



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 01 807 T2 2004.11.04**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 136 281 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 01 807.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 106 393.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.11.2004**

(51) Int Cl.7: **B41N 1/14**

**B41C 1/10, B41M 5/36**

(30) Unionspriorität:

**2000078597 21.03.2000 JP**

**2000337792 06.11.2000 JP**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**HOFFMANN · EITLE, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**Oohashi, Hidekazu, Haibara-gun, Shizuoka, JP**

(54) Bezeichnung: **Flachdruckformen-Vorstufe**

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 einen lithografischen Druckplattenvorläufer, der zur Plattenherstellung durch Rasterbelichtung, basierend auf digitalen Signalen, geeignet und mit Wasser entwickelbar, oder ohne Entwicklung auf eine Druckvorrichtung beladbar und druckbar ist.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Eine lithografische Druckplatte umfasst im allgemeinen einen lipophilen Bildbereich, der Tinte in einem Druckverfahren aufnimmt, und einen hydrophilen Nichtbildbereich, der Spüllösung aufnimmt. Als ein solcher lithografischer Druckplattenvorläufer wurde bisher häufig eine PS-Platte, umfassend einen hydrophilen Träger mit darauf angeordnet einer lipophilen fotoempfindlichen Harzschicht (einer Bildaufzeichnungsschicht) verwendet. Ein Plattenherstellungsverfahren eines lithografischen Druckplattenvorläufers umfasst im allgemeinen die Schritte der Durchführung von Maskenbelichtung durch einen Lithfilm und dann Lösen und Entfernen der Nichtbildbereiche mit einer Entwicklungslösung, um dadurch die gewünschte Druckplatte zu erhalten.

**[0003]** Digitalisierte Techniken der elektronischen Verarbeitung, Akkumulierung und Ausgabe von Bilddaten unter Verwendung eines Computers haben in den letzten Jahren vorgeherrscht und verschiedene Bildausgabesysteme entsprechend diesen digitalisierten Techniken wurden praktisch verwendet. Durch diese Tendenz wird eine Computer-auf-Platten-Technik der direkten Herstellung einer Druckplatte ohne Verwendung eines Lithfilms durch Rasterbelichtung von digitalisierten Bilddaten mit stark ausgerichtetem aktivem Bestrahlungslicht, wie Laserstrahlen, ernsthaft gewünscht, und es wurde ein wichtiges technisches Problem, eine Druckplatte zu erhalten, die für diesen Zweck anpassbar ist.

**[0004]** Andererseits wird das Plattenherstellungsverfahren einer bislang verwendeten PS-Platte durch Lösen und Entfernung von Nichtbildbereichen nach der Entwicklung begleitet, und ein anderes Problem der herkömmlichen Technik, von dem gewünscht wird, dass es verbessert wird, ist der Punkt, dass ein solches zusätzliches Nassverfahren beim Plattenherstellungsverfahren einer PS-Platte unabdinglich ist. Insbesondere in den letzten Jahren war der globale Umweltschutz in der Industrie im Grossen und Ganzen eine Sache von Bedeutung. Es besteht daher eine erhöhte Nachfrage nach einer Vereinfachung der Verarbeitung, dem Übergang auf ein Trockenverfahren ohne Verarbeitung unter ökologischen Gesichtspunkten sowie einer Rationalisierung des Verfahrens durch Digitalisierung.

**[0005]** Als ein Plattenherstellungsverfahren, das die obigen Bedürfnisse erfüllt, gibt es ein Entwicklungssystem auf einer Vorrichtung, das eine fotoempfindliche Schicht verwendet, die in der Lage ist, den Nichtbildbereich eines Druckplattenvorläufers in gewöhnlichen Druckverfahren zu entfernen, und Entwicklung nach dem Belichten auf einer Druckvorrichtung zu bewirken, um dadurch die endgültige Druckplatte zu erhalten. Wenn eine bisher verwendete PS-Platte in dem Entwicklungssystem auf einer Vorrichtung angewandt wird, muss der Druckplattenvorläufer jedoch in einem vollständig lichtgeschützten Zustand und/oder unter konstanten Temperaturbedingungen nach Belichtung, d. h. während der Zeitspanne bis die Druckplatte auf eine Druckvorrichtung geladen wird, gelagert werden, da die fotoempfindliche Schicht nicht fixiert ist.

**[0006]** In bezug auf die obigen Probleme können verschiedene Entwicklungsarten, die von den in herkömmlichen fotoempfindlichen Materialien eingesetzten Fotoreaktionen zur Belichtung mit niedriger bis mittlerer Leistungsdichte unterschiedlich sind, insbesondere Entwicklungen, die eine chemische Veränderung oder eine strukturelle Veränderung, wie eine Veränderung der Phase oder Form, einsetzen, bei Belichtungssystemen mit hoher Leistungsdichte unter Verwendung von Feststofflasern mit hohem Output, z. B. einem Halbleiterlaser und einem YAG-Laser, durchgeführt werden. Ein Aufzeichnungssystem, das diese Belichtung mit hoher Leistungsdichte verwendet, wird Wärmemodusbelichtung genannt.

**[0007]** Ferner werden herkömmlich verwendete Druckplattenvorläufer vom positiven Wärmemodustyp durch einen grossen Nachteil, wie Rückstandsfilm, begleitet. Das heisst, es wurde in dem Punkt eine Verbesserung verlangt, dass eine Verbesserung der Löslichkeit durch Belichtung in der Nähe des Trägers bei einer Tintenaufnahmeschicht kleiner als in der Nähe der Oberfläche der Tintenaufnahmeschicht ist. Da bei einem Druckplattenvorläufer vom positiven Wärmemodustyp die Wärmeentwicklung durch Wärmemodusbelichtung auf der Lichtabsorption eines Lichtabsorptionsmittels in einer Tintenaufnahmeschicht basiert, ist die gebildete Wärmemenge auf der Oberfläche einer Tintenaufnahmeschicht gross und in der Nähe eines Trägers klein. Daher wird

der Hydrophilisierungsgrad in der Nähe eines Trägers relativ klein. Als Ergebnis wird der hydrophobe Film oft nicht vollständig entfernt, was wesentlich ist, um eine hydrophile Oberfläche bereitzustellen, und verbleibt so wie er ist auf dem belichteten Bereich. Ein solcher Rückstandsfilm auf einem Nichtbildbereich verursacht Schmierer auf den Drucken. Insbesondere wenn ein Metallträger mit hoher Wärmeleitfähigkeit, wie Aluminium, das eine bevorzugte Druckfähigkeit hat, verwendet wird, ist das Problem des Rückstandsfilms auffällig, da der Temperaturanstieg in der Nähe des Trägers aufgrund der Wärmediffusion weiter inhibiert wird. Zur ausreichenden Hydrophilisierung der Nachbarschaft eines Trägers wird eine extrem grosse Menge an Belichtungsenergie oder Nachbehandlung, wie Erwärmen nach Belichtung, benötigt.

**[0008]** Als Verfahren zur Verbesserung des schlechten Einflusses durch Wärmediffusion auf einen Träger bei Belichtung mit der vorstehenden Druckplatte vom Wärmemodustyp, ist z. B. in JP-A-52-37104 und JP-A-52-118417 (der Ausdruck "JP-A" wie er hier verwendet wird, bedeutet eine "ungeprüfte, veröffentlichte japanische Patentanmeldung") ein Verfahren der Reduzierung der Wärmediffusion durch Bereitstellung einer Aluminiumoxidschicht mit einer bestimmten Dicke oder mehr auf der Oberfläche eines Trägers offenbart. Dieses Verfahren ist sicher wirksam, aber unzureichend, und man konnte bisher Rückstandsfilme auf positiven Wärmemodus-Druckplatten nicht los werden.

**[0009]** EP-A1-0 881 094 beschreibt ein wärmeempfindliches auf Aufzeichnungselement, umfassend eine lithografische Basis mit einer hydrophilen Oberfläche, einer hydrophoben ersten Schicht, die gegenüber Wärme empfindlich ist, einschliesslich zumindest eines hydrophoben Polymers, und eine Verbindung, die in der Lage ist, Licht in Wärme umzuwandeln. Die Schicht besitzt eine erniedrigte oder erhöhte Kapazität, durch einen wässrigen Entwickler bei Belichtung mit aktinischem Licht penetriert und/oder solubilisiert zu werden. Das Aufzeichnungselement umfasst auch eine zweite Schicht, die zwischen der ersten Schicht und der hydrophilen Oberfläche angeordnet ist, und einen dispergierten, hydrophoben, thermoplastischen Polymerlatex einschliesst, der in einer wässrigen Lösung löslich oder dispergierbar ist.

**[0010]** US-PS 5 281 509 offenbart ein lichtempfindliches Element für lithografische Druckplatten, umfassend einen Träger und darauf aufeinanderfolgend beschichtet zumindest eine Grundierungsschicht, eine Silberhalogenid-Emulsionsschicht und eine Schicht aus Kernen zur physikalischen Entwicklung, worin zumindest eine der Schichten auf der mit der Silberhalogenid-Emulsionsschicht ausgestatteten Seite des Trägers 0,1 bis 20 g/m<sup>2</sup> eines Mattierungsmittels mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 5 µm enthält. Das lichtempfindliche Element hat eine arithmetische mittlere Abweichung des Profils Ra von 1,2 oder weniger.

**[0011]** US-PS 5 227 275 beschreibt ein Druckplattenmaterial, umfassend einen Polyesterfilm, der einer Hydrophilisierungsbehandlung durch Beschichten mit einem organischen Copolymer unterworfen wurde, als Träger und zumindest eine Grundierungsschicht, zumindest eine Emulsionsschicht, enthaltend ein Silberhalogenid und eine Bildaufzeichnungsschicht, enthaltend Kerne zur physikalischen Entwicklung, die auf dem Träger in dieser Reihenfolge bereitgestellt sind. Die unterste Grundierungsschicht, die an den Träger angrenzt, enthält Epoxyharzlatex vom Bisphenoltyp.

**[0012]** EP-A1-0 713 140 stellt ein Aufzeichnungselement bereit, umfassend einen Papierträger, der auf beiden Seiten mit einer hydrophoben Polymerschicht, einer antistatischen Schicht, enthaltend als wesentliche Bestandteile einen Polythiophenlatex mit einem konjugierten Polymergrundgerüst zusammen mit einer polymeren Polyanionverbindung, und einer fotoempfindlichen Schicht, umfassend eine Silberhalogenidemulsion und in wasserdurchlässigem Kontakt damit eine Bildaufzeichnungsschicht, umfassend Kerne zur physikalischen Entwicklung, beschichtet ist. Das Aufzeichnungselement umfasst auch eine Deckschicht, enthaltend einen hydrophilen Kolloidbinder, angrenzend an die antistatische Schicht.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0013]** Folglich ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die oben beschriebenen herkömmlichen Probleme zu lösen und einen lithografischen Druckplattenvorläufer bereitzustellen, der mit Wasser oder einer wässrigen Lösung entwickelbar, ohne Entwicklung nach der Bildaufzeichnung auf eine Druckvorrichtung ladbar und druckbar ist, der eine verbesserte Empfindlichkeit und Lebensdauer hat und in der Lage ist, klare Drucke ohne restliche Farben und Flecken bereitzustellen.

**[0014]** Ein anderes erfindungsgemässes Ziel ist es, einen lithografischen Druckplattenvorläufer bereitzustellen, der in der Lage ist, direkt aus digitalen Daten durch Aufzeichnung mit einem Feststofflaser oder einem Halbleiterlaser, der Infrarotstrahlen abstrahlt, eine Platte herzustellen.

**[0015]** Als Ergebnis ernsthafter Untersuchungen der hiesigen Erfinder zum Erreichen der obigen Ziele konnten die Probleme durch den folgenden lithografischen Druckplattenvorläufer gelöst werden, wodurch die vorliegende Erfindung vervollständigt wurde.

**[0016]** Das heisst, die vorliegende Erfindung ist wie folgt.

(1) Ein lithographischer Druckplattenvorläufer, der einen Träger mit einer hydrophilen Oberfläche mit darauf in dieser Reihenfolge angeordnet eine Schicht, enthaltend einen Latex (Schicht (A)) und eine Tintenaufnahmeschicht (Schicht (B)), deren Löslichkeit zumindest entweder in Wasser oder in einer wässrigen Lösung durch Wärme verändert wird, umfasst, worin zumindest eine Schicht von entweder Schicht (A) oder Schicht (B) eine Licht/Wärme-Umwandlungsverbindung enthält.

(2) Ein lithographischer Druckplattenvorläufer, wie in obigem Punkt (1) beschrieben, worin der Latex mit organischen Harzteilchen vernetzt ist.

(3) Ein lithographischer Druckplattenvorläufer, wie in obigem Punkt (1) beschrieben, worin die Beschichtungsmenge der Schicht, enthaltend einen Latex (Schicht (A)) von 0,05 bis 2,0 g/m<sup>2</sup> beträgt und die Extinktion der Schicht (A) bei der Wellenlänge von Laserstrahlen zum Bildaufzeichnen von 0,3 bis 2 beträgt.

**[0017]** "Wasser oder eine wässrige Lösung" bei dem obigen erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer wird beschrieben. Wenn eine Tintenaufnahmeschicht in dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer die später beschriebene polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht (unabhängig ob vom positiven Typ oder vom negativen Typ) enthält, kann "Wasser" reines Wasser oder Wasser, enthaltend andere Bestandteile, bedeuten, solange es den Nichtbildbereich lösen kann, oder kann eine durch Tinte beim Drucken beladene Spüllösung sein.

**[0018]** Wenn die vorangehende Tintenaufnahmeschicht ein in einer alkalischen wässrigen Lösung lösliches Harz enthält (unabhängig davon, ob sie vom positiven oder negativen Typ ist) schliesst "eine wässrige Lösung" herkömmlich gut bekannte alkalische Entwicklungslösungen neben der oben beschriebenen Spüllösung ein. Wie oben beschrieben, fällt eine Spüllösung sowohl unter "Wasser" als auch "eine wässrige Lösung".

**[0019]** Gemäss dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer wird die Schicht (B) in den belichteten Bereichen in Wasser oder einer wässrigen Lösung, durch die Wärme, die durch die Licht/Wärme-Umwandlung durch Belichtung gebildet wird, bildweise unlöslich gemacht (wird negativ). Zu dieser Zeit schreitet die Löslichkeitsumwandlung der Schicht (B) in Wasser oder einer wässrigen Lösung von der Grenzfläche der Schicht (A) und der Schicht (B) fort, wenn ein Licht/Wärme-Umwandlungsmittel in Schicht (A) enthalten ist. Wenn die Löslichkeitsumwandlung der Schicht (B) vom negativen Typ ist, wird die Adhäsion der Schicht (A) an die Schicht (B) gut, da das Unlöslichmachen von der Grenzfläche fortschreitet. Folglich kann die Schicht (B), selbst dann, wenn die Schicht (B) nicht vollständig unlöslich gemacht wird, nicht vollständig entfernt werden. Das heisst, es ist nicht erforderlich, die Löslichkeit der Schicht (B) vollständig umzuwandeln, und der lithografische Druckplattenvorläufer wird sehr empfindlich, wenn Schicht (A) ein Licht/Wärme-Umwandlungsmittel enthält.

**[0020]** Ferner schreitet die Löslichkeitsumwandlung der Schicht (B) in Wasser oder einer wässrigen Lösung von der Oberfläche der Schicht (B) fort, wenn ein Licht/Wärme-Umwandlungsmittel in Schicht (B) enthalten ist. In diesem Fall wird die Wärmediffusion an den Träger inhibiert und die Nachbarschaft des Trägers der Schicht (B) wird unzureichend auf die zur Löslichkeitsumwandlung erforderliche Temperatur erwärmt, wenn Schicht (A) vorhanden ist. Folglich wird die Adhäsion der Schicht (B) an den Träger gut, wenn die Löslichkeitsumwandlung der Schicht (B) vom negativen Typ ist. Folglich kann die Löslichkeitsumwandlung der Schicht (B) aufgrund des Vorhandenseins der Schicht (A) vollständig fortschreiten.

**[0021]** Wenn ein Licht/Wärme-Umwandlungsmittel sowohl in Schicht (A) als auch in Schicht (B) enthalten ist, können ferner die zwei oben beschriebenen Wirkungen gleichzeitig durch beliebiges Kontrollieren des Gehalts an Licht/Wärme-Umwandlungsmittel gezeigt werden. Berücksichtigt man die Empfindlichkeit, Adhäsion, Druckfähigkeit und Kosten, ist es bevorzugter, ein Licht/Wärme-Umwandlungsmittel zu Schicht (A) oder sowohl zu Schicht (A) als auch zu Schicht (B) zuzugeben.

**[0022]** Wenn der lithografische Druckplattenvorläufer einer Entwicklung mit Wasser oder einer wässrigen Lösung oder einer Entwicklung auf der Vorrichtung unterworfen wird, wird die Schicht (B) bildweise entfernt. Andererseits kann die Schicht (A) durch Entwicklung nicht entfernt werden, da Latex in reinem Wasser, einer alkalischen wässrigen Lösung, Lösungsmitteln, wie Methanol, Aceton, MEK, MFG, Isopropanol und Acetonitril, unlöslich ist. Folglich wird die Oberfläche der Schicht (A) freigelegt. Schicht (A), enthaltend einen Latex, besitzt jedoch eine Struktur, umfassend Teilchen, die sich ansammeln und aufhäufen, unterschiedlich zu einer

Schicht, die eine gewöhnliche, lineare, Verbindung mit hohem Molekulargewicht enthält, wodurch die Teilchen des belichteten Bereichs getrennt und vom Träger durch externe Kräfte, wie Reiben mit einem Plattenzylinder während des Druckvorgangs, entfernt werden. Die Oberfläche des hydrophilen Trägers wird dadurch freigelegt und ein guter Nichtbildbereich, der frei von Flecken ist, wird gebildet.

**[0023]** Andererseits empfängt Schicht (A) beim Drucken keine direkten externe Kräfte, da die Schicht (B) auf der Schicht (A) angeordnet ist, wodurch der Latex im Bildbereich von Schicht (A) während des Druckens nicht getrennt wird. Zusätzlich wird die Empfindlichkeit des lithografischen Druckplattenvorläufers hoch und die Löslichkeitsumwandlung von Schicht (B) kann bewirkt werden.

**[0024]** Obwohl wasserlösliche Polymere, die in Wasser oder einer wässrigen Lösung gelöst sind, in Schicht (A) des lithografischen Druckplattenvorläufers anstelle der Latizes verwendet werden können, wird Schicht (A) durch Entwicklung entfernt, wenn solche Polymere verwendet werden. Die Entwicklungsgeschwindigkeit des Bildbereichs von Schicht (A) ist aufgrund der Gegenwart der oberen Schicht (B) langsamer als die des Nichtbildbereichs, aber der Bildbereich wird auch von der Seite gelöst. Folglich wird der Teil, der sich in Kontakt mit dem Träger befindet, klein (dünn), und als Ergebnis wird die Festigkeit des Bildbereichs, d. h. die Drucklebensdauer, schlecht. Insbesondere wird Schicht (A) aufgrund von Spüllösung während des Druckens allmählich gelöst, wenn wasserlösliche Polymere verwendet werden. Dadurch wird die Drucklebensdauer verschlechtert.

**[0025]** Im Gegensatz dazu wird die Schicht (A) des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers, enthaltend einen Latex, der in verschiedenen Arten von Lösungsmitteln unlöslich ist, in einer Entwicklungslösung, wie Wasser und einer alkalischen wässrigen Lösung, und einer Spüllösung während des Druckens nicht gelöst.

**[0026]** Aus den obigen Gründen kann eine ausgezeichnete Festigkeit des Bildbereichs, d. h. Drucklebensdauer, erreicht werden, wenn der erfindungsgemässe lithografische Druckplattenvorläufer mit Schicht (A), enthaltend einen Latex, verwendet wird.

**[0027]** Der lithografische Druckplattenvorläufer mit den oben beschriebenen Schichten (A) und (B) ist in der Lage, direkt aus digitalen Daten, d. h. aus einem Computer, durch Aufzeichnen mit einem Feststofflaser oder einem Halbleiterlaser, der Infrarotstrahlen abstrahlt, eine Platte herzustellen, und eine Druckplatte mit hoher Empfindlichkeit, ausgezeichneter Drucklebensdauer und frei von Flecken kann erhalten werden.

**[0028]** Wenn organische Harzpartikel ohne Vernetzung als der in Schicht (A) enthaltene Latex verwendet werden, verschlechtert sich die Entwickelbarkeit auf dem Vorrichtungssystem aufgrund der leichten Fusion, die beim Trocknen bei der Filmbildung auftritt. Deshalb ist es erforderlich, Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 40 nm oder mehr zu verwenden, um eine gute Entwickelbarkeit sicherzustellen. Im Gegensatz dazu wird durch die Vernetzung die Teilchenform fest beibehalten, wenn vernetzte organische Harzpartikel verwendet werden, so dass selbst wenn die durchschnittliche Teilchengrösse klein ist beim Trocknen zur Filmbildung keine Fusion auftritt. Daher kann selbst dann, wenn die durchschnittliche Teilchengrösse etwa 20 nm beträgt, eine gute Entwickelbarkeit sichergestellt werden. Wenn die durchschnittliche Teilchengrösse klein wird, erhöht sich die Fläche, die in Kontakt mit einem Substrat und Schicht (A) steht. Als Ergebnis wird die Adhäsion zwischen dem Substrat und der Schicht (A) gut, und die Drucklebensdauer wird verbessert.

**[0029]** Aus den obigen Gründen wird eine bessere Festigkeit im Bildbereich, d. h. Drucklebensdauer, erhalten, wenn vernetzte organische Harzteilchen insbesondere als in der Schicht (A) enthaltener Latex verwendet werden.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0030]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im Detail beschrieben.

**[0031]** Der erfindungsgemässe lithografische Druckplattenvorläufer ist ein lithografischer Druckplattenvorläufer, der einen Träger mit einer hydrophilen Oberfläche mit darauf in dieser Reihenfolge angeordnet einer Schicht, enthaltend einen Latex (Schicht (A)) und eine Tintenaufnahmeschicht (Schicht (B)), deren Löslichkeit zumindest entweder in Wasser oder in einer wässrigen Lösung durch Wärme verändert wird, umfasst, worin zumindest eine Schicht von entweder Schicht (A) oder Schicht (B) eine Licht/Wärme-Umwandlungsverbindung enthält. Zuerst wird eine Schicht erläutert, die einen Latex (Schicht (A)) enthält, was das Charakteristikum des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers darstellt.

## Latex enthaltende Schicht (Schicht (A))

**[0032]** "Eine Schicht, enthaltend Latex (nachstehend als Schicht (A) bezeichnet)" zur erfindungsgemässen Verwendung bedeutet eine Schicht, enthaltend zumindest einen nachstehend beschriebenen Latex.

## Latex

**[0033]** Latizes zur erfindungsgemässen Verwendung sind nicht besonders beschränkt, solange sie effektiv die in Schicht (A) und/oder Schicht (B) gebildete Wärme durch Variieren der Verteilung der Wärmeleitfähigkeit verwenden können, aber granuliert organische Teilchen werden besonders bevorzugt verwendet. Wenn ein Lösungsmittel zum Dispergieren der Harzteilchen verwendet wird, ist es erforderlich, darauf zu achten, dass Harzteilchen, die in dem Lösungsmittel nicht gelöst werden, oder ein Lösungsmittel, das die Harzteilchen nicht löst, ausgewählt werden. Wenn Harzteilchen durch ein thermoplastisches Polymer und Wärme dispergiert werden, sollten ausserdem Harzteilchen, die durch die Wärme zur Dispersion nicht schmelzen, nicht deformiert oder nicht zersetzt werden, ausgewählt werden.

**[0034]** Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Punkte, werden bevorzugt vernetzte Harzteilchen verwendet. Organische Teilchen haben eine durchschnittliche Teilchengrösse von 0,01 bis 10 µm, bevorzugt 0,05 bis 10 µm, und besonders bevorzugt 0,05 bis 5 µm. Wenn die durchschnittliche Teilchengrösse weniger als 0,01 µm beträgt, werden die Entfernungseigenschaften der Schicht (A) und die Umwandlung der Wärmeleitfähigkeitsverteilung nur mit schlechtem Ergebnis verbessert. Während die Bildschärfe der Drucke schlecht wird, und die Adhäsion der Schicht (A) an den Träger extrem schlecht wird, wenn sie mehr als 10 µm beträgt, als Ergebnis erniedrigt sich die Festigkeit des Bildbereichs.

**[0035]** Der Latexgehalt in Schicht (A) ist nicht beschränkt, beträgt aber bevorzugt 2 Gew.-% oder mehr, bevorzugter 5 Gew.-% oder mehr. Wenn der Latexgehalt weniger als 2 Gew.-% beträgt, führen die Verbesserungen der Entfernungseigenschaften der Schicht (A) und der Umwandlung der Wärmeleitfähigkeitsverteilung zu schlechten Ergebnissen.

**[0036]** Als organische Teilchen können beispielhaft Polystyrolteilchen (mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 10 µm) und Siliconharzteilchen (mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 4 µm) genannt werden. Als vernetzte Harzteilchen können beispielhaft Mikrogele, umfassend zwei oder mehr ethylenisch ungesättigte Monomere (mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 1 µm), vernetzte Harzteilchen, umfassend Styrol und Divinylbenzol (mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 10 µm), vernetzte Harzteilchen, umfassend Methylmethacrylat und Diethylenglykoldimethacrylat (mit einer Teilchengrösse von 0,01 bis 10 µm) usw., d. h. Mikrogele von Acrylatharz, vernetztem Polystyrol und vernetztem Methylmethacrylat usw. genannt werden. Diese organischen Teilchen können durch allgemeine Verfahren, wie Emulsionspolymerisation, seifenfreie Emulsionspolymerisation, Keimemulsionspolymerisation, Dispersionspolymerisation, Suspensionspolymerisation usw., hergestellt werden.

## Andere Bestandteile

**[0037]** Die folgenden Bestandteile können neben einem Latex zu der erfindungsgemässen Schicht (A), falls nötig, zugegeben werden.

## Organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht

**[0038]** Eine organische Verbindung mit hohem Molekulargewicht kann zur Schicht (A) des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zum Zweck der Erhöhung der Filmeigenschaften zugegeben werden. Beispiele organischer Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, die verwendet werden können, schliessen ein Acrylatharz, ein Methacrylatharz, ein Styrylharz, ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz, ein Polycarbonatharz, ein Polyamidharz und ein Polyacetalharz ein. Unter diesen werden ein Acrylatharz, ein Methacrylatharz, ein Styrylharz, ein Polyesterharz und ein Polyurethanharz bevorzugt verwendet, und ein Acrylatharz, ein Methacrylatharz und ein Polyurethanharz werden besonders bevorzugt verwendet.

**[0039]** Die organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, die zur Schicht (A) des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zugegeben werden, haben bevorzugt ein massagemitteltes Molekulargewicht, gemessen mittels GPC, von vorzugsweise 2.000 oder mehr, bevorzugter 5.000 bis 300.000, und zahlengemitteltes Molekulargewicht von vorzugsweise 800 oder mehr, bevorzugter 1.000 bis 250.000. Der Polydispersionsgrad (massagemitteltes Molekulargewicht /zahlengemitteltes Molekulargewicht) der organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht beträgt bevorzugt 1 oder mehr, bevorzugter 1,1 bis 10.

**[0040]** Diese organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht können jedes aus einem Zufallspolymer, einem Blockpolymer und einem Pfropfpolymer sein, aber ein Zufallspolymer ist bevorzugt.

**[0041]** Wenn diese organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht zu einer Schicht, enthaltend einen Latex, zugegeben werden, beträgt ihr Gehalt vorzugsweise 50 Gew.-% oder weniger, bevorzugter 40 Gew.-% oder weniger. Wenn der Gehalt mehr als 50 Gew.-% beträgt, werden die Entfernungseigenschaften der Schicht verschlechtert und die Beständigkeit gegen Fleckenbildung auf Nichtbildbereichen erniedrigt sich.

#### Licht/Wärme-Umwandlungsmittel

**[0042]** Die Licht/Wärme-Umwandlungsmittel, die in einer Schicht, enthaltend einen Latex des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers, enthalten sein können und Laserstrahlen absorbieren und die absorbierten Laserstrahlen in Licht umwandeln, werden nachstehend beschrieben.

**[0043]** Die erfindungsgemäss bevorzugt verwendeten Licht/Wärme-Umwandlungsmittel sind Farbstoffe und Pigmente, die effektiv Licht einer Wellenlänge von 760 bis 1.200 nm absorbieren, bevorzugter Farbstoffe und Pigmente mit einem Absorptionsmaximum bei Wellenlängen von 760 bis 1.200 nm.

**[0044]** Als Farbstoffe für diesen Zweck können die kommerziell erhältlichen und gut bekannten Farbstoffe, die beispielsweise in Senryo Binran (Dye Handbook), zusammengestellt von Yuki Gosei Kagaku Kyokai (1970) beschrieben sind, eingesetzt werden. Spezifische Beispiele dieser Farbstoffe schliessen einen Azofarbstoff, einen Metallkomplex-Azofarbstoff, einen Pyrazolonazofarbstoff, einen Anthrachinonfarbstoff, einen Phthalocyaninfarbstoff, einen Carboniumfarbstoff, einen Chinoniminfarbstoff, einen Methinfarbstoff, einen Cyaninfarbstoff und einen Metallthiolatkomplex ein.

**[0045]** Beispielsweise können ein Cyaninfarbstoff, ein Methinfarbstoff, ein Naphthochinonfarbstoff und ein Squaryliumfarbstoff beispielhaft als bevorzugte Farbstoffe genannt werden.

**[0046]** Ferner werden erfindungsgemäss auch ein Nahinfrarotabsorbierender Sensibilisator, ein substituiertes Arylbenzo(thio)pyryliumsalz, ein Trimethinthiapyryliumsalz, eine Verbindung auf Pyryliumbasis, ein Cyaninfarbstoff, ein Pentamethinthiopyryliumsalz und eine Pyryliumverbindung bevorzugt verwendet.

**[0047]** Als andere Beispiele bevorzugter Farbstoffe können beispielhaft Nahinfrarot-absorbierende Farbstoffe, offenbart in US-PS 4 756 993, als Verbindungen der Formeln (I) und (II) genannt werden.

**[0048]** Unter den oben beschriebenen Farbstoffen sind besonders bevorzugte Farbstoffe ein Cyaninfarbstoff, ein Squaryliumfarbstoff, ein Pyryliumsalz und ein Nickelthiolatkomplex.

**[0049]** Als erfindungsgemäss verwendbare Pigmente können kommerziell erhältliche und solche, die in Color Index (C. I.) Binran (Color Index Handbook), Saishin Ganryo Binran (The Latest Pigment Handbook), zusammengestellt von Nihon Ganryo Gijutsu Kyokai (1977), Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), veröffentlicht von CMC Publishing Co. (1986), Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technique), CMC Publishing Co. (1984) beschrieben sind, verwendet werden.

**[0050]** Es können verschiedene Arten von Pigmenten verwendet werden, z. B. können Schwarzpigmente, Gelbpigmente, Orangepigmente, Braunpigmente, Rotpigmente, Purpurpigmente, Blaupigmente, Grünpigmente, Fluoreszenzpigmente, Metallpulverpigmente und Polymeranhaftungspigmente genannt werden. Spezifisch können ein unlösliches Azopigment, ein Azolackpigment, ein Kondensationsazopigment, ein Chelatazopigment, ein Phthalocyaninpigment, ein Anthrachinonpigment, ein Perylenpigment, ein Perinonpigment, ein Thioidigopigment, ein Chinacridonpigment, ein Dioxazinpigment, ein Isoindolinonpigment, ein Chinonaphthalonpigment, ein Formbeizenpigment (in-mold lake pigment), ein Azinpigment, ein Nitrosopigment, ein Nitropigment, ein natürliches Pigment, ein Fluoreszenzpigment, ein anorganisches Pigment und Russ verwendet werden. Unter diesen ist Russ bevorzugt.

