



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 754 T2 2005.07.21

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 982 123 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 754.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 114 229.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 27.07.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 01.03.2000

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 21.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.07.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: B41C 1/10

B41M 5/36, G03F 7/004

(30) Unionspriorität:

23775298 24.08.1998 JP  
24347898 28.08.1998 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

(72) Erfinder:

Kunita, Kazuto, Yoshida-cho, Shizuoka, JP

(54) Bezeichnung: Bildaufzeichnungsmaterial und Flachdruckplatte, die dieses verwendet

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 eingelebt, 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****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Bereich der Erfindung:**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Bildaufzeichnungsmaterial, das als ein Material für eine Planografie-Druckplatte, einen Farbabzug, ein Fotoresist oder einen Farbfilter verwendet werden kann, und ferner eine Planografie-Druckplatte, in der das Bildaufzeichnungsmaterial verwendet wird. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Bildaufzeichnungsmaterial, das als ein Material für eine Planografie-Druckplatte in einem sogenannten direkten Plattenherstellungsverfahren verwendet werden kann, worin das Material direkt durch Rasterung mit einem Infrarotlaser gemäss digitaler Signale aus einem Computer oder dergleichen beschrieben werden kann. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Planografie-Druckplatte, in der das Bildaufzeichnungsmaterial verwendet wird.

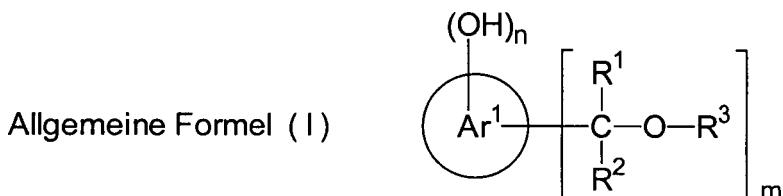
**Beschreibung des Standes der Technik:**

**[0002]** Aufgrund der bemerkenswerten Entwicklungen im Laserbereich in den letzten Jahren wurden Feststofflaser- und Halbleiterlaser- (nachfolgend gelegentlich als Infrarotlaser bezeichnet)-Vorrichtungen leicht verfügbar, die hauptsächlich Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich von 760–1.200 nm emittieren und trotz ihrer geringen Grösse eine hohe Ausgangsleistung besitzen. Diese Infrarotlaser sind extrem wirksam als Aufzeichnungslichtquellen in einem direkten Plattenherstellungsverfahren, in dem ein Material für eine Druckplatte direkt unter Verwendung digitaler Daten aus einem Computer oder dergleichen beschrieben wird. Folglich bestand in den letzten Jahren eine wachsende Nachfrage nach einer fotoempfindlichen Harzzusammensetzung oder einem Bildaufzeichnungsmaterial, die/das gegenüber diesen Infrarot-Aufzeichnungslichtquellen hochempfindlich ist, nämlich nach einem Bildaufzeichnungsmaterial, das bei Bestrahlung mit Infrarotstrahlung eine fotochemische Reaktion oder dergleichen bewirkt und dessen Löslichkeit in einer Entwicklungslösung stark verändert wird.

**[0003]** Ein Beispiel für ein Bildaufzeichnungsmaterial, das durch einen solchen Infrarotlaser beschrieben werden kann, ist die Zusammensetzung oder das Aufzeichnungsmaterial wie in US-PS 4 708 925 beschrieben, die/das zusammengesetzt ist aus einem Oniumsalz, einem Phenolharz und einem Spektralsensibilisator. Diese Zusammensetzung oder dieses Aufzeichnungsmaterial ist ein Bildaufzeichnungsmaterial vom Positivtyp, in dem die Oniumsalzkomponente und die Phenolharzkomponente zur Inhibierung der Auflösung in einer Entwicklungslösung verwendet werden.

**[0004]** Andererseits ist ein Beispiel für ein Bildaufzeichnungsmaterial vom Negativtyp in JP-OS (JP-A) 8-276 558 offenbart. Dieses Aufzeichnungsmaterial umfasst eine Substanz, die unter Erzeugung von Wärme Licht absorbiert, ein alkalilösliches Harz und ein bestimmtes Phenolderivat, das 4–8 Benzolringe im Molekül aufweist.

**[0005]** EP-A-0 874 282, die Stand der Technik gemäss Artikel 53(3) EPÜ darstellt, lehrt ein negativ arbeitendes Bildaufzeichnungsmaterial, das (A) eine Verbindung, die als Vernetzungsmittel in Gegenwart einer Säure fungiert, (B) ein Binderpolymer, (C) eine Verbindung, die durch Einwirkung von Wärme eine Säure erzeugt, und (D) einen Infrarotabsorber umfasst, worin die Verbindung (A), die in Gegenwart einer Säure als Vernetzungsmittel wirkt, ein Phenolderivat der folgenden allgemeinen Formel (I) ist, und das Binderpolymer (B) ist ein Polymer, das einen aromatischen Kohlenwasserstoffring mit direkt daran gebundener Hydroxylgruppe oder Alkoxylgruppe als Seitenkette aufweist:



worin  $\text{Ar}^1$  einen aromatischen Kohlenwasserstoffring darstellt, der eine Substituentengruppe tragen kann;  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  können identisch oder voneinander verschieden sein und repräsentieren jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen;  $\text{R}^3$  ist ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen,  $m$  ist eine ganze Zahl von 2–4 und  $n$  ist eine ganze Zahl von 1–3.

**[0006]** Jedoch hat keines dieser Bildaufzeichnungsmaterialien eine ausreichende Empfindlichkeit gegenüber der Laserbelichtung. Trotz verschiedener Anstrengungen, die bisher zur Erhöhung der Empfindlichkeit dieser Aufzeichnungsmaterialien unternommen wurden, neigen alle Schritte, die zur Erhöhung der Empfindlichkeit dieser Aufzeichnungsmaterialien durchgeführt wurden, zur Beeinträchtigung der Lagerungsstabilität des Aufzeichnungsmaterials. Insbesondere stellte die schlechte Lagerungsstabilität unter hochfeuchten Bedingungen ein Problem dar.

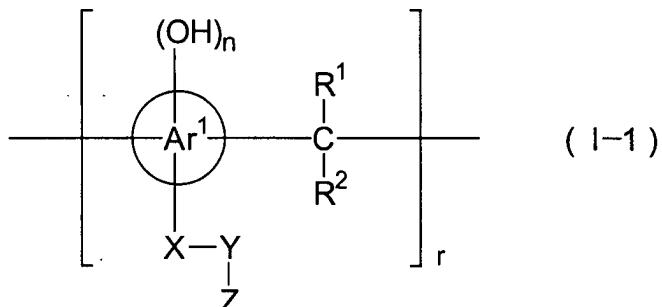
#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG:

**[0007]** Ein erfindungsgemässes Ziel ist die Bereitstellung eines Bildaufzeichnungsmaterials, das direkt unter Verwendung eines Infrarotstrahlung emittierenden Feststofflasers oder Halbleiterlasers gemäss digitaler Daten aus einem Computer oder dergleichen beschrieben werden kann, und das eine hohe Empfindlichkeit gegenüber dem Infrarotlaser und eine überlegene Lagerungsstabilität unter hochfeuchten Bedingungen besitzt. Ein weiteres erfindungsgemässes Ziel ist die Bereitstellung einer Planografie-Druckplatte, in der die Bildaufzeichnungsmaterialien verwendet werden.

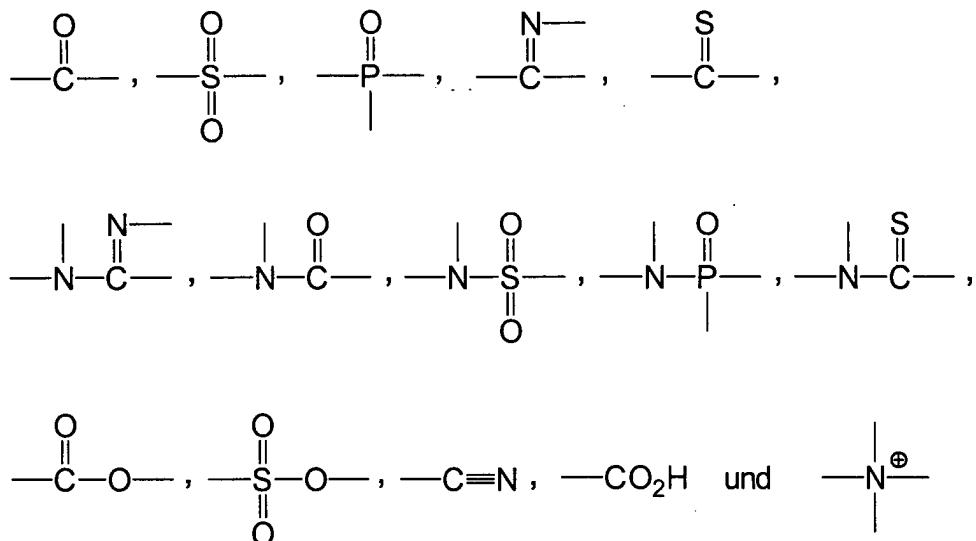
**[0008]** Die hiesigen Erfinder haben intensive Studien bezüglich der Komponenten eines Bildaufzeichnungsmaterials durchgeführt, das direkt durch Rasterung mit Infrarotstrahlung beschrieben werden kann. Als Ergebnis haben sie herausgefunden, dass die Verwendung eines phenolischen Polymers, das an einer Polymerhauptkette eine Struktureinheit der folgenden allgemeinen Formel (I-1) mit einer bestimmten funktionellen Gruppe aufweist und ein Molekulargewicht von 1.000 oder mehr besitzt, als Binderpolymer es ermöglicht, die Filmdichte der fotoempfindlichen Schicht des Bildaufzeichnungsmaterials zu erhöhen, da die bestimmte funktionelle Gruppe stark mit einer benachbarten phenolischen Hydroxylgruppe in dem Binder wechselwirkt.

**[0009]** Demzufolge können die oben genannten Ziele erreicht werden durch das folgende Bildaufzeichnungsmaterial und eine Planografie-Druckplatte, in der das Bildaufzeichnungsmaterial verwendet wird.

**[0010]** Das erfindungsgemässes Bildaufzeichnungsmaterial umfasst (a) ein phenolisches Polymer, das auf einer Polymerhauptkette eine Struktureinheit der folgenden allgemeinen Formel (I-1) aufweist und ein Molekulargewicht von 1.000 oder mehr besitzt, und (b) ein IR-Absorptionsmittel



worin  $\text{Ar}^1$  einen aromatischen Kohlenwasserstoffring darstellt, der eine Substituentengruppe aufweisen kann,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , die identisch oder verschieden sein können, repräsentieren jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen,  $n$  ist eine ganze Zahl von 1–3,  $r$  ist eine ganze Zahl, die in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ausgewählt wird,  $X$  ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe,  $Y$  ist entweder eine zwei- bis vierwertige Verbindungsgruppe mit mindestens einer Teilstruktur, die ausgewählt ist aus den folgenden Gruppen  $Y^1$ , oder eine Endgruppe, die mit einem Wasserstoffatom abgeschlossen ist, und  $Z$  fehlt, wenn  $Y$  eine Endgruppe ist, wohingegen  $Z$  entweder eine ein- bis vierwertige Verbindungsgruppe oder eine Endgruppe darstellt, wenn  $Y$  eine Verbindungsgruppe ist:

Y<sup>1</sup>:

**[0011]** Die erfindungsgemäße Planografie-Druckplatte umfasst ein Substrat mit darauf befindlicher fotoempfindlicher Schicht, die aus dem oben beschriebenen Bildaufzeichnungsmaterial aufgebaut ist.

**[0012]** Wenn das Bildaufzeichnungsmaterial und die das Bildaufzeichnungsmaterial verwendende Planografie-Druckplatte vom Negativtyp sind, so umfassen sie zusätzlich zu den oben beschriebenen Komponenten eine Verbindung (c), die durch Einwirkung einer Säure vernetzbar ist, und eine Verbindung (d), die durch Einwirkung von Wärme eine Säure erzeugt.

**[0013]** Wenn das Bildaufzeichnungsmaterial und die das Bildaufzeichnungsmaterial verwendende Planografie-Druckplatte vom Positivtyp sind, ist ein IR-Absorptionsmittel vom Oniumtyp als IR-Absorptionsmittel (b) geeignet.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN:

**[0014]** Das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial und die Planografie-Druckplatte, in der das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial verwendet wird, werden nachfolgend detaillierter beschrieben.

(a) Phenolisches Polymer, das an einer Polymerhauptkette eine Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1) aufweist:

**[0015]** Das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial verwendet als Polymermaterial für einen Binder ein phenolisches Polymer, das an einer Polymerhauptkette eine Struktureinheit der obigen allgemeinen Formel (I-1) aufweist und ein Molekulargewicht von 1.000 oder mehr besitzt (nachfolgend vereinfacht als "phenolisches Polymer" bezeichnet). Dieses phenolische Polymer ist eine Polymerverbindung vom Novolaktyp, die an der Haupt- und/oder Seitenkette eine Struktureinheit aufweist, die von einer phenolischen Struktur abgeleitet ist, die eine spezifische funktionelle Gruppe -X-Y-Z aufweist (eine Verbindung mit dieser Struktur kann nachfolgend vereinfacht als phenolische Verbindung bezeichnet werden).

**[0016]** In der allgemeinen Formel (I-1) ist Ar<sup>1</sup> ein aromatischer Kohlenwasserstoffring, der eine Substituentengruppe aufweisen kann. Aufgrund der Verfügbarkeit als Ausgangsmaterial ist der aromatische Kohlenwasserstoffring vorzugsweise ein Benzolring, ein Naphthalinring oder ein Anthracenring. Beispiele für bevorzugte Substituentengruppen schliessen ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe und eine Trifluormethylgruppe ein. Im Hinblick auf eine hohe Empfindlichkeit ist ein Benzolring oder ein Naphthalinring besonders bevorzugt, die eine Substituentengruppe aufweisen können oder auch nicht. Wenn der Benzol- oder Naphthalinring eine Substituentengruppe aufweist, sind als Substituent ein Halogenatom, eine Alkylgruppe mit 6 oder weniger Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe und eine Nitrogruppe besonders bevorzugt.

**[0017]** R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können identisch oder voneinander verschieden sein und repräsentieren jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen. Aufgrund der einfa-

chen Synthetisierbarkeit der Verbindung ist es bevorzugt, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sind.

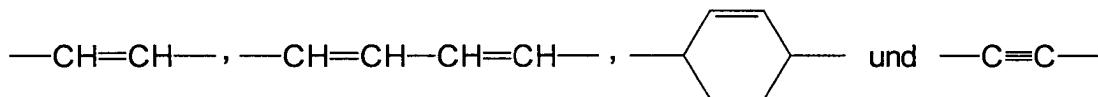
**[0018]** Ferner ist in der allgemeinen Formel (I-1) n eine ganze Zahl von 1–3, so dass n Einheiten Hydroxylgruppen an beliebiger Stelle in A<sup>1</sup> positioniert sind, und r ist eine ganze Zahl, die in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ausgewählt wird.

**[0019]** In der allgemeinen Formel (I-1) ist X eine divalente Verbindungsgruppe; Y ist entweder eine di- bis tetravalente Verbindungsgruppe mit mindestens einer Teilstruktur, die aus den vorgenannten Y<sup>1</sup>-Gruppen ausgewählt ist, oder eine Endgruppe, die mit einem Wasserstoffatom abgeschlossen ist; und Z ist nicht vorhanden wenn Y eine Endgruppe ist, jedoch ist Z entweder eine mono- bis tetravalente Verbindungsgruppe oder eine Endgruppe, wenn Y eine Verbindungsgruppe ist.

**[0020]** Nachfolgend werden Einzelheiten bezüglich X in der allgemeinen Formel (I-1) angegeben.

**[0021]** Wie zuvor erwähnt, ist X eine divalente Verbindungsgruppe. Genauer ist X eine Einfachbindung oder eine divalente Kohlenwasserstoff-Verbindungsgruppe, die eine Substituentengruppe aufweisen kann. Als Kohlenwasserstoff-Verbindungsgruppe bevorzugt sind eine lineare Alkylengruppe mit 1–18 Kohlenstoffatomen, eine lineare, verzweigte oder cyclische Gruppe mit 2–18 Kohlenstoffatomen, eine Alkinylengruppe mit 2–8 Kohlenstoffatomen und eine Arylengruppe mit 6–20 Kohlenstoffatomen.

**[0022]** Spezifische Beispiele für X schliessen eine Methylengruppe, eine Ethylengruppe, eine Propylengruppe, eine Butylengruppe, eine Isopropylengruppe, eine Cyclohexylengruppe, eine Phenylengruppe, eine Tolylengruppe und eine Biphenylengruppe ein. Unter diesen Gruppen sind die durch die folgenden Strukturen repräsentierten Gruppen besonders bevorzugt:

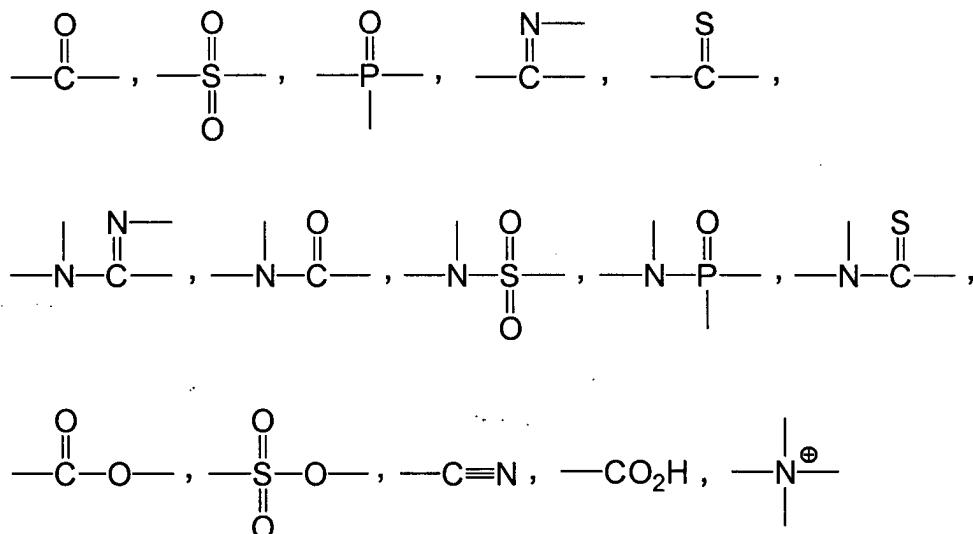


**[0023]** Wenn diese Verbindungsgruppen Substituentengruppen aufweisen, sind Beispiele für bevorzugte Substituentengruppen eine Alkoxygruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom und eine Hydroxylgruppe.

**[0024]** Nachfolgend werden Einzelheiten bezüglich Y in der allgemeinen Formel (I-1) angegeben.

**[0025]** Y ist entweder eine Verbindungsgruppe, die an das später beschriebene Z gebunden ist, oder eine Endgruppe, die durch ein Wasserstoffatom abgeschlossen wird. Wenn Y eine Verbindungsgruppe darstellt, kann die Gruppe eine beliebige Valenz zwischen divalent und tetravalent aufweisen und ist eine Gruppe, die bekanntermassen eine starke Wechselwirkung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe hervorruft. Genauer hat Y eine beliebige der folgenden Teilstrukturen:

Y<sup>1</sup>:



**[0026]** "Y besitzt die folgende Teilstruktur" bedeutet, dass Y, das eine Verbindungsgruppe oder eine Endgruppe darstellt, mindestens eine der oben aufgeführten Teilstrukturen aufweist. Folglich kann Y mehrere dieser Teilstrukturen aufweisen. Folglich kann Y eine Teilstruktur sein, die selbst aus den Y<sup>1</sup>-Gruppen ausgewählt ist, eine Gruppe, die mehrere dieser Teilstrukturen aneinandergebunden aufweist, oder eine Gruppe, die beliebige dieser Teilstrukturen und andere Kohlenwasserstoffgruppen miteinander verbunden umfasst.

**[0027]** Insbesondere schliessen spezifische Beispiele für bevorzugte Verbindungen mit der oben beschriebenen Teilstruktur in der allgemeinen Formel (I-1) Amide, Sulfonamide, Amide, Harnstoffe, Urethane, Thioharnstoffe, Carbonsäuren, Carboxylatester und Sulfonatester ein.

**[0028]** Nachfolgend werden Einzelheiten bezüglich Z in der allgemeinen Formel (I-1) angegeben.

**[0029]** Z ist nicht vorhanden, wenn Y eine Endgruppe ist, Z ist jedoch eine mono- bis tetravalente Verbindungsgruppe oder eine Endgruppe, wenn Y eine Verbindungsgruppe ist. Wenn Z di- oder höhervalent ist, sind die verbleibenden 1–3 Bindungen von Z an Y in anderen Struktureinheiten gebunden, die durch die allgemeine Formel (I-1) repräsentiert werden und das phenolische Polymer bilden. Daher können 1–3 Verbindungen zwischen Z und Y vorhanden sein. Das heisst, dass ein Zustand erzeugt wird, in dem Z gemeinsam von diesen Struktureinheiten beinhaltet wird, d.h. ein vernetzter Zustand.

**[0030]** Vorzugsweise ist Z eine Verbindungsgruppe auf Kohlenwasserstoffbasis, die eine Substituentengruppe aufweisen kann. Als Verbindungsgruppe auf Kohlenwasserstoffbasis bevorzugt sind eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylen- oder Alkylgruppe mit 1–18 Kohlenstoffatomen; Arylen- oder Arylgruppen mit 6–20 Kohlenstoffatomen; eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkenylen- oder Alkenylgruppe mit 2–18 Kohlenstoffatomen; eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkinylen- oder Alkanylgruppe mit 2–18 Kohlenstoffatomen.

**[0031]** Wenn Z monovalent ist, schliessen spezifische Beispiele für bevorzugte Z eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine Butylgruppe, eine Isobutylgruppe, eine tertiäre Butylgruppe, eine sekundäre Butylgruppe, eine Pentylgruppe, eine Hexylgruppe, eine Cyclopentylgruppe, eine Cyclohexylgruppe, eine Octylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Naphthylgruppe, eine Anthracenylgruppe, eine Allylgruppe und eine Vinylgruppe ein.

**[0032]** Wenn Z divalent oder höhervalent ist, sind als Z Gruppen bevorzugt, die aus den oben genannten monovalenten Gruppen durch Eliminierung von Wasserstoffatomen, deren Zahl der Valenz entspricht, resultieren.

**[0033]** Wenn Z eine Substituentengruppe aufweist, sind Beispiele für bevorzugte Substituentengruppen eine Alkoxygruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom und eine Hydroxylgruppe.

**[0034]** Das in geeigneter Weise in dem erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsmaterial verwendete phenolische Polymer, das auf einer Hauptkette die Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1) aufweist, wird beispielsweise hergestellt durch Dehydratisierungspolykondensation aus einer Phenolverbindung Z-Y-X-(Ar<sup>1</sup>)-(OH)<sub>n</sub> und einer Carbonylverbindung. Spezifische Beispiele für die Phenolverbindungen schliessen die folgenden Verbindungen ein, ohne darauf beschränkt zu sein.

Typ A

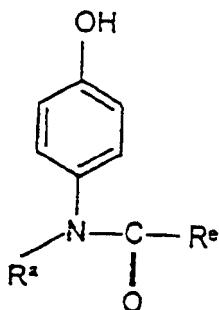


TABELLE 1

	R <sup>a</sup>	R <sup>e</sup>
(A-1)	H	H
(A-2)	H	CH <sub>3</sub>
(A-3)	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(A-4)	H	iPr
(A-5)	H	tBu
(A-6)	H	Ph
(A-7)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(A-8)	CH <sub>3</sub>	iPr
(A-9)	CH <sub>3</sub>	Ph
(A-10)	Ph	CH <sub>3</sub>
(A-11)	Ph	iPr

Typ B

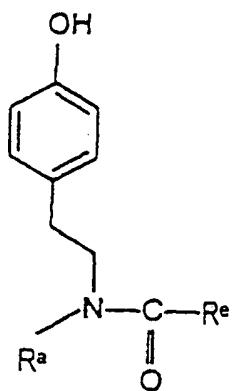


TABELLE 2

	R <sup>a</sup>	R <sup>e</sup>
(B-1)	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(B-2)	H	iPr
(B-3)	H	tBu
(B-4)	H	tBu
(B-5)	H	Ph

Typ C

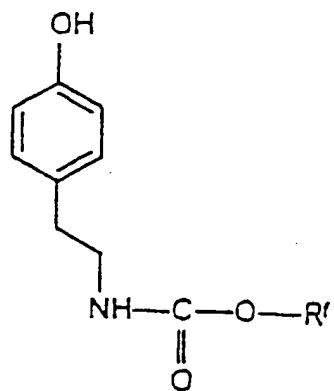


TABELLE 3

	R'
(C-1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(C-2)	iPr
(C-3)	nBu
(C-4)	Ph
(C-5)	-CH <sub>2</sub> -Ph

Typ D

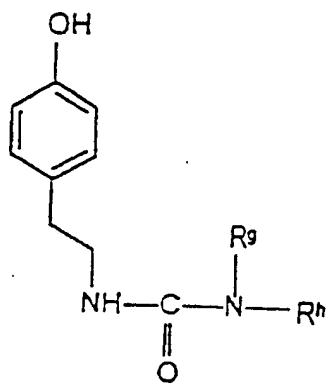


TABELLE 4

	R <sub>g</sub>	R <sub>h</sub>
(D-1)	H	nBu
(D-2)	H	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
(D-3)	H	Ph
(D-4)	H	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub>
(D-5)	H	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —NO <sub>2</sub>
(D-6)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Typ E

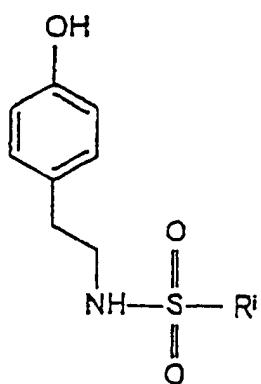


TABELLE 5

	R <sub>i</sub>
(E-1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(E-2)	Ph
(E-3)	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>
(E-4)	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Typ F

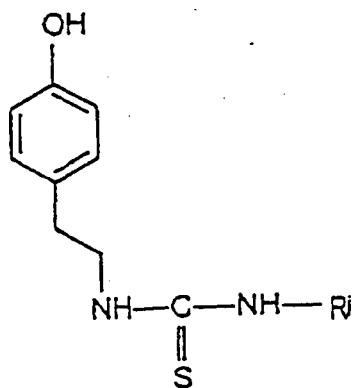


TABELLE 6

	Ri
(F-1)	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>
(F-2)	<sup>n</sup> Bu
(F-3)	Ph

Typ G

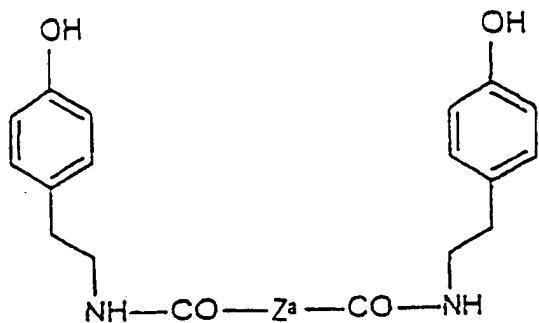


TABELLE 7

	$Z^a$
(G-1)	$-(CH_2)_4-$
(G-2)	
(G-3)	
(G-4)	$-NH-(CH_2)_6-NH-$
(G-5)	
(G-6)	
(G-7)	$-O-(CH_2)_6-O-$
(G-8)	

Typ H

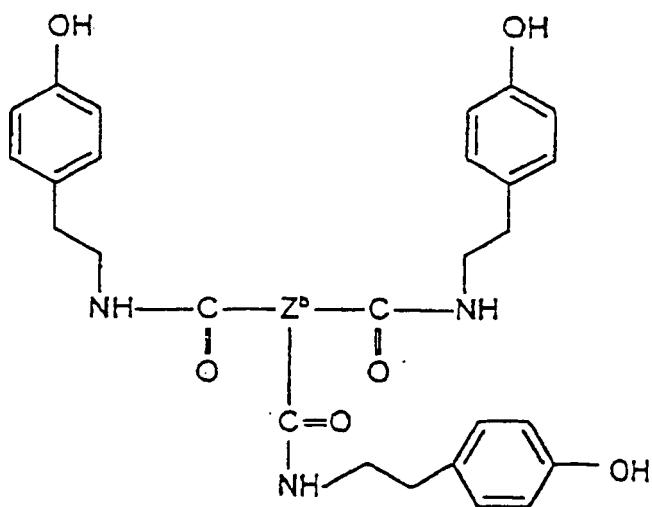
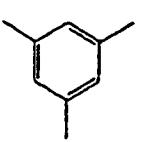
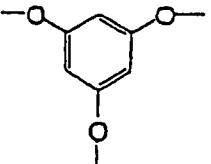
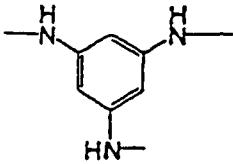
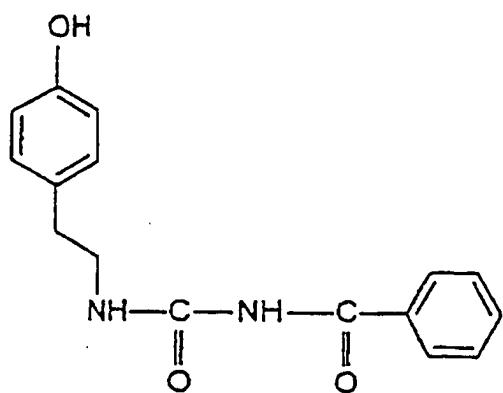


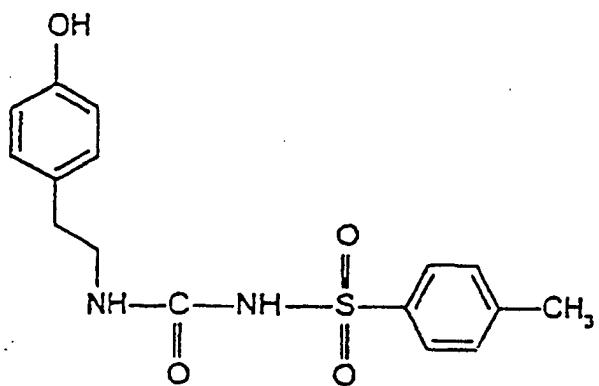
TABELLE 8

	Z <sup>b</sup>
(H-1)	
(H-2)	
(H-3)	

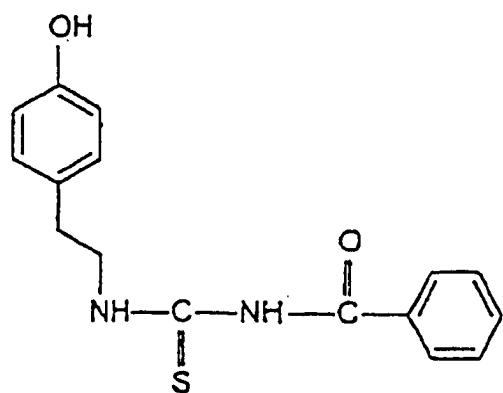
(s-1)



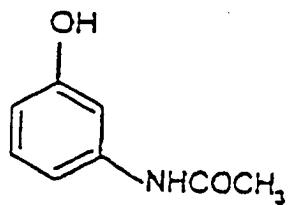
(s-2)



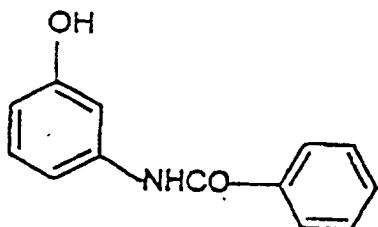
(s-3)



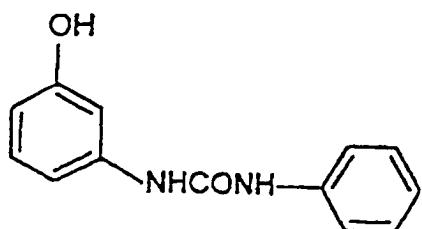
(s-4)



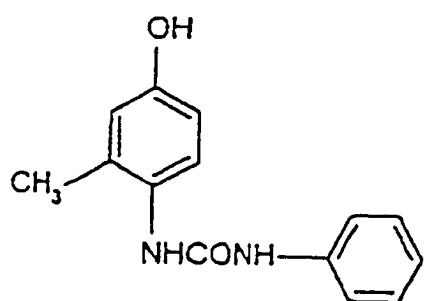
(s-5)



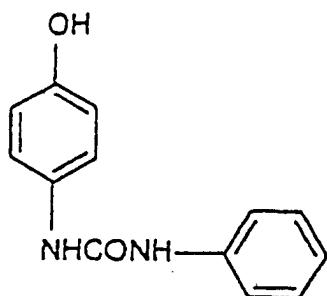
(s-6)



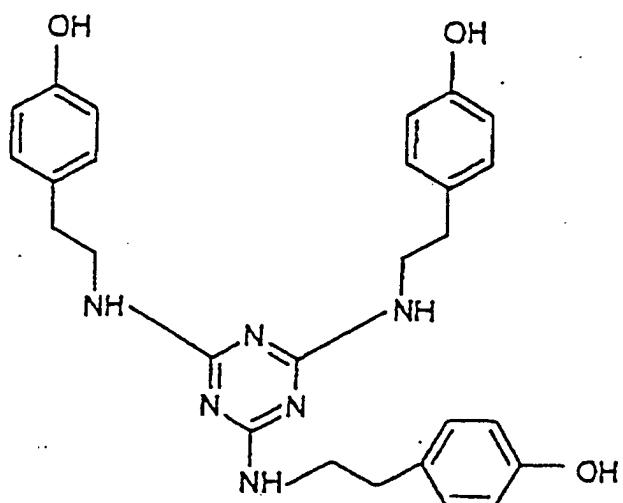
(s-7)



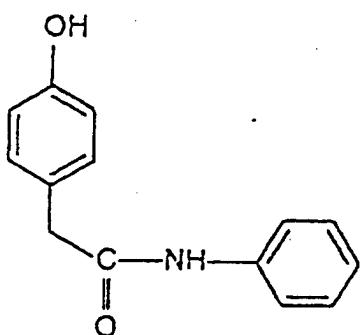
(s-8)



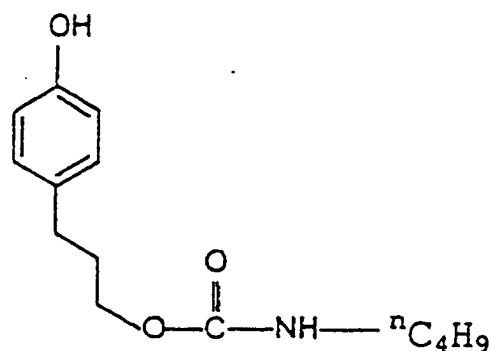
(s-9)



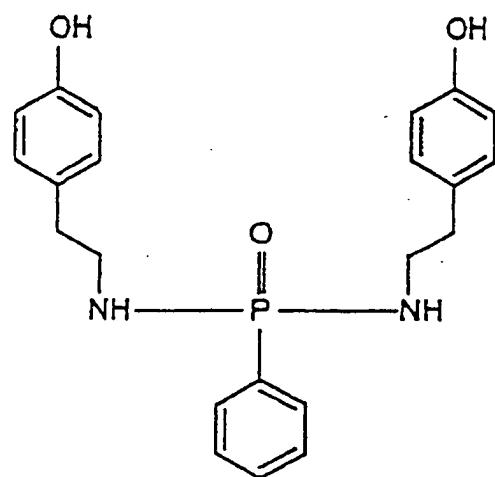
(s-10)



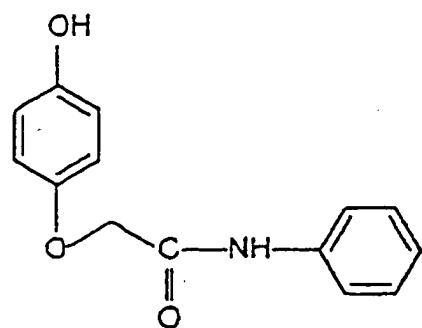
(s-1 1)



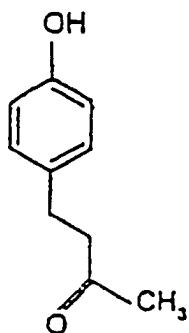
(s-1 2)



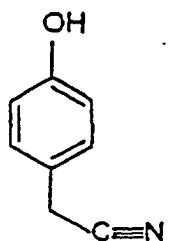
(s-1 3)



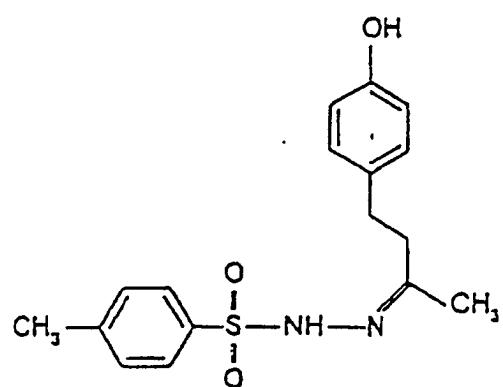
(S-14)



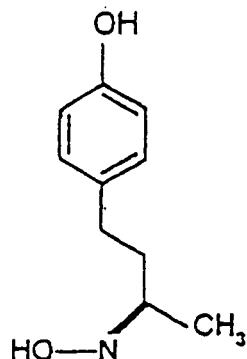
(S-15)



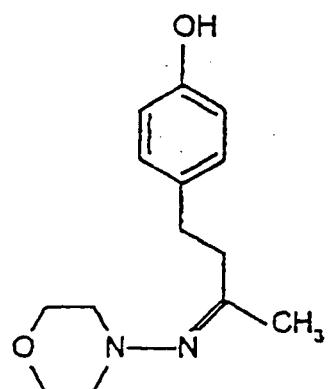
(S-16)



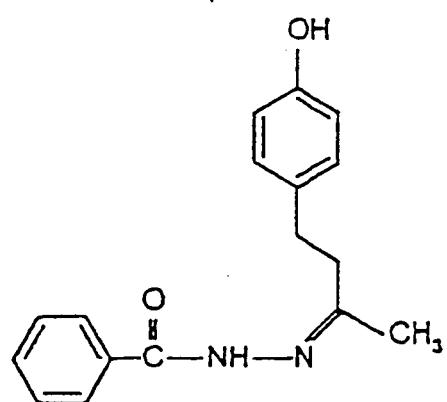
(S-17)



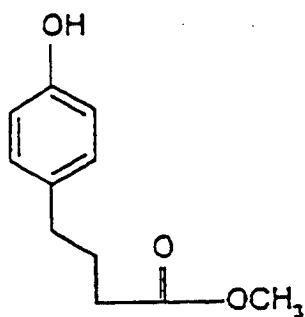
(S-18)



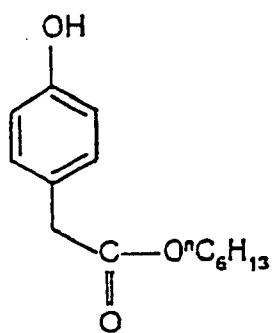
(S-19)



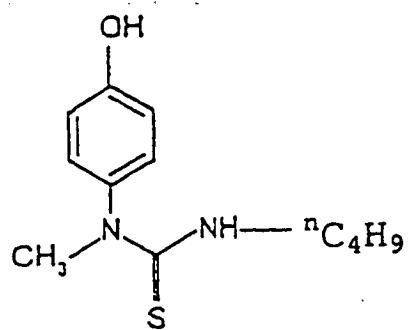
(S-20)



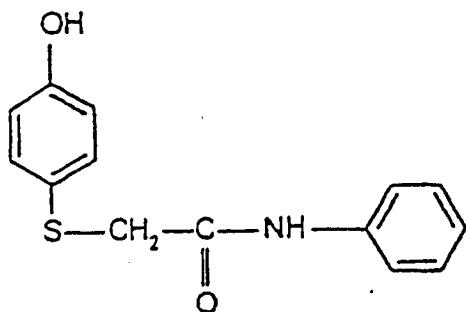
(S-21)



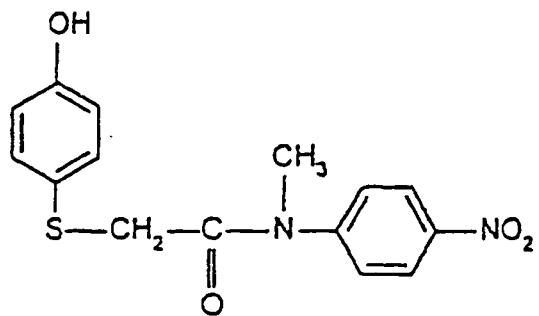
(S-22)



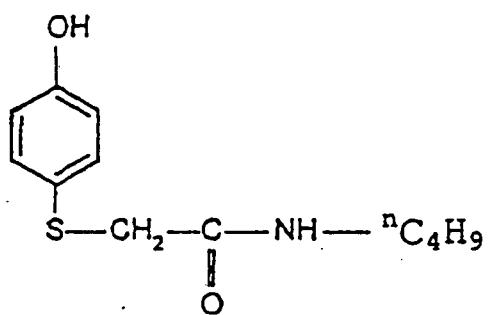
(S-23)



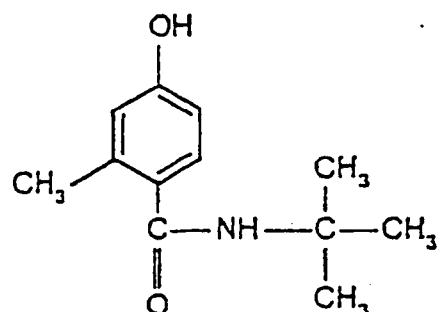
(S-24)



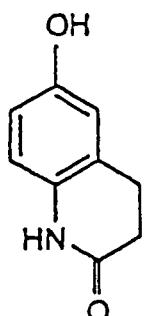
(S-25)



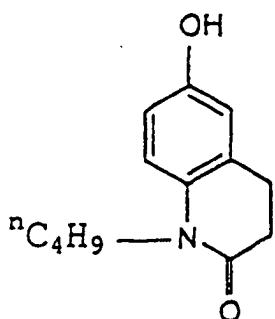
(S-26)



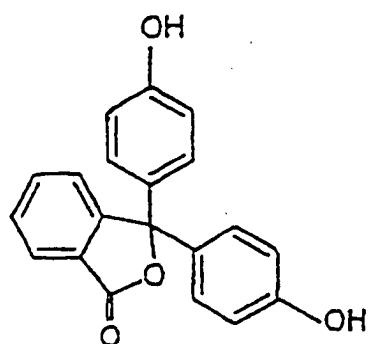
(S-27)



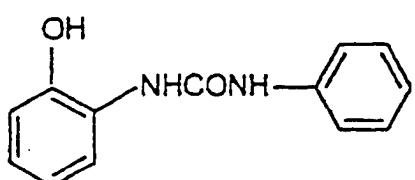
(s-28)



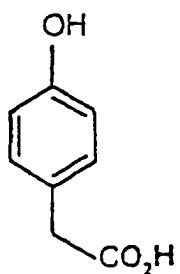
(s-29)



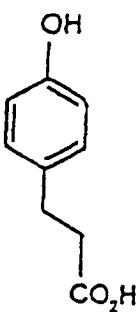
(s-30)



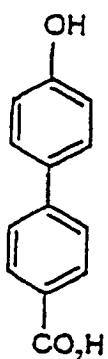
(s-31)



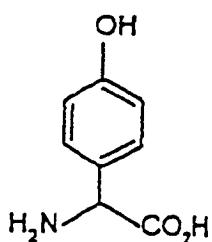
(S-3 2)



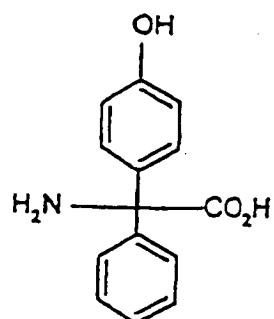
(S-3 3)



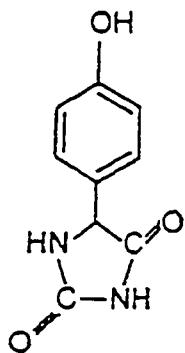
(S-3 4)



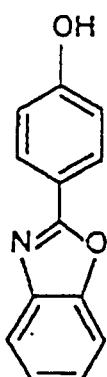
(S-3 5)



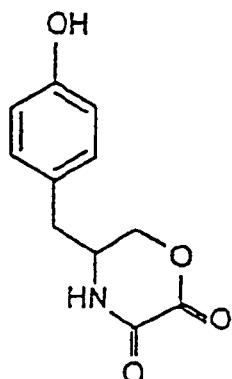
(s-3 6)



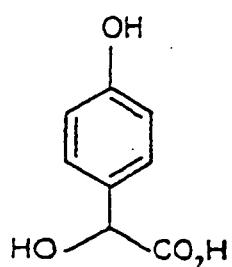
(s-3 7)



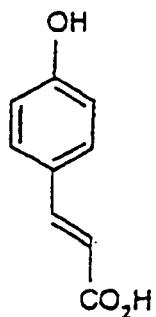
(s-3 8)



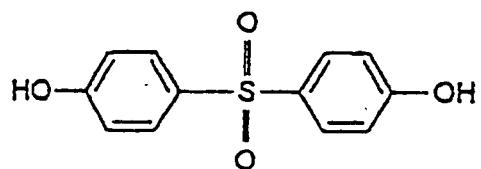
(s-3 9)



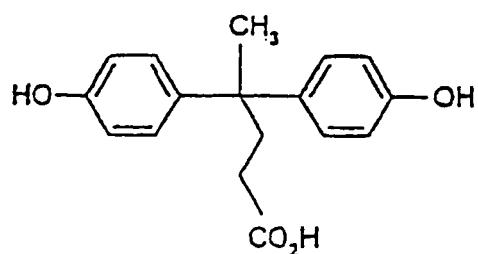
(S-40)



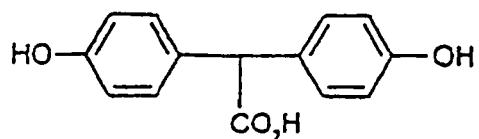
(S-41)



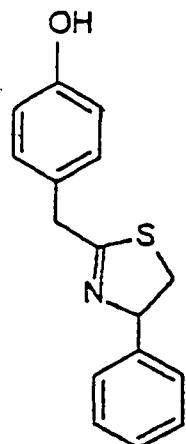
(S-42)



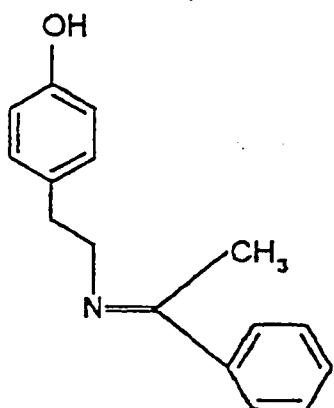
(S-43)



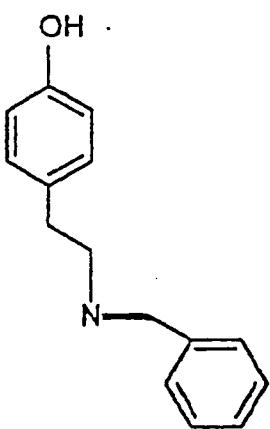
(S-4 4)



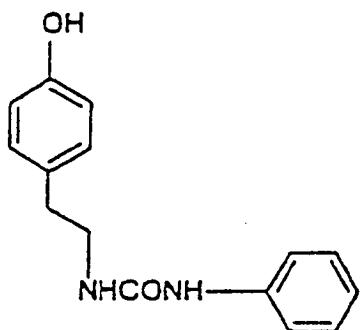
(S-4 5)



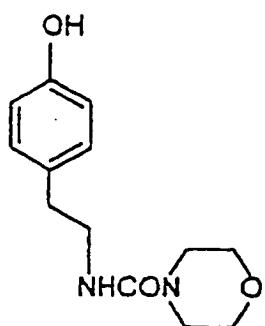
(S-4 6)



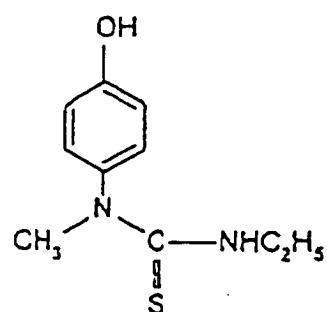
(S-4 7)



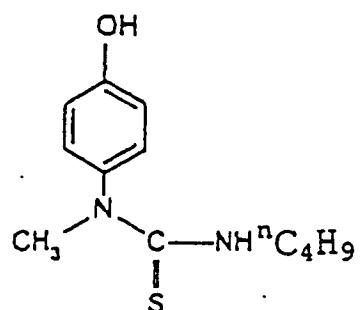
(S-4 8)



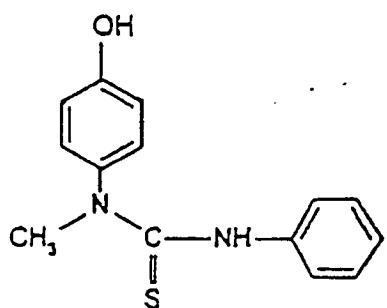
(S-4 9)



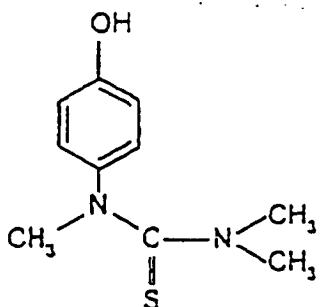
(S-50)



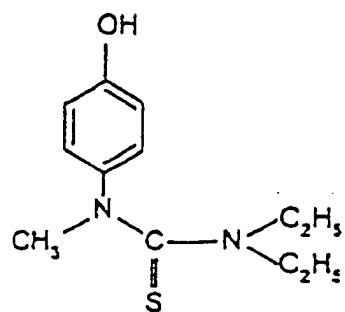
(S-51)



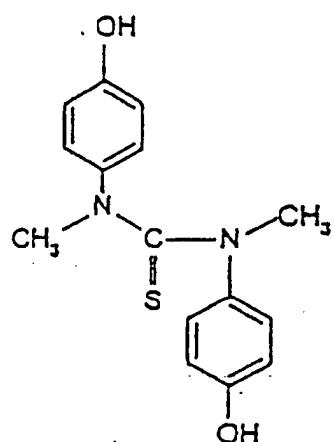
(S-52)



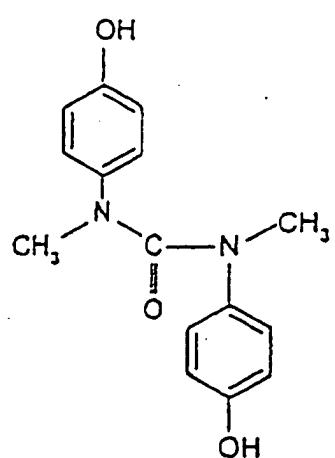
(S-5 3)



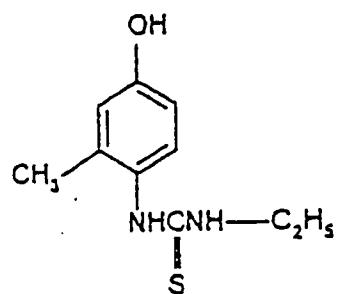
(S-5 4)



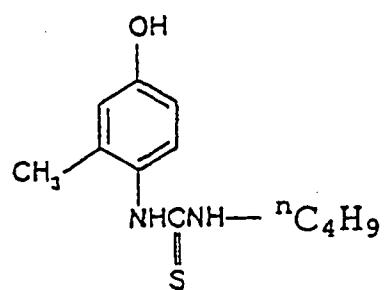
(S-5 5)



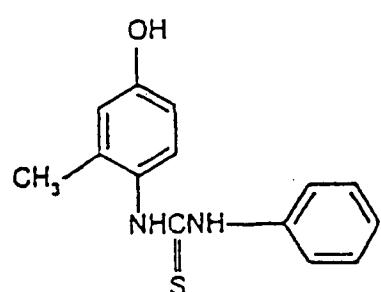
(S-56)



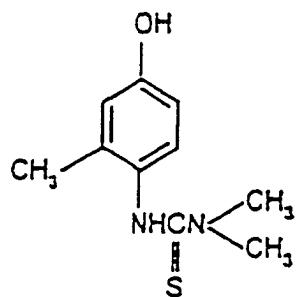
(S-57)



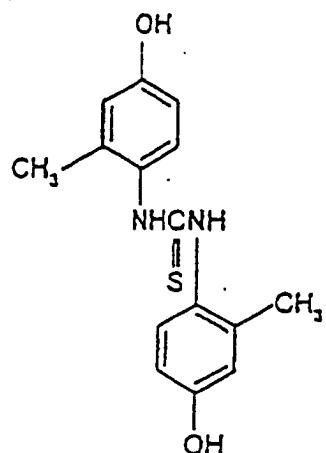
(S-58)



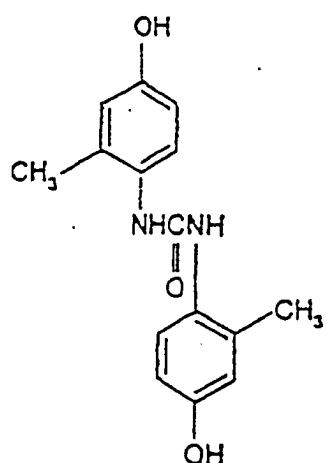
(S-59)



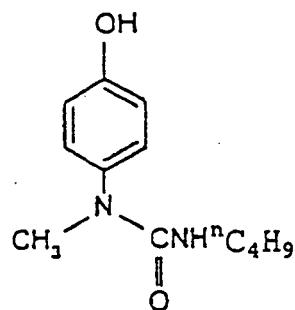
(S-60)



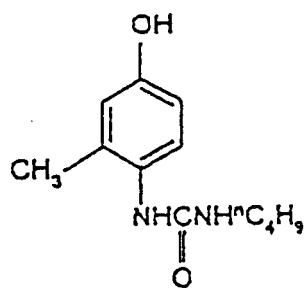
(S-61)



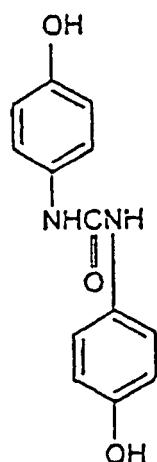
(S-6 2)



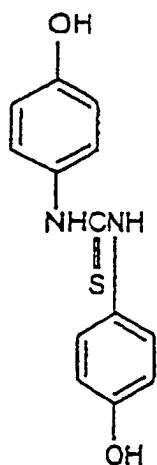
(S-6 3)



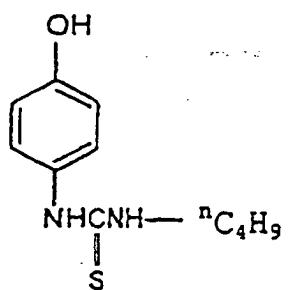
(S-6 4)



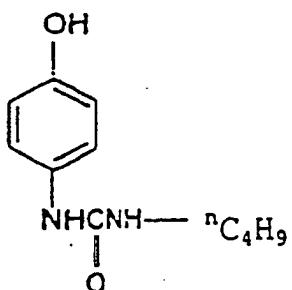
(S-6 5)



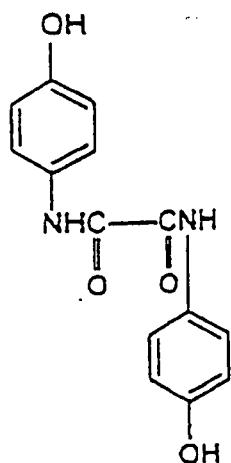
(S-6 6)



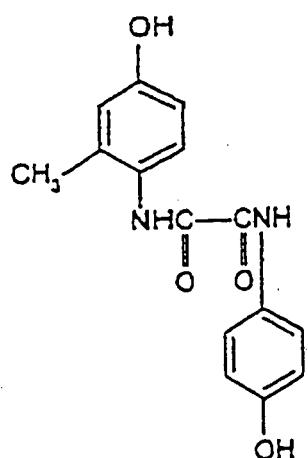
(S-6 7)



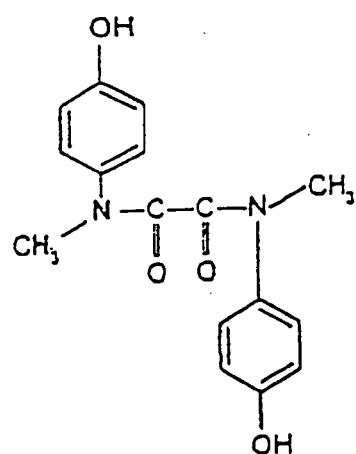
(S-6 8)



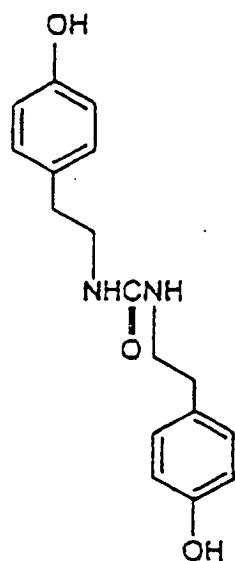
(S-6 9)



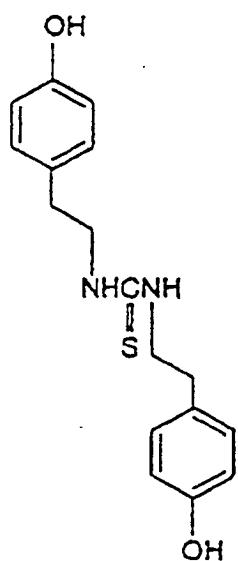
(S-7 0)



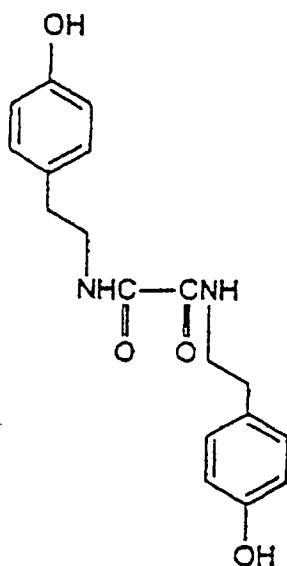
(S-71)



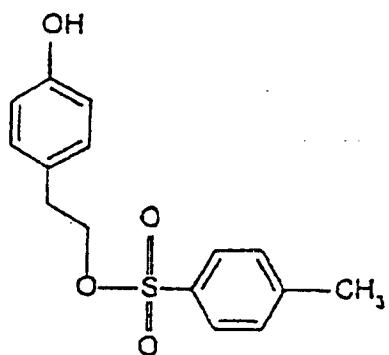
(S-72)



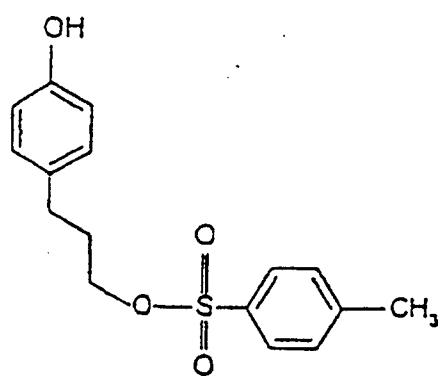
(S-7 3)



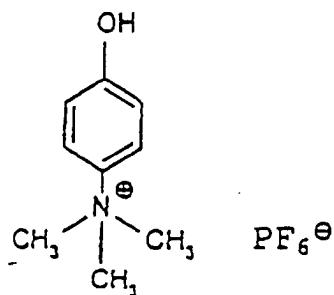
(S-7 4)



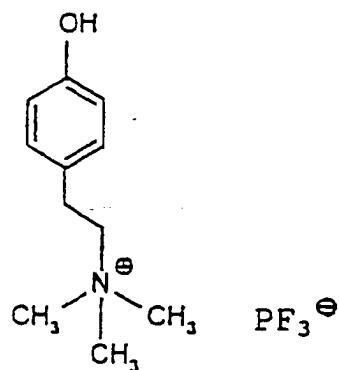
(S-7 5)



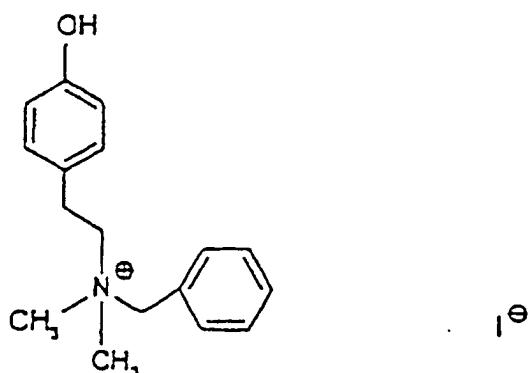
(S-76)



(S-77)



(S-78)



**[0035]** Unter den phenolischen Polymeren, die aus den oben aufgeführten Phenolverbindungen synthetisiert werden und die die Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I-1) aufweisen, ist im Hinblick auf die Entwicklungsförderungsfähigkeit ein Polymer besonders bevorzugt, worin X in der Struktureinheit einen divalenten Verbindungsgruppe ist, die eine Substituentengruppe aufweisen kann, und 2 Kohlenstoffatome besitzt, nämlich eine Ethylengruppe, die eine Substituentengruppe aufweisen kann. Insbesondere ist es bevorzugt, dass Y eine Amid- oder Harnstoffstruktur aufweist, da eine solche Struktur stark mit dem phenolischen Hydroxylbereich des Polymers wechselwirken kann.

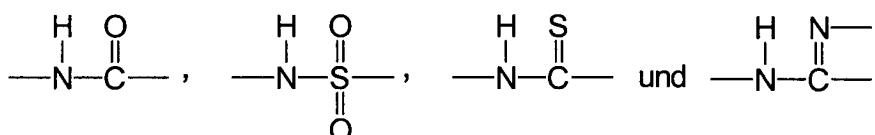
**[0036]** Der aromatische Kohlenwasserstoffring A<sup>1</sup> in der allgemeinen Formel (I-1) kann 1–3 Hydroxylgruppen an beliebigen Positionen, ausgewählt aus der o-, m- und p-Position, in bezug auf die spezifische funktionelle Gruppe -X-Y-Z, aufweisen, jedoch ist es im Hinblick auf die Eignung zur Synthese besonders bevorzugt, dass das phenolische Polymer eine Hydroxylgruppe in der p-Position aufweist.

**[0037]** Ferner ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße phenolische Polymer ein phenolisches Polymer ist, das ein dissoziationsaktives Wasserstoffatom in der -X-Y-Z-Gruppe aufweist. Der Ausdruck "dissoziatives Wasserstoffatom", wie er hierin verwendet wird, bedeutet ein dissoziatives Wasserstoffatom, angegeben in Einheiten eines pKa-Bereichs von 4–15. Ferner ist es im Hinblick auf die Entwickelbarkeit bevorzugt, dass das Wasserstoffatom, angegeben in Einheiten eines pKa-Bereichs von 5–13, dissoziativ ist.

**[0038]** Es ist besonders bevorzugt, dass das oben beschriebene dissoziative Wasserstoffatom im Y-Anteil von -X-Y-Z vorhanden ist.

**[0039]** In diesem Fall ist Y vorzugsweise eine Gruppe mit mindestens einer Teilstruktur, die aus den folgenden Y<sup>2</sup>-Gruppe ausgewählt ist. Genauer kann Y eine Teilstruktur sein, die selbst aus den Y<sup>2</sup>-Gruppen ausgewählt ist, oder eine Gruppe, die mehrere dieser Teilstrukturen aneinandergebunden umfasst. Ferner kann Y eine Gruppe sein, die die Teilstruktur Y<sup>2</sup> in Kombination mit der Teilstruktur Y<sup>1</sup>, die eine herkömmliche Teilstruktur von Y ist, umfasst, oder eine Gruppe, die die Teilstruktur Y<sup>2</sup> und andere Kohlenwasserstoffgruppen miteinander verbunden umfasst.

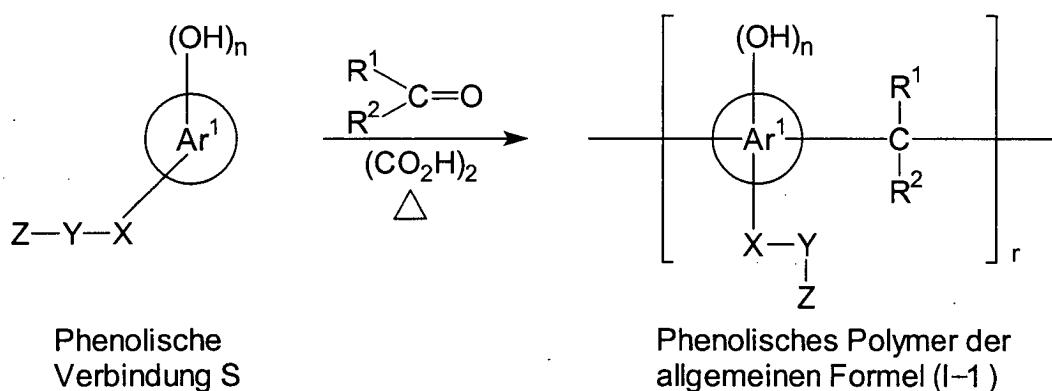
Y<sup>2</sup>:



**[0040]** Das erfindungsgemäße phenolische Polymer kann nach einem bekannten Verfahren synthetisiert werden. Das phenolische Polymer kann ein Homopolymer der zuvor aufgeführten Phenolverbindungen sein, oder ein Copolymer, das aus einer Kombination aus zwei oder mehreren der zuvor aufgeführten Phenolverbindungen hergestellt wird.

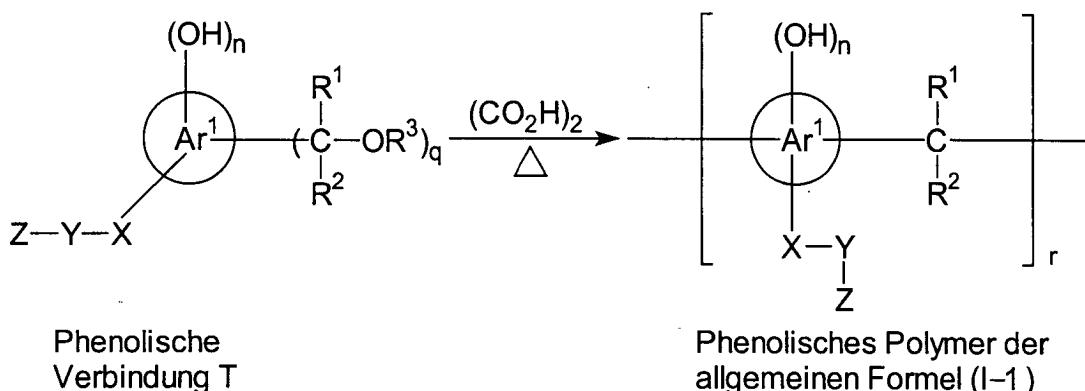
**[0041]** Nachfolgend werden Verfahren zur Synthese eines phenolischen Polymers, das auf einem Polymerrückgrat eine Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1) aufweist, detaillierter beschrieben. Beispiele für das herkömmliche Verfahren schliessen die folgenden Syntheseschemata (a) und (b) ein.

SYNTHESESCHHEMA (a):



**[0042]** Gemäss dem Syntheseschema (a) kann ein phenolisches Polymer, das auf einem Polymerückgrat eine Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1) aufweist, synthetisiert werden durch eine Dehydratisierungs-polykondensation zwischen einer Phenolverbindung S und einer aktiven Carbonylverbindung in Anwesenheit eines sauren Katalysators.

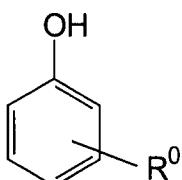
## SYNTHESESCHEMA (b):



**[0043]** In den Formeln ist  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe; und  $q$  ist eine ganze Zahl von 1–4.

**[0044]** Nach dem Syntheseschema (b) kann das phenolische Polymer, das auf einem Polymerrückgrat eine Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1) aufweist, hergestellt werden durch eine ( $R^3$ -OH)-eliminierende Polykondensation einer phenolischen Verbindung T in Gegenwart eines sauren Katalysators.

**[0045]** In den Syntheseschemata (a) und (b) ist es auch möglich, ein Copolymer durch Copolymerisation der phenolischen Verbindung S oder T mit der unten gezeigten weiteren phenolischen Verbindung U herzustellen. In diesem Fall ist der Anteil der Struktureinheiten, die von der phenolischen Verbindung U abgeleitet sind, in dem erhaltenen Copolymer vorzugsweise 0–98 Gew.%, weiter bevorzugt 0–90 Gew.%. Wenn der Anteil mehr als 98 Gew.% beträgt, können die erfindungsgemäßen Effekte nicht erzielt werden.



Phenolische Verbindung U

worin  $R^0$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder eine Sauerstoffgruppe, die mit einem Wasserstoffatom oder einer Alkylgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen substituiert ist.

**[0046]** Insbesondere ist  $R^0$  vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine t-Butylgruppe, eine t-Octylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Phenylgruppe, eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine Chlorgruppe, eine Bromgruppe, eine Fluorgruppe oder eine Hydroxylgruppe.

**[0047]** Erfindungsgemäss ist das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des phenolischen Polymers vorzugsweise 1.000 oder mehr, und weiter bevorzugt im Bereich von 2.000–200.000. In diesem Fall ist  $r$  in der allgemeinen Formel (I-1) eine ganze Zahl mit einem beliebigen Wert, das es dem Polymer ermöglicht, ein Molekulargewicht in dem oben beschriebenen Bereich anzunehmen. Das Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht ist vorzugsweise 1.000 oder mehr und weiter bevorzugt im Bereich von 2.000–150.000. Der Polydispersionsindex ist vorzugsweise 1 oder mehr, und weiter bevorzugt im Bereich von 1,1–10.

**[0048]** Die erfindungsgemäss verwendeten phenolischen Polymere können einzeln oder in einer Kombination aus zwei oder mehreren davon verwendet werden.

**[0049]** Der Anteil des phenolischen Polymers in dem Bildaufzeichnungsmaterial beträgt 5–98 Gew.%, weiter bevorzugt 20–90 Gew.%, auf Basis des Gewichts aller festen Komponenten in dem Bildaufzeichnungsmaterial. Wenn der Anteil weniger als 5 Gew.% beträgt, ist die Schichtbildungsfähigkeit schlecht. Wenn der Anteil andererseits mehr als 98 Gew.% beträgt, kann kein Bild ausgebildet werden.

**[0050]** In dem phenolischen Polymer, das das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial bildet, kann die Dichte der fotoempfindlichen Schicht des Bildaufzeichnungsmaterials erhöht werden, da die spezifische funktionelle Gruppe -X-Y-Z in dem Polymer stark mit der phenolischen Hydroxylgruppe unter Ausbildung einer festen Bindung wechselwirkt. Als Ergebnis hat die so gebildete Schicht eine so hohe Dichte, dass die Intra-Schichtdurchlässigkeit für Wärme, die durch Licht/Wärme-Umwandlung zum Zeitpunkt der Laserbelichtung erhalten wird, verbessert wird. Da die Fähigkeit zur Entwicklungsförderung verstärkt ist, kann ferner eine hohe Empfindlichkeit des Bildaufzeichnungsmaterials erzielt werden. Darüber hinaus macht die hohe Dichte der Schicht das Bildaufzeichnungsmaterial weniger anfällig für äussere Einflüsse, wie beispielsweise Feuchtigkeit und Temperatur. Demzufolge kann auch die Lagerungsstabilität des Bildaufzeichnungsmaterials erhöht werden.

**[0051]** Beispiele für Lösungsmittel, die zur Synthese des erfindungsgemäss verwendeten phenolischen Polymers verwendet werden können, schliessen Tetrahydrofuran, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Methanol, Ethanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 2-Methoxyethylacetat, Diethylenglykoldimethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propylacetat, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Toluol, Ethylacetat, Methylacetat, Ethyllactat, Dimethylsulfoxid und Wasser ein.

**[0052]** Diese Lösungsmittel können einzeln oder in einer Kombination aus zwei oder mehreren daraus verwendet werden.

**[0053]** Folglich erfüllt die vorliegende Erfindung gleichzeitig die Anforderungen an die Schichtdichte und die Entwickelbarkeit, die im allgemeinen miteinander inkompatibel sind. Demzufolge ist es möglich, eine feste Schicht auszubilden, in der eine Entwicklungsbehandlung vollständig gesteuert werden kann und der Unterschied zwischen Bildbereichen und Nichtbildbereichen ausgeprägt ist.

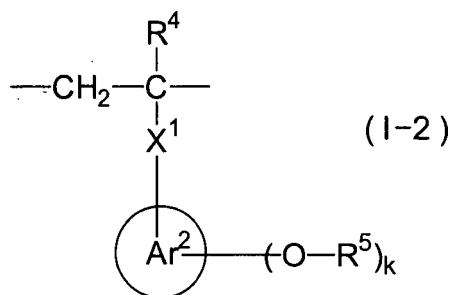
#### Zusätzliches Polymer:

**[0054]** Bei der Herstellung des erfindungsgemässen Bildaufzeichnungsmaterials (nachfolgend vereinfacht als "Bildaufzeichnungsmaterial" bezeichnet, sofern nicht anders angegeben) ist es möglich, eine bekannte polymere Verbindung (nachfolgend als "zusätzliches Polymer" bezeichnet), die für einen Negativtyp oder einen Positivtyp geeignet ist, in Kombination mit entweder einem phenolischen Polymer mit einer Struktureinheit der folgenden allgemeinen Formel (I-1) auf einem Polymerrückgrat oder mit einem Binderpolymer, das als weiterer erfindungsgemässer Aspekt beschrieben ist, zu verwenden. In diesem Fall können in Abhängigkeit davon, ob es sich um einen Negativtyp oder einen Positivtyp handelt, die folgenden zusätzlichen Polymere verwendet werden.

**[0055]** Wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Negativtyp ist, ist das als zusätzliches Polymer verwendbare Polymer vorzugsweise ein Polymer, das an einer Seitenkette oder in der Hauptkette einen aromatischen Kohlenwasserstoffring mit einer direkt daran gebundenen Hydroxylgruppe oder Alkoxygruppe aufweist.

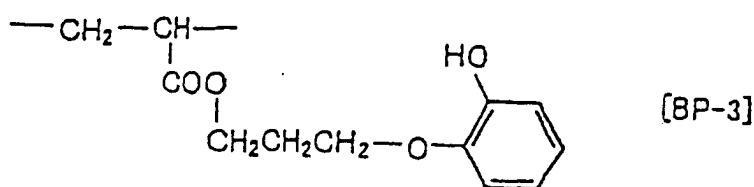
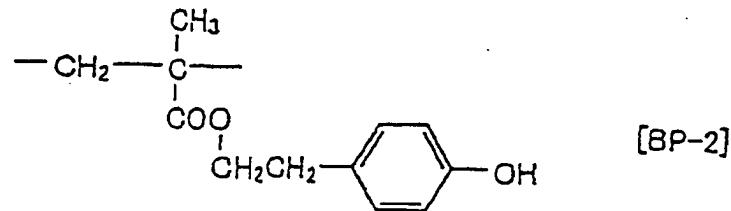
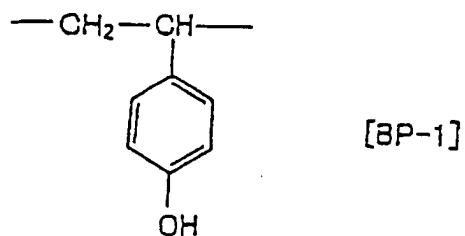
**[0056]** Die Alkoxygruppe ist im Hinblick auf die Empfindlichkeit vorzugsweise eine Alkoxygruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen. Aufgrund der Verfügbarkeit als Ausgangsmaterial ist als aromatischer Kohlenwasserstoffring ein Benzolring, ein Naphthalinring und ein Anthracenring bevorzugt. Diese aromatischen Kohlenwasserstoffringe können Substituentengruppen aufweisen, wie beispielsweise ein Halogenatom, eine Cyanogruppe und dergleichen, die von einer Hydroxylgruppe und einer Alkoxygruppe verschieden sind. Im Hinblick auf die Empfindlichkeit ist es jedoch bevorzugt, dass diese aromatischen Kohlenwasserstoffringe keine anderen Substituentengruppen als Hydroxylgruppe und Alkoxygruppe aufweisen.

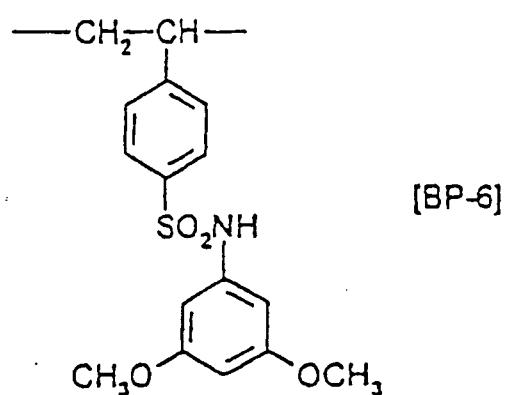
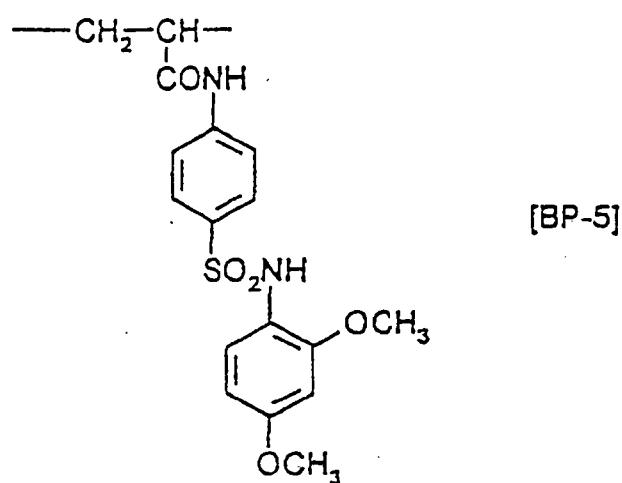
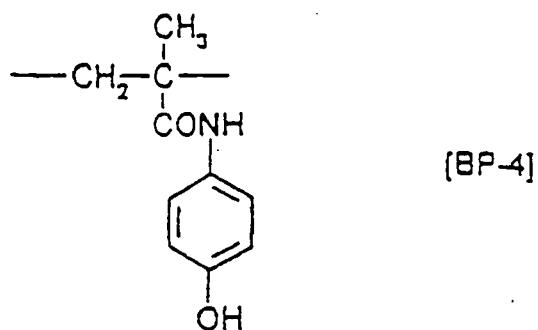
**[0057]** Genauer ist ein phenolisches Harz als zusätzliches Polymer verwendbar, wie beispielsweise ein Novolakharz oder ein Polymer mit einer Struktureinheit der folgenden allgemeinen Formel (I-2):



**[0058]** In der allgemeinen Formel (I-2) ist  $\text{Ar}^2$  ein Benzolring, ein Naphthalinring oder ein Anthracenring.  $\text{R}^4$  ist ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.  $\text{R}^5$  ist ein Wasserstoffatom oder eine Alkoxygruppe mit 20 oder weniger Kohlenstoffatomen.  $\text{X}^1$  ist entweder eine Einfachbindung oder eine divalente Verbindungsgruppe, die mindestens ein Atom, ausgewählt aus C, H, N, O und S, aufweist und die weniger als 20 Kohlenstoffatome hat.  $k$  ist eine ganze Zahl von 1-4.

**[0059]** Beispiele für die Struktureinheiten der allgemeinen Formel (I-2), die erfundungsgemäß in geeigneter Weise verwendet werden können, schliessen die folgenden Strukturen (BP-1) bis (BP-6) ein, sind jedoch nicht darauf beschränkt.





**[0060]** Zusätzliche Polymere mit diesen Struktureinheiten können erhalten werden durch Radikalpolymerisation gemäss einem herkömmlichen bekannten Verfahren.

**[0061]** Erfindungsgemäss kann das zusätzliche Polymer ein Homopolymer sein, das ausschliesslich die Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-2) aufweist, oder es kann ein Homopolymer sein, das ausschliesslich aus einem bekannten Monomer aufgebaut ist, das von dem Monomer mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-2) unterschiedlich ist. Alternativ dazu kann das zusätzliche Polymer ein Copolymer sein, das die bestimmte Struktureinheit und eine Struktureinheit, die von einem anderen bekannten Monomer abgeleitet ist, umfasst.

**[0062]** Beispiele für die anderen bekannten Monomere schliessen ein: Acrylatester, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Hydroxyethyl-

acrylat und Benzylacrylat; Methacrylatester, wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Benzylmethacrylat; Styrol; Acrylnitril; Monomere mit einer sauren Gruppe, wie beispielsweise Acrylsäure und Methacrylsäure; und Monomere, die ein Salz einer starken Säure enthalten, wie beispielsweise ein Natriumsalz der p-Styrolsulfonsäure, ein Alkalimetallsalz der 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, ein Tetraalkylammoniumsalz der 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure und ein Kaliumsalz von 3-Sulfopropylacrylat.

**[0063]** Diese zusätzlichen Polymere können ein Zufallspolymer, ein Blockpolymer oder ein Ppropfpolymer sein. Ein Zufallspolymer ist jedoch bevorzugt.

**[0064]** Beispiele für geeigneterweise als zusätzliche Polymere verwendete Novolakharze schliessen Phenol-Novolak-Harze, o-, m- und p-Kresol-Novolak-Harze, Copolymere aus solchen Verbindungen und Novolakharze, in denen ein mit einem Halogenatom, einer Alkylgruppe oder dergleichen substituiertes Phenol verwendet wird, ein.

**[0065]** Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des zusätzlichen Polymers ist vorzugsweise 1.000 oder mehr und weiter bevorzugt im Bereich von 2.000–200.000. Das Zahlendurchschnitts-Molekulargewicht ist vorzugsweise 1.000 oder mehr und weiter bevorzugt im Bereich von 200–150.000. Der Polydispersionsindex ist vorzugsweise 1 oder mehr und weiter bevorzugt im Bereich von 1,1–10.

**[0066]** Die zusätzlichen Polymere, die verwendet werden können, wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Positivtyp ist, sind die folgenden alkalilöslichen Polymere, die auf der Haupt- und/oder Seitenkettenstruktur eine beliebige der folgenden sauren Gruppen (1) bis (6) aufweisen.

- (1) eine Phenolgruppe (-Ar-OH);
- (2) eine Sulfonamidgruppe (-SO<sub>2</sub>NH-R);
- (3) eine saure Gruppe, die auf einem substituierten Sulfonamid basiert (nachfolgend als "aktive Imidgruppe" bezeichnet) (-SO<sub>2</sub>NHCOR, -SO<sub>2</sub>NHSO<sub>2</sub>R oder -CONHSO<sub>2</sub>R);
- (4) eine Carbonsäuregruppe (-CO<sub>2</sub>H);
- (5) eine Sulfonsäuregruppe (-SO<sub>3</sub>H); und
- (6) eine Phosphorsäuregruppe (-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>).

**[0067]** In den Merkmalen (1) bis 6) ist Ar eine divalente Arylverbindungsgruppe, die eine Substituentengruppe aufweisen kann, und R ist eine Kohlenwasserstoffgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann.

**[0068]** Beispiele für die alkalilöslichen Polymere mit sauren Gruppen (1) bis (6) können jeweils die folgenden Verbindungen einschliessen.

- (1) Beispiele für alkalilösliche Polymere mit einer Phenolgruppe schliessen Novolakharze ein, wie beispielsweise ein Phenol/Formaldehyd-Polykondensationsprodukt, ein m-Kresol/Formaldehyd-Polykondensationsprodukt, ein p-Kresol/Formaldehyd-Polykondensationsprodukt, ein m-/p-Kresolmischungs/Formaldehyd-Polykondensationsprodukt, ein Phenol/Kresol (jedes beliebige; ausgewählt aus m-Kresol, p-Kresol und Mischungen von m-Kresol und p-Kresol)/Formaldehyd-Polykondensationsprodukt und ein Pyrogallol/Aceton-Polykondensationsprodukt. Ein weiteres Beispiel ist ein Copolymer, das erhalten wird durch Copolymerisation von Monomeren mit einer Phenolgruppe in ihrer Seitenkette.
- (2) Beispiele für die alkalilöslichen Polymere mit einer Sulfonamidgruppe schliessen ein Polymer ein, das hauptsächlich aus Monomeren mit einer Sulfonamidgruppe besteht.
- (3) Beispiele für die alkalilöslichen Polymere mit einer Sulfonamidgruppe schliessen ein Polymer ein, das hauptsächlich aus Monomeren mit einer aktiven Imidgruppe besteht.
- (4) Beispiele für die alkalilöslichen Polymere mit einer Sulfonsäuregruppe schliessen ein Polymer ein, das hauptsächlich aus Monomeren besteht, die jeweils eine oder mehrere Carbonsäuregruppen und eine oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Bindungen enthalten.
- (5) Beispiele für die alkalilöslichen Polymere mit einer Sulfonsäuregruppe schliessen ein Polymer ein, das hauptsächlich aus Monomeren besteht, die jeweils eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen und eine oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Bindungen enthalten.
- (6) Beispiele für die alkalilöslichen Polymere mit einer Sulfonsäuregruppe schliessen ein Polymer ein, das hauptsächlich aus Monomeren besteht, die jeweils eine oder mehrere Phosphorsäuregruppen und eine oder mehrere polymerisierbare ungesättigte Bindungen enthalten.

**[0069]** Diese zusätzlichen Polymere können einzeln oder in einer Kombination aus zwei oder mehreren von ihnen verwendet werden. Das zusätzliche Polymer kann in Kombination mit dem phenolischen Polymer mit einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1) verwendet werden, mit der Massgabe, dass die Zugabemenge

des zusätzlichen Polymers im Bereich von 0–95 Gew.% liegt, vorzugsweise 0–90 Gew.% und weiter bevorzugt 10–95 Gew.%, anstelle des phenolischen Polymers. Wenn die Zugabemenge des zusätzlichen Polymers mehr als 95 Gew.% beträgt, können die erfindungsgemäßen Effekte, nämlich die Verstärkung der Empfindlichkeit und die Verbesserung der Lagerungsstabilität, nicht erzielt werden.

**[0070]** Gemäss dem erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsmaterial erhöht die Verwendung eines phenolischen Polymers mit der Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1), insbesondere einer spezifischen funktionellen Gruppe -X-Y-Z, die Empfindlichkeit gegenüber einem Infrarotlaser und die Lagerungsstabilität. Trotz des allgemeinen Trends, dass die Lagerungsfähigkeit eines Bildaufzeichnungsmaterials mit hoher Empfindlichkeit verschlechtert wird, wenn die Empfindlichkeit zunimmt, verhindert die Verwendung des phenolischen Polymers die Verschlechterung während der Lagerung und erlaubt es dem Material, selbst unter hochfeuchten Bedingungen die Lagerungsstabilität gut beizubehalten.

**[0071]** Obwohl zur Erklärung dieses Phänomens kein eindeutig klarer Mechanismus etabliert ist, haben die hiesigen Erfinder als Ergebnis von Vergleichsversuchen herausgefunden, dass ein phenolisches Polymer auf Novolakbasis mit einer spezifischen funktionellen Gruppe -X-Y-Z im Hinblick auf die Empfindlichkeit und Lagerungsstabilität exzellent ist. Ferner haben sie nach intensiven Untersuchungen bezüglich der Wirkungen der spezifischen funktionellen Gruppe herausgefunden, dass die oben genannte hohe Empfindlichkeit und Lagerungsstabilität miteinander kompatibel gemacht und verstärkt werden können, wenn die Wechselwirkung einer funktionellen Gruppe mit einer phenolischen Hydroxylgruppe (d.h. Wasserstoffbindung, Donor/Akzeptor-Wechselwirkung oder Säure/Base-Wechselwirkung) so gross ist, dass beispielsweise die Wechselwirkungsenthalpie ( $-\Delta H$ ) zwischen einer Modellverbindung mit der funktionellen Gruppe und einem Phenol die folgende Formel erfüllt, die in einer bekannten Veröffentlichung, d.h. Joesten Schaad, "Hydrogen bonding", Seiten 291–381 veröffentlicht ist:

$$-\Delta H > 3,0 \text{ kcal/mol}$$

**[0072]** Auf Grundlage dieses Befundes kann geschlossen werden, dass aufgrund der Anwesenheit einer spezifischen funktionellen Gruppe -X-Y-Z, die stark mit einer phenolischen Hydroxylgruppe eines Polymers unter Erzeugung einer Wasserstoffbindung wechselwirkt, die Schicht gegenüber externen Faktoren (Wasser und Wärme) resisterter wird, und da die intermolekulare Wechselwirkung die Schichtdichte erhöht, werden eine gleichförmig dispergierte "Verbindung, die in Anwesenheit einer Säure vernetzt wird" (nachfolgend gelegentlich als "Vernetzungsmittel" bezeichnet), die später beschrieben wird, und ein Färbemittel stark in den Polymermolekülen festgehalten. Daher ist die Vernetzungseffizienz erhöht, wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Negativtyp ist, und die positive Arbeitsweise ist verstärkt, wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Positivtyp ist.

**[0073]** Es war bekannt, dass überschüssige Anteile an Vernetzungsmittel und Färbemittel zu einer Abtrennung des Vernetzungsmittels und des Färbemittels von dem Polymer und zur Abscheidung von Kristallen auf der Oberfläche des Polymers führen, wodurch ein als Ausbluten bekannter Defekt hervorgerufen wird. Die hiesigen Erfinder haben als experimentelle Tatsache festgestellt, dass die Verwendung eines phenolischen Polymers mit einer spezifischen funktionellen Gruppe -X-Y-Z in der Struktureinheit den oben genannten Defekt im Vergleich zu der Verwendung eines herkömmlichen Polymers auf Novolakbasis, das die spezifische funktionelle Gruppe nicht aufweist, signifikant verringert. Es wird angenommen, dass diese Tatsache die oben beschriebene Schlussfolgerung unterstützt.

**[0074]** Es wird ferner angenommen, dass die Schlussfolgerung durch die Tatsache getragen wird, dass die Verwendung eines phenolischen Polymers mit einer Struktureinheit der allgemeinen Formel (I-1) auf der Polymerhauptkette zu einer ausreichenden Empfindlichkeit führt, unabhängig davon, ob die phenolische Hydroxylgruppe auf einer Seitenkette vorhanden ist, wie in Polyhydroxystyrol, oder ob die phenolische Hydroxylgruppe auf der Hauptkette vorhanden ist, wie in Novolak, und ferner durch die Tatsache, dass eine ausreichende Empfindlichkeit auch dann erhalten wird, wenn das phenolische Polymer selbst polyfunktionell ist und ein einigermaßen hohes Molekulargewicht besitzt.

(b) Infrarotabsorptionsmittel:

**[0075]** Das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial ist ein Aufzeichnungsmaterial, worin die bildweise Aufzeichnung unter Verwendung eines Infrarotlasers durchgeführt werden kann. Daher ist es bevorzugt, dass das Aufzeichnungsmaterial ein IR-Absorptionsmittel enthält.

**[0076]** Ein IR-Absorptionsmittel hat die Funktion, die absorbierte Infrarotstrahlung in Wärme umzuwandeln, wobei die erzeugte Wärme ein säurerzeugendes Mittel (d), das später beschrieben wird, zersetzt wird, so dass eine Säure erzeugt wird, wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Negativtyp ist, oder wobei eine fotochemische Reaktion oder dergleichen als Ergebnis der Laserrasterung stattfindet, so dass die Löslichkeit des Bildaufzeichnungsmaterials in einer Entwicklungslösung signifikant verändert wird, wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Positivtyp ist.

**[0077]** Die erfindungsgemäss verwendeten IR-Absorptionsmittel sind Farbstoffe oder Pigmente, die Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von 760–1.200 nm effektiv absorbieren. Es ist bevorzugt, dass der Farbstoff oder das Pigment ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von 760–1.200 nm aufweist.

**[0078]** Die IR-Absorptionsmittel, die verwendet werden können, wenn das Bildaufzeichnungsmaterial oder die fotoempfindliche Harzzusammensetzung gemäss der vorliegenden Erfindung vom Negativtyp sind, sind nachfolgend beschrieben.

**[0079]** Als Farbstoffe können bekannte Farbstoffe verwendet werden, die kommerziell erhältlich sind, oder diejenigen, die in der Literatur beschrieben sind [wie beispielsweise in "Senryo Binran (Dye Handbook)", herausgegeben von Yuki Gosei Kagaku Kyokai (Organic Synthetic Chemistry Association), veröffentlicht 1970]. Genauer schliessen Beispiele Azofarbstoffe, Metallkomplex-Azofarbstoffe, Pyrazolon-Azofarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Carboniumfarbstoffe, Chinoniminfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Squaryliumfarbstoffe, Pyryliumfarbstoffe und Metallthiolatkomplex ein.

**[0080]** Beispiele für bevorzugte Farbstoffe schliessen Cyaninfarbstoffe ein, wie in JP-A Nrn. 58-125246, 59-84356, 59-202829 und 60-78787 offenbart; Methinfarbstoffe, wie in JP-A Nrn. 58-173696, 58-181690 und 58-194595 offenbart; Naphthochinonfarbstoffe, wie in JP-A Nrn. 58-112793, 58-224793, 59-48187, 59-73996, 60-52940 und 60-63744 offenbart; Squaryliumfarbstoffe, wie in JP-A-58-112792 offenbart; und Cyaninfarbstoffe, wie in GB-PS 434 875 offenbart.

**[0081]** Ferner können vorzugsweise Nah-IR-Sensibilisierungsmittel, wie in US-PS 5 156 938 offenbart, verwendet werden. Darüber hinaus können substituierte Arylbenzothiopyryliumsalze, wie in US-PS 3 881 924 offenbart; Trimethin thiapyryliumsalze, wie in JP-A-57-142645 (US-PS 4 327 169) offenbart; pyryliumhaltige Verbindungen, wie in JP-A Nrn. 58-181051, 58-220142, 59-41363, 59-84248, 59-84249, 59-146063 und 59-146061 offenbart; Cyaninfarbstoffe, wie in JP-A-59-216146 offenbart; Pentamethin thiopyryliumsalze, wie in US-PS 4 283 475 offenbart; und Pyryliumverbindungen, wie in den japanischen Patentanmeldungenveröffentlichungen (JP-B) Nrn. 5-13514 und 5-19702 offenbart, verwendet werden.

**[0082]** Als andere Beispiele für bevorzugte Farbstoffe sind Nah-IR-Absorptionsfarbstoffe zu nennen, die in US-PS 4 756 993 als Formeln (I) und (II) wiedergegeben sind.

**[0083]** Unter diesen Farbstoffen sind Cyaninfarbstoffe, Squaryliumfarbstoffe, Pyryliumfarbstoffe und Nickelthiolatkomplexe besonders bevorzugt.

**[0084]** Erfindungsgemäss verwendete Pigmente schliessen kommerziell erhältliche Pigmente und solche, die im Farbindex (CI)-Handbuch; "Saishin Ganryo Binran (Modern Pigment Manual)", herausgegeben von Nihon Ganryo Gijutsu Kyokai (Japan Pigment Technology Association), veröffentlicht 1977; Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (Modern Pigment Application Technology) von CMC Press, veröffentlicht 1986; und "Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technology)" von CMC Press, veröffentlicht 1984, offenbart sind, ein.

**[0085]** Beispiele für Pigmente schliessen Schwarzpigmente, Gelbpigmente, Orangepigmente, Braunpigmente, Rotpigmente, Purpurpigmente, Blaupigmente, Grünpigmente, Fluoreszenzpigmente, Metallpulverpigmente und Polymerbindungspigmente ein. Insbesondere können unlösliche Azopigmente, Azobenzenpigmente, Kondensationsazopigmente, Chelatazopigmente, Phthalocyaninpigmente, Anthrachinonpigmente, Perylen- und Perynonpigmente, Thioindigopigmente, Chinacridonpigmente, Dioxazinpigmente, Isoindolinonpigmente, Chinophthalonpigmente, gefärbte Beizenpigmente, Azinpigmente, Nitrosopigmente, Nitropigmente, natürliche Pigmente, Fluoreszenzpigmente, anorganische Pigmente und Russ verwendet werden. Unter diesen Beispielen ist Russ bevorzugt.

**[0086]** Diese Pigmente können ohne Oberflächenbehandlung oder nach Aufbringen einer Oberflächenbehandlung verwendet werden. Beispiele für die Oberflächenbehandlungsverfahren schliessen ein Verfahren der Oberflächenbeschichtung mit einem Harz oder einem Wachs, ein Verfahren der Anhaftung eines Tensids und

ein Verfahren des Bindens einer reaktiven Substanz (wie beispielsweise eines Silan-Kupplungsmittels, einer Epoxyverbindung und eines Polyisocyanats) an die Pigmentoberfläche ein. Die oben genannten Oberflächenbehandlungsverfahren sind in "Kinzokusekken no Seishitsu to Oyo (Natures and Applications of Metal Soaps)" von Sachi Press; "Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Technology)" von CMC Press, veröffentlicht 1984; und Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (Modern Pigment Application Technology) von CMC Press, veröffentlicht 1986, offenbart.

**[0087]** Bevorzugt ist eine Pigmentteilchengrösse von 0,01–10 µm, weiter bevorzugt von 0,05–1 µm und am meisten bevorzugt von 0,1–1 µm. Eine kleinere Pigmentteilchengrösse als 0,01 µm ist im Hinblick auf die Stabilität der Pigmentdispersion in einer Beschichtungslösung für eine fotoempfindliche Schicht nicht bevorzugt. Andererseits ist eine Pigmentteilchengrösse von mehr als 10 µm im Hinblick auf die Gleichförmigkeit der Bildaufzeichnungsschicht nicht bevorzugt.

**[0088]** Als Verfahren zur Dispergierung eines Pigments können bekannte Dispergierverfahren, die bei der Tintenherstellung oder Tonerherstellung angewandt werden, verwendet werden. Beispiele für die Dispergiermaschine schliessen Ultraschalldispersiermaschinen, Sandmühlen, Attritoren, Perlmühlen, Supermühlen, Kugelmühlen, Pralltellermühlen, Dispergierer, KD-Mühlen, Kolloidmühlen, Dynatrons, Drei-Walzen-Mühlen und druckbeaufschlagte Knetvorrichtung ein. Details hierüber sind beschrieben in Saishin Gangryo Oyo Gijutsu (Modern Pigment Application Technology) von CMC Press, veröffentlicht 1996.

**[0089]** Diese Farbstoffe oder Pigmente können dem Bildaufzeichnungsmaterial in einer Menge von 0,01–50 Gew.%, auf Basis des Gesamtgewichts der festen Komponenten in dem Bildaufzeichnungsmaterial, zugegeben werden, vorzugsweise in einer Menge von 0,1–10 Gew.%, weiter bevorzugt in einer Menge von 0,5–10 Gew.% im Fall eines Farbstoffs, und weiter bevorzugt in einer Menge von 1,0–10 Gew.% im Fall eines Pigments. Eine Pigment- oder Farbstoffmenge von weniger als 0,01 Gew.% bewirkt eine niedrige Empfindlichkeit. Andererseits führt eine Menge von mehr als 50 Gew.% zu Flecken im Nichtbildbereich zum Zeitpunkt des Drucks.

**[0090]** Diese Farbstoffe oder Pigmente können zusammen mit anderen Komponenten der gleichen Schicht zugegeben werden, oder alternativ dazu kann eine separate Schicht gebildet werden, die diese Farbstoffe oder Pigmente enthält.

**[0091]** Die IR-Absorptionsmittel, die verwendet werden können, wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Positivtyp ist, werden nachfolgend beschrieben.

**[0092]** Wenn IR-Absorptionsmittel in einem Bildaufzeichnungsmaterial vom Positivtyp verwendet werden, sind IR-Absorptionsmittel mit Oniumsalzstrukturen besonders bevorzugt, da es erforderlich ist, dass sie durch Wechselwirkung mit einem phenolischen Polymer der allgemeinen Formel (I-1) mit einer spezifischen funktionalen Gruppe oder mit einem Binderpolymer gemäss einem anderen erfindungsgemäßen Aspekt eine positiv arbeitende Wirkung (worin die Entwicklung dadurch gefördert wird, dass die Entwicklung im unbelichteten Bereich inhibiert und die Entwicklung im belichteten Bereich ermöglicht wird) hervorbringt. Insbesondere sind von den zuvor genannten IR-Absorptionsmitteln, die in dem Bildaufzeichnungsmaterial oder der fotoempfindlichen Harzzusammensetzung vom Negativtyp verwendet werden können, Cyaninfarbstoffe und Pyryliumsalze besonders bevorzugt. Details bezüglich der Cyaninfarbstoffe und Pyryliumsalze wurden zuvor beschrieben.

**[0093]** Ferner können auch anionische IR-Absorptionsmittel, wie in der japanischen Patentanmeldung Nr. 10-79912 offenbart, in geeigneter Weise verwendet werden.

**[0094]** Der Ausdruck "anionisches IR-Absorptionsmittel" wird hierin zur Kennzeichnung eines IR-Absorptionsmittels verwendet, dessen Mutterkern keine kationische Struktur aufweist, aber eine anionische Struktur im Mutterkern des Farbstoffs, der wesentlich IR-Strahlung absorbiert.

**[0095]** Beispiele für das anionische, IR-Strahlung absorbierende Mittel können (c1) einen anionischen Metallkomplex, (c2) einen anionischen Russ, (c3) ein anionisches Phthalocyanin und (c4) eine Verbindung der allgemeinen Formel (I-3) einschliessen. Das Gegenion des anionischen, IR-Strahlung absorbierenden Mittels ist ein monovalentes Kation, einschliesslich eines Protons, oder ein polyvalentes Kation.

$[G_a^- \cdot M \cdot G_b I_m X^{m+}]$  (I-3)

[ $G_a^-$  ist eine anionische Substituentengruppe;  $G_b$  ist eine neutrale Substituentengruppe;  $X^{m+}$  ist ein Kation mit

einer Valenz von 1-m, einschliesslich eines Protons, worin m eine ganze Zahl von 1-6 ist.

**[0096]** Der Ausdruck "anionischer Metallkomplex (C<sup>1</sup>)" wird hierin zur Kennzeichnung einer Substanz verwendet, worin die Gesamtheit des Zentralmetalls und des Liganden im Komplexanteil, der im wesentlichen Licht absorbiert, anionisch ist.

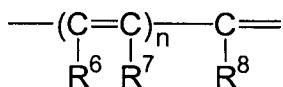
**[0097]** Beispiele für den anionischen Russ (c2) schliessen einen Russ ein, an den eine anionische Gruppe, wie beispielsweise eine Sulfonsäuregruppe, eine Carbonsäuregruppe oder eine Phosphonsäuregruppe als eine Substituentengruppe gebunden ist. Ein Verfahren zur Einführung einer solchen Gruppe in Russ kann in vorteilhafter Weise die Oxidation von Russ mit einer gewünschten Säure, wie auf Seite 12 von Carbon Black Binran (Carbon Black Manual), 3. Auflage (herausgegeben von der Carbon Black Association, veröffentlicht am 5. April 1995) umfassen.

**[0098]** Ein anionisches, Infrarotstrahlung absorbierendes Mittel, worin ein Oniumsalz als Gegenion an die anionische Gruppe des anionischen Russes über eine Ionenbindung gebunden ist, wird erfindungsgemäss in geeigneter Weise verwendet. Es ist jedoch festzuhalten, dass eine Substanz, in der ein Oniumsalz an Russ adsorbiert ist, nicht in das erfindungsgemäss anionische, IR-Strahlung absorbierende Mittel eingeschlossen ist. Die durch reine Adsorption hergestellte Substanz kann den erfindungsgemässen Effekt nicht erzielen.

**[0099]** Der Ausdruck "anionisches Phthalocyanin (c3)" wird hierin zur Kennzeichnung eines Phthalocyanins verwendet, das insgesamt anionisch ist und ein Phthalocyaningrundgerüst mit daran gebundener anionischer Gruppe, die als Substituentengruppe in der Erläuterung von (c2) beschrieben ist, aufweist.

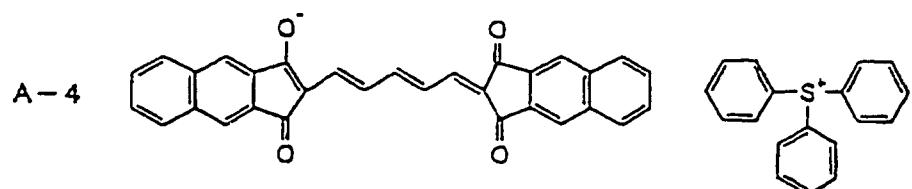
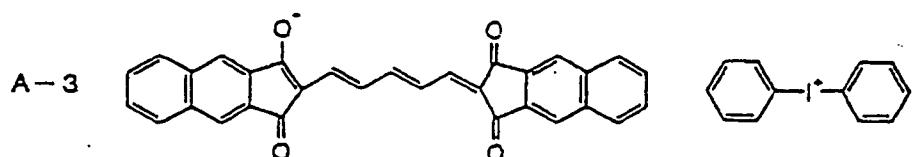
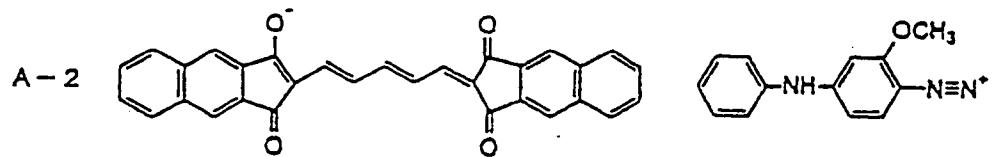
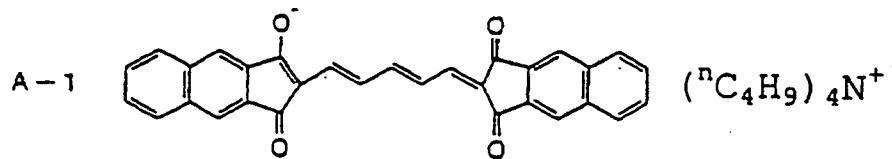
**[0100]** Details bezüglich (c4) Verbindungen der allgemeinen Formel (I-3) sind nachfolgend beschrieben.

**[0101]** In der allgemeinen Formel (I-3) ist M eine konjugierte Kette, die eine Substituentengruppe oder eine cyclische Struktur aufweisen kann. Die konjugierte Kette M kann durch die folgende Formel dargestellt werden:

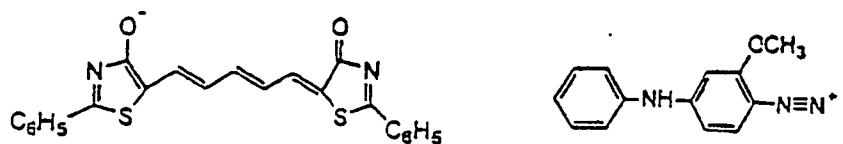


**[0102]** In der Formel sind R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R+ jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkinylgruppe, eine Carbonylgruppe, eine Thiogruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Sulfinylgruppe, eine Oxygruppe oder eine Aminogruppe. Diese Gruppen können unter Bildung einer cyclischen Struktur miteinander verbunden sein. n ist eine ganze Zahl von 1-8.

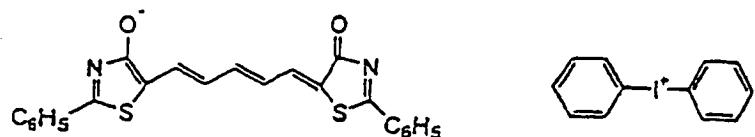
**[0103]** Unter den anionischen, IR-Strahlung absorbierenden Mitteln der allgemeinen Formel (I-3) werden die nachstehend gezeigten A-1 bis A-19 in geeigneter Weise erfindungsgemäss verwendet.



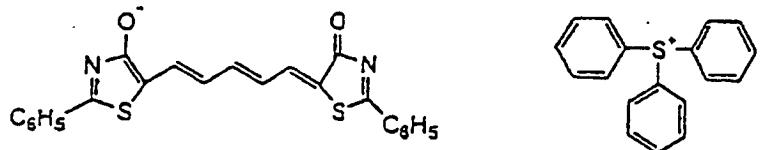
A - 5



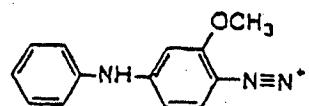
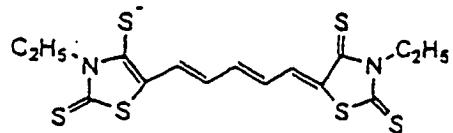
A - 6



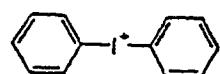
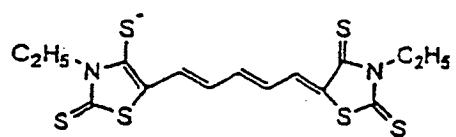
A - 7



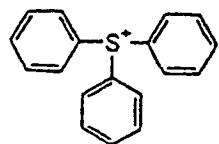
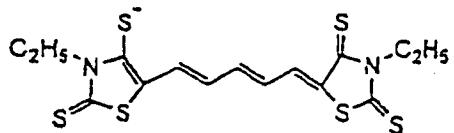
A - 8

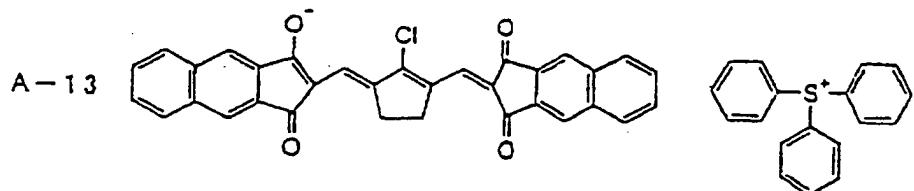
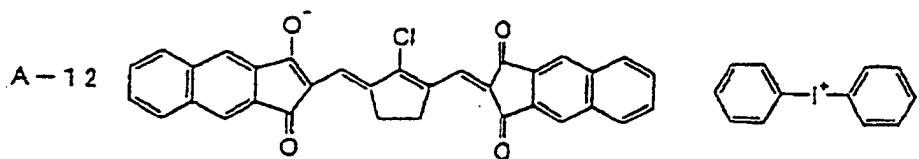
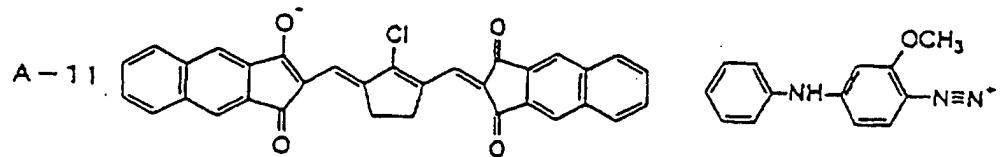


A - 9

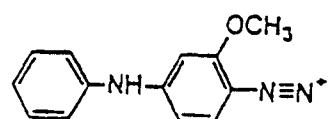


A - 10

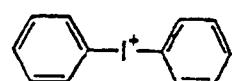




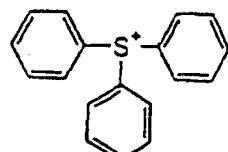
A - 14 Russ-CO<sub>2</sub>



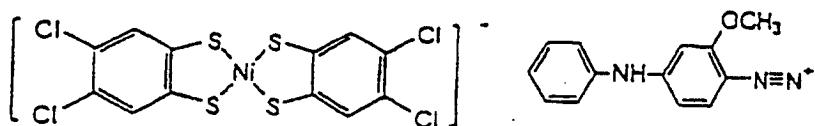
A - 15 Russ-CO<sub>2</sub>



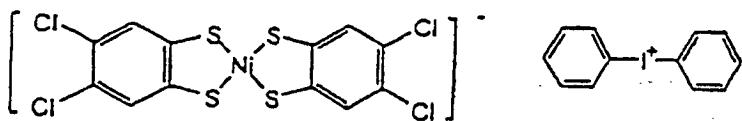
A - 16 Russ-CO<sub>2</sub>



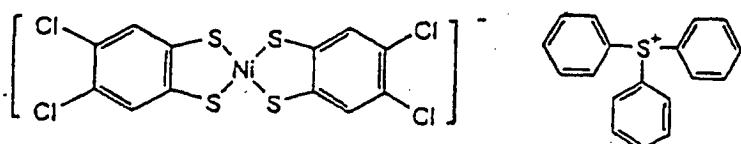
A - 17



A - 18



A - 19



**[0104]** Wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Positivtyp ist, können auch die oben genannten, IR-Strahlung absorbierenden Mittel in den gleichen Mengen, wie sie für das Bildaufzeichnungsmaterial vom Negativtyp verwendet werden, verwendet werden.

**[0105]** Zur Erhöhung der Empfindlichkeit und der Entwicklungsbreite können Farbstoffe, Pigmente und der gleichen (IR-Strahlung absorbierende Mittel, die als für ein negatives Bildaufzeichnungsmaterial verwendet beschrieben sind), die von den oben genannten Cyaninfarbstoffen, Pyryliumfarbstoffen und anionischen Färbemitteln unterschiedlich sind, in das erfindungsgemäße positive Bildaufzeichnungsmaterial inkorporiert werden.

(c) Verbindungen, die in Anwesenheit einer Säure vernetzbar sind:

**[0106]** Wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial vom Negativtyp ist, werden geeigneterweise als Verbindungen, die in Gegenwart einer Säure vernetzbar sind, Methylolverbindungen, Rikoxymethylverbindungen und Resolharze, wie in der japanischen Patentanmeldung 9-234406 beschrieben, verwendet.

**[0107]** Erfindungsgemäß werden diese Verbindungen, die in Gegenwart einer Säure vernetzbar sind, in einer Menge von 5–70 Gew.%, vorzugsweise 1–50 Gew.%, auf Basis des Gewichts der gesamten Feststoffkom-

ponenten des Bildaufzeichnungsmaterials oder der fotoempfindlichen Harzzusammensetzung verwendet. Eine Menge von weniger als 5 Gew.% bewirkt eine schlechte Schichtfestigkeit des Bildbereichs zum Zeitpunkt der Bildaufzeichnung.

**[0108]** Andererseits wird durch eine Menge von mehr als 70 Gew.% die Lagerungsstabilität nachteilig beeinträchtigt.

(d) Verbindungen, die in Gegenwart von Wärme eine Säure erzeugen:

**[0109]** Eine Verbindung, die in Gegenwart von Wärme eine Säure erzeugt (säureerzeugendes Mittel) kann ebenfalls in das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial inkorporiert werden. Das säureerzeugende Mittel ist eine Verbindung, die bei oder oberhalb von 100°C unter Erzeugung einer Säure zersetzt wird. Die so erzeugte Säure ist vorzugsweise eine starke Säure, wie beispielsweise eine Sulfonsäure oder Salzsäure, mit einem pKa-Wert von 2 oder weniger.

**[0110]** Beispiele für die erfindungsgemäss in geeigneter Weise verwendeten säureerzeugenden Mittel schliessen Oniumsalze ein, wie beispielsweise Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze, Phosphoniumsalze und Diazoniumsalze. Insbesondere schliessen Beispiele hierfür die Verbindungen ein, die in US-PS 4 708 925 und JP-A-7-20629 beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Iodoniumsalze, Sulfoniumsalze und Diazoniumsalze, in denen die Gegenionen Sulfonationen sind. Als Diazoniumsalze sind die Diazoniumverbindungen, die in US-PS 3 867 147 beschrieben sind, die Diazoniumverbindungen, die in US-PS 2 632 703 beschrieben sind, und die Diazoharze, die in JP-A Nrn. 1-102456 und 1-102457 beschrieben sind, bevorzugt. Ebenso bevorzugt sind Benzylsulfonate, wie in den US-PSen 5 135 838 und 5 200 544 beschrieben. Darüber hinaus ebenfalls bevorzugt sind aktive Sulfonatester und Disulfonylverbindungen, wie in JP-A Nrn. 2-100054, 2-100055 und 9-197671 beschrieben. Weiterhin bevorzugt sind auch die halogenalkylsubstituierten S-Triazine, die in JP-A-7-271029 beschrieben sind.

**[0111]** Diese säureerzeugenden Mittel können in einer Menge von 0,01–50 Gew.%, vorzugsweise 0,1–40 Gew.% und weiter bevorzugt 0,5–30 Gew.%, auf Basis des Gesamtgewichts der festen Komponenten des Bildaufzeichnungsmaterials, zu dem Bildaufzeichnungsmaterial zugegeben werden. Eine Menge von weniger als 0,01 Gew.% kann kein Bild erzeugen. Andererseits erzeugt eine Menge von mehr als 50 Gew.% Flecken im Nichtbildbereich.

**[0112]** Diese säureerzeugenden Mittel können einzeln oder in Kombination aus zwei oder mehreren aus ihnen verwendet werden. Da diese säureerzeugenden Mittel auch durch Bestrahlung mit UV-Strahlung ersetzt werden können, kann das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial nicht nur zur Bildaufzeichnung mit Infrarotstrahlung, sondern auch mit UV-Strahlung verwendet werden.

Andere Komponenten:

**[0113]** Erfindungsgemäss können neben den zuvor genannten Verbindungen, die als in dem Bildaufzeichnungsmaterial enthalten beschrieben sind, gegebenenfalls verschiedene von den vorgenannten Komponenten unterschiedliche Verbindungen zugegeben werden. Diese werden nachfolgend beschrieben.

**[0114]** Beispielsweise kann ein Farbstoff mit einer starken Absorption im sichtbaren Lichtbereich als Färbe-mittel verwendet werden. Genauer schliessen Beispiele hierfür Ölgelb # 101, Ölgelb # 103, Ölpink # 312, Öl-grün BG, Ölblau BOS; Ölblau # 603, Ölschwarz BY, Ölschwarz BS und Ölschwarz T-505 (hergestellt von Orient Chemical Industry Co., Ltd.), Viktoriarenblau, Kristallviolett (CI42555), Methylviolett (CI42535), Ethylviolett (CI42600), Rhodamin B (CI145170B), Malachitgrün (CI42000), Methylenblau (CI52015) und AIZEN SPILON BLUE C-RH (hergestellt von Hodogaya Chemical Co., Ltd.), und die in JP-A-62-293247 beschriebenen Farbstoffe ein.

**[0115]** Es ist bevorzugt, diese Farbstoffe zur einfachen Unterscheidung zwischen Bildbereich und Nichtbildbereich nach der Bildgebung zuzugeben. Die Zugabemenge beträgt 0,01–10 Gew.%, auf Basis der gesamten Feststoffkomponenten des Bildaufzeichnungsmaterials.

**[0116]** Damit unabhängig von Schwankungen der Entwicklungsbedingungen eine stabile Behandlung ermöglicht wird, kann ein nichtionisches Tensid, wie in JP-A Nrn. 62-251740 und 3-208514 offenbart, und ein amphoteres Tensid, wie in JP-A Nrn. 59-121044 und 4-13149 offenbart, zu dem erfindungsgemässen Bildaufzeichnungsmaterial zugegeben werden.

**[0117]** Beispiele für nichtionische Tenside schliessen Sorbitantristearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantrioleat, Stearinsäuremonoglycerid und Polyoxyethylenmonoalkylether ein.

**[0118]** Beispiele für amphotere Tenside schliessen Alkyldi(aminoethyl)glycin, Alkylpolyaminoethylglycinhydrochlorid, 2-Alkyl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethylimidazoliniumbetalin und N-Tetradecyl-N,N-substituiertes Betain (z.B. Amogen K, hergestellt von Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) ein.

**[0119]** Die Menge der oben beschriebenen nichtionischen Tenside und amphoteren Tenside in einem Bildaufzeichnungsmaterial ist vorzugsweise 0,05–15 Gew.%, und weiter bevorzugt 0,1–5 Gew.%.

**[0120]** Bei Bedarf kann zur Bereitstellung von Flexibilität in dem Film usw. ein Weichmacher zu der erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsschicht zugegeben werden. Beispiele für Weichmacher schliessen Polyethylenglykol, Tributylcitrat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Dihexylphthalat, Dioctylphthalat, Trikresylphosphat, Tributylphosphat, Trioctylphosphat und Tetrahydrofurfuryloleat ein.

**[0121]** Die fotoempfindliche Schicht des erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsmaterials kann im allgemeinen hergestellt werden durch Auflösen der oben beschriebenen Komponenten in einem Lösungsmittel und Aufbringen der resultierenden Lösung auf ein geeignetes Substrat.

**[0122]** Die hierbei verwendeten Lösungsmittel schliessen, ohne darauf beschränkt zu sein, Ethylendichlorid, Cyclohexanon, Methylethylketon, Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxyethylacetat, 1-Methoxy-2-propylacetat, Dimethoxyethan, Methylacetat, Ethylacetat, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid, Tetramethylharnstoff, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, γ-Butyrolacton, Toluol und Wasser ein. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination miteinander verwendet werden. Die Konzentration der oben beschriebenen Komponenten (alle Feststoffkomponenten, einschließlich Zusatzstoffen) in der Lösung beträgt vorzugsweise 1–50 Gew.%. Die Aufbringungs menge (feste Komponenten) auf das Substrat, die nach dem Aufbringen und Trocknen erhalten wird, wird in Abhängigkeit vom Anwendungszweck bestimmt. Im Fall einer Planografie-Druckplatte sind jedoch im allgemeinen 0,5–5,0 g/m<sup>2</sup> bevorzugt.

**[0123]** Als Beschichtungsverfahren können verschiedene Verfahren angewandt werden, wie beispielsweise Stabbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Sprühbeschichtung, Vorhangbeschichtung, Tauchbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Klingenbeschichtung und Walzenbeschichtung. Wenn die Beschichtungsmenge abnimmt, werden die Filmeigenschaften der Bildaufzeichnungsschicht schlecht, obwohl die scheinbare Empfindlichkeit zunimmt.

**[0124]** Zu dem erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsmaterial kann zur Verbesserung der Beschichtbarkeit ein Tensid zugegeben werden, wie beispielsweise ein fluorhaltiges Tensid, wie in JP-A-62-17050 beschrieben. Die Zugabemenge ist vorzugsweise 0,01–1 Gew.%, auf Basis der Gesamtfeststoffkomponenten des Bildaufzeichnungsmaterials, weiter bevorzugt 0,05–0,5 Gew.%.

Substrate:

**[0125]** Ein Substrat, auf das das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial aufgebracht wird, ist eine dimensionsstabile Platte. Beispiele hierfür schliessen Papier, mit Kunststoff (wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol) laminiertes Papier, Metallplatten (wie beispielsweise Aluminium, Zink und Kupfer), Kunststofffolien (wie beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Celluloseacetat/Butyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetal) und Papier- oder Kunststofffolien, auf die die oben beschriebenen Metalle laminert oder abgeschieden sind, ein.

**[0126]** Erfindungsgemäß ist eine Polyesterfolie oder eine Aluminiumplatte als Substrat bevorzugt. Insbesondere ist eine Aluminiumplatte bevorzugt, da sie gute Dimensionsstabilität besitzt und relativ kostengünstig hergestellt werden kann. Beispiele für bevorzugte Aluminiumplatten schliessen Reinaluminiumplatten und Legierungsplatten ein, die Aluminium als Hauptkomponente und Spurenmengen anderer Elemente umfassen. Ferner können auch Kunststofffolien verwendet werden, auf die Aluminium laminiert oder abgeschieden ist. Beispiele für andere Elemente, die in einer Aluminiumlegierung eingeschlossen sind, schliessen Silicium, Eisen, Mangan, Kupfer, Magnesium, Chrom, Zink, Wismut, Nickel und Titan ein. Die gesamte Menge der anderen Elemente in der Legierung beträgt 10 Gew.% oder weniger. Erfindungsgemäß ist Reinaluminium besonders bevorzugt. Da jedoch die Herstellung von vollständig reinem Aluminium im Hinblick auf die Raffinierungs-

technologie schwierig ist, kann ein solches verwendet werden, das Spurenmengen anderer Elemente enthält. Die Zusammensetzung der Aluminiumplatte, die, wie oben erwähnt, erfindungsgemäß angewandt wird, ist nicht spezifisch definiert und es kann auch eine bekannte Aluminiumplatte verwendet werden. Die Dicke einer erfindungsgemäß verwendeten Aluminiumplatte beträgt etwa 0,1–0,6 mm, vorzugsweise 0,15–0,4 mm, und weiter bevorzugt 0,2–0,3 mm.

**[0127]** Vor dem Körnen der Aluminiumplatte kann gegebenenfalls Walzöl von der Oberfläche entfernt werden. Für diese Behandlung wird eine Entfettungsbehandlung unter Verwendung eines Tensids, eines organischen Lösungsmittels, einer wässrigen alkalischen Lösung oder dergleichen durchgeführt. Als Körnungsverfahren kann unter verschiedenen Verfahren ein beliebiges mechanisches Verfahren, elektrochemisches Verfahren unter Auflösung der Oberfläche und chemisches Verfahren unter selektiver Auflösung der Oberfläche angewandt werden. Als mechanisches Verfahren sind ein Kugelabriebverfahren, ein Bürstenabriebverfahren, ein Sandstrahlabriebverfahren und ein Polierabriebverfahren zu nennen. Als elektrochemisches Verfahren ist ein Verfahren zu nennen, worin Wechsel- oder Gleichstromelektrolyse in einer aus Salzsäure oder Salpetersäure zusammengesetzten Elektrolytlösung bewirkt wird. Ferner ist ein Verfahren anwendbar, worin die mechanische Körnung mit der elektrochemischen Körnung kombiniert ist, wie in JP-A-54-63902 beschrieben.

**[0128]** Die so gekörnte Aluminiumplatte wird gegebenenfalls alkaligeätzt und neutralisiert, und bei Bedarf zur Verstärkung der Wasserrückhaltung und der Abriebbeständigkeit der Oberfläche anodisiert. Als Elektrolyten zur Anodisierung der Aluminiumplatte können verschiedene Elektrolyte verwendet werden, die poröse Oxidfilme erzeugen. Im allgemeinen ist die Elektrolytlösung zusammengesetzt aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Chromsäure oder einer Kombination daraus. Die Konzentration der Elektrolytlösung wird in geeignete Weise in Abhängigkeit von der Art des Elektrolyten bestimmt.

**[0129]** Die Behandlungsbedingungen für die Anodisierung können nicht allgemein bestimmt werden, da sie in Abhängigkeit von der verwendeten Elektrolytlösung veränderlich sind, und im allgemeinen schliessen sie in geeigneter Weise eine Konzentration der Elektrolytlösung von 1–80 Gew.%, eine Temperatur der Elektrolytlösung von 5–70°C, eine Stromdichte von 5–60 A/dm<sup>2</sup>, eine Spannung von 1–100 V und eine Elektrolysezeit von 10 Sekunden bis 5 Minuten ein. Wenn die Menge der anodisierten Schicht weniger als 1,0 g/m<sup>2</sup> beträgt, ist die Druckbeständigkeit so schlecht, dass die Nichtbildbereiche zur Ausbildung von Kratzmarkierungen neigen, die beim Druckvorgang Tinte aufnehmen, wodurch insbesondere im Fall einer Planografie-Druckplatte sogenannte "Kratzflecken" erzeugt werden.

**[0130]** Die anodisierte Aluminiumplatte kann gegebenenfalls einer Hydrophilisierungsbehandlung unterworfen werden. Bevorzugte Beispiele hierfür schliessen ein Verfahren ein, worin die Aluminiumplatte mit Alkalimetallsilicaten behandelt wird (beispielsweise mit einer wässrigen Natriumsilicatlösung), wie in den US-PSen 2 714 066, 3 181 461, 3 280 734 und 3 902 734 offenbart. In diesem Verfahren wird das Substrat in eine wässrige Natriumsilicatlösung eingetaucht oder darin elektrolytisch behandelt. Weitere Beispiele schliessen ein Verfahren ein, worin die Oberfläche mit einer wässrigen Kaliumfluorzirkonatlösung behandelt wird, wie in JP-B-36-22063 beschrieben, sowie ein Verfahren, bei dem die Oberfläche mit einer wässrigen Polyvinylsulfonsäurelösung behandelt wird, wie in den US-PSen 3 276 868, 4 153 461 und 4 689 272 beschrieben.

#### Sonstiges:

**[0131]** Vor dem Aufbringen des erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsmaterials kann bei Bedarf eine Grundierungsschicht auf dem Substrat ausgebildet werden.

**[0132]** Beispielsweise wird eine in der Grundierungsschicht verwendete organische Verbindung ausgewählt aus Carboxymethylcellulose; Dextrin; Gummi arabicum, organischen Phosphorsäuren, die substituiert sein können, wie beispielsweise Phosphorsäuren, die eine Aminogruppe aufweisen (beispielsweise 2-Aminoethylphosphorsäure), Phenylphosphorsäure, Naphthylphosphorsäure, Alkylphosphorsäure, Glycerophosphorsäure, Methylendiphosphorsäure und Ethylenediphosphorsäure; organische Phosphorsäuren, die substituiert sein können, wie beispielsweise Phenylphosphorsäure, Naphthylphosphorsäure, Alkylphosphorsäure und Glycerophosphorsäure; organische Phosphinsäuren, die substituiert sein können, wie beispielsweise Phenylphosphinsäure, Naphthylphosphinsäure, Alkylphosphinsäure und Glycerophosphinsäure; Aminosäuren, wie beispielsweise Glycin und β-Alanin; und Hydrochloride von Aminen mit einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Triethanolamin-hydrochlorid. Diese können einzeln oder in Kombination aus zwei oder mehreren verwendet werden. Ferner kann auch die zuvor beschriebene Diazoniumverbindung als Grundierungsschicht verwendet werden.

**[0133]** Die Beschichtungsmenge der organischen Grundierungsschicht ist geeigneterweise 2–200 mg/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 5–100 mg/m<sup>2</sup>. Wenn die Beschichtungsmenge weniger als 2 mg/m<sup>2</sup> beträgt, können keine ausreichenden Schichteigenschaften erzielt werden. Wenn sie über 200 mg/m<sup>2</sup> liegt, tritt das gleiche Phänomen auf.

**[0134]** Diese organische Grundierungsschicht kann nach den folgenden Verfahren hergestellt werden. Genauer gibt es ein Verfahren, worin eine Lösung, die durch Auflösen der oben beschriebenen organischen Verbindung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Methylethylketon und dergleichen, oder einem gemischten Lösungsmittel daraus erhalten wird, auf eine Aluminiumplatte aufgebracht und getrocknet wird, und ein Verfahren, worin eine Aluminiumplatte in eine Lösung eingetaucht wird, die erhalten wird durch Auflösen der oben beschriebenen organischen Verbindung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Methylethylketon und dergleichen, oder einem gemischten Lösungsmittel daraus, wodurch die oben beschriebene organische Verbindung adsorbiert wird, und dann wird die Platte mit Wasser und dergleichen gewaschen und getrocknet, wodurch eine organische Grundierungsschicht erhalten wird. Im erstgenannten Verfahren kann eine Lösung, die die oben beschriebene organische Verbindung in einer Konzentration von 0,005–10 Gew.% enthält, nach verschiedenen Verfahren aufgebracht werden. Im letztgenannten Verfahren ist die Konzentration der Lösung 0,01–20 Gew.%, vorzugsweise 0,05–5 Gew.%, die Eintauchtemperatur beträgt 20–90°C, vorzugsweise 25–50°C, und die Eintauchzeit beträgt 0,1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 2 Sekunden bis 1 Minute. Die hierin verwendete Lösung kann auch im pH-Wert-Bereich von 1–12 unter Steuerung des pH-Werts mit einer basischen Substanz, wie beispielsweise Ammoniak, Triethylamin, Kaliumhydroxid oder dergleichen, und einer sauren Substanz, wie beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure oder dergleichen, verwendet werden. Ferner kann zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Tönung ein gelber Farbstoff zugegeben werden, wenn das erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsmaterial als Planografie-Druckplatte verwendet wird.

**[0135]** Wie zuvor erwähnt, kann unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsmaterials eine Planografie-Druckplatte hergestellt werden. Die Aufzeichnung auf der Planografie-Druckplatte kann unter Verwendung eines Infrarotlasers durchgeführt werden. Die thermische Aufzeichnung mittels einer UV-Lampe oder eines Thermokopfes ist ebenfalls möglich. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass die Planografie-Druckplatte bildweise unter Verwendung eines Feststofflasers oder eines Halbleiterlasers, der Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von 760–1.200 nm emittiert, belichtet wird.

**[0136]** Erfindungsgemäß kann unmittelbar nach der Belichtung eine Entwicklungsbehandlung durchgeführt werden. Es kann jedoch zwischen Belichtung und Entwicklung eine Wärmebehandlung durchgeführt werden. Wenn eine Wärmebehandlung durchgeführt wird, ist die bevorzugte Temperatur und Dauer der Behandlung im Bereich von 60–150°C bzw. 5 Sekunden bis 5 Minuten. Beispiele für die Erwärmungsverfahren schliessen ein Verfahren ein, worin das Bildaufzeichnungsmaterial durch Kontaktierung mit einer Heizplatte oder einer keramischen Heizvorrichtung erwärmt wird, sowie ein Verfahren, worin das Bildaufzeichnungsmaterial kontaktfrei mit einer Lampe oder einem Heissluftstrom erwärmt wird. Die zur Aufzeichnung erforderliche Laserenergie bei der Bestrahlung kann durch diese Wärmebehandlung verringert werden.

**[0137]** Die Planografie-Druckplatte wird nach der Wärmebehandlung, die bedarfsweise durchgeführt wird, vorzugsweise mit Wasser oder einer wässrigen Alkalilösung entwickelt.

**[0138]** Wenn eine wässrige Alkalilösung verwendet wird, kann eine übliche bekannte wässrige Alkalilösung als Entwicklungslösung und auch als Auffrischlösung für die Entwicklungsbehandlung der erfindungsgemäßen Planografie-Druckplatte verwendet werden. Beispielsweise ist die wässrige Alkalilösung eine wässrige Lösung eines anorganischen Alkalosalzes, wie beispielsweise Natriumsilicat, Kaliumsilicat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Triammoniumphosphat, Dinatriumphosphat, Dikaliumphosphat, Diammoniumphosphat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumborat, Kaliumborat, Ammoniumborat, Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid. Darüber hinaus kann zur Herstellung der wässrigen Alkalilösung eine organische alkalische Substanz verwendet werden. Beispiele für die organische alkalische Substanz schliessen Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Monoisopropylamin, Diisopropylamin, Triisopropylamin, n-Butylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Ethylenimin, Ethylendiamin und Pyridin ein.

**[0139]** Diese alkalischen Substanzen werden einzeln oder in einer Kombination aus zwei oder mehreren davon verwendet.

**[0140]** Unter diesen alkalischen Substanzen ist ein besonders bevorzugtes Beispiel für die Entwicklungslösung eine wässrige Lösung eines Silicats, wie beispielsweise Natriumsilicat oder Kaliumsilicat. Der Grund hierfür ist, dass die Entwicklungsfähigkeit der Entwicklungslösung durch Veränderung des Verhältnisses von Siliciumoxid  $\text{SiO}_2$  zu Alkalimetallocid  $\text{M}_2\text{O}$  (M ist ein Alkalimetall), die beide das Silicat bilden, und der Konzentration des Silicats in der Lösung eingestellt werden kann. Beispielsweise sind die Alkalimetallsilicate wirksam, die in JP-A-54-62004 und JP-B-57-7427 beschrieben sind.

**[0141]** In den letzten Jahren wurden zur Rationalisierung und Standardisierung des Plattenherstellungsbetriebs, insbesondere in der Druckplattenherstellungs- und der Druckindustrie, automatische Entwicklungsmaschinen für Druckplattenmaterialien weit verbreitet verwendet.

**[0142]** Die automatisierte Entwicklungsmaschine ist im allgemeinen aus einem Entwicklungsbereich und einem Nachbehandlungsbereich aufgebaut, die jeweils mit einer Vorrichtung zur Übertragung eines Druckplattenmaterials und einem Tank für die Behandlungslösung und einer Aufsprühvorrichtung ausgerüstet sind, worin das Druckplattenmaterial nach der Belichtung horizontal vorgetrieben wird, so dass es durch Aufsprühen von durch Pumpen bewegten Behandlungslösungen durch Sprühdüsen einer Entwicklungsbehandlung unterworfen wird. Ferner ist ein Verfahren bekannt, worin ein Druckplattenmaterial mittels eingetauchter Führungswalzen oder dergleichen in einen mit einer Behandlungslösung gefüllten Behandlungstank eingetaucht wird. Bei der oben genannten automatisierten Behandlung kann die Behandlung unter Zuführung von Auffrischlösungen zu den Behandlungslösungen in Abhängigkeit vom behandelten Volumen und der Betriebszeit durchgeführt werden.

**[0143]** Es ist bekannt, dass in dem oben beschriebenen System eine grosse Menge bildgebender Materialien ohne Austausch der Entwicklungslösung in dem Tank für einen langen Zeitraum behandelt werden kann durch Zuführen einer wässrigen Lösung (einer Auffrischlösung) in den Tank, die eine Alkalinität aufweist, die höher ist als diejenige der Entwicklungslösung in dem Tank. Dieses Auffrischsystem wird geeigneterweise auch erfundungsgemäss benutzt.

**[0144]** Bei Bedarf können die Entwicklungslösung und die Auffrischlösung zum Zweck der Verstärkung oder Verringerung der Entwickelbarkeit, der Dispergierung von Schmutz aus der Entwicklung und zur Verstärkung der Tintenkompatibilität der Bildbereiche einer Druckplatte ein Tensid oder ein organisches Lösungsmittel enthalten.

**[0145]** Beispiele für bevorzugte Tenside schliessen anionische Tenside, kationische Tenside, nichtionische Tenside und amphotere Tenside ein. Beispiele für bevorzugte organische Lösungsmittel schliessen Benzylalkohol und dergleichen ein. Weitere bevorzugte Zusatzstoffe sind Polyethylenglykol oder Derivate davon oder Polypropylenglykol oder Derivate davon.

**[0146]** Ferner können die Entwicklungslösung und die Auffrischlösung bei Bedarf Zusatzstoffe, wie beispielsweise Hydrochinon, Resorcinol, ein Reduktionsmittel auf Basis eines anorganischen Salzes, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumsulfit oder Hydrogensulfit, eine organische Carbonsäure, einen Schaumverhinderer und einen Wasserenthärter enthalten.

**[0147]** Beispiele für Entwicklungslösungen, die diese Tenside, organischen Tenside, Reduktionsmittel und dergleichen enthalten, können eine Entwicklungslösung einschliessen, wie sie in JP-A-51-77401 beschrieben ist und schliessen Benzylalkohol, ein anionisches Tensid, eine alkalische Substanz und Wasser ein; eine Entwicklungslösung, wie sie in JP-A-53-44202 beschrieben ist und Benzylalkohol, ein anionisches Tensid und eine wässrige Lösung, die ein wasserlösliches Tensid enthält, einschliesst; und eine Entwicklungslösung, die in JP-A-55-155355 beschrieben ist und ein organisches Lösungsmittel mit einer Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur von 10 Gew.% oder weniger, eine alkalische Substanz und Wasser umfasst. Diese Entwicklungslösungen werden geeigneterweise auch erfundungsgemäss verwendet.

**[0148]** Die Druckplatte wird nach der Entwicklung unter Verwendung der Entwicklungslösung und der Auffrischlösung wie oben beschrieben einer Nachbehandlung, wie beispielsweise einer Behandlung mit Spülwasser, einer Behandlung mit einer Spülösung, die ein Tensid oder dergleichen enthält, oder einer Behandlung mit einer Desensibilisierungslösung, die Gummi arabicum oder ein Stärkederivat enthält, unterworfen. Es kann eine Kombination aus diesen Behandlungen als Nachbehandlung angewandt werden.

**[0149]** Ferner kann auch ein sogenannter wiederverwendungsfreier Prozess angewandt werden, worin ein Druckplattenmaterial mit einer weitestgehend ungebrauchten Behandlungslösung behandelt wird.

**[0150]** Die wie oben beschrieben erhaltene Planografie-Druckplatte wird bei Bedarf mit einem Desensibilisierungsgummi beschichtet und kann einem Druckprozess zugeführt werden. Wenn es jedoch gewünscht ist, der Druckplatte ein höheres Niveau an Druckbeständigkeit zu vermitteln, kann die Druckplatte einer Einbrennbehandlung unterworfen werden.

**[0151]** Wenn die Druckplatte eine Einbrennbehandlung durchläuft, ist es bevorzugt, die Druckplatte mit einer Oberflächeneinstellösung zu behandeln, wie sie in JP-B Nrn. 61-2518 und 55-28602 und JP-A Nrn. 62-31859 und 61-159655 beschrieben ist, bevor die Einbrennbehandlung durchgeführt wird.

**[0152]** Nach diesen Verfahren wird die Planografie-Druckplatte mittels eines mit der Lösung getränkten Schwamms oder absorbierenden Baumwollpads mit einer Oberflächeneinstellösung beschichtet, die Planografie-Druckplatte wird in einen mit einer Oberflächeneinstellösung gefüllten Kessel eingetaucht, oder die Planografie-Druckplatte wird mittels eines automatisierten Beschichters mit einer Oberflächeneinstellösung beschichtet. Wenn die aufgeschichtete Menge nach dem Beschichten durch Abquetschen oder Verwendung von Abquetschwalzen nach der Beschichtung homogenisiert wird, wird ein besseres Ergebnis erzielt. Die geeignete Beschichtungsmenge der Oberflächeneinstellösung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,03–0,8 mg/m<sup>2</sup> (Trockengewicht).

**[0153]** Die Planografie-Druckplatte wird bei Bedarf nach dem Beschichten mit der Oberflächeneinstellösung getrocknet. Dann wird sie mittels eines Einbrennprozessors (beispielsweise Einbrennprozessor BP-1300, hergestellt von Fuji Film Co., Ltd.) auf eine hohe Temperatur erwärmt. Die Temperatur und Dauer variieren in Abhängigkeit von den Komponenten, die das Bild aufbauen, jedoch sind Temperatur und Dauer vorzugsweise 180–300°C bzw. 1–20 Minuten.

**[0154]** Nach dem Einbrennprozess kann die Planografie-Druckplatte bei Bedarf üblicherweise angewandten Behandlungen, wie beispielsweise Spülen mit Wasser und Gummibeschichtung, unterworfen werden. Wenn die Oberflächeneinstellösung jedoch eine wasserlösliche Polymerverbindung oder dergleichen enthält, kann eine sogenannte Desensibilisierungsbehandlung, wie beispielsweise eine Gummibeschichtung, unterbleiben.

**[0155]** Die durch die oben beschriebenen Behandlungen erhaltene Planografie-Druckplatte wird auf einer Offset-Druckmaschine oder dergleichen montiert und zum Drucken zahlreicher Abzüge verwendet.

## BEISPIELE

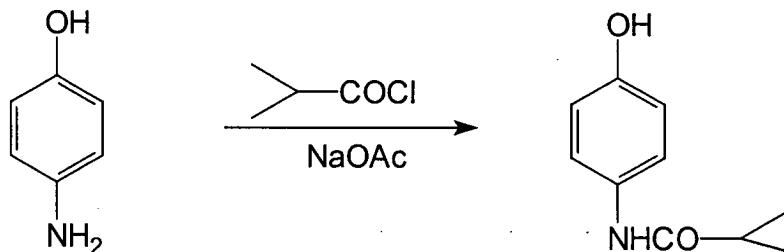
**[0156]** Die folgenden Beispiele dienen der weiteren detaillierten Darstellung der vorliegenden Erfindung, sie beschränken den Umfang der vorliegenden Erfindung jedoch nicht.

### BEISPIEL I

#### SYNTHESE EINER PHENOLVERBINDUNG:

##### Synthesebeispiel I-1: Synthese der Verbindung A-4

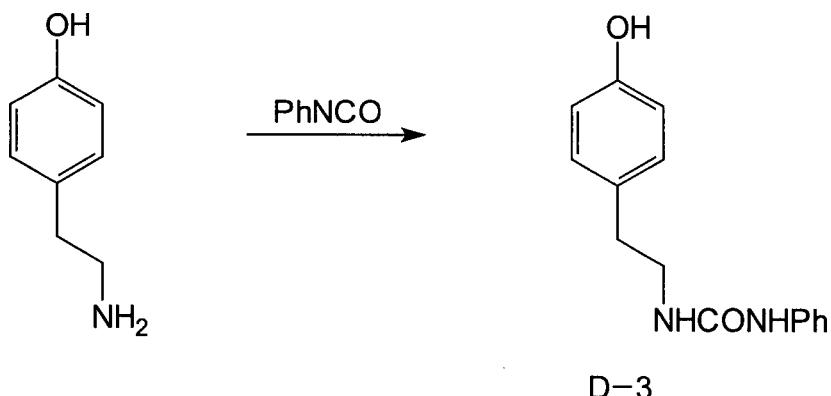
**[0157]** p-Aminophenol (1 mol), Natriumacetat (1 mol) und Aceton (1 l) wurden in einen Kolben gegeben und Isobutyrylchlorid (1 mol) wurde tropfenweise in den mit Eis gekühlten Kolben zugegeben. Nach 5 Stunden wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, wodurch Kristalle ausfielen, die durch Filtration abgetrennt wurden. Auf diese Weise wurde eine Verbindung A-4 in 80 %-iger Ausbeute erhalten. Die Verbindung A-4 wurde durch <sup>1</sup>H-NMR, Infrarotspektrometrie und Massenspektrometrie charakterisiert.



A-4

### Synthesebeispiel I-2: Synthese der Verbindung D-3

**[0158]** Tyramin (1 mol) und Aceton (1 l) wurden in einen Kolben gegeben und Phenylisocyanat (1 mol) wurde tropfenweise bei Raumtemperatur zu dem Kolben zugegeben. Nach 3 Stunden wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, wodurch Kristalle ausfielen, die durch Filtration abgetrennt wurden. Auf diese Weise wurde eine Verbindung D-3 in 85 %-iger Ausbeute erhalten. Die Verbindung D-3 wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ , Infrarotspektrometrie und Massenspektrometrie charakterisiert.

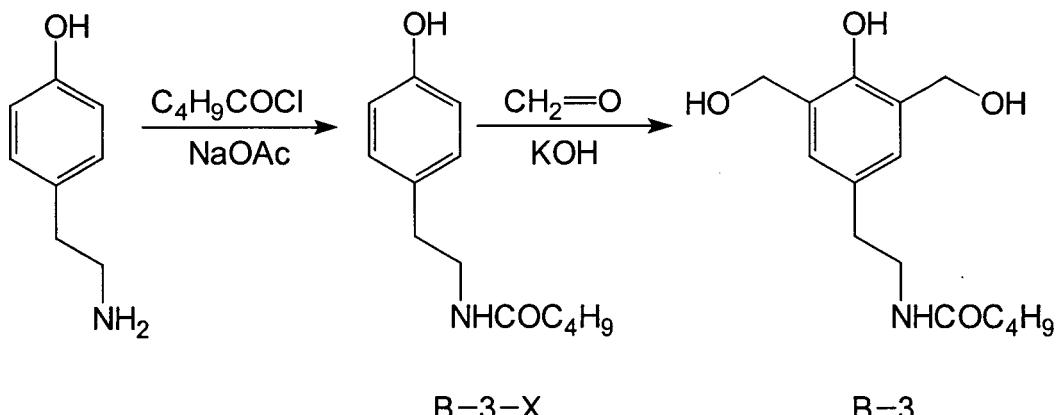


**[0159]** Mittels Durchführung ähnlicher Prozesse wie dem oben beschriebenen Prozess oder alternativ durch Kauf, können Phenolverbindungen Z-Y-X-(Ar<sup>1</sup>)-(OH)<sub>n</sub>, die der allgemeinen Formel (I-1) entsprechen und durch die Strukturen (A-1) bis (S-78) angegeben sind, erhalten werden.

### Synthesebeispiel I-3: Synthese einer Methylolverbindung B-3

**[0160]** Tyramin (1 mol), Natriumacetat (1 mol) und Aceton (1 l) wurden in einen Kolben gegeben und n-Valeylchlorid (1 mol) wurde tropfenweise bei Raumtemperatur in den Kolben zugegeben. Nach 3 Stunden wurde die Reaktionsmischung in Eiswasser gegossen, wodurch Kristalle ausfielen, die durch Filtration abgetrennt wurden. Auf diese Weise wurde eine Verbindung B-3-X in 85 %-iger Ausbeute erhalten.

**[0161]** Dann wurden die Verbindung B-3-X (0,85 mol), KOH (0,85 mol), Wasser (500 ml) und eine 37 %-ige wässrige HCHO-Lösung (5,0 mol) in einen Kolben gegeben. Nach 5 Stunden bei 50°C wurde die Reaktionsmischung mit Essigsäure neutralisiert und unter reduziertem Druck eingeengt. Dann wurden 500 ml Wasser zu dem eingeengten Produkt zugegeben und die resultierende Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat extrahiert. Der Extrakt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck aus dem Extrakt entfernt. Auf diese Weise wurde eine Methyloverbindung B-3 (ein öliges Produkt) erhalten. Die Verbindung B-3 wurde als eine der dargestellten Struktur B-3 entsprechende Verbindung anhand von  $^1\text{H-NMR}$ , Infrarotspektrometrie und Massenspektrometrie charakterisiert.



## SYNTHESE FINES PHENOLISCHEN POLYMERS DER ALLGEMEINEN FORMEL I-1:

### Synthesebeispiel I-4: Synthese von BP-1

**[01621]** Die Verbindung A-4 (0,5 mol), m-Kresol (0,5 ml), eine 37 %-ige wässrige HCHO-Lösung (0,8 mol) und

Oxalsäure (0,002 mol) wurden in einen Kolben gegeben und die Reaktionsmischung wurde bei 130°C für 6 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Dann wurde die Reaktionsmischung in eine wässrige Lösung gegossen, die Methanol/Wasser (200/800 ml) umfasste. Die resultierende Mischung wurde gerührt und umkristallisiert. Nach Dekantieren wurde die Ölschicht in 1 l Wasser gegossen. Die resultierende Mischung wurde gerührt und der Wiederausfällung unterworfen, gefolgt von Trocknen des Niederschlags, wodurch ein phenolisches Polymer BP-1 erhalten wurde. Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des phenolischen Polymers BP-1 wurde mittels GPC (unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz) zu 4.800 bestimmt.

#### Synthesebeispiel I-5: Synthese von BP-2

**[0163]** Die Vorgehensweise aus Synthesebeispiel I-4 wurde wiederholt, ausser dass die Verbindung A-4 (0,5 mol) durch die Verbindung D-3 (0,5 mol) ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde ein phenolisches Polymer BP-2 erhalten. Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des phenolischen Polymers BP-2 wurde mittels GPC (unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz) zu 6.500 bestimmt.

#### Synthesebeispiele I-6 bis I-16: Synthese von BP-3 bis BP-13

**[0164]** Phenolische Polymere BP-3 bis BP-13 wurden erhalten durch Wiederholung der Vorgehensweise aus Synthesebeispiel I-4, ausser dass die Verbindung A-4 (0,5 mol) durch die jeweils in Tabelle 10 gezeigten Phenolverbindungen (jeweils 0,5 mol) ersetzt wurde. Die Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewichte der in Tabelle 10 aufgeführten Polymere wurde mittels GPC in der gleichen Weise wie in den oben beschriebenen Beispielen bestimmt.

TABELLE 10

	Phenolisches, Po- lymer der allge- meinen Formel 1	Dargestellte Phenolverbin- dung	Gewichtsdurch- schnitts-Mole- kulargewicht
Synthesebeispiel I-6	BP-3	B-4	5.500
Synthesebeispiel I-7	BP-4	C-5	5.400
Synthesebeispiel I-8	BP-5	D-6	5.500
Synthesebeispiel I-9	BP-6	E-3	4.000
Synthesebeispiel I-10	BP-7	F-1	5.500
Synthesebeispiel I-11	BP-8	G-1	20.000
Synthesebeispiel I-12	BP-9	S-2	4.000
Synthesebeispiel I-13	BP-10	S-7	4.000
Synthesebeispiel I-14	BP-11	S-10	4.200
Synthesebeispiel I-15	BP-12	S-14	8.000
Synthesebeispiel I-16	BP-13	S-33	4.000

#### Synthesebeispiel I-17: Synthese von BP-14

**[0165]** Die Verbindung D-3 (0,5 mol), Phenol (0,5 ml), eine 37 %-ige wässrige HCHO-Lösung (0,8 mol) und Oxalsäure (0,002 mol) wurden in einen Kolben gegeben und die Reaktionsmischung wurde bei 130°C für 6 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Dann wurde die Reaktionsmischung in eine wässrige Lösung gegossen, die Methanol/Wasser (200/800 ml) umfasste. Die resultierende Mischung wurde gerührt und umkristallisiert. Nach Dekantieren wurde die Ölschicht in 1 l Wasser gegossen. Die resultierende Mischung wurde gerührt und der Wiederausfällung unterworfen, gefolgt von Trocknen des Niederschlags, wodurch ein phenolisches Polymer BP-14 erhalten wurde. Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des phenolischen Polymers BP-14 wurde mittels GPC (unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz) zu 6.000 bestimmt.

#### Synthesebeispiel I-18: Synthese von BP-15

**[0166]** Die in Synthesebeispiel I-3 erhaltene Methyolverbindung B-3 (0,3 mol), Phenol (0,5 mol), eine 37

%-ige wässrige HCHO-Lösung (0,2 mol) und Oxalsäure (0,002 mol) wurden in einen Kolben gegeben und die Reaktionsmischung wurde für 6 Stunden bei 130°C unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Reaktionsmischung in eine wässrige Lösung gegossen, die Methanol/Wasser (200/800 ml) umfasste. Die resultierende Mischung wurde gerührt und umkristallisiert. Nach Dekantieren wurde die Ölschicht in 1 l Wasser gegossen. Die resultierende Mischung wurde gerührt und der Wiederausfällung unterworfen, gefolgt von Trocknen des Niederschlags, wodurch ein phenolisches Polymer BP-15 erhalten wurde. Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des phenolischen Polymers BP-15 wurde mittels GPC (unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz) zu 4.500 bestimmt.

#### Synthesebeispiel I-19: Synthese von BP-16

**[0167]** Die Vorgehensweise aus Synthesebeispiel I-5 wurde wiederholt, ausser dass die 37 %-ige wässrige HCHO-Lösung (0,8 mol) durch Acetaldehyd (0,8 mol) ersetzt wurde. Auf diese Weise wurde ein phenolisches Polymer BP-16 erhalten. Das Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht des phenolischen Polymers BP-16 wurde mittels GPC (unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz) zu 6.000 bestimmt.

#### BEISPIELE I-1 BIS I-16, VERGLEICHSBEISPIELE I-1 BIS I-3

##### Bildaufzeichnungsmaterialien vom Negativtyp:

**[0168]** Eine Aluminiumplatte (Material 1050) mit einer Dicke von 0,30 mm wurde durch Waschen mit Trichloräthylen entfettet. Durch Körnung der Oberfläche mit einer Nylonbürste und mit einer Suspension, in der ein 400 mesh-Pulver aus Bimsstein in Wasser suspendiert war, wurde auf der Aluminiumplatte eine Aufrauhungsbehandlung durchgeführt, und dann wurde mit Wasser gewaschen. Die Platte wurde durch Eintauchen in eine 25 %-ige wässrige Natriumhydroxidlösung bei 45°C für 9 Sekunden geätzt und mit Wasser gewaschen. Die Platte wurde ferner in 2 % HNO<sub>3</sub> für 20 Sekunden eingetaucht und mit Wasser gewaschen. Die geätzte Menge der gekörnten Aluminiumplatte betrug etwa 3 g/m<sup>2</sup>. Dann wurde die Platte unter Verwendung von 7 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Elektrolytlösung mit einer Stromdichte von 15 A/dm<sup>2</sup> einer anodischen Gleichstromoxidation unterworfen, wodurch eine Schicht von 3 g/m<sup>2</sup> auf der Oberfläche der Platte erzeugt wurde. Die resultierende Platte wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wurde die folgende Grundierungslösung auf die Aluminiumplatte aufgebracht und die Platte bei 80°C für 30 Sekunden getrocknet. Die aufgebrachte Menge nach dem Trocknen betrug 10 g/m<sup>2</sup>.

Grundierungslösung:		
β-Alanin	0,10	g
Phenylphosphonsäure	0,05	g
Methanol	40	g
reines Wasser	60	g

**[0169]** Dann wurden 19 Lösungen I-α-1 bis I-α-19 unter Veränderung der Art des phenolischen Polymers, das erfindungsgemäss durch die allgemeine Formel (I-1) dargestellt wird, oder der Art anderer Polymere zur Verwendung in Vergleichsbeispielen in der folgenden Lösung I-α hergestellt. Diese Lösungen wurden jeweils auf Aluminiumplatten aufgebracht, die wie oben beschrieben grundiert waren, und dann wurden die Platten bei 100°C für 1 Minute getrocknet, wodurch Planografie-Druckplatten vom Negativtyp I-α-1 bis I-α-19 erhalten wurden. Die aufgebrachte Menge nach dem Trocknen betrug 1,4 g/m<sup>2</sup>.

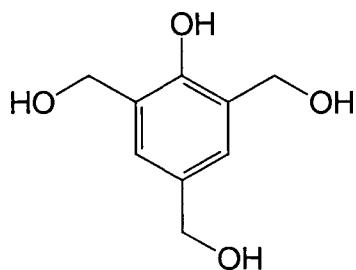
Lösung I-α:	
Vernetzungsmittel (Cr-1)	0,50 g
phenolisches Polymer wie in Tabelle 1 gezeigt	1,50 g
säureerzeugendes Mittel (SH-3)	0,20 g
IR-Absorptionsmittel (IK-1)	0,10 g
Färbemittel (AIZEN SPILON BLUE C-RH, hergestellt von Hodogaya Chemical Co., Ltd.)	0,015 g
fluorhaltiges Tensid (Megafac F-177, hergestellt von Dainippon Ink and Chemicals Inc.)	0,06 g
Methylethylketon	15 g
Methylalkohol	7,0 g

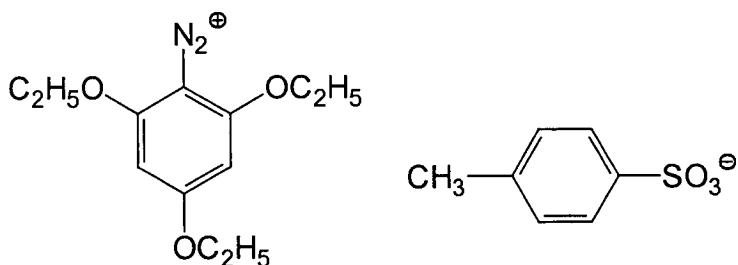
**[0170]** Die in den Lösungen I-α-1 bis I-α-19 verwendeten phenolischen Polymere sind in Tabelle 1 gezeigt. Die Strukturen des Vernetzungsmittels Cr-1, des säureerzeugenden Mittels SH-3 und des IR-Absorptionsmittels IK-1 sind nachstehend angegeben.

TABELLE 11

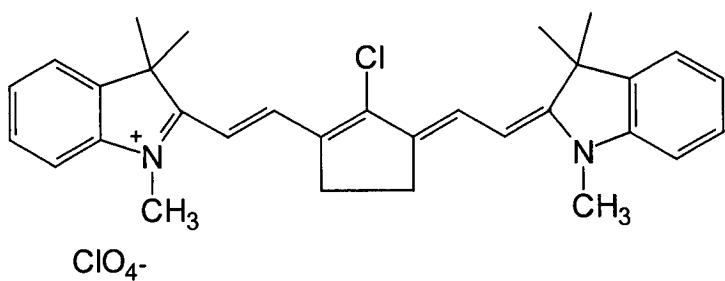
		Phenolisches Polymer
Beispiel I-1	I- $\alpha$ -1	PB-1
Beispiel I-2	I- $\alpha$ -2	PB-2
Beispiel I-3	I- $\alpha$ -3	PB-3
Beispiel I-4	I- $\alpha$ -4	PB-4
Beispiel I-5	I- $\alpha$ -5	PB-5
Beispiel I-6	I- $\alpha$ -6	PB-6
Beispiel I-7	I- $\alpha$ -7	Phenolnovolak/BP-7 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-8	I- $\alpha$ -8	Phenolnovolak/BP-8 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-9	I- $\alpha$ -9	Phenolnovolak/BP-9 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-10	I- $\alpha$ -10	Phenolnovolak/BP-10 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-11	I- $\alpha$ -11	Polyhydroxystyrol/BP-11 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-12	I- $\alpha$ -12	Polyhydroxystyrol/BP-12 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-13	I- $\alpha$ -13	Polyhydroxystyrol/BP-13 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-14	I- $\alpha$ -14	Polyhydroxystyrol/BP-1 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-15	I- $\alpha$ -15	m-/p-Kresolnovolak/BP-1 = 50/50 Gew.%
Beispiel I-16	I- $\alpha$ -16	m-/p-Kresolnovolak/BP-2 = 50/50 Gew.%
Vergleichs- beispiel I-1	I- $\alpha$ -17	Phenolnovolak
Vergleichs- beispiel I-2	I- $\alpha$ -18	Polyhydroxystyrol
Vergleichs- beispiel I-3	I- $\alpha$ -19	m-/p-Kresolnovolak

Vernetzungsmittel CR-1





## IR-Absorptionsmittel IK-1



### Bestimmung der Empfindlichkeit:

**[0171]** Die resultierenden Planografie-Druckplatten vom Negativtyp I-a-1 bis I-a-19 wurden mit einem Rasterstrahl eines Halbleiterlasers, der IR-Strahlung im Wellenlängenbereich von 830–850 nm emittierte, belichtet. Nach der Belichtung wurden die belichteten Platten für 15 Sekunden bei 110°C mittels einer Heizplatte thermisch behandelt und dann mit einer Entwicklungslösung DP-4, hergestellt von Fuji Film Co., Ltd. (durch Verdünnen mit Wasser in einem Verhältnis von 1:8) verarbeitet. Auf Basis der Linienbreite des erhaltenen Bildes, der Laserausgangsleistung, des Leistungsverlustes im optischen System und der Rastergeschwindigkeit wurde die zur Aufzeichnung erforderliche Energiemenge berechnet. Die Energiemenge wurde als Indikator verwendet, der die Empfindlichkeit ausdrückt.

## Bestimmung der Lagerungsstabilität:

**[0172]** Die oben beschriebenen Druckplatten wurden vor der Laserbelichtung 3 Tage unter hochfeuchten Bedingungen (75 % relative Feuchtigkeit bei 45°C) aufbewahrt, dann in der oben beschriebenen Weise belichtet und die zur Aufzeichnung erforderliche Energiemenge wurde berechnet. Auf diese Weise wurde die Differenz zwischen den Energiemengen, die vor und nach der Lagerung unter hochfeuchten Bedingungen erforderlich war, berechnet. Eine Planografie-Druckplatte, die eine Differenz von 20 mJ/cm<sup>2</sup> oder weniger zeigt, wird als im Hinblick auf die Herstellung wünschenswert und mit guter Lagerungsstabilität ausgerüstet bewertet.

[0173] Die Ergebnisse sind alle in Tabelle 12 angegeben.

TABELLE 12

	Planogra- fie-Druck- platte vom Negativtyp	Phenolisches Polymer	Empfind- lichkeit (mJ/cm <sup>2</sup> )	Lagerungs- stabilität (mJ/cm <sup>2</sup> )
Beispiel I-1	I-α-1	PB-1	160	10
Beispiel I-2	I-α-2	PB-2	160	10
Beispiel I-3	I-α-3	PB-3	170	10
Beispiel I-4	I-α-4	PB-4	160	15
Beispiel I-5	I-α-5	PB-5	170	10
Beispiel I-6	I-α-6	PB-6	180	10
Beispiel I-7	I-α-7	Phenolnovolak/BP-7 = 50/50 Gew.%	160	10
Beispiel I-8	I-α-8	Phenolnovolak/BP-8 = 50/50 Gew.%	160	10
Beispiel I-9	I-α-9	Phenolnovolak/BP-9 = 50/50 Gew.%	170	10
Beispiel I-10	I-α-10	Phenolnovolak/BP-10 = 50/50 Gew.%	175	10
Beispiel I-11	I-α-11	Polyhydroxystyrol/BP-11 = 50/50 Gew.%	170	15
Beispiel I-12	I-α-12	Polyhydroxystyrol/BP-12 = 50/50 Gew.%	180	15
Beispiel I-13	I-α-13	Polyhydroxystyrol/BP-13 = 50/50 Gew.%	160	10
Beispiel I-14	I-α-14	Polyhydroxystyrol/BP-1 = 50/50 Gew.%	165	15
Beispiel I-15	I-α-15	m-/p-Kresolnovolak/ BP-1 = 50/50 Gew.%	170	10
Beispiel I-16	I-α-16	m-/p-Kresolnovolak/ BP-2 = 50/50 Gew.%	170	10
Vergleichs- beispiel I-1	I-α-17	Phenolnovolak	200	50
Vergleichs- beispiel I-2	I-α-18	Polyhydroxystyrol	180	60
Vergleichs- beispiel I-3	I-α-19	m-/p-Kresolnovolak	250	40

Anmerkungen:

Phenolnovolak (hergestellt durch Polykondensation von Phenol und Formaldehyd, Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht: 3.000)

Polyhydroxystyrol (kommerziell erhältliches Maruka Linker MS4P, hergestellt von Maruzen Petrochemical Co., Ltd.)

m-/p-Kresolnovolak [hergestellt durch Polykondensation von m-Kresol/p-Kresol (in einem Molverhältnis von 60:40) und Formaldehyd, Gewichtsdurchschnitts-Molekulargewicht: 5.000]

**[0174]** Wie in Tabelle 12 gezeigt, konnten die Bilder auf allen Planografie-Druckplatten aus den Beispielen I-1

bis I-16, in denen die erfundungsgemäßen phenolischen Polymere verwendet wurden, mit einer Energiemenge von 200 mJ/cm<sup>2</sup> oder weniger aufgezeichnet werden. Daher ist ersichtlich, dass diese Planografie-Druckplatten im Vergleich zu den Planografie-Druckplatten (Vergleichsbeispiele I-1 bis I-3), die die erfundungsgemäßen phenolischen Polymere nicht verwendeten, eine höhere Empfindlichkeit besitzen. Darüber hinaus ist bei den Planografie-Druckplatten der Beispiele I-1 bis I-16 die Zunahme der zur Belichtung der Planografie-Druckplatten nach der Lagerungsperiode erforderlichen Energiemenge zur Belichtung gering, und daher war die Lagerungsstabilität unter hochfeuchten Bedingungen sehr gut.

**[0175]** Andererseits zeigten die Planografie-Druckplatten der Vergleichsbeispiele I-1 bis I-3, die die erfundungsgemäßen phenolischen Polymere nicht verwendeten, keine hohe Empfindlichkeit oder erfüllten nicht das Erfordernis einer gleichzeitig hohen Empfindlichkeit und Lagerungsstabilität, selbst wenn sie eine hohe Empfindlichkeit zeigten, da die Lagerungsstabilität schlecht war.

BEISPIELE 1–17 BIS 1–32, VERGLEICHSBEISPIELE I-4 BIS I-6

Planografie-Druckplatten vom Positivtyp:

**[0176]** Planografie-Druckplatten vom Positivtyp I-β-1 bis I-β-19 wurden durch Wiederholung der Vorgehensweisen der Beispiele I-1 bis I-16 und der Vergleichsbeispiele I-1 bis I-3 erhalten, ausser dass das Vernetzungsmittel CR-1 und das säureerzeugende Mittel SH-3 aus der Lösung I-α entfernt wurden.

**[0177]** Wie in den Beispielen I-1 bis I-16 und den Vergleichsbeispielen I-1 bis I-3 wurden die resultierenden Planografie-Druckplatten vom Positivtyp I-β-1 bis I-β-19 mit einem Rasterstrahl eines Halbleiterlasers, der Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich von 830–850 nm emittierte, belichtet. Nach der Belichtung wurden die belichteten Platten mit einer Entwicklungslösung DP-4, hergestellt von Fuji Film Co., Ltd. (durch Verdünnung mit Wasser in einem Verhältnis von 1:8) verarbeitet. Auf Basis der Linienbreite des erhaltenen Bildes, der Laserausgangsleistung, des Leistungsverlustes im optischen System und der Rastergeschwindigkeit wurde die zur Aufzeichnung erforderliche Energiemenge berechnet. Die Energiemenge wurde als ein Indikator verwendet, der die Empfindlichkeit ausdrückt.

**[0178]** Ferner wurde wie in den Beispielen I-1 bis I-16 und den Vergleichsbeispielen I-1 bis I-3 der Unterschied zwischen den erforderlichen Mengen vor und nach der Lagerung zur Auswertung berechnet.

**[0179]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 gezeigt.

TABELLE 13

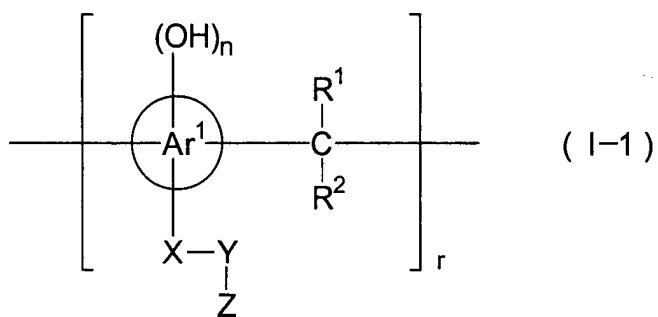
	Planografie-Druckplatten vom Positivtyp	Empfindlichkeit (mJ/cm <sup>2</sup> )	Lagerungsstabilität (mJ/cm <sup>2</sup> )
Beispiel I-17	I-β-1	120	10
Beispiel I-18	I-β-2	120	10
Beispiel I-19	I-β-3	115	15
Beispiel I-20	I-β-4	115	15
Beispiel I-21	I-β-5	120	10
Beispiel I-22	I-β-6	120	15
Beispiel I-23	I-β-7	115	10
Beispiel I-24	I-β-8	120	10
Beispiel I-25	I-β-9	120	15
Beispiel I-26	I-β-10	125	10
Beispiel I-27	I-β-11	130	15
Beispiel I-28	I-β-12	130	15
Beispiel I-29	I-β-13	125	15
Beispiel I-30	I-β-14	120	20
Beispiel I-31	I-β-15	135	10
Beispiel I-32	I-β-16	125	10
Vergleichsbeispiel I-4	I-β-17	165	50
Vergleichsbeispiel I-5	I-β-18	150	60
Vergleichsbeispiel I-6	I-β-19	180	50

**[0180]** Wie in Tabelle 13 gezeigt, hatten alle Planografie-Druckplatten der Beispiele I-17 bis I-32, in denen die erfundungsgemässen phenolischen Polymere verwendet wurden, eine höhere Empfindlichkeit als die Planografie-Druckplatten (Vergleichsbeispiele I-4 bis I-6), in denen die erfundungsgemässen phenolischen Polymere nicht verwendet wurden. Darüber hinaus war in den Planografie-Druckplatten der Beispiele I-17 bis I-32 die Zunahme der erforderlichen Energiemenge zur Belichtung der Planografie-Druckplatten nach der Lagerung unter hochfeuchten Bedingungen niedrig und daher war die Lagerungsstabilität unter hochfeuchten Bedingungen sehr gut. Andererseits war bei den Planografie-Druckplatten der Vergleichsbeispiel I-4 bis I-6 die Zunahme der erforderliche Energiemenge zur Belichtung der Planografie-Druckplatten nach der Lagerung unter hochfeuchten Bedingungen grösser, und daher war die Lagerungsstabilität unzureichend.

**[0181]** Wie oben beschrieben, wiesen die erfundungsgemässen Planografie-Druckplatten, unabhängig davon ob sie vom Negativtyp oder Positivtyp waren, gleichzeitig eine auf ein zufriedenstellendes Niveau erhöhte Empfindlichkeit und Lagerungsstabilität auf.

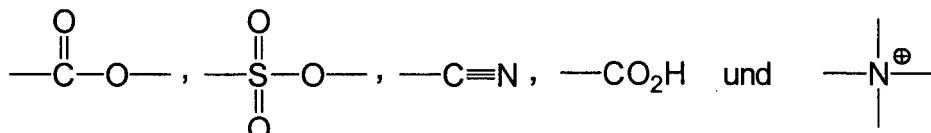
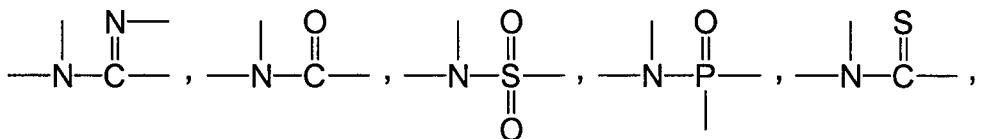
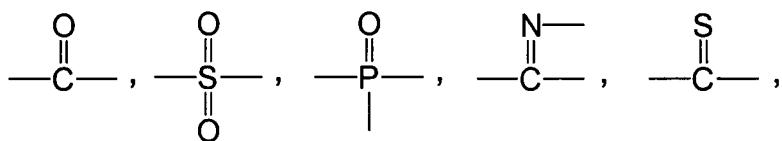
#### Patentansprüche

1. Bildaufzeichnungsmaterial, das ein phenolisches Polymer, das auf einem Polymergrundgerüst mindestens eine Struktureinheit der folgenden allgemeinen Formel (I-1) aufweist und ein Molekulargewicht von 1.000 oder mehr besitzt, und ein IR-Absorptionsmittel umfasst



worin  $\text{Ar}^1$  einen aromatischen Kohlenwasserstoffring darstellt, der eine Substituentengruppe aufweisen kann,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , die identisch oder verschieden sein können, repräsentieren jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 12 oder weniger Kohlenstoffatomen,  $n$  ist eine ganze Zahl von 1–3,  $r$  ist eine ganze Zahl, die in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ausgewählt wird,  $\text{X}$  ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe,  $\text{Y}$  ist entweder eine zwei- bis vierwertige Verbindungsgruppe mit mindestens einer Teilstruktur, die ausgewählt ist aus den folgenden Gruppen  $\text{Y}^1$ , oder eine Endgruppe, die mit einem Wasserstoffatom abgeschlossen ist, und  $\text{Z}$  fehlt, wenn  $\text{Y}$  eine Endgruppe ist, wohingegen  $\text{Z}$  entweder eine ein- bis vierwertige Verbindungsgruppe oder eine Endgruppe darstellt, wenn  $\text{Y}$  eine Verbindungsgruppe ist:

$\text{Y}^1$ :



2. Planografie-Druckplatte, die ein Substrat mit darauf befindlicher fotoempfindlicher Schicht, die aus dem Bildaufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1 aufgebaut ist, umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen