kann zum Auffrischen des verdampften Wassers über die Zuführleitung (214) in den Diffusionsdialysetank zugegeben werden.

[0053] Im Präzipitationstank (207) werden die dialysierte Abfalllösung aus dem Diffusionsdialysetank und die Bearbeitungslösung aus dem Lösungsherstellungstank gemischt, und Aluminiumhydroxid wird aus der gemischten Lösung mit dem Keim des Aluminiumhydroxids in der übersättigten Natriumaluminatlösung als Kern kristallisiert. Die Mischung der Bearbeitungslösung, die hauptsächlich eine Natriumhydroxidlösung, aus der Aluminiumionen entfernt wurden, umfasst, und die Aluminiumhydroxidkristalle werden durch die Zuführleitung (216) dem Verdicker (208) zugeführt. Das kristallisierte Aluminiumhydroxid passiert die Leitung (217), und durchläuft eine Synerese am Trommelfilter (209) und wird im Füllschacht (210) gesammelt. Andererseits wird die Bearbeitungslösung, die hauptsächlich eine Natriumhydroxidlösung umfasst, als wiedergewonnene Lösung (2) in den Lösungsherstellungstank durch die Wiedergewinnungsleitung (219) zurückgeführt. **Fig. 2** ist ein Beispiel für einen chemischen Ätzbearbeitungsschritt unter Verwendung der Diffusionsdialyse, aber es kann ein Kristallisationsverfahren verwendet werden.

[0054] Die Ätzmenge bei der chemischen Ätzbehandlung beträgt 3 bis 25 g/m², bevorzugt 3 bis 15 g/m². Wenn die Ätzmenge weniger als 5 g/m² beträgt, können die durch die mechanische Oberflächenaufrauungsbehandlung gebildeten Konkavitäten und Konvexitäten nicht geglättet werden, und in der späteren elektrolytischen Behandlung können keine gleichmässigen Löcher gebildet werden. Andererseits verschwinden die vorstehenden Konkavitäten und Konvexitäten, wenn die Ätzmenge 25 g/m² übersteigt.

[0055] Als erfindungsgemäss verwendbare Alkalilösungen können beispielhaft eine wässrige Natriumsalzlösung, wie Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat oder Natriumsulfat, eine wässrige Silicatlösung, wie Natriumorthosilicat, Natriummetasilicat, Natriumdisilicat oder Natriumtetrasilicat, und eine wässrige Phosphatlösung, wie primäres Natriumphosphat, sekundäres Natriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat oder Natriumhexametaphosphat genannt werden.

[0056] Als Bedingungen der chemischen Ätzbehandlung beträgt die Konzentration der Alkalilösung 0,01 bis 50 Gew.-%, die Temperatur beträgt 20 bis 90°C und die Zeit beträgt 5 Sekunden bis 5 Minuten, und diese Bedingungen werden beliebig gewählt, so dass die Ätzmenge in den obigen Bereich fällt.

[0057] Als Ergebnis des chemischen Ätzens der Metallschichtoberfläche der metallschichtlaminieren Platte unter Verwendung der obigen Alkalilösung wird ein unlöslicher Rückstand, d. h. Schmutz, auf der Oberfläche der Platte gebildet, der mit einer Säurelösung mit der gleichen Zusammensetzung wie die Säurelösung, die in der späteren elektrolytischen Oberflächenaufrauungsbehandlung verwendet wird, entfernt wird.

[0058] Bevorzugte Behandlungsbedingungen sind eine Temperatur von 30 bis 80°C und eine Zeitdauer von 3 Sekunden bis 3 Minuten.

[0059] Die so behandelte metallschichtlaminieren Platte wird einer elektrolytischen Oberflächenaufrauungsbehandlung unterworfen. Bei der erfindungsgemässen elektrolytischen Oberflächenaufrauungsbehandlung ist es bevorzugt, die erste und zweite elektrolytische Behandlung in einer Säurelösung mit elektrischem Wechselstrom und nach der Kathodenelektrolysebehandlung durchzuführen. Schmutz wird auf der Oberfläche der Metallschichtoberfläche der metallschichtlaminieren Platte aufgrund der Kathodenelektrolysebehandlung gebildet, und gleichzeitig wird Wasserstoffgas gebildet, wodurch eine gleichmässiger elektrolytische Oberflächenaufrauung ermöglicht wird.

[0060] Zuerst werden die erste und zweite elektrolytische Behandlung in einer Säurelösung durch elektrischen Wechselstrom erläutert. Die erste Behandlung und die zweite Behandlung der elektrolytischen Oberflächenaufrauungsbehandlung können unter den gleichen Bedingungen durchgeführt werden oder sie können voneinander innerhalb des bevorzugten Bereichs von Bedingungen verschieden sein.

[0061] **Fig. 3** ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel des Behandlungsschrittes des metallschichtlaminieren Trägers, einschliesslich einer ersten und zweiten elektrolytischen Oberflächenaufrauungsbehandlung zeigt.

[0062] In **Fig. 3** ist das Bezugszeichen (301) der metallschichtlaminieren Träger, (301a) ist eine Vordersei-

tenoberfläche (die der elektrolytischen Oberflächenaufrauhsbehandlung zuerst zu unterwerfende Oberfläche) und (301b) ist eine Rückseitenoberfläche (die später der elektrolytischen Oberflächenaufrauhsbehandlung zu unterwerfende Oberfläche).

[0063] Das Bezugszeichen (302) ist eine erste Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit zum elektrolytischen Aufrauhsen der Vorderseitenoberfläche (301a) des metallschichtlaminierten Trägers (301), das Bezugszeichen (303) ist eine zweite Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit zum elektrolytischen Aufrauhsen der Vorderseitenoberfläche (301a) des metallschichtlaminierten Trägers (301), und das Bezugszeichen (304) ist eine Rückseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit zum elektrolytischen Aufrauhsen der Rückseitenoberfläche (301b) des metallschichtlaminierten Trägers (301). Die Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheiten (302) und (303) und die Rückseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (304) sind mit einem Paar kreisförmiger Hauptelektroden (306) ausgestattet, wobei (306) mit der elektrolytischen Zelle (305) über Wechselstrom (nicht gezeigt) verbunden ist, und eine rotierbare Trommelwalze (307) ist oberhalb der Hauptelektrode (306) angeordnet. Der Elektrolyt (308) wird zwischen die Hauptelektrode (306) und die Trommelwalze (307) eingefüllt.

[0064] Zwischen der ersten Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (302), der zweiten Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (303) und der Rückseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (304) ist eine Mehrzahl an Transportwalzen (309) an vorgeschriebenen Positionen angeordnet, um dadurch einen Weg des metallschichtlaminierten Trägers (301) zu bilden. Der Weg besitzt zwischen der zweiten Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (303) und der Rückseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (304) in der Rückseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (304) einen Umkehrweg (310), um den metallschichtlaminierten Träger (301) umzudrehen, so dass die Vorderseitenoberfläche (301a) in Kontakt mit der Trommelwalze (307) kommt und die Rückseitenoberfläche (301b) in den Elektrolyten (308) eingetaucht wird. Der Umkehrweg (310) ist zum Sprühen des Elektrolyten auf den metallschichtlaminierten Träger (301) mit einer Mehrzahl an Sprüheren (311) ausgestattet.

[0065] Zur Herstellung des metallschichtlaminierten Trägers durch den oben beschriebenen Apparat wird der metallschichtlaminierte Träger (301) unter Anwendung von elektrischer Spannung an jeder Hauptelektrode (306) der Oberflächenaufrauhsungseinheiten (302), (303) und (304) bewegt. Als Ergebnis wird die Vorderseitenoberfläche (301a) des metallschichtlaminierten Trägers (301) kontinuierlich in der ersten Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (302) und der zweiten Vorderseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (303) oberflächenaufgerauht. Der metallschichtlaminierte Träger (301), dessen Vorderseitenoberfläche (301a) die Oberflächenaufrauhsbehandlung durchlaufen hat, passiert den Umkehrweg (310) und wird im umgekehrten Zustand an die Rückseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (304) geschickt, so dass die Vorderseitenoberfläche (301a) in Kontakt mit der Trommelwalze (307) der Rückseitenoberfläche-Aufrauhsungseinheit (304) kommt, und die Rückseitenoberfläche (301b) in den Elektrolyten (308) eingetaucht wird. Der metallschichtlaminierte Träger (301) wird immer in nassem Zustand gehalten, indem er aus einer Mehrzahl von Sprüheren (311) mit Elektrolyt besprüht wird, während er sich durch den Umkehrweg (310) bewegt.

[0066] Dieser elektrolytischen Oberflächenaufrauhsbehandlung kann das elektrochemische Körnungsverfahren, wie z. B. in JP-A-48-28123 und GB-PS 896 563 offenbart, folgen. Dieses elektrolytische Körnungsverfahren verwendet Sinuswellen-Wechselstrom, aber spezifische Wellenformen, wie die in JP-A-52-58602 offenbart, können verwendet werden. Wellenformen, wie in JP-A-3-79799 offenbart, können ebenfalls verwendet werden.

[0067] Auf verschiedene Verfahren, wie die in JP-A-55-158298, JP-A-56-28898, JP-A-52-58602, JP-A-52-152302, JP-A-54-85802, JP-A-60-190392, JP-A-58-120531, JP-A-63-176187, JP-A-1-5889, JP-A-1-280590, JP-A-1-118489, JP-A-1-148592, JP-A-1-178496, JP-A-1-188315, JP-A-1-154797, JP-A-2-235794, JP-A-3-260100, JP-A-3-253600, JP-A-4-72079, JP-A-4-72098, JP-A-3-267400 und JP-A-1-141094 offenbart, kann ebenfalls Bezug genommen werden.

[0068] Frequenzen, die für elektrolytische Kondensatoren vorgeschlagen werden, können auch zusätzlich zu den obigen verwendet werden, z. B. die in den US-PSen 4 276 129 und 4 676 879 offenbart.

[0069] Als Säurelösung, die ein Elektrolyt ist, können neben Salpetersäure und Salzsäure auch die in den US-PSen 4 671 859, 466 576, 4 661 219, 4 618 405, 462 628, 4 600 482, 4 566 960, 4 566 958, 4 566 959, 4 416 972, 4 374 710, 4 336 113 und 4 184 932 offenbart verwendet werden.

[0070] Die Konzentration der Säurelösung liegt bevorzugt bei 0,5 bis 2,5 Gew.-%, aber 0,7 bis 2,0 Gew.-% sind insbesondere bevorzugt, wenn man die Verwendung in der obigen Schmutzentfernung in Betracht zieht.

Die Temperatur der Lösung beträgt bevorzugt 20 bis 80°C, und besonders bevorzugt 30 bis 60°C.

[0071] Verschiedene elektrolytische Zellen und elektrische Spannungen werden vorgeschlagen, z. B. die in den folgenden Patenten offenbarten: US-PS 4 203 637, JP-A-56-123400, JP-A-57-59770, JP-A-53-12738, JP-A-53-32821, JP-A-53-32822, JP-A-53-32823, JP-A-55-122896, JP-A-55-132884, JP-A-62-127500, JP-A-1-52100, JP-A-1-52098, JP-A-60-67700, JP-A-1-230800 und JP-A-3-257199.

[0072] Zusätzlich zu den obigen können beispielsweise elektrolytische Zellen und elektrische Spannungen, die in den Patenten offenbart sind, auch in der vorliegenden Erfindung angewandt werden: JP-A-52-58602, JP-A-52-152302, JP-A-53-12738, JP-A-53-12739, JP-A-53-32821, JP-A-53-32822, JP-A-53-32833, JP-A-53-32824, JP-A-53-32825, JP-A-54-85802, JP-A-55-122896, JP-A-55-132884, JP-B-48-28123, JP-B-51-7081, JP-A-52-133838, JP-A-52-133840, JP-A-52-133844, JP-A-52-133845, JP-A-53-149135 und JP-A-54-146234.

[0073] Die elektrolytische Behandlung wird mit einer Menge an Anodenelektrizität von 30 bis 400 C/dm², bevorzugt 50 bis 200 C/dm², durchgeführt. Wenn die Menge an Anodenelektrizität weniger als 30 C/dm² ist, können keine gleichmässigen Vertiefungen geformt werden. Andererseits werden die Vertiefungen zu gross, wenn sie 400 C/dm² übersteigt.

[0074] Die metallschichtlamierte Platte durchläuft während der obigen ersten und zweiten elektrolytischen Oberflächenaufrauhsbehandlungen eine Kathodenelektrolysebehandlung. Schmutz wird auf der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte aufgrund der Kathodenelektrolysebehandlung gebildet, und gleichzeitig wird Wasserstoffgas gebildet, wodurch eine gleichmässigeren elektrolytische Oberflächenaufrauhsbehandlung ermöglicht wird.

[0075] Die Kathodenelektrolysebehandlung wird in einer Säurelösung mit einer Menge der Kathodenelektrizität von 3 bis 80 C/dm², bevorzugt 5 bis 30 C/dm², durchgeführt. Wenn die Menge an Kathodenelektrizität weniger als 3 C/dm² ist, ist die Schmutzadhäsionsmenge unzureichend, während Schmutz übermässig an der Metallschichtoberfläche anhaftet, was nachteilig ist, wenn sie 80 C/dm² übersteigt.

[0076] Der zu dieser Zeit verwendete Elektrolyt (d. h. die elektrolytische Lösung) kann die gleiche wie oder unterschiedlich zu der in der ersten und zweiten elektrolytischen Oberflächenaufrauhsbehandlung verwendeten Lösung sein.

[0077] Nach der zweiten elektrolytischen Oberflächenaufrauhsbehandlung wird die metallschichtlamierte Platte der zweiten chemischen Ätzbehandlung unter Verwendung einer Alkalilösung mit einem pH von 11 oder höher unterworfen. Die in der zweiten chemischen Ätzbehandlung verwendete Alkalilösung mit einem pH von 11 oder höher kann die gleiche wie oder unterschiedlich zu der in der oben beschriebenen ersten chemischen Ätzbehandlung verwendeten Alkalilösung sein.

[0078] Die Ätzmenge ist jedoch unterschiedlich von der in der ersten chemischen Ätzbehandlung und liegt im allgemeinen bei 0,1 bis 8 g/m², bevorzugt 0,2 bis 3,0 g/m², und noch bevorzugter 0,5 bis 1,5 g/m². Wenn die Ätzmenge weniger als 0,1 g/m² beträgt, kann der Randbereich der durch die elektrolytische Behandlung erhaltenen Vertiefungen nicht geglättet werden, während die Vertiefungen verschwinden, wenn sie 8 g/m² übersteigt.

[0079] Der durch die obige chemische Ätzbehandlung gebildete Schmutz wird von der metallschichtlamierten Platte mit einer Lösung, die hauptsächlich Schwefelsäure umfasst, entfernt. "Eine Lösung, die hauptsächlich Schwefelsäure umfasst" bedeutet eine gemischte Lösung, zweckmässig enthaltend Phosphorsäure, Salpetersäure, Chromsäure oder Salzsäure, sowie eine Lösung, umfassend nur Schwefelsäure. Bezüglich der Schmutzentfernung unter Verwendung einer Lösung, die hauptsächlich Schwefelsäure umfasst, kann auf JP-A-53-12739 Bezug genommen werden.

[0080] Die Alkalibehandlung kann mit der Schmutzentfernung kombiniert werden, und es kann beispielsweise auf JP-A-56-51388 Bezug genommen werden.

[0081] Die in den folgenden Patenten offenbarten Verfahren können ebenfalls zusammen verwendet werden, z. B. JP-A-60-8091, JP-A-63-176188, JP-A-1-38291, JP-A-1-127389, JP-A-1-188699, JP-A-3-177600, JP-A-3-126891 und JP-A-3-191100.

[0082] Ein anodischer Oxidationsfilm (d. h. ein anodisierter Film) wird dann auf der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte gebildet.

[0083] Fig. 4 ist eine schematische Ansicht, die ein Beispiel eines anodischen Oxidationsbehandlungsschrittes der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte zeigt.

[0084] Die metallschichtlamierte Platte (416) wird wie durch die Pfeile in Fig. 4 gezeigt transportiert. Die metallschichtlamierte Platte (416) wird durch die elektrische Spannung liefernde Elektrode (420) im elektrische Spannung liefernden Tank (412), in dem der Elektrolyt (418) zurückgehalten wird, positiv (+) geladen. Die metallschichtlamierte Platte (416) wird dann durch die Walze (422) im elektrische Spannung liefernden Tank (412) aufwärts transportiert, die Richtung wird durch die Andruckwalze (424) nach abwärts umgewandelt, zum elektrolytischen Behandlungstank (414) transportiert, und der Weg wird durch die Walze (428) in die horizontale Richtung verändert. Die metallschichtlamierte Platte (416) wird dann durch die elektrolytische Elektrode (430) negativ (-) geladen, wodurch ein anodischer Oxidationsfilm (d. h. ein anodisierter Film) auf der Oberfläche der metallschichtlamierten Platte (416) gebildet wird, und die aus dem elektrolytischen Behandlungstank (414) kommende metallschichtlamierte Platte (416) wird zum nächsten Schritt transportiert.

[0085] In der anodischen Oxidationsbehandlungseinheit (410) wird das Richtungsumkehrmittel durch die Walze (422), die Andruckwalze (424) und die Walze (428) gebildet, und die metallschichtlamierte Platte (416) wird durch die Walzen (422), (424) und (428) in dem Teil zwischen dem elektrische Spannung liefernden Tank (412) und dem elektrolytischen Behandlungstank (414) in konischer Form (d. h. Λ -Form) und Umkehr-U-Form transportiert. Die elektrische Spannung liefernde Elektrode (420) und die elektrolytische Elektrode (430) sind mit der elektrischen Gleichstromquelle (434) verbunden.

[0086] Die anodische Oxidationsbehandlungseinheit (410) in Fig. 4 ist dadurch gekennzeichnet, dass die anodische Oxidationsbehandlungseinheit (410) in den elektrische Spannung liefernden Tank (412) und den elektrolytischen Behandlungstank (414) durch das Schott (432) unterteilt wird, und die metallschichtlamierte Platte (416) wird in dem Teil zwischen beiden Tanks in konischer Form und Umkehr-U-Form transportiert. Die Länge der metallschichtlamierten Platte (416) zwischen beiden Tanks kann durch diesen Aufbau am kürzesten gemacht werden. Folglich kann die Gesamtlänge der anodischen Oxidationsbehandlungseinheit kurz sein, was zur Einsparung von Installationskosten führt.

[0087] Durch Transportieren der metallschichtlamierten Platte (416) in konischer Form und Umkehr-U-Form ist es nicht notwendig, eine Öffnung in jeder Tankwand der Tanks (412) und (414) bereitzustellen, um die metallschichtlamierte Platte (416) durch Wände zu fördern. Als Ergebnis können die Bedienungskosten reduziert werden, da die Flüssigkeitszufuhrmenge, die benötigt wird, um das erforderliche Flüssigkeitsniveau in den Tanks (412) und (414) zu halten, erniedrigt werden kann.

[0088] In diesem Fall kann ein anodischer Oxidationsfilm (d. h. ein anodisierter Film) z. B. durch Anschalten eines elektrischen Stroms an der metallschichtlamierte Platte als Anode in einer Lösung mit einer Schwefelsäurekonzentration von 50 bis 300 g/l und einer Aluminiumkonzentration von 5 Gew.-% oder weniger gebildet werden. Phosphorsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Sulfaminsäure oder Benzolsulfonsäure können in die obige Lösung gemischt werden.

[0089] Es ist bevorzugt, dass die zu bildende Menge an anodischem Oxidationsfilm (d. h. des anodisierten Films) 1,0 bis 5,0 g/m², besonders bevorzugt 1,5 bis 4,0 g/m², beträgt.

[0090] Da die Behandlungsbedingungen der anodischen Oxidation in Abhängigkeit von den Elektrolyten variieren, beträgt im allgemeinen die Konzentration des Elektrolyten 1 bis 80 Gew.-%, die Temperatur der Lösung 5 bis 70°C, die elektrische Stromdichte 0,5 bis 60 A/cm², die Spannung 1 bis 100 V und die Dauer der Elektrolyse 15 Sekunden bis 50 Minuten, und die Bedingungen werden so eingestellt, dass die obige Filmmenge erhalten wird.

[0091] Beispiele des elektrolytischen Apparats sind beispielsweise in JP-A-48-26638, JP-A-47-18739 und JP-B-58-24517 offenbart. Die in JP-A-54-81133, JP-A-57-47894, JP-A-57-51289, JP-A-57-51290, JP-A-57-54300, JP-A-57-136596, JP-A-58-107498, JP-A-60-200256, JP-A-62-136596, JP-A-63-176494, JP-A-4-176897, JP-A-4-280997, JP-A-6-207299, JP-A-5-24377, JP-A-5-32083, JP-A-5-125597 und JP-A-5-195291 offenbarten Verfahren können ebenfalls für die vorliegende Erfindung angewandt werden.

[0092] Es ist für die metallschichtlamierte Platte bevorzugt, dass sie zur weiteren Erhöhung der Hydrophilie

des Metalls oder der Metallverbindung der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte einer Hydrophilisierungsbehandlung, wie nachstehend beschrieben, unterworfen wird. Es existiert ein Behandlungsverfahren unter Verwendung eines Alkalimetallsilicats, wie in den US-PSen 2 714 066 und 3 181 461 offenbart, ein Verfahren unter Verwendung von Kaliumzirkonatfluorid, wie in JP-B-36-22063 offenbart, und ein Behandlungsverfahren unter Verwendung von Polyvinylphosphonsäure, wie in US-PS 4 153 461 offenbart.

[0093] Ausserdem können auch ein Behandlungsverfahren unter Verwendung einer wässrigen Lösung, enthaltend ein Phosphat und eine anorganische Fluorverbindung, wie in JP-A-9-244227 offenbart, und ein Behandlungsverfahren unter Verwendung einer wässrigen Lösung, enthaltend Titan und Fluor, wie in JP-A-12-81704 und JP-A-12-89466 offenbart, für die vorliegende Erfindung angewandt werden.

[0094] Vor allem sind eine Alkalimetallsilicatbehandlung und eine Polyvinylphosphonsäurebehandlung geeignet.

Hydrophilisierungsbehandlung

[0095] Die Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte, die wie oben beschrieben eine anodische Oxidationsbehandlung durchlaufen hat, wird einer Hydrophilisierungsbehandlung unterworfen, um den anodischen Oxidationsfilm (d. h. den anodisierten Film) mit einer wässrigen Lösung, enthaltend Alkalimetallsilicat, zu hydrophilisieren. Verschiedene, herkömmlich gut bekannte Verfahren können für die Hydrophilisierungsbehandlung mit Alkalimetallsilicat verwendet werden. Die Menge des an der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte anhaftenden Alkalimetallsilicats beträgt 0,1 bis 8 mg/m², bevorzugt 0,5 bis 6 mg/m², noch bevorzugter 0,5 bis 4 mg/m², bezogen auf die Menge an Si-Atomen. Wenn die Adhäsionsmenge weniger als 0,1 g/m², bezogen auf die Menge an Si-Atomen, beträgt, sind die Fleckverhinderungseigenschaften geringer und die erwarteten Ergebnisse können nicht erreicht werden. Weiter können das Weissen eines Nichtbildbereichs und durch die Entwicklung gebildeter Schmutz und Schlacken nicht verhindert werden, wenn eine Entwicklungslösung, die kein Alkalimetallsilicat enthält, verwendet wird. Ferner ist die Drucklebensdauer geringer und die erwarteten Ergebnisse können nicht erreicht werden, wenn die Adhäsionsmenge des Alkalimetallsilicats an der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte 8 mg/m², bezogen auf die Menge an Si-Atomen, übersteigt.

[0096] Erfindungsgemäss wird die an der Metallschichtoberfläche der metallschichtlamierten Platte anhaftende Menge an Alkalimetallsilicat als Menge an Si-Atomen (Si mg/m²) durch ein analytisches Kurvenverfahren mittels XRF (Röntgenfluoreszenzspektrometer) gemessen. Als Standardprobe zur Herstellung einer analytischen Kurve wird eine durch gleichmässiges Tropfen einer wässrigen Natriumsilicatlösung, enthaltend die bereits bekannte Menge an Si-Atomen, auf ein Aluminiumsubstrat des Bereichs innerhalb 30 mmφ und Trocknen erhaltene Probe verwendet. Die Art der XRF ist nicht besonders beschränkt. In den später beschriebenen erfindungsgemässen Beispielen wurde RIX3000 (hergestellt von Rigaku Denki Kogyo Co., Ltd.) verwendet, und die Menge an Si-Atomen wurde aus der Peakhöhe des Si-Kα-Spektrums unter den folgenden Bedingungen gemessen.

Apparat	RIX3000 (hergestellt von Rigaku Denki Kogyo Co., Ltd.)
Röntgenstrahlröhre	Rh
Messspektrum	Si-Kα
Röhrenspannung	50 kV
Röhrenstrom	50 mA
Spalt	grob
Spektralkristall	RX4
Detektor	F-PC
analysierter Bereich	30 mmφ
Peakposition (2θ)	144,75 Grad
Hintergrund (2θ)	140,70 Grad, 146,85 Grad
Bestimmungszeit	80 Sekunden/Probe

[0097] Natriumsilicat, Kaliumsilicat und Lithiumsilicat werden als Alkalimetallsilicat zur Verwendung in der Hydrophilisierungsbehandlung verwendet.

[0098] Die Konzentration an Alkalimetallsilicat zur Verwendung in der Hydrophilisierungsbehandlung beträgt 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%. Die Hydro-

philisierungsbehandlung kann bevorzugt durchgeführt werden indem die Bedingungen, wie die Konzentration des Alkalimetallsilicats, die Behandlungstemperatur und die Behandlungszeit, so ausgewählt werden, dass die Adhäsionsmenge an Si-Atomen die oben beschriebene spezifische Menge durch das Verfahren des Eintauchens der oben beschriebenen Metallschicht in eine wässrige Alkalimetallsilicatlösung mit einem pH bei 25°C von 10 bis 13, bei 4 bis 80°C für 0,5 bis 120 Sekunden, bevorzugt 20 bis 30 Sekunden, erreicht.

[0099] In der erfindungsgemässen Hydrophilisierungsbehandlung kann, falls notwendig, ein Hydroxid, z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Lithiumhydroxid, zugegeben werden, um den pH der wässrigen Lösung des Alkalimetallsilicats zu erhöhen.

[0100] Ferner können, falls notwendig, Erdalkalimetallsalze oder Metallsalze, die zur IVB-Gruppe des Periodensystems gehören, zu der wässrigen Lösung des Alkalimetallsilicats zugegeben werden. Als Erdalkalimetallsalze können beispielhaft Nitrate, z. B. Calciumnitrat, Strontiumnitrat, Magnesiumnitrat und Bariumnitrat, und wasserlösliche Salze dieser Erdalkalimetallsalze, wie Sulfat, Hydrochlorid, Phosphat, Acetat, Oxalat und Borat genannt werden, und als Metallsalze, die zur IVB-Gruppe im Periodensystem gehören, können beispielhaft Titantrichlorid, Titantrichlorid, Titankaliumfluorid, Titankaliumoxalat, Titansulfat, Titantetraiodid, Zirkoniumchlorid, Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxychlorid und Zirkoniumtetrachlorid genannt werden. Erdalkalimetallsalze oder Metallsalze, die zur IVB-Gruppe im Periodensystem gehören, können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Diese Metallsalze werden bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 5,0 Gew.-%, auf Basis der wässrigen Lösung des Alkalimetallsilicats, verwendet.

[0101] Die Konzentration der wässrigen Lösung zur Verwendung für die Polyvinylphosphonsäurebehandlung beträgt 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-%. Es ist bevorzugt, die Behandlung bei 10 bis 70°C, bevorzugt 30 bis 60°C, und für 0,5 Sekunden bis 10 Minuten, bevorzugt 1 bis 30 Sekunden, durchzuführen.

[0102] Nachdem ein anodischer Oxidationsfilm (d. h. anodisierter Film) wie oben beschrieben gebildet wurde, kann zum Erreichen der optimalen Adhäsion des Trägers mit der fotoempfindlichen Zusammensetzung ein Apparat zur Versiegelungsbehandlung des Trägers mit Wasserdampf und heissem Wasser (offenbart in JP-B-56-12518) verwendet werden, nachdem der anodische Oxidationsfilm (d. h. der anodisierte Film) geätzt wurde, wodurch eine lichtempfindliche Druckplatte erhalten werden kann, die gute Lagerungsstabilität im Verlauf der Zeit und gute Entwicklungseigenschaften aufweist und keine Fleckenbildung in den Nichtbildbereichen hervorruft. Ferner kann die Versiegelungsbehandlung durch die Apparate und Verfahren wie in JP-A-4-4194, JP-A-5-202496, JP-A-5-179482 und JP-A-5-179482 offenbart durchgeführt werden.

[0103] Zusätzlich können in der vorliegenden Erfindung verschiedene Behandlungsverfahren und Verbindungen wie unten beschrieben verwendet werden. Das heisst, die Kaliumfluorzirkonatbehandlung, wie in US-PS 2 946 638 offenbart, die Phosphomolybdatbehandlung, wie in US-PS 3 201 247 offenbart, die Alkyltitanatbehandlung, wie in GB-PS 1 108 559 offenbart, die Polyacrylsäurebehandlung, wie in DE-PS 10 91 433 offenbart, die Polyvinylphosphonsäurebehandlung, wie in DE-PS 11 34 093 und GB-PS 1 230 447 offenbart, die Phosphonsäurebehandlung, wie in JP-B-44-6409 offenbart, die Phytinsäurebehandlung, wie in US-PS 3 307 951 offenbart, die Behandlung mit Salzen lipophiler organischer hochmolekularer Verbindungen und zweiwertigen Metallen, wie in JP-A-58-16893 und JP-A-58-18291 offenbart, ein Verfahren, in dem eine hydrophile Cellulose-Unterbeschichtungsschicht (z. B. Carboxymethylcellulose usw.), enthaltend wasserlösliche Metallsalze (z. B. Zinkacetat usw.), bereitgestellt wird, wie in US-PS 3 860 426 offenbart, eine Hydrophilisierungsbehandlung, die durch Bereitstellen einer Unterbeschichtungsschicht aus wasserlöslichen Polymeren mit einer Sulfonsäuregruppe durchgeführt wird, wie in JP-A-59-101651 offenbart, die Phosphate, wie in JP-A-62-019494 offenbart, wasserlösliche Epoxyverbindungen, wie in JP-A-62-033692 offenbart, phosphorsäuremodifizierte Stärken, wie in JP-A-62-097892 offenbart, Diaminverbindungen, wie in JP-A-63-056498 offenbart, anorganische oder organische Säuren von Aminosäuren, wie in JP-A-63-130391 offenbart, organische Phosphonsäuren, enthaltend eine Carboxylgruppe oder eine Hydroxylgruppe, wie in JP-A-63-145092 offenbart, Verbindungen mit einer Aminogruppe und einer Phosphonsäuregruppe, wie in JP-A-63-165183 offenbart, die spezifischen Carbonsäurederivate, wie in JP-A-2-316290 offenbart, die Phosphorsäureester, wie in JP-A-3-215095 offenbart, die Verbindungen mit einer Aminogruppe und einer Phosphoroxysäuregruppe, wie in JP-A-3-261592 offenbart, die Phosphorsäureester, wie in JP-A-3-215095 offenbart, die aliphatischen und aromatischen Phosphonsäuren, wie Phenylphosphonsäure, wie in JP-A-5-246171 offenbart, die Verbindungen, enthaltend ein S-Atom, wie Thiosalicylsäure, wie in JP-A-1-307745 offenbart, Verfahren, in denen Verbindungen mit einer Phosphoroxysäuregruppe primärbeschichtet werden, wie in JP-A-4-282637 offenbart, und Färbeverfahren mit Säurefarbstoffen, wie in JP-A-60-64352 offenbart, können in der vorliegenden Erfindung angewandt werden.

(c) Metallträger

[0104] Verschiedene Metalle können als Metallträger des erfindungsgemässen lithografischen Druckplatten-vorläufers verwendet werden. Vor allem wird eine Aluminiumplatte bevorzugt verwendet.

[0105] Die Aluminiumplatte zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist eine Platte aus reinem Aluminium oder Aluminiumlegierungen, enthaltend Spuren an Fremdelementen mit Aluminium als Hauptbestandteil. Fremdelemente, die in der Aluminiumlegierung enthalten sein können, sind Silicium, Eisen, Mangan, Kupfer, Magnesium, Chrom, Zink, Wismuth, Nickel, Titan usw. Als Legierungskomponente ist der Gehalt an Fremdelementen bevorzugt 10 Gew.-% oder weniger. Das bevorzugte Aluminium zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist reines Aluminium, aber 100 reines Aluminium ist aufgrund der Läuterungstechnik schwer herzustellen, folglich ist es bevorzugt, dass der Gehalt an Fremdelementen die geringstmögliche Menge ist. Aluminiumlegierungen mit dem oben beschriebenen Gehalt an Fremdelementen sind in der vorliegenden Erfindung verwendbar. Die Zusammensetzung der Aluminiumplatte zur erfindungsgemässen Verwendung ist nicht wie oben beschrieben vorgegeben, und herkömmliche gut bekannte und häufig verwendete Aluminiummaterialien können beliebig verwendet werden. Als bevorzugte Materialien können beispielhaft JIS A 1050, JIS A 1100, JIS A 1200, JIS A 3003, JIS A 3103 und JIS A 3005 genannt werden. Die Aluminiumplatte zur erfindungsgemässen Verwendung hat eine Dicke von etwa 0,1 bis etwa 0,6 mm.

[0106] Die Rückseitenoberfläche des Aluminiumträgers wird, falls nötig, mit einer Rückseitenbeschichtung ausgestattet. Beschichtungsschichten, umfassend Metalloxide, erhalten durch Hydrolyse und Polykondensationsreaktionen von organischen hochmolekularen Verbindung, wie in JP-A-5-45885 offenbart, und die organischen oder anorganischen Metallverbindungen, wie in JP-A-6-35174 offenbart, werden bevorzugt als solche Rückseitenbeschichtungsschichten verwendet.

[0107] Unter diesen Beschichtungsschichten sind Alkoxyverbindungen von Silicium, wie $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ und $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ billig und leicht erhältlich, und Beschichtungsschichten der aus diesen Verbindungen erhaltenen Metalloxide sind ausgezeichnet in der Beständigkeit gegen Entwicklung und besonders bevorzugt.

(d) Lipophile Schicht, die einer Abtragung (d. h. Schmelzen und Entfernen) durch Erwärmen unterworfen wird oder deren Löslichkeit gegenüber Alkali durch Erwärmen umgewandelt wird (wärmeempfindliche Bildaufzeichnungsschicht)

[0108] Als Bildaufzeichnungsschicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplatten-vorläufers wird eine lipophile Schicht, die einer Abtragung (d. h. Schmelzen und Entfernen) durch Erwärmen unterworfen wird oder deren Löslichkeit gegenüber Alkali durch Erwärmen umgewandelt wird (auch als "wärmeempfindliche Bildaufzeichnungsschicht" bezeichnet) verwendet, und diese lipophile Schicht wird auf der oben beschriebenen Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche bereitgestellt.

[0109] Die wärmeempfindliche Bildaufzeichnungsschicht wird hauptsächlich durch die folgenden Funktionen in drei Arten eingeteilt.

Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp

[0110] Der mit Laserstrahlen bestrahlte Bereich der obersten Bildaufzeichnungsschicht wird einer Abtragung unterworfen (d. h. Schmelzen und Entfernen) und in Luft durch Wärme verspritzt, wodurch die Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche erscheint. In diesem Fall wird kein Entwicklungsschritt benötigt.

Thermisch positive Bildaufzeichnungsschicht

[0111] Die oberste Bildaufzeichnungsschicht wird durch Wärme zersetzt oder erweicht, und die Eigenschaften der Bildaufzeichnungsschicht werden umgewandelt, um in einer Entwicklungslösung löslich zu sein, oder die Filmstärke wird extrem verschlechtert und danach wird der mit Laserstrahlen belichtete Bereich der Bildaufzeichnungsschicht in einem Entwicklungsschritt entfernt.

Thermisch negative Bildaufzeichnungsschicht

[0112] Die oberste Bildaufzeichnungsschicht wird durch Wärme polymerisiert oder gehärtet, und die Eigenschaften der Bildaufzeichnungsschicht werden umgewandelt, um in einer Entwicklungslösung unlöslich zu

sein, oder die Filmstärke wird extrem verstärkt, und danach wird der nicht mit Laserstrahlen bestrahlte Bereich der Bildaufzeichnungsschicht in einem Entwicklungsschritt entfernt.

(d-1) Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp

[0113] Als Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp (d. h. vom Schmelz- und Entfernungstyp) können beispielhaft als anorganische Substanzen Metalle, wie Cr, Ti, Materialien mit Hydrophobizität (d. h. hydrophober Eigenschaft), wie ternäre Legierungen von Pb-Sb-Sn usw., die als Typenmetalle bekannt sind, Kohlenstoffe, wie Kohle, künstliche Kohle, Diamant, DLC (diamantähnliche Beschichtungen), Graphit und glasartiger Kohlenstoff, Oxide, Nitride, Silicide und Carbide, genannt werden. Diese Verbindungen können nicht nur als Einzelsubstanzen, sondern auch als Mischungen verwendet werden. Spezifisch können beispielhaft Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid, Hafniumoxid, Vanadiumoxid, Nioboxid, Tantaloxid, Molybdänoxid, Wolframoxid und Chromoxid genannt werden. Ferner können beispielhaft Aluminiumnitrid, Siliciumnitrid, Titanitrid, Zirkoniumnitrid, Hafniumnitrid, Vanadiumnitrid, Niobnitrid, Tantalnitrid, Molybdänitrid, Wolframnitrid, Chromnitrid, Siliciumnitrid, Bornitrid, Titansilicid, Zirkonsilicid, Hafniumsilicid, Vanadiumsilicid, Niobsilicid, Tantsilicid, Molybdänsilicid, Wolframsilicid, Chromsilicid, Titanborid, Zirkonborid, Hafniumborid, Vanadiumborid, Niobborid, Tantalborid, Molybdänborid, Wolframborid, Chromborid, Aluminiumcarbid, Siliciumcarbid, Titan-carbid, Zirkoncarbid, Hafniumcarbid, Vanadiumcarbid, Niobcarbid, Tantalcarbid, Molybdäncarbid, Wolframcarbid und Chromcarbid genannt werden. Unter den anorganischen Substanzen haben diese anorganischen Substanzen eine hohe Absorptionsrate von Licht mit Wellenlängen von 760 bis 1.064 nm, wie YAG-Laser und LD-Laser, und sie sind solche Materialien, dass Schichten, die in der Lage sind, durch Wärme Bilder aufzuzeichnen, abgetragen (d. h. geschmolzen und entfernt) werden. Vor allem sind Cr, Ti, Pb-Sb-Sn, Diamant, DLC, TiO_2 , BaTiO_3 , SrTiO_3 , Si_3N_4 und SiC, die Affinität gegenüber Tinte (d. h. Tintenaufnahmefähigkeit) zeigen, bevorzugt.

[0114] Die Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp wird auf einer Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche durch Verfahren, wie Abscheidung, CVD, Sol-Gel, Sputtern, Ionenplattieren, Diffusion, Elektroabscheidung, Metallplattieren usw., gebildet.

[0115] Wie im allgemeinen nach Abtragung durchgeführt, kann ein Schritt des physikalischen Kratzens mit einer Bürste usw. verwendet werden, um restliche Substanzen zu entfernen.

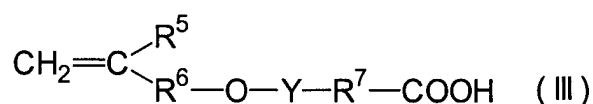
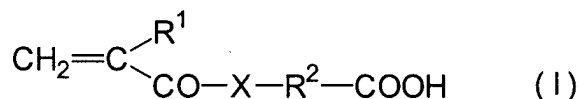
[0116] Als spezifische Beispiele der organischen Substanzen können beispielhaft PMMA, EMA-Styrol, Polystyrol und Novolak, die im allgemeinen als hydrophobe Polymere bekannt sind, genannt werden. Da diese Polymere eine niedrige Absorptionsrate von Licht mit Wellenlängen von 760 bis 1.064 nm haben, können geeignete Licht/Wärme-Umwandlungsmaterialien in die obigen Polymere gelöst, dispergiert oder gemischt werden. Als Licht/Wärme-Umwandlungsmaterialien können verschiedene Arten kommerziell erhältlicher YAG- und LD-Absorptionsfarbstoffe, Cyabsorb IR-165 (hergestellt von American Cyanamid), Epolight III-117, Epolight III-130, Epolight III-180 usw. verwendet werden, und auch die Pulver der oben beschriebenen anorganischen Substanzen können in die obigen Polymere dispergiert oder gemischt werden.

(d-2) Thermisch positive Bildaufzeichnungsschicht

[0117] Die thermisch positive Bildaufzeichnungsschicht enthält zumindest eine hochmolekulare Verbindung, die durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt wird, und, falls nötig, ein im Detail später beschriebenes Licht/Wärme-Umwandlungsmaterial.

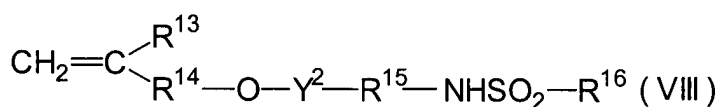
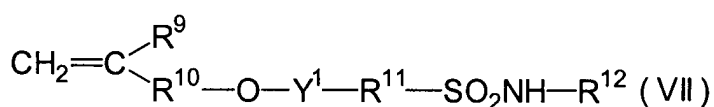
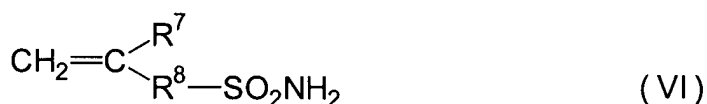
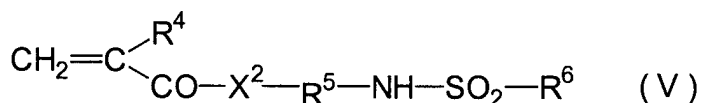
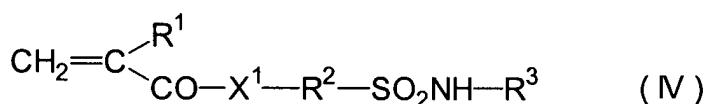
[0118] Als hochmolekulare Verbindungen, die durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt werden, zur Verwendung in der thermisch positiven Bildaufzeichnungsschicht werden beispielhaft Harze mit einem Säureradikal, wie einer phenolischen Hydroxylgruppe oder einer Carboxylgruppe, genannt. Als Harze mit einer phenolischen Hydroxylgruppe werden beispielhaft phenolische Harze vom Resoltyp und phenolische Harze vom Novolaktyp genannt, und unter diesen sind Novolakharze bevorzugt. Beispiele der erfindungsgemäss bevorzugt verwendeten Novolakharze schliessen z. B. ein Phenol/Formaldehyd-Harz, Kresol/Formaldehyd-Harze, wie ein m-Kresol/Formaldehyd-Harz, ein p-Kresol/Formaldehyd-Harz, ein o-Kresol/Formaldehyd-Harz, ein gemischtes m-/p-Kresol/Formaldehyd-Harz und ein gemischtes Phenol/Kresol (m-, p-, o- und jede Mischung von m-/p-, m-/o-, p-/o-)Formaldehydharz ein. Phenolische Harze vom Resoltyp werden erfindungsgemäss ebenfalls bevorzugt verwendet, z. B. sind gemischte Phenol/Kresol (m-, p-, o- und jede Mischung von m-/p-, m-/o-, p-/o-)Formaldehydharze bevorzugt, und die in JP-A-61-217034 offenbarten phenolischen Harze sind besonders bevorzugt.

[0119] Als andere hochmolekulare Verbindungen, die durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt werden, können beispielhaft z. B. Copolymere mit einer Carboxylgruppe genannt werden. Beispielsweise sind Copolymere mit Monomeren mit zumindest einer ungesättigten Bindung(en), die mit einer Carboxylgruppe (einer COOH-Gruppe) in einem Molekül polymerisierbar sind, bevorzugt. Als Monomere mit einer Carboxylgruppe können beispielsweise Methacrylsäure, Acrylsäure und Itaconsäure genannt werden. Zusätzlich zu den obigen werden auch die durch die nachstehenden Formeln (I), (II) oder (III) dargestellten Monomere bevorzugt verwendet:



worin R^1 , R^3 und R^5 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellen; R^2 , R^4 , R^6 und R^7 jeweils eine Alkylengruppe, eine Cycloalkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine Aralkylengruppe darstellen, von denen jede einen Substituenten haben kann und 1 bis 12 Kohlenstoffatom aufweist; X O oder NR^8 darstellt; Y eine Einfachbindung oder eine -CO-Gruppe darstellt; R^8 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe darstellt, von denen jede einen Substituenten haben kann und 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, spezifisch können beispielhaft N-(4-Carboxyphenyl)methacrylamid, N-(2-Carboxyphenyl)acrylamid, N-(4-Chlor-2-carboxyphenyl)methacrylamid, 4-Carboxyphenylethylmethacrylat, 4-Carboxystyrol, 2-Carboxyphenoxyethylacrylat genannt werden.

[0120] Als andere Monomere als die obigen Monomere mit einer Carboxylgruppe, die hochmolekulare Verbindungen, die Eigenschaft verleihen, durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt zu werden, sind Monomere, umfassend niedermolekulare Verbindungen mit, in einem Molekül, einer oder mehreren Sulfonamidogruppen mit zumindest einem an ein Stickstoffatom gebundenes Wasserstoffatom und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindungen, bevorzugt. Unter diesen sind Monomere, umfassend niedermolekulare Verbindungen mit einer Acryloylgruppe, einer Allylgruppe oder einer Vinyloxygruppe und einer unsubstituierten oder monosubstituierten Aminosulfonylgruppe oder einer substituierten Sulfonylaminogruppe bevorzugt. Die durch die folgenden Formeln (IV), (V), (VI), (VII) oder (VIII) dargestellten Verbindungen können beispielhaft als derartige Verbindungen genannt werden.



worin X^1 und X^2 jeweils -O- oder -NR¹⁷- darstellen; R^1 und R^4 jeweils ein Wasserstoffatom oder -CH₃ darstellen; R^2 , R^5 , R^8 , R^{11} und R^{15} jeweils eine Alkylengruppe, eine Cycloalkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine Aralkylengruppe darstellen, von denen jede einen Substituenten haben kann und 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist; R^3 , R^{17} und R^{12} jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe darstellen, von denen jede einen Substituenten haben kann und 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist; R^6 und R^{16} jeweils eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe darstellen, von denen jede einen Substituenten haben kann und 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist; R^7 , R^9 und R^{13} jeweils ein Wasserstoffatom oder -CH₃ darstellen; R^{10} und R^{14} jeweils eine Einfachbindung oder eine Alkylengruppe, eine Cycloalkylengruppe, eine Arylengruppe, oder eine Aralkylengruppe darstellen, von denen jede einen Substituenten haben kann und 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist; und Y^1 und Y^2 jeweils eine Einfachbindung oder -CO- darstellen.

[0121] Spezifisch werden bevorzugt m-Aminosulfonylphenylmethacrylamid, N-(p-Aminosulfonylphenyl)methacrylat und N-(p-Toluolsulfonyl)acrylamid als solche Monomere verwendet.

[0122] Als andere als die durch die Formeln (IV), (V), (VI), (VII) oder (VIII) dargestellten Monomere sind Monomere, umfassend niedermolekulare Verbindungen mit, in einem Molekül, einer oder mehreren aktiven Iminogruppe(n), dargestellt durch -CO-NH-SO₂- und einer oder mehreren polymerisierbaren ungesättigten Bindung(en) bevorzugt. Spezifisch werden N-(m-Aminosulfonyl)methacrylamid, N-(p-Aminosulfonyl)methacrylamid und N-(p-Toluolsulfonyl)acrylamid als solche Monomere verwendet. Als solche anderen Monomere werden ferner Acrylamid, Methacrylamid, Acrylat und Methacrylat mit einer phenolischen Hydroxylgruppe oder Monomere, umfassend Hydroxystyrol, bevorzugt verwendet. Als solche Verbindungen werden beispielhaft spezifisch N-(4-Hydroxyphenyl)acrylamid, N-(4-Hydroxyphenyl)methacrylamid, o-Hydroxyphenylacrylat, m-Hydroxyphenylacrylat, p-Hydroxyphenylacrylat, o-Hydroxystyrol, m-Hydroxystyrol und p-Hydroxystyrol genannt.

[0123] Als Copolymerbestandteile der obigen Monomere können beispielhaft z. B. die folgenden Monomere (1) bis (11) genannt werden, und zwei oder mehrere Bestandteile der folgenden Monomere können verwendet werden.

(1) Acrylate und Methacrylate mit einer aliphatischen Hydroxylgruppe, wie 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.

(2) Alkylacrylate, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Amylacrylat, Hexylacrylat,

Octylacrylat, Benzylacrylat, 2-Chlorethylacrylat, Glycidylacrylat und N-Dimethylaminoethylacrylat.

(3) Alkylmethacrylate, z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Amylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Chlorethylmethacrylat, Glycidylmethacrylat und N-Dimethylaminoethylmethacrylat.

(4) Acrylamide oder Methacrylamide, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Hexylmethacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Nitrophenylacrylamid und N-Ethyl-N-phenylacrylamid.

(5) Vinylether, z. B. Ethylvinylether, 2-Chlorethylvinylether, Hydroxyethylvinylether, Propylvinylether, Butylvinylether, Octylvinylether und Phenylvinylether.

(6) Vinylester, z. B. Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylbutyrat und Vinylbenzoat.

(7) Styrole, z. B. Styrol, α -Styrol, Methylstyrol und Chlormethylstyrol.

(8) Vinylketone, z. B. Methylvinylketon, Ethylvinylketon, Propylvinylketon und Phenylvinylketon.

(9) Olefine, z. B. Ethylen, Propylen, Isobutylen, Butadien und Isopren.

(10) N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, 4-Vinylpyridin, Acrylnitril und Methacrylnitril.

(11) Ungesättigte Imide, z. B. Maleimid, N-Acryloylacrylamid, N-Acetylmethacrylamid, N-Propionylmethacrylamid und N-(p-chlorbenzoyl)methacrylamid.

[0124] Das Gewichtschnitts-Molekulargewicht dieser hochmolekularen Verbindungen, die durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt werden, ist bevorzugt von 500 bis 200.000, und das Zahlenschnitts-Molekulargewicht ist bevorzugt 200 bis 60.000. Die hochmolekularen Verbindungen, die durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt werden, können alleine verwendet werden oder sie können in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden. Diese Verbindungen werden im Anteil von 5 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 95 Gew.-%, und besonders bevorzugt 20 bis 90 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der thermisch positiven Bildaufzeichnungsschicht, verwendet. Wenn die Zugabemenge weniger als 5 Gew.-% beträgt, wird die Haltbarkeit der Bildaufzeichnungsschicht verschlechtert, während die Empfindlichkeit und die Haltbarkeit verschlechtert werden, wenn sie 99 Gew.-% übersteigt.

[0125] Zusätzlich zu den oben beschriebenen Verbindungen, die durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt werden, wird bevorzugt ein Bindemittel zu der thermisch positiven Bildaufzeichnungsschicht zugegeben. Urethanharze werden beispielhaft als Bindemittel genannt, und Urethanharze mit einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonamidogruppe sind vor allem bevorzugt. Das heisst, die Polyurethanharze, die erfindungsgemäss bevorzugt verwendet werden, sind Polyurethanharze mit dem Grundskelett des Reaktionsprodukts einer Diisocyanatverbindung mit einer Diolverbindung, enthaltend eine Sulfonamidogruppe mit zumindest einem an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom.

[0126] Beispiele von Diisocyanatverbindungen, die erfindungsgemäss bevorzugt verwendet werden, schliessen aromatische Diisocyanatverbindungen, z. B. 2,4-Tolylendiisocyanat, Dimere von 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, p-Xyloldiisocyanat, m-Xyloldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat und 3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4'-diisocyanat; Fettsäure-Diisocyanat-Verbindungen, z. B. Hexamethylenendiisocyanat, Trimethylhexamethylenendiisocyanat, Lysindiisocyanat und Dimersäurediisocyanat; alicyclische Diisocyanatverbindungen, z. B. Isophorondiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), Methylcyclohexan-2,4(oder 2,6)-diisocyanat und 1,3-(Isocyanatmethyl)cyclohexan; und Diisocyanatverbindungen, die Reaktionsprodukte der Dirole mit Diisocyanat sind, wie die Additionsprodukte von 1 mol 1,3-Butylenglykol und 2 mol Tolylendiisocyanat, ein.

[0127] Beispiele der Diolverbindungen, enthaltend eine Sulfonamidogruppe mit zumindest einem an das Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatom schliessen p-(1,1-Dihydroxymethylethylcarbonylamino)benzolsulfonamid, N-Ethylbody von p-(1,1-Dihydroxymethylethylcarbonylamino)benzolsulfonamid, N-(m-Methylsulfonylaminophenyl)-2,2-dihydroxymethylpropanamid, N-(p-Methylsulfonylaminophenyl)-2,2-dihydroxymethylpropanamid, N-(m-Ethylsulfonylaminophenyl)-2,2-dihydroxymethylpropanamid, N-(p-Ethylsulfonylaminophenyl)-2,2-dihydroxymethylpropanamid, N-[2,2-(Dihydroxyethylaminocarbonyl)ethyl]methansulfonamid, N-[2,2-(Dihydroxyethylaminocarbonyl)ethyl]benzolsulfonamid und N-[2,2-(Dihydroxyethylaminocarbonyl)ethyl]-p-toluolsulfonamid.

[0128] Diolverbindungen, enthaltend diese Sulfonamidogruppen, können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner können Diolverbindungen, die keine Sulfonamidogruppe haben und andere Substituenten aufweisen können, die nicht mit Isocyanat reagieren, in Kombination mit Diolverbindungen mit einer Sulfonamidogruppe verwendet werden. Beispiele solcher Diolverbindungen schliessen Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Neopentylglykol, 1,3-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, 2-Butyl-1,4-diol, 2,2,4-Trime-

thyl-1,3-pentandiol, 1,4-Bis- β -hydroxyethoxycyclohexan, Cyclohexandimethanol, Tricyclodecandimethanol, hydriertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol F, Ethylenoxidaddukte von Bisphenol A, Propylenoxidaddukte von Bisphenol A, Ethylenoxidaddukte von Bisphenol F, Propylenoxidaddukte von Bisphenol F, Ethylenoxidaddukte von hydriertem Bisphenol A, Propylenoxidaddukte von hydriertem Bisphenol A, Hydrochinondihydroxyethyl-ether, p-Xylolglykol, Dihydroxyethylsulfon, Bis (2-hydroxyethyl)-2,4-tolylendicarbamat, 2,4-Tolylen-bis(2-hydroxyethylcarbamid), Bis (2-hydroxyethyl)-m-xylylendicarbamat, Bis (2-hydroxyethyl)isophthalat, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-propionsäure, 2,2-Bis(hydroxyethyl)propionsäure, 2,2-Bis(3-hydroxypropyl)propionsäure, Bis(hydroxymethyl)essigsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)essigsäure, 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-pentansäure und Weinsäure ein.

[0129] Ein erfindungsgemäss verwendbares Polyurethanharz wird durch Zugabe eines gut bekannten Katalysators mit einer Aktivität entsprechend den Reaktivitäten der obigen Diisocyanatverbindung und der Diolverbindung in einem nicht-protischen Lösungsmittel und Erwärmen synthetisiert. Das Molverhältnis der Diisocyanatverbindung und der Diolverbindung ist bevorzugt 0,8/1 bis 1,2/1, bevorzugter 0,85/1,1 bis 1,1/1. Wenn die Isocyanatgruppen an den Polymerenden verbleiben, werden die Enden mit Alkoholen oder Aminen behandelt, wodurch zum Schluss ein Polyurethanharz ohne verbleibende Isocyanatgruppen synthetisiert werden kann.

[0130] Erfindungsgemäss verwendbare Polyurethanharze haben ein Gewichts-durchschnitts-Molekulargewicht von bevorzugt 2.000 oder mehr, bevorzugter 5.000 bis 300.000, und ein Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht von bevorzugt 1.000 oder mehr, bevorzugter 2.000 bis 250.000. Der Polydispersionsgrad (Gewichts-durchschnitts-Molekulargewicht/Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht) der Polyurethanharze ist bevorzugt 1 oder mehr, bevorzugter 1,1 bis 10.

[0131] Nicht-reagierte Monomere können in einem Bindemittel, das erfindungsgemäss verwendet werden kann, enthalten sein. In einem solchen Fall ist der Anteil der in einem Bindemittel enthaltenen Monomere bevorzugt 15 Gew.-% oder weniger. Die oben beschriebenen Bindemittel können alleine verwendet werden oder es können zwei oder mehr Arten in Mischung verwendet werden. Es ist vor allem bevorzugt, ein Novolakharz in Mischung mit anderen Bindemitteln zu verwenden.

[0132] Falls notwendig, können ferner verschiedene Additive zu der erfindungsgemässen, thermischen, positiven Bildaufzeichnungsschicht zugegeben werden. Solche Additive schliessen z. B. thermisch zersetzbare Verbindungen, wie Oniumsalze, o-Chinondiazidverbindungen, aromatische Sulfonverbindungen und aromatische Sulfonatverbindungen ein. Im Hinblick auf die Verbesserung der Lösungsinhibierung eines Bildbereichs in einer Entwicklungslösung ist es bevorzugt, eine Kombination einer Verbindung zu verwenden, die im nicht-zersetzten Zustand die Löslichkeit der hochmolekularen Verbindungen, die durch Erwärmen ins Alkalilösliche umgewandelt werden, wesentlich erniedrigt. Als solche Oniumsalze werden beispielhaft ein Diazoniumsalz, ein Ammoniumsalz, ein Phosphoniumsalz, ein Iodoniumsalz, ein Sulfoniumsalz, ein Selenoniumsalz und ein Arsoniumsalz genannt.

[0133] Beispiele von bevorzugten Oniumsalzen schliessen Diazoniumsalze, beschrieben in S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974), T. S. Bal et al., *Polymer*, 21, 423 (1980) und JP-A-5-158230; Ammoniumsalze, offenbart in den US-PSen 4 069 055, 4 069 056 und JP-A-3-140140; Phosphoniumsalze, beschrieben in D. C. Necker et al., *Macromolecules*, 17, 2468 (1984), C. S. Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, Seite 478, Tokyo (Oktober 1988), den US-PSen 4 069 055 und 4 069 056; Iodoniumsalze, beschrieben in J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977), *Chem. & Eng. News*, Seite 31 (28. November 1988), EP 104 143, den US-PSen 339 049, 410 201, JP-A-2-150848 und JP-A-2-296514; Sulfoniumsalze, beschrieben in J. V. Crivello et al., *Polymer J.*, 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 3055 (1978), W. R. Watt et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984), J. V. Crivello et al., *Polymer Bull.* 14, 279 (1985), J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981), J. V. Crivello et al., *Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979), EP 370 693, EP 233 567, EP 297 443, EP 297 442, den US-PSen 4 933 377, 3 902 114, 410 201, 339 049, 4 760 013, 4 734 444, 2 833 827, den DE-PSen 2 904 626, 3 604 580 und 3 604 581; Selenoniumsalze, beschrieben in J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977) und J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979); und Arsoniumsalze, beschrieben in C. S. Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, Seite 478, Tokyo (Oktober 1988), ein.

[0134] Von diesen werden erfindungsgemäss besonders bevorzugt Diazoniumsalze verwendet, und die in JP-A-5-158230 offenbarten Diazoniumsalze sind besonders bevorzugt. Bevorzugte Chinondiazidverbindungen sind o-Chinondiazidverbindungen. Die o-Chinondiazidverbindungen zur erfindungsgemässen Verwendung sind Verbindungen mit zumindest einer o-Chinondiazidogruppe, deren Alkalilöslichkeit durch thermische Zersetzung erhöht wird, und Verbindungen verschiedener Strukturen können verwendet werden. Das heisst,

o-Chinondiazid verliert die Funktion der Lösungsinhibierung des alkalilöslichen Bindemittels durch thermische Zersetzung und o-Chinondiazid per se wandelt sich in eine alkalilösliche Substanz um, wodurch die Lösung der lichtempfindlichen Materialien unterstützt wird. o-Chinondiazidverbindungen, wie beispielsweise in J. Kosar, Light-Sensitive Systems, Seiten 339 bis 352, John Wiley & Sons, Inc. beschrieben, können erfindungsgemäss verwendet werden. Sulfonate oder Sulfonsäureamide von o-Chinondiazid, erhalten durch Umsetzen mit verschiedenen aromatischen Polyhydroxyverbindungen oder aromatischen Aminoverbindungen, sind besonders bevorzugt. Ferner werden auch Ester von Benzochinon-(1,2)-diazidosulfonsäurechlorid oder Naphthochinon-(1,2)-diazido-5-sulfonsäurechlorid und Pyrogallol/Aceton-Harzen, offenbart in JP-B-43-28403, und Ester von Benzochinon-(1,2)-diazidosulfonsäurechlorid oder Naphthochinon-(1,2)-diazido-5-sulfonsäurechlorid und Phenol/Formaldehyd-Harzen, offenbart in den US-PSen 3 046 120 und 3 188 210, bevorzugt verwendet.

[0135] Weiterhin werden erfindungsgemäss bevorzugt auch Ester von Naphthochinon-(1,2)-diazido-4-sulfonsäurechlorid und Phenol/Formaldehyd-Harzen oder Kresol/Formaldehyd-Harzen und Ester von Naphthochinon-(1,2)-diazido-4-sulfonsäurechlorid und Pyrogallol/Aceton-Harzen verwendet. Als andere nützliche o-Chinondiazidverbindungen können beispielhaft die in den folgenden Patenten offenbarten genannt werden: JP-A-47-5303, JP-A-48-63802, JP-A-48-63803, JP-A-48-96575, JP-A-49-38701, JP-A-48-13354, JP-B-41-11222, JP-B-45-9610, JP-B-49-17481, US-PSen 2 797 213, 3 454 400, 3 554 323, 3 573 917, 3 674 495, 3 785 825, GB-PSen 1 277 602, 1 251 345, 1 267 005, 1 329 888, 1 330 932 und DE-PS 854 890.

[0136] Die Zugabemenge der o-Chinondiazidverbindungen zur erfindungsgemässen Verwendung beträgt bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 30 Gew.-%, und besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der thermischen, positiven Bildaufzeichnungsschicht. Diese Verbindungen können alleine oder als Mischungen von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0137] Als Gegenionen der Oniumsalze können beispielhaft Borsäuretetrafluorid, Phosphorsäurehexafluorid, Triisopropyl-naphthalinsulfonsäure, 5-Nitro-o-toluolsulfonsäure, 5-Sulfosalicylsäure, 2,5-Dimethylbenzolsulfonsäure, 2,4,6-Trimethylbenzolsulfonsäure, 2-Nitrobenzolsulfonsäure, 3-Chlorbenzolsulfonsäure, 3-Brombenzolsulfonsäure, 2-Fluorcaprylnaphthalinsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, 1-Naphthol-5-sulfonsäure, 2-Methoxy-4-hydroxy-5-benzoylbenzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure genannt werden. Von diesen sind alkylaromatische Sulfonsäuren, wie Phosphorsäurehexafluorid, Triisopropyl-naphthalinsulfonsäure und 2,5-Dimethylbenzolsulfonsäure bevorzugt.

[0138] Die Zugabemenge der von den o-Chinondiazidverbindungen unterschiedlichen Additive beträgt bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugter 5 bis 30 Gew.-%, und besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der thermisch positiven Bildaufzeichnungsschicht.

[0139] Zur weiteren Verbesserung der Empfindlichkeit können cyclische Säureanhydride, Phenole und organische Säuren in Kombination verwendet werden. Beispiele der cyclischen Säureanhydride schliessen, wie in US-PS 4 115 128 offenbart, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 3,6-Endoxy- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Chlormaleinsäureanhydrid, α -Phenylmaleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Pyromellitsäureanhydrid ein. Beispiele für Phenole schliessen Bisphenol A, p-Nitrophenol, p-Ethoxyphenol, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 4,4',4''-Trihydroxytriphenylmethan und 4,4',3'',4''-Tetrahydroxy-3,5,3',5'-tetramethyltriphenylmethan ein. Ferner schliessen Beispiele für organische Säuren, wie in JP-A-60-88942 und JP-A-2-96755 offenbart, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Alkylschwefelsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate und Carbonsäuren ein, speziell können p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfinsäure, Ethylschwefelsäure, Phenylphosphonsäure, Phenylphosphinsäure, Phenylphosphat, Diphenylphosphat, Benzoesäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, p-Toluylsäure, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, 4-Cyclohexan-1,2-dicarbonensäure, Erucasäure, Laurinsäure, n-Undecansäure und Ascorbinsäure beispielhaft angeführt werden.

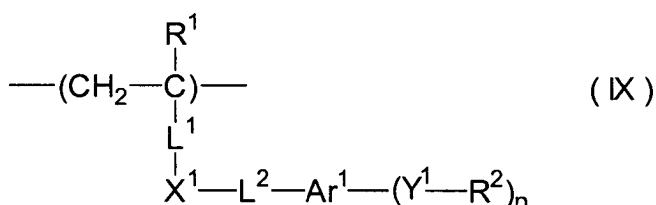
[0140] Der Anteil der obigen cyclischen Säureanhydride, Phenole und organischen Säuren in dem Bildaufzeichnungsschichtmaterial ist bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 15 Gew.-%, und am bevorzugtesten 0,1 bis 10 Gew.-%. Tenside können zu dem erfindungsgemässen Bildaufzeichnungsschichtmaterial zur Erweiterung der Verarbeitungsstabilität gegenüber den Entwicklungsbedingungen zugegeben werden, z. B. können nicht-ionische Tenside, wie in JP-A-62-251740 und JP-A-3-208514 offenbart, und amphotere Tenside, wie in JP-A-59-121044 und JP-A-4-13149 offenbart, zugegeben werden.

[0141] Spezifische Beispiele der nicht-ionischen Tenside schliessen Sorbitantristearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantrioleat, Stearinsäuremonoglycerid, Polyoxyethylen-nonylphenylether usw. ein. Spezifische Bei-

spiele der amphoteren Tenside schliessen Alkyldi(aminoethyl)glycin, Alkylpolyaminoethylglycinhydrochlorid, 2-Alkyl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethylimidazoliumbetain, Tenside vom N-Tetradecyl-N,N-betain-Typ (z. B. Amorgen K, Warenname, hergestellt von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) usw. ein. Der Gehalt dieser nicht-ionischen und amphoteren Tenside beträgt bevorzugt 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der thermischen, positiven Bildaufzeichnungsschicht.

(d-3) Thermische, negative Bildaufzeichnungsschicht

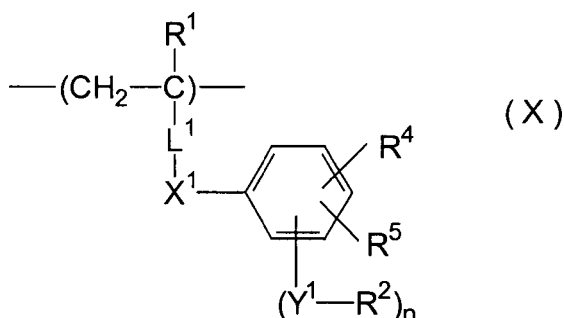
[0142] Die thermisch negative Bildaufzeichnungsschicht enthält zumindest ein Polymer mit einer Baueinheit, dargestellt durch die folgende Formel (IX), ein thermisches Vernetzungsmittel und ein säurebildendes Mittel und, falls notwendig, ein später im Detail beschriebenes Licht/Wärme-Umwandlungsmaterial:



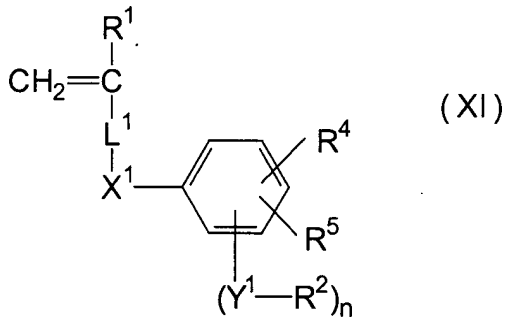
[0143] In Formel (IX) stellt R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe dar; X^1 stellt eine Verbindungsgruppe dar, die per se Alkalilöslichkeit zeigt, oder eine Verbindungsgruppe mit einer alkalilöslichen Gruppe. Eine hier verwendete alkalilösliche Gruppe bedeutet eine Gruppe, die eine Einheit, wie Sulfonsäureamid, Sulfonsäureimid oder Carbonsäureimid, enthält, spezifisch können $-\text{SO}_2\text{NH}-$, $-\text{NHSO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$, $-\text{CONHSO}_2-$ und $-\text{CONHCO}-$ beispielhaft genannt werden. Ar^1 stellt eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen dar, die einen Substituenten haben kann, spezifisch können ein Benzolring, ein Naphthalinring, ein Anthracenring und ein Phenanthrenring beispielhaft genannt werden. Unter diesen aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen sind ein Benzolring und ein Naphthalinring aufgrund der leichten Verfügbarkeit und unter ökonomischen Gesichtspunkten bevorzugt.

[0144] Bevorzugte Beispiele des Substituenten, den die aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen aufweisen können, schliessen eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe oder eine Carbamoylgruppe ein. Y^1 stellt N-R^3 , ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom dar. R^2 stellt eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen dar, die einen Substituenten aufweisen kann. R^3 stellt ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen dar, die einen Substituenten aufweisen kann. Bevorzugte Beispiele der Substituenten für R^2 und R^3 schliessen ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen, eine Perfluoralkylgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen und eine Hydroxyalkylgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen ein. n stellt eine ganze Zahl von 1 bis 4 dar. L^1 stellt eine Einfachbindung, eine Esterbindung, eine Carbonsäureamidbindung, eine Sulfonsäureamidbindung, eine Etherbindung, eine Thioetherbindung oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen dar, die jede dieser Bindungen aufweisen kann. L^2 stellt eine Einfachbindung oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen dar, und eine Einfachbindung ist aufgrund der leichten Verfügbarkeit und unter ökonomischen Gesichtspunkten bevorzugt.

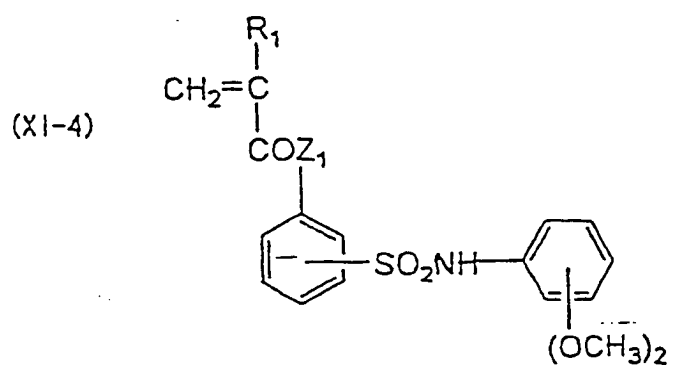
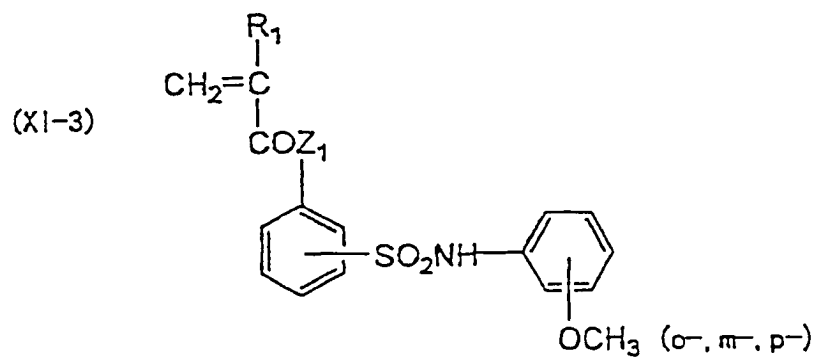
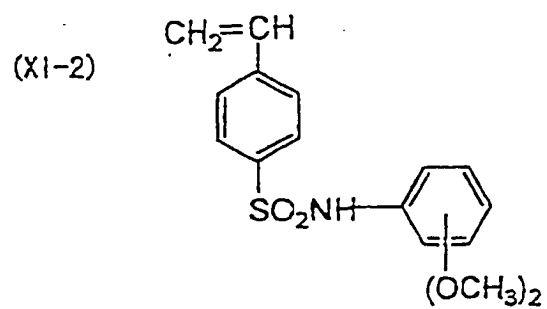
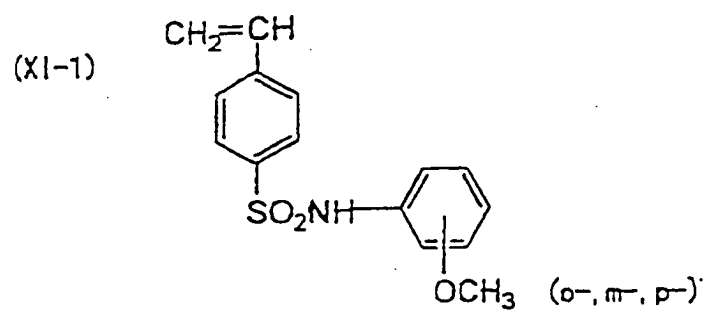
[0145] Ferner können R^2 und Ar^1 , R^3 und Ar^1 , und R^2 und R^3 eine cyclische Struktur, wie einen Cyclohexanring, bilden. Ein erfindungsgemäss bevorzugt verwendetes Polymer mit einer Baueinheit, dargestellt durch Formel (IX), ist ein Polymer mit einer Baueinheit der folgenden Formel (X). In Formel (X) werden die Definitionen von Symbolen, die gleich wie in Formel (IX) sind, weggelassen.

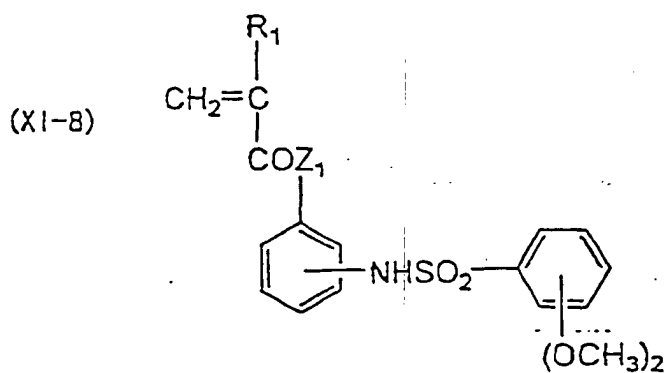
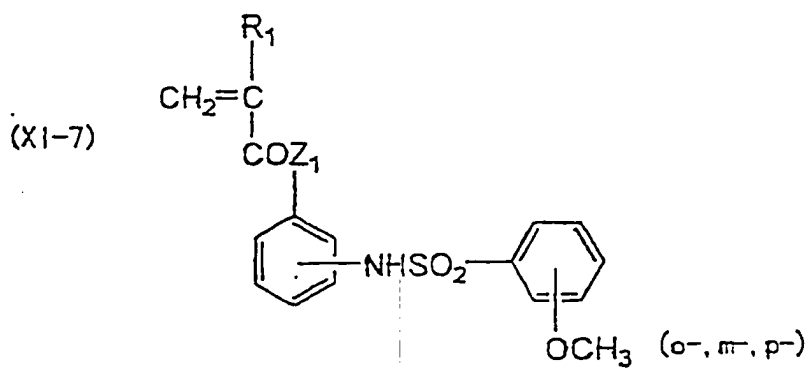
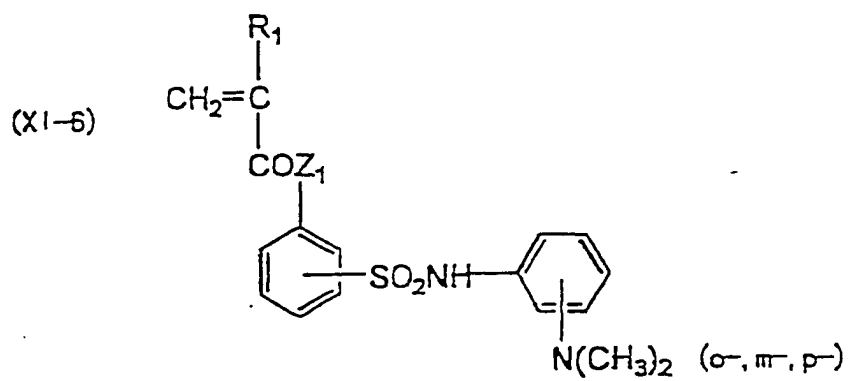
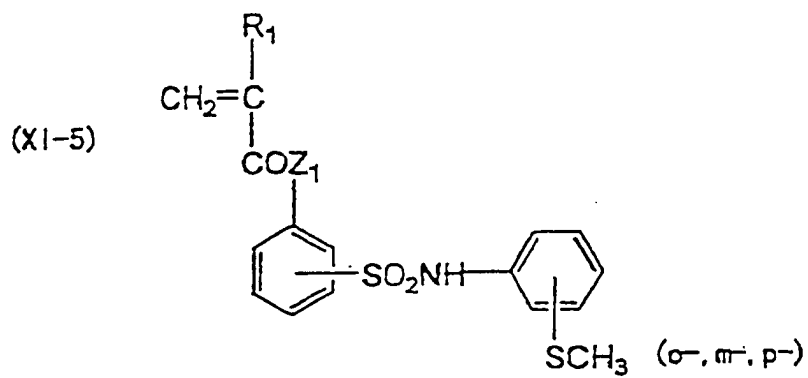


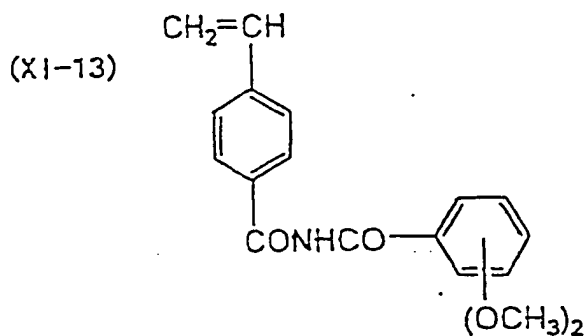
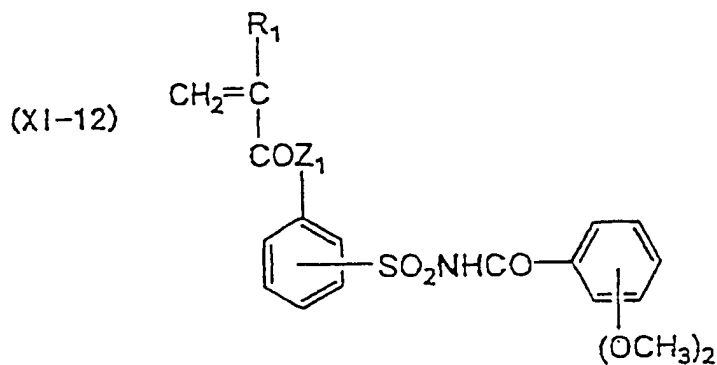
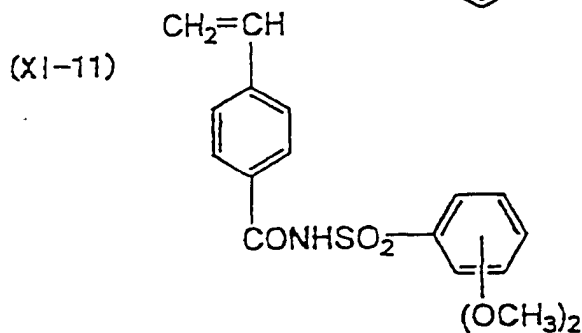
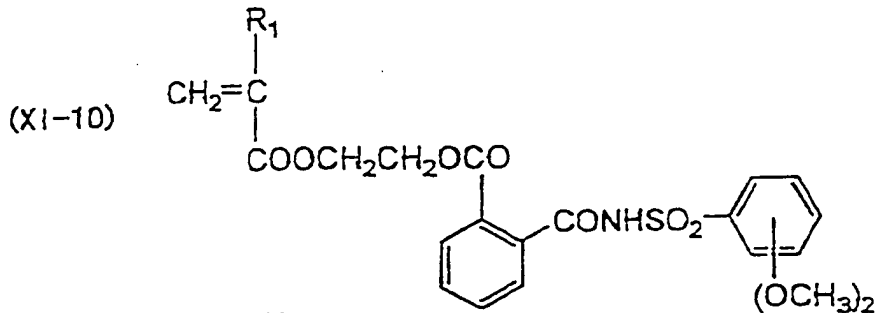
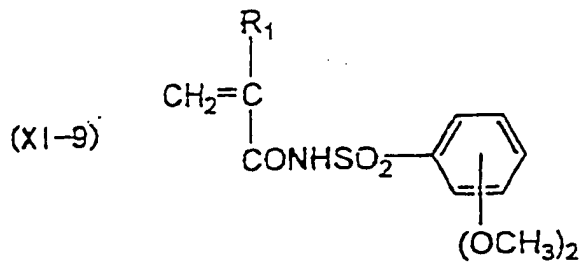
[0146] In Formel (X) stellen R^4 und R^5 , die gleich oder verschieden sein können, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen dar, die einen Substituenten aufweisen kann. Bevorzugte Beispiele der Substituenten von R^4 und R^5 schliessen ein Halogenatom, eine Cyano-Gruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Alkoxygruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen, eine Perfluoralkylgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen und eine Hydroxyalkylgruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen ein. R^4 und R^5 können eine cyclische Struktur, wie einen kondensierten Benzolring oder einen Cyclohexanring, bilden. Ein Polymer mit der durch Formel (X) dargestellten Baueinheit verwendet ein durch die entsprechende Formel (XI) dargestelltes Monomer und kann durch Radikalpolymerisation entsprechend herkömmlichen bekannten Verfahren erhalten werden. In Formel (XI) werden die Definitionen von Symbolen, die gleich wie in Formel (X) sind, weggelassen.



[0147] Spezifische, erfindungsgemäss bevorzugt verwendete Beispiele (IX-1) bis (IX-13) des durch Formel (XI) dargestellten Monomers werden nachstehend gezeigt. In den folgenden Formeln stellt R^1 eine Methylgruppe dar, und Z^1 stellt ein Sauerstoffatom oder NH dar.







[0148] Erfindungsgemäss können als bevorzugte Polymere mit der durch Formel (IX) dargestellten Baueinheit entweder ein Homopolymer, umfassend das durch Formel (XI) dargestellte Monomer allein, oder Copolymere, umfassend zwei oder mehr Monomere, verwendet werden. Unter dem Gesichtspunkt der Löslichkeit in einer Beschichtungslösung und der Flexibilität des Films ist es erfindungsgemäss bevorzugt, Copolymere, umfassend das durch Formel (XI) dargestellte Monomer, und herkömmlich gut bekannte, polymerisierbare, andere Monomere als das durch Formel (XI) dargestellte Monomer zu verwenden.

[0149] Als gut bekannte Monomere zur Verwendung in Kombination mit dem durch Formel (XI) dargestellten

Monomere können beispielhaft Acrylate, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und Benzylacrylat, Methacrylate, z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Benzylmethacrylat, und Acrylnitril genannt werden.

[0150] Das erfindungsgemäße Polymere mit der durch Formel (IX) dargestellten Baueinheit umfasst X^1 , das eine Verbindungsgruppe mit Alkalilöslichkeit ist (z. B. eine Säuregruppe usw.), als Teilstruktur und ist daher ausgezeichnet hinsichtlich der Löslichkeit in alkalischem Wasser, und das Polymer kann ein Copolymer unter Verwendung eines Monomers mit anderen Säuregruppen als Assistent sein. Beispiele solcher Monomere schliessen Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, N-(2-Carboxyethyl)acrylamid, N-(2-Carboxyethyl)methacrylamid, N-(Carboxyphenyl)acrylamid, N-(Carboxyphenyl)methacrylamid, Carboxystyrol, Maleimid, N-(Phenylsulfonyl)acrylamid, N-(Phenylsulfonyl)-methacrylamid, N-(Tolylsulfonyl)acrylamid, N-(Tolylsulfonyl)methacrylamid, N-(Chlorphenylsulfonyl)acrylamid, N-(Chlorphenylsulfonyl)-methacrylamid, N-(Sulfamoylphenyl)acrylamid, N-(Sulfamoylphenyl)methacrylamid, N-(Methylsulfamoyl)-acrylamid, N-(Methylsulfamoylphenyl)methacrylamid, N-(Phenylsulfamoylphenyl)acrylamid, N-(Phenylsulfamoylphenyl)methacrylamid, N-(Tolylsulfamoyl)acrylamid, N-(Tolylsulfamoylphenyl)-methacrylamid, N-[(Chlorphenylsulfamoyl)phenyl]acrylamid, N-[(Chlorphenylsulfamoyl)phenyl]methacrylamid, N-(Hydroxyphenyl)acrylamid, N-(Hydroxyphenyl)-methacrylamid, N-(Hydroxynaphthyl)acrylamid und N-(Hydroxynaphthyl)methacrylamid ein.

[0151] Obwohl sie keine Säuregruppen sind, können die Monomere, enthaltend Salze von starken Säuren, wie Natriumsalz von p-Styrolsulfonsäure, Alkalimetallsalz von 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, Tetraalkylammoniumsalz oder Kaliumsalz von 3-Sulfopropylacrylat, die Löslichkeit in Wasser verbessern und als Ergebnis können die Entwicklungseigenschaften des Bildaufzeichnungsschichtmaterials in einer wässrigen Entwicklungslösung verbessert werden. Folglich sind diese Verbindungen als Baubestandteile des Copolymers zur Verwendung in der thermischen, negativen Bildaufzeichnungsschicht bevorzugt.

[0152] Der in den Copolymeren enthaltene Anteil der durch Formel (IX) dargestellten Baueinheit unter Verwendung dieser Monomere ist bevorzugt 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugter 30 bis 90 Gew.-%. Ferner ist das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht der in der thermischen, negativen Bildaufzeichnungsschicht enthaltenen Polymere mit der durch Formel (IX) dargestellten Baueinheit bevorzugt 5.000 oder mehr, bevorzugter 10.000 bis 300.000, und das Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht ist bevorzugt 1.000 oder mehr, bevorzugter 2.000 bis 250.000. Der Polydispersionsgrad (Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht/Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht) der Polymere beträgt bevorzugt 1 oder mehr, bevorzugter 1,1 bis 10. Diese Polymere können Zufallspolymere, Blockpolymere oder Pfropfpolymere sein, aber bevorzugt Zufallspolymere.

[0153] Beim Synthetisieren des Polymers mit der durch Formel (IX) dargestellten Baueinheit können die folgenden Lösungsmittel alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden, z. B. Tetrahydrofuran, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, Diethylenglykoldimethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Toluol, Ethylacetat, Methylactat, Ethyllactat, Dimethylsulfoxid und Wasser. Als Radikalpolymerisationsstarter können bei der Synthese gut bekannte Starter, wie Azostarter und Peroxidstarter, verwendet werden. Das Polymer mit der durch Formel (IX) dargestellten Baueinheit kann alleine oder in Mischung verwendet werden, und der Anteil des Polymers beträgt 20 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht. Wenn die Zugabemenge weniger als 20 Gew.-% beträgt, ist die Festigkeit des gebildeten Bildbereichs unzureichend, und wenn die Zugabemenge 95 Gew.-% übersteigt, kann kein Bild gebildet werden.

[0154] Als thermische Vernetzungsmittel zur Verwendung in der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht werden beispielhaft Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxymethylgruppen, Alkoxyethylgruppen, Epoxygruppen oder Vinylethergruppen im Molekül genannt. Verbindungen mit solchen funktionellen Vernetzungsgruppen, die direkt an aromatische Ringe gebunden sind, sind bevorzugt. Spezifisch können Methylolmelamin, Resolharze, epoxidierte Novolakharze und Harnstoffaldehydharze beispielhaft genannt werden. Die in Shinzo Yamashita und Tosuke Kaneko, Kakyozai Handbook (Handbook of Crosslinking Agents), Taiseisha Co., Ltd. beschriebenen Verbindungen werden erfindungsgemäss ebenfalls bevorzugt verwendet. Insbesondere sind Phenolderivate mit zwei oder mehr Hydroxymethylgruppen oder Alkoxyethylgruppen im Molekül bevorzugt, da ein Bildbereich mit guter Festigkeit gebildet werden kann. Spezifisch können Resolharze als solche Phenolderivate beispielhaft genannt werden. Diese thermischen Vernetzungsmittel sind jedoch gegenüber Wärme instabil und die Stabilität während Lagerung nach Bildung des Bildaufzeichnungsmaterials ist geringer. Im Gegensatz dazu hat ein Phenolderivat mit 4 bis 8 Benzolkernen im Molekül, zumindest einer pheno-

lischen Hydroxylgruppe und zumindest zwei durch Formel (XII) dargestellten Gruppen, eine ausgezeichnete Lagerungsstabilität und wird erfindungsgemäss besonders bevorzugt verwendet:

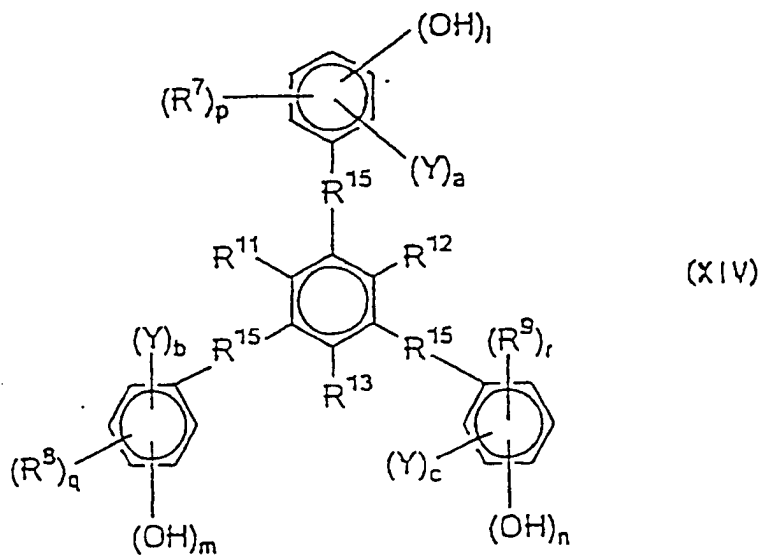
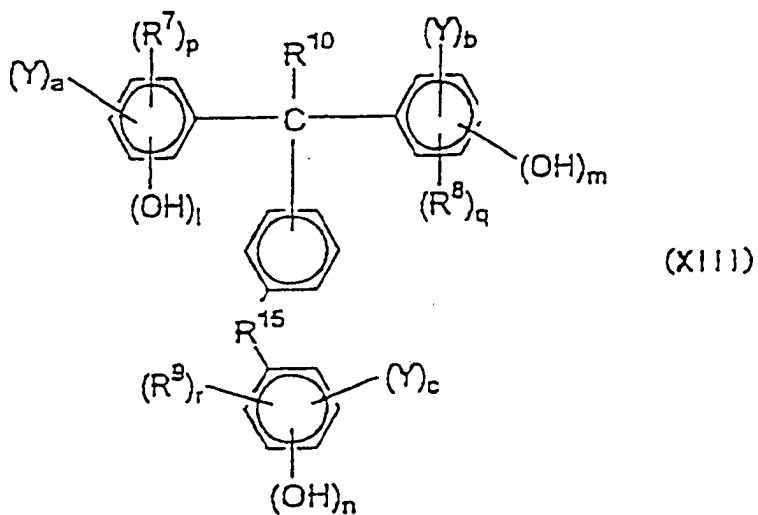


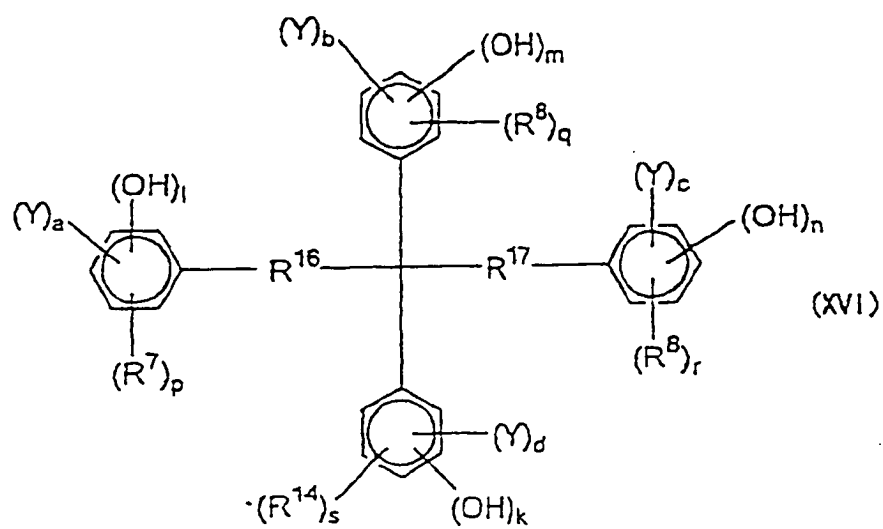
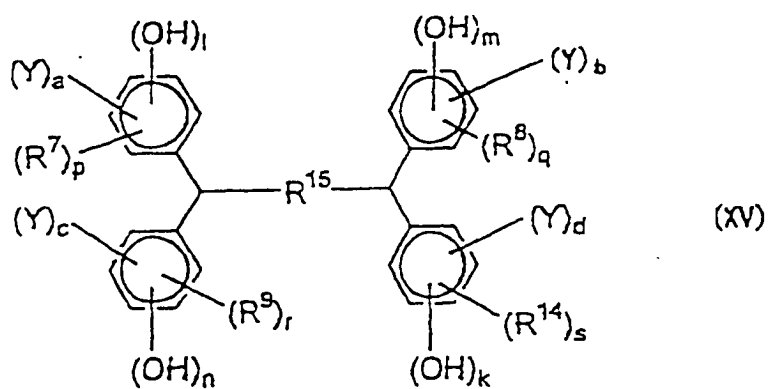
[0155] In Formel (XII) stellt R^6 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe dar. Als Alkylgruppe sind z. B. eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek-Butyl und t-Butyl, und als Acylgruppe z. B. Formyl, Acetyl, Butyryl, Benzoyl, Cinnamoyl und Valeryl bevorzugt.

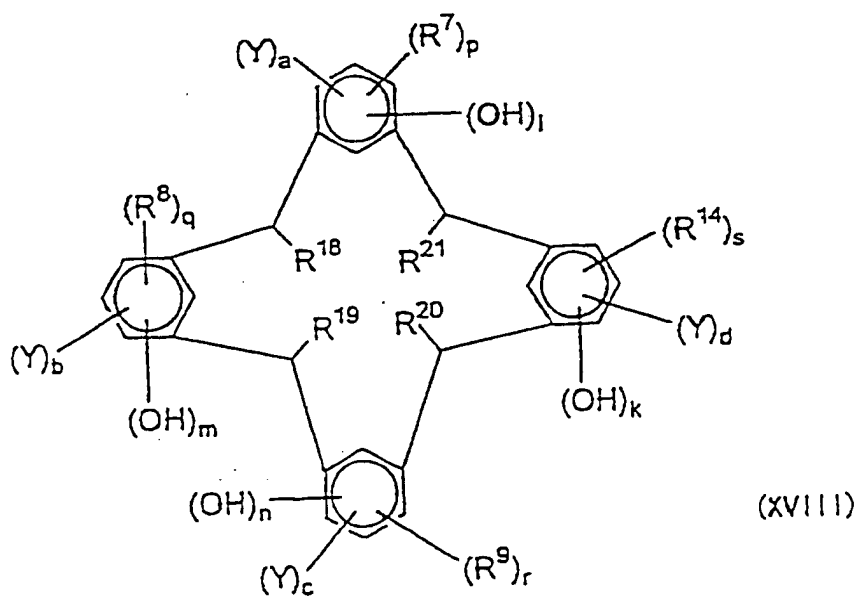
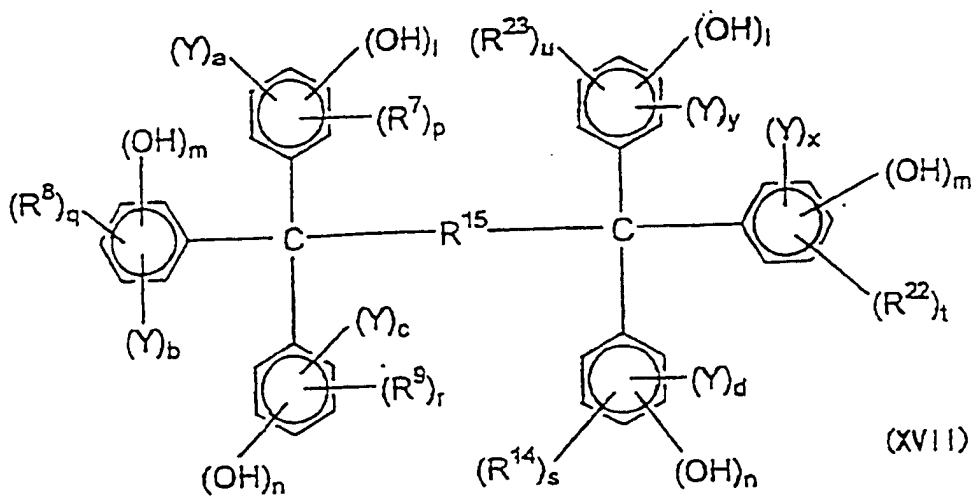
[0156] Zusätzlich kann eine substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Methoxyethyl, Methoxypropyl, Hydroxyethyl und Hydroxypropyl, verwendet werden.

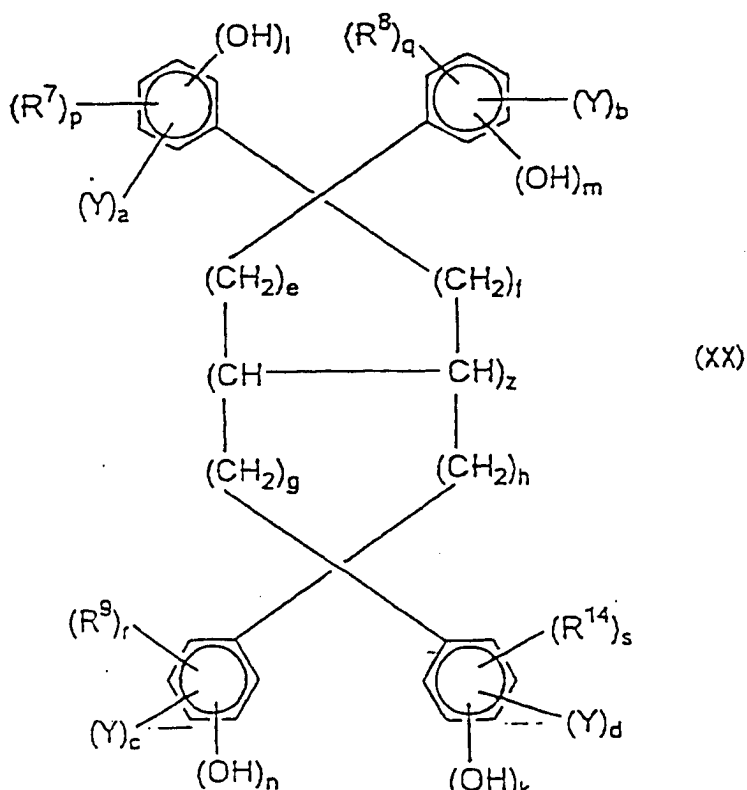
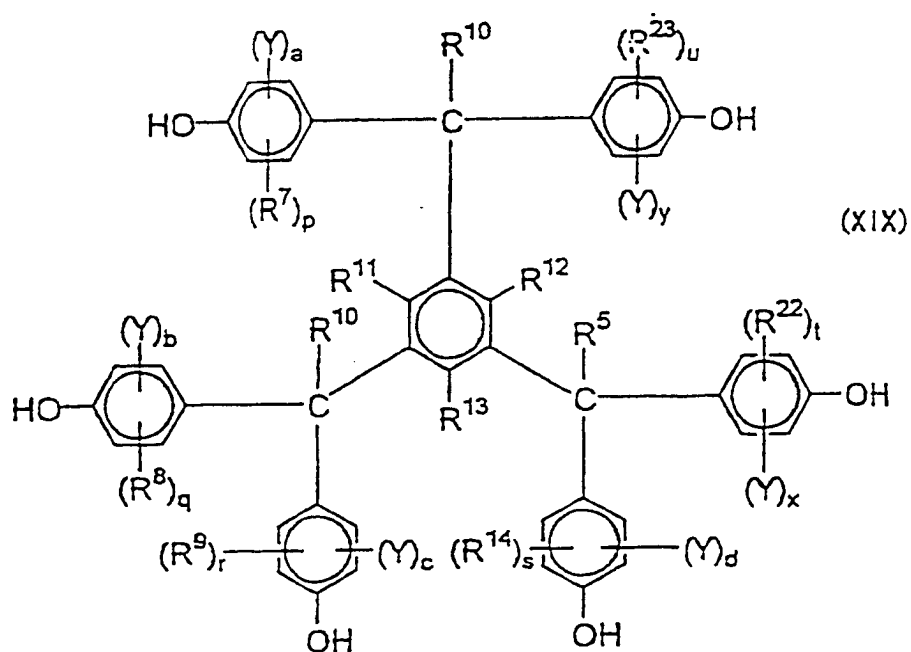
[0157] Ein Phenolderivat, das in der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht verwendet werden kann, kann durch Umsetzen einer gut bekannten Phenolverbindung mit Formaldehyd erhalten werden. Zum Beispiel kann durch Umsetzen von gut bekannten Phenolverbindungen, z. B. Phenolverbindungen, offenbart in JP-A-1-289946, JP-A-3-179353, JP-A-3-200252, JP-A-3-128959, JP-A-3-200254, JP-A-5-158233 und JP-A-224409, mit Formaldehyd in einer stark alkalischen Atmosphäre bei etwa 0 bis 80°C, bevorzugt 10 bis 60°C, für 1 bis 30 Stunden ein Phenolderivat, in dem R^6 in Formel (XII) ein Wasserstoffatom darstellt, erhalten werden.

[0158] Durch weiteres Fortsetzen der Umsetzung unter sauren Bedingungen mit einem Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einem substituierten Alkohol, einem Säurehalogenid oder Säureanhydrid bei 0 bis 80°C für 1 bis 30 Stunden, kann ein Phenolderivat, in dem R^6 in Formel (XII) eine Alkylgruppe oder eine Acylgruppe darstellt, erhalten werden. Die Temperatur der Umsetzung mit einem Alkohol und einem substituierten Alkohol ist bevorzugt 20 bis 80°C, und die Temperatur der Umsetzung mit einem Säurehalogenid oder Säureanhydrid ist bevorzugt 0 bis 30°C. Als spezifische Beispiele der erfindungsgemäss verwendbaren Phenolderivate können beispielhaft die durch die folgenden Formeln (XIII) bis (XX) dargestellten Verbindungen genannt werden, aber die vorliegende Erfindung sollte nicht als darauf beschränkt angesehen werden. Diese Phenolderivate können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden, und die Zugabemenge beträgt 0,2 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, auf Basis des Gehalts der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht. Ferner bringen Verbindungen mit ein bis drei Benzolkernen, einer phenolischen Hydroxylgruppe und einer durch Formel (XII) dargestellten Gruppe eine Verschlechterung der Tintenadhäsionseigenschaften (d. h. der Farbgebungseigenschaften) und eine Erniedrigung des Entwicklungsspielraums mit sich, deshalb ist es bevorzugt, dass die thermisch negative Bildaufzeichnungsschicht im wesentlichen keine solchen Verbindungen enthält. Spezifisch beträgt der Gehalt solcher Verbindungen in der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht bevorzugt 5 Gew.-% oder weniger, bevorzugter 3 Gew.-% oder weniger, und am bevorzugtesten 0 Gew.-%.

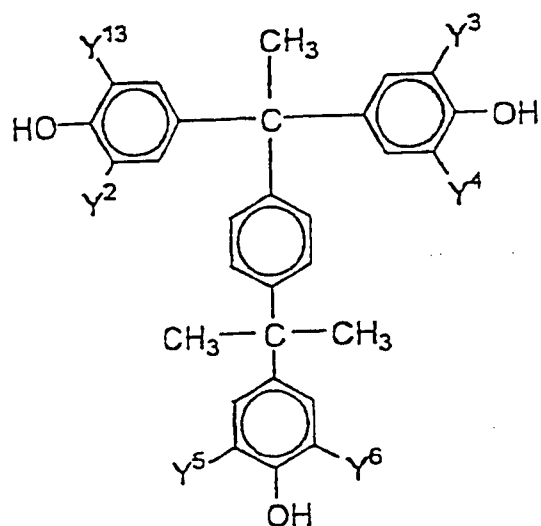




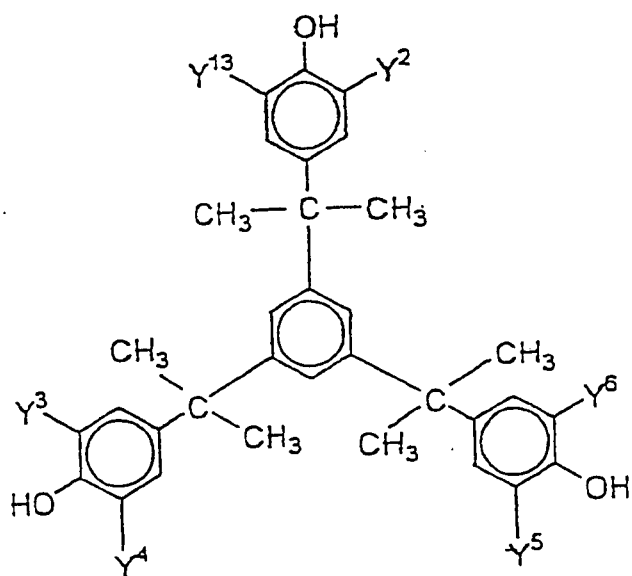




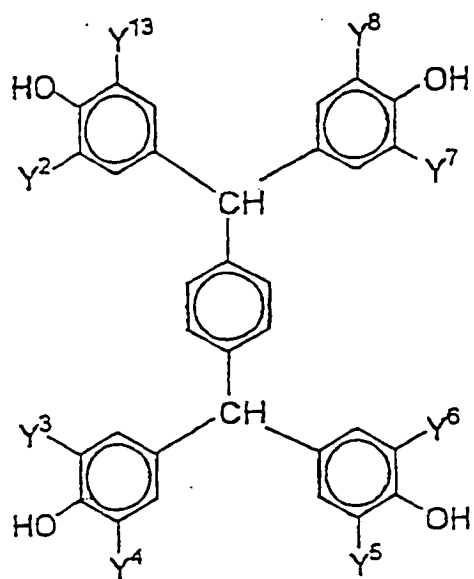
[0159] In den obigen Formeln stellen R^7 , R^8 , R^9 , R^{14} , R^{22} und R^{23} jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe oder eine Alkoxygruppe dar; R^{10} , R^{18} , R^{19} , R^{20} und R^{21} stellen jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe dar; R^{11} , R^{12} und R^{13} stellen jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe dar. R^{15} , R^{16} und R^{17} stellen jeweils eine Einfachbindung, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe, eine Alkenylengruppe, eine Phenylengruppe, eine Naphthylengruppe, eine Carbonylgruppe, eine Ethergruppe, eine Thioethergruppe, eine Amidobindung oder eine Kombination von zwei oder mehreren hiervon dar; Y stellt eine durch Formel (XII) dargestellte Gruppe dar; a, b, c, d, e, x und y stellen jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 3 dar, vorausgesetzt, dass $a + b + c + d + x + y$ eine ganze Zahl von 2 bis 16 ist, k, l, m und n stellen jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 3 dar, vorausgesetzt, dass k, l, m und n nicht gleichzeitig 0 darstellen; e, f, g, h, p, q, r, s, t und u stellen jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 3 dar; und z stellt 0 oder 1 dar. Spezifische Beispiele der durch die Formeln (XIII) bis (XX) dargestellten Verbindungen sind nachstehend gezeigt.



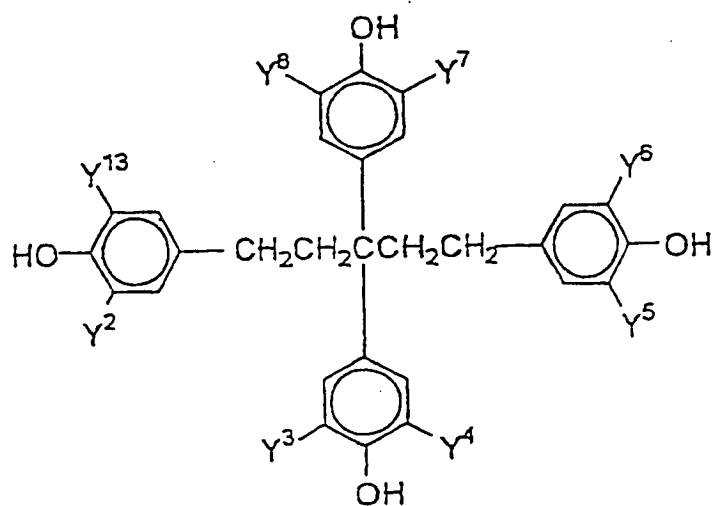
(XXI).



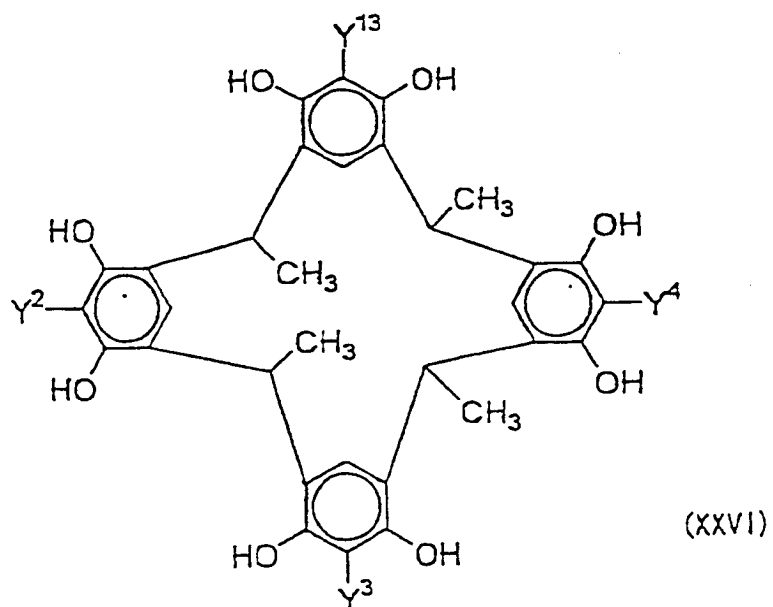
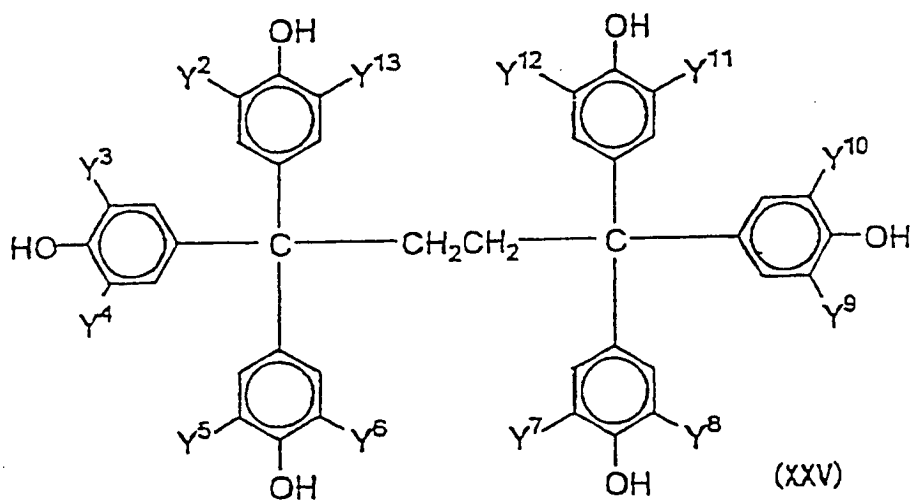
(XXII)

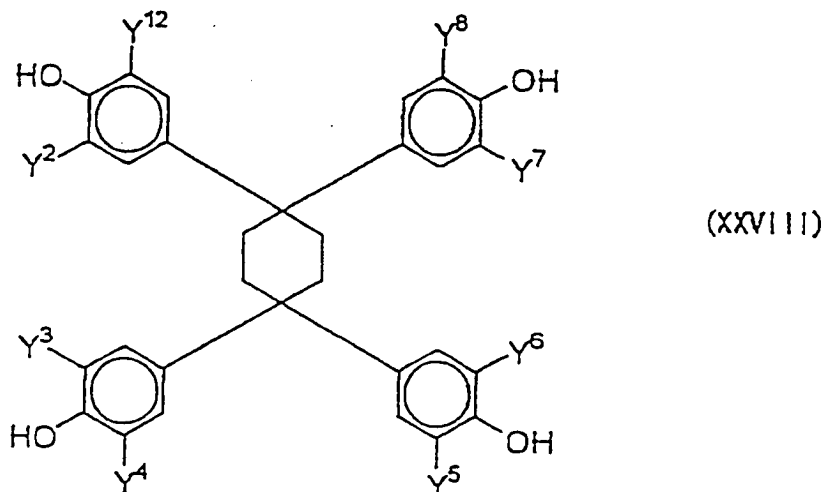
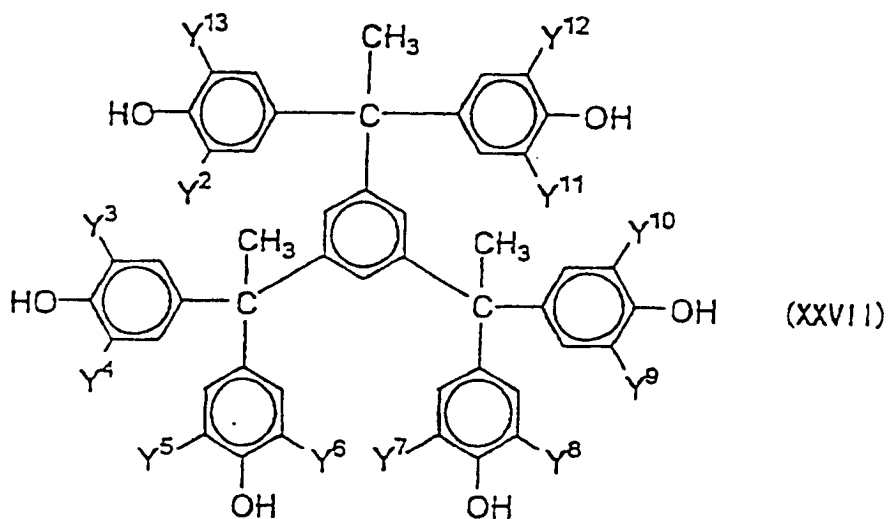


(XXIII)



(XXIV)





[0160] In den obigen Formeln stellen Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} , Y^{12} und Y^{13} jeweils ein Wasserstoffatom oder eine durch Formel (XII) dargestellte Gruppe dar, aber in jeder Verbindung bedeuten zumindest zwei eine Gruppe der Formel (XII) und bevorzugt sind alle von Y^2 bis Y^{13} eine Gruppe der Formel (XII). Aldehyd- und Ketonverbindungen können beispielhaft als andere, erfindungsgemäss bevorzugt verwendete thermische Vernetzungsmittel genannt werden. Bevorzugte Verbindungen sind solche mit zwei oder mehr Aldehyden oder Ketonen im Molekül. Diese thermischen Vernetzungsmittel können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden, und die Zugabemenge der thermischen Vernetzungsmittel beträgt 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 65 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht. Wenn die Zugabemenge an thermischem Vernetzungsmittel weniger als 5 Gew.-% beträgt, wird beim Aufzeichnen eines Bildes die Filmstärke des Bildbereichs verschlechtert, während die Lagerungsstabilität nicht sichergestellt werden kann, wenn sie 70 Gew.-% übersteigt.

[0161] Ferner wird ein säurebildendes Mittel zu der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht zugegeben. Ein säurebildendes Mittel ist eine Verbindung, die durch Licht oder Erwärmen auf 100°C oder mehr zersetzt wird und eine Säure bildet. Die gebildeten Säuren sind vorzugsweise starke Säuren mit einem pKa von 2 oder weniger, z. B. Sulfonsäure und Salzsäure. Als säurebildende Mittel, die erfindungsgemäss bevorzugt verwendet werden können, können beispielhaft Oniumsalze, wie ein Iodoniumsalz, ein Sulfoniumsalz, ein Phosphoniumsalz und ein Diazoniumsalz, genannt werden. Spezifisch können die in US-PS 4 708 925 und JP-A-7-20629 offenbarten Verbindungen erfindungsgemäss verwendet werden. Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze und Diazoniumsalze mit einem Sulfonsäureion als Gegenion sind besonders bevorzugt.

[0162] Als Diazoniumsalze sind die in den US-PSen 3 867 147 und 2 632 703 offenbarten Diazoniumverbindungen und die in JP-A-1-102456 und JP-A-1-102457 offenbarten Diazoharze bevorzugt. Die in den US-PSen 5 135 838 und 5 200 544 offenbarten Benzylsulfonate sind ebenfalls bevorzugt. Ferner sind auch die in

JP-A-2-100054, JP-A-2-100055 und JP-A-9-197671 offenbaren aktiven Sulfonate und Disulfonylverbindungen bevorzugt. Zusätzlich sind auch die in JP-A-7-271029 offenbaren halogenalkylsubstituierten s-Triazine bevorzugt.

[0163] Diese Verbindungen können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Der Anteil der Verbindungen beträgt 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, und bevorzugter 0,5 bis 15 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht. Wenn die Zugabemenge weniger als 0,01 Gew.-% beträgt, kann kein Bild erhalten werden, während, wenn sie 50 Gew.-% übersteigt, beim Drucken Flecken auf den Nichtbildbereichen gebildet werden.

[0164] Falls notwendig, können verschiedene Additive zu der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht zugegeben werden. Beispielsweise können polyfunktionelle Monomere mit zwei oder mehr radikalpolymerisierbaren ethylenischen Doppelbindungen im Molekül zugegeben werden. Als solche Verbindungen können beispielhaft Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylolethantri(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tri-, Tetra- oder Hexa(meth)acrylat oder Pentaerythrit und Dipentaerythrit genannt werden. Die Zugabemenge dieser polyfunktionellen Monomere beträgt 30 Gew.-% oder weniger in der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht.

[0165] Zu der oben im Detail beschriebenen, thermisch positiven und thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht können Licht/Wärme-Umwandlungsmaterialien zum Umwandeln von Licht, wie Laserstrahlen, in Wärme, Ausdruckmittel (printing out agents) zum sofortigen Erhalt von sichtbaren Bildern nach der Belichtung, Farbstoffe und Pigmente als Färbemittel zum Färben der Bilder, und Weichmacher, um der Bildaufzeichnungsschicht Flexibilität zu verleihen, zugegeben werden.

[0166] Als Licht/Wärme-Umwandlungsmaterialien können erfindungsgemäss verschiedene Pigmente und Farbstoffe verwendet werden. Als solche Pigmente können kommerziell erhältliche Pigmente und die in Color Index (C. I.), Shaishin Ganryo Binran (The Latest Pigment Handbook), zusammengestellt von Nihon Ganryo Gijutsu Kyokai (1977), Shaishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), veröffentlicht von CMC Publishing Co., Ltd. (1986), Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technique), CMC Publishing Co., Ltd. (1984) beschriebenen Pigmente verwendet werden.

[0167] Es können verschiedene Arten von Pigmenten verwendet werden, z. B. können Schwarzpigmente, Gelbpigmente, Orangepigmente, Braunpigmente, Rotpigmente, Purpurpigmente, Blaupigmente, Grünpigmente, Fluoreszenzpigmente, Metallpulverpigmente und Polymerkupplungspigmente genannt werden. Spezifisch können unlösliche Azopigmente, Azolackpigmente, Kondensationsazopigmente, Chelatazopigmente, Phthalocyaninpigmente, Anthrachinonpigmente, Perylen- und Perinonpigmente, Thioindigopigmente, Chinacridonpigmente, Dioxazinpigmente, Isoindolinonpigmente, Chinophthalonpigmente, Formbeizenpigmente (in-mold lake pigments), Azinpigmente, Nitrosopigmente, Nitropigmente, natürliche Pigmente, Fluoreszenzpigmente, anorganische Pigmente und Russ verwendet werden.

[0168] Diese Pigmente können ohne Oberflächenbehandlung verwendet werden oder können oberflächenbehandelt werden. Als Oberflächenbehandlungsverfahren können beispielhaft eine Oberflächenbeschichtung mit Harzen und Wachsen, eine Anhaftung von Tensiden und das Anhängen von reaktiven Substanzen (z. B. Silan-Kupplungsmittel, Epoxyverbindungen, Polyisocyanate) an der Pigmentoberfläche genannt werden. Diese Oberflächenbehandlungsverfahren sind in Kinzoku Sekken no Seishitsu to Oyo (Natures and Applications of Metal Soaps), Saiwai Shobo Co., Ltd., Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technique), CMC Publishing Co., Ltd. (1984) und Shaishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), CMC Publishing Co., Ltd. (1986) beschrieben.

[0169] Die Teilchengrösse der Pigmente ist bevorzugt 0,01 bis 10 µm, bevorzugter 0,05 bis 1 µm, und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 µm. Wenn die Teilchengrösse der Pigmente weniger als 0,1 µm beträgt, ist dies unter dem Gesichtspunkt der Dispersionsstabilität in einer Bildaufzeichnungsschicht-Beschichtungslösung nicht bevorzugt, während es im Hinblick auf die Gleichmässigkeit der Bildaufzeichnungsschichtbeschichtung nicht bevorzugt ist, wenn sie 10 µm übersteigt. Bei der Herstellung von Tinten und Tonern verwendete, gut bekannte Dispersionsverfahren können als Pigmentdispersionsverfahren verwendet werden.

[0170] Beispiele der Dispersionsvorrichtung schliessen einen Ultraschall disperger, eine Sandmühle, einen Attritor, eine Perlenmühle, eine Supermühle, eine Kugelmühle, einen Impeller, einen Disperger, eine KD-Mühle, eine Kolloidmühle, ein Dynatron, eine Dreiwalzenmühle, einen Druckknetzer usw. ein und Details sind in Shaishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), CMC Publishing Co., Ltd. (1986) be-

schrieben.

[0171] Als Farbstoffe für diesen Zweck können kommerziell erhältliche und gut bekannte, z. B. in Senryo Binran (Dye Handbook), zusammengestellt von Yuki Gosei Kagaku Kyokai (1970) beschriebene Farbstoffe, verwendet werden. Spezifisch können Azofarbstoff, Metallkomplex-Azofarbstoffe, Pyrazolon-Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Carboniumfarbstoffe, Chinoniminfarbstoffe, Methinfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe verwendet werden. Von diesen Pigmenten und Farbstoffen werden diejenigen, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen absorbieren, besonders bevorzugt in einem Laser, der Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen emittiert, verwendet.

[0172] Als Pigmente, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen absorbieren, werden bevorzugt Russe verwendet. Ferner können als Farbstoffe, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen absorbieren, beispielsweise die in JP-A-58-125246, JP-A-59-84356, JP-A-59-202829 und JP-A-60-78787 offenbarten Cyaninfarbstoffe, die in JP-A-58-173696, JP-A-58-181690 und JP-A-58-194595 offenbarten Methinfarbstoffe, die in JP-A-58-112793, JP-A-58-224793, JP-A-59-48187, JP-A-59-73996, JP-A-60-52940 und JP-A-60-63744 offenbarten Naphthochinonfarbstoffe, die in JP-A-58-112792 offenbarten Squaryliumfarbstoffe, und die in GB-PS 434 875 offenbarten Cyaninfarbstoffe genannt werden.

[0173] Ferner werden auch die in US-PS 5 156 938 offenbarten nahinfrarotabsorbierenden Sensibilisierungsfarbstoff bevorzugt verwendet. Zusätzlich werden besonders bevorzugt die in US-PS 3 881 924 offenbarten Arylbenzo(thio)pyryliumsalze, die in JP-A-57-142645 (entsprechend US-PS 4 327 169) offenbarten Trimethinthiapyryliumsalze, die in JP-A-58-181051, JP-A-58-220143, JP-A-59-41363, JP-A-59-84248, JP-A-59-84249, JP-A-59-146063 und JP-A-59-146061 offenbarten Verbindungen auf Pyryliumbasis, die in JP-A-59-216146 offenbarten Cyaninfarbstoffe, die in US-PS 4 283 475 offenbarten Pentamethinthiopyryliumsalze, die in JP-B-5-13514 und JP-B-5-19702 offenbarten Pyryliumverbindungen, Epolight III-178, Epolight III-130 und Epolight III-125 (hergestellt von Epolin Co., Ltd.) verwendet.

[0174] Als weiteres Beispiel besonders bevorzugter Farbstoffe können z. B. die in US-PS 4 756 993 offenbarten Nahinfrarot-Absorptionsfarbstoffe der Formeln (I) und (II) genannt werden. Diese Pigmente oder Farbstoffe können in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der Bildaufzeichnungsschicht, zu der Bildaufzeichnungsschicht zugegeben werden, im Fall von Farbstoffen kann besonders bevorzugt eine Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% und im Fall von Pigmenten kann besonders bevorzugt eine Menge von 3,1 bis 10 Gew.-% zu der Bildaufzeichnungsschicht zugegeben werden. Wenn die Zugabemenge der Pigmente oder Farbstoffe weniger als 0,01 Gew.-% beträgt, erniedrigt sich die Empfindlichkeit, und wenn sie 50 Gew.-% übersteigt, geht die Gleichmäßigkeit der lichtempfindlichen Schicht verloren und die Haltbarkeit der Aufzeichnungsschicht wird verschlechtert.

[0175] Als repräsentative Beispiele für Ausdrucksmittel können Kombinationen der Verbindungen, die beim Erwärmen durch Belichtung eine Säure freisetzen (Licht-Säure-freisetzende Mittel), mit organischen Farbstoffen, die ein Salz bilden können, genannt werden. Spezifisch können beispielhaft Kombinationen von o-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäurehalogeniden mit salzbildenden organischen Farbstoffen, offenbart in JP-A-50-36209 und JP-A-53-8128, und Trihalogenmethylverbindungen mit salzbildenden organischen Farbstoffen, offenbart in JP-A-53-36223, JP-A-54-74728, JP-A-60-3626, JP-A-61-143748, JP-A-61-151644 und JP-A-63-58440, genannt werden. Als solche Trihalogenmethylverbindungen können Oxazolverbindungen und Triazolverbindung genannt werden und beide sind ausgezeichnet hinsichtlich der Alterungsstabilität (d. h. Lagerungsstabilität), und es können klar ausgedruckte Bilder erhalten werden.

[0176] Als Bildfärbemittel können andere Farbstoffe neben den oben beschriebenen, salzbildenden, organischen Farbstoffen verwendet werden. Öllösliche Farbstoffe und basische Farbstoffe können beispielhaft als geeignete Farbstoffe, einschliesslich der salzbildenden organischen Farbstoffe genannt werden. Spezifisch können z. B. Ölgelb #101, Ölgelb #103, Ölpink #312, Ölgrün BG, Ölblau BOS, Ölblau #603, Ölschwarz By, Ölschwarz BS, Ölschwarz T-505 (Produkte von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Victoriareinblau, Kristallviolett (C. I. 42555), Methylviolett (C. I. 42535), Ethylviolett, Rhodamin B (C. I. 145170B), Malachitgrün (C. I. 42000) und Methylenblau (C. I. 52015) genannt werden. Ferner werden besonders bevorzugt die in JP-A-62-293247 offenbarten Farbstoffe als Bildfärbemittel verwendet.

[0177] Diese Farbstoffe können in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der Bildaufzeichnungsschicht, zu der Bildaufzeichnungsschicht zugegeben werden. Als Weichmacher können z. B. Butylphthalyl, Polyethylenglykol, Tributylcitrat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dihexylphthalat, Dioctylphthalat, Tricresylphosphat, Tributylphosphat, Trioctylphosphat, Tetrahy-

drofurfuryloleat, Oligomere und Polymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure usw. verwendet werden.

[0178] Die oben beschriebene Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp, umfassend organische Substanzen, die thermisch positive Bildaufzeichnungsschicht und die thermisch negative Bildaufzeichnungsschicht werden im allgemeinen durch Lösen jeder Komponente in einem Lösungsmittel und Aufschichten der Beschichtungslösung auf die Metallschicht mit der hydrophilen Oberfläche hergestellt.

[0179] Beispiele des dabei verwendeten Lösungsmittels schliessen Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methyl-ethylketon, Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxyethylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Dimethoxyethan, Methyllactat, Ethyllactat, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Sulforan, γ -Butyrolacton, Toluol usw. ein, aber die Lösungsmittel sind nicht hierauf beschränkt.

[0180] Diese Lösungsmittel werden alleine oder als Mischung verwendet. Die Konzentration der obigen Komponenten (Gesamtfeststoffgehalt einschliesslich Additive) in einem Lösungsmittel beträgt bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%. Die Beschichtungsmenge auf dem nach Beschichten und Trocknen erhaltenen Träger (Feststoffgehalt) wird entsprechend dem Zweck variiert, sie beträgt aber im allgemeinen bevorzugt 0,5 bis 5,0 g/m², bezogen auf den lithografischen Druckplattenvorläufer.

[0181] Tenside, z. B. die in JP-A-62-170950 offenbarten Fluortenside, können zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften zu der Beschichtungslösung zugegeben werden. Die Zugabemenge ist bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 0,5 Gew.-%, basierend auf dem Gehalt der Bildaufzeichnungsschicht.

[0182] Es können verschiedene Beschichtungsverfahren, z. B. Stabbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Sprühbeschichtung, Vorhangbeschichtung, Tauchbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Rakelbeschichtung und Walzenbeschichtung, verwendet werden.

Plattenherstellungsverfahren

[0183] Das Plattenherstellungsverfahren des lithografischen Druckplattenvorläufers wird nachstehend beschrieben. Der oben beschriebene lithografische Druckplattenvorläufer mit einer wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsschicht kann einer direkten, bildweisen, wärmeempfindlichen Aufzeichnung mittels Thermoauzeichnungskopf usw., sowie einer Bildbelichtung mittels eines Festkörperlasers oder eines Halbleiterlasers oder einer Infrarotlampe mit Infrarotstrahlungsemission mit Wellenlängen von 760 bis 1.200 nm, oder einer Hochintensitäts-Blitzbelichtung im ultravioletten oder sichtbaren Bereich mit einer Xenon-Elektroentladungslampe unterworfen werden.

[0184] Das Schreiben der Bilder kann entweder durch ein flächiges Belichtungssystem oder durch ein Abtastsystem erfolgen. Der erstgenannte Fall ist ein Infrarotstrahlen-Bestrahlungssystem oder ein System der Bestrahlung des Druckplattenvorläufers mit einer elektrischen Xenon-Entladungslampe mit hoher Beleuchtungsintensität über eine kurze Zeitspanne und Hervorrufen von Wärme durch Licht/Wärme-Umwandlung. Wenn eine flächige Belichtungslichtquelle, wie eine Infrarotlampe, verwendet wird, variiert die bevorzugte Belichtungsmenge durch die Beleuchtungsintensität, aber im allgemeinen ist die Flächenbelichtungsintensität, bevor sie durch Bilder zum Drucken moduliert wird, bevorzugt 0,1 bis 10 J/cm², bevorzugter 0,3 bis 1 J/cm².

[0185] Im letztgenannten Fall wird das Abtasten auf dem Druckplattenvorläufer unter Verwendung von Laserlichtquellen, enthaltend eine grosse Menge an Infrarotstrahlenkomponenten, unter Modulieren der Laserstrahlen durch Druckbilder durchgeführt. Beispiele für Laserlichtquellen schliessen einen Halbleiterlaser, einen Helium-Neon-Laser, einen Helium-Cadmium-Laser und einen YAG-Laser ein. Es ist bevorzugt, die Bestrahlung mittels Laserstrahlen mit einem Peakoutput von 1.000 W, bevorzugt 2.000 W, durchzuführen. In diesem Fall beträgt die Belichtungsmenge bevorzugt als Flächenbelichtungsintensität vor dem Modulieren durch Bilder zum Drucken 0,1 bis 10 J/cm², bevorzugt 0,3 bis 1 J/cm².

[0186] Der bildweise belichtete, lithografische Druckplattenvorläufer mit einer thermisch positiven Bildaufzeichnungsschicht und einer thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht wird einer Wasserentwicklung und, falls notwendig, einer Gummierung unterworfen und auf einem Drucker montiert, und es kann gedruckt werden. Der lithografische Druckplattenvorläufer kann auf einer Druckpresse unmittelbar nach der Belichtung montiert werden, ohne dass er einer Entwicklung unterworfen wird, und es kann gedruckt werden. In diesem Fall quillt der erwärmte oder belichtete Bereich durch eine Sprühlösung usw., und der gequollene Bereich wird zu Beginn des Druckens entfernt, wodurch eine lithografische Druckplatte gebildet wird. Das heisst, in dem

Plattenherstellungsverfahren unter Verwendung des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers kann eine lithografische Druckplatte gebildet werden, ohne dass sie einer besonderen Entwicklungsbehandlung unterworfen wird. "Wasserentwicklung", wie hier verwendet, bedeutet eine Entwicklung mit Wasser oder einer Entwicklungslösung mit einem pH von 2 oder mehr, mit Wasser als Hauptbestandteil.

[0187] Wenn eine Wasserentwicklung durchgeführt wird, oder sogar wenn die Entwicklungsbehandlung weggelassen wird, ist eine Erwärmungsbehandlung nach der Belichtung unter dem Gesichtspunkt der Empfindlichkeitsverbesserung beim Aufzeichnen bevorzugt. Die Erwärmung wird bevorzugt bei 80 bis 150°C für 10 Sekunden bis 5 Minuten durchgeführt. Das heisst, die zum Aufzeichnen erforderliche Laserenergie kann bei einer Laserbestrahlung durch die Erwärmungsbehandlung reduziert werden.

[0188] Der durch diese Behandlungen erhaltene lithografische Druckplattenvorläufer wird nach der Wasserentwicklung oder ohne Entwicklungsschritt in eine Offset-Druckpresse eingebaut und zum Drucken einer grossen Anzahl von Blättern verwendet.

[0189] Das in den erfindungsgemässen Messungen verwendete AFM (Atomic Force Microscope) war ein Modell SP13700 (hergestellt von Seiko Electronic Industries Co., Ltd.). Eine auf eine Grösse von 1 cm im Quadrat geschnittene Aluminiumplattenprobe wurde auf einem horizontalen Probenstisch auf einem Piezoscanner aufgebracht, ein Tragbalken wurde der Oberfläche der Probe angenähert und wenn der Tragbalken das Gebiet, in dem AFM arbeitet, erreichte, wurde die Probe in X- und Y-Richtung abgetastet. Zu dieser Zeit wurden Konkavitäten und Konvexitäten der Probe durch die Auslenkung des Piezoscanners in Z-Richtung eingefangen. Es wurde ein Piezoscanner mit einer Auflösung in X-/Y-Richtung von 150 µm und in Z-Richtung von 10 µm verwendet. Der verwendete Tragbalken war SI-DF20 (hergestellt von Nanoprobe Co.) mit einer Resonanzfrequenz von 120 bis 50 kHz, einer Federkonstante von 12 bis 20 N/m, und die Messung wurde im DFM-Modus (Dynamic Force Mode) durchgeführt. Das Messwertniveau wurde durch Nachfüllen der Spurradien der Probe durch das least-square-Annäherungsverfahren der erhaltenen dreidimensionalen Daten erhalten.

[0190] Bei der Messung der Welligkeit, der durchschnittlichen Oberflächenrauigkeit und des Gradientengrades der hohen Welle betrug der gemessene Bereich 4 Felder von 120 µm im Quadrat, d. h. 240 µm im Quadrat. Die Auflösung in X-/Y-Richtung war 1,9 µm, in Z-Richtung 1 nm und die Abtastgeschwindigkeit war 60 µm/sek. Der Neigungswinkel der Welligkeit der hohen Welle wurde durch Frequenzanalyse von dreidimensionalen Daten berechnet. Die durchschnittliche Zentrallinien-Oberflächenrauigkeit (Ra), definiert in JIS B0601-94, wurde auf drei Dimensionen erweitert und als durchschnittliche Oberflächenrauigkeit verwendet. Drei benachbarte Punkte wurden aus den dreidimensionalen Daten extrahiert, und der durch ein kleines Dreieck, geformt durch die drei Punkte, gebildete Winkel und das Messwertniveau wurden mit allen Daten berechnet, und es wurde eine Gradientengrad-Verteilungskurve erhalten. In bezug auf den Oberflächengradienten wurde der Wert von 30° oder mehr aus der Gradientengrad-Verteilungskurve ermittelt.

BEISPIELE

[0191] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Beispiele im Detail beschrieben, aber die vorliegende Erfindung sollte nicht als darauf beschränkt angesehen werden.

BEISPIEL 1

Abtragungstyp

Herstellung des Trägers für den lithografischen Druckplattenvorläufer

[0192] Eine Aluminiumplatte (Al), ein Metallträger, mit einer Dicke von 0,2 mm, wurde für etwa 5 Sekunden zur Entfettungsbehandlung in Natriumhydroxid (NaOH: 26 Gew.-%, Al: 6,5 Gew.-%, 70°C) getaucht. Al wurde dann in eine wässrige Lösung, enthaltend 30 Gew.-% Schwefelsäure, bei 60°C für 10 Sekunden zum Entfernen des beim Ätzen auf der Oberfläche gebildeten Aluminiumhydroxids getaucht und sorgfältig getrocknet. Als wärmeisolierende Schicht wurde PET mit einer Dicke von 6,5 µm auf Al mit einer Dicke von 0,2 mm mittels eines α-Cyanoacrylatklebers (Handelsname: 3000DXF, hergestellt von Cemedain Co., Ltd.) geklebt.

[0193] Anschliessend wurde als Metallschicht eine Al-Folie (Platte oder Blech) mit einer Dicke von 6,5 µm auf das obige PET mittels eines α-Cyanoacrylatklebers (Handelsname: 3000DXF, hergestellt von Cemedain Co., Ltd.) geklebt. Als Ergebnis der Messung der Dicke von Al-Träger, Al-Folie (Platte und Blech), PET und der Gesamtschicht bei 10 Punkten mit einem Mikrometer, wurde die Dicke des Klebers als durchschnittlich 1 µm be-

rechnet, und die Standardabweichung betrug 0,8 µm. Die Dicke der wärmeisolierenden Schicht betrug 8,5 µm, berechnet aus der Gesamtdicke der Klebstoffdicke auf der Al-Folien (Platte oder Blech)-Seite (1 µm), der PET-Dicke (6,5 µm) und der Klebstoffdicke auf der Al-Trägerseite (1 µm). Ein Laminator (TOLAMI DX-700) wurde bei der Adhäsion verwendet.

Einstellverfahren und Messverfahren der Metallschicht [Al-Folien (Platte oder Blech)-Dicke]

[0194] Ein Band (NITTO Danpron Tape) wurde zur Verhinderung des Lösungsätzens auf die Rückseitenoberfläche des Metallträgers geklebt, und das Band wurde entfernt (d. h. abgezogen), nachdem das Ätzen beendet war. Das Lösungsätzen wurde mittels Natriumhydroxid (NaOH: 26 Gew.-%, Al: 6,5 Gew.-%, 70°C) durchgeführt, und die Eintauchzeit wurde so eingestellt, dass die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) 1 µm betrug (43 Sekunden). Anschliessend wurde die Al-Folie (Platte oder Blech) in eine 30 Gew.-%ige wässrige Lösung von Schwefelsäure bei 60°C für 10 Sekunden zum Entfernen des beim Ätzen auf der Oberfläche gebildeten Aluminiumhydroxids getaucht. Als Ergebnis der Berechnung der Ätztiefe aus der Veränderung des Gewichts der Al-Folie (Platte oder Blech) vor und nach dem Ätzen betrug die Ätztiefe 1 µm. Die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) vor und nach dem Ätzen wurde bei 10 Punkten mit einem Mikrometer gemessen, um die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) zu berechnen, die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) betrug durchschnittlich 1 µm, und die Standardabweichung betrug 0,8 µm. Ferner wurde zur Bestätigung ein Querschnitt durch ein Mikrotom hergestellt und mit einem SEM beobachtet. Die durchschnittliche Dicke betrug 1 µm, und die Standardabweichung betrug 0,5 µm aus der Beobachtung bei 10 Punkten.

Bildung einer Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp

[0195] Die Beschichtungslösung mit der folgenden Rezeptur (A) wurde auf einen Träger durch einen geeigneten Beschichtungsbalken beschichtet und in einem Ofen bei 120°C für 1 Minute getrocknet, wodurch eine Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp gebildet wurde. Als Ergebnis der Messung der Dicke vor und nach dem Beschichten der Beschichtungslösung bei 10 Punkten mit einem Mikrometer betrug die Dicke der Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp durchschnittlich 1 µm und die Standardabweichung betrug 0,8 µm. Die aus der Gewichtsänderung vor und nach dem Beschichten mit der Beschichtungslösung und der spezifischen Dichte erhaltene Dicke betrug 1 µm.

Rezeptur (A)

[0196] 5 mg Behensäure, 41 mg PMMA (Aldrich, durchschnittliches Molekulargewicht: 996.000 (GPC)) und 8 mg Cyabsorb IR-165 (hergestellt von American Cyanamid) wurden in 13 ml Chloroform gelöst, wodurch eine Beschichtungslösung hergestellt wurde.

Messverfahren der Wärmeleitfähigkeit

[0197] Da die Wärmeleitfähigkeit von PET mit einer Dicke von 6,5 µm (Mylar-Film) nicht gemessen werden konnte, da die Dicke zu dünn war, wurde PET mit einer Dicke von 100 µm gemessen. Zum Messen wurden die Messinstrumente QTM-500 und SOFT-QTM5 (hergestellt von Kyoto Denshi Kogyo Co., Ltd.) verwendet. Das erhaltene Ergebnis betrug 0,34 [W/(m·K)].

Laserbestrahlungsbedingungen

[0198] Die Laserbestrahlungsbedingungen waren wie folgt: Ein kontinuierlicher Oszillations-YAG-Laser (Wellenlänge: 1.064 µm) wurde verwendet, der maximale Output der Laserstrahlen betrug 0,742 W, die Abtastgeschwindigkeit betrug 120 cm/sek und der 1/e²-Strahlendurchmesser betrug 35 µm (da das Strahlenprofil eine gute Gauss-Verteilung zeigte, wurde die Abschätzung durch die Gauss-Verteilung durchgeführt, und die Position des 1/e²-Laseroutputs der maximalen Peakstärke wurde als Strahlendurchmesser genommen).

[0199] Schreiben wurde mittels variierendem Laseroutput durchgeführt, und die Linienbreite in den Nichtbildbereichen wurde gemessen. Aus dem Laseroutputwert, entsprechend einer Linienbreite von 24 µm: P(W), Linienbreite (d. h. Linienweite) L: 24 µm, Schreibzeit: T(sek), $T = D/(\sqrt{2} \cdot V)$ (D: 1/e² Strahlendurchmesser (cm), V: Abtastgeschwindigkeit (cm/s)), wurde eine Strahlungsenergie I (J/cm²) = $4 \cdot P/(\pi D^2) \times T$ erhalten, und diese wurde als Empfindlichkeit genommen.

Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0200] Die so hergestellte lithografische Druckplatte wurde mit einem optischen Mikroskop beobachtet, als Ergebnis konnten feine Linien mit einer Linienbreite von 25 μm gezeichnet werden. Die Empfindlichkeit wurde aus dem minimalen Laseroutput erhalten, der in der Lage war, feine Linien mit einer Linienbreite von 24 μm bildzuzeichnen. Wenn der Output 0,49 W betrug, wurde die Linienbreite 25 μm . Die Empfindlichkeit war 740 mJ/cm^2 .

Druckbewertungsverfahren und Ergebnisse

[0201] Die lithografische Druckplatte, auf der ein Bild durch Laserstrahlbestrahlung gebildet worden war, wurde in einer Druckpresse ohne Durchführung einer Nachbehandlung montiert, und es wurde gedruckt. Das Drucken wurde mit holzfreiem Papier unter Verwendung einer monochromatischen Harris kiku-han-Druckpresse (hergestellt von Harris Co., Ltd.) als Druckpresse, Geoschwarz (hergestellt von Dainippon Chemical & Ink Co., Ltd.) als Tinte und einer Mischung, enthaltend 90 Vol.-% der Sprühlösung EU-3 (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), 100-fach mit Wasser und 10 Vol.-% Isopropanol verdünnt, als Sprühlösung durchgeführt. Als Ergebnis bildeten die laserbestrahlten Bereiche keine Flecken und 3.000 Blatt klarer Drucke, in denen die Tinte sicher an den nicht-bestrahlten Bereichen anhaftete, konnten erhalten werden.

BEISPIEL 2

Herstellung des Trägers für den lithografischen Druckplattenvorläufer

[0202] Eine Aluminiumplatte (Al), ein Metallträger, mit einer Dicke von 0,2 mm, wurde für etwa 5 Sekunden zur Entfettungsbehandlung in Natriumhydroxid (NaOH: 26 Gew.-%, Al: 6,5 Gew.-%, 70°C) getaucht. Al wurde dann in eine wässrige Lösung, enthaltend 30 Gew.-% Schwefelsäure, bei 60°C für 10 Sekunden zum Entfernen des beim Ätzen auf der Oberfläche gebildeten Aluminiumhydroxids getaucht und sorgfältig getrocknet. Als wärmeisolierende Schicht wurde PET mit einer Dicke von 6,5 μm auf Al mit einer Dicke von 0,2 mm mittels eines α -Cyanoacrylatklebers (Handelsname: 3000DXF, hergestellt von Cemedain Co., Ltd.) geklebt. Anschliessend wurde als Metallschicht eine Al-Folie (Platte oder Blech) mit einer Dicke von 15 μm auf das obige PET mittels eines α -Cyanoacrylatklebers (Handelsname: 3000DXF, hergestellt von Cemedain Co., Ltd.) geklebt. Als Ergebnis der Messung der Dicke von Al-Träger, Al-Folie (Platte und Blech), PET und der Gesamtschicht bei 10 Punkten mit einem Mikrometer, wurde die Dicke des Klebers als $1 \pm 0,8 \mu\text{m}$ berechnet. Die Dicke der wärmeisolierenden Schicht betrug 8,5 μm , berechnet aus der Gesamtdicke der Klebstoffdicke auf der Al-Folien (Platte oder Blech)-Seite (1 μm), der PET-Dicke (6,5 μm) und der Klebstoffdicke auf der Al-Trägerseite (1 μm). Ein Laminator (TOLAMI DX-700) wurde bei der Adhäsion verwendet.

Einstellverfahren und Messverfahren der Metallschicht [Al-Folien (Platte oder Blech)-Dicke]

[0203] Ein Band (NITTO Danpron Tape) wurde zur Verhinderung des Lösungsätzens auf die Rückseitenoberfläche des Metallträgers geklebt. Das Lösungsätzen wurde mittels Natriumhydroxid (NaOH: 26 Gew.-%, Al: 6,5 Gew.-%, 70°C) durchgeführt, und die Eintauchzeit wurde so eingestellt, dass die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) 10 μm betrug (31 Sekunden). Anschliessend wurde die Al-Folie (Platte oder Blech) in eine 30 Gew.-%-ige wässrige Lösung von Schwefelsäure bei 60°C für 10 Sekunden zum Entfernen des beim Ätzen auf der Oberfläche gebildeten Aluminiumhydroxids getaucht. Als Ergebnis der Berechnung der Ätztiefe aus der Veränderung des Gewichts der Al-Folie (Platte oder Blech) vor und nach dem Ätzen betrug die Ätztiefe 10 μm . Die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) vor und nach dem Ätzen wurde bei 10 Punkten mit einem Mikrometer gemessen, um die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) zu berechnen, die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) betrug durchschnittlich 10 μm , und die Standardabweichung betrug 0,8 μm . Ferner wurde zur Bestätigung ein Querschnitt durch ein Mikrotom hergestellt und mit einem SEM beobachtet. Die durchschnittliche Dicke betrug 10 μm , und die Standardabweichung betrug 0,5 μm aus der Beobachtung bei 10 Punkten.

[0204] Eine Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp wurde auf dem wie oben beschrieben hergestellten Träger auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gebildet. Die Wärmeleitfähigkeit der wärmeisolierenden Schicht wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen, und es wurde der gleiche Messwert erhalten. Ferner wurde eine Laserbestrahlung zur Bildbelichtung auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0205] Die so hergestellte lithografische Druckplatte wurde mit einem optischen Mikroskop beobachtet, als

Ergebnis konnten feine Linien mit einer Linienbreite von 25 µm bildgezeichnet werden. Die Empfindlichkeit wurde aus dem minimalen Laseroutput erhalten, der in der Lage war, feine Linien mit einer Linienbreite von 25 µm bildzuzeichnen. Wenn der maximale Output 0,724 W betrug, war die Linienbreite diskontinuierlich, aber es konnte eine Linie gezeichnet werden.

Druckbewertungsverfahren und Ergebnisse

[0206] Die lithografische Druckplatte auf der ein Bild durch Laserstrahlbestrahlung gebildet worden war, wurde in einer Druckpresse ohne Durchführung einer Nachbehandlung montiert, und es wurde gedruckt. Das Drucken wurde mit holzfreiem Papier unter Verwendung einer monochromatischen Harris kiku-han-Druckpresse (hergestellt von Harris Co., Ltd.) als Druckpresse, Geoschwarz (hergestellt von Dainippon Chemical & Ink Co., Ltd.) als Tinte und einer Mischung, enthaltend 90 Vol.-% der Sprühlösung EU-3 (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), 100-fach mit Wasser und 10 Vol.-% Isopropanol verdünnt, als Sprühlösung durchgeführt. Als Ergebnis wurde eine Fleckenbildung auf den laserbestrahlten Bereichen beobachtet, aber Ausdrücke konnten erhalten werden.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

Herstellung eines Trägers für den lithografischen Druckplattenvorläufer

[0207] Der Träger eines lithografischen Druckplattenvorläufers wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 gebildet, ausser dass die Dicke einer Metallschicht [Al-Folie (Platte oder Blech)] wie folgt eingestellt wurde.

Einstellverfahren und Messverfahren der Metallschicht [Al-Folien (Platte oder Blech)-Dicke]

[0208] Ein Band (NITTO Danpron Tape) wurde zur Verhinderung des Lösungsätzens auf die Rückseitenoberfläche des Metallträgers geklebt. Das Lösungsätzen wurde mittels Natriumhydroxid (NaOH: 26 Gew.-%, Al: 6,5 Gew.-%, 70°C) durchgeführt, und die Eintauchzeit wurde so eingestellt, dass die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) 14 µm betrug (9 Sekunden). Anschliessend wurde die Al-Folie (Platte oder Blech) in eine 30 Gew.-%ige wässrige Lösung von Schwefelsäure bei 60°C für 10 Sekunden zum Entfernen des beim Ätzen auf der Oberfläche gebildeten Aluminiumhydroxids getaucht. Als Ergebnis der Berechnung der Ätztiefe aus der Veränderung des Gewichts der Al-Folie (Platte oder Blech) vor und nach dem Ätzen betrug die Ätztiefe 14 µm. Die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) vor und nach dem Ätzen wurde bei 10 Punkten mit einem Mikrometer gemessen, um die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) zu berechnen, die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) betrug durchschnittlich 14 µm und die Standardabweichung betrug 0,8 µm. Ferner wurde zur Bestätigung ein Querschnitt durch ein Mikrotom hergestellt und mit einem SEM beobachtet. Die durchschnittliche Dicke betrug 14 µm, und die Standardabweichung betrug 0,5 µm aus der Beobachtung bei 10 Punkten.

[0209] Eine Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp wurde auf dem wie oben beschrieben hergestellten Träger auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gebildet. Die Wärmeleitfähigkeit der wärmeisolierenden Schicht wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen, und es wurde der gleiche Messwert erhalten. Ferner wurde eine Laserbestrahlung zur Bildbelichtung ebenfalls auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0210] Die so hergestellte lithografische Druckplatte wurde mit einem optischen Mikroskop beobachtet, und als Ergebnis konnte Bildzeichnen nicht einmal mit einem Maximaloutput von 0,724 W bewirkt werden.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

Herstellung eines Trägers für den lithografischen Druckplattenvorläufer

[0211] Eine Aluminiumplatte (Al), ein Metallträger, mit einer Dicke von 0,2 mm, wurde für etwa 5 Sekunden zur Entfettungsbehandlung in Natriumhydroxid (NaOH: 26 Gew.-%, Al: 6,5 Gew.-%, 70°C) getaucht. Al wurde dann in eine wässrige 30 Gew.-%ige Schwefelsäurelösung, bei 60°C für 10 Sekunden zum Entfernen des beim Ätzen auf der Oberfläche gebildeten Aluminiumhydroxids getaucht und sorgfältig getrocknet. Als wärmeisolierende Schicht wurde PET mit einer Dicke von 6,5 µm auf Al mit einer Dicke von 0,2 mm mittels eines α-Cyanoacrylatklebers (Handelsname: 300DXF, hergestellt von Cemedain Co., Ltd.) geklebt. Als Ergebnis der Messung der Dicke von Al-Träger, PET und der Gesamtschicht bei 10 Punkten mit einem Mikrometer, wurde die Dicke des Klebers als durchschnittlich 1 µm berechnet, und die Standardabweichung betrug 0,8 µm. Die Dicke

der wärmeisolierenden Schicht betrug 7,5 µm, berechnet aus der Gesamtdicke der PET-Dicke (6,5 µm) und der Klebstoffdicke auf der untersten Al-Schichtseite (1 µm). Ein Laminator (TOLAMI DX-700) wurde bei der Adhäsion verwendet.

[0212] Eine Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp wurde auf dem wie oben beschrieben hergestellten Träger auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gebildet. Die Wärmeleitfähigkeit der wärmeisolierenden Schicht wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen, und es wurde der gleiche Messwert erhalten. Ferner wurde eine Laserbestrahlung zur Bildbelichtung ebenfalls auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0213] Die so hergestellte lithografische Druckplatte wurde mit einem optischen Mikroskop beobachtet, als Ergebnis konnten feine Linien mit einer Linienbreite von 25 µm bildgezeichnet werden. Die Empfindlichkeit wurde aus dem minimalen Laseroutput erhalten, der in der Lage war, feine Linien mit einer Linienbreite von 24 µm bildzuzeichnen. Wenn der Output 0, 278 W betrug, wurde die Linienbreite 25 µm. Die Empfindlichkeit betrug 411 mJ/cm².

Druckbewertungsverfahren und Ergebnisse

[0214] Die lithografische Druckplatte, auf der ein Bild durch Laserstrahlbestrahlung gebildet worden war, wurde in einer Druckpresse ohne Durchführung einer Nachbehandlung montiert, und es wurde gedruckt. Das Drucken wurde mit holzfreiem Papier unter Verwendung einer monochromatischen Harris kiku-han-Druckpresse (hergestellt von Harris Co., Ltd.) als Druckpresse, Geoschwarz (hergestellt von Dainippon Chemical & Ink Co., Ltd.) als Tinte und einer Mischung, enthaltend 90 Vol.% der Sprühlösung EU-3 (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), 100-fach mit Wasser und 10 Vol.% Isopropanol verdünnt, als Sprühlösung durchgeführt. Als Ergebnis haftete Tinte auf der gesamten Oberfläche des Blattes an, und es konnte kein Bild gebildet werden.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3

Herstellung eines Trägers für die lithografische Druckplatte

[0215] Al mit einer Dicke von 0,2 mm, das einer Alkalientfettungsbehandlung unterworfen worden war, wurde auf eine geeignete Größe geschnitten und als Metallträger verwendet.

[0216] Eine Bildaufzeichnungsschicht vom Abtragungstyp wurde auf dem wie oben beschrieben hergestellten Träger auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gebildet. Die Wärmeleitfähigkeit der Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,2 mm wurde mit dem Messinstrument QTM-5000 (hergestellt von Kyoto Denshi Kogyo Co., Ltd.) gemessen. Das erhaltene Ergebnis betrug 234 [W/(K·m)]. Ferner wurde eine Laserbestrahlung zur Bildbelichtung ebenfalls auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0217] Die so hergestellte lithografische Druckplatte wurde mit einem optischen Mikroskop beobachtet, und als Ergebnis konnte selbst mit einem Maximaloutput von 0,724 W kein Linienbildzeichnen bewirkt werden.

[0218] Die Empfindlichkeiten und Druckergebnisse der Beispiele 1 und 2 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0219] Unter Verwendung des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers (Beispiele 1 und 2) konnten klare Drucke ohne Fleckbildung erhalten werden, während hohe Wasserbeständigkeit, wie diejenige von Metallen, und hohe Empfindlichkeit beibehalten wurden.

[0220] Insbesondere zeigte der lithografische Druckplattenvorläufer von Beispiel 1 eine geeignete Wärmerückhaltung unter erfindungsgemässen Laserbestrahlungsbedingungen, ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und hohe Empfindlichkeit vermutlich aufgrund der geeigneten Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) des Trägers des lithografischen Druckplattenvorläufers.

[0221] Andererseits trat in Vergleichsbeispiel 2, in dem der Träger des lithografischen Druckplattenvorläufers nicht mit einer Al-Folie (Platte oder Blech) ausgestattet war, Bildturbulenz auf, und Drucken konnte nicht durchgeführt werden, obwohl hohe Empfindlichkeit erreicht werden konnte. Ferner konnten in Vergleichsbeispiel 3,

in dem Aluminium alleine als Träger des lithografischen Druckplattenvorläufers verwendet wurde, keine objektiv feinen Linien abgebildet werden. Dies war vermutlich so, weil die Wärme zum Aluminium geleitet wurde und keine ausreichende Abtragung (d. h. ausreichendes Schmelzen und Entfernen) bewirkt wurde.

TABELLE 1

Beispiel Nr.	Schichtaufbau	Maximaler Laseroutput				Drucken
		0,724 W	0,490 W	0,278 W	0,194 W	
Vergleichsbeispiel 2	Bildaufzeichnungsschicht + PET + Al	30 µm	30 µm	25 µm	diskontinuierlich	unmöglich
Beispiel 1	Bildaufzeichnungsschicht + 1 µm Al-Folie + PET + Al	30 µm	25 µm	diskontinuierlich	diskontinuierlich	möglich
Beispiel 2	Bildaufzeichnungsschicht + 10 µm Al-Folie + PET + Al	diskontinuierlich	unmöglich			etwas schwierig
Vergleichsbeispiel 1	Bildaufzeichnungsschicht + 14 µm Al-Folie + PET + Al	unmöglich				---
Vergleichsbeispiel 3	Bildaufzeichnungsschicht + Al	unmöglich				---

Thermisch positiver Typ

BEISPIEL 3

[0222] Der Träger für den lithografischen Druckplattenvorläufer wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, und die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 eingestellt.

Bildung der thermisch positiven Bildaufzeichnungsschicht

[0223] Die Beschichtungslösung mit der nachstehenden Rezeptur (B1) wurde durch einen geeigneten Beschichtungsbalken auf einen Träger beschichtet und für 2 Minuten bei 100°C in einem Ofen getrocknet, wodurch eine thermisch positive Bildaufzeichnungsschicht gebildet wurde. Als Ergebnis der Messung der Dicke vor und nach dem Beschichten an 10 Punkten mit einem Mikrometer betrug die Dicke der Bildaufzeichnungsschicht (Rezeptur (B1)) $1,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$. Die Beschichtungsmenge der Beschichtungslösung betrug $1,4 \text{ g/m}^2$ aus der Gewichtsänderung vor und nach dem Beschichten der Beschichtungslösung. Anschliessend wurde die Beschichtungslösung mit der nachstehenden Rezeptur (B2) beschichtet und in einem Ofen für 2 Minuten bei 100°C getrocknet. Als Ergebnis der Messung der Dicke vor und nach dem Beschichten bei 10 Punkten mit einem Mikrometer betrug die Dicke der Bildaufzeichnungsschicht (Rezeptur (B2)) $1,8 \pm 0,8 \mu\text{m}$. Die Beschichtungsmenge der Beschichtungslösung betrug 2 g/m^2 aus der Gewichtsänderung vor und nach dem Beschichten der Bildaufzeichnungsschicht (Rezeptur (B2)) und der relativen Dichte. Die Wärmeleitfähigkeit der wärmeisolierenden Schicht wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen, und es wurde der gleiche Messwert erhalten.

Beschichtungslösung (Rezeptur (B1)):	
Copolymer 1 (später beschrieben)	0,75 g
Cyaninfarbstoff (A)	0,04 g
p-Toluolsulfonsäure	0,002 g
Tetrahydrophthalsäureanhydrid	0,05 g
Farbstoff, erhalten durch Ersetzen des Gegenions von Victoriareinblau BOH durch ein 1-Naphthalinsulfonsäureanion	0,015 g
Fluortensid (Megafac F-177, hergestellt von Dainippon Chemicals & Ink. Co., Ltd.)	0,02 g
γ -Butyrolacton	8 g
Methylethylketon	7 g
1-Methoxy-2-propanol	7 g

Beschichtungslösung (Rezeptur (B2)):	
m-Kresol/p-Kresol-Novolak-Harz (m-/p-Verhältnis: 6/4, Gewichts durchschnittsmolekulargewicht: 4.000)	0,75 g
Cyaninfarbstoff (A)	0,05 g
n-Dodecylstearat	0,02 g
Tetrahydrophthalsäureanhydrid	0,05 g
Fluortensid (Megafac F-177, hergestellt von Dainippon Chemicals & Ink. Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	7 g
1-Methoxy-2-propanol	7 g

SYNTHESEBEISPIEL 1

Syntheseverfahren des Copolymers (1)

[0224] 31,0 g (0,36 mol) Methacrylsäure, 39,1 g (0,36 mol) Ethylchlorformiat und 200 ml Acetonitril wurden in einen Dreihalskolben mit einer Kapazität von 500 ml, ausgestattet mit einem Rührer, einem Kühlrohr und einem

Tropftrichter, zugegeben, und die Mischung wurde unter Kühlen in einem Eiswasserbad gerührt. Zu der Mischung wurden tropfenweise 36,4 g (0,36 mol) Triethylamin mittels eines Tropftrichters während etwa 1 Stunde zugegeben. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Eiswasserbad entfernt, und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt.

[0225] Zu dieser Reaktionsmischung wurden 51,7 g (0,30 mol) p-Aminobenzolsulfonamid zugegeben, und die Mischung wurde bei 70°C in einem Ölbad 1 Stunde gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung unter Rühren in 1 l Wasser gegossen, und das Rühren der Mischung wurde 30 Minuten fortgesetzt. Die Mischung wurde filtriert, abgeschiedenes Produkt entfernt und das abgeschiedene Produkt mit 500 ml Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlämmung wurde filtriert und der erhaltene Feststoff wurde getrocknet, wodurch ein weißer Feststoff von N-(p-Aminosulfonylphenyl)-methacrylamid erhalten wurde (Ausbeute: 46,9 g).

[0226] 5,04 g (0,0210 mol) N-(p-Aminosulfonylphenyl)-methacrylamid, 2,05 g (0,0180 mol) Ethylmethacrylat, 1,11 g (0,021 mol) Acetonitril und 20 g N,N-Dimethylacetamid wurden in einen Dreihalskolben mit einer Kapazität von 100 ml, ausgestattet mit einem Rührer, einem Kühlrohr und einem Tropftrichter, zugegeben, und die Mischung wurde unter Erwärmen bei 65°C in einem Heisswasserbad gerührt. Zu der Mischung wurden 0,15 g V-65 (ein Produkt von Wako Pure Chemical Co., Ltd.) zugegeben, und die Mischung wurde in einer Stickstoffatmosphäre 2 Stunden unter Halten der Temperatur bei 65°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden 40 g Methanol zugegeben und gekühlt. Die erhaltene Mischung wurde unter Rühren in 2 l Wasser gegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Das ausgefällte Produkt wurde durch Filtration wiedergewonnen und getrocknet, wodurch 15 g weißer Feststoff erhalten wurden. Mittels Gelpermeationschromatografie wurde festgestellt, dass das Copolymer (1) ein Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht (Polystyrolstandard) von 53.000 hat.

Laserbestrahlungsbedingungen, Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0227] Der oben erhaltene lithografische Druckplattenvorläufer wurde einer Belichtung mit einem LD-Laser, der Infrarotstrahlen einer Wellenlänge von 830 nm emittiert (maximaler Laseroutput: 0,5 W), unterworfen. Die Bestrahlungsbedingungen waren: Abtastgeschwindigkeit: 500 cm/s, 1/e²-Strahlendurchmesser D: 17 µm (da das Strahlenprofil eine gute Gauss-Verteilung zeigte, wurde die Abschätzung mittels Gauss-Verteilung durchgeführt, und die Position des 1/e²-Laseroutputs der maximalen Peakstärke wurde als Strahlendurchmesser genommen). Nach Belichtung wurde der Druckplattenvorläufer einer Entwicklung mit einem automatischen Prozessor, PS Processor 900 VR (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), der mit Entwicklungslösung DP-4 und Spüllösung FR-3 (1/7) (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.) gefüllt war, unterworfen.

[0228] Schreiben wurde mit variierendem Laseroutput durchgeführt, und die Linienbreite in den Nichtbildbereichen wurde nach dem obigen Entwicklungsverfahren gemessen. Aus dem Laseroutputwert, entsprechend einer Linienbreite von 12 µm: P(W), Linienbreite: L, $L = D/\sqrt{2}$, Schreibzeit T (sek), $T = D/(\sqrt{2} \cdot V)$ (D: 1/e²-Strahlendurchmesser (cm), V: Abtastgeschwindigkeit (cm/s)), wurde eine Strahlungsenergie I (J/cm²) = $4 \cdot P/(\pi D^2) \times T$ erhalten, und dies wurde als Empfindlichkeit genommen.

[0229] Im Fall von Beispiel 3 betrug die Empfindlichkeit bei einer Abtastgeschwindigkeit von 500 cm/s 100 mJ/cm².

Druckbewertungsverfahren und Ergebnisse

[0230] Die lithografische Druckplatte, auf der ein Bild durch Entwicklung nach Laserstrahlbestrahlung gebildet worden war, wurde in einer Druckpresse ohne Durchführung einer Nachbehandlung montiert, und es wurde gedruckt. Das Drucken wurde mit holzfreiem Papier unter Verwendung einer monochromatischen Harris kiku-han-Druckpresse (hergestellt von Harris Co., Ltd.) als Druckpresse, Geoschwarz (hergestellt von Dainippon Chemical & Ink Co., Ltd.) als Tinte und einer Mischung, enthaltend 90 Vol.% der Spüllösung EU-3 (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), 100-fach mit Wasser und 10 Vol.% Isopropanol verdünnt, als Spüllösung durchgeführt. Als Ergebnis bildeten die laserbestrahlten Bereiche keine Flecken und 3.000 Blatt klarer Drucke, in denen die Tinte sicher an den nicht-bestrahlten Bereichen anhaftete, konnten erhalten werden.

VERGLEICHSBEISPIEL 4

Herstellung des Trägers für den lithografischen Druckplattenvorläufer

[0231] Al mit einer Dicke von 0,2 mm, das einer Alkalientfettungsbehandlung unterworfen worden war, wurde

auf eine geeignete Grösse geschnitten und als die unterste Metallschicht verwendet. Eine thermisch positive Bildaufzeichnungsschicht wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 gebildet. Die auf die gleiche Weise wie in Vergleichsbeispiel 3 gemessene Wärmeleitfähigkeit betrug 237 [W/(m·K)].

Laserbestrahlungsbedingungen, Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0232] Die Laserbestrahlung und Empfindlichkeitsbewertung wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 durchgeführt. Die Empfindlichkeit betrug 150 mJ/cm². was geringer als die Empfindlichkeit in Beispiel 3 war.

Druckbewertungsverfahren und Ergebnisse

[0233] Die lithografische Druckplatte, auf der ein Bild durch Laserstrahlbestrahlung gebildet worden war, wurde in einer Druckpresse ohne Durchführung einer Nachbehandlung montiert, und es wurde gedruckt. Das Drucken wurde mit holzfreiem Papier unter Verwendung einer monochromatischen Harris kiku-han-Druckpresse (hergestellt von Harris Co., Ltd.) als Druckpresse, Geoschwarz (hergestellt von Dainippon Chemical & Ink Co., Ltd.) als Tinte und einer Mischung, enthaltend 90 Vol.% der Spüllösung EU-3 (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), 100-fach mit Wasser und 10 Vol.% Isopropanol verdünnt, als Spüllösung durchgeführt. Als Ergebnis bildeten die nicht-bestrahlten Bereiche keine Flecken und 3.000 Blatt klarer Druck, in denen die Tinte sicher an den laserbestrahlten Bereichen anhaftete, konnten erhalten werden.

[0234] Aus den Ergebnissen von Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 4 konnte aufgrund des Trägers des lithografischen Druckplattenvorläufers mit dem erfindungsgemässen Aufbau die Empfindlichkeit des lithografischen Druckplattenvorläufers bemerkenswert verbessert werden, und klare Drucke konnten ohne Modifizierung der Zusammensetzung der positiven Bildaufzeichnungsschicht erhalten werden.

Thermisch negativer Typ

BEISPIEL 4

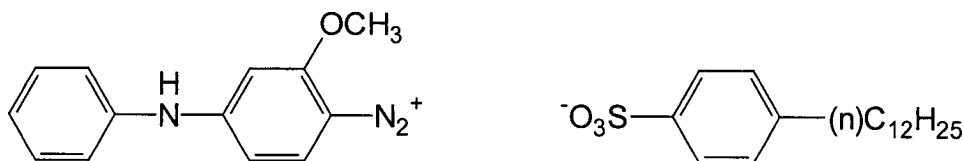
[0235] Der Träger für einen lithografischen Druckplattenvorläufer wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, und die Dicke der Al-Folie (Platte oder Blech) wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 eingestellt.

Bildung der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht

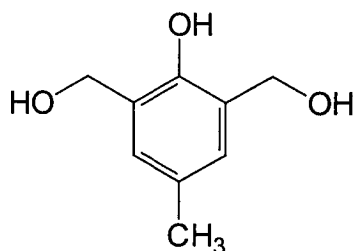
[0236] Die Beschichtungslösung mit der folgenden Rezeptur (C) wurde mit einem geeigneten Beschichtungsbalken auf einen Träger beschichtet und in einem Ofen bei 100°C für 1 Minute getrocknet, wodurch eine thermisch negative Bildaufzeichnungsschicht gebildet wurde. Als Ergebnis der Messung der Dicke vor und nach dem Beschichten bei 10 Punkten mit einem Mikrometer betrug die Dicke der thermisch negativen Bildaufzeichnungsschicht (Rezeptur (C)) durchschnittlich 1,5 µm, und die Standardabweichung betrug 0,8 µm. Die aus der Gewichtsänderung vor und nach dem Beschichten der Beschichtungslösung und der relativen Dichte erhaltene Dicke betrug 1,7 µm. Dies wurde als lithografischer Druckplattenvorläufer verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit der Platte wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen, und es wurde der gleiche Messwert erhalten.

Beschichtungslösung (Rezeptur (C)):	
nachstehend gezeigte Verbindung, die durch Licht oder Wärme eine Säure bildet	0,2 g
nachstehend gezeigtes, durch Säure vernetzbares Vernetzungsmittel	0,7 g
Bindemittel (Handelsname: Marukalinker MS-4P, hergestellt von Maruzen Petrochemical Co., Ltd.)	1,5 g
Ultraviolett-Absorber NK-3508 (Handelsname: hergestellt von Nihon Kanko Shikiso Kenkyu-sho Co., Ltd.)	0,15 g
Andere Additive	
Victoriareinblau BO (C.I. 44040)	0,05 g
Fluortensid (Megafac F-177, hergestellt von Dainippon Chemicals & Ink Co., Ltd.)	0,06 g
Lösungsmittel	
Methylethylketon	15 g
1-Methoxy-2-propanol	5 g
Methylalkohol	7 g

[0237] Verbindung, die durch Licht oder Wärme eine Säure bildet:



[0238] Mit Säure vernetzbares Vernetzungsmittel:



Laserbestrahlungsbedingungen, Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0239] Jeder der obigen lithografischen Druckplattenvorläufer wurde einer Belichtung mit kontinuierlicher Oszillation eines Feststoff-YAG-Lasers, der Infrarotstrahlen der Wellenlänge von 1.064 nm (maximaler Output: 0.724 W) emittiert, unterworfen. Die Belichtung wurde unter Bedingungen einer Abtastgeschwindigkeit von 120 cm/s und eines $1/e^2$ -Strahlendurchmessers von $D = 35 \mu\text{m}$ (da das Strahlenprofil eine gute Gauss-Verteilung zeigte, wurde die Abschätzung mittels Gauss-Verteilung durchgeführt, und die Position des $1/e^2$ -Laseroutputs der maximalen Peakstärke wurde als Strahlendurchmesser genommen) durchgeführt. Der lithografische Druckplattenvorläufer wurde in einem Ofen bei 140°C für 45 Sekunden wärmebehandelt. Die wärmebehandelte Probe wurde dann einer Entwicklung unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen, automatischen Prozessors PS-900NP (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), der mit einem Entwicklungstank vom Eintauchtyp ausgestattet war, unterworfen. Der Entwicklungstank des PS-900NP-Prozessors war mit 20 l alkalischer Entwicklungsverarbeitungslösung (1) (pH: etwa 13) befüllt. Die Temperatur der alkalischen Entwicklungsverarbeitungslösung (1) wurde bei 30°C gehalten.

[0240] 8 l Stadtwasser wurden in das zweite Bad des PS-900NP eingebracht, und 8 l Gummierungsapretur-lösung FP-2W, im Verhältnis 1/1 mit Wasser verdünnt, wurden in das dritte Bad eingebracht.

Zusammensetzung der alkalischen Entwicklungsverarbeitungs-lösung (1) :	
D-Sorbit	2,5 Gew. %
Natriumhydroxid	0,85 Gew. %
Pentatriumdiethylentriaminpenta-(methylenphosphonat)	0,05 Gew. %
Wasser	96,6 Gew. %

[0241] Schreiben wurde mit variierendem Laseroutput durchgeführt, und die Linienbreite in den Nichtbildbereichen wurde gemessen. Aus dem Laseroutputwert, entsprechend einer Linienbreite von 24 µm: Schreibzeit: T (sek), $T = D/(\sqrt{2} \cdot V)^4$ (D: 1/e² Strahlendurchmesser (cm), V: Abtastgeschwindigkeit (cm/s)), wurde eine Strahlungsenergie $I (J/cm^2) = 4 \cdot P/(\pi D^2) \times T$ erhalten, und diese wurde als Empfindlichkeit genommen.

[0242] Die Empfindlichkeit bei einer Abtastgeschwindigkeit von 120 cm/sek war 100 mJ/cm².

Druckbewertungsverfahren und Ergebnisse

[0243] Die lithografische Druckplatte, auf der ein Bild durch Entwicklung nach Laserbestrahlung gebildet worden war, wurde in einer Druckpresse ohne Durchführung einer Nachbehandlung montiert, und es wurde gedruckt. Das Drucken wurde mit holzfreiem Papier unter Verwendung einer monochromatischen Harris kiku-han-Druckpresse (hergestellt von Harris Co., Ltd.) als Druckpresse, Geoschwarz (hergestellt von Dainippon Chemical & Ink Co., Ltd.) als Tinte und einer Mischung, enthaltend 90 Vol.% der Spüllösung EU-3 (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), 100-fach mit Wasser und 10 Vol.% Isopropanol verdünnt, als Spüllösung durchgeführt. Als Ergebnis bildeten die laserbestrahlten Bereiche keine Flecken und 3.000 Blatt klarer Drucke, in denen die Tinte sicher an den nicht-bestrahlten Bereichen anhaftete, konnten erhalten werden.

VERGLEICHSBEISPIEL 5

Herstellung des Trägers für den lithografischen Druckplattenvorläufer

[0244] Al mit einer Dicke von 0,2 mm, das einer alkalischen Entfettungsbehandlung unterworfen worden war, wurde auf eine geeignete Grösse geschnitten und als unterste Metallschicht verwendet. Eine thermisch negative Bildaufzeichnungsschicht wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 gebildet. Die Wärmeleitfähigkeit wurde auf die gleiche Weise wie in Vergleichsbeispiel 4 gemessen, und der gleiche Messwert wie der in Vergleichsbeispiel 4 wurde erhalten.

Laserbestrahlungsbedingungen, Bewertungsverfahren der Empfindlichkeit und Ergebnisse

[0245] Die Laserbestrahlung und die Empfindlichkeitsbewertung wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 durchgeführt. Die Empfindlichkeit betrug 150 mJ/cm², was geringer als die Empfindlichkeit in Beispiel 4 war.

Druckbewertungsverfahren und Ergebnisse

[0246] Das Drucken wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 durchgeführt, und die erhaltenen Ergebnisse waren die gleichen wie die in Beispiel 4.

[0247] Aus den Ergebnissen in Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 5 konnte aufgrund des Trägers für den lithografischen Druckplattenvorläufer mit dem erfindungsgemässen Aufbau die Empfindlichkeit des lithografischen Druckplattenvorläufers bemerkenswert verbessert werden, und klare Drucke ohne Flecken konnten ohne Modifizierung der Zusammensetzung der negativen Bildaufzeichnungsschicht erhalten werden.

EFFEKT DER ERFINDUNG

[0248] Mit dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer kann die an das Innere der lipo-

philen Bildaufzeichnungsschicht abgegebene Wärme wirksam zur Bildbildung in der wärmeempfindlichen Bildaufzeichnung verwendet werden, und als Ergebnis können hohe Empfindlichkeit und klare Drucke ohne Flecken erhalten werden. Diese Eigenschaften sind dem Aufbau des lithografischen Druckplattenvorläufers, umfassend einen Metallträger mit darauf angeordnet einer wärmeisolierenden Schicht und einer Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche in dieser Reihenfolge vom Träger her, zuzurechnen. Ferner kann aufgrund der hohen Dimensionsstabilität des Metallträgers die Bildaufzeichnung genau reproduziert werden, sogar wenn Wasser und ein Lösungsmittel im Entwicklungsverfahren verwendet werden. Daher kann die vorliegende Erfindung einen lithografischen Druckplattenvorläufer bereitstellen, der dem Vierfarbendruck gerecht wird.

Bezugszeichenliste

BEZUGSZEICHEN

101	metallschichtlaminiertes Träger
102	Bürstenwalze
103	Abriebmittelaufschlammung
201	Andruckwalze
202	Transportwalze
203	Sprüher
204	Lösungszuführpumpe
205	Lösungsherstellungstank
211	Ätzbehandlungstank
222	metallschichtlaminiertes Träger
301	metallschichtlaminiertes Träger
302	erste Vorderseitenoberfläche-Aufräumungseinheit
203	zweite Vorderseitenoberfläche-Aufräumungseinheit
304	Rückseitenoberfläche-Aufräumungseinheit
306	Hauptelektrode
307	Trommelwalze
308	Elektrolyt (d. h. elektrolytische Lösung),
309	Transportwalze
410	anodische Oxidationsbehandlungseinheit
412	Tank zur Lieferung elektrischer Spannung
414	elektrolytischer Behandlungstank
416	metallschichtlaminiertes Träger
418, 426	Elektrolyt (d. h. elektrolytische Lösung)
430	Elektrolyseelektrode

Patentansprüche

1. Lithografischer Druckplattenvorläufer, der einen Metallträger mit darauf angeordnet einer wärmeisolierenden Schicht, einer Metallschicht mit einer hydrophilen Oberfläche und einer lipophilen Schicht, die durch Erwärmen einer Abtragung unterworfen wird oder deren Löslichkeit gegenüber Base durch Erwärmen umgewandelt wird, in dieser Reihenfolge vom Träger umfasst.

2. Lithografischer Druckplattenvorläufer gemäss Anspruch 1, worin die wärmeisolierende Schicht eine Wärmeleitfähigkeit von 40 W/(m·K) oder weniger hat.

3. Lithografischer Druckplattenvorläufer gemäss Anspruch 1, worin die Metallschicht eine Filmdicke von 1 bis 10 µm hat.

4. Lithografischer Druckplattenvorläufer gemäss Anspruch 1, worin der Metallträger eine Aluminiumplatte ist.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

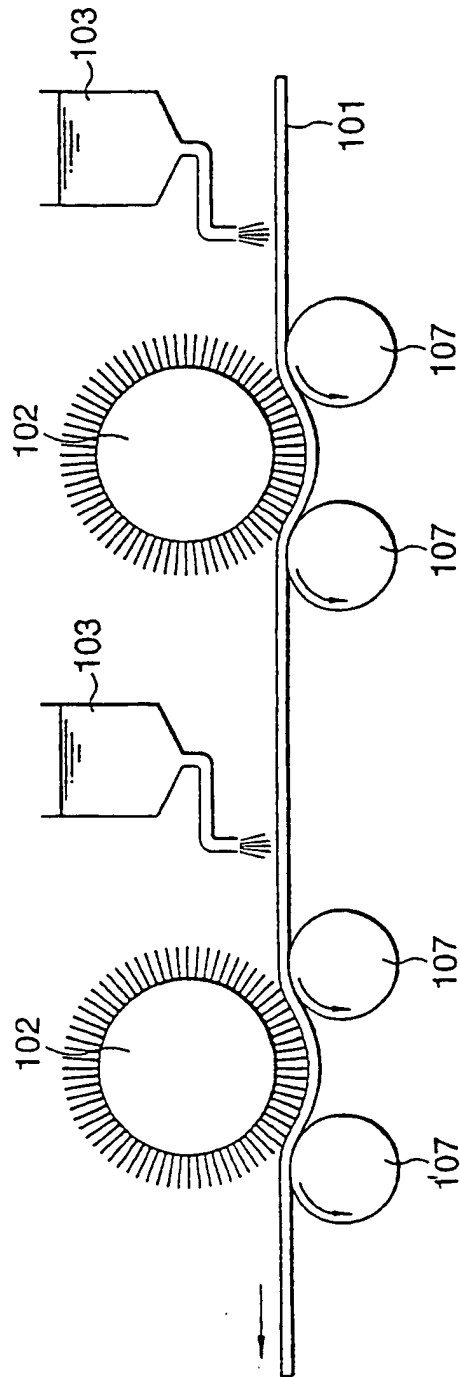


FIG. 2

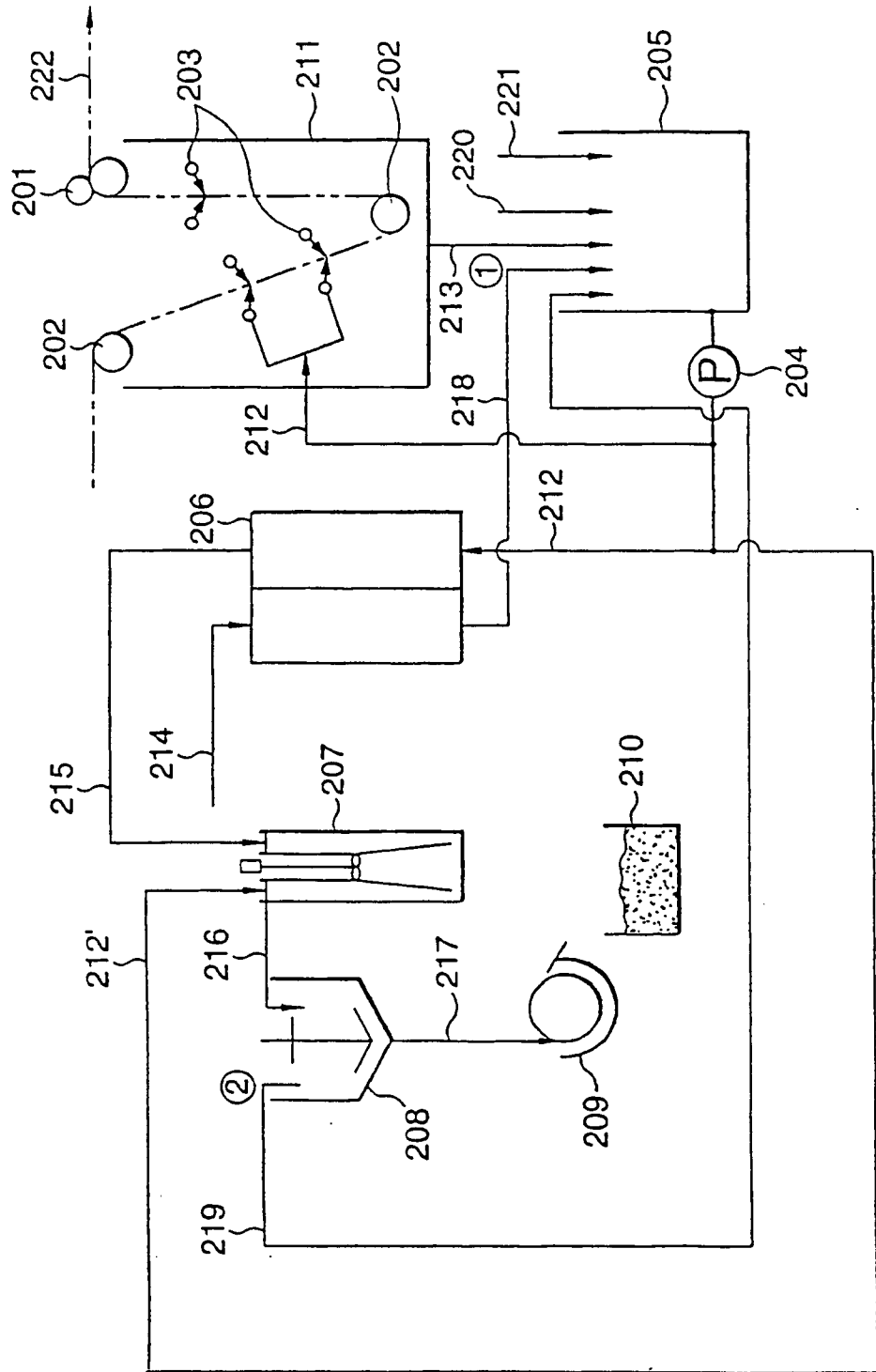


FIG. 3

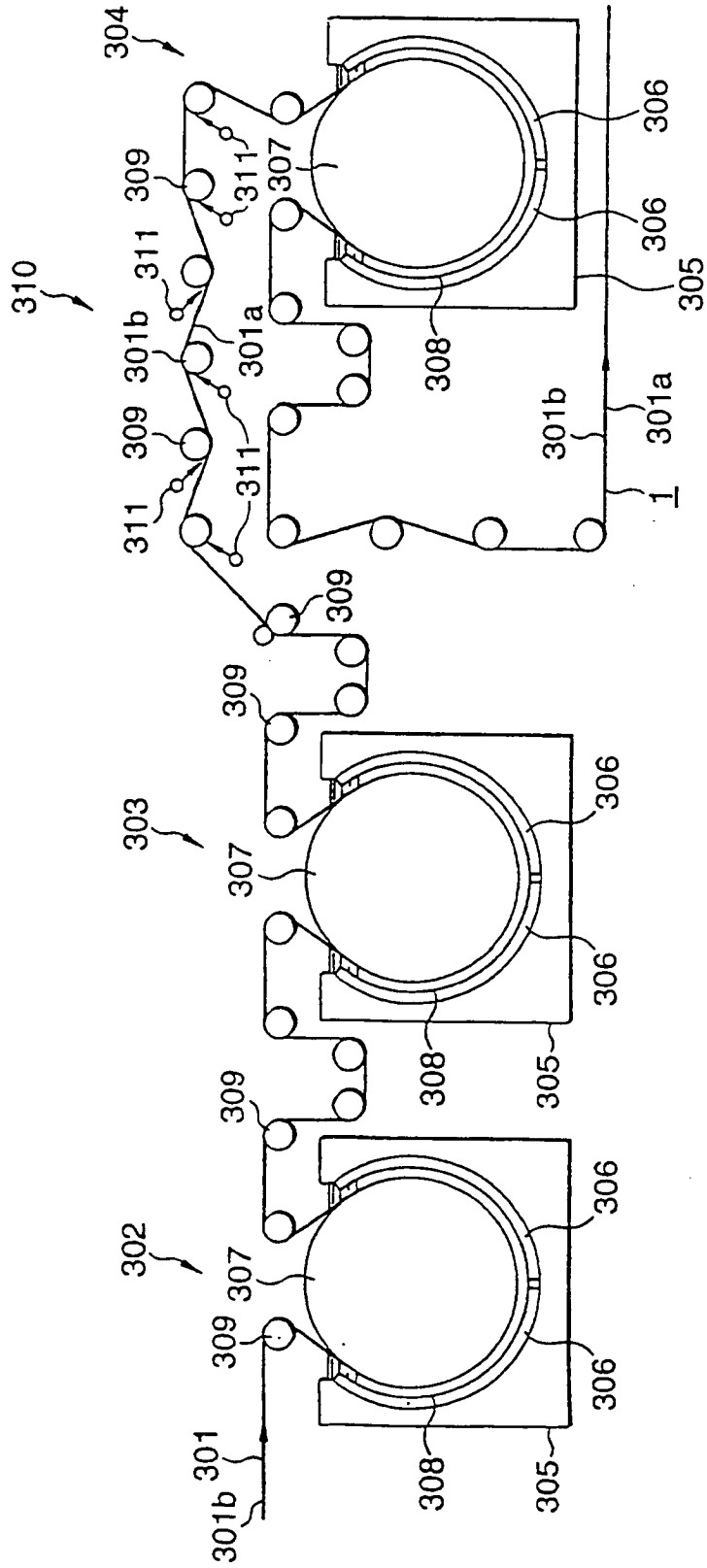


FIG. 4