**[0051]** Diese Pigmente können ohne Oberflächenbehandlung verwendet werden oder sie können oberflächenbehandelt sein. Als Verfahren zur Oberflächenbehandlung können beispielhaft ein Verfahren, in dem die Oberfläche mit einem Harz und einem Wachs beschichtet wird, ein Verfahren, in dem ein Tensid angehaftet wird, und ein Verfahren in dem eine reaktive Substanz (z. B. ein Silan-Kupplungsmittel, eine Epoxyverbindung und Polyisocyanat) auf der Oberfläche eines Pigments angefügt wird, genannt werden. Diese Oberflächenbehandlungsverfahren sind in Kinzoku Sekken no Seishitsu to Oyo (Natures and Applications of Metal Soaps),

Saiwai Shobo Co., Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technique), CMC Publishing Co. (1984) und Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), CMC Publishing Co. (1986) beschrieben.

**[0052]** Diese Pigmente haben bevorzugt eine Teilchengröße von 0,01 bis 10 µm, bevorzugter 0,05 bis 1 µm, und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 µm. Wenn die Teilchengröße dieser Pigmente weniger als 0,1 µm ist, ist dies unter dem Gesichtspunkt der Stabilität der Dispersion in der Beschichtungslösung einer hochmolekulargewichtskomplexhaltigen Schicht und einer Tintenaufnahmeschicht nicht bevorzugt, während es im Hinblick auf die Gleichmäßigkeit einer latexhaltigen Schicht und einer Tintenaufnahmeschicht nach Beschichtung nicht bevorzugt ist, wenn sie 10 µm übersteigt.

**[0053]** Gut bekannte Verfahren zur Herstellung von Tinten und Tonern können als Dispersionsverfahren der Pigmente verwendet werden. Beispiele der Dispersionsvorrichtung schliessen eine Sandmühle, einen Attritor, eine Perlmühle, eine Supermühle, eine Kugelmühle, einen Impeller, einen Disperser, eine KD-Mühle, eine Kolloidmühle, ein Dynatron, eine Dreiwalzenmühle, einen Druckknetzer usw. ein und Details sind in Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), CMC Publishing Co. (1986) beschrieben.

**[0054]** Diese Farbstoffe oder Pigmente können in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt in Schicht (A) und einer Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers verwendet werden, und im Fall von Farbstoffen kann besonders bevorzugt eine Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, und im Fall von Pigmenten besonders bevorzugt eine Menge von 1,0 bis 10 Gew.-% verwendet werden. Wenn die Zugabemenge der Pigmente oder Farbstoffe weniger als 0,1 Gew.-% beträgt, erniedrigt sich die Empfindlichkeit, und wenn sie 50 Gew.-% übersteigt, ist der Nichtbildbereich dafür anfällig, beim Drucken Flecken zu bilden.

#### Feste Teilchen

**[0055]** Neben den Licht/Wärme-Umwandlungsmitteln können anorganische Teilchen und metallische Teilchen zur Schicht (A) des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zugegeben werden. Als solche anorganische Teilchen werden bevorzugt Teilchen, die nicht nur die Entfernung der Schicht (A) beschleunigen können, sondern effizient die in Schicht (A) und/oder Schicht (B) gebildete Wärme durch Variieren der Wärmeleitfähigkeitsverteilung einsetzen, verwendet.

**[0056]** Als solche anorganische Teilchen können z. B. Metalloxide, wie Zinkoxid, Titandioxid, Eisenoxid und Zirkoniumdioxid; siliciumhaltige Oxide, die selbst keine Absorption im sichtbaren Bereich aufweisen und Weissruss genannt werden, wie Kieselsäureanhydrid, hydratisiertes Calciumsilicat und hydratisiertes Aluminiumsilicat; und Tonmineraleilchen, wie Ton, Talk, Kaolin und Zeolith, verwendet werden. Ferner können als metallische Teilchen z. B. Aluminium, Kupfer, Nickel, Silber und Eisen verwendet werden. Diese anorganischen Teilchen und die metallischen Teilchen haben eine durchschnittliche Teilchengröße von 10 µm oder weniger, bevorzugt 0,01 bis 10 µm, und bevorzugter 0,1 bis 5 µm. Wenn die durchschnittliche Teilchengröße der anorganischen Teilchen und der metallischen Teilchen weniger als 0,01 µm beträgt, werden die Entfernungseigenschaften der Schicht (A) und die Umwandlung der Wärmeleitfähigkeitsverteilung nur mit schlechten Ergebnissen verbessert. Während die Bildschärfe der Drucke schlecht wird und die Adhäsion der Schicht (A) an den Träger extrem schlecht wird, wenn sie mehr als 10 µm beträgt, als Ergebnis erniedrigt sich die Festigkeit des Bildbereichs.

**[0057]** Der Gehalt an anorganischen Teilchen und an metallischen Teilchen ist nicht beschränkt, so lange der Latex in einer geeigneten Menge enthalten ist, aber der Gehalt beträgt bevorzugt 90 Gew.-% oder weniger, bevorzugter 80 Gew.-% oder weniger. Wenn der Gehalt dieser Teilchen mehr als 90 Gew.-% beträgt, wird die Bildschärfe der Drucke schlecht, und die Adhäsion der Schicht (A) an den Träger wird extrem schlecht, als Ergebnis erniedrigt sich die Festigkeit des Bildbereichs.

**[0058]** Tenside können zur Schicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zur Verbreiterung des Stabilitätsbereichs gegenüber Druckbedingungen 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.

**[0059]** Spezifische Beispiele der nicht-ionischen Tenside schliessen Sorbitantristearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantrioleat, Stearinsäuremonoglycerid, Polyoxyethylenonylphenylether usw. ein.

**[0060]** Spezifische Beispiele der amphoteren Tenside schliessen Alkyldi(aminoethyl)glycin, Alkylpolyaminoe-

thylglycinhydrochlorid, 2-Alkyl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethylimidazoliumbetain und solche vom N-Tetradecyl-N,N-betain-Typ (z. B. Amorgen K, Markenname, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) ein.

**[0061]** Der Anteil der oben beschriebenen nicht-ionischen und amphoteren Tenside im Gesamtfeststoffgehalt in Schicht (A) ist bevorzugt 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 5 Gew.-%.

#### Andere

**[0062]** Weichmacher werden zur Schicht (A) des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zur Verbesserung der Flexibilität des Films, falls erforderlich, zugegeben, z. B. können Polyethylenglykol, Tributylcitrat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dihexylphthalat, Dioctylphthalat, Tricresylphosphat, Tributylphosphat, Trioctylphosphat, Tetrahydrofurfuryloleat, Oligomere und Polymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure usw. verwendet werden.

**[0063]** Schicht (A) des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers kann im allgemeinen durch Dispergieren und Lösen jedes der oben beschriebenen Bestandteile in einem Lösungsmittel und Beschichten der Beschichtungslösung auf einen geeigneten Träger hergestellt werden. Beispiele des verwendeten Lösungsmittels schliessen Tetrahydrofuran, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, Diethylenglykoldimethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, Dimethoxyethan, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Toluol, Ethylacetat, Ethyllactat, Methyllactat, Dimethylsulfoxid, Wasser, Sulforan,  $\gamma$ -Butyrolacton usw. ein, aber die Lösungsmittel sind nicht hierauf beschränkt.

**[0064]** Diese Lösungsmittel werden alleine oder in Mischung verwendet. Wenn eine Beschichtungslösung hergestellt wird, ist die Konzentration der obigen konstitutiven Bestandteile der Schicht (A) (Gesamtfeststoffgehalt, einschliesslich der Additive) in einem Lösungsmittel bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%. Es können verschiedene Beschichtungsverfahren verwendet werden, beispielsweise können Balkenbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Sprühbeschichtung, Vorhangbeschichtung, Tauchbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Rakelbeschichtung und Walzenbeschichtung verwendet werden.

**[0065]** Tenside, z. B. in JP-A-62-170950 offenbarte Fluortenside, können zur Schicht (A) des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften zugegeben werden. Die Zugabemenge beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 0,5 Gew.-%, des Gesamtfeststoffgehalts der Schicht (A).

**[0066]** Die nach dem Beschichten und Trocknen erhaltene Beschichtungsmenge der Schicht (A) (Feststoffgehalt) variiert in Abhängigkeit vom Zweck, aber die Beschichtungsmenge eines allgemeinen lithografischen Druckplattenvorläufers beträgt vorzugsweise 0,05 bis 2,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugter 0,1 bis 1,5 g/m<sup>2</sup>.

**[0067]** Wenn die Beschichtungsmenge der Schicht (A) weniger als 0,05 g/m<sup>2</sup> beträgt, sind die Wärmeisolationseigenschaften unzureichend, die Polaritätsumwandlung (Umwandlung zu löslich oder unlöslich in Wasser oder einer wässrigen Lösung) der oberen Schicht (Schicht (B)) ist unzureichend, was Restfilm (wenn Schicht (B)) löslich gemacht wird oder die Reduktion der Festigkeit des Bildbereichs (wenn sie unlöslich gemacht wird) mit sich bringt. Während sich die Haltbarkeit der Zwischenschicht (Schicht (A)) gegenüber Kraft beim Drucken erniedrigt und die Festigkeit des Bildbereichs reduziert wird, wenn die Beschichtungsmenge mehr als 2,0 g/m<sup>2</sup> beträgt.

**[0068]** Wenn die Extinktion der Schicht (A) bei der Wellenlänge von Laserstrahlen zum Abbilden weniger als 0,3 beträgt, wird die Umwandlung der Schicht (B) unzureichend, da der Erwärmungseffekt von der niedrigeren Seite unzureichend ist. Wenn die Extinktion mehr als 2 ist, ist die zu Schicht (A) zugegebene Menge des Licht/Wärme-Umwandlungsmittels, z. B. eines Farbstoffs, zu gross, als Ergebnis wird die Festigkeit der Schicht (A) unzureichend und die Festigkeit des Bildbereichs erniedrigt sich nachteilig.

#### Tintenaufnahmeschicht

**[0069]** Eine Tintenaufnahmeschicht wird nachstehend beschrieben.

**[0070]** Jede Schicht kann als Tintenaufnahmeschicht (Schicht (B)) zur Verwendung in dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer verwendet werden, so lange die Schicht bildweise in Wasser oder einer wässrigen Lösung durch die durch Licht/Wärme-Umwandlung bei der Belichtung hervorgerufene Wärme

unlöslich gemacht wird (negativ wird).

**[0071]** Schicht (B), die negative Umwandlung durchläuft, ist eine Schicht, enthaltend eine hydrophile Verbindung mit hohem Molekulargewicht, die durch Wärme ins Hydrophobe umgewandelt wird (im folgenden manchmal als "polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom negativen Typ" bezeichnet). Bevorzugt enthält Schicht (B) eine Verbindung, die mit einem in einer alkalischen wässrigen Lösung löslichen Harz vernetzt.

Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom negativen Typ

**[0072]** "Eine Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom negativen Typ" zur Verwendung in dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer ist eine Schicht, die zumindest die in Anspruch 1 dargelegte polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom negativen Typ enthält.

Polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom negativen Typ

**[0073]** Die polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom negativen Typ zur erfindungsgemässen Verwendung ist eine hydrophile Verbindung mit hohem Molekulargewicht, die durch Wärme ins Hydrophobe, wie oben beschrieben umwandelt wird. Als eine solche Verbindung mit hohem Molekulargewicht kann beispielhaft eine hydrophile Verbindung mit hohem Molekulargewicht mit einer hydrophilen funktionellen Gruppe, die durch Wärme ins Hydrophobe umgewandelt wird, an der Seitenkette genannt werden. Von dieser Umwandlung wird verlangt, dass sie eine Umwandlung des Grads ist, dass eine Verbindung, die Affinität, wie Lösen oder Quellen in Wasser bei normaler Temperatur zeigt, die Affinität, wie Lösen oder Quellen in Wasser aufgrund der Umwandlung eines Teils oder des Gesamten der polaritätsumwandelnden funktionellen Gruppe der Seitenkette nicht mehr zeigt, wenn Wärme auf die Verbindung durch Licht/Wärme-Umwandlung nach Laserbelichtung angewandt wird.

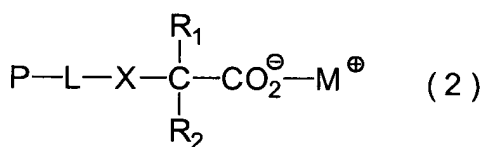
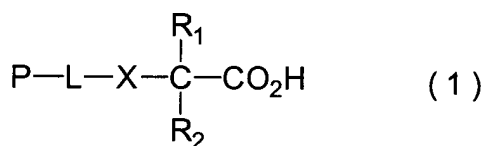
**[0074]** Der Vorgang, dass die hydrophile funktionelle Gruppe einer hydrophilen Verbindung mit hohem Molekulargewicht durch Wärme ins Hydrophobe umgewandelt wird, wird so angesehen, dass er sich in einen Vorgang, dass eine ursprünglich hydrophile funktionelle Gruppe der Seitenkette ins Hydrophobe durch die Reaktion durch Wärme umgewandelt wird, und einen Vorgang, dass eine ursprünglich hydrophile funktionelle Gruppe der Seitenkette durch Wärme zersetzt wird und die Verbindung ins Hydrophobe durch Verlust der hydrophilen funktionellen Gruppe umgewandelt wird, einteilen lässt.

**[0075]** Als ersterer Vorgang, dass eine ursprünglich hydrophile funktionelle Gruppe der Seitenkette ins Hydrophobe durch die Reaktion durch Wärme umgewandelt wird, gibt es einen Vorgang, dass die hydrophile funktionelle Gruppe mit anderen funktionellen Gruppen in dem selben Polymer durch Wärme reagiert und ins Hydrophobe umgewandelt wird, und einen Vorgang, dass die hydrophile funktionelle Gruppe durch Wärme mit anderen Verbindungen ausserhalb des Polymers reagiert und ins Hydrophobe umgewandelt wird, und eine funktionelle Gruppe kann die Umwandlung ins Hydrophobe durch diese zwei Arten von Vorgängen in Kombination durchlaufen.

**[0076]** Von den obigen Vorgängen ist ein Vorgang, dass eine ursprünglich hydrophile, funktionelle Gruppe der Seitenkette durch Wärme zersetzt wird und die Verbindung ins Hydrophobe durch Verlust der hydrophilen funktionellen Gruppe umgewandelt wird, aus dem Blickpunkt der Reaktivität bevorzugt.

**[0077]** Ferner ist es erfindungsgemäss bevorzugter für die polaritätsumwandelnde funktionelle Gruppe der Seitenkette einer polaritätsumwandelnden hydrophilen Verbindung mit hohem Molekulargewicht, dass sie vollständig ins Hydrophobe umgewandelt wird, aber wenn die Umwandlung zu einem Grad auftritt, dass die polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht die Affinität, wie Lösen oder Quellen in Wasser, nicht mehr zeigt, muss die polaritätsumwandelnde funktionelle Gruppe nicht vollständig ins Hydrophobe umgewandelt werden.

**[0078]** Die hydrophilen funktionellen Gruppen, die durch Wärme ins Hydrophobe umgewandelt werden, sind eine Carbonsäuregruppe und eine Carboxylatgruppe, dargestellt durch die folgenden Formeln (1) und (2) (aus dem Blickpunkt der Reaktivität, Lagerungsstabilität und der Diskriminierbarkeit zwischen hydrophil/hydrophob).



worin X aus der Gruppe bestehend aus den Elementen, die zur Gruppe IV bis Gruppe VI des Periodensystems gehören, den Oxiden davon, den Sulfiden davon, den Seleniden davon und den Telluriden davon ausgewählt ist; P eine Polymer-Hauptkette darstellt; -L- eine zweiwertige Verbindungsgruppe darstellt; R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die die gleichen oder verschiedene sein können, jeweils eine einwertige Gruppe darstellen; und M ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Onium darstellt.

**[0079]** Als bevorzugte Beispiele von R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> können beispielhaft eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen genannt werden, und spezifische Beispiele der Alkylgruppen schliessen eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Butylgruppe, eine Pentylgruppe, eine Hexylgruppe, eine Heptylgruppe, eine Outylgruppe, eine Nonylgruppe, eine Decylgruppe, eine Undecylgruppe, eine Dodecylgruppe, eine Tridecylgruppe, eine Hexadecylgruppe, eine Octadecylgruppe, eine Eicosylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine s-Butylgruppe, eine t-Butylgruppe, eine Isopentylgruppe, eine Neopentylgruppe, eine 1-Methylbutylgruppe, eine Isohexylgruppe, eine 2-Ethylhexylgruppe, eine 2-Methylhexylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, eine Cyclopentylgruppe und eine 2-Norborylgruppe ein. Unter diesen Gruppen sind eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine verzweigte Alkylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und eine cyclische Alkylgruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen bevorzugter.

**[0080]** Wenn R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils eine substituierte Alkylgruppe darstellen, werden einwertige nicht-metallische Atomgruppen, ausschliesslich eines Wasserstoffatoms, als Substituenten verwendet. Bevorzugte Beispiele der Substituenten der substituierten Alkylgruppe schliessen ein: ein Halogenatom (-F, -Br, -Cl, -I), eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Mercaptogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkyldithiogruppe, eine Aryldithiogruppe, eine Aminogruppe, eine N-Alkylaminogruppe, eine N,N-Diarylaminogruppe, eine N-Alkyl-N-arylamino-Gruppe, eine Acyloxygruppe, eine Carbamoyloxygruppe, eine N-Alkylcarbamoyloxygruppe, eine N-Arylcarbamoyloxygruppe, eine N,N-Dialkylcarbamoyloxygruppe, eine N,N-Diarylcarbamoyloxygruppe, eine N-Alkyl-N-arylcarbamoyloxygruppe, eine Alkylsulfoxygruppe, eine Arylsulfoxygruppe, eine Acylthiogruppe, eine Acylaminogruppe, eine N-Alkylacylaminogruppe, eine N-Arylacylaminogruppe, eine Ureidogruppe, eine N'-Alkylureidogruppe, eine N',N'-Dialkylureidogruppe, eine N'-Arylureidogruppe, eine N',N'-Diarylureidogruppe, eine N'-Alkyl-N'-arylureidogruppe, eine N-Alkylureidogruppe, eine N-Arylureidogruppe, eine N'-Alkyl-N-alkylureido-Gruppe, eine N'-Alkyl-N-arylureido-Gruppe, eine N',N'-Dialkyl-N-alkylureido-Gruppe, eine N',N'-Dialkyl-N-arylureido-Gruppe, eine N'-Aryl-N-alkylureido-Gruppe, eine N'-Aryl-N-arylureido-Gruppe, eine N',N'-Diaryl-N-alkylureido-Gruppe, eine N',N'-Diaryl-N-arylureido-Gruppe, eine N'-Alkyl-N'-aryl-N-alkylureido-Gruppe, eine N'-Alkyl-N'-aryl-N-arylureido-Gruppe, eine Alkoxy-carbonylaminogruppe, eine Aryloxy-carbonylaminogruppe, eine N-Alkyl-N-alkoxy-carbonylamino-Gruppe, eine N-Alkyl-N-aryloxy-carbonylamino-Gruppe, eine N-Aryl-N-alkoxy-carbonylamino-Gruppe, eine N-Aryl-N-aryloxy-carbonylamino-Gruppe, eine Formylgruppe, eine Acylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Aryloxy-carbonylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine N-Alkylcarbamoylgruppe, eine N,N-Dialkylcarbamoylgruppe, eine N-Arylcarbamoylgruppe, eine N,N-Diarylcarbamoylgruppe, eine N-Alkyl-N-arylcarbamoylgruppe, eine Alkylsulfinylgruppe, eine Arylsulfinylgruppe, eine Alkylsulfonylgruppe, eine Arylsulfonylgruppe, eine Sulfogruppe (-SO<sub>3</sub>H) und eine konjugierte Basengruppe davon (nachstehend als Sulfonatogruppe bezeichnet), eine Alkoxy-sulfonylgruppe, eine Aryloxy-sulfonylgruppe, eine Sulfinamoylgruppe, eine N-Alkylsulfinamoylgruppe, eine N,N-Dialkylsulfinamoylgruppe, eine N-Arylsulfinamoylgruppe, eine N,N-Diarylsulfinamoylgruppe, eine N-Alkyl-N-arylsulfinamoyl-Gruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine N-Alkylsulfamoylgruppe, eine N,N-Dialkylsulfamoylgruppe, eine N-Arylsulfamoylgruppe, eine N,N-Diarylsulfamoylgruppe, eine N-Alkyl-N-arylsulfamoyl-Gruppe, eine Phosphogruppe (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) und eine konjugierte Basengruppe davon (nachstehend als Phosphonatogruppe bezeichnet), eine Dialkylphosphonogruppe (-PO<sub>3</sub>(Alkyl)<sub>2</sub>), eine Diarylphosphonogruppe (-PO<sub>3</sub>(Aryl)<sub>2</sub>), eine Alkylarylphosphonogruppe (-PO<sub>3</sub>(Alkyl)(Aryl)), eine Monoalkylphosphonogruppe (-PO<sub>3</sub>H(Alkyl)) und eine konjugierte Basengruppe davon (nachstehend als Alkylphosphonatogruppe bezeichnet), eine Monoarylphosphonogruppe (-PO<sub>3</sub>H(Aryl)) und eine

konjugierte Basengruppe davon (nachstehend als Arylphosphonatogruppe bezeichnet), eine Phosphonoxygruppe ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ) und eine konjugierte Basengruppe davon (nachstehend als Phosphonatoxygruppe bezeichnet), eine Dialkylphosphonoxygruppe ( $-\text{OPO}_3(\text{Alkyl})_2$ ), eine Diarylphosphonoxygruppe ( $-\text{OPO}_3(\text{Aryl})_2$ ), eine Alkylarylphosphonoxygruppe ( $-\text{OPO}_3(\text{Alkyl})(\text{aryl})$ ), eine Monoalkylphosphonoxygruppe ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{Alkyl})$ ) und eine konjugierte Basengruppe davon (nachstehend als Alkylphosphonatoxygruppe bezeichnet), eine Monoarylphosphonoxygruppe ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{Aryl})$ ) und eine konjugierte Basengruppe davon (nachstehend als Arylphosphonatoxygruppe bezeichnet), eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe und eine Alkylgruppe.

**[0081]** Als spezifische Beispiele der Alkylgruppen in den Substituenten der substituierten Alkylgruppen können beispielhaft die oben beschriebenen Alkylgruppen genannt werden. Als spezifische Beispiele der Arylgruppen in den Substituenten der substituierten Alkylgruppen können beispielhaft eine Phenylgruppe, eine Biphenylgruppe, eine Naphthylgruppe, eine Tolygruppe, eine Xylylgruppe, eine Mesitylgruppe, eine Cumenylgruppe, eine Chlorphenylgruppe, eine Bromphenylgruppe, eine Chlormethylphenylgruppe, eine Hydroxyphenylgruppe, eine Methoxyphenylgruppe, eine Ethoxyphenylgruppe, eine Phenoxyphenylgruppe, eine Acetoxypheylgruppe, eine Benzoyloxyphenylgruppe, eine Methylthiophenylgruppe, eine Phenylthiophenylgruppe, eine Methylaminophenylgruppe, eine Dimethylaminophenylgruppe, eine Acetylaminophenylgruppe, eine Carboxyphenylgruppe, eine Methoxycarbonylphenylgruppe, eine Ethoxycarbonylphenylgruppe, eine Phenoxy-carbonylphenylgruppe, eine N-Phenylcarbamoylephenylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Cyanophenylgruppe, eine Sulfophenylgruppe, eine Sulfonatophenylgruppe, eine Phosphonophenylgruppe und eine Phosphonatophenylgruppe genannt werden. Als Beispiele der Alkenylgruppen in den Substituenten der substituierten Alkylgruppen können beispielhaft eine Vinylgruppe, eine 1-Propenylgruppe, eine 1-Butenylgruppe, eine Cinnamylgruppe und eine 2-Chlor-1-ethenyl-Gruppe genannt werden, und als Beispiele der Alkylgruppen können beispielhaft eine Ethinylgruppe, eine 1-Propinylgruppe, eine 1-Butinylgruppe und eine Trimethylsilylethinylgruppe genannt werden.

**[0082]** Als  $G^1$  in der Acylgruppe ( $G^1\text{CO}-$ ) können beispielhaft ein Wasserstoffatom und die oben beschriebenen Alkylgruppen und Arylgruppen genannt werden. Von diesen Substituenten schliessen bevorzugtere Gruppen ein Halogenatom ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{I}$ ), eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine N-Alkylaminogruppe, eine N,N-Dialkylaminogruppe, eine Acyloxygruppe, eine N-Alkylcarbamoyleoxygruppe, eine N-Arylcarbamoyleoxygruppe, eine Acylaminogruppe, eine Formylgruppe, eine Acylgruppe, eine Carboxylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Aryloxy-carbonylgruppe, eine Carbamoylegruppe, eine N-Alkylcarbamoylegruppe, eine N,N-Dialkylcarbamoylegruppe, eine N-Arylcarbamoylegruppe, eine N-Alkyl-N-arylcarbamoyle-Gruppe, eine Sulfogruppe, eine Sulfonatogruppe, eine Sulfamoylegruppe, eine N-Alkylsulfamoylegruppe, eine N,N-Dialkylsulfamoylegruppe, eine N-Arylsulfamoylegruppe, eine N-Alkyl-N-arylsulfamoyle-Gruppe, eine Phosphonogruppe, eine Phosphonatogruppe, eine Dialkylphosphonogruppe, eine Diarylphosphonogruppe, eine Monoalkylphosphonogruppe, eine Alkylphosphonatogruppe, eine Monoarylphosphonogruppe, eine Arylphosphonatogruppe, eine Phosphonoxygruppe, eine Phosphonatoxygruppe, eine Arylgruppe und eine Alkenylgruppe ein.

**[0083]** Andererseits können beispielhaft als Alkylengruppe in den substituierten Alkylgruppen zweiwertige organische Reste, erhalten durch Entfernen eines Wasserstoffatoms von den oben beschriebenen Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen genannt werden, bevorzugt eine geradkettige Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine verzweigte Alkylengruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und eine cyclische Alkylengruppe mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen.

**[0084]** Spezifische Beispiele der bevorzugten, durch Kombinieren der obigen Substituenten und Alkylengruppen erhaltenen substituierten Alkylgruppen schliessen eine Chlormethylgruppe, eine Brommethylgruppe, eine 2-Chlorethylgruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine Methoxymethylgruppe, eine Methoxyethoxyethylgruppe, eine Allyloxymethylgruppe, eine Phenoxyethylgruppe, eine Methylthiomethylgruppe, eine Tolythiomethylgruppe, eine Ethylaminoethylgruppe, eine Diethylaminopropylgruppe, eine Morpholinopropylgruppe, eine Acetyloxymethylgruppe, eine Benzoyloxymethylgruppe, eine N-Cyclohexylcarbamoyleoxyethylgruppe, eine N-Phenylcarbamoyleoxyethylgruppe, eine Acetylaminooethylgruppe, eine N-Methylbenzoylaminopropylgruppe, eine 2-Oxoethylgruppe, eine 2-Oxopropylgruppe, eine Carboxypropylgruppe, eine Methoxycarbonylethylgruppe, eine Allyloxy-carbonylbutylgruppe, eine Chlorphenoxy-carbonylmethylgruppe, eine Carbamoylemethylgruppe, eine N-Methylcarbamoylethylgruppe, eine N,N-Dipropylcarbamoylemethylgruppe, eine N-(Methoxyphenyl)carbamoylethylgruppe, eine N-Methyl-N-(sulfophenyl)carbamoylemethyl-Gruppe, eine Sulfobutylgruppe, einen Sulfonatobutylgruppe, eine Sulfamoylebutylgruppe, eine N-Ethylsulfamoylemethylgruppe, eine N,N-Dipropylsulfamoylepropylgruppe, eine N-Tolylsulfamoylepropylgruppe, eine N-Methyl-N-(phosphonophenyl)sulfamoylethyl-Gruppe, eine Phosphonobutylgruppe, eine Phosphonohexylgruppe, eine Diethylphosphonobutylgruppe,

eine Diphenylphosphonopropylgruppe, eine Methylphosphonobutylgruppe, eine Methylphosphonatobutylgruppe, eine Tolyphosphonohexylgruppe, eine Tolyphosphonatohexylgruppe, eine Phosphonoxypropylgruppe, eine Phosphonatoxybutylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Phenethylgruppe, eine  $\alpha$ -Methylbenzylgruppe, eine 1-Methyl-1-phenylethyl-Gruppe, eine p-Methylbenzylgruppe, eine Cinnamylgruppe, eine Allylgruppe, eine 1-Propenylmethylgruppe, eine 2-Butenylgruppe, eine 2-Methylallylgruppe, eine 2-Methylpropenylmethylgruppe, eine 2-Propinylgruppe, eine 2-Butinylgruppe und eine 3-Butinylgruppe ein.

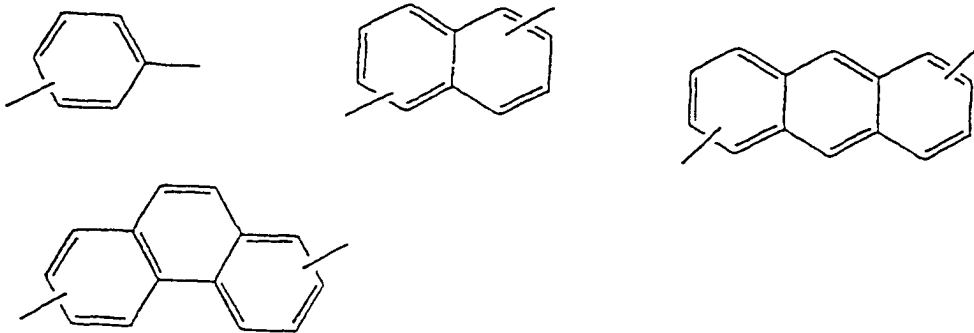
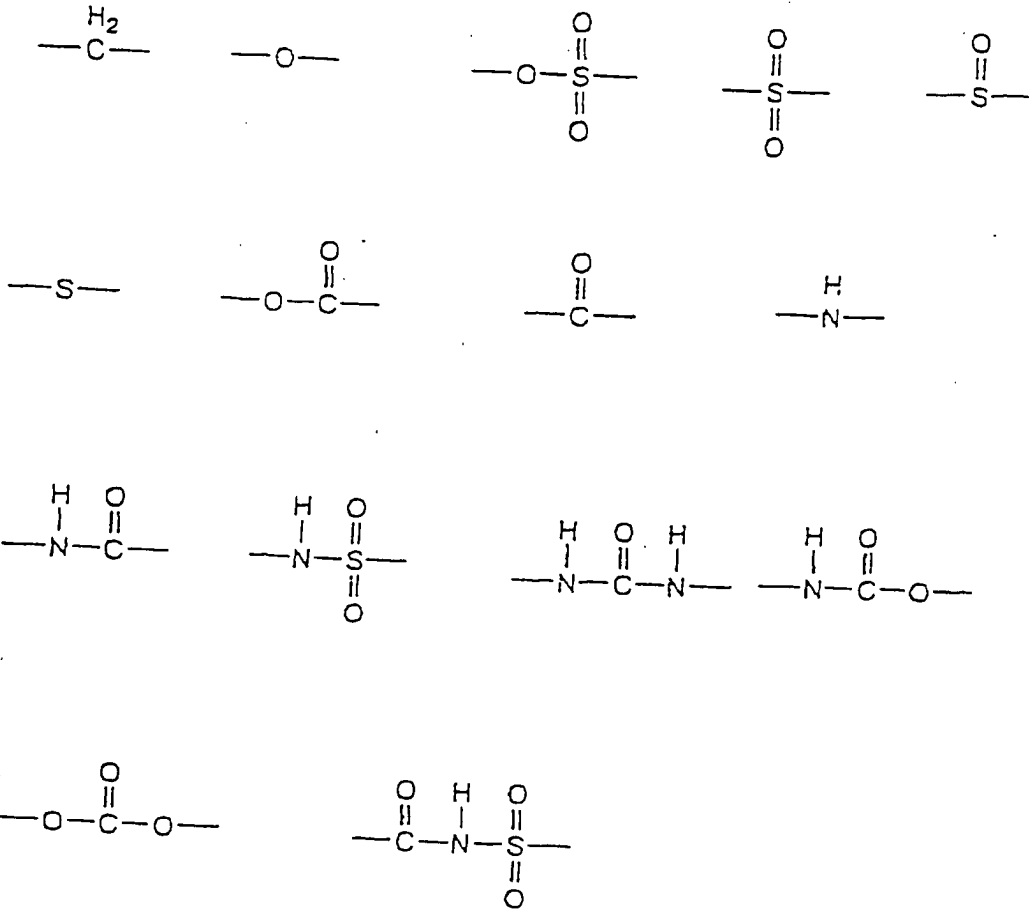
**[0085]** Wenn  $R_1$  und  $R_2$  jeweils eine Arylgruppe darstellen, schliessen die Arylgruppen einen durch 1 bis 3 Benzolringe gebildeten kondensierten Ring und einen durch einen Benzolring und einen 5-gliedrigen ungesättigten Ring gebildeten kondensierten Ring ein, und spezifische Beispiele schliessen eine Phenylgruppe, eine Naphthylgruppe, eine Anthrylgruppe, eine Phenanthrylgruppe, eine Indenylgruppe, eine Acenaphthenylgruppe und eine Fluorenylgruppe ein. Unter diesen Gruppen sind eine Phenylgruppe und eine Naphthylgruppe bevorzugter. Heterocyclische Arylgruppen sind in den Arylgruppen neben den obigen carbocyclischen Arylgruppen eingeschlossen. Als heterocyclische Arylgruppen werden diejenigen, enthaltend 3 bis 20 Kohlenstoffatome und 1 bis 5 Heteroatome, z. B. eine Pyridylgruppe, eine Furylgruppe, eine mit einem Benzolring kondensiert Chinolylgruppe, eine Benzofurylgruppe, eine Thioxanthongruppe und eine Carbazolgruppe, verwendet.

**[0086]** Wenn  $R_1$  und  $R_2$  jeweils eine substituierte Arylgruppe darstellen, sind die substituierten Arylgruppen diejenigen mit einwertigen nicht-metallischen Atomgruppen, ausschliesslich eines Wasserstoffatoms, an den ringbildenden Kohlenstoffatomen der oben beschriebenen Arylgruppen als Substituenten. Als bevorzugte Beispiele der Substituenten können beispielhaft die oben beschriebenen Alkylgruppen, substituierten Alkylgruppen und die oben als Beispiele der Substituenten in den substituierten Alkylgruppen beschriebenen Gruppen genannt werden. Bevorzugte spezifische Beispiele dieser substituierten Arylgruppen schliessen eine Biphenylgruppe, eine Tolygruppe, eine Xylylgruppe, eine Mesitylgruppe, eine Cumenylgruppe, eine Chlorphenylgruppe, eine Bromphenylgruppe, eine Fluorphenylgruppe, eine Chlormethylphenylgruppe, eine Trifluormethylphenylgruppe, eine Hydroxyphenylgruppe, eine Methoxyphenylgruppe, eine Methoxyethoxyphenylgruppe, eine Allyloxyphenylgruppe, eine Phenoxyphenylgruppe, eine Methylthiophenylgruppe, eine Tolythiophenylgruppe, eine Ethylaminophenylgruppe, eine Diethylaminophenylgruppe, eine Morpholinophenylgruppe, eine Acetyloxyphenylgruppe, eine Benzoyloxyphenylgruppe, eine N-Cyclohexylcarbamoyloxyphenylgruppe, eine N-Phenylcarbamoyloxyphenylgruppe, eine Acetylaminophenylgruppe, eine N-Methylbenzoylaminophenylgruppe, eine Carboxyphenylgruppe, eine Methoxycarbonylphenylgruppe, eine Allyloxycarbonylphenylgruppe, eine Chlorphenoxycarbonylphenylgruppe, eine Carbamoylphenylgruppe, eine N-Methylcarbamoylphenylgruppe, eine N,N-Dipropylcarbamoylphenylgruppe, eine N-(Methoxyphenyl)carbamoylphenylgruppe, eine N-Methyl-N-(sulfophenyl)carbamoylphenyl-Gruppe, eine Sulfophenylgruppe, eine Sulfonatophenylgruppe, eine Sulfamoylphenylgruppe, eine N-Ethylsulfamoylphenylgruppe, eine N,N-Dipropylsulfamoylphenylgruppe, eine N-Tolylsulfamoylphenylgruppe, eine N-Methyl-N-(phosphonophenyl)sulfamoylphenyl-Gruppe, eine Phosphonophenylgruppe, eine Phosphonatophenylgruppe, eine Diethylphosphonophenylgruppe, eine Diphenylphosphonophenylgruppe, eine Methylphosphonophenylgruppe, eine Methylphosphonatophenylgruppe, eine Tolyphosphonophenylgruppe, eine Tolyphosphonatophenylgruppe, eine Allylgruppe, eine 1-Propenylmethylgruppe, eine 2-Butenylgruppe, eine 2-Methylallylphenylgruppe, eine 2-Methylpropenylphenylgruppe, eine 2-Propinylphenylgruppe, eine 2-Butinylphenylgruppe und eine 3-Butinylphenylgruppe ein.

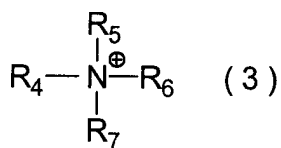
**[0087]** -X- stellt spezifisch bevorzugt -O-, -S-, -Se-, -NR<sub>3</sub>-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>- oder -PO- dar. Unter diesen sind -CO-, -SO- und -SO<sub>2</sub>- unter dem Gesichtspunkt der thermischen Reaktivität bevorzugt.

**[0088]** Bevorzugte spezifische Beispiele von  $R_3$  können aus den spezifischen Beispielen von  $R_1$  und  $R_2$  ausgewählt werden, und  $R_3$  kann gleich oder unterschiedlich wie  $R_1$  und  $R_2$  sein.

**[0089]** Die durch L dargestellte mehrwertige Verbindungsgruppe, umfassend nicht-metallische Atome, ist eine mehrwertige Verbindungsgruppe, umfassend 1 bis 60 Kohlenstoffatome, 0 bis 10 Stickstoffatome, 0 bis 50 Sauerstoffatome, 1 bis 100 Wasserstoffatome und 0 bis 20 Schwefelatome. Als spezifischere Beispiele der Verbindungsgruppe können beispielhaft diejenigen, umfassend die folgenden Struktureinheiten, in Kombination genannt werden.



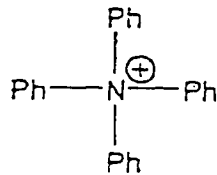
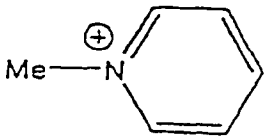
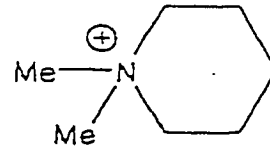
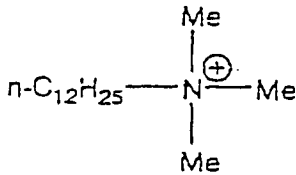
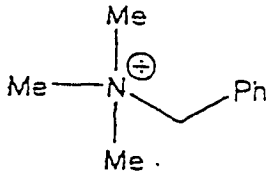
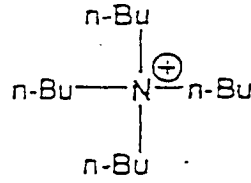
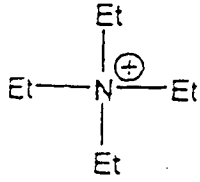
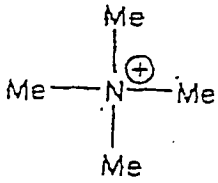
[0090] M ist nicht besonders beschränkt, so lange es ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein durch die folgende Formel (3) dargestelltes Ammoniumsalz darstellt:



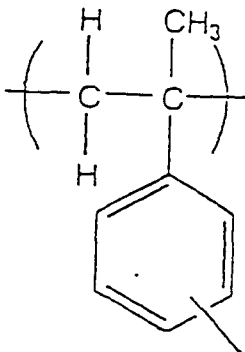
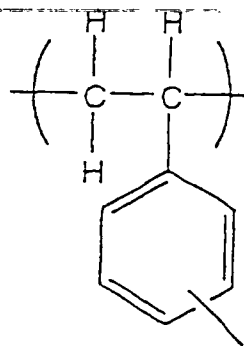
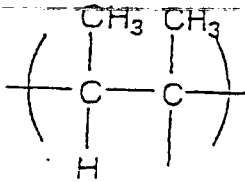
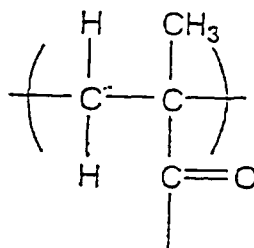
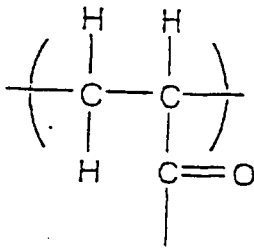
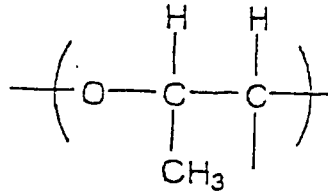
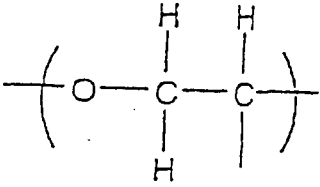
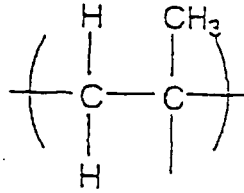
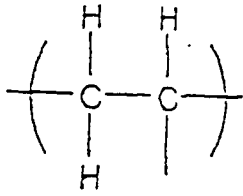
worin  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$ , die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine einwertige Gruppe darstellen.

[0091] Das durch M dargestellte Metallkation ist ausgewählt aus  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Fr^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ra^{2+}$ , bevorzugter  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Fr^+$ .

[0092] In dem durch Formel (3) dargestellten Ammoniumion sind spezifische Beispiele der durch  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  dargestellten Gruppen dieselben wie die oben beschriebenen durch  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  dargestellten Gruppen. Spezifische Beispiele der durch Formel (3) dargestellten Ammoniumionen sind nachstehend gezeigt.



[0093] Die durch P dargestellte Polymer-Hauptkette kann zumindest aus der Gruppe, bestehend aus den durch die nachstehend gezeigten Formeln dargestellten Teilstrukturen repräsentierten Monomeren ausgewählt werden.



**[0094]** Das erfindungsgemäße Polymer mit einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus den Carbonsäuregruppen und den Carboxylatgruppen, kann ein Homopolymer, umfassend eine Art von Monomer allein, oder ein Copolymer, umfassend zwei oder mehr Arten von Monomeren, alternativ ein Copolymer mit anderen Monomeren sein.

**[0095]** Als solche andere Monomere können gut bekannte Monomere, z. B. Acrylate, Methacrylate, Acrylamide, Methacrylamide, Vinylester, Styrole, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäureimide, verwendet werden. Diese Monomere können zur Verbesserung verschiedener physikalischer

Eigenschaften, wie dem Copolymerisationsgrad, der Hydrophilizität, der Hydrophobizität, der Löslichkeit, der Reaktivität und der Stabilität, verwendet werden.

**[0096]** Spezifische Beispiele der Acrylate schliessen Methylacrylat, Ethylacrylat, (n- oder i-) Propylacrylat, (n-, i-, sek- oder t-) Butylacrylat, Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Dodecylacrylat, Chloethylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypentylacrylat, Cyclohexylacrylat, Allylacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat, Pentaerythritmonoacrylat, Benzylacrylat, Methoxybenzylacrylat, Chlorbenzylacrylat, Hydroxybenzylacrylat, Hydroxyphenethylacrylat, Dihydroxyphenethylacrylat, Furfurylacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Phenylacrylat, Hydroxyphenylacrylat, Chlorphenylacrylat, Sulfamoylphenylacrylat und 2-(Hydroxyphenylcarbonyloxy)-ethylacrylat ein.

**[0097]** Spezifische Beispiele der Methacrylate schliessen Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, (n-, oder i-) Propylmethacrylat, (n-, i-, sek- oder t-) Butylmethacrylat, Amylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Chloethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxypentylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Allylmethacrylat, Trimethylolpropanmonomethacrylat, Pentaerythritmonomethacrylat, Benzylmethacrylat, Methoxybenzylmethacrylat, Chlorbenzylmethacrylat, Hydroxybenzylmethacrylat, Hydroxyphenethylmethacrylat, Dihydroxyphenethylmethacrylat, Furfurylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Hydroxyphenylmethacrylat, Chlorphenylmethacrylat, Sulfamoylphenylmethacrylat und 2-(Hydroxyphenylcarbonyloxy)ethylmethacrylat ein.

**[0098]** Spezifische Beispiele der Acrylamide schliessen Acrylamid, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Tolylacrylamid, N-(Hydroxyphenyl)acrylamid, N-(Sulfamoylphenyl)acrylamid, N-(Phenylsulfonyl)acrylamid, N-(Tolylsulfonyl)acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methyl-N-phenylacrylamid und N-Hydroxyethyl-N-methylacrylamid ein.

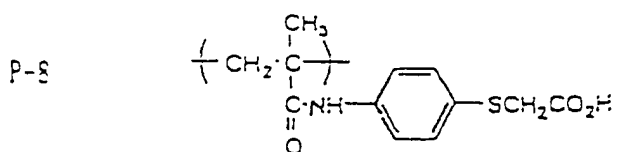
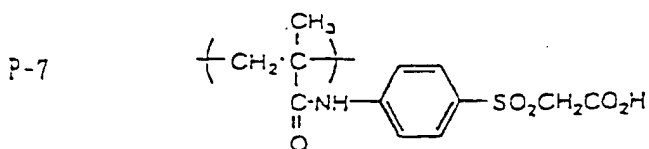
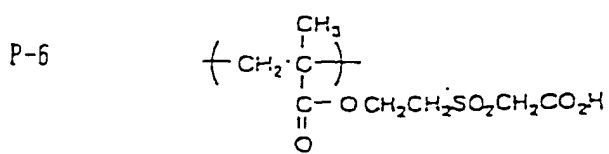
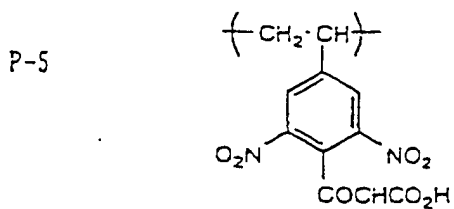
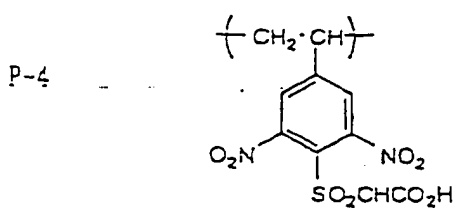
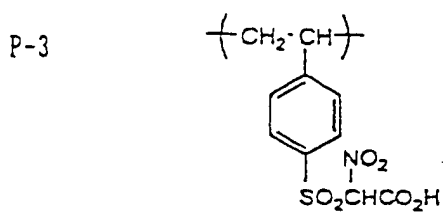
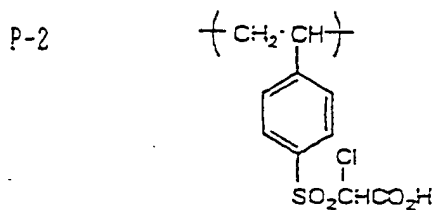
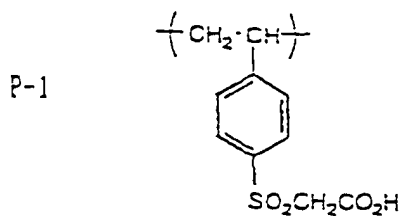
**[0099]** Spezifische Beispiele der Methacrylamide schliessen Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Propylmethacrylamid, N-Butylmethacrylamid, N-Benzylmethacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, N-Phenylmethacrylamid, N-Tolylmethacrylamid, N-(Hydroxyphenyl)methacrylamid, N-(Sulfamoylphenyl)methacrylamid, N-(Phenylsulfonyl)-methacrylamid, N-(Tolylsulfonyl)methacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N-Methyl-N-phenylmethacrylamid und N-Hydroxyethyl-N-methylmethacrylamid ein.

**[0100]** Spezifische Beispiele der Vinylester schliessen Vinylacetat, Vinylbutyrat und Vinylbenzoat ein.

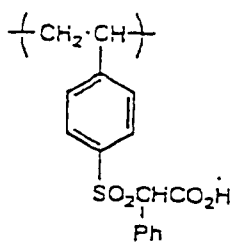
**[0101]** Spezifische Beispiele der Styrole schliessen Styrol, Methylstyrol, Dimethylstyrol, Trimethylstyrol, Ethylstyrol, Propylstyrol, Cyclohexylstyrol, Chlormethylstyrol, Trifluormethylstyrol, Ethoxymethylstyrol, Acetoxymethylstyrol, Methoxystyrol, Dimethoxystyrol, Chlorstyrol, Dichlorstyrol, Bromstyrol, Iodstyrol, Fluorstyrol und Carboxystyrol ein.

**[0102]** Der Gehalt dieser anderen Monomere, die zum Synthetisieren der Polymere zur erfindungsgemässen Verwendung verwendet werden, sollte eine ausreichende Menge zur Verbesserung verschiedener physikalischer Eigenschaften sein, aber die Menge der Carbonsäure oder die Gesamtmenge des Monomers ist 80 Gew.-% oder weniger, bevorzugter 50 Gew.-% oder weniger.

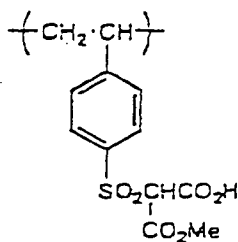
**[0103]** Spezifische Beispiele der Polymere mit einer Gruppe, zumindest ausgewählt aus einer Carbonsäuregruppe oder einer Carboxylatgruppe, die eine Decarboxylierung durch Wärme durchläuft, zur erfindungsgemässen Verwendung sind nachstehend gezeigt.



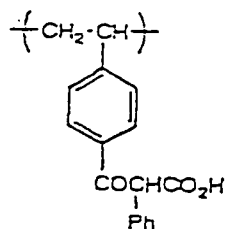
P-9



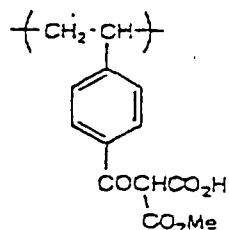
P-10



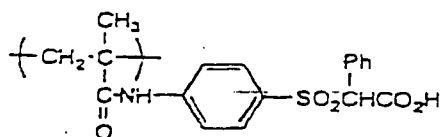
p-11



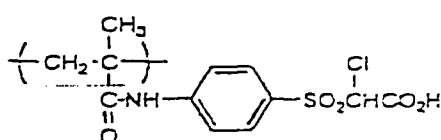
p-12



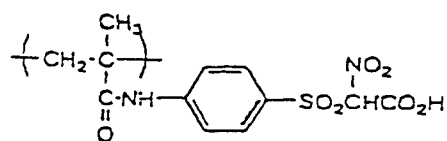
p-13



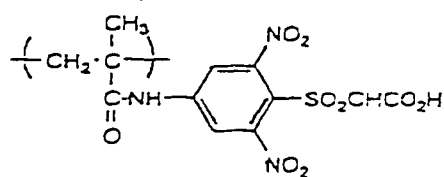
p-14



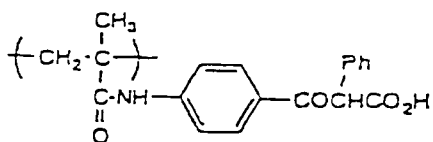
p-15



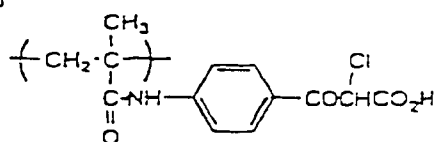
p-16



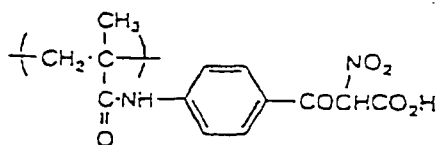
p-17



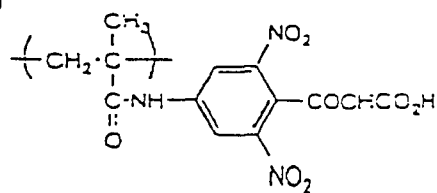
p-18



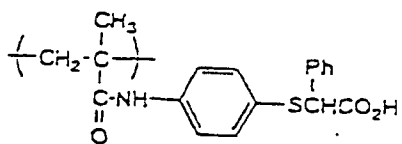
p-19



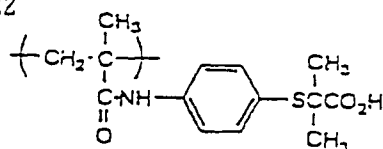
p-20



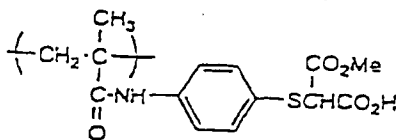
P-21



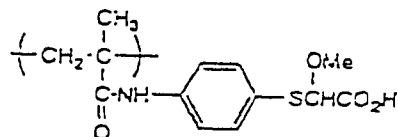
P-22



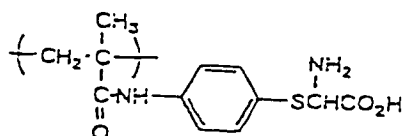
P-23



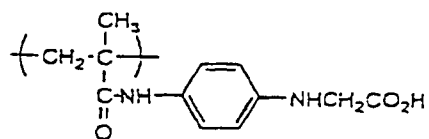
P-24



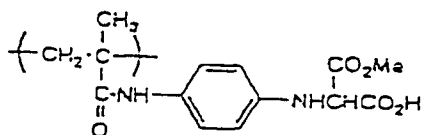
P-25



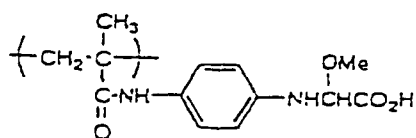
P-26



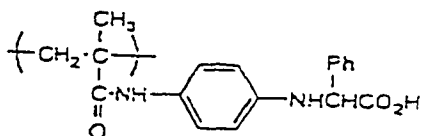
P-27



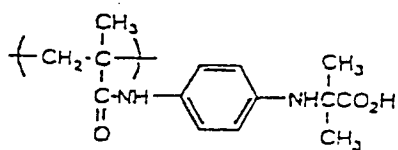
P-28



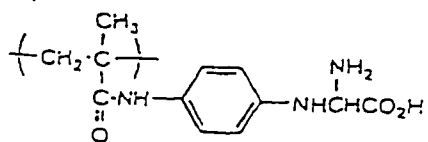
P-29

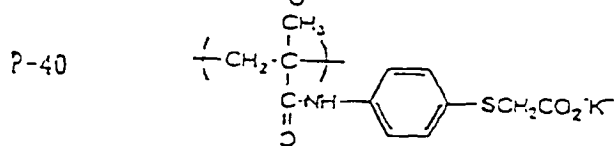
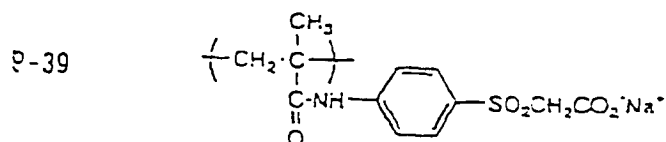
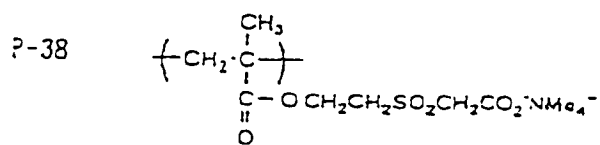
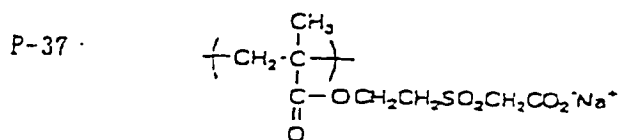
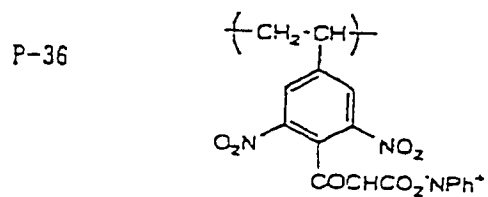
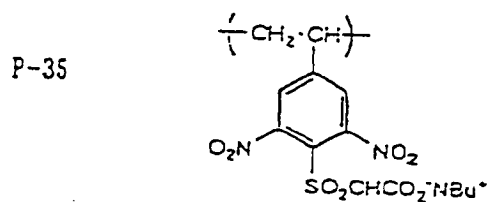
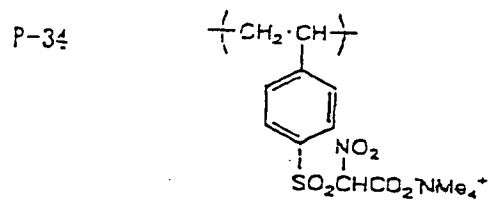
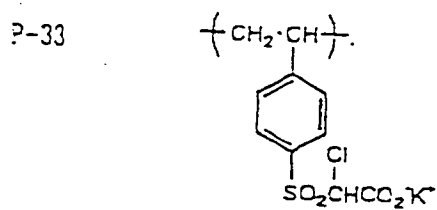
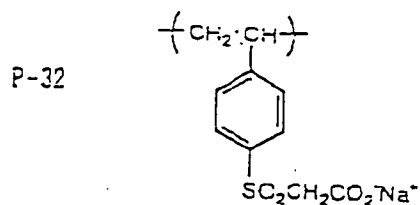


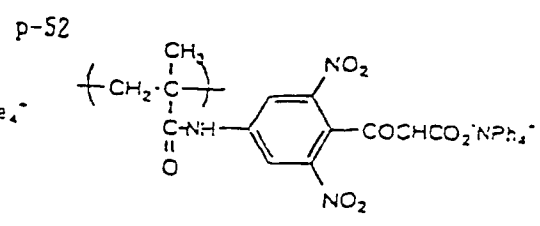
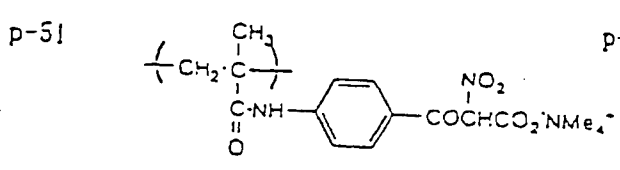
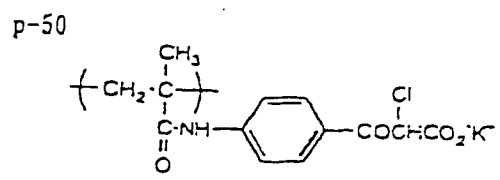
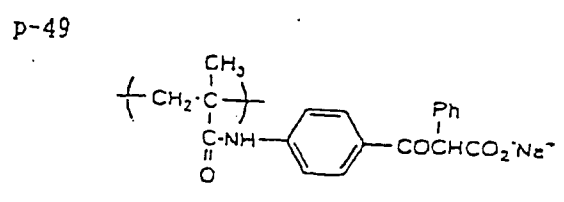
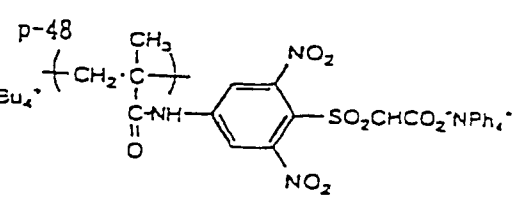
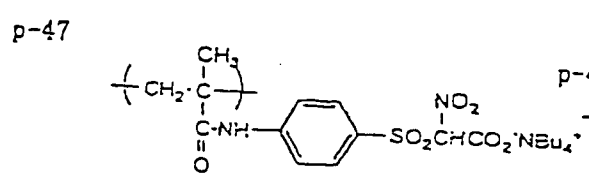
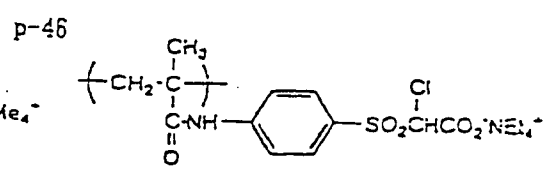
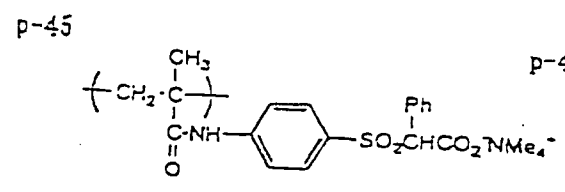
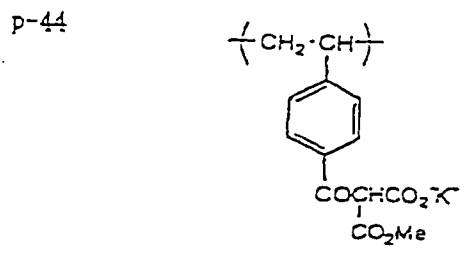
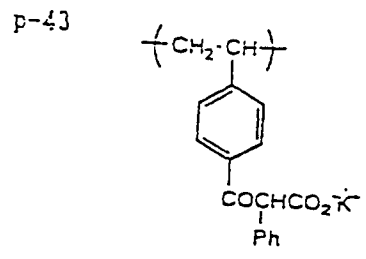
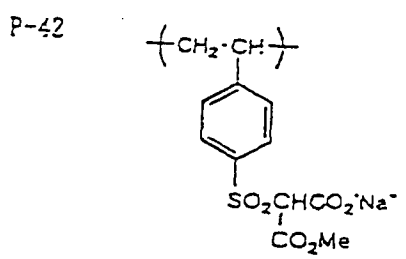
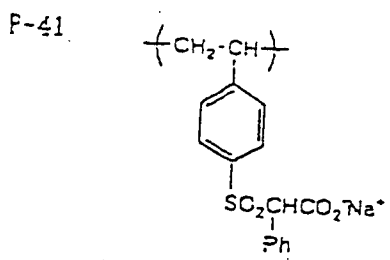
P-30



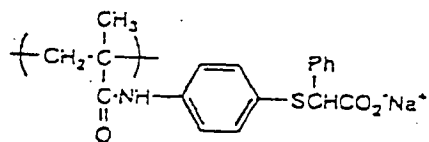
P-31



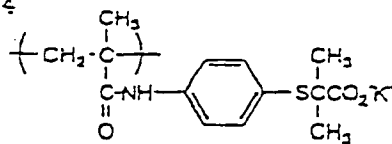




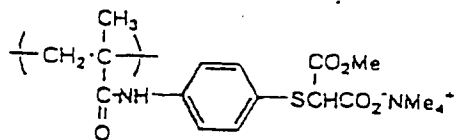
P-53



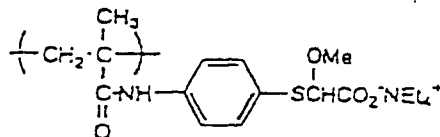
P-54



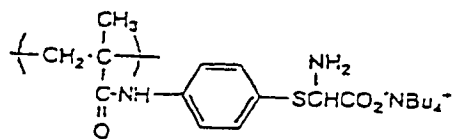
P-55



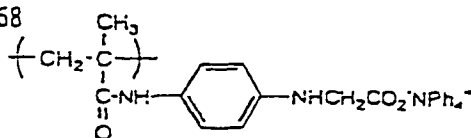
P-56



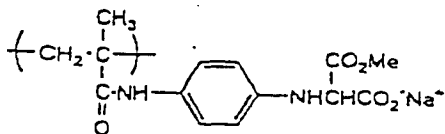
P-57



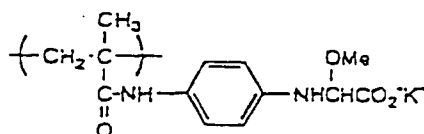
P-58



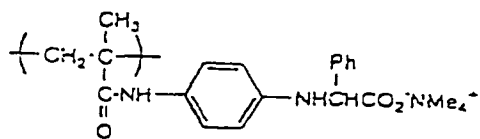
P-59



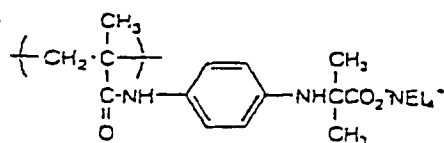
P-60



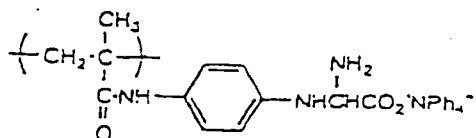
P-61



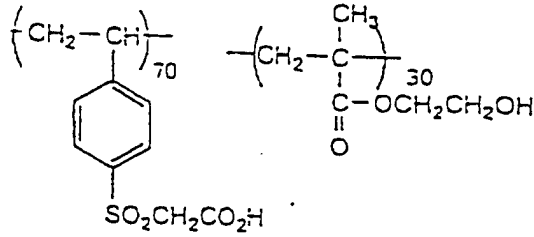
P-62



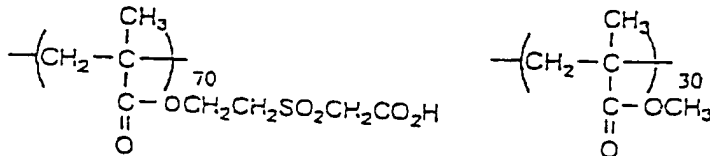
P-63



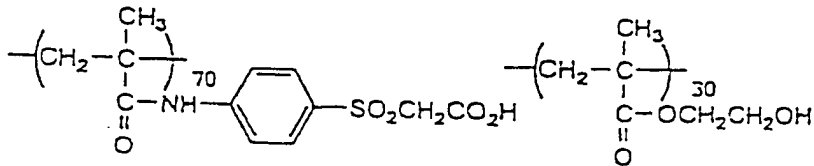
P-64



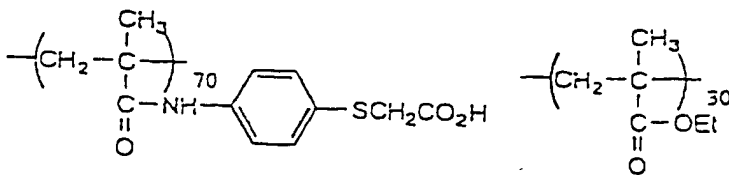
P-65



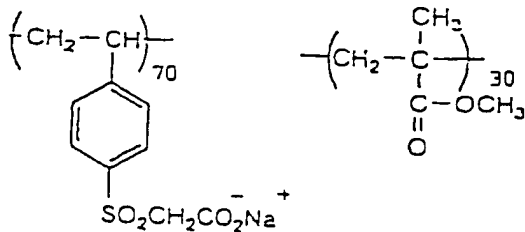
P-66



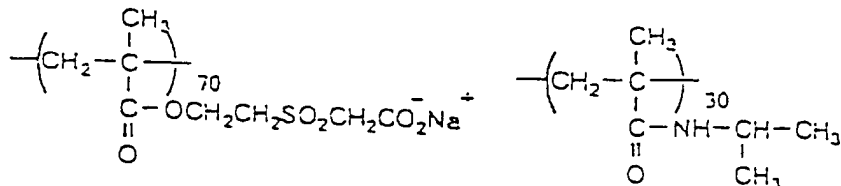
P-67



P-68



P-69



[0104] Als nächstes werden nachstehend die anderen konstitutiven Bestandteile ausser der polaritätsumwandelnden Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Negativtyp, die in der Schicht, enthaltend die polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Negativtyp, enthalten sein können, beschrieben.

## Licht/Wärme-Umwandlungsmittel

**[0105]** Die oben beschriebenen Licht/Wärme-Umwandlungsmittel können bevorzugt als die Licht/Wärme-Umwandlungsmittel verwendet werden, die zu der Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Negativtyp, zur erfindungsgemässen Verwendung zugegeben werden.

## Tensid

**[0106]** Die später beschriebenen Tenside können bevorzugt als Tenside verwendet werden, die zu der Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Negativtyp, zur erfindungsgemässen Verwendung zugegeben werden.

## Andere konstitutive Bestandteile

**[0107]** Als andere konstitutive Bestandteile ausser den oben beschriebenen Bestandteilen, die zu einer Schicht, enthaltend ein in einer alkalischen wässrigen Lösung lösliches Harz, zur erfindungsgemässen Verwendung zugegeben werden, können bevorzugt diejenigen verwendet werden, die den anderen in einer Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Positivtyp, enthaltenen konstitutiven Bestandteilen ähnlich sind.

Schicht, enthaltend eine Verbindung, vernetzbar mit dem in alkalischer wässriger Lösung löslichen Harz

**[0108]** "Eine Schicht, enthaltend eine Verbindung, vernetzbar mit einem in einer alkalischen wässrigen Lösung löslichen Harz" zur Verwendung in dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer bedeutet eine Schicht, enthaltend zumindest ein in einer alkalischen wässrigen Lösung lösliches Harz und eine unten beschriebene Verbindung, die mit dem in einer alkalischen wässrigen Lösung löslichen Harz vernetzt.

Verbindung, vernetzbar mit dem in alkalischer wässriger Lösung löslichen Harz

**[0109]** Eine Verbindung, die mit einem in einer alkalischen wässrigen Lösung löslichen Harz vernetzt (im folgenden nur als "vernetzbar Verbindung" oder "Vernetzungsmittel" bezeichnet) zur erfindungsgemässen Verwendung, bedeutet eine Verbindung, die mit einer Verbindung mit hohem Molekulargewicht reagiert und mit der Verbindung mit hohem Molekulargewicht vernetzt. Folglich muss eine vernetzbare Verbindung zwei oder mehr funktionelle Gruppen aufweisen, die zur Reaktion mit einer Verbindung mit hohem Molekulargewicht in der Lage sind. So eine Verbindung kann bevorzugt erfindungsgemäss als vernetzbare Verbindung verwendet werden, aber eine Verbindung mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen, die mit einem in alkalischer wässriger Lösung löslichen Harz vernetzbar sind, ist besonders bevorzugt.

**[0110]** Die folgenden Vernetzungsmittel werden erfindungsgemäss bevorzugt verwendet.

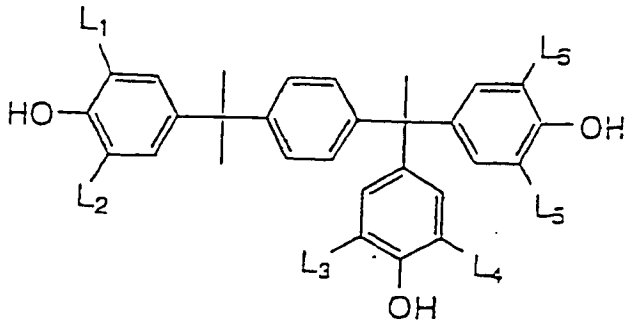
- (i) Eine aromatische Verbindung, substituiert mit einer Alkoxyethylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe.
- (ii) Eine Verbindung mit einer N-Hydroxymethylgruppe, einer N-Alkoxyethylgruppe oder eine N-Acyloxyethylgruppe.
- (iii) Eine Epoxyverbindung.

**[0111]** Diese Verbindungen werden nachstehend im Detail beschrieben.

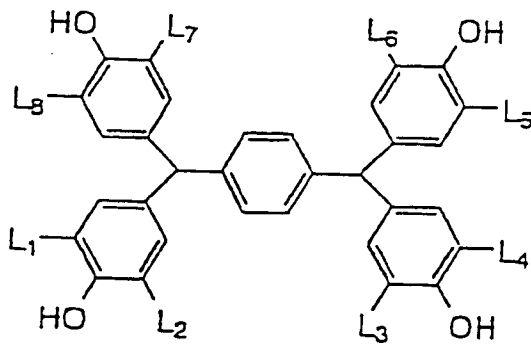
**[0112]** Als (i) können beispielhaft eine aromatische Verbindung, substituiert mit einer Alkoxyethylgruppe oder einer Hydroxymethylgruppe, z. B. aromatische Verbindungen und heterocyclische Verbindungen, mehrfach substituiert mit einer Hydroxymethylgruppe, einer Acetoxyethylgruppe oder einer Alkoxyethylgruppe, genannt werden, vorausgesetzt, dass harzartige Verbindungen, erhalten durch Polykondensation von Phenolen, die als Resolharze bekannt sind, mit Aldehyden unter basischen Bedingungen nicht eingeschlossen sind. Obwohl Resolharze ausgezeichnet in der Vernetzungseigenschaft sind, ist die Wärmestabilität unzureichend. Daher wird insbesondere wenn Resolharze, enthalten in den fotoempfindlichen Materialien, unter hohen Temperaturen über lange Zeit gelagert werden, nur mit Schwierigkeiten eine gleichmässige Entwicklung sichergestellt.

**[0113]** Von den aromatischen Verbindungen und heterocyclischen Verbindungen, mehrfach substituiert mit einer Hydroxymethylgruppe oder einer Alkoxyethylgruppe, sind Verbindungen mit einer Hydroxymethylgruppe oder einer Alkoxyethylgruppe an der der Hydroxyethylgruppe benachbarten Position bevorzugt.

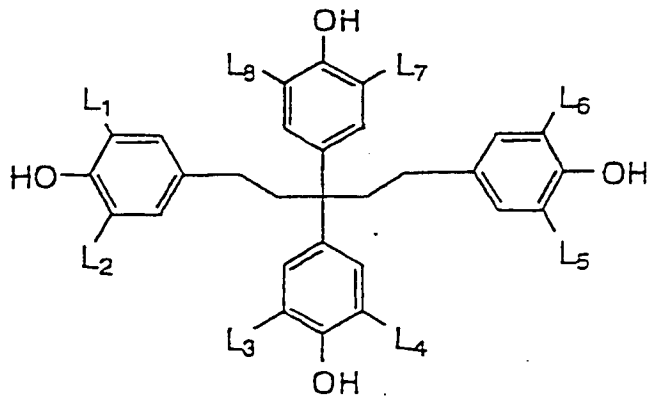
[0114] Wenn eine aromatische Verbindung mit einer Alkoxymethylgruppe substituiert ist, ist die Verbindung bevorzugt mit einer Alkoxymethylgruppe mit 18 oder weniger Kohlenstoffatomen substituiert. Die durch die folgenden Formeln (4) bis (7) dargestellten Verbindungen sind besonders bevorzugt.



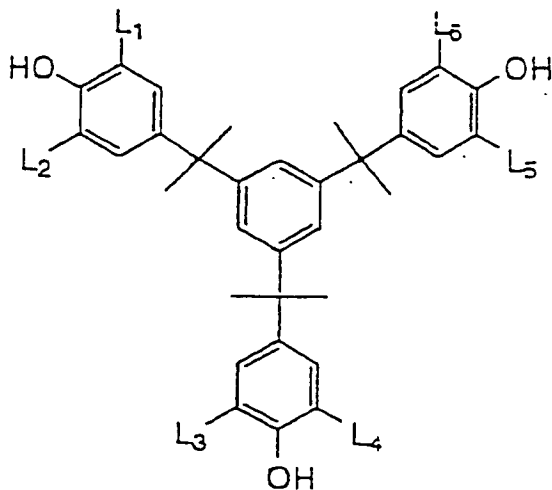
(4)



(5)



(6)



(7)

worin  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$  und  $L_5$  jeweils eine Hydroxymethylgruppe oder eine Alkoxymethylgruppe, substituiert mit einer Alkoxygruppe mit 18 oder weniger Kohlenstoffatomen, wie eine Methoxymethylgruppe oder eine Ethoxymethylgruppe, darstellen. Diese sind aufgrund ihrer hohen Vernetzungseffizienz bevorzugt und in der Lage, die Drucklebensdauer zu verbessern. Die oben aufgeführten Vernetzungsmittel können allein oder in Kombination von zwei oder mehr verwendet werden.

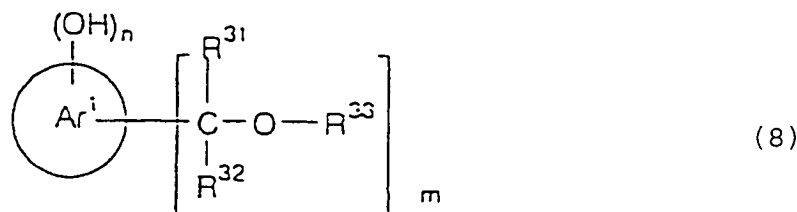
**[0115]** Als (ii) kann beispielhaft eine Verbindung mit einer N-Hydroxymethylgruppe, einer N-Alkoxymethylgruppe oder einer N-Acyroxymethylgruppe, z. B. Monomere und Oligomere von Melaminformaldehyd-Kondensationsprodukten und Harnstoffformaldehyd-Kondensationsprodukten, offenbart in EP-A-0 133 216, DE-PSen 36 34 671 und 37 11 264, und Alkoxy-substituierte Verbindungen, offenbart in EP-A-0 212 482, genannt werden.

**[0116]** Als weiter bevorzugte Beispiele können beispielhaft z. B. Melamin-Formaldehydderivate mit zumindest zwei aus einer freien N-Hydroxymethylgruppe, einer N-Alkoxymethylgruppe oder einer N-Acyloxymethylgruppe genannt werden, und N-Alkoxymethylderivate sind vor allem bevorzugt.

**[0117]** Als (iii) können beispielhaft eine Epoxyverbindung, eine Epoxyverbindung von Monomer, Dimer, Oligomer und Polymer, enthaltend eine oder mehrere Epoxygruppen, genannt werden. Zum Beispiel können beispielhaft Reaktionsprodukte von Bisphenol A und Epichlorhydrin und Reaktionsprodukte von Phenol-Formaldehydharzen mit niedrigem Molekulargewicht und Epichlorhydrin genannt werden. Zusätzlich zu diesen Verbindungen können beispielhaft Epoxyharze, offenbart in US-PS 4 026 705 und GB-PS 1 539 192, die nun verwendet werden, genannt werden.

**[0118]** Die Zugabemenge dieser Vernetzungsmittel (i), (ii) und (iii) zur erfindungsgemässen Verwendung beträgt 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der Tintenaufnahmeschicht. Wenn die Zugabemenge des Vernetzungsmittels weniger als 5 Gew.-% beträgt, wird die Haltbarkeit der erhaltenen Tintenaufnahmeschicht verschlechtert, während die Lagerungsstabilität sich nachteilig erniedrigt, wenn die Menge 80 Gew.-% übersteigt.

(iv) Ein durch die folgende Formel (8) dargestelltes Phenolderivat wird ebenfalls bevorzugt als Vernetzungsmittel verwendet.

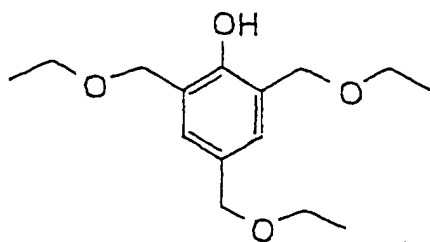


worin  $\text{Ar}^1$  einen aromatischen Kohlenwasserstoffring, der substituiert sein kann, darstellt. Aufgrund der Verfügbarkeit der Rohmaterialien ist der aromatische Kohlenwasserstoffring bevorzugt ein Benzolring, ein Naphthalinring oder ein Anthracenring. Ferner schliessen bevorzugte Beispiele der Substituenten ein Halogenatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, eine Alkylthiogruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe und eine Trifluormethylgruppe ein.  $\text{Ar}^1$  stellt besonders bevorzugt einen unsubstituierten Benzolring, einen unsubstituierten Naphthalinring oder einen Benzolring und einen Naphthalinring, substituiert mit einem Halogenatom, einer Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 oder weniger Kohlenstoffatomen, einer Alkoxygruppe mit 6 oder weniger Kohlenstoffatomen, einer Alkylthiogruppe mit 6 oder weniger Kohlenstoffatomen oder einer Nitrogruppe aus dem Grund des Erhaltens hoher Empfindlichkeit dar.

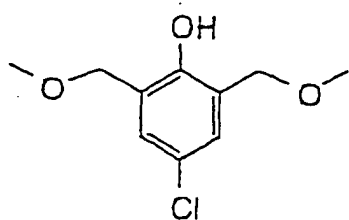
**[0119]**  $\text{R}^{31}$  und  $\text{R}^{32}$ , die gleich oder verschieden sein können, stellen jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen dar.  $\text{R}^{31}$  und  $\text{R}^{32}$  stellen jeweils besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe aus dem Grund der Einfachheit der Synthese dar.  $\text{R}^{33}$  stellt ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen dar.  $\text{R}^{33}$  stellt besonders bevorzugt eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 oder weniger Kohlenstoffatomen, z. B. eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Cyclohexylgruppe oder eine Benzylgruppe aus dem Grund des Erhaltens hoher Empfindlichkeit dar.  $m$  stellt eine ganze Zahl von 2 bis 4 dar, und  $n$  stellt eine ganze Zahl von 1 bis 3 dar.

**[0120]** Spezifische Beispiele der durch Formel (8) dargestellten Phenolderivate (Vernetzungsmittel (KZ-1) bis (KZ-8)), die erfindungsgemäss bevorzugt verwendet werden, sind nachstehend gezeigt, aber es sollte nicht so

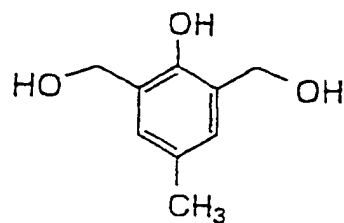
angesehen werden, wie wenn die vorliegende Erfindung darauf beschränkt wäre.



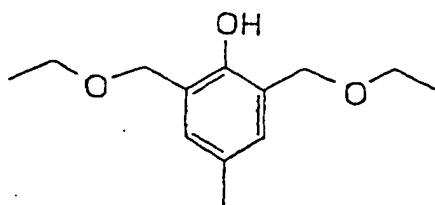
[KZ-1]



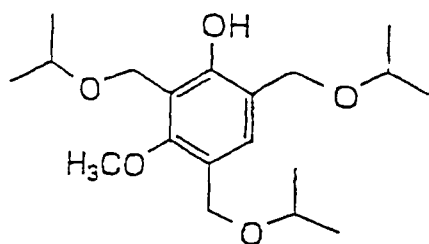
[KZ-2]



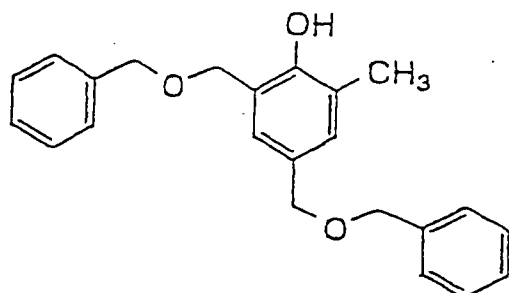
[KZ-3]



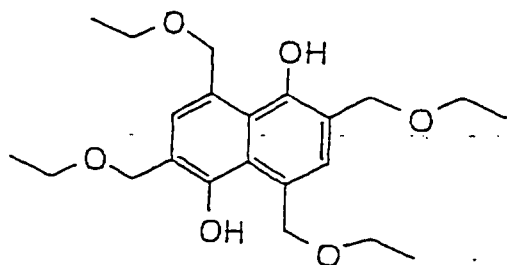
[KZ-4]



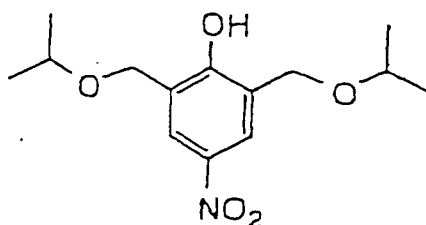
[KZ-5]



[KZ-6]



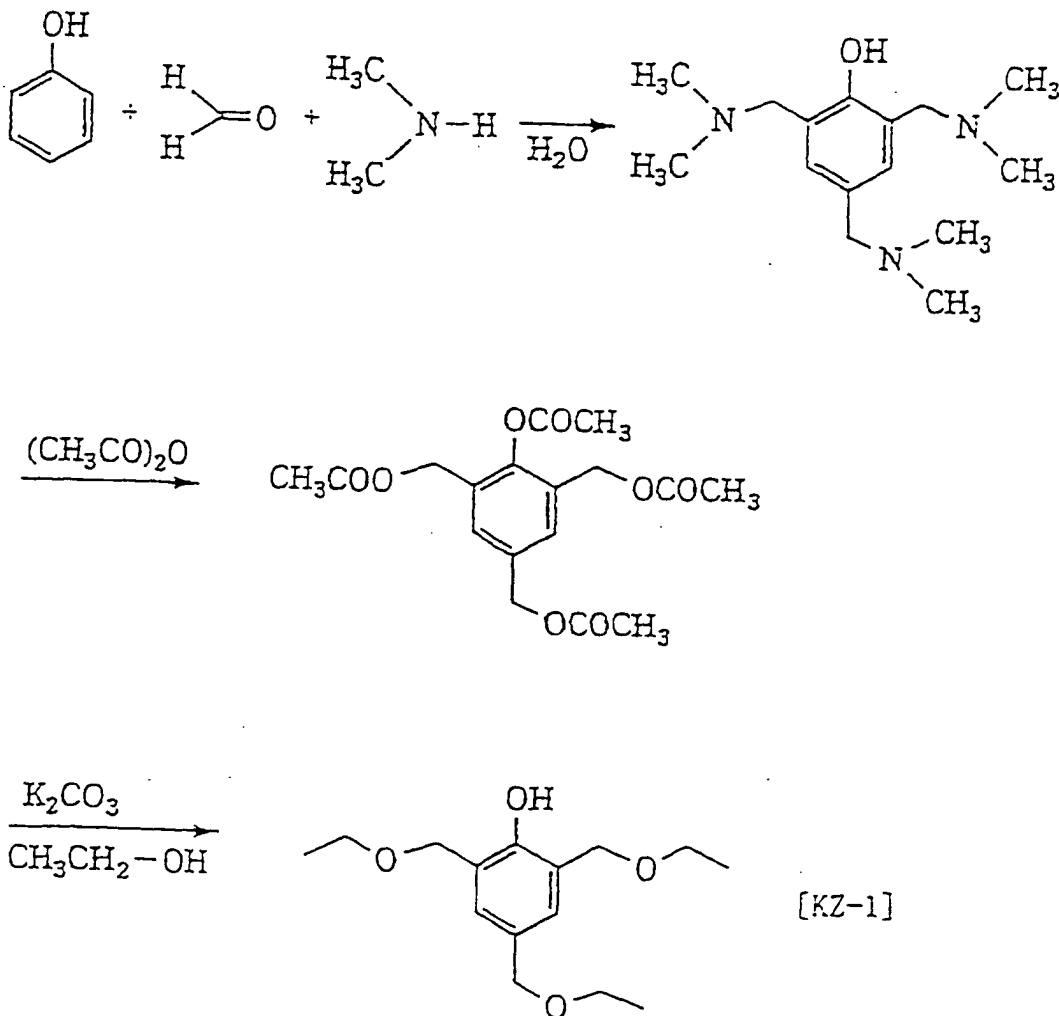
[KZ-7]



[KZ-8]

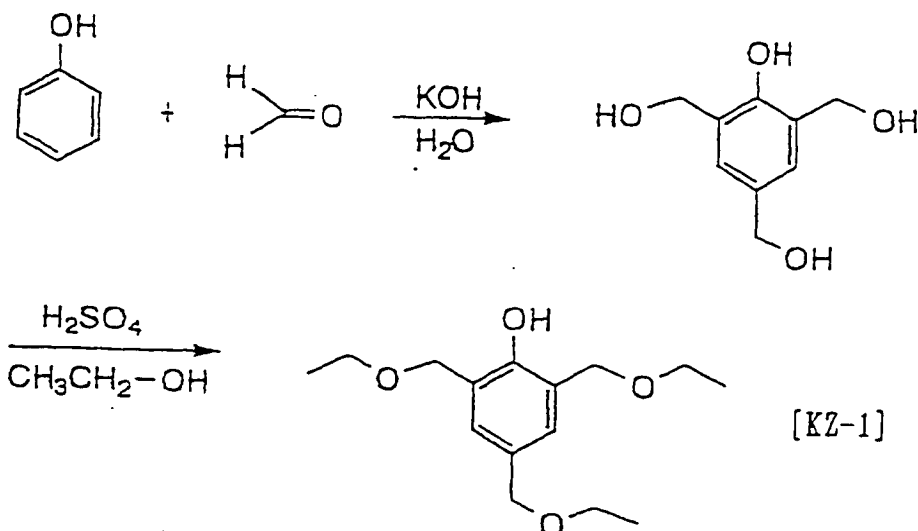
**[0121]** Diese Phenolderivate können gemäss gut bekannten Verfahren synthetisiert werden. Beispielsweise kann (KZ-1) synthetisiert werden durch die Reaktion von Phenol und Formaldehyd mit sekundärem Amin, wie Dimethylamin und Morpholin, um Tri(dialkylaminomethyl)phenol zu erhalten, und das erhaltene Produkt wird mit Essigsäureanhydrid umgesetzt, gefolgt von Umsetzung mit Ethanol in Gegenwart einer schwachen Base, wie Kaliumcarbonat, wodurch (KZ-1) wie im folgenden Reaktionsschema 1 gezeigt, erhalten wird.

## REAKTIONSSCHEMA 1



[0122] (KZ-1) kann auch durch andere Verfahren synthetisiert werden. Beispielsweise werden Phenol und Formaldehyd oder Paraformaldehyd einer Umsetzung in Gegenwart einer Base, wie KOH, unterworfen, um 2,4,5-Trihydroxymethylphenol zu erhalten, und das Reaktionsprodukt wird anschliessend einer Umsetzung mit Ethanol in Gegenwart von Säure, wie Schwefelsäure, unterworfen, wodurch (KZ-1) wie im folgenden Reaktionsschema 2 gezeigt, erhalten wird.

## REAKTIONSSCHEMA 2



**[0123]** Diese Phenolderivate können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Wenn Phenolderivate synthetisiert werden, kondensieren die Phenolderivate manchmal miteinander, um Verunreinigungen, wie Dimere oder Trimere, als Nebenprodukte zu bilden. Die hergestellten Phenolderivate können unter Intaktklassen der Verunreinigungen verwendet werden. In einem solchen Fall beträgt der Gehalt an Verunreinigungen bevorzugt 30% oder weniger, bevorzugter 20% oder weniger.

**[0124]** Phenolderivate werden erfindungsgemäss in einer Menge von 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%, basierenden auf dem Gesamtfeststoffgehalt der Tintenaufnahmeschicht, verwendet. Wenn die Zugabemenge der Phenolderivate als Vernetzungsmittel weniger als 5 Gew.-% beträgt, wird die Filmfestigkeit des Bildbereichs nach der Bildaufzeichnung verschlechtert, während die Lagerungsstabilität sich nachteilig verringert, wenn die Zugabemenge 70 Gew.-% übersteigt.

**[0125]** Als nächstes werden die anderen konstitutiven Bestandteile ausser dem in alkalischer wässriger Lösung löslichen Harz und der vernetzbaren Verbindung, die in einer Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung, enthalten sein können, nachstehend beschrieben.

#### Licht/Wärme-Umwandlungsmittel

**[0126]** Die oben beschriebenen Licht/Wärme-Umwandlungsmittel können bevorzugt als die Licht/Wärme-Umwandlungsmittel verwendet werden, die zu einer Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung, zur erfindungsgemässen Verwendung zugegeben werden.

#### Säurebildendes Mittel

**[0127]** Die später beschriebenen säurebildenden Mittel können bevorzugt als die säurebildenden Mittel verwendet werden, die zu einer Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung, zur erfindungsgemässen Verwendung zugegeben werden.

#### Sensibilisierungsfarbstoffe

**[0128]** Die oben beschriebenen Sensibilisierungsfarbstoffe enthalten in einer Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Positivtyp, können bevorzugt als die Sensibilisierungsfarbstoffe verwendet werden, die zu einer Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung zur erfindungsgemässen Verbindung zugegeben werden.

#### Tenside

**[0129]** Die später beschriebenen Tenside können bevorzugt als die Tenside verwendet werden, die zu einer Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung, zur erfindungsgemässen Verwendung zugegeben werden.

#### Andere konstitutive Bestandteile

**[0130]** Als andere konstitutive Bestandteile ausser den oben beschriebenen Bestandteilen, die zu einer Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung, zur erfindungsgemässen Verwendung zugegeben werden, können bevorzugt diejenigen verwendet werden, die anderen konstitutiven Bestandteilen, enthalten in einer Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Positivtyp, ähnlich sind.

#### Thermische wärmeempfindliche Schicht vom Fusionstyp

**[0131]** Als nächstes wird eine thermische wärmeempfindliche Schicht vom Fusionstyp beschrieben.

**[0132]** Eine thermische wärmeempfindliche Schicht vom Fusionstyp (im folgenden manchmal nur als "wärmeempfindliche Schicht" bezeichnet), kann zumindest einen Bestandteil, ausgewählt aus feinen Polymerteilchen mit einer wärmereaktiven funktionellen Gruppe, einer Mikrokapsel, enthaltend eine Verbindung mit einer wärmeempfindlichen funktionellen Gruppe, und einem thermoplastischen Polymer aus feinen Teilchen enthalten.

**[0133]** Als oben beschriebene wärmereaktive funktionelle Gruppen können beispielhaft ethylenisch ungesättigte Gruppen, die durch Polymerisation reagieren (z. B. eine Acryloylgruppe, eine Methacryloylgruppe, eine Vinylgruppe, eine Allylgruppe usw.), Isocyanatgruppen, die durch Addition reagieren oder der Block der Isocyanatgruppen und funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoffatomen der Gegenverbindungen der Reaktion (z. B. eine Aminogruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe usw.), Epoxygruppen, die durch Addition reagieren und Aminogruppen, Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen der Gegenverbindungen der Reaktion, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe und eine Aminogruppe, die durch Kondensation reagieren, und ein Säureanhydrid und eine Aminogruppe und eine Hydroxylgruppe, die durch Ringöffnungs-Addition reagieren, genannt werden. So lange eine chemische Bindung gebildet wird, können jedoch funktionelle Gruppen, die auf jede Weise reagieren, erfindungsgemäss verwendet werden.

#### Feine Polymerteilchen mit wärmereaktiven funktionellen Gruppen

**[0134]** Als feine Polymerteilchen mit wärmereaktiven funktionellen Gruppen zur Verwendung in einer thermischen wärmeempfindlichen Schicht vom Fusionstyp können beispielhaft Polymere mit einer Acryloylgruppe, einer Methacryloylgruppe, einer Vinylgruppe, einer Allylgruppe, einer Epoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe, einer Isocyanatgruppe, einem Säureanhydrid und die Schutzgruppen von ihnen speziell genannt werden. Diese funktionellen Gruppen können in die feinen Polymerteilchen bei der Polymerisation der feinen Polymerteilchen eingeschlossen werden oder können durch Verwendung einer hochpolymeren Reaktion nach Polymerisation der feinen Polymerteilchen eingeschlossen werden. Alternativ können feine Polymerteilchen durch Lösen eines Polymers mit einer wärmeempfindlichen funktionellen Gruppe in einem organischen Lösungsmittel, Emulgieren und Dispergieren der Lösung in Wasser mit einem Emulgiermittel oder einem Dispergiermittel, und dann Verdampfen des organischen Lösungsmittels hergestellt werden.

**[0135]** Wenn diese funktionellen Gruppen in die feinen Polymerteilchen bei der Polymerisation eingeschlossen werden, ist es bevorzugt, dass Monomere mit diesen funktionellen Gruppen eine Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation durchlaufen.

**[0136]** Spezifische Beispiele der Monomere mit solchen funktionellen Gruppen schliessen Allylmethacrylat, Allylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat, 2-Isocyanatoethylmethacrylat oder ihre Alkohol-Blockisocyanate usw., 2-Isocyanatoethylacrylat oder sein Alkohol-Blockisocyanat usw., 2-Aminoethylmethacrylat, 2-Aminoethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, bifunktionelles Acrylat und bifunktionelles Methacrylat ein, aber die vorliegende Erfindung ist nicht hierauf beschränkt.

**[0137]** Als Monomere ohne wärmereaktive funktionelle Gruppe, die mit diesen Monomeren copolymerisierbar sind, können beispielhaft Styrol, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat angeführt werden, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt, so lange sie Monomere sind, die keine wärmereaktiven funktionellen Gruppen haben.

**[0138]** Hochpolymerreaktionen, die im Fall, in dem eine wärmereaktive funktionelle Gruppe nach Polymerisation der feinen Polymerteilchen eingeführt wird, verwendet werden, sind z. B. in WO 96/34316 offenbart.

**[0139]** Von den obigen feinen Polymerteilchen mit einer wärmereaktiven funktionellen Gruppe sind feine Polymerteilchen, in denen die feinen Polymerteilchen miteinander durch Wärme verschmelzen, bevorzugt, und diejenigen mit hydrophilen Oberflächen, die in Wasser dispergierbar sind, sind besonders bevorzugt. Es ist bevorzugt, dass nur feine Polymerteilchen beschichtet werden, und der Kontaktwinkel des Films (Wassertropfen in Luft), hergestellt durch Trocknen bei niedrigerer Temperatur als der Koagulationstemperatur der feinen Polymerteilchen, ist niedriger als der Kontaktwinkel des Films (Wassertropfen in Luft), hergestellt durch Trocknen bei höherer Temperatur als der Koagulationstemperatur der feinen Polymerteilchen. Wenn hydrophile Polymere, wie Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol oder Oligomere oder hydrophile Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht auf den Oberflächen der feinen Polymerteilchen adsorbiert werden, dann werden die Oberflächen der feinen Polymerteilchen hydrophil gemacht, aber das Verfahren ist nicht hierauf beschränkt.

**[0140]** Die Koagulationstemperatur dieser feinen Polymerteilchen mit wärmereaktiven funktionellen Gruppen beträgt bevorzugt 70°C oder mehr, bevorzugter 100°C oder mehr, im Hinblick auf die Alterungsstabilität.

**[0141]** Diese feinen Polymerteilchen haben bevorzugt eine durchschnittliche Teilchengrösse von 0,01 bis 20 µm, bevorzugter 0,05 bis 2,0 µm, und besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 µm. Wenn die durchschnittliche Teil-

chengrösse zu gross ist, wird die Auflösung schlecht, und wenn sie zu klein ist, wird die Alterungsstabilität verschlechtert.

**[0142]** Die Zugabemenge dieser feinen Partikel mit wärmerreaktiven funktionellen Gruppen beträgt bevorzugt 50 Gew.-% oder mehr, bevorzugter 60 Gew.-% oder mehr, basierend auf dem Feststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht.

Mikrokapsel, enthaltend eine Verbindung mit wärmerreaktiver funktioneller Gruppe

**[0143]** Die in der wärmeempfindlichen Schicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers enthaltenen Mikrokapseln enthalten eine Verbindung mit einer wärmerreaktiven funktionellen Gruppe. Als Verbindung mit einer wärmerreaktiven funktionellen Gruppe können beispielhaft Verbindungen mit zumindest einer funktionellen Gruppe, ausgewählt aus einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe, einer Hydroxylgruppe, einer Carboxylgruppe, einer Carboxylatgruppe, einem Säureanhydrid, einer Aminogruppe, einer Epoxygruppe, einer Isocyanatgruppe oder dem Block von Isocyanatgruppen, genannt werden.

**[0144]** Als Verbindung mit einer polymerisierbaren ungesättigten Gruppe können Verbindungen mit zumindest einer, bevorzugt zwei oder mehr, ethylenisch ungesättigten Verbindungen, z. B. eine Acryloylgruppe, eine Methacryloylgruppe, eine Vinylgruppe oder eine Arylgruppe, genannt werden. Diese Verbindungen sind auf diesem industriellen Gebiet gut bekannt und diese Verbindungen können ohne besondere Beschränkung in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Chemische Formen sind Monomere, Präpolymere, d. h. Dimere, Trimere, Oligomere und Mischungen davon, und Copolymer davon.

**[0145]** Als spezifische Beispiele solcher Verbindungen können beispielhaft ungesättigte Carbonsäuren, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure usw.) und Ester und Amide davon genannt werden, und bevorzugt sind beispielsweise die Ester von ungesättigten Carbonsäuren und aliphatischen mehrwertigen Alkoholen und die Amide von ungesättigten Carbonsäuren und aliphatischen mehrwertigen Aminen.

**[0146]** Ferner werden auch die Additionsreaktionsprodukte von ungesättigten Carbonsäureestern oder ungesättigten Carbonsäureamiden mit nukleophilen Substituenten, wie eine Hydroxylgruppe, eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe usw., mit monofunktionellen oder polyfunktionellen Isocyanaten oder Epoxiden und die Dehydratations-Kondensationsreaktionsprodukte dieser ungesättigten Carbonsäureester oder Amide mit monofunktionellen oder polyfunktionellen Carbonsäuren bevorzugt erfindungsgemäss verwendet.

**[0147]** Ferner werden auch die Additionsreaktionsprodukte von ungesättigten Carbonsäureestern oder Amidn mit elektrophilen Substituenten, wie einer Isocyanatgruppe oder einer Epoxygruppe, mit monofunktionellem oder polyfunktionellem Alkohol, Amin und Thiol, und die Substitutionsreaktionsprodukte von ungesättigten Carbonsäureestern oder Amidn mit eliminierbaren Substituenten, wie eine Halogengruppe und eine Tosyloxygruppe, mit monofunktionellem oder polyfunktionellem Alkohol, Amin und Thiol bevorzugt erfindungsgemäss verwendet.

**[0148]** Als andere bevorzugte Beispiele können beispielhaft die Verbindungen, in denen ungesättigte Carbonsäure mit ungesättigter Phosphonsäure oder Chlormethylstyrol substituiert ist, genannt werden.

**[0149]** Spezifische Beispiele der polymerisierbaren Verbindungen von Estern von ungesättigten Carbonsäuren und aliphatischen mehrwertigen Alkoholen schliessen als Acrylate Ethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiolacrylat, Tetramethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, Trimethylolpropanacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantris(acryloyloxypropyl)ether, Trimethylolpropantriacrylat, Hexandiolacrylat, 1,4-Cyclohexandiolacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Dipentaerythritdiacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Sorbittriacrylat, Sorbittetraacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Tri(acryloyloxyethyl)isocyanurat, Polyesteracrylatoligomer usw. ein.

**[0150]** Beispiele von Methacrylaten schliessen Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolpropantriethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolacrylat, Hexandiolacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrithexamethacrylat, Sorbittrimethacrylat, Sorbittetramethacrylat, Bis[p-(3-methacryloyloxy-2-hydroxypropyl)phenyl]dimethylmethan, Bis[p-(methacryloyloxy)phenyl]dimethylmethan usw. ein.

**[0151]** Beispiele von Itaconaten schliessen Ethylenglykoldiitaconat, Propylenglykoldiitaconat, 1,3-Butandiol-diitaconat, 1,4-Butandiol-diitaconat, Tetramethylenglykoldiitaconat, Pentaerythritdiitaconat, Sorbitetraitaconat usw. ein.

**[0152]** Beispiele von Crotonaten schliessen Ethylenglykoldicrotonat, Tetramethylenglykoldicrotonat, Pentaerythritdicrotonat, Sorbitetradicrotonat usw. ein.

**[0153]** Beispiele von Isocrotonaten schliessen Ethylenglykoldiisocrotonat, Pentaerythritdiisocrotonat, Sorbitetraisocrotonat usw. ein.

**[0154]** Beispiele von Maleaten schliessen Ethylenglykoldimaleat, Triethylenglykoldimaleat, Pentaerythritdimaleat, Sorbitetramaleat usw. ein.

**[0155]** Als Beispiele anderer Ester können beispielhaft aliphatische Alkoholester, offenbart in JP-B-46-27926, JP-B-51-47334 und JP-A-57-196231, Ester mit einem aromatischen Skelett, offenbart in JP-A-59-5240, JP-A-59-5241 und JP-A-2-226149, und Ester mit einer Aminogruppe, offenbart in JP-A-1-165613, genannt werden.

**[0156]** Ferner schliessen Beispiele von Amidmonomeren von aliphatischen mehrwertigen Aminverbindungen und ungesättigten Carbonsäuren Methylenbis-acrylamid, Methylenbis-methacrylamid, 1,6-Hexamethylenbis-acrylamid, 1,6-Hexamethylenbis-methacrylamid, Diethylentriamintrisacrylamid, Xylylenbis-acrylamid, Xylylenbis-methacrylamid usw. ein.

**[0157]** Als Beispiele anderer bevorzugter Amidmonomere können beispielhaft diejenigen mit Cyclohexylenstruktur, offenbart in JP-B-54-21726, genannt werden.

**[0158]** Ferner werden auch additionspolymerisierbare Verbindungen auf Urethanbasis, hergestellt durch eine Additionsreaktion von Isocyanat und einer Hydroxylgruppe, bevorzugt verwendet, und als solche speziellen Beispiele können beispielsweise die Urethanverbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren ungesättigten Gruppen in einem Molekül, erhalten durch Zugabe eines ungesättigten Monomers mit einer Hydroxylgruppe, dargestellt durch die folgende Formel (I), zu einer Polyisocyanatverbindung mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen in einem Molekül, offenbart in JP-B-48-41708, genannt werden:



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils H oder  $\text{CH}_3$  darstellen.

**[0159]** Ferner können als bevorzugte Beispiele auch die Urethanacrylate, wie in JP-A-51-37193, JP-B-2-32293 und JP-B-2-16765 offenbart, und die Urethanverbindungen mit einem Ethylenoxidskelett, wie in JP-B-58-49860, JP-B-56-17654, JP-B-62-39417 und JP-B-62-39418 offenbart, beispielhaft genannt werden.

**[0160]** Die radikalpolymerisierbaren Verbindungen mit Aminostruktur oder Sulfidstruktur im Molekül, wie in JP-A-63-277653, JP-A-63-260909 und JP-A-1-105238 offenbart, können ebenfalls beispielhaft als bevorzugte Verbindungen genannt werden.

**[0161]** Als andere bevorzugte Beispiele können polyfunktionelle Acrylate und Methacrylate, wie Polyesteracrylate, und die durch Umsetzen von Epoxyharz und Methacrylsäure erhaltenen Epoxyacrylate, wie in JP-A-48-64183, JP-B-49-43191 und JP-B-52-30490 offenbart, beispielhaft genannt werden. Zusätzlich können auch die spezifischen ungesättigten Verbindungen, offenbart in JP-B-46-43946, JP-B-1-40337 und JP-B-1-40336, und die Verbindungen auf Vinylsulfonsäurebasis, offenbart in JP-A-2-25493, beispielhaft als bevorzugte Verbindungen genannt werden. Ferner werden die Verbindungen, enthaltend eine Perfluoralkylgruppe, offenbart in JP-A-61-22048, in einigen Fällen bevorzugt verwendet. Die in Bulletin of Nihon Setchaku Kyokai, Bd. 20, Nr. 7, Seiten 300 bis 308 (1984) als lichterhärtende Monomere und Oligomere eingeführten können in der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt verwendet werden.

**[0162]** Als bevorzugte Beispiele von Epoxyverbindungen können Glycerinpolyglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Polypropylendiglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Bisphenole und Polyphenole oder hydrierte Polyglycidylether hiervon beispielhaft genannt werden.

**[0163]** Als bevorzugte Beispiele von Isocyanatverbindungen, können Tolylendiisocyanat, Diphenylmethandi-

isocyanat, Polymethylenpolyphenylpolyisocyanat, Xylylendiisocyanat, Naphthalindiisocyanat, Cyclohexanphenylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat oder Verbindungen, erhalten durch Blocken der Verbindungen mit Alkohol oder Amin, beispielhaft genannt werden.

**[0164]** Als bevorzugte Beispiele der Aminverbindungen können Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentriamin, Hexamethylen-diamin, Propylendiamin und Polyethylenimin beispielhaft genannt werden.

**[0165]** Als bevorzugte Beispiele der Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe können beispielhaft Verbindungen mit Methylolgruppen an den Enden, mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, und Bisphenol/Polyphenole genannt werden.

**[0166]** Als bevorzugte Beispiele der Verbindungen mit einer Carboxylgruppe können beispielhaft aromatische mehrwertige Carbonsäuren, wie Pyromellitsäure, Trimellitsäure und Phthalsäure, und aliphatische mehrwertige Carbonsäuren, wie Adipinsäure, genannt werden.

**[0167]** Als bevorzugte Säureanhydride können beispielhaft Pyromellitanhydrid und Benzophenontetracarbonsäureanhydrid genannt werden.

**[0168]** Als bevorzugte Beispiele der Copolymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen können beispielhaft Allylmethacrylat-Copolymere genannt werden. Beispielsweise können Allylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymere, Allylmethacrylat/Ethylmethacrylat-Copolymere und Allylmethacrylat/Butylmethacrylat-Copolymere genannt werden.

**[0169]** Verschiedene gut bekannte Verfahren der Mikroverkapselung können erfindungsgemäss verwendet werden, z. B. ein Verfahren, das eine Koazervierung verwendet, wie in den US-PSen 2 800 457 und 2 800 458 offenbart, eine Grenzflächenpolymerisation, wie in GB-PS 990 443, US-PS 3 287 154, JP-B-38-19574, JP-B-42-446 und JP-B-42-711 offenbart, ein Polymerpräzipitationsverfahren, wie in den US-PSen 3 418 250 und 3 660 304 offenbart, ein Verfahren unter Verwendung von Isocyanatpolyol-Wandmaterialien, wie in US-PS 3 796 669 offenbart, ein Verfahren unter Verwendung von Isocyanat-Wandmaterialien, wie in US-PS 3 914 511 offenbart, ein Verfahren unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehyd-Wandmaterialien oder Harnstoff-Formaldehyd-Resorcinol-Wandmaterialien, wie in den US-PSen 4 001 140, 4 087 376 und 4 089 802 offenbart, ein Verfahren unter Verwendung von Wandmaterialien, wie Melamin-Formaldehydharze und Hydroxycellulose, wie in US-PS 4 025 445 offenbart, und das in-situ-Monomerpolymerisationsverfahren, wie in JP-B-36-9163 und JP-B-51-9079 offenbart, ein Sprühtrocknungsverfahren, wie in GB-PS 930 422 und US-PS 3 111 407 offenbart, und ein elektrolytisches Dispersionskühlverfahren, wie in den GB-PSen 952 807 und 967 074 offenbart, können beispielhaft als Mikroverkapselungsverfahren genannt werden, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt.

**[0170]** Die erfindungsgemäss bevorzugt verwendeten Mikrokapselwände haben dreidimensionale Vernetzungen und haben die Eigenschaft, in einem Lösungsmittel zu quellen. Berücksichtigt man diese Punkte, werden Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester, Polycarbonat, Polyamid und Mischungen dieser Verbindungen bevorzugt als Mikrokapselwände verwendet, und Polyharnstoff und Polyurethan sind besonders bevorzugt. Verbindungen mit wärmeaktiven funktionellen Gruppen können in diesen Mikrokapselwänden enthalten sein.

**[0171]** Die Mikrokapseln haben bevorzugt eine durchschnittliche Teilchengrösse von 0,01 bis 20  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,05 bis 2,0  $\mu\text{m}$ , und besonders bevorzugt von 0,10 bis 1,0  $\mu\text{m}$ . Wenn die durchschnittliche Teilchengrösse zu gross ist, wird die Auflösung schlecht, und wenn sie zu klein ist, wird die Alterungsstabilität verschlechtert.

**[0172]** Diese Mikrokapseln können miteinander durch Wärme verschmelzen oder nicht. Kurz gesagt wird der Inhalt in den Mikrokapseln, der an die Oberfläche der Mikrokapseln sickert oder aus den Mikrokapseln herausströmt oder in die Mikrokapselwände beim Beschichten eintritt, ausreichen, um eine chemische Reaktion durch Wärme hervorzurufen. Die Mikrokapseln können mit zu der wärmeempfindlichen Schicht zugegebenen hydrophilen Harzen oder Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht reagieren. Zwei oder mehr Arten von Mikrokapseln können entsprechend unterschiedliche funktionelle Gruppen haben, um miteinander eine Wärmereaktion zu durchlaufen.

**[0173]** Folglich ist es für Mikrokapseln bevorzugt, dass sie durch Wärme geschmolzen und miteinander verschmolzen werden, im Hinblick auf die Bildzeichnung, aber dies ist nicht essentiell.

**[0174]** Die Zugabemenge der Mikrokapseln zu einer wärmeempfindlichen Schicht beträgt bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 15 bis 40 Gew.-%, basierend auf dem Feststoffgehalt. Nicht nur eine gute Entwickelbarkeit auf der Vorrichtung, sondern auch eine gute Empfindlichkeit und Drucklebensdauer können innerhalb dieses Bereichs der Zugabemenge erhalten werden.

**[0175]** Wenn die Mikrokapseln zu einer wärmeempfindlichen Schicht zugegeben werden, kann ein Lösungsmittel, durch das der Inhalt der Mikrokapseln gelöst wird und die Mikrokapselwände quellen, zu dem Dispersionsmedium der Mikrokapseln zugegeben werden. Die Diffusion der in den Mikrokapseln enthaltenen Verbindungen mit einer wärmereaktiven funktionellen Gruppe aus den Mikrokapseln wird aufgrund eines solchen Lösungsmittels beschleunigt.

**[0176]** Das Lösungsmittel hängt von dem Dispersionsmedium der Mikrokapseln, den Wandmaterialien der Mikrokapseln, der Wanddicke und dem Inhalt der Mikrokapseln ab, aber ein Lösungsmittel kann einfach aus vielen kommerziell erhältlichen Lösungsmitteln ausgewählt werden. Beispielsweise werden Alkohole, Ether, Acetale, Ester, Ketone, mehrwertige Alkohole, Amide, Amine und Fettsäuren bevorzugt verwendet, wenn die Mikrokapseln wasserdispergierbare Mikrokapseln, umfassend ein vernetztes Polyharnstoff- oder Polyurethan-Wandmaterial, sind.

**[0177]** Spezifische Beispiele des Lösungsmittel schliessen Methanol, Ethanol, t-Butanol, n-Propanol, Tetrahydrofuran, Methyllactat, Ethyllactat, Methylethylketon, Propylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldiethylether, Ethylenglykolmonomethylether,  $\gamma$ -Butyrolacton, N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid ein. Die Lösungsmittel sind jedoch nicht darauf beschränkt, und von diesen Lösungsmitteln können zwei oder mehr als Mischung verwendet werden.

**[0178]** Lösungsmittel, die nicht in der Mikrokapsel-Dispersionslösung gelöst sind, sondern gelöst werden, wenn sie als Mischung mit den obigen Lösungsmitteln verwendet werden, können verwendet werden. Die Zugabemenge der Lösungsmittel hängt von der Kombination der Materialien ab, aber wenn die Menge weniger als der optimale Wert ist, wird die Bildzeichnung unzureichend, während die Stabilität der Dispersionslösung verschlechtert wird, wenn sie den optimalen Wert übersteigt. Die Zugabemenge beträgt im allgemeinen 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 90 Gew.-%, und bevorzugter 15 bis 85 Gew.-% der Lösungsmenge.

#### Feine thermoplastische Polymerteilchen

**[0179]** Die in Research Disclosure Nr. 33303 (Januar 1992), JP-A-9-123387, JP-A-9-131850, JP-A-9-171249, JP-A-9-171250 und EP 931 647 beschriebenen feinen thermoplastischen Polymerteilchen werden erfindungsgemäss bevorzugt verwendet. Spezifische Beispiele schliessen Homopolymere und Copolymere von Monomeren, wie Ethylen, Styrol, Vinylchlorid, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Vinylcarbazol und Mischungen hiervon ein. Polystyrol und Methylpolymethacrylat können beispielhaft als bevorzugtere unter diesen genannt werden.

**[0180]** Besonders bevorzugt sind jedoch feine Polymerteilchen mit einer wärmereaktiven funktionellen Gruppe und Mikrokapseln, enthaltend eine Verbindung mit einer wärmereaktiven funktionellen Gruppe.

#### Verbindung, die die Reaktion startet oder beschleunigt

**[0181]** Da feine Polymerteilchen mit einer wärmereaktiven funktionellen Gruppe oder Mikrokapseln, enthaltend eine Verbindung mit einer wärmereaktiven funktionellen Gruppe, in der wärmeempfindlichen Schicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers, wie oben beschrieben verwendet werden, können Verbindungen, die diese Reaktionen starten oder beschleunigen, falls erforderlich, verwendet werden. Als Verbindungen, die Reaktionen starten oder beschleunigen, können beispielhaft Verbindungen, die Radikale oder Kationen durch Wärme bilden, genannt werden, z. B. können Lophindimere, Trihalogenmethylverbindungen, Peroxide, Azoverbindungen, Oniumsalze, enthaltend ein Diazoniumsalz oder ein Diphenyliodoniumsalz, Acylphosphin und Imidosulfonat, genannt werden.

**[0182]** Diese Verbindungen können zu der wärmeempfindlichen Schicht in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, zugegeben werden. Innerhalb dieses Bereichs wird die Entwickelbarkeit auf der Vorrichtung nicht beeinträchtigt, und es können gute Start- oder Beschleunigungswirkungen der Reaktion erhalten werden.

## Hydrophiles Harz

**[0183]** Hydrophile Harze können zu der wärmeempfindlichen Schicht zugegeben werden. Es wird nicht nur die Entwickelbarkeit auf der Vorrichtung verbessert, sondern auch die Filmfestigkeit der wärmeempfindlichen Schicht selbst wird durch die Zugabe der hydrophilen Harze erhöht. Lithografische Druckplattenvorläufer, die keinen Entwicklungsvorgang benötigen, können durch Härten der hydrophilen Harze durch Vernetzen erhalten werden.

**[0184]** Als hydrophile Harze werden bevorzugt diejenigen mit einer Hydroxylgruppe, wie Hydroxyl, Carboxyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Amino, Aminoethyl, Aminopropyl und Carboxymethyl, und hydrophile Binderharze aus der Sol/Gel-Umwandlungsreihe bevorzugt verwendet.

**[0185]** Spezifische Beispiele der hydrophilen Harze schliessen Gummi arabicum, Kasein, Gelatine, Stärke-derivate, Carboxymethylcellulose und Na-Salze davon, Celluloseacetat, Natriumalginat, Vinylacetat-Maleinsäure-Copolymere, Styrol-Maleinsäure-Copolymere, Polyacrylsäuren und Salze davon, Polymethacrylsäuren und Salze davon, Homopolymere und Copolymere von Hydroxyethylmethacrylat, Homopolymere und Copolymere von Hydroxyethylacrylat, Homopolymere und Copolymere von Hydroxypropylmethacrylat, Homopolymere und Copolymere von Hydroxypropylacrylat, Homopolymere und Copolymere von Hydroxybutylmethacrylat, Homopolymere und Copolymere von Hydroxybutylacrylat, Polyethylenglykole, Hydroxypropylenpolymere und Polyvinylalkohole ein, und zusätzlich zu diesen können beispielhaft hydrolysiertes Polyvinylacetat mit einem Hydrolysegrad von zumindest 60 Gew.-%, bevorzugt zumindest 80 Gew.-%, Polyvinylformal, Polyvinylbutyral, Polyvinylpyrrolidon, Homopolymere und Copolymere von Acrylamid, Homopolymere und Copolymere von Methacrylamid und Homopolymere und Copolymere von N-Methylolacrylamid beispielhaft genannt werden.

**[0186]** Die obigen hydrophilen Harze können vernetzt sein. Als Wasserschutzmittel zum Härten der oben beschriebenen hydrophilen Harze können beispielhaft Glyoxal, Aldehyde, wie Melamin-Formaldehydharze und Harnstoff-Formaldehydharze, Methylolverbindungen, wie N-Methylolharnstoff, N-Methylolmelamin und methylierte Polyamidharze, aktive Vinylverbindungen, wie Divinylsulfon und Bis( $\beta$ -hydroxyethylsulfonsäure), Epoxyverbindungen, wie Epichlorhydrin, Polyethylenglykoldiglycidylether, Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Addukte und Polyamidepichlorhydrinharze, Esterverbindungen, wie Monochloracetat und Thioglykolat, Polycarbonsäuren, wie Polyacrylsäure, Methylvinylether-Maleinsäure-Copolymere, Borsäure, Titanilsulfat, anorganische Vernetzungsmittel, wie Salze von Cu, Al, Sn, V und Cr, und modifizierte Polyamid-Polyimid-Harze genannt werden.

**[0187]** Zusätzlich zu diesen können in Kombination vernetzende Katalysatoren, wie Ammoniumchlorid, ein Silan-Kupplungsmittel und ein Titanat-Kupplungsmittel, verwendet werden.

## Licht/Wärme-Umwandlungsmaterialien

**[0188]** Bildzeichen durch Laserbestrahlung kann dadurch bewirkt werden, dass ein Licht/Wärme-Umwandlungsmaterial in der wärmeempfindlichen Schicht enthalten ist. Insbesondere tritt die Schmelz- und Erwärmungsreaktion der feinen Teilchen wirksam durch Zugabe eines Licht/Wärme-Umwandlungsmaterials zu feinen Teilchen auf.

**[0189]** Als Licht/Wärme-Umwandlungsmaterialien sind für diesen Zweck Substanzen, die Licht von 700 nm oder mehr absorbieren, ausreichend, und verschiedene Pigmente und Farbstoffe können verwendet werden.

**[0190]** Als Pigmente zur erfindungsgemässen Verwendung können kommerziell erhältliche Pigmente und in Color Index (C. I.) Binran (Color Index Handbook), Saishin Ganryo Binran (The Latest Pigment Handbook), zusammengestellt von Nihon Ganryo Gijutsu Kyokai (1977), Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), veröffentlicht von CMC Publishing Co. (1986), und Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technique), CMC Publishing Co. (1984), beschriebene Pigmente verwendet werden.

**[0191]** Verschiedene Arten von Pigmenten können verwendet werden. Beispielsweise können Schwarzpigmente, Braunpigmente, Rotpigmente, Purpurpigmente, Blaupigmente, Grünpigmente, Fluoreszenzpigmente, Metallpulverpigmente und Polymer-Anhaftungspigmente genannt werden. Spezifisch können ein unlösliches Azopigment, ein Azolackpigment, ein Kondensationsazopigment, ein Chelatazopigment, ein Phthalocyanin-pigment, ein Anthrachinonpigment, ein Perylenpigment, ein Perinonpigment, ein Thioindigopigment, ein Chinacridonpigment, ein Dioxazinpigment, ein Isoindolinonpigment, ein Chinophthalonpigment, ein Formbeizenpigment, ein Azinpigment, ein Nitrosopigment, ein Nitropigment, ein natürliches Pigment, ein Fluoreszenzpig-

ment, ein anorganisches Pigment und Russ verwendet werden.

**[0192]** Diese Pigmente können ohne Oberflächenbehandlung verwendet werden oder können oberflächenbehandelt sein. Als Oberflächenbehandlungsverfahren können beispielhaft ein Verfahren der Oberflächenbeschichtung mit hydrophilen Harzen und lipophilen Harzen, ein Verfahren des Anheftens von Tensiden und ein Verfahren der Anlagerung von reaktiven Substanzen (z. B. Kieselsäuresol, Aluminiumoxidsol, Silan-Kuppungsmittel, Epoxyverbindungen und Polyisocyanatverbindungen) auf der Pigmentoberfläche genannt werden. Diese Oberflächenbehandlungsverfahren sind in Kinzoku Sekken no Seishitsu to Oyo (Natures and Applications of Metal Soaps), Saiwai Shobo Co., Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technique), CMC Publishing Co., (1984), und Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (The Latest Pigment Applied Technique), CMC Publishing Co. (1986), beschrieben. Von diesen Pigmenten sind Infrarotabsorbierende und Nahinfrarot-absorbierende Pigment im Hinblick darauf bevorzugt, dass sie zur Verwendung für Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen emittierende Laser geeignet sind. Russ wird bevorzugt als solch ein Infrarot-absorbierendes und Nahinfrarot-absorbierendes Pigment verwendet. Russe, die einfach mit wasserlöslichen oder hydrophilen Harzen dispergiert und mit hydrophilen Harzen oder Kieselsäuresol oberflächenbeschichtet werden, um die hydrophilen Eigenschaften nicht zu verschlechtern, werden besonders bevorzugt verwendet.

**[0193]** Pigmente haben vorzugsweise eine Teilchengröße von 0,01 bis 1 µm, bevorzugter 0,01 bis 0,5 µm.

**[0194]** Als Farbstoffe für diesen Zweck können die kommerziell erhältlichen und gut bekannten Farbstoffe, die beispielsweise in Senryo Binran (Dye Handbook), zusammengestellt von Yuki Gosei Kagaku Kyokai (1970), beschrieben sind, eingesetzt werden. Spezifische Beispiele dieser Farbstoffe schliessen einen Azofarbstoff, einen Metallkomplexazofarbstoff, einen Pyrazolonazofarbstoff, einen Anthrachinonfarbstoff, einen Phthalocyaninfarbstoff, einen Carboniumfarbstoff, einen Chinoniminfarbstoff, einen Methinfarbstoff und einen Cyaninfarbstoff ein. Unter diesen Farbstoffen sind Infrarot-absorbierende und Nahinfrarot-absorbierende Farbstoffe insbesondere im Hinblick darauf bevorzugt, dass sie zur Verwendung mit Infrarotstrahlen und Nahinfrarotstrahlen emittierenden Lasern geeignet sind.

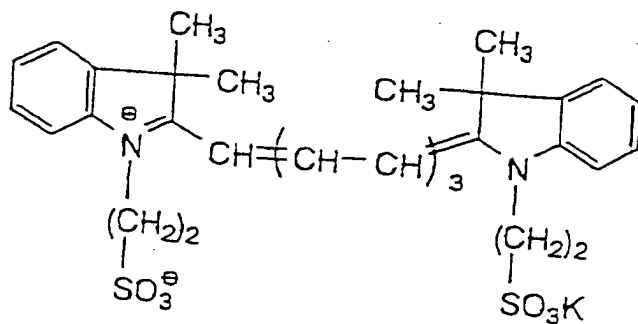
**[0195]** Als solche Farbstoffe, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen absorbieren, können beispielhaft Cyaninfarbstoffe, offenbart in JP-A-58-125246, JP-A-59-84356, JP-A-60-78787, US-PS 4 973 572 und JP-A-10-268512, Methinfarbstoffe, offenbart in JP-A-58-173696, JP-A-58-181690 und JP-A-58-194595, Naphthochinonfarbstoffe, offenbart 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, Squaryliumfarbstoffe, offenbart in JP-A-58-112792, Cyaninfarbstoffe, offenbart in GB-PS 434 875, Farbstoffe, offenbart in US-PS 4 756 993, Cyaninfarbstoffe, offenbart in US-PS 4 973 572 und Farbstoffe, offenbart in JP-A-10-268512, genannt werden.

**[0196]** Ferner werden auch Nahinfrarot-absorbierende Sensibilisierungsfarbstoffe, offenbart in US-PS 5 156 938 bevorzugt verwendet. Zusätzlich werden besonders bevorzugt substituierte Arylbenzo(thio)pyryliumsalze, offenbart in US-PS 3 881 924, Trimethinthiopyryliumsalze, offenbart in JP-A-57-142645 (entsprechend US-PS 4 327 169), Verbindungen auf Pyryliumbasis, offenbart 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, Cyaninfarbstoffe, offenbart in JP-A-59-216146, Pentamethinthiopyryliumsalze, offenbart in US-PS 4 283 475, Pyryliumverbindungen, offenbart in JP-B-5-13514 und JP-B-5-19702, Epolight III-178, Epolight III-130 und Epolight III-125 (hergestellt von Epoline Co., Ltd.) verwendet.

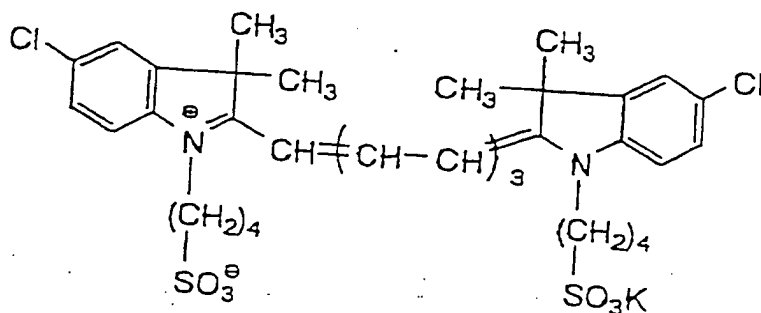
**[0197]** Unter diesen Farbstoffen werden besonders bevorzugt wasserlösliche Cyaninfarbstoffe verwendet.

**[0198]** Spezifische Beispiele dieser Verbindungen sind nachstehend gezeigt.

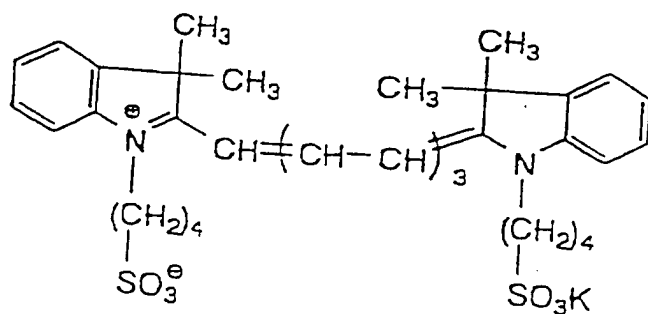
(I-1)



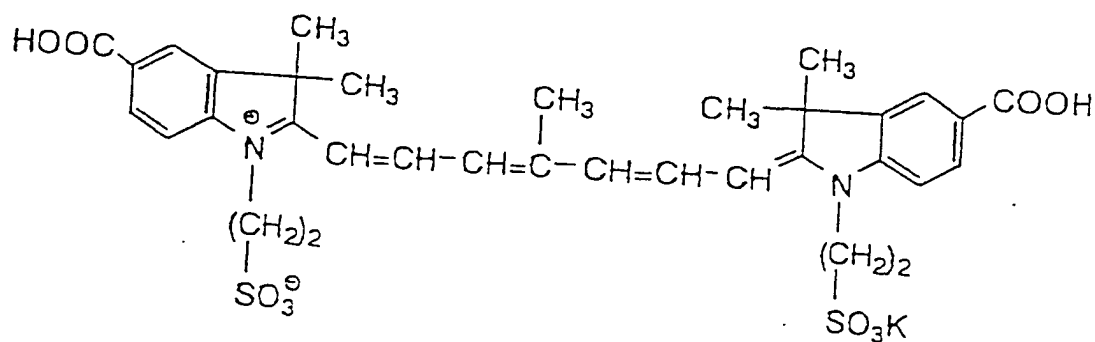
(I-2)



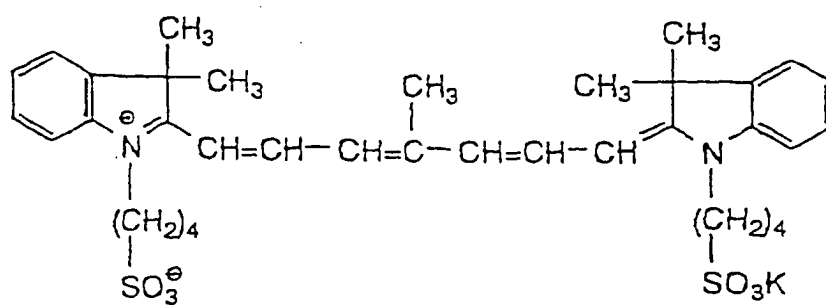
(I-3)



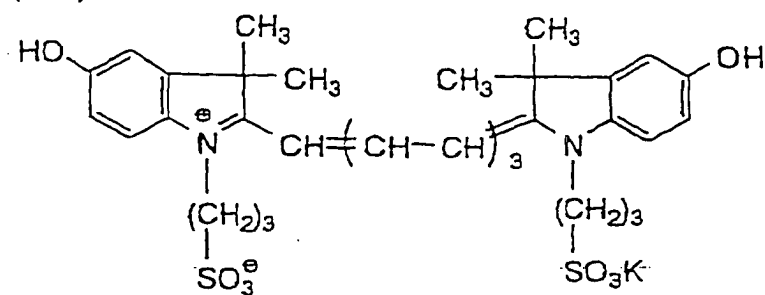
(I-4)



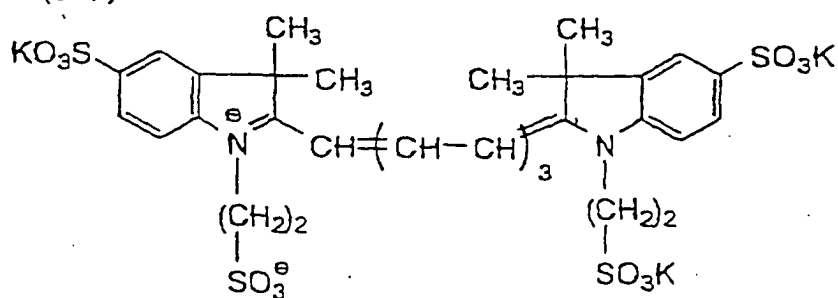
(I-5)



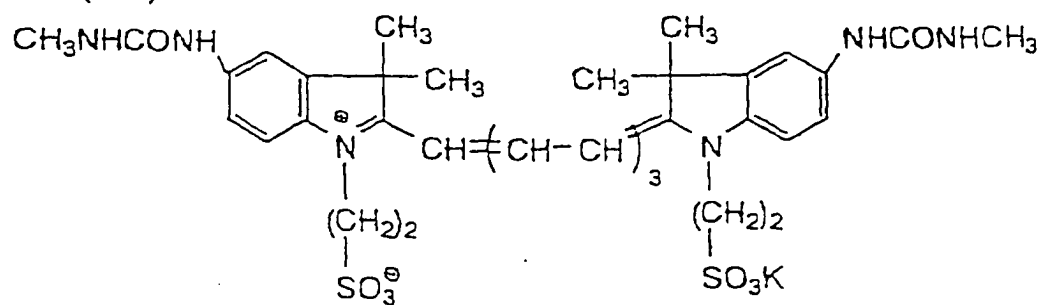
(I-6)



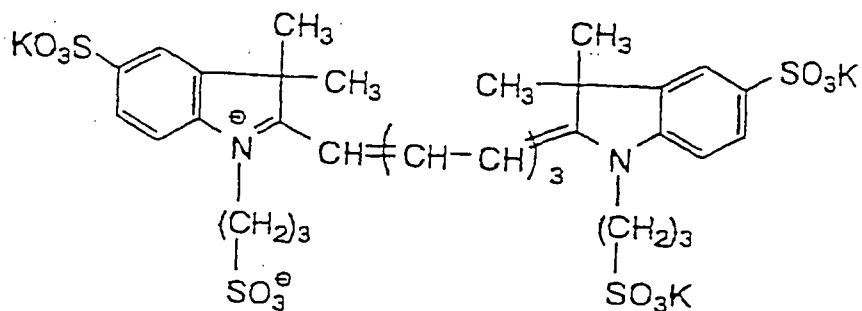
(I-7)



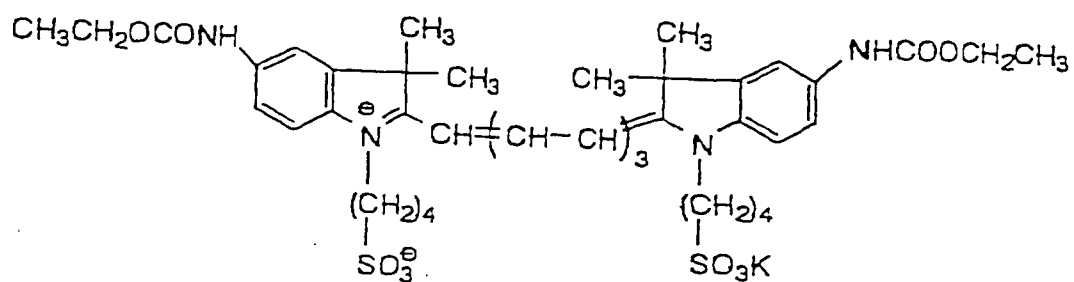
(I-8)



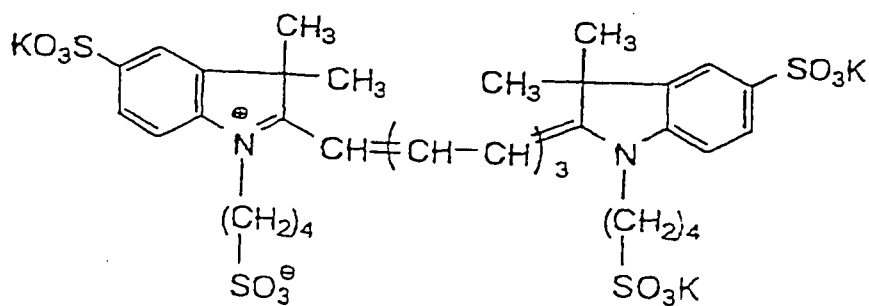
(I-9)



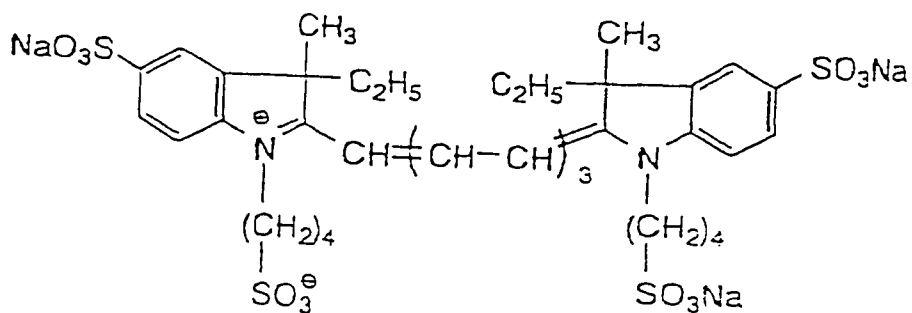
(I-10)



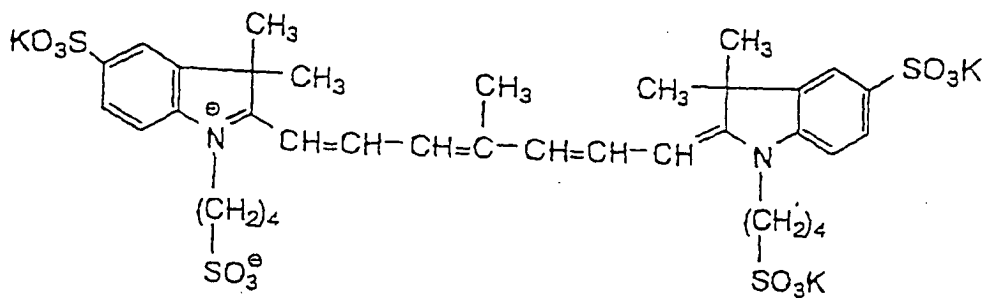
(I-11)



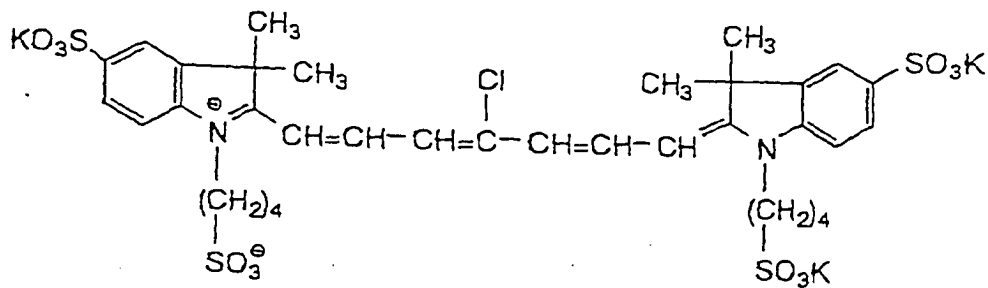
(I-12)



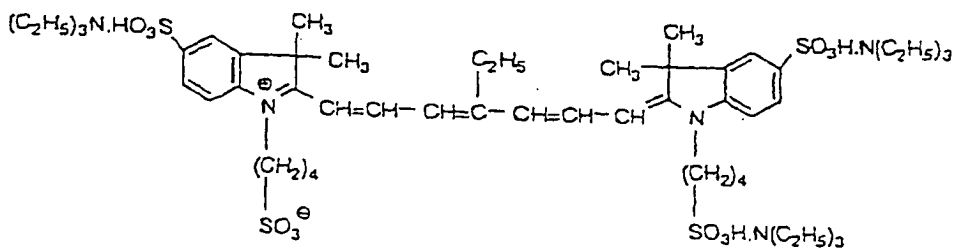
(I-13)



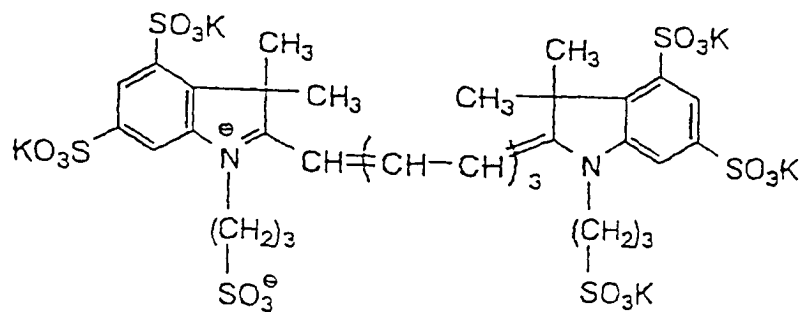
(I-14)



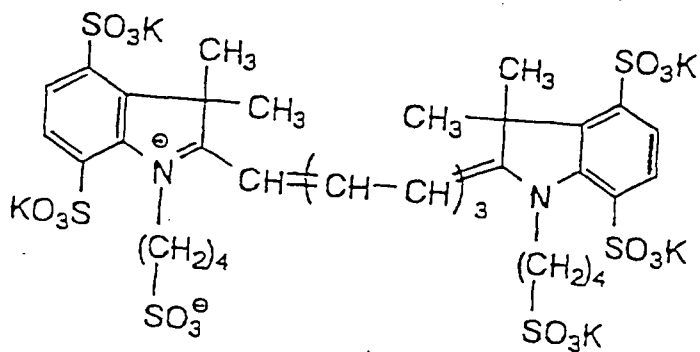
(I-15)



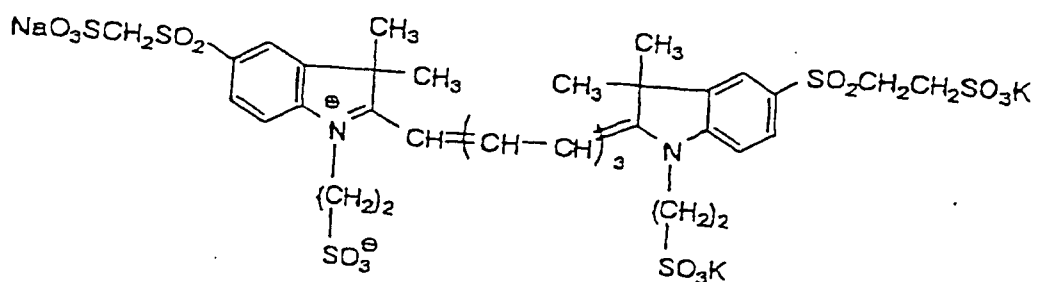
(I-16)



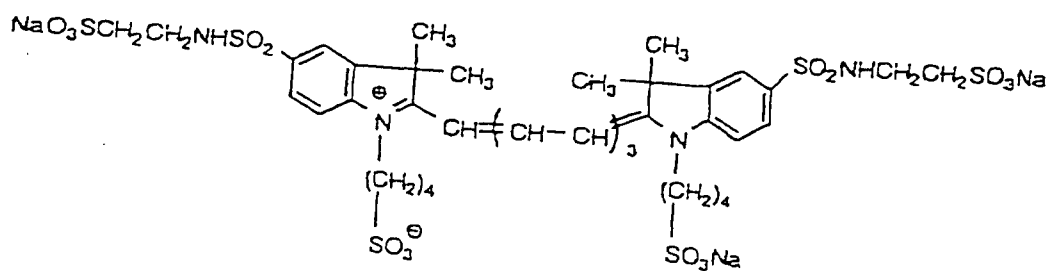
(I-17)



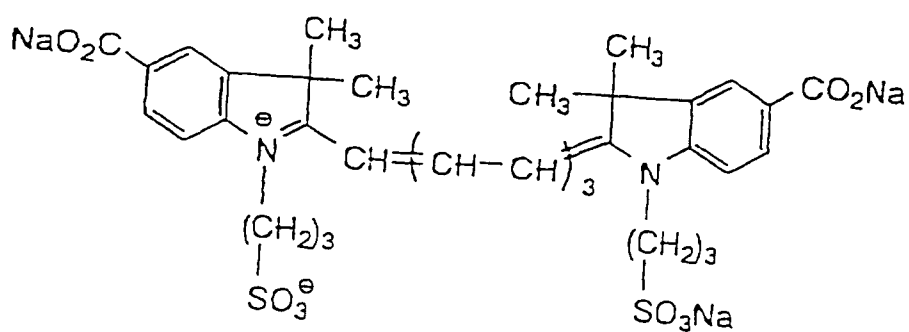
(I-18)



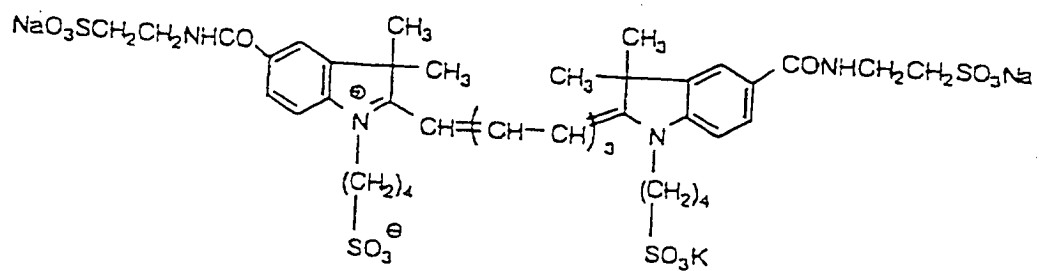
(I-19)



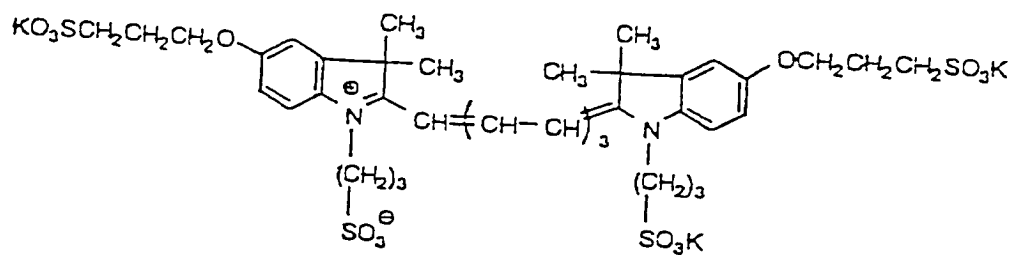
(I-20)



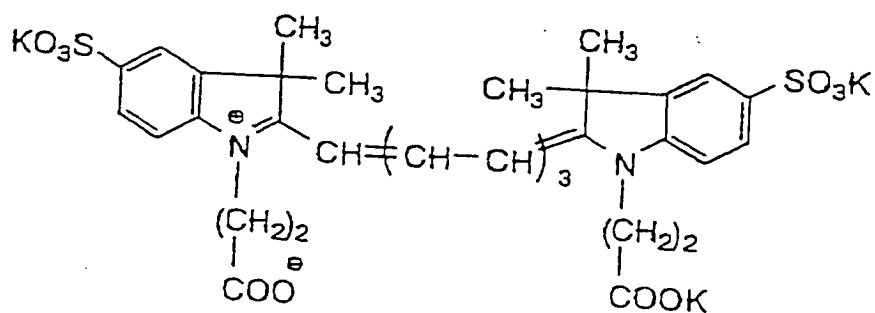
(I-21)



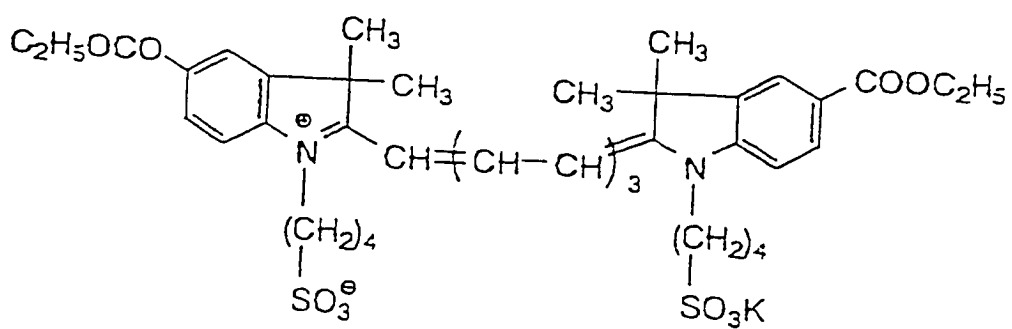
(I-22)



(I-23)

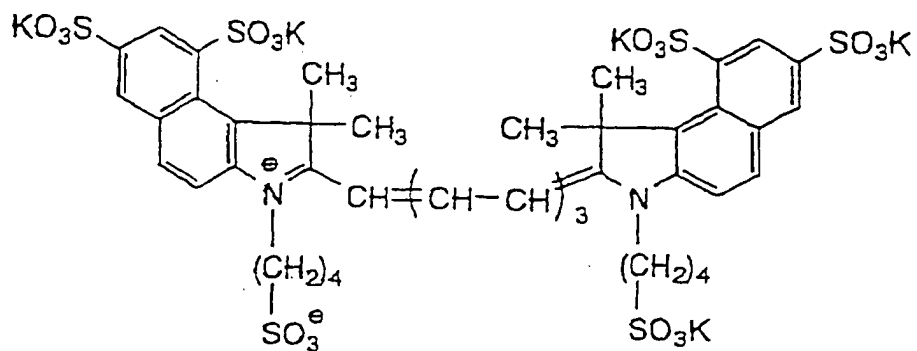


(I-24)

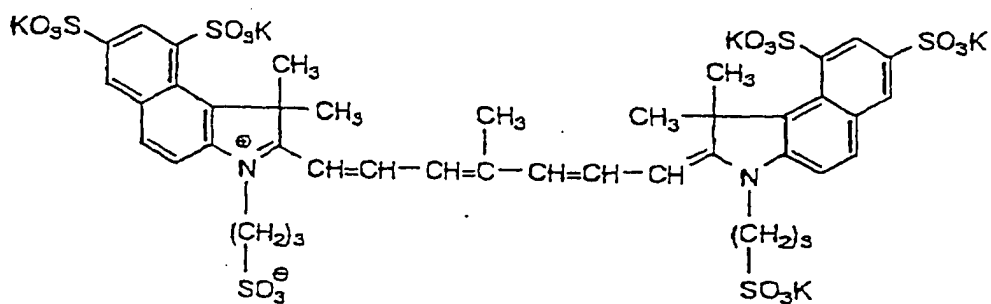




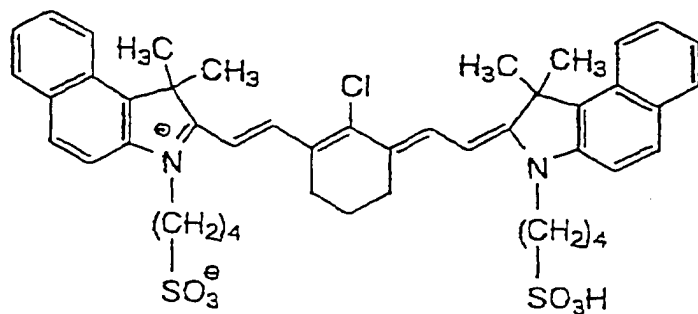
(I-29)



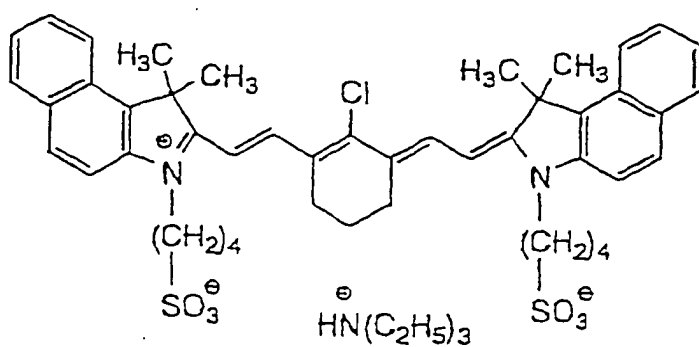
(I-30)

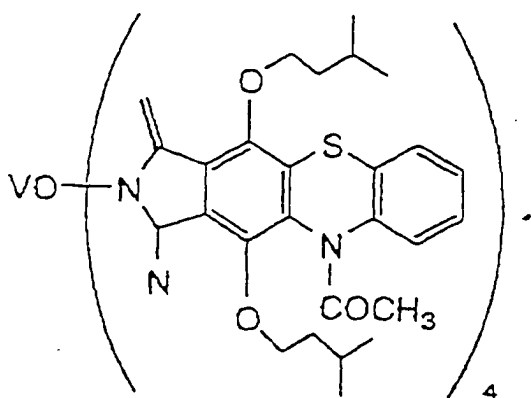


(I-31)



(I-32)





**[0199]** Als nächstes werden nachstehend feine Licht/Wärme-Umwandlungsmetallteilchen beschrieben. Die feinen Metallteilchen zur Verwendung als erfindungsgemässe feine Licht/Wärme-Umwandlungsmetallteilchen können alle feinen Metallteilchen sein, so lange sie Licht/Wärme-umwandelnd sind und durch Bestrahlung verschmolzen werden, aber bevorzugte Metalle, die die feinen Metallteilchen aufbauen, sind Einzel- oder Legierungsmetalle, ausgewählt aus den metallischen Elementen, die zur Gruppe VIII oder Gruppe IB des Periodensystems gehören. Feine Einzel- oder Legierungsmetallteilchen von Ag, Au, Cu, Pt und Pd sind besonders bevorzugt.

**[0200]** Metallkolloide zur erfindungsgemässen Verwendung können durch Zugabe einer wässrigen Lösung, enthaltend die obigen Metallsalze oder Metallkomplexsalze, zu einer wässrigen Lösung, enthaltend einen Dispersionsstabilisator, dann weitere Zugabe eines Reduktionsmittels zu der Lösung, um Metallkolloide herzustellen, und anschliessende Entfernung unnötiger Salze erhalten werden.

**[0201]** Als Dispersionsstabilisatoren zur erfindungsgemässen Verwendung können Carbonsäuren, wie Zitronensäure und Oxalsäure, und deren Salze und Polymere, wie PVP, PVA, Gelatine und Acrylatharze verwendet werden.

**[0202]** Als Reduktionsmittel zur erfindungsgemässen Verwendung können beispielhaft Basenmetallsalze, wie  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{SnSO}_4$ , Borhydridverbindungen, Formaldehyd, Dextrin, Glucose, Rochelle-Salz, Weinsäure, Natriumthiosulfat und Hydrophosphit genannt werden.

**[0203]** Die Metallkolloide zur erfindungsgemässen Verwendung haben eine durchschnittliche Teilchengrösse von 1 bis 500 nm, bevorzugt von 1 bis 100 nm, und bevorzugter von 1 bis 50 nm. Der Dispersionsgrad der Metallkolloide kann eine Polydispersion sein, aber ist bevorzugt eine Monodispersion mit einem Variationskoeffizienten von 30 oder weniger.

**[0204]** Als Verfahren zur Entfernung von Salzen können ein Ultrafiltrationsverfahren und ein Verfahren des Zugebens von Methanol/Wasser oder Ethanol/Wasser zur kolloiden Dispersion und natürliches Präzipitierenlassen oder durch Zentrifugation und dann Entfernung des Überstands erfindungsgemäss verwendet werden.

**[0205]** Wenn die Licht/Wärme-Umwandlungsmittel organische Licht/Wärme-Umwandlungsmittel sind, können sie zu der Bildzeichnungsschicht (wärmeempfindliche Schicht) in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, und besonders bevorzugt 7 bis 20 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht zugegeben werden.

**[0206]** Wenn die Licht/Wärme-Umwandlungsmittel Licht/Wärme-Umwandlungsmittel aus feinen Metallteilchen sind, beträgt ihre Zugabemenge 5 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 10 Gew.-% oder mehr, und besonders bevorzugt 20 Gew.-% oder mehr, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der wärmeempfindlichen Schicht. Wenn die Zugabemenge weniger als 5 Gew.-% beträgt, ist die Empfindlichkeit niedrig.

**[0207]** Neben den oben beschriebenen Verbindungen können ferner verschiedene andere Verbindungen, falls erforderlich, zu der erfindungsgemässen Bildzeichnungsschicht (wärmeempfindliche Schicht) zugegeben werden. Beispielsweise können polyfunktionelle Monomere zu der Matrix der wärmeempfindlichen Schicht zugegeben werden. Die oben beschriebenen zu den Mikrokapseln zugegebenden Monomere können als die polyfunktionellen Monomere verwendet werden. Als besonders bevorzugtes Monomer kann Trimethylolpropan-triacrylat beispielhaft genannt werden.

**[0208]** Ferner ist es bevorzugt, eine kleine Menge eines thermischen Polymerisationsinhibitors zum Hemmen unnötiger thermischer Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindung während der Herstellung oder Lagerung der Beschichtungslösung der wärmeempfindlichen Schicht zuzugeben. Beispiele geeigneter thermischer Polymerisationsinhibitoren schliessen Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-kresol, Pyrogallol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitroso-N-phenylhydroxylamin-Aluminiumsalz ein. Die Zugabemenge der thermischen Polymerisationsinhibitoren beträgt bevorzugt etwa 0,01 bis etwa 5%, auf Basis des Gewichts der Gesamtzusammensetzungen.

**[0209]** Ferner können, falls erforderlich, höhere Fettsäuren und Derivate davon, wie Behensäure und Behensäureamid, zugegeben und lokal auf der Oberfläche der wärmeempfindlichen Schicht während des Trocknungsverfahrens nach dem Beschichten verteilt werden, im Hinblick auf die Verhinderung der Behinderung einer Polymerisation aufgrund von Sauerstoff. Die Zugabemenge der höheren Fettsäure und der Derivate davon beträgt bevorzugt etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% des Gesamtfeststoffgehalts der wärmeempfindlichen Schicht.

**[0210]** Die erfindungsgemässe Bildzeichnungsschicht (wärmeempfindliche Schicht) kann, falls erforderlich, Weichmacher zur Verbesserung der Filmflexibilität enthalten, beispielsweise können Polyethylenglykol, Tributylcitrat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dihexylphthalat, Dioctylphthalat, Trikresylphosphat, Tributylphosphat, Trioctylphosphat, Tetrahydrofurfuryloleat usw. verwendet werden.

**[0211]** Die Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers kann im allgemeinen durch Lösen aller oben beschriebenen Bestandteile in einem Lösungsmittel und Beschichten der Beschichtungslösung auf einen geeigneten Träger, beschichtet mit einer Schicht, enthaltend einen Latex, hergestellt werden. Beispiele der hier verwendeten Lösungsmittel schliessen Tetrahydrofuran, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, Diethylenglykoldimethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, Dimethoxyethan, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Toluol, Ethylacetat, Ethyllactat, Methyllactat, Dimethylsulfoxid, Wasser, Sulforan,  $\gamma$ -Butyrolacton usw. ein, aber die Lösungsmittel sind nicht darauf beschränkt.

**[0212]** Dies Lösungsmittel werden alleine oder als Mischung verwendet. Wenn eine Beschichtungslösung hergestellt wird, beträgt die Konzentration der obigen konstitutiven Bestandteile der Tintenaufnahmeschicht (Gesamtfeststoffgehalt, einschliesslich Additive) in einem Lösungsmittel bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%.

**[0213]** Es können verschiedene Beschichtungsverfahren, z. B. Balkenbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Sprühbeschichtung, Vorhangbeschichtung, Tauchbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Rakelbeschichtung und Walzenbeschichtung, verwendet werden.

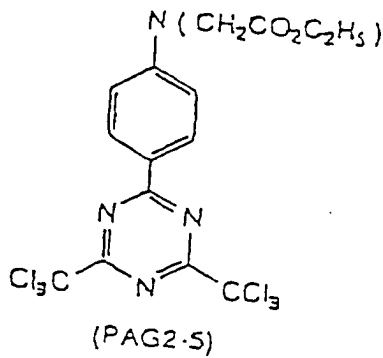
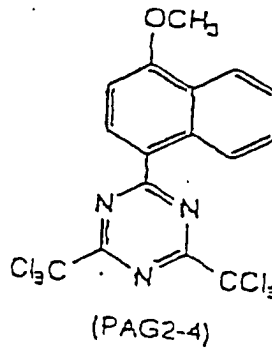
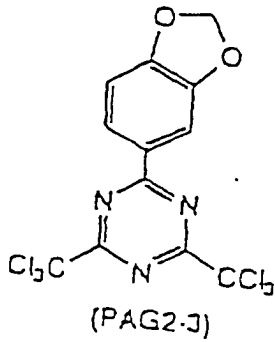
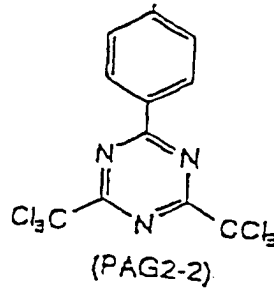
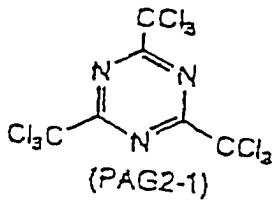
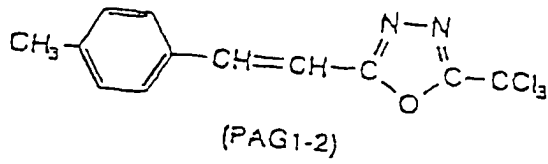
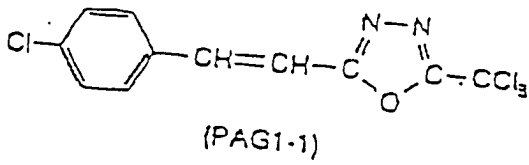
**[0214]** Tenside, z. B. die in JP-A-62-170950 offenbarten Fluortenside, können zu der Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zur Verbesserung der Beschichtungseigenschaften zugegeben werden. Die Zugabemenge beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugter 0,05 bis 0,5 Gew.-%, des Gesamtfeststoffgehalts der Tintenaufnahmeschicht.

**[0215]** Die nach dem Beschichten und Trocknen erhaltene Beschichtungsmenge der Tintenaufnahmeschicht (Feststoffgehalt) variiert in Abhängigkeit vom Zweck, aber die Beschichtungsmenge eines allgemeinen lithografischen Druckplattenvorläufers beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugter 0,5 bis 1,5 g/m<sup>2</sup>. Wenn die Beschichtungsmenge kleiner als dieser Bereich ist, wird die scheinbare Empfindlichkeit gross, aber die Filmeigenschaften der Tintenaufnahmeschicht, die eine Funktion beim Bildaufzeichnen haben, nehmen ab.

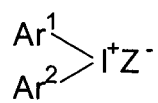
#### Säurebildendes Mittel

**[0216]** Wenn der erfindungsgemässe lithografische Druckplattenvorläufer zur Bildbildung durch Laserbelichtung verwendet wird, ist es bevorzugt, eine Verbindung, die durch Licht oder Wärme eine Säure bildet (im folgenden als säurebildendes Mittel bezeichnet), zu der Schicht, enthaltend einen Latex, und zu der Aufzeichnungsschicht (Schicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht oder ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung) des lithografischen Druckplattenvorläufers zuzugeben. Die oben beschriebene polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht bildet jedoch selbst manchmal durch Licht Säure und zeigt die Funktion des säurebildenden Mittels. In einem solchen Fall ist ein säurebildendes Mittel nicht essentiell, da ein Bild ohne Verwendung eines anderen säurebildenden Mittels erhalten werden kann.

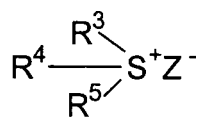




(2) Ein Iodoniumsalz, dargestellt durch die folgende Formel (PAG3) und ein Sulfoniumsalz oder ein Diazoniumsalz, dargestellt durch die Formel (PAG4):



(PAG3)



(PAG4)

worin Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe darstellen. Als bevorzugte Sub-

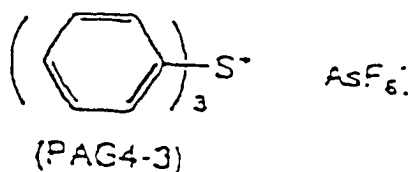
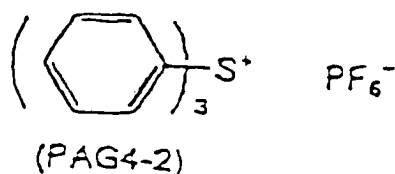
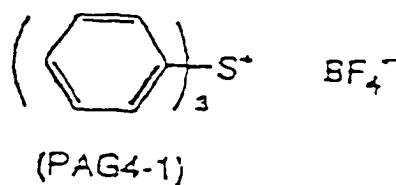
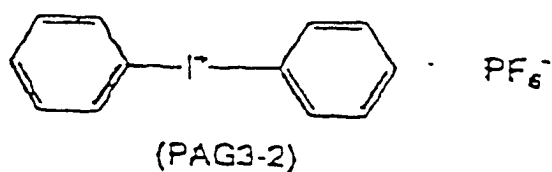
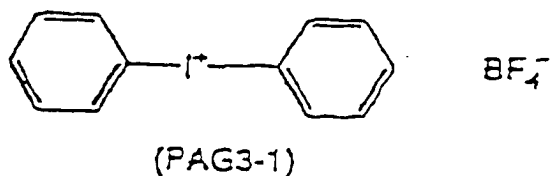
stituenten können beispielhaft eine Alkylgruppe, eine Halogenalkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Mercaptogruppe und ein Halogenatom genannt werden.

[0221]  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  stellen jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe, bevorzugt eine Arylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Substitutionsderivate davon dar. Bevorzugte Substituenten der Arylgruppe schliessen eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Nitrogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe und ein Halogenatom ein. Bevorzugte Substituenten der Alkylgruppe schliessen eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Carboxylgruppe und eine Alkoxy-carbonylgruppe ein.

[0222]  $Z^-$  stellt ein Gegenion dar, z. B. können Perfluoralkansulfonsäureanion, wie  $BF_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $SiF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ; kombinierte, mehrkernige, aromatische Sulfonsäureanionen, wie Pentafluorbenzolsulfonsäureanion und Naphthalin-1-sulfonsäureanion; Anthrachinonsulfonsäureanion; und sulfonsäuregruppenhaltige Farbstoffe genannt werden, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt.

[0223] Ferner können zwei von  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  und  $Ar^1$  und  $Ar^2$  über entsprechende Einfachbindungen oder Substituenten verbunden sein.

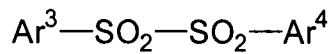
[0224] Spezifische Beispiele davon sind nachstehend gezeigt, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt.



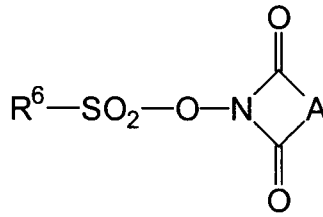
[0225] Oniumsalze, dargestellt durch die Formeln (PAG3) und (PAG4), sind gut bekannt und können gemäss den z. B. in W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532 (1970), B. Goethas et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546 (1964), H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc.,

51, 358 (1929), J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980), US-PSen 2 807 648, 4 247 473 und JP-A-53-101331 beschriebenen Verfahren synthetisiert werden.

(3) Ein Disulfonderivat, dargestellt durch die Formel (PAG5), und ein Iminosulfonatderivat, dargestellt durch die Formel (PAG6):



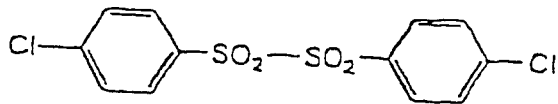
(PAG5)



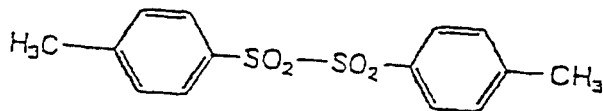
(PAG6)

worin  $\text{Ar}^3$  und  $\text{Ar}^4$  jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe darstellen;  $\text{R}^6$  eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe darstellt; A eine substituierte oder unsubstituierte Alkylen-, Alkenylen- oder Arylengruppe darstellt.

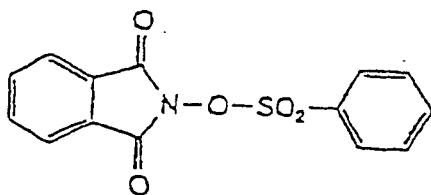
[0226] Spezifische Beispiele sind nachstehend gezeigt, aber die vorliegende Erfindung ist nicht darauf beschränkt.



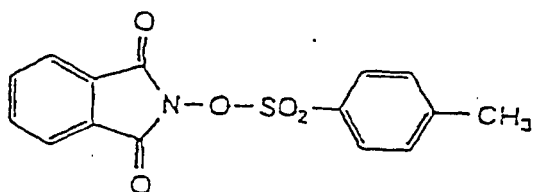
(PAG5-1)



(PAG5-2)



(PAG6-1)



(PAG6-2)

[0227] Der Gehalt dieser säurebildenden Mittel beträgt im allgemeinen 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugter 0,5 bis 30 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der bildbildenden

Schicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers.

**[0228]** Wenn ein säurebildendes Mittel zu einer latexhaltigen Schicht zugegeben wird, wird das säurebildende Mittel zu der Beschichtungslösung einer latexhaltigen Schicht, die einen Elektrolytvorläufer mit hohem Molekulargewicht enthält, zugegeben, die Beschichtungslösung wird auf einen später beschriebenen Träger beschichtet, die Beschichtungsschicht wird einer Gesamtbildbelichtung und Erwärmen unterworfen, um die Funktion des säurebildenden Mittels hervorzurufen, wodurch eine latexhaltige Schicht gebildet wird.

**[0229]** Folglich verliert das säurebildende Mittel seine Aktivität sogar vor der Bildaufzeichnung des lithografischen Druckplattenvorläufers nachdem eine latexhaltige Schicht gebildet wurde. Daher wird das säurebildende Mittel als säurebildendes Mittel mit einer anderen Rolle als dem in einer Aufzeichnungsschicht enthaltenen verwendet.

#### Sensibilisierungsfarbstoff

**[0230]** Wenn das zu einer Tintenaufnahmeschicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht vom Positivtyp, zuzugebende säurebildende Mittel keine Empfindlichkeit gegenüber den Wellenlängen des ultravioletten bis sichtbaren Bereichs hat, werden verschiedene Farbstoffe verwendet, um das säurebildende Mittel gegenüber dem Licht des ultravioletten bis sichtbaren Bereichs zu aktivieren.

**[0231]** Beispiele solcher erfindungsgemäss bevorzugt verwendeten Sensibilisierungsfarbstoffe schliessen einen auf Pyran basierenden Farbstoff, einen Cyaninfarbstoff, einen Squaryliumfarbstoff, einen Merocyaninfarbstoff, einen Pyryliumfarbstoff, ein Michler-Keton, Thioxanthon, einen Ketokumarinfarbstoff und 9-Phenylacridin ein. Unter diesen Sensibilisierungsfarbstoffen können polycyclische aromatische Verbindungen, z. B. ein Bisbenzylidenketonfarbstoff und 9,10-Diphenylanthracen, verwendet werden.

**[0232]** Als andere Komponenten können z. B. Farbstoffe mit grosser Absorption im Bereich sichtbarer Strahlung als Bildfärbemittel verwendet werden, um es einfach zu machen, den Bildbereich und den Nichtbildbereich nach Bildbildung zu unterscheiden.

**[0233]** Spezifisch können beispielhaft 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 können auch Farbstoffe, offenbart in JP-A-62-293247, verwendet werden.

**[0234]** Die Zugabemenge dieser Farbstoffe beträgt 0,01 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtfeststoffgehalt der Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers.

#### Tensid

**[0235]** 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-4-131149 offenbart, können zu der latexhaltigen Schicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers zum Zweck der Verbreiterung des Stabilitätsbereichs gegenüber Druckbedingungen zugegeben werden.

**[0236]** Spezifische Beispiele nicht-ionischer Tenside schliessen Sorbitantristearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantrioleat, Stearinsäuremonoglycerid, Polyoxyethylenononylphenylether usw. ein.

**[0237]** Spezifische Beispiele amphoterer Tenside schliessen Alkyldi(aminoethyl)glycin, Alkylpolyaminoethylglycinhydrochlorid, 2-Alkyl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethylimidazoliumbetain und Tenside vom N-Tetradecyl-N,N-betain-Typ (z. B. Amorgen K, Handelsname, Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) usw. ein.

**[0238]** Der Gehalt der nicht-ionischen und amphoterer Tenside im Gesamtfeststoffgehalt der latexhaltigen Schicht beträgt bevorzugt 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 5 Gew.-%.

#### Träger

**[0239]** Ein Träger (ein Substrat) zur Verwendung in dem lithografischen Druckplattenvorläufer, auf dem eine Schicht, enthaltend einen Latex (Schicht (A)) und eine Tintenaufnahmeschicht (Schicht (B)) beschichtet wer-

den, ist eine dimensionsstabile Platte, und jeder der gut bekannten Träger, die bisher als Träger von lithografischen Druckplatten verwendet wurden, kann bevorzugt verwendet werden. Beispiele solcher Träger schliessen Papier; mit Kunststoff (z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol) laminiertes Papier, Metallplatten, z. B. Aluminium (einschliesslich Aluminiumlegierungen), Zink, Eisen und Kupfer; Kunststofffilme, z. B. Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat; und Papier- oder Kunststofffilme, die mit den obigen Metallen laminiert oder beschichtet sind, ein; und eine Aluminiumplatte wird besonders bevorzugt verwendet. Aluminiumplatten schliessen eine reine Aluminiumplatte und eine Aluminiumlegierungsplatte ein. Verschiedene Aluminiumlegierungen können verwendet werden, z. B. Legierungen von Aluminium mit Metallen, wie Silicium, Kupfer, Mangan, Magnesium, Chrom, Zink, Blei, Wismut oder Nickel. Diese Legierungszusammensetzungen schliessen eine vernachlässigbare Menge an Verunreinigungen zusätzlich zu einer bestimmten Menge Eisen und Titan ein.

**[0240]** Falls erforderlich, wird der Träger einer Oberflächenbehandlung unterworfen. Beispielsweise wird im Fall eines lithografischen Druckplattenvorläufers die Oberfläche des Trägers vor dem Beschichten einer Schicht, enthaltend einen Latex (Schicht (A)) und einer Tintenaufnahmeschicht (Schicht (B)) einer Hydrophilisierungsbehandlung unterworfen.

**[0241]** Im Fall eines Metallträgers, insbesondere eines Trägers mit einer Aluminiumoberfläche, ist es bevorzugt, eine Oberflächenbehandlung, wie eine Oberflächenkörnungsbehandlung, eine Eintauchbehandlung in eine wässrige Lösung von Natriumsilicat, Kaliumfluorzirkonat, Phosphat usw., oder eine Anodisierungsbehandlung durchzuführen. Weiter werden, wie in US-PS 2 714 066 offenbart, eine Aluminiumplatte, die einer Eintauchbehandlung in einer wässrigen Natriumsilicatlösung nach der Oberflächenkörnungsbehandlung unterworfen wurde, oder eine Aluminiumplatte, die einer Eintauchbehandlung in einer wässrigen Alkalimetallsilicatlösung nach der Anodisierungsbehandlung, wie in US-PS 3 181 461 offenbart, unterworfen wurde, bevorzugt verwendet. Eine Anodisierungsbehandlung wird durch Anschalten von Elektrizität, wobei die Aluminiumplatte die Anode ist, in einer elektrolytischen Lösung, umfassend eine wässrige oder nicht-wässrige Lösung einer anorganischen Säure, wie Phosphorsäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Borsäure usw., oder einer organischen Säure, wie Oxalsäure, Sulfaminsäure usw., oder Salzen dieser Säuren allein oder in Kombination von zwei oder mehreren durchgeführt.

**[0242]** Elektroabscheidung von Silicat, wie in US-PS 3 658 662 offenbart, ist ebenfalls nützlich.

**[0243]** Diese Hydrophilisierungsbehandlungen werden zur Verhinderung schädlicher Reaktionen eines Trägers mit der Schicht, enthaltend Latex, angeordnet auf dem Träger, oder zur Verbesserung der Adhäsion des Trägers mit der latexhaltigen Schicht, neben dem Hydrophilmachen des Trägers durchgeführt.

**[0244]** Vor der Oberflächenaufrauung einer Aluminiumplatte durch Körnen kann, falls gewünscht, die Oberfläche einer Aluminiumplatte einer Vorbehandlung unterworfen werden, um ein Walzöl von der Plattenoberfläche zu entfernen oder die saubere Aluminiumplattenoberfläche freizulegen. Im allgemeinen werden Lösungsmittel, wie Trichlen und Tenside, in der Entfettungsbehandlung zur Entfernung eines Walzöls verwendet, und Alkaliätzmittel, z. B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, werden häufig zum Freilegen sauberer Oberflächen verwendet.

**[0245]** Als Oberflächenkörnungsverfahren können mechanische, chemische und elektrochemische Verfahren verwendet werden. Mechanische Verfahren schliessen ein Kugelabriebverfahren, ein Strahlverfahren und ein Bürstenverfahren, in dem eine Wasserdispersionsaufschlämmung eines Abriebmittels, wie Bimsstein oder dergleichen, auf der Oberfläche eine Platte mit einer Nylonbürste gerieben wird, ein. Als chemisches Verfahren ist ein Verfahren des Eintauchens in eine gesättigte wässrige Lösung eines Aluminiumsalzes einer Mineralsäure, wie in JP-A-54-31187 offenbart, bevorzugt und als elektrochemisches Verfahren können ein Verfahren des Durchführens von Elektrolyse mit Wechselstrom in einer sauren Elektrolyselösung von Salzsäure, Salpetersäure oder einer Kombination dieser Säure beispielhaft als bevorzugtes Verfahren genannt werden. Unter diesen Oberflächenaufrauungsverfahren ist ein Verfahren, das mechanisches Aufrauen mit elektrochemischem Aufrauen kombiniert, wie in JP-A-55-137993 offenbart, bevorzugt, da starke Adhäsion einer latexhaltigen Schicht und eines sensibilisierten Bildes auf dem Träger erhalten werden kann.

**[0246]** Oberflächenkörnung, wie oben beschrieben, wird bevorzugt durchgeführt, um eine Zentrallinien-Oberflächenrauigkeit (Ra) der Oberfläche einer Aluminiumplatte von 0,3 bis 1,0  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Die so oberflächenbehandelte Aluminiumplatte wird Waschen und chemischem Ätzen, falls erforderlich, unterworfen.

**[0247]** Die Ätzlösung wird im allgemeinen aus wässrigen Lösungen von Base oder Säure zum Lösen von Aluminium ausgewählt. In diesem Fall wird die Ätzlösung so ausgewählt, dass kein Film, der sich von dem von dem Inhaltsstoff der Ätzlösung abgeleiteten Aluminium unterscheidet, auf der geätzten Fläche gebildet wird. Beispiele bevorzugter Ätzmittel schliessen als basische Substanzen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Trinatriumphosphat, Dinatriumphosphat, Trikaliumphosphat und Dikaliumphosphat; und als saure Substanzen Schwefelsäure, Perschwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Salze davon ein. Salze von Metallen mit niedrigerer Ionisierungstendenz als der von Aluminium, z. B. Zink, Chrom, Kobalt, Nickel und Kupfer, sind nicht bevorzugt, da ein unnötiger Film auf der geätzten Oberfläche gebildet wird.

**[0248]** Die Konzentration und Temperatur dieser Ätzmittel werden am bevorzugtesten so eingestellt, dass die Lösungsgeschwindigkeit des verwendeten Aluminiums oder der Legierung in den Bereich von 0,3 bis 40 g/m<sup>2</sup> pro Eintauchzeit von 1 Stunde fällt, aber niedrigere oder höhere als diese können verwendet werden.

**[0249]** Ätzen wird durch Eintauchen einer Aluminiumplatte in die Ätzlösung oder Beschichten der Ätzlösung auf die Aluminiumplatte durchgeführt, und Ätzen wird bevorzugt so durchgeführt, dass die Ätzmenge von 0,5 bis 10 g/m<sup>2</sup> beträgt.

**[0250]** Da die Ätzgeschwindigkeit mit den obigen Ätzmitteln schnell ist, ist es bevorzugt, eine basische Ätzlösung zu verwenden. In diesem Fall wird im allgemeinen eine Entschmutzungsbehandlung durchgeführt, da Schmutz gebildet wird. Als Säuren zur Verwendung in der Entschmutzungsbehandlung werden Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Fluorwasserstoffsäure, Borfluorsäure usw. verwendet.

**[0251]** Die ätzbehandelte Aluminiumplatte wird, falls erforderlich, gewaschen und anodisiert. Die Anodisierung kann durch Verfahren, die bis jetzt auf diesem Gebiet verwendet wurden, bewirkt werden. Spezifisch kann ein anodischer Oxidfilm durch Anwendung eines elektrischen Gleich- oder Wechselstroms an eine Aluminiumplatte in einer wässrigen oder nicht-wässrigen Lösung, umfassend Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Sulfaminsäure oder Benzolsulfonsäure, einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren auf der Oberfläche des Aluminiumträgers gebildet werden.

**[0252]** Die Bedingungen der Anodisierungsbehandlung können nicht beliebig bestimmt werden, da die Bedingungen abhängig von der zu verwendenden elektrolytischen Lösung schwanken, aber die Konzentration der Elektrolytlösung beträgt im allgemeinen zweckmässig von 1 bis 80 Gew.-%, die Temperatur beträgt 5 bis 70°C, die elektrische Stromdichte beträgt 0,5 bis 60 A/dm<sup>2</sup>, die Spannung beträgt 1 bis 100 V und die Elektrolysezeit beträgt 30 Sekunden bis 5 Minuten.

**[0253]** Unter diesen Anodisierungsbehandlungen sind ein Verfahren des Bewirkens der Anodisierung in Schwefelsäure bei hoher elektrischer Stromdichte, wie in GB-PS 1 412 768 offenbart, und ein Verfahren des Bewirkens der Anodisierung mit Phosphorsäure als Elektrolysebad, wie in US-PS 3 511 661 offenbart, besonders bevorzugt.

**[0254]** Die so oberflächenaufgerauhte und anodisierte Aluminiumplatte kann, falls erforderlich, hydrophilisiert werden. Als bevorzugte Beispiele der Hydrophilisierungsbehandlungen gibt es Verfahren des Behandeln mit Alkalimetallsilicat, z. B. mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, wie in den US-PSen 2 714 065 und 3 181 461 offenbart, Behandlungen mit Kaliumfluorzirkonat, wie in JP-B-36-22063 offenbart (der Ausdruck "JP-B", wie er hier verwendet wird, bedeutet eine "geprüfte japanische Patentveröffentlichung") und mit Polyvinylsulfonsäure, wie in US-PS 4 153 461 offenbart.

#### Andere Schicht

**[0255]** Die Rückseitenoberfläche eines Trägers wird, falls erforderlich, mit einer Rückseitenbeschichtungsschicht ausgestattet. Beschichtungsschichten, umfassend ein Metalloxid, erhalten durch Hydrolysieren und Polykondensieren der in JP-A-5-45885 offenbarten organischen Verbindungen mit hohem Molekulargewicht und der in JP-A-6-35174 offenbarten organischen oder anorganischen Metallverbindungen, werden bevorzugt als solche eine Rückseitenbeschichtungsschicht verwendet.

**[0256]** Unter diesen Beschichtungsschichten sind Alkoxyverbindungen von Silicium, wie Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> billig und leicht erhältlich, und Beschichtungsschichten der aus diesen Verbindungen erhaltenen Metalloxide haben ausgezeichnete hydrophile Eigenschaften und sind besonders bevorzugt.

## Plattenherstellungsverfahren

**[0257]** Das Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte aus dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer wird beschrieben. Wärmeempfindliche Aufzeichnung wird direkt bildweise auf dem lithografischen Druckplattenvorläufer mittels eines thermischen Aufzeichnungskopfes durchgeführt oder die Aufzeichnung wird durch bildweise Belichtung mit Licht bewirkt.

**[0258]** Als Lichtquellen des zur Bildbelichtung verwendeten Aktivierungslichts werden z. B. eine Quecksilberlampe, eine Metallhalogenidlampe, eine Xenonlampe, eine chemische Lampe und eine Kohlenstoffbogenlampe verwendet. Radiale Strahlen schliessen Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen, Ionenstrahlen und Ferninfrarotstrahlen ein. Ferner werden auch g-Strahlen, i-Strahlen, Tief-UV-Strahlen, Energiestrahlen mit hoher Dichte (Laserstrahlen) verwendet. Als Laserstrahlen können ein Helium-Neon-Laser, ein Argonlaser, eine Kryptonlaser, ein Helium-Cadmium-Laser, ein KrF-Exzimerlaser, ein Festkörperlaser und ein Halbleiterlaser verwendet werden.

**[0259]** Ein Festkörperlaser und ein Halbleiterlaser, emittierend Infrarotstrahlen der Wellenlänge von 760 bis 1.200 nm, werden erfindungsgemäss besonders bevorzugt verwendet.

**[0260]** Selbst wenn nach dem obigen Bildaufzeichnen durch Licht eine Entwicklung durchgeführt wird oder nicht, ist es unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Empfindlichkeit beim Aufzeichnen bevorzugt, eine Wärmebehandlung durchzuführen. Das Erwärmen wird bevorzugt bei 80 bis 160°C für 10 Sekunden bis 5 Minuten durchgeführt. Durch Durchführung dieser Wärmebehandlung kann die zum Aufzeichnen benötigte Energie beim Belichten mit jeder der obigen Lichtquellen reduziert werden.

**[0261]** Nach dem Bildaufzeichnen durch das obige Verfahren durchläuft der erfindungsgemässe lithografische Druckplattenvorläufer eine Entwicklung mit einer Entwicklungslösung und wird ferner, falls erforderlich, einer Gummierungs- und Brennbehandlung unterworfen. Die so erhaltene Druckplatte kann auf einer Druckvorrichtung installiert werden und Drucken kann bewirkt werden. Ferner kann die Druckplatte auf einer Druckvorrichtung unmittelbar nach der Bildaufzeichnung installiert werden, um Drucken durchzuführen, ohne ein Entwicklungsverfahren zu durchlaufen, wenn ein lithografischer Druckplattenvorläufer mit einer Aufzeichnungsschicht, enthaltend eine polaritätsumwandelnde Verbindung mit hohem Molekulargewicht verwendet wird. In diesem Fall quillt das erwärmte oder belichtete Gebiet durch eine Spüllösung und der gequollene Teil wird im Anfangsstadium des Druckens entfernt, wodurch eine lithografische Druckplatte gebildet wird. Das heisst, bei dem Plattenherstellungsverfahren unter Verwendung des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers kann die Plattenherstellung ohne Durchlaufen einer Entwicklung und anderer Vorbereitungen durch Auswahl einer geeigneten Tintenaufnahmeschicht bewirkt werden.

**[0262]** Wenn eine Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz, oder eine Schicht, enthaltend ein in alkalischer wässriger Lösung lösliches Harz und eine vernetzbare Verbindung als Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufers verwendet wird, ist ein Nassentwicklungsverfahren erforderlich.

**[0263]** Bislang bekannte alkalische wässrige Lösungen und reines Wasser können als Entwicklungslösung und Auffrischer in diesem Nassverfahren verwendet werden. Beispielsweise können anorganische Alkalisalze von Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Natrium-tert-phosphat, Kalium-tert-phosphat, Ammonium-tert-phosphat, Natrium-sek-phosphat, Kalium-sek-phosphat, Ammonium-sek-phosphat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumborat, Kaliumborat, Ammoniumborat, Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid genannt werden. Ferner werden auch organische alkalische Mittel, wie Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Monoisopropylamin, Diisopropylamin, Triisopropylamin, n-Butylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Ethylenimin, Ethylendiimin und Pyridin, verwendet.

**[0264]** Diese alkalischen Mittel werden allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet.

**[0265]** Von diesen alkalischen Mitteln ist eine besonders bevorzugte Entwicklungslösung eine wässrige Silicatlösung, wie Natriumsilicat und Kaliumsilicat, aus dem Grund, dass die Einstellung der Entwicklungseigenschaften durch das Verhältnis von Siliciumoxid ( $\text{SiO}_2$ ), dem Bestandteil des Silicats, zu Alkalimetalloxid ( $\text{M}_2\text{O}$ ) und den Konzentrationen möglich wird. Beispielsweise werden Alkalimetallsilicate, wie in JP-A-54-62004 und JP-B-57-7427 offenbart, wirksam verwendet.

**[0266]** Es ist bekannt, dass ein grosses Volumen von PS-Platten ohne Ersetzen der Entwicklungslösung in einem Entwicklungstank über einen langen Zeitraum durch Zugabe einer Auffrischlösung mit höherer Alkalinität als derjenigen der Entwicklungslösung zu der Entwicklungslösung prozessiert werden kann, wenn die Entwicklung unter Verwendung eines automatischen Prozessiergeräts durchgeführt wird. Dieses Auffrischsystem kann erfindungsgemäss bevorzugt angewandt werden. Die Entwicklungslösung und der Auffrischer können verschiedene Tenside und organische Lösungsmittel gemäss der Notwendigkeit für den Zweck des Beschleunigens oder Kontrollierens der Entwicklung, des Dispergierens des Entwicklerschlammes und des Verbesserns der Affinität des Bildbereichs einer Druckplatte gegenüber Tinte enthalten. Als bevorzugte Tenside können beispielhaft anionische, kationische, nicht-ionische und amphotere Tenside genannt werden.

**[0267]** Ferner können eine Entwicklungslösung und ein Auffrischer Reduktionsmittel, wie Hydrochinon, Resorcin, Natriumsalze und Kaliumsalze von anorganischen Säuren, wie schweflige Säure, Wasserstoffschwefelsäure und weitere organische Carbonsäuren, Entschäumungsmittel und Wasserweichmacher, falls erforderlich, enthalten.

**[0268]** Die Druckplatte, die dem Entwicklungsprozess mit der oben beschriebenen Entwicklungslösung und den Auffrischer unterworfen wurde, wird mit Waschwasser, einem tensidhaltigen Spülwasser, einer Desensibilisierungslösung, enthaltend Gummi arabicum und Stärkederivate, nachbehandelt. Wenn ein Bild auf dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer mit einer latexhaltigen Schicht und einer Tintenaufnahmeschicht aufgezeichnet wird, und der Druckplattenvorläufer als Druckplatte verwendet wird, können diese Behandlungen in verschiedenen Kombinationen als Nachbehandlung verwendet werden.

**[0269]** In den letzten Jahren wurde eine automatische Verarbeitungsvorrichtung, vorherrschend in der Plattenherstellungs-/Druckindustrie zum Zweck der Rationalisierung und Standardisierung der Plattenherstellung verwendet. Eine solche automatische Verarbeitungsvorrichtung besteht im allgemeinen aus einem Entwicklungsteil und einem Nachbehandlungsteil und ist mit einer Einheit zum Transportieren einer Druckplatte, Prozesslösungstanks und Sprüheinheiten ausgestattet. Die Entwicklung wird durch Sprühen jeder zu der Druckplatte hochgepumpten Prozesslösung mittels einer Sprühdüse, während die belichtete Druckplatte horizontal transportiert wird, bewirkt. Ein Verfahren des Entwicklungsverarbeitens einer Druckplatte, während die Druckplatte, eingetaucht in einen Prozesslösungstank, gefüllt mit einer Prozesslösung mittels einer Leitrolle in Flüssigkeit transportiert wird, ist ebenfalls bekannt. Bei einer solchen automatischen Verarbeitung kann die Verarbeitung durchgeführt werden, während jeder Auffrischer in jede Prozesslösung entsprechend der Verarbeitungsmenge, der Betriebszeit usw. aufgefrischt wird.

**[0270]** Ausserdem ist auch ein nicht-retournierbares System, in dem die Verarbeitung im wesentlichen mit einer jungfräulichen Lösung durchgeführt wird, anwendbar.

**[0271]** Der erfindungsgemässe lithografische Druckplattenvorläufer mit einer latexhaltigen Schicht und einer Tintenaufnahmeschicht wird einer Bildbelichtung, einer Entwicklung, Waschen und/oder Spülen und/oder Gummieren unterworfen, um dadurch eine Druckplatte zu erhalten. Wenn ein unnötiger Bildbereich (z. B. die Filmrandspur des Originalfilms) auf der so erhaltenen lithografischen Druckplatte vorhanden ist, wird der unnötige Bildbereich ausradiert. Zu diesem Ausradiieren wird bevorzugt ein Verfahren des Beschichtens einer Radierlösung auf dem unnötigen Bildbereich, Stehenlassen für eine vorherbestimmte Zeit und dann Waschen mit Wasser, wie in JP-A-2-13293 offenbart, verwendet, und ein Verfahren des Bestrahleins des unnötigen Bildbereichs mit durch eine optische Faser eingeführtem Aktivierungslicht und dann Durchführung von Entwicklung, wie in JP-A-59-174842 offenbart, wird auch eingesetzt.

#### BEISPIEL

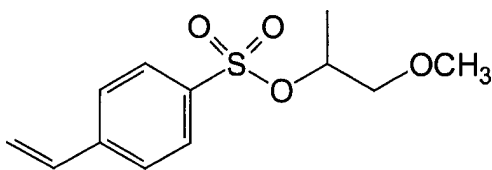
**[0272]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend im Detail unter Bezugnahme auf spezifische Beispiele beschrieben, aber sie sollte nicht so konstruiert werden, als wäre die vorliegende Erfindung darauf beschränkt.

#### Synthese der Latexlösung (1)

**[0273]** 8 g des folgenden Monomers (1), 1 g Divinylbenzol und 0,45 g Natriumdodecylsulfat wurden in einen Dreihalskolben mit einer Kapazität von 1.000 ml gegeben, der Kolbeninhalt wurde mit 28 g destilliertem Wasser gelöst und unter einem Stickstofffluss gerührt, während die Temperatur für 30 Minuten bei 65°C gehalten wurde. Eine durch Lösen von 18,6 mg 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid in 2 g destilliertem Wasser erhaltene Lösung wurde zu der obigen Lösung zugegeben, und das Rühren wurde bei der gleichen Temperatur für weitere 6 Stunden fortgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung durch einen

Glasfilter filtriert, wodurch die Latexlösung (1) erhalten wurde. Die Konzentration des Feststoffgehalts der so erhaltenen Latexlösung (1) betrug 20 Gew.-%, und die durchschnittliche Teilchengröße des Latex betrug 87 nm.

#### Monomer (1)



#### Synthese der Latexlösung (2)

**[0274]** 300 ml destilliertes Wasser, 10 g Dispergiermittel Trax H-45 (hergestellt von Nippon Oils and Fats Co., Ltd.) und 104,4 g einer Mischung, umfassend Styrol/Chlormethylstyrol/Divinylbenzol (Molverhältnis: 44/44/12) wurden in einen Dreihalskolben mit einer Kapazität von 500 ml gegeben, der Kolbeninhalt wurde auf 60°C erwärmt, gefolgt von 30-minütigem Rühren unter Stickstofffluss. Eine durch Lösen von 0,8 g Kaliumpersulfat in 15 ml destilliertem Wasser erhaltene Lösung wurde zu der obigen Lösung zugegeben und 1 Minute danach wurde eine durch Lösen von 0,25 g Natriumhydrogensulfit in 5 ml destilliertem Wasser erhaltene Lösung zu der obigen Reaktionslösung zugegeben, und das Rühren wurde bei der gleichen Temperatur für 6 Stunden fortgesetzt. Nach 6 Stunden wurde die Reaktionsmischung durch einen Glasfilter filtriert, 350 g destilliertes Wasser und 140 g Isopropanol wurden zu dem erhaltenen Filtrat zugegeben, 36,14 g Triethylamin wurden während 30 Minuten zugetropft, und die Reaktionsmischung wurde 6 Stunden bei 60°C gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde durch einen Glasfilter filtriert, und das Filtrat wurde 24 Stunden dialysiert (das destillierte Wasser wurde zweimal ausgetauscht), um dadurch das verbleibende Monomer und nicht-reagiertes Triethylamin zu entfernen. Anschliessend wurde die Reaktionslösung in ein Becherglas mit einer Kapazität von 2 l gegossen, 30 Minuten bei 85°C erwärmt, dann auf Raumtemperatur gekühlt, und dann wurden 200 ml einer gesättigten Kochsalzlösung während 30 Minuten zu der Lösung zugetropft, um den Latex zu koagulieren. Der koagulierte Latex wurde durch einen Glasfilter filtriert, der filtrierte Latex wurde sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen und unter reduziertem Druck getrocknet, wodurch ein farbloser Latex als Pulver erhalten wurde. Die durchschnittliche Teilchengröße des erhaltenen Latex betrug 78 nm. 10 g des Latex und 40 g AR wurden in einen Kunststoffbehälter gegeben, 2 g Glasperlen wurden zu dem Behälter zugegeben, und der Inhalt des Behälters wurde mit einem Farbschüttler für 1 Stunde gut geschüttelt, wodurch die Latexlösung (2) erhalten wurde.

#### Synthese der Latexlösung (3)

**[0275]** 9,2 g Natriumdodecylsulfat und 1.200 ml destilliertes Wasser wurden in einen Dreihalskolben mit einer Kapazität von 1.000 ml gegeben, und der Kolbeninhalt wurde unter Stickstofffluss 10 Minuten bei 50°C gerührt. Eine durch Mischen von 0,462 g Kaliumpersulfat, 11,3 ml destilliertem Wasser und 3,5 ml gesättigter wässriger Lösung von Natriumhydrogencarbonat erhaltene Lösung wurde zu der obigen Lösung zugegeben, und eine durch Mischen einer gemischten Lösung von 113,76 g t-Butylmethacrylat und 39,65 g Ethylenglykoldimethacrylat, 0,46 g Kaliumpersulfat, 14,2 ml destilliertem Wasser und 3,5 ml gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung erhaltene Lösung wurde während 3 Stunden zugetropft. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde für 1 Stunde weitergerührt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und durch einen Glasfilter filtriert, wodurch die Latexlösung (3) erhalten wurde. Die Konzentration des Feststoffgehalts der so erhaltenen Latexlösung (3) betrug 11 Gew.-%, und die durchschnittliche Teilchengröße des Latex betrug 21 nm.

#### Herstellung der Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A)

**[0276]** Eine 1050-Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,30 mm wurde mit Trichlorethylen entfettet und dann unter Verwendung einer Nylonbürste und einer Suspension von 400 mesh-Bimsstein und Wasser einer Bürstenkörnungsbehandlung unterworfen, und die Plattenoberfläche wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen. Ätzen wurde durch Eintauchen der Platte in eine wässrige 25%-ige Natriumhydroxidlösung bei 45°C für 9 Sekunden bewirkt, die Platte wurde mit Wasser gewaschen, dann 20 Sekunden in eine wässrige 2%-ige Salpetersäurelösung eingetaucht, gefolgt von Waschen mit Wasser. Die Ätzmenge der gekörnten Oberfläche zu dieser Zeit betrug etwa 3 g/m<sup>2</sup>. Die Platte wurde durch Gleichstrom mit einer wässrigen 7%-igen Schwefelsäurelösung als Elektrolyselösung bei einer elektrischen Dichte von 15 A/dm<sup>2</sup> anodisiert. Der erhaltene anodische Oxidfilm

betrug  $3 \text{ g/m}^2$ . Die Platte wurde dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Aluminiumplatte wurde dann in eine wässrige 2,5 Gew.-%-ige Natriumsilicatlösung ( $70^\circ\text{C}$ ) 14 Sekunden eingetaucht, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

**[0277]** Die unten gezeigte Lösung (1) wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte durch einen Stabbalken beschichtet und bei  $100^\circ\text{C}$  3 Minuten getrocknet, wodurch eine Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) hergestellt wurde. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu dieser Zeit betrug  $0,2 \text{ g/m}^2$ .

<b>Lösung (1) :</b>	
Latexlösung (1)	10 g
destilliertes Wasser	41,282 g

Herstellung der Aluminiumplatte (S-2) mit Schicht (A)

**[0278]** Eine Aluminiumplatte wurde den selben Behandlungen wie bei der Herstellung der Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) unterworfen, und die Lösung (2), wie nachstehend beschrieben, wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte durch einen Stabbalken beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei  $80^\circ\text{C}$  für 3 Minuten getrocknet, wodurch die Aluminiumplatte (S-2) mit Schicht (A) hergestellt wurde. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu dieser Zeit betrug  $0,2 \text{ g/m}^2$ .

<b>Lösung (2) :</b>	
Latexlösung (2)	10 g
Acetonitril	41,282 g

Herstellung der Aluminiumplatte (S-3) mit Schicht (A)

**[0279]** Eine Aluminiumplatte wurde denselben Behandlungen wie bei der Herstellung der Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) unterworfen, und die Lösung (3), wie nachstehend beschrieben, wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte durch einen Stabbalken beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei  $100^\circ\text{C}$  für 3 Minuten getrocknet, wodurch die Aluminiumplatte (S-3) mit Schicht (A) hergestellt wurde. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu dieser Zeit betrug  $0,5 \text{ g/m}^2$ .

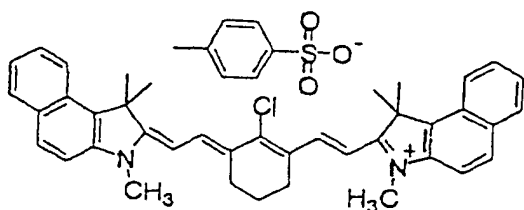
<b>Lösung (3) :</b>	
Latexlösung (3)	9,0 g
Natriumpolyacrylat	0,2 g
destilliertes Wasser	24,13 g

Herstellung der Aluminiumplatte (S-4) mit Schicht (A)

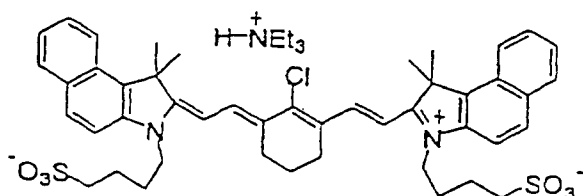
**[0280]** Eine Aluminiumplatte wurde denselben Behandlungen wie bei der Herstellung der Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) unterworfen, und Lösung (4), wie nachstehend beschrieben, wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte durch Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 U/min beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei  $80^\circ\text{C}$  für 3 Minuten getrocknet, wodurch die Aluminiumplatte (S-4) mit Schicht (A) hergestellt wurde. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu dieser Zeit betrug  $0,3 \text{ g/m}^2$ .

<b>Lösung (4) :</b>	
Latexlösung (2)	10 g
Infrarotabsorber (1)	0,1 g
Acetonitril	28,9 g

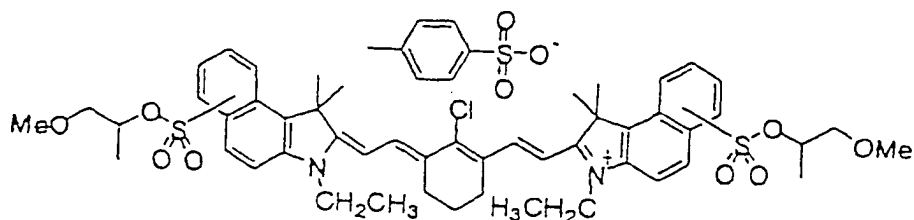
## Infrarotabsorber (1)



## Infrarotabsorber (2)



## Infrarotabsorber (3)



## Herstellung der Aluminiumplatte (S-5) mit Schicht (A)

**[0281]** Eine Aluminiumplatte wurde denselben Behandlungen wie bei der Herstellung der Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) unterworfen, und Lösung (5), wie nachstehend beschrieben, wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte durch Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 U/min beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C für 3 Minuten getrocknet, wodurch die Aluminiumplatte (S-5) mit Schicht (A) hergestellt wurde. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu dieser Zeit betrug 0,15 g/m<sup>2</sup>.

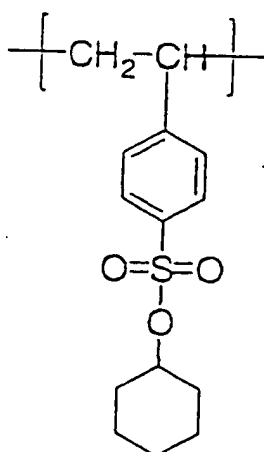
<b>Lösung (5) :</b>	
Latexlösung (1)	9,0 g
Natriumpolyacrylat	0,2 g
Infrarotabsorber (2)	1,0 g
destilliertes Wasser	100 g

## Herstellung der Aluminiumplatte (S-6) mit Schicht (A)

**[0282]** Eine Aluminiumplatte wurde denselben Behandlungen wie bei der Herstellung der Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) unterworfen, und Lösung (6), wie nachstehend beschrieben, wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte durch Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 U/min beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 130°C für 3 Minuten getrocknet, wodurch die Aluminiumplatte (S-6) mit Schicht (A) hergestellt wurde. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu dieser Zeit betrug 0,20 g/m<sup>2</sup>.

<b>Lösung (6) :</b>	
Latexlösung (2)	1,0 g
Verbindung mit hohem Molekulargewicht (1)	0,05 g
Infrarotabsorber (3)	0,2 g
Acetonitril	48 g

Verbindung mit hohem Molekulargewicht (1)



Herstellung der Aluminiumplatte (S-7) mit Schicht (A)

[0283] Eine Aluminiumplatte wurde denselben Behandlungen wie bei der Herstellung der Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) unterworfen, und Lösung (7), wie nachstehend beschrieben, wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte durch einen Stabbalken beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 80°C für 3 Minuten getrocknet, wodurch die Aluminiumplatte (S-7) mit Schicht (A) hergestellt wurde. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu dieser Zeit betrug 0,2 g/m<sup>2</sup>.

<b>Lösung (7) :</b>	
Latexlösung (7)	9,0 g
destilliertes Wasser	40,5 g

Herstellung des lithografischen Druckplattenvorläufers (1)

[0284] Die nachstehend gezeigte Lösung (K) wurde auf die oben hergestellte Aluminiumplatte (S-1) mit Schicht (A) durch einen Stabbalken beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C 2 Minuten getrocknet. Das Trockenbeschichtungsgewicht betrug 1,1 g/m<sup>2</sup>. So wurde der lithografische Druckplattenvorläufer (1) erhalten.

<b>Lösung (K) :</b>	
polaritätsumwandelnde Verbindung (1) vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht	1,0 g
Infrarotabsorber (1)	0,15 g
Tensid auf Fluorbasis, Megafac F-177 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	20 g
Methanol	7 g

## Herstellung des lithografischen Druckplattenvorläufers (2)

[0285] Die nachstehend gezeigte Lösung (L) wurde auf die oben hergestellte Aluminiumplatte (S-2) mit Schicht (A) durch Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 U/min beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C für 2 Minuten getrocknet. Das Trockenbeschichtungsgewicht betrug 1,1 g/m<sup>2</sup>. So wurde der lithografische Druckplattenvorläufer (12) erhalten.

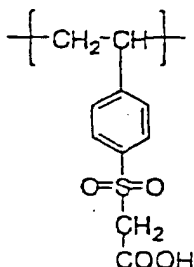
Lösung (L) :	
polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (2)	1,0 g
Infrarotabsorber (1)	0,15 g
Tensid auf Fluorbasis, Megafac F-177 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	20 g
Methanol	7 g

## Herstellung des lithografischen Druckplattenvorläufers (3)

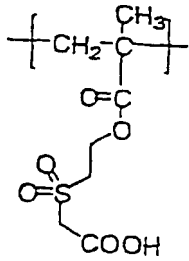
[0286] Die unten gezeigte Lösung (M) wurde auf die oben hergestellte Aluminiumplatte (S-3) mit Schicht (A) durch einen Stabbalken beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C für 2 Minuten getrocknet. Das Trockenbeschichtungsgewicht betrug 1,0 g/m<sup>2</sup>. So wurde der lithografische Druckplattenvorläufer (13) erhalten.

Lösung (M) :	
polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (3)	1,0 g
Infrarotabsorber (1)	0,15 g
Tensid auf Fluorbasis, Megafac F-177 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	20 g
Methanol	7 g

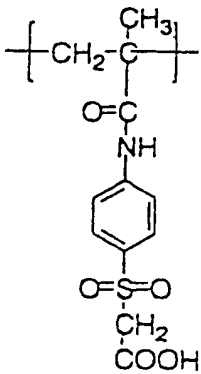
## Polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (1)



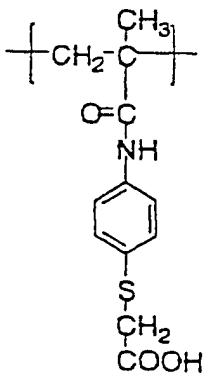
Polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (2)



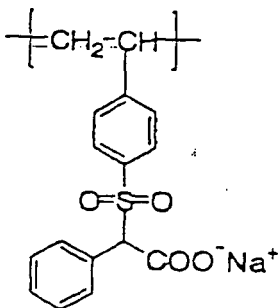
Polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (3)



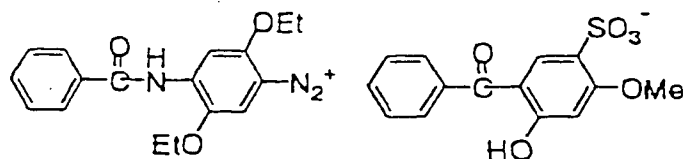
Polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (4)



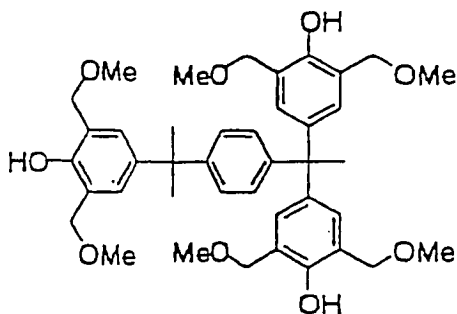
Polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (5)



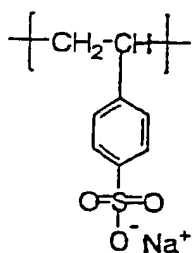
## Säurebildendes Mittel



## Vernetzungsmittel (1)



## Wasserlösliches Polymer (1)



## Herstellung des lithografischen Druckplattenvorläufers (4)

[0287] Die unten gezeigte Lösung (N) wurde auf die oben hergestellte Aluminiumplatte (S-4) mit Schicht (A) durch Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 U/min beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C für 2 Minuten getrocknet. Das Trockenbeschichtungsgewicht betrug 1,2 g/m<sup>2</sup>. So wurde der lithografische Druckplattenvorläufer (14) erhalten.

Lösung (N) :	
polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (4)	1,0 g
Tensid auf Fluorbasis, Megafac F-177 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	20 g
Methanol	7 g

## Herstellung des lithografischen Druckplattenvorläufers (5)

[0288] Die unten gezeigte Lösung (O) wurde auf die oben hergestellte Aluminiumplatte (S-5) mit Schicht (A) durch Rotationsbeschichtung bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 150 U/min beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C für 2 Minuten getrocknet. Das Trockenbeschichtungsgewicht betrug 1,0 g/m<sup>2</sup>. So wurde der lithografische Druckplattenvorläufer (5) erhalten.

<b>Lösung (O) :</b>	
polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (5)	1,0 g
Farbstoff (Viktoriablau BOH mit 1-Naphthalinsulfonsäure als Gegenion)	0,05 g
Tensid auf Fluorbasis, Megafac F-177 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	20 g
Methanol	7 g

## Herstellung des lithografischen Druckplattenvorläufers (6)

**[0289]** Eine 1050 Aluminiumplatte mit eine Dicke von 0,3 mm wurde mit Trichlorethylen entfettet und dann unter Verwendung einer Nylonbürste und einer Suspension von 400 mesh-Bimsstein und Wasser einer Bürstenbehandlung unterworfen, und die Oberfläche der Platte wurde sorgfältig mit Wasser gespült. Ätzen wurde durch Eintauchen der Platte in eine wässrige 25%-ige Natriumhydroxidlösung bei 45°C für 9 Sekunden bewirkt, die Platte wurde mit Wasser gewaschen, dann für 20 Sekunden in eine wässrige 2%-ige Salpetersäurelösung eingetaucht, gefolgt von Waschen mit Wasser. Die Ätzmenge der gekörnten Oberfläche zu diesem Zeitpunkt betrug etwa 3 g/m<sup>2</sup>. Die Platte wurde durch Gleichstrom mit einer wässrigen 7%-igen Schwefelsäurelösung als Elektrolyselösung bei einer elektrischen Dichte von 15 A/dm<sup>2</sup> anodisiert. Der erhaltene anodische Oxidfilm betrug 3 g/m<sup>2</sup>. Die Platte wurde dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

**[0290]** Die unten gezeigte Lösung (U) wurde auf die so behandelte Aluminiumplatte beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C für 2 Minuten getrocknet. Das Beschichtungsgewicht der festen Bestandteile zu diesem Zeitpunkt betrug 1,1 g/m<sup>2</sup>. So wurde der lithografische Druckplattenvorläufer (6) erhalten.

<b>Lösung (U) :</b>	
polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (1)	1,0 g
Infrarotabsorber (2)	0,15 g
Tensid auf Fluorbasis, Megafac F-177 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	20 g
Methanol	7 g

## Herstellung des lithografischen Druckplattenvorläufers (7)

**[0291]** Die unten gezeigte Lösung (K) wurde auf die oben hergestellte Aluminiumplatte (S-7) mit Schicht (A) durch einen Stabbalken beschichtet, und die Beschichtungsschicht wurde bei 100°C für 2 Minuten getrocknet. Das Trockenbeschichtungsgewicht betrug 1,1 g/m<sup>2</sup>. So wurde der lithografische Druckplattenvorläufer (27) erhalten.

<b>Lösung (K) :</b>	
polaritätsumwandelnde Verbindung vom Negativtyp mit hohem Molekulargewicht (1)	1,0 g
Infrarotabsorber (1)	0,15 g
Tensid auf Fluorbasis, Megafac F-177 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,05 g
Methylethylketon	20 g
Methanol	7 g

#### SYNTHESE DER FEINEN POLYMERTeilCHEN

Synthese der feinen Polymerteilchen (1) mit wärmereaktiver funktioneller Gruppe

**[0292]** 7,5 g Allylmethacrylat und 7,5 g Butylmethacrylat wurden zu 200 ml wässriger Polyoxyethylenonnylphenollösung (Konzentration:  $9,84 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) zugegeben und unter Rühren der resultierenden Lösung wurde die Innenatmosphäre des Systems durch Stickstoffgas ersetzt. Die Lösung wurde auf eine Temperatur von 25°C kontrolliert, und 10 ml wässrige Cer(IV)-Ammoniumsalzlösung (Konzentration:  $0,984 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) wurden zugegeben. In diesem Fall wurde wässrige Ammoniumnitratlösung (Konzentration:  $8,8 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) zugegeben, um den pH auf 1,3 bis 1,4 einzustellen. Die resultierende Lösung wurde 8 Stunden gerührt. Die Konzentration der festen Bestandteile der so erhaltenen Lösung betrug 9,5%, und die durchschnittliche Teilchengröße betrug 0,4 µm.

Synthese von feinen Polymerteilchen (1) ohne wärmereaktive funktionelle Gruppe

**[0293]** Die Polymerisation wurde auf die gleiche Weise wie im obigen Synthesebeispiel 1 durchgeführt, ausser dass 15 g Styrol anstelle von Allylmethacrylat und Butylmethacrylat in der Synthese der obigen feinen Polymerteilchen (1) verwendet wurden. Die Konzentration der festen Bestandteile der so erhaltenen Lösung betrug 9,0%, und die durchschnittliche Teilchengröße betrug 0,3 µm.

Herstellung der Mikrokapsel (1)

**[0294]** 40 g D-110N (ein Produkt von Takeda Pharmaceutical Co.) als Ölphasenbestandteil, 10 g Trimethylolpropandiacrylat, 10 g eines Copolymers von Allylmethacrylat und Butylmethacrylat (Molverhältnis: 7/3), 5,0 g IR und 0,1 g Pionin A41 (ein Produkt von Takemoto Oils and Fats Co.) wurden in 60 g Ethylacetat gelöst. 120 g einer 4%-igen wässrigen Lösung von PVA205 (ein Produkt von Kuraray Co.) wurde als Bestandteil der wässrigen Phase hergestellt. Der Ölphasenbestandteil und der Bestandteil der wässrigen Phase wurden unter Verwendung eines Homogenisators bei  $167 \text{ s}^{-1}$  (10.000 U/min) emulgiert. 40 g Wasser wurden zu der Emulsion gegeben, und die Emulsion wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten und bei 40°C für 3 Stunden gerührt. Die Konzentration des Feststoffgehalts der so erhaltenen Mikrokapsel flüssigkeit betrug 20%, und die durchschnittliche Teilchengröße betrug 0,5 µm.

#### BEISPIELE 1 BIS 6 UND VERGLEICHSBEISPIEL 1

**[0295]** Jeder der oben erhaltenen lithografischen Druckplattenvorläufer (1) bis (5), (6) und (7) wurde mit einem Halbleiterlaser, der Infrarotstrahlen mit einer Wellenlänge von 840 nm emittiert, bei einer Hauptabtastgeschwindigkeit von 2,0 m/s belichtet. Nach der Belichtung wurde die Platte in eine wässrige Lösung mit einem pH-Wert von 8,8 (Wasser: 84,7%, Isopropanol: 10%, Triethylamin: 5%, konzentrierte Salzsäure: 0,3%) für 1 Minute eingetaucht, und die Linienbreite des Bildbereichs wurde mit einem optischen Mikroskop beobachtet. Die Belichtungsenergie des Lasers entsprechend der Linienbreite wurde erhalten, und dies wurde als Empfindlichkeit betrachtet.

**[0296]** Nachdem jeder der lithografischen Druckplattenvorläufer (1) bis (5), (6) und (7) mit einem Halbleiterlaser, der Infrarotstrahlen mit einer Wellenlänge von 840 nm emittiert, mit einer Hauptabtastgeschwindigkeit von 2,0 m/s bzw. 4,0 m/s belichtet wurde, wurde ferner Druck auf gewöhnliche Weise ohne jede Behandlung gedruckt. Eine Heidelberg KOR-D-Druckmaschine wurde beim Drucken verwendet.

**[0297]** Die Bedingungen der Spüllösung zu dieser Zeit waren wie folgt:

Spüllösung, pH 8,8 (Wasser: 84,7%, Isopropanol: 10%, Triethylamin: 5%, konzentrierte Salzsäure: 0,3%)

**[0298]** Es wurde bewertet, ob die Tinte am Bildbereich des 1.000-sten gedruckten Blattes ausreichend anhaftete oder nicht und wieviele Blätter mit gutem Druck erhalten werden konnten. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 1 gezeigt.

TABELLE 1

	Lithografischer Druckplattenvorläufer	Linienbreitenempfindlichkeit (mJ/cm <sup>2</sup> )	Tintenadhäsion im Bildbereich		Anzahl der Blätter mit gutem Druck	
			2,0 m/s	4,0 m/s	2,0 m/s	4,0 m/s
Beisp.						
1	(1)	290	gut	gut	35.000	35.000
2	(2)	270	gut	gut	45.000	45.000
3	(3)	260	gut	gut	40.000	40.000
4	(4)	280	gut	gut	35.000	35.000
5	(5)	300	gut	gut	32.000	32.000
6	(7)	270	gut	gut	50.000	50.000
Vergl.-Beisp.						
1	(6)	350	gut	schlecht	30.000	0

**[0299]** Jede Platte der lithografischen Druckplattenvorläufer (1) bis (5) und (7) zeigte hohe Empfindlichkeit, und die Tintenadhäsion im Bildbereich war gut.

**[0300]** Im Gegensatz dazu zeigte der lithografische Druckplattenvorläufer (6) von Vergleichsbeispiel 1 eine etwas geringere Empfindlichkeit und unzureichende Tintenadhäsion, wenn er einer Belichtung mit einer Abtastgeschwindigkeit von 4,0 m/s unterworfen wurde. Es wurden keine guten Drucke erhalten.

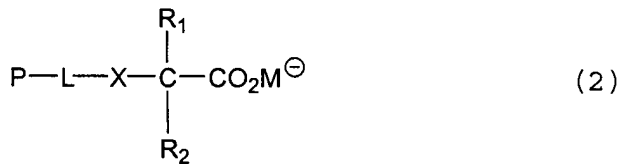
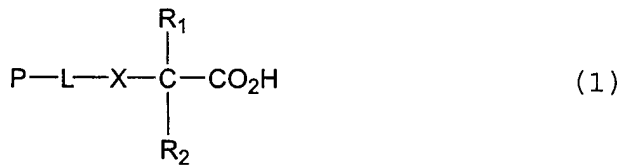
**[0301]** Entsprechend dem erfindungsgemässen lithografischen Druckplattenvorläufer wird die Wärmediffusion zum Träger beim Bildaufzeichnen im Wärmemodus durch Bereitstellung einer Schicht, enthaltend einen Latex (Schicht (A)) auf dem Träger gehemmt. Ferner kann der erfindungsgemässe lithografische Druckplattenvorläufer mit Wasser oder einer wässrigen Lösung entwickelt werden, verlangt keine spezielle Behandlung, wie den Nassentwicklungsprozess oder Reiben nach der Abbildung, ist hinsichtlich der Empfindlichkeit und der Festigkeit des Bildbereichs verbessert, d. h. ausgezeichnet in der Drucklebensdauer, und stellt klare Drucke ohne Restfarben und Flecken bereit.

**[0302]** Ferner kann die vorliegende Erfindung einen lithografischen Druckplattenvorläufer bereitstellen, der zur direkten Plattenherstellung aus digitalen Daten durch Aufzeichnen mit einem Feststofflaser oder einem Halbleiterlaser, der Infrarotstrahlen abstrahlt, in der Lage ist. Ausserdem kann eine bessere Festigkeit des Bildbereichs, d. h. Drucklebensdauer, durch Verwendung von vernetzten organischen Harzteilen als Latex, der in der Schicht (A) enthalten ist, erhalten werden.

### Patentansprüche

1. Lithographischer Druckplattenvorläufer, der einen Träger mit einer hydrophilen Oberfläche mit darauf in der Reihenfolge angeordnet eine Schicht enthaltend einen Latex (Schicht (A)) und eine Tintenaufnahmeschicht (Schicht (B)), deren Löslichkeit zumindest entweder in Wasser oder in einer wässrigen Lösung durch Wärme verändert wird, umfasst, worin zumindest eine Schicht von entweder Schicht A oder Schicht B eine licht/wärmeumwandelnde Verbindung enthält, worin die Tintenaufnahmeschicht (Schicht (B)) eine Verbindung mit hohem Molekulargewicht mit einer hydrophilen

funktionellen Gruppe enthält, die durch Wärme in eine hydrophobe umgewandelt wird und durch die folgenden Formeln (1) bis (2) dargestellt wird:



worin X aus der Gruppe bestehend aus den Elementen, die zur Gruppe IV bis Gruppe VI des Periodensystems gehören, den Oxiden davon, den Sulfiden davon, den Seleniden davon und den Telluriden davon ausgewählt ist; P eine Polymerhauptkette darstellt; -L- eine zweiwertige Verbindungsgruppe darstellt; R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die die gleichen oder verschiedene sein können, jeweils eine einwertige Gruppe darstellen; und M ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein Onium darstellt.

2. Lithographischer Druckplattenvorläufer gemäss Anspruch 1, worin die licht/wärmeumwandelnde Verbindung Licht von 700 nm oder mehr absorbiert.

3. Lithographischer Druckplattenvorläufer gemäss Anspruch 1 oder 2, worin der Latex vernetzte organische Harzpartikel ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen