(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 31 513 T2** 2005.10.20

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 823 327 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 31 513.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 113 521.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **05.08.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.02.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **10.11.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.10.2005**

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

(30) Unionspriorität:

20701396	**06.08.1996**	**JP**
30272296	**14.11.1996**	**JP**
926497	**22.01.1997**	**JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Mitsubishi Chemical Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR Patentanwälte, 81679 München

(72) Erfinder:
Nagasaka, Hideki, Aoba-ku, Kanagawa 227, JP;
Murata, Akihisa, Aoba-ku, Kanagawa 227, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer positiv arbeitenden lithographischen Druckplatte**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte unter Verwendung einer neuen positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung, empfindlich gegenüber Lichtstrahlen in einer Wellenlängenregion von 650 bis 1300 nm. Genauer gesagt, betrifft sie die Verwendung einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung, geeignet zur direkten Plattenherstellung mittels eines Halbleiter-Lasers oder eines YAG-Lasers.

[0002] Zusammen mit dem Fortschritt in der Bildbearbeitungs-Technologie durch Computer wurde die Aufmerksamkeit auf ein fotoempfindliches oder wärmeempfindliches direktes Plattenherstellungssystem gerichtet, bei welchem ein Resist-Bild direkt aus digitaler Bildinformation durch einen Laserstrahl oder einen Thermo-Schreibkopf ohne Verwendung einer Silbersalz-Maskierungsschicht gebildet wird. Im Speziellen war es stark erwünscht, ein fotoempfindliches direktes Laser-Plattenherstellungssystem mit Hochauflösung unter Verwendung eines Hochleistungs-Halbleiterlasers oder YAG-Lasers zu realisieren, und zwar unter den Gesichtspunkten der Größenverringerung, des umgebenden Lichts während des Plattenherstellungsvorgangs und der Plattenherstellungskosten.

[0003] Andererseits sind als Bilderzeugungsverfahren, bei welchem Laser-Fotoempfindlichkeit oder Wärmeempfindlichkeit zum Einsatz kommt, bislang ein Verfahren zur Bildung eines Farbbildes mittels eines sublimierbaren Transferfarbstoffs und ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte bekannt gewesen. Als das Letztgenannte ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte mittels der Aushärtungsreaktion einer Diazoverbindung (z. B. JP-A-52-151024, JP-B-2-51732, JP-A-50-15603, JP-B-3-34051, JP-B-61-21831, JP-B-60-12939 und U.S.-Patent 3 664 737) oder ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte mittels der Abbaureaktion von Nitrozellulose (z. B. JP-A-50-102403 und JP-A-50-102401) bekannt.

[0004] In den letzten Jahren ist eine Technik vorgeschlagen worden, bei welcher ein Fotoresist vom chemischen Amplifikations- bzw. Verstärkungstyp mit einem Farbstoff, der Lichtstrahlen mit langer Wellenlänge absorbiert, kombiniert wird. Beispielsweise offenbart die JP-A-6-43633 ein fotoempfindliches Material, worin ein bestimmter spezifischer Squarilium-Farbstoff mit einem Foto-Säure-Generator und einem Bindemittel kombiniert wird.

[0005] Ferner ist, als eine Technik dieses Typs, eine Technik zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte durch Exponieren einer fotoempfindlichen Schicht, enthaltend einen Infrarotstrahlen-absorbierenden Farbstoff, latente Bronstedsäure, ein Resolharz und ein Novolakharz, in einem Bildmuster z. B. mittels eines Halbleiter-Lasers vorgeschlagen worden (JP-A-7-20629). Ferner ist ebenfalls dieselbe Technik vorgeschlagen worden, worin eine s-Triazin-Verbindung anstatt der obenstehenden latenten Bronsted-Säure verwendet wird (JP-A-7-271029).

[0006] Allerdings waren diese herkömmlichen Techniken nicht notwendigerweise unter dem praktischen Gesichtspunkt hinsichtlich ihrer Leistung angemessen. Als ernsthafteres Problem war es, im Falle einer derartigen fotoempfindlichen Platte vom chemischen Verstärkungs-Typ üblicherweise wesentlich, einen Hitzebehandlungsschritt nach der Belichtung durchzuführen, und aufgrund der Variation der Wärmebehandlungsbedingungen oder dergleichen war die Stabilität der dadurch erhältlichen Bildqualität nicht notwendigerweise angemessen, und eine Technik, welche keinen derartigen Schritt beinhaltet, wurde gewünscht. In der obenstehend erwähnten JP-A-7-20629 und JP-A-7-271029 wird ein Verfahren zum Erhalten eines positiven Bilds ohne Erfordernis der obenstehend erwähnten Wärmenachbehandlung vorgeschlagen, aber es sind keine spezifischen Beispiele angegeben, und es wird weder ein spezifisches Verfahren noch ein Tatsachenbeweis des Erhaltens eines derartigen Positivbilds offenbart. Weiterhin ist in einer derartigen Technik das fotoempfindliche Material ebenfalls gegenüber ultraviolettem Licht empfindlich, und es ist notwendig, die Verfahrensweise unter Gelblicht, welches kein ultraviolettes Licht enthält, auszuführen, was unter dem Gesichtspunkt der Betriebseffizienz problematisch ist.

[0007] Im U.S.-Patent 5 491 046 wird ferner ein Plattenherstellungsverfahren, insbesondere ein Belichtungsverfahren, unter Verwendung einer solchen Zusammensetzung offenbart, aber es wird kein Beispiel für ein positives Bild angegeben.

[0008] Ferner offenbart die JP-A-60-175046 eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend ein alkalilösliches Phenolharz und ein strahlungsempfindliches Onium-Salz, welches fotoauflösbar ist. Es wird offenbart, dass in der Zusammensetzung der fotozersetzbare Abbau des Onium-Salzes das Harz dazu veran-

lasst, Löslichkeit wiederzugewinnen, um die grundlegende Anforderung für ein fotoauflösbares System zu erfüllen, und dass das Onium-Salz durch ein elektromagnetisches Breitband-Spektrum im Bereich von ultraviolettem Licht bis zu sichtbarem Licht oder sogar zu Infrarotlicht sensitiviert werden kann.

[0009] Ein derartiges Bild wird im Wesentlichen durch einen Löslichkeitsunterschied in einem Entwickler zwischen einem belichteten Teil und einem nicht belichteten Teil erzeugt. Damit ein derartiger Unterschied hervorgerufen wird, ist es üblich, dass eine der Komponenten in der Zusammensetzung eine chemische Veränderung durchläuft, und zur Herbeiführung einer solchen chemischen Veränderung wird häufig ein Zusatzstoff, wie ein Foto-Säuregenerator, ein Radikal-Initiator, ein Vernetzungsmittel oder ein Sensibilisator, erfordert, wodurch es zu dem Problem kam, dass das System kompliziert wird.

[0010] Die JP-A-56 069192 offenbart ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer hitzeempfindlichen Schicht, umfassend ein Novolakharz und Ruß.

[0011] Die WO 96 20429 A offenbart eine positiv funktionierende lichtempfindliche Zusammensetzung, welche eine Naphthochinondiazid-Gruppen enthaltende Verbindung umfasst, wobei ein Bild durch Verwendung einer derartigen Eigenschaft dieser Verbindung, nämlich durch Aussetzen an UV-Strahlen zersetzt zu werden, ausgebildet wird.

[0012] Das EP 0 672 954 A offenbart eine lithografische Druckplatte, welche empfindlich gegenüber sowohl UV- als auch IR-Strahlung ist, umfassend ein Resolharz, ein Novolakharz, ein Halogenalkyl-substituiertes s-Triazin und einen IR-Absorber. Ein Halogenalkyl-substituiertes s-Triazin ist als ein Foto-Säure-Generator bekannt, und diese Verbindung wird unter Erzeugung einer Säure zersetzt.

[0013] Das EP 0 625 728 A offenbart eine lithografische Druckplatte, welche sowohl gegenüber UV- als auch IR-Strahlung empfindlich ist, umfassend ein Resolharz, ein Novolakharz, eine latente Bronsted-Säure und einen IR-Absorber. Die latente Bronsted-Säure ist eine Verbindung, welche unter Erzeugung einer Bronsted-Säure zersetzt werden soll, und diese Säure katalysiert eine matrixbildende Reaktion zwischen dem Resolharz und dem Novolakharz, und die Zersetzung dieser Verbindung trägt zur Erzeugung eines Bildes bei. Die US 5 491 046 A offenbart ein Verfahren zur Erzeugung eines Bildes durch Verwenden derselben Zusammensetzung wie in EP 0 625 728 A.

[0014] Die US 5 840 467 A (Mitglied der Patent-Familie von JP-A-07-285275) offenbart ein Bildaufzeichnungsmaterial, umfassend ein Bindemittel, eine Substanz, fähig zur Erzeugung von Wärme durch die Absorption von Licht, und eine wärmezersetzbare Substanz, fähig zur Verringerung der Löslichkeit des Bindemittels, wenn die Substanz in einem unzersetzten Zustand vorliegt. Als die wärmezersetzbare Substanz werden ein Oniumsalz oder eine Chinondiazid-Verbindung veranschaulicht. Fernerhin wird tiefes UV als für die bildweise Belichtung geeignet erwähnt.

[0015] Die US 5 631 119 A (Mitglied der Patentfamilie von DE 44 26 820 A) betrifft ein bilderzeugendes Material, welches einen Träger umfasst, der darauf eine lichtempfindliche Zusammensetzungs-Schicht aufweist, umfassend eine o-Chinondiazid-Verbindung und einen Zusatzstoff, der mit einem Fotoreaktionsprodukt der o-Chinondiazid-Verbindung bei Erwärmung unter Erzeugung einer alkaliunlöslichen Substanz reagiert.

[0016] Die US 3 645 733 A offenbart ein Verfahren zur Aufzeichnung grafischer Information auf einem Aufzeichnungsmaterial, welches bereits ein Bild enthält, umfassend die Verwendung einer Zusammensetzung, bestehend im Wesentlichen aus einem einen organischen Film bildenden Polymer, wie ein Novolakharz, und gleichmäßig verteilten feinteiligen Teilchen eines Pigments oder eines Farbstoffs, fähig zum Absorbieren von Kopierlicht und zur Umsetzung desselben in Wärme. Das Kopierlicht, wie im Belichtungsschritt verwendet, enthält sichtbares und infrarotes Licht.

[0017] Das EP 0 833 204 A (welches eine Druckschrift im Sinne des Artikels 54(3) EPÜ ist) offenbart eine gegenüber IR-Strahlung empfindliche Bilderzeugungszusammensetzung, enthaltend zwei wesentliche Komponenten, nämlich ein IR-Strahlung absorbierendes Material und ein phenolisches Harz, welches mit einem o-Diazonaphtochinon-Derivat, das bekanntermaßen Fotoempfindlichkeit gegenüber UV-Licht besitzt, entweder vermischt oder umgesetzt ist.

[0018] Die vorliegende Erfindung ist im Hinblick auf die verschiedenen, obenstehend beschriebenen Probleme vorgenommen worden.

[0019] Es ist nämlich ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte vorzusehen, welche hinsichtlich ihrer Konstruktion einfach ist, welche zur direkten Aufzeichnung z. B. mittels eines Halbleiter-Lasers oder eines YAG-Lasers geeignet ist, und welche eine hohe Empfindlichkeit und eine hervorragende Aufbewahrungsstabilität besitzt.

[0020] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte vorzusehen, welche gegenüber Infrarot-Strahlung hochempfindlich ist und welche keine Nachbelichtungs-Wärmebehandlung erfordert.

[0021] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte vorzusehen, welches kein Vorgehen unter Gelblicht erfordert, wodurch die Vorgehensweise unter gewöhnlichem weißem Licht, enthaltend ultraviolettes Licht, durchgeführt werden kann.

[0022] Ein noch weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte vorzusehen, welche ausgezeichnete Brenneigenschaften als eine lithografische Druckplatte aufweist.

[0023] Noch ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Plattenherstellungsverfahren vorzusehen, durch das eine positive fotoempfindliche lithografische Druckplatte bei hoher Empfindlichkeit belichtet werden kann.

[0024] Derartige Ziele der vorliegenden Erfindung können durch das Verfahren, wie definiert in Anspruch 1, erreicht werden.

[0025] Folglich sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte vor, welches einen Schritt des Scannens und Belichtens einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte mit einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung mit keiner Fotoempfindlichkeit gegenüber ultraviolettem Licht, welche einen Löslichkeitsunterschied in einem alkalischen Entwickler zwischen einem belichteten Teil und einem unbelichteten Teil aufweist, umfasst, welche als Komponenten zum Hervorrufen des Löslichkeitsunterschieds umfasst:

(a) einen lichtabsorbierenden Farbstoff mit einem Absorptionsfrequenzbereich, welcher einen Teil oder die Gesamtheit des Wellenlängenbereichs von 650 bis 1300 nm abdeckt, als fotothermisches Umwandlungsmaterial, und

(b) eine hochmolekulare Verbindung, deren Löslichkeit in einem alkalischen Entwickler hauptsächlich durch eine Änderung, die sich von einer chemischen Änderung unterscheidet, veränderbar ist, welche auf einem Träger ausgebildet ist, mittels einer Lichtstrahlung, welche zu einem Wellenlängenbereich von 650 bis 1300 nm gehört und welche eine Lichtintensität von mindestens 2×10^6 mJ/s·cm^2 aufweist, die zur Ausbildung eines Bildes durch die hochmolekulare Verbindung ausreicht.

[0026] Das Verfahren zur Herstellung einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte gemäß der Erfindung umfasst insbesondere einen Schritt des Scannens und Belichtens einer solchen positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte mittels einer Lichtstrahlung, welche zu einem Wellenlängenbereich von 650 bis 1100 nm gehört und welche Lichtintensität aufweist, die zur Ausbildung eines Bildes durch die hochmolekulare Verbindung ausreicht.

[0027] Nun wird die vorliegende Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf die bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

[0028] Bislang ist als eine positive fotoempfindliche Zusammensetzung ein System bekannt gewesen, welches ein alkalilösliches Harz und eine o-Chinondiazid-Gruppen enthaltende Verbindung als Fotoempfindlichkeit vermittelnde Komponente umfasst. Es wird angenommen, dass bei diesem System, nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, welches durch die o-Chinondiazid-Gruppen-enthaltende Verbindung absorbiert werden kann, die Diazo-Einheit unter letztendlicher Bildung von Carbonsäure zersetzt wird, wodurch die Alkalilöslichkeit des Harzes zunimmt, so dass lediglich der belichtete Bereich sich in einem alkalischen Entwickler auflösen wird, um ein Bild zu erzeugen. Ferner trägt, in der Zusammensetzung, offenbart in der obenstehend erwähnten JP-A-60-175046, der fotozersetzbare Abbau des Oniumsalzes zur Löslichkeit des Harzes bei. In diesen Systemen durchläuft nämlich eine Komponente in einer fotoempfindlichen Zusammensetzung eine chemische Änderung.

[0029] Überraschenderweise sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte unter Verwendung einer fotoempfindlichen Zusammensetzung vor, fähig zur Ausbildung eines positiven Bildes mit einem sehr einfachen System eines fotothermischen Umwandlungsmaterials und eines alkalilöslichen Harzes, wobei keine chemische Änderung erwartet wird.

[0030] Der Grund, warum die fotoempfindliche Zusammensetzung, die in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, einen derartig hervorragenden Effekt vorsieht, wird nicht vollkommen verstanden. Allerdings wird es in Betracht gezogen, dass die durch das fotothermische Umwandlungsmaterial absorbierte Lichtenergie in Wärme umgewandelt wird, und das alkalilösliche Harz in dem Teil, der der Wärme unterzogen wird, einer anderen Änderung als einer chemischen Änderung unterliegt, wie einer Konformationsänderung, wodurch die Alkalilöslichkeit in diesem Teil zunimmt, sodass ein Bild durch einen alkalischen Entwickler erzeugt werden kann.

[0031] Ein solcher Effekt ist hauptsächlich einer von einer chemischen Änderung verschiedenen Änderung zuschreibbar. Es wird vermutet, dass dieser beispielsweise aus einem reversiblen Phänomen herrührt, so dass, wenn eine in der vorliegenden Erfindung verwendete fotoempfindliche Zusammensetzung, nach der Bestrahlung, 24 Stunden lang bei etwa 50°C erwärmt wird, die Alkalilöslichkeit des belichteten Teils, sobald sie unmittelbar nach der Belichtung erhöht ist, häufig zu einem Zustand zurückkehrt, der dem Zustand vor der Belichtung nahe kommt. Somit verwendet die vorliegende Erfindung eine positive fotoempfindliche Zusammensetzung, umfassend ein fotothermisches Umwandlungsmaterial und ein alkalilösliches Harz, welche eine Charakteristik aufweist, repräsentiert durch B < A, worin A die Löslichkeit, in einem alkalischen Entwickler, an einem belichteten Teil der Zusammensetzung ist, und B die Alkalilöslichkeit nach Erwärmen des belichteten Teils ist. Ferner wurde die Beziehung zwischen der Glasübergangsübergangstemperatur (oder der Erweichungstemperatur) der fotoempfindlichen Zusammensetzung selbst und der Wahrscheinlichkeit des reversiblen Phänomens untersucht, wodurch festgestellt wurde, dass je niedriger die Temperatur ist, das Phänomen umso wahrscheinlicher ist. Dies unterstützt ebenfalls den obenstehend beschriebenen Mechanismus.

[0032] Folglich sollte es sich verstehen, dass die essentiellen konstituierenden Komponenten der in der vorliegenden Erfindung verwendeten positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung lediglich ein fotothermisches Umwandlungsmaterial von Komponente (a) und eine hochmolekulare Verbindung von Komponente (b) sind, und ein Material, welches die Alkalilöslichkeit eines alkalilöslichen Harzes durch eine Wirkung einer aktiven Strahlung erhöht, wie die obenstehend erwähnte o-Chinondiazid-Gruppen enthaltende Verbindung, oder ein Material, wie eine Kombination einer Verbindung (ein Foto-Säureerzeuger), welche durch aktive Bestrahlung eine Säure bildet, mit einer Verbindung, deren Löslichkeit in einem Entwickler durch Wirkung der Säure zunimmt, ist im wesentlichen nicht erforderlich. Ferner wird die positive fotoempfindliche Zusammensetzung ausschließlich zur Erzeugung eines Positivbildes verwendet, und ein Material, welches in einem Entwickler durch Wirkung einer aktiven Strahlung unlöslich wird, wie ein Diazo-Harz, ein Vernetzungsmittel und eine Kombination eines ethylenischen Monomers mit einem Polymerisationsinitiator, welche als Komponenten einer negativen fotoempfindlichen Zusammensetzung verwendet werden, sowie ein Sensibilisator zur Aktivierung derselben, sind ebenfalls im Wesentlichen nicht erforderlich. Somit unterscheidet sich die in der vorliegenden Erfindung verwendete Zusammensetzung ebenfalls deutlich von einer fotoempfindlichen Zusammensetzung, welche sowohl als positive als auch als negative fotoempfindliche Zusammensetzung nützlich ist. Ferner enthält die in der vorliegenden Erfindung verwendete Zusammensetzung keine Verbindung, welche für einen fotochemischen sensitivierenden Effekt durch das fotothermische Umwandlungsmaterial anfällig ist, und ist deutlich unterschieden von der Zusammensetzung, welche in der JP-A-60-175046 offenbart wird.

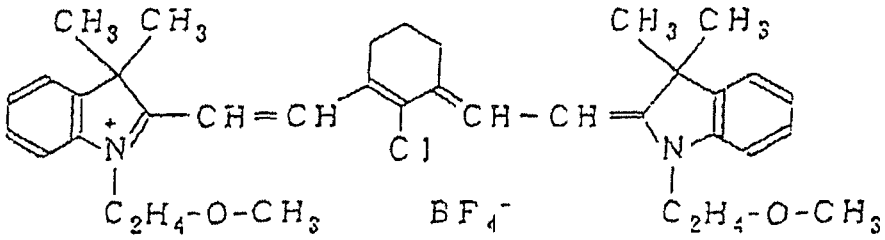
[0033] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete positive fotoempfindliche Zusammensetzung kann ein löslichkeitsunterdrückendes Mittel (Auflösungsinhibitor) enthalten, welches zur Verringerung der Alkali-Löslichkeit der fotoempfindlichen Schicht vor der Belichtung in der Lage ist, wie hierin nachstehend beschrieben.

[0034] Nun wird das fotothermische Umwandlungsmaterial (hierin nachstehend bezeichnet als ein lichtabsorbierender Farbstoff) als die erste Komponente, welche für die positive fotoempfindliche Zusammensetzung verwendet wird, beschrieben werden. Dieses Material unterliegt keiner besonderen Einschränkung, solange es sich dabei um eine Verbindung handelt, die zur Umwandlung von absorbiertem Licht in Wärme fähig ist. Es handelt sich um einen lichtabsorbierenden Farbstoff (a) mit einem Absorptionsfrequenzbereich, welcher einen Teil oder die Gesamtheit eines Wellenlängenbereichs von 650 bis 1300 nm abdeckt. Der in der vorliegenden Erfindung zu verwendende lichtabsorbierende Farbstoff ist eine Verbindung, welche Licht in einem Wellenlängenbereich von 650 bis 1300 nm effektiv absorbiert, während sie Licht im Ultraviolett-Bereich nicht im wesentlichen absorbiert oder absorbiert, aber nicht im wesentlichen empfindlich dafür ist, und welche die fotoempfindliche Zusammensetzung nicht durch eine schwache Ultraviolettstrahlung, die in Weißlicht enthalten sein kann, zu modifizieren vermag. Spezifische Beispiele eines solchen lichtabsorbierenden Farbstoffs werden in der Ta-

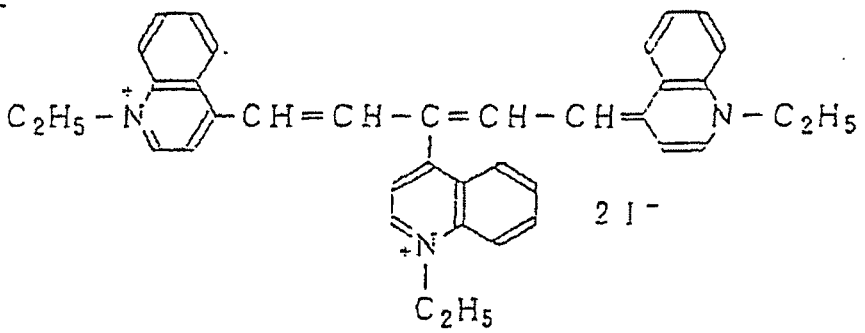
belle 1 präsentiert.

Tabelle 1

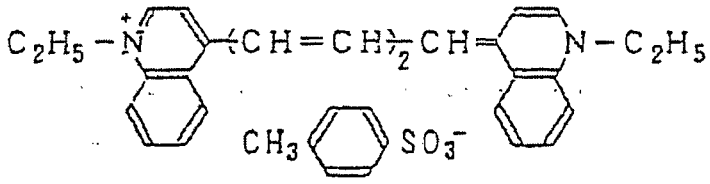
S – 1



S – 2



S – 3



S – 4

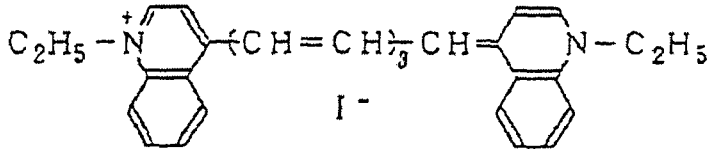
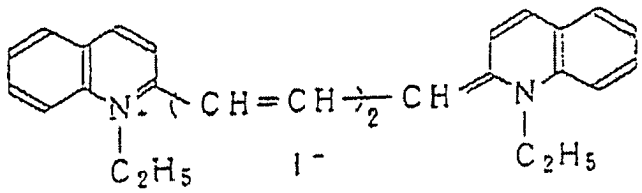
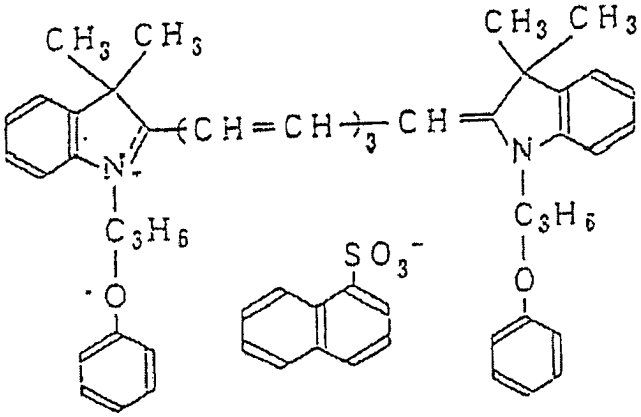


Tabelle 1 (Fortsetzung)

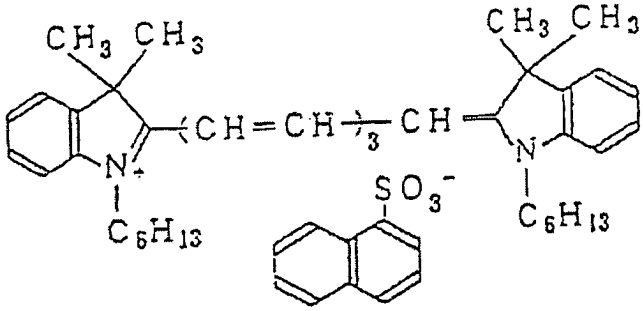
S – 5



S – 6



S – 7



S – 8

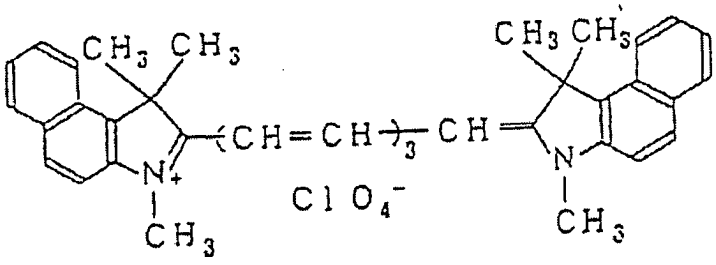
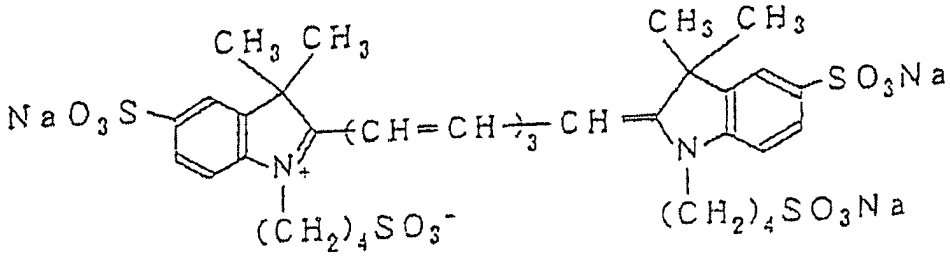
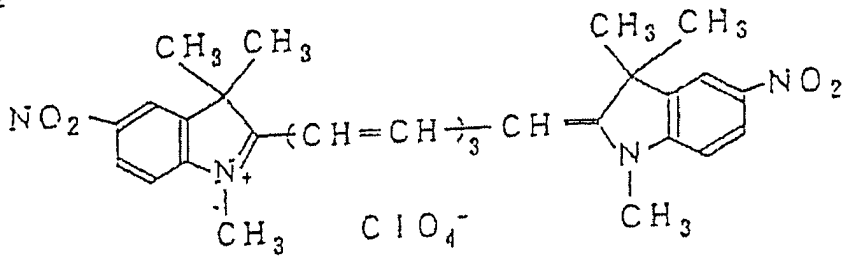


Tabelle 1 (Fortsetzung)

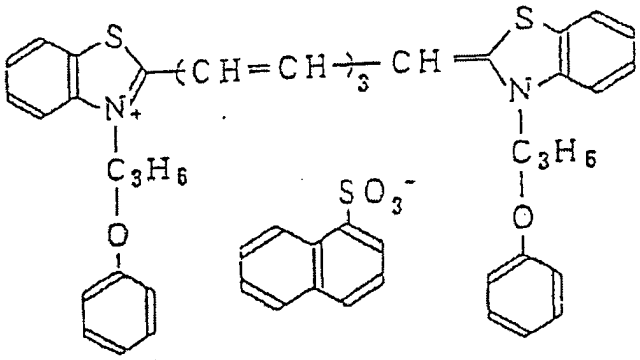
S – 9



S – 10



S – 11



S – 12

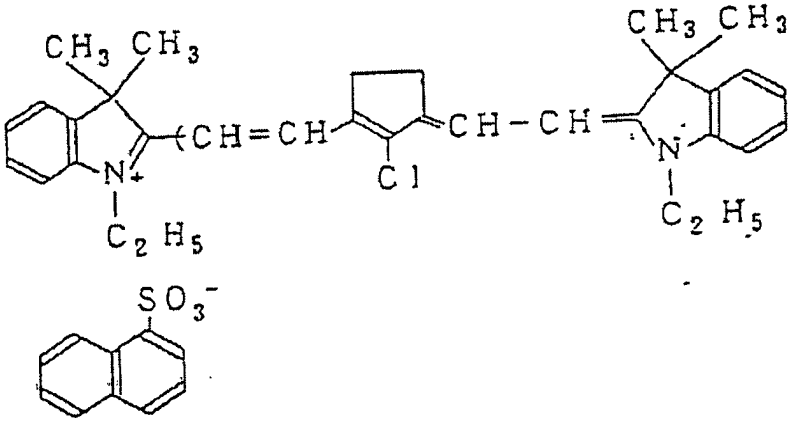
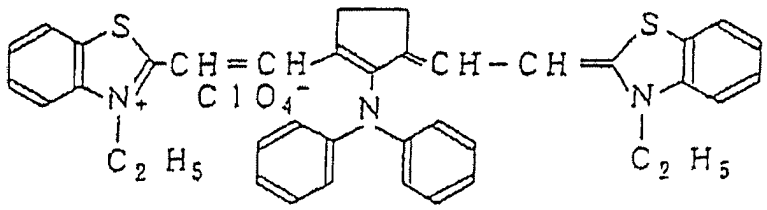
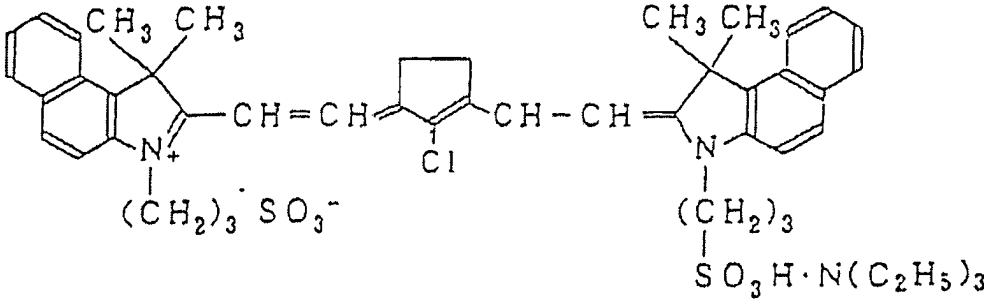


Tabelle 1 (Fortsetzung)

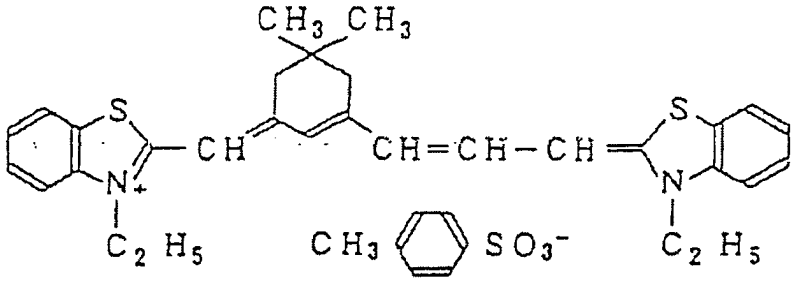
S – 13



S – 14



S – 15



S – 16

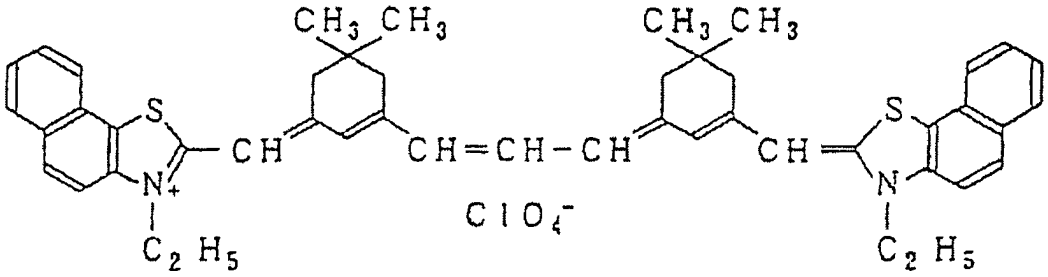
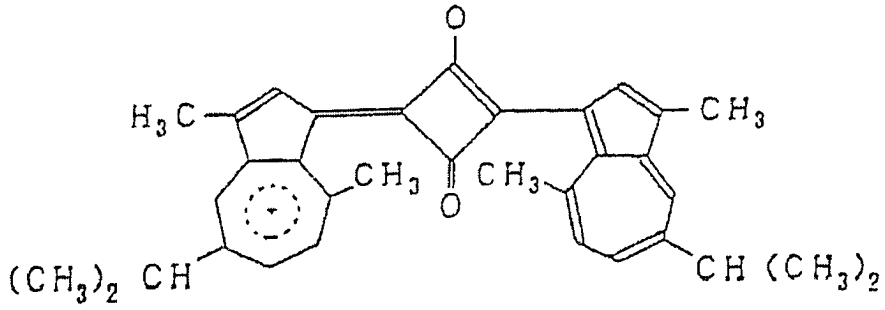
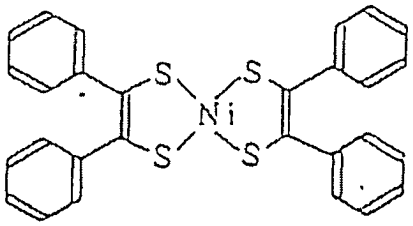


Tabelle (Fortsetzung)

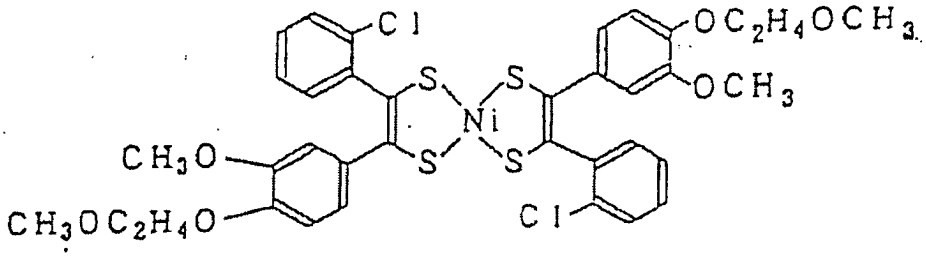
S – 17



S – 18



S – 19



S – 20

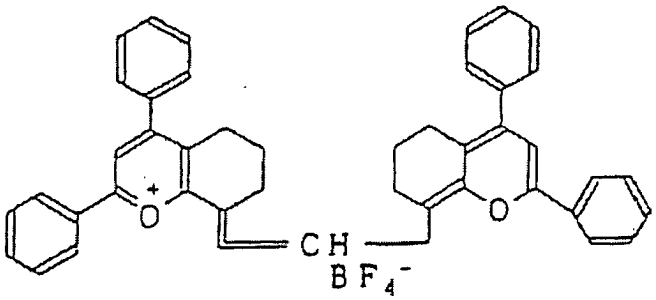
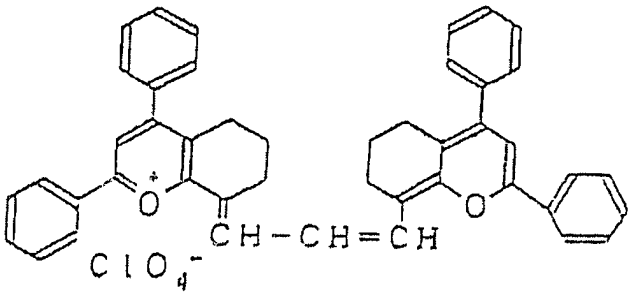
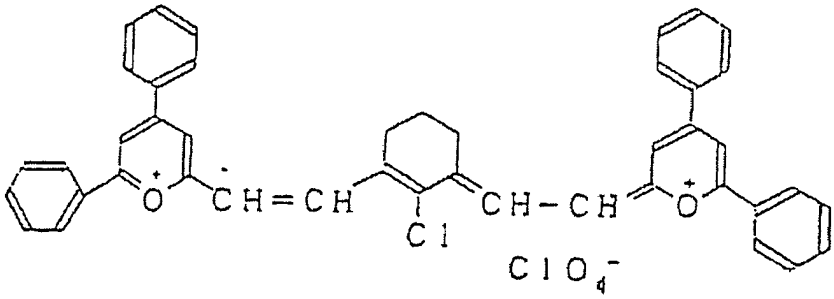


Tabelle 1 (Fortsetzung)

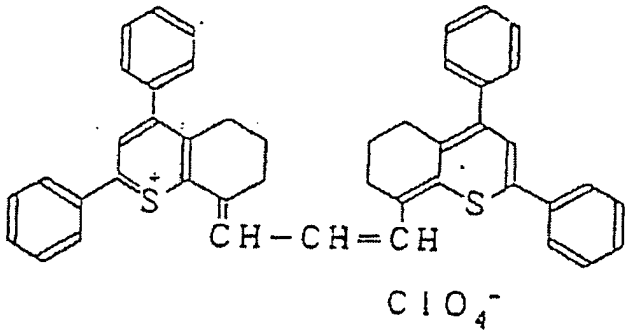
S-21



S-22



S-23



S-24

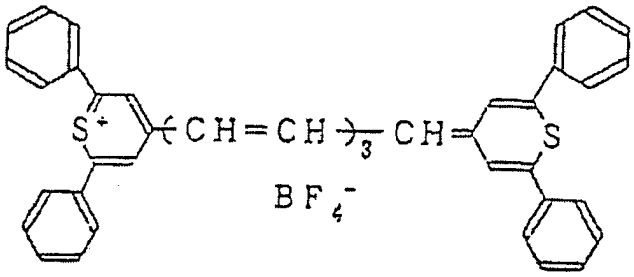
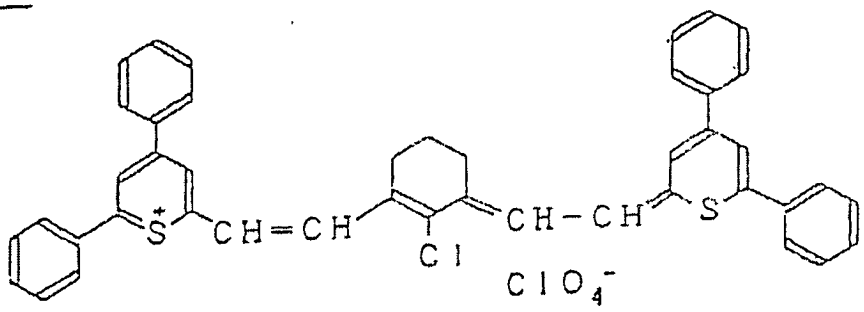
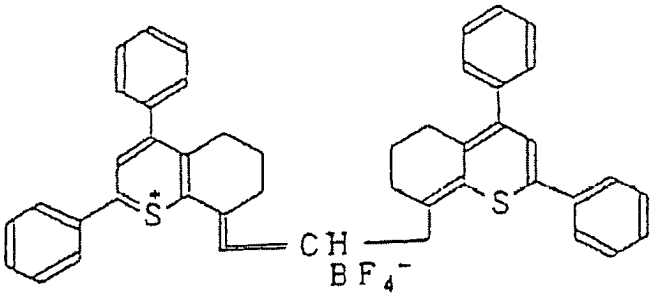


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-25



S-26



S-27

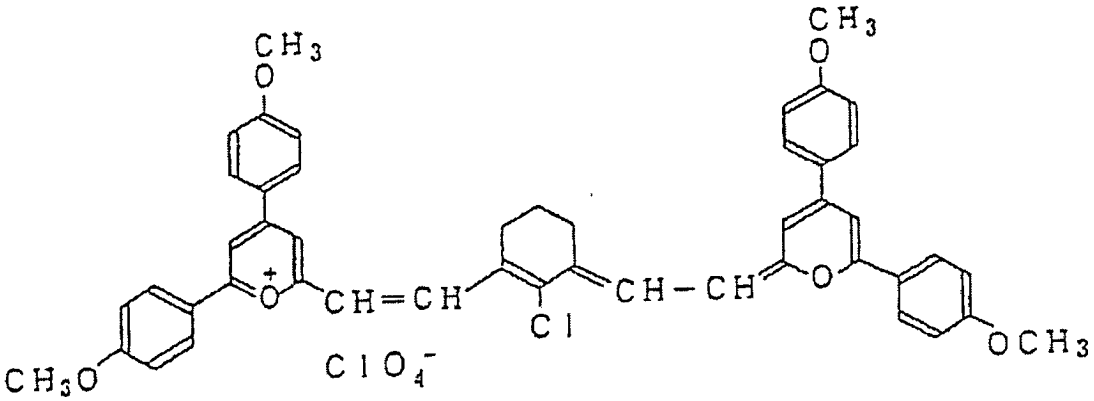
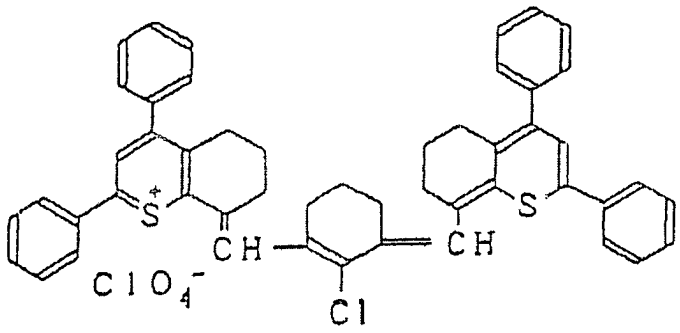
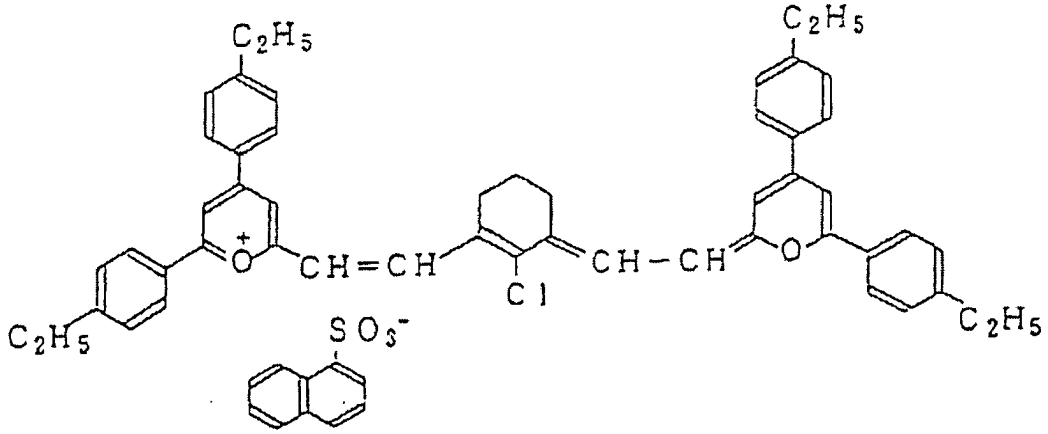


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-28



S-29



S-30

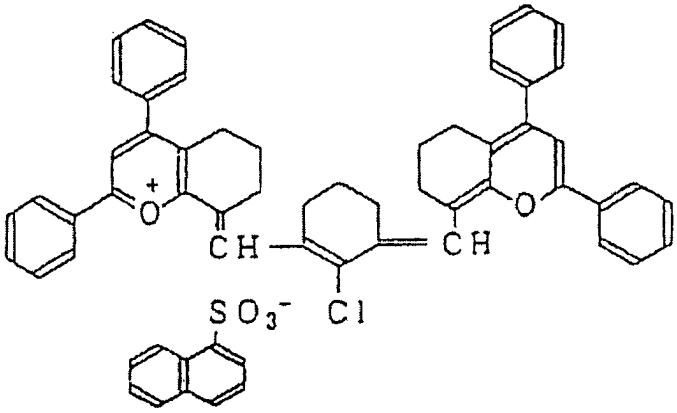
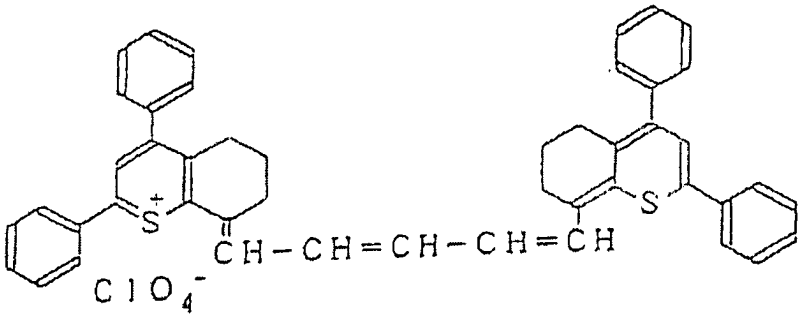
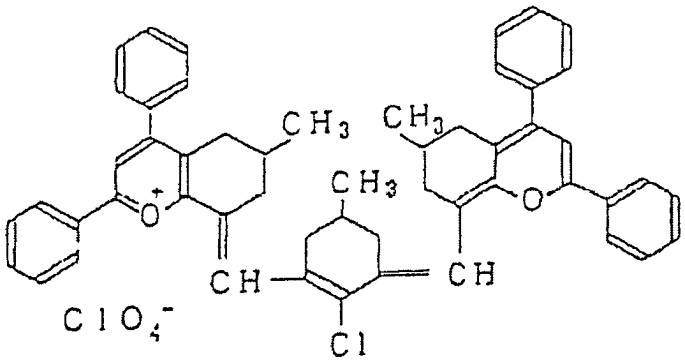


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-31



S-32



S-33

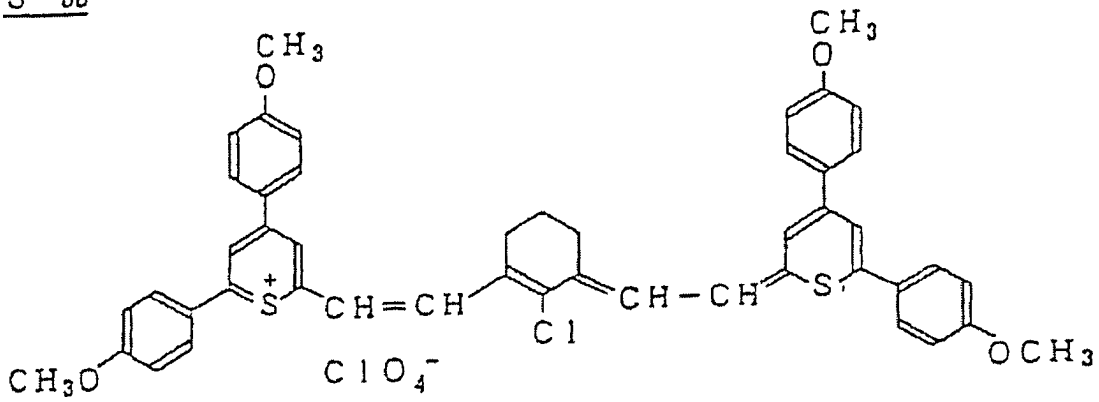
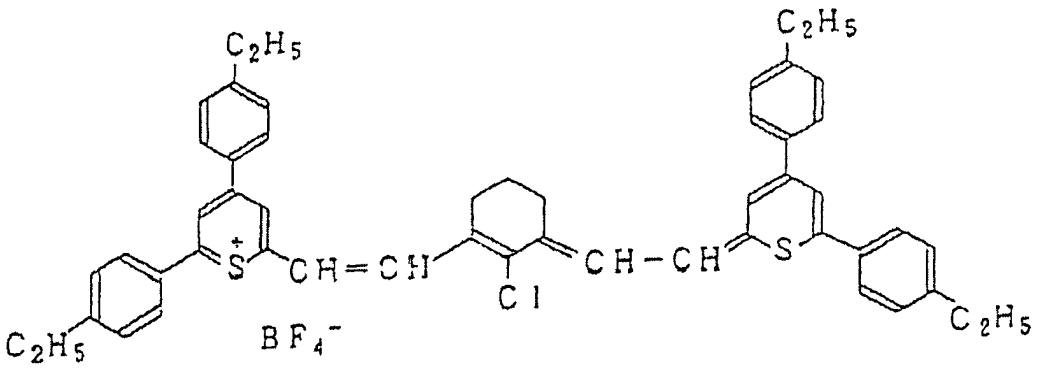
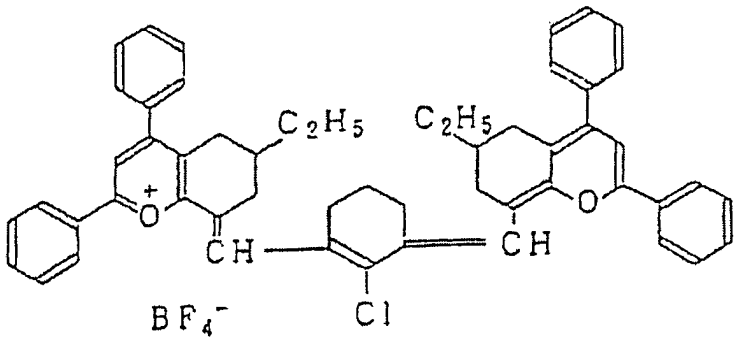


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-34



S-35



S-36

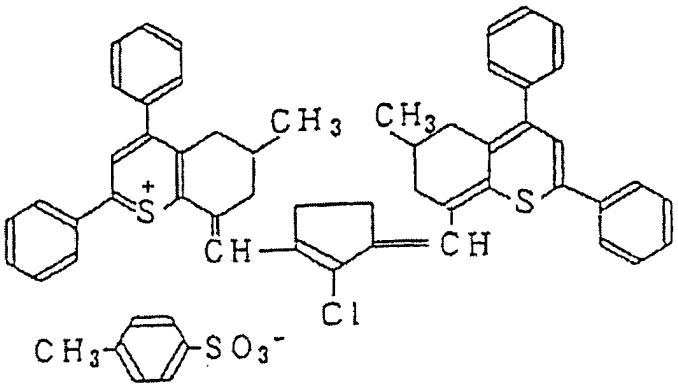
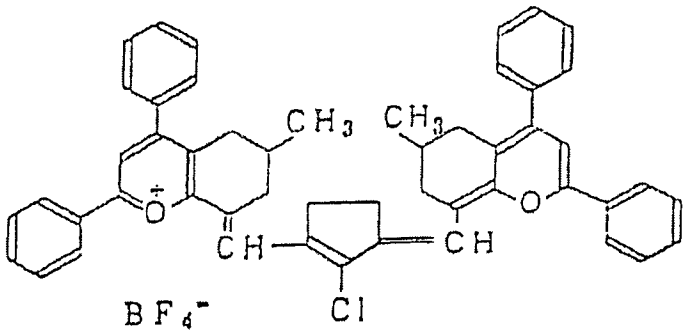
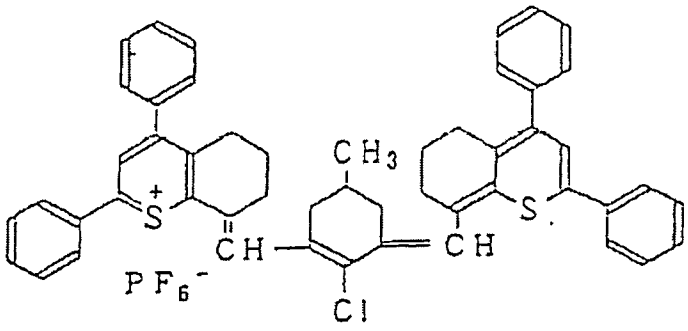


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-37



S-38



S-39

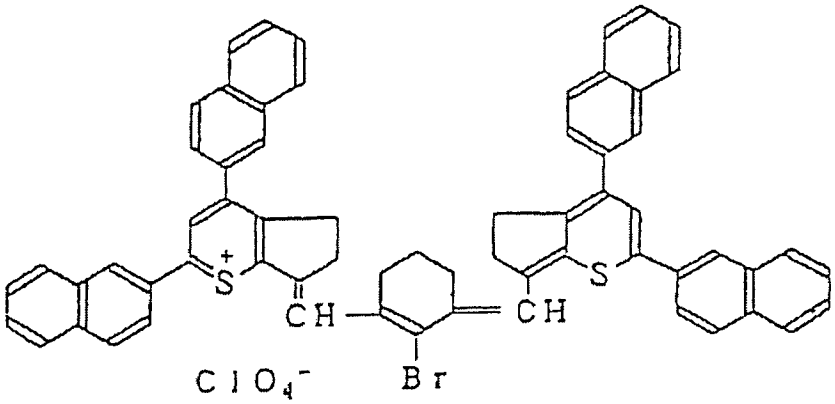
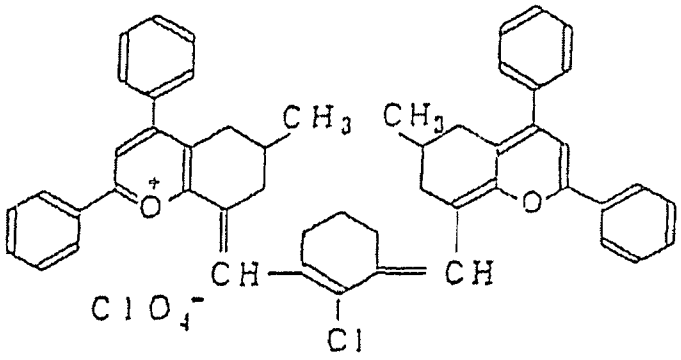
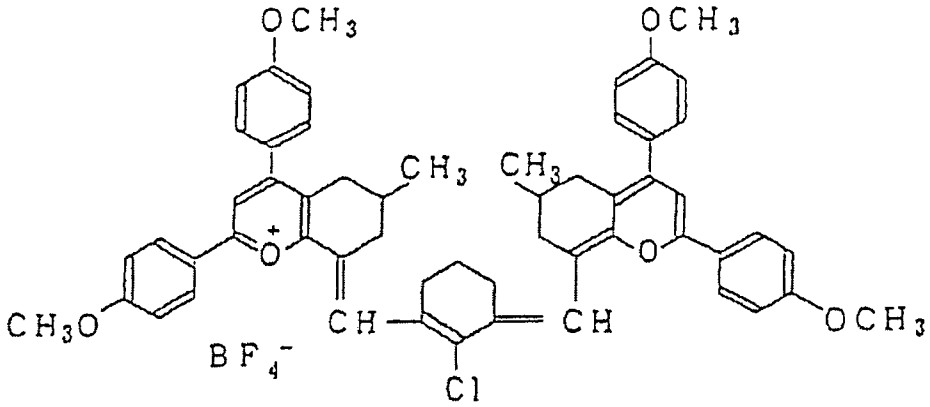


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-40



S-41



S-42

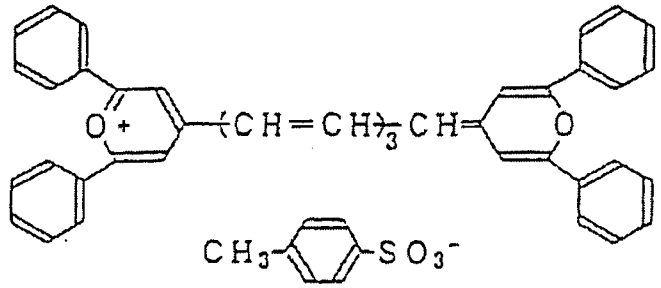
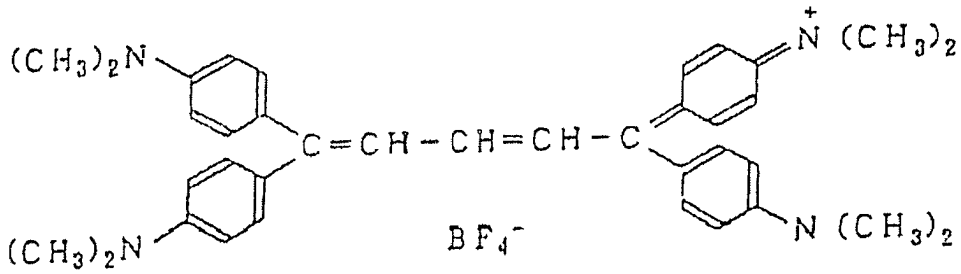
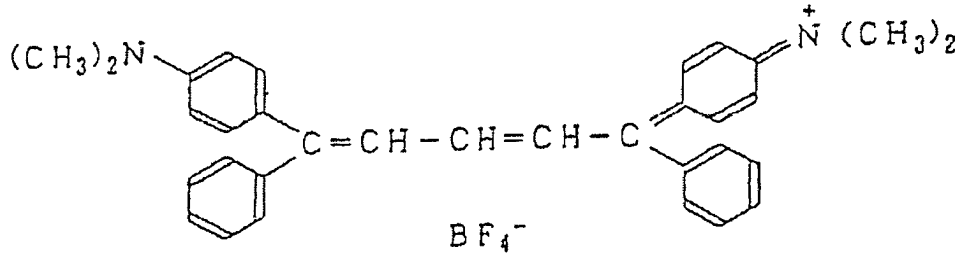


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-43



S-44



S-45

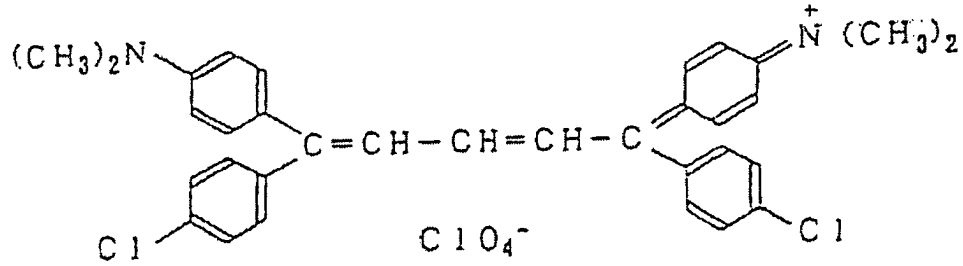
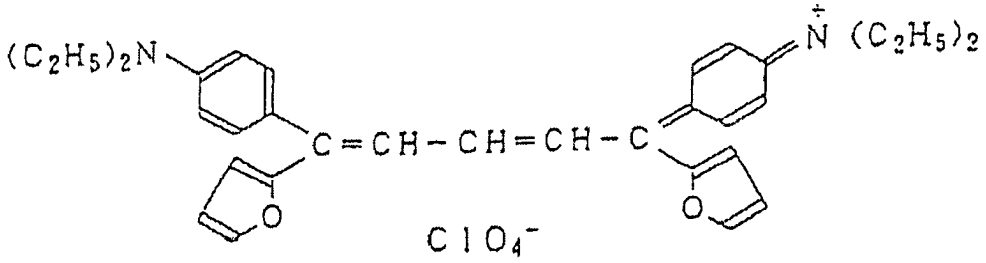
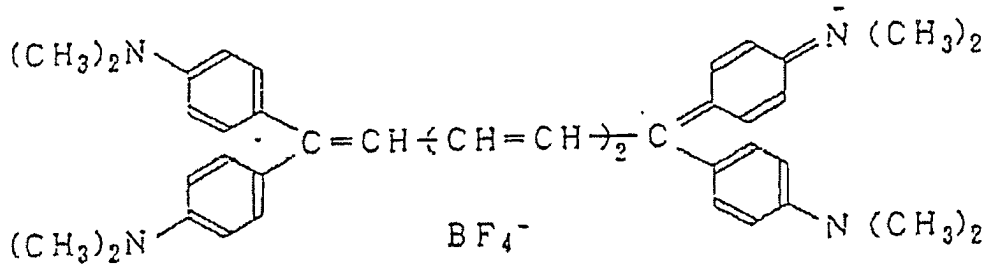


Tabelle 1 (Fortsetzung)

S-46



S-47



S-48

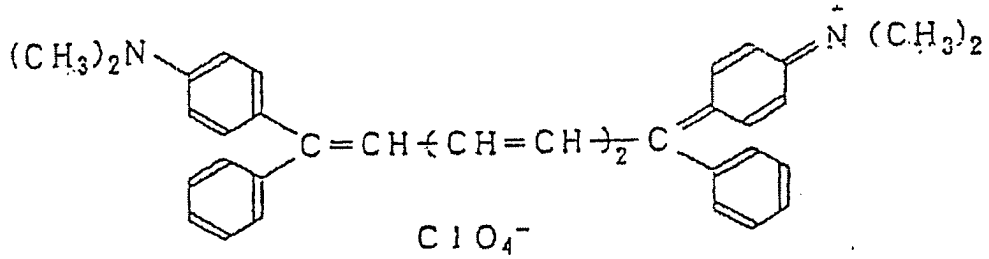
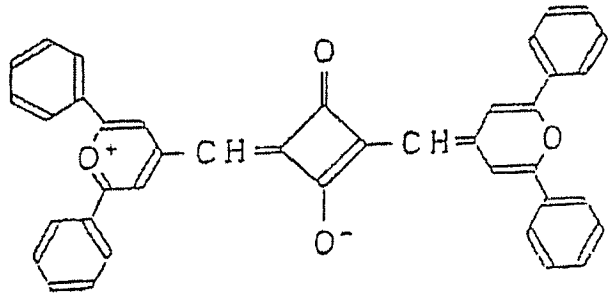
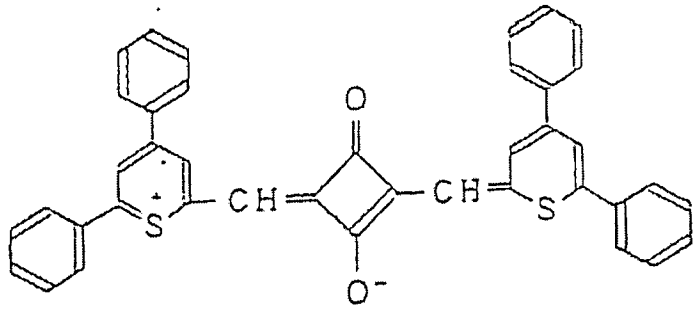


Tabelle 1 (Fortsetzung)

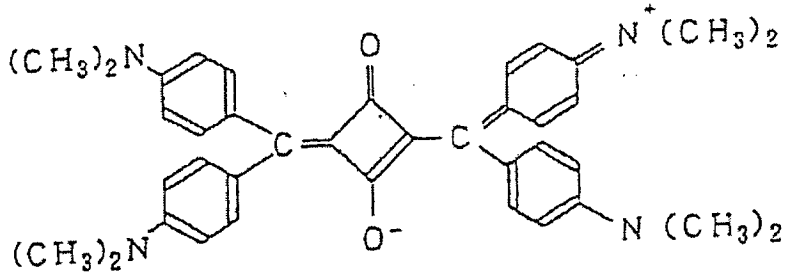
S-49



S-50



S-51



S-52

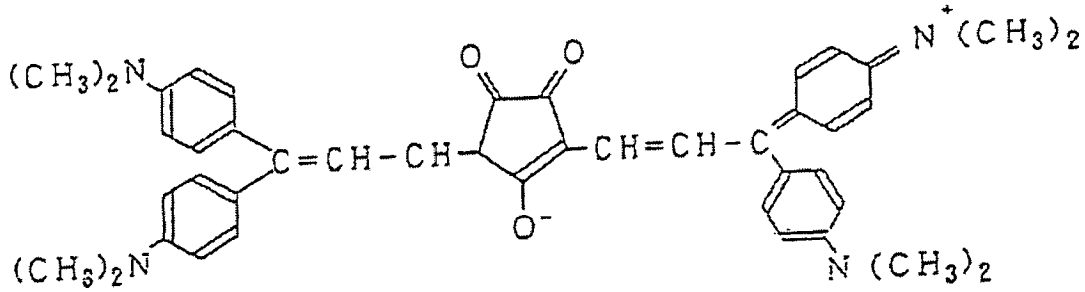
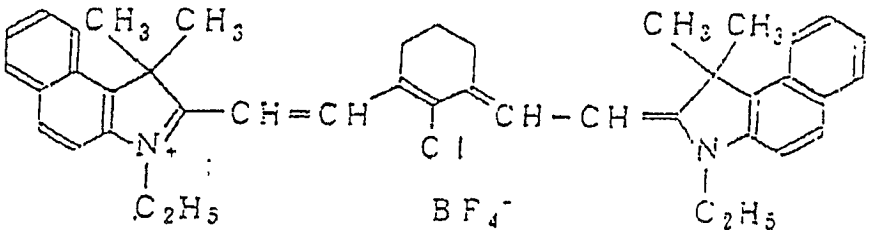


Tabelle 1 (Fortsetzung)

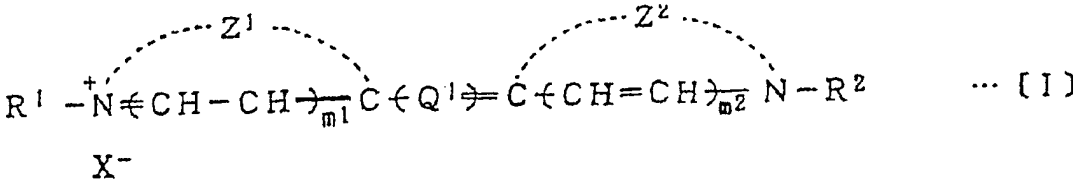
S – 53



[0035] Diese Farbstoffe können durch herkömmliche Verfahren hergestellt werden.

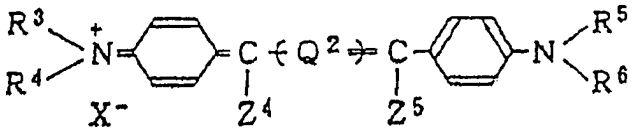
[0036] Unter ihnen sind ein Cyaninfarbstoff, ein Polymethinfarbstoff, ein Squariliumfarbstoff, ein Croconiumfarbstoff, ein Pyrylium-Farbstoff und ein Thiopyryliumfarbstoff bevorzugt. Ferner sind ein Cyaninfarbstoff, ein Polymethinfarbstoff, ein Pyryliumfarbstoff und ein Thiopyryliumfarbstoff stärker bevorzugt.

[0037] Unter diesen ist ein Cyaninfarbstoff der folgenden Formel (I) oder ein Polymethinfarbstoff der Formel (II) in einem Wellenlängenbereich von 650 bis 900 nm, und ein Pyryliumfarbstoff oder ein Thiopyryliumfarbstoff der folgenden Formel (III) in einem Wellenlängenbereich von 800 bis 1300 nm besonders bevorzugt:



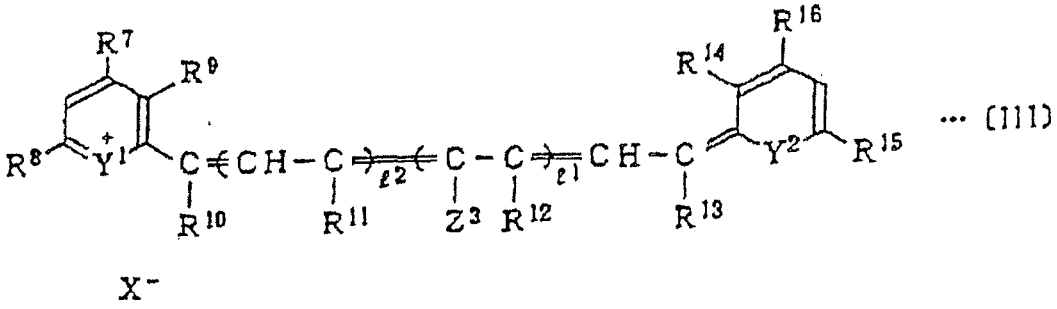
… (I)

worin jedes von R^1 und R^2 eine C_{1-8}-Alkylgruppe ist, welche einen Substituenten aufweisen kann, wobei der Substituent eine Phenylgruppe, eine Phenoxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine Sulfonsäuregruppe oder eine Carboxylgruppe ist; Q^1 eine Heptamethingruppe ist, welche einen Substituenten aufweisen kann, wobei der Substituent eine C_{1-8}-Alkylgruppe, ein Halogenatom oder eine Aminogruppe ist, oder die Heptamethingruppe einen Cyclohexenring oder einen Cyclopentenring mit einem Substituenten enthalten kann, gebildet durch wechselseitige Bindung von Substituenten auf zwei Methin-Kohlenstoffatomen der Heptamethingruppe, wobei der Substituent eine C_{1-6}-Alkylgruppe oder ein Halogenatom ist; jedes von m^1 und m^2 für 0 oder 1 steht; jedes von Z^1 und Z^2 eine Gruppe von Atomen ist, erforderlich zur Bildung eines stickstoffhaltigen heterocyclischen Rings; und X^- ein Gegenanion ist.



… (II)

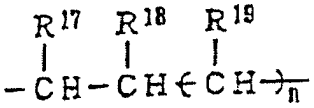
worin jedes von R^3 bis R^6 eine C_{1-8}-Alkylgruppe ist; jedes von Z^4 und Z^5 eine Arylgruppe ist, welche einen Substituent aufweisen kann, wobei die Arylgruppe eine Phenylgruppe, eine Naphthylgruppe, eine Furylgruppe oder eine Thienylgruppe ist, und der Substituent eine C_{1-4}-Alkylgruppe, C_{1-8}-Dialkylaminogruppe, eine C_{1-8}-Alkoxygruppe und ein Halogenatom ist; Q^2 eine Trimethingruppe oder eine Pentamethingruppe ist; und X^- ein Gegenanion ist.



… (III)

worin jedes von Y^1 und Y^2 ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom ist, jedes von R^7, R^8, R^{15} und R^{16} eine

Phenylgruppe oder eine Naphthylgruppe ist, welche einen Substituenten aufweisen kann, wobei der Substituent eine C_{1-8}-Alkylgruppe oder eine C_{1-8}-Alkoxygruppe ist; jedes von l^1 und l^2, welche unabhängig voneinander sind, 0 oder 1 ist; jedes von R^9 bis R^{14} ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-8}-Alkylgruppe ist, oder R^9 und R^{10}, R^{11} und R^{12}, oder R^{13} und R^{14} aneinander gebunden sind unter Bildung einer Verknüpfungsgruppe der Formel:



(IV)

worin jedes von R^{17} bis R^{19} ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-6}-Alkylgruppe ist, und n 0 oder 1 ist; Z^3 ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom ist; und X^- ein Gegenanion ist.

[0038] Das Gegenanion X^- in jeder der obenstehenden Formeln (I), (II) und (III) kann zum Beispiel ein anorganisches Säureanion, wie Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, BF_4^- oder PF_6^-, oder ein organisches Säureanion sein, wie eine Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Naphthalin-1-sulfonsäure oder Essigsäure.

[0039] Der Anteil eines solchen lichtabsorbierenden Farbstoffs in der in der vorliegenden Erfindung verwendeten positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%.

[0040] Nun wird die hochmolekulare Verbindung (hierin nachstehend bezeichnet als ein Polymer oder ein Harz) (b), deren Löslichkeit in einem alkalischen Entwickler hauptsächlich durch eine andere Veränderung als eine chemische Veränderung veränderbar ist, als die zweite Komponente, welche für die positive fotoempfindliche Zusammensetzung verwendet wird, beschrieben werden. Als solches Polymer können zum Beispiel alkalilösliche Harze, wie ein Novolakharz, ein Resolharz, ein Polyvinylphenolharz und ein Copolymer eines Acrylsäurederivats erwähnt werden. Unter diesen ist ein Novolakharz oder ein Polyvinylphenolharz bevorzugt.

[0041] Das Novolakharz kann ein solches sein, das durch Polykondensieren mindestens eines Mitglieds, gewählt aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Phenol, m-Cresol, o-Cresol, p-Cresol, 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol, Resorcinol, Pyrogallol, Bisphenol, Bisphenol-A, Trisphenol, o-Ethylphenol, m-Ethylphenol, p-Ethylphenol, Propylphenol, n-Butylphenol, t-Butylphenol, 1-Naphthol und 2-Naphthol, mit mindestens einem Aldehyd oder Keton, gewählt aus Aldehyden wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd und Furfural, und Ketonen, wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon, in Gegenwart eines Säurekatalysators hergestellt ist.

[0042] Anstatt des Formaldehyds und Acetaldehyds können Paraformaldehyd bzw. Paraldehyd verwendet werden. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht, berechnet als Polystyrol, gemessen durch Gel-Permeationschromatographie (hierin nachstehend einfach bezeichnet als GPC) des Novolakharzes (das gewichtsmittlere Molekulargewicht durch GPC wird hierin nachstehend als Mw bezeichnet werden) beläuft sich vorzugsweise auf 1000 bis 15000, weiter bevorzugt 1500 bis 10000.

[0043] Bei dem aromatischen Kohlenwasserstoff eines Novolakharzes kann es sich zum Beispiel vorzugsweise um ein Novolakharz handeln, erhalten durch Polykondensieren wenigstens eines Phenols, gewählt aus Phenol, o-Cresol, m-Cresol, p-Cresol, 2,5-Xylenol, 3,5-Xylenol und Resorcinol, mit mindestens einem Mitglied, gewählt aus Aldehyden wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Propionaldehyd.

[0044] Unter diesen ist ein Novolakharz bevorzugt, welches ein Polykondensationsprodukt eines Aldehyds mit einem Phenol ist, umfassend m-Cresol/p-Cresol/2,5-Xylenol/3,5-Xylenol/-Resorcinol in einem Mischungs-Molverhältnis von 40 bis 100/0 bis 50/0 bis 20/0 bis 20/0 bis 20, oder mit einem Phenol, umfassend Phenol/m-Cresol/p-Cresol in einem Mischungs-Molverhältnis von 1 bis 100/0 bis 70/0 bis 60. Unter den Aldehyden ist Formaldehyd besonders bevorzugt. Ferner kann die in der vorliegenden Erfindung verwendete fotoempfindliche Zusammensetzung, wie hierin nachfolgend beschrieben, weiterhin ein löslichkeitsunterdrückendes Mittel enthalten. In einem solchen Fall ist ein Novolakharz bevorzugt, welches ein Polykondensationsprodukt eines Aldehyds mit einem Phenol, umfassend m-Cresol/p-Cresol/2,5-Xylenol/3,5-Xylenol/Resorcinol in einem Mischungs-Molverhältnis von 70 bis 100/0 bis 30/0 bis 20/0 bis 20, oder mit einem Phenol, umfassend Phenol/m-Cresol/p-Cresol in einem Mischungs-Molverhältnis von 10 bis 100/0 bis 60/0 bis 40, ist.

[0045] Das Polyvinylphenolharz kann ein Polymer aus einem oder mehreren Hydroxystyrolen sein, wie o-Hydroxystyrol, m-Hydroxystyrol, p-Hydroxystyrol, 2-(o-Hydroxyphenyl)propylen, 2-(m-Hydroxyphenyl)propylen und 2-(p-Hydroxyphenyl)propylen. Ein solches Hydroxystyrol kann einen Substituenten, wie ein Halogen, wie Chlor, Brom, Iod oder Fluor oder eine C_{1-4}-Alkylgruppe, auf seinem aromatischen Ring aufweisen. Folglich

kann das Polyvinylphenol ein Polyvinylphenol mit einem Halogen- oder einem C_{1-4}-Alkylsubstituenten auf seinem aromatischen Ring sein.

[0046] Das Polyvinylphenolharz wird üblicherweise durch Polymerisieren von einem oder mehreren Hydroxystyrolen, welche Substituenten aufweisen können, in Gegenwart eines Radikalpolymerisations-Initiators oder eines kationischen Polymerisationsinitiators hergestellt. Ein derartiges Polyvinylphenolharz kann ein solches sein, welches einer partiellen Hydrierung unterzogen worden ist. Oder es kann sich um ein Harz handeln, bei welchem ein Teil der OH-Gruppen eines Polyvinylphenols z. B. durch t-Butoxycarbonylgruppen, Pyranylgruppen oder Furanylgruppen geschützt ist. Das Mw des Polyvinylphenolharzes beträgt vorzugsweise 1 000 bis 100 000, weiter bevorzugt 1 500 bis 50 000.

[0047] Weiter bevorzugt ist das Polyvinylphenolharz ein Polyvinylphenol, welches einen C_{1-4}-Alkylsubstituenten auf seinem aromatischen Ring aufweisen kann, besonders bevorzugt ein unsubstitutiertes Polyvinylphenol.

[0048] Wenn das Mw des obenstehenden Novolakharzes oder Polyvinylphenolharzes kleiner als der obenstehende Bereich ist, besteht die Neigung dazu, dass kein angemessener Beschichtungsfilm erhalten wird, und wenn es den obenstehenden Bereich übersteigt, besteht die Neigung, dass die Löslichkeit des nicht-belichteten Teils in einem alkalischen Entwickler gering ist, wodurch ein Muster tendenziell kaum erhältlich sein wird.

[0049] Unter den obenstehend beschriebenen Harzen ist ein Novolakharz besonders bevorzugt.

[0050] Der Anteil eines derartigen Harzes in der positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung, umfassend die obenstehend beschriebenen Komponenten (a) und (b), welche in der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, beträgt vorzugsweise 70 bis 99,9 Gew.-%, weiter bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%.

[0051] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete fotoempfindliche Zusammensetzung kann ferner, als Komponente davon, ein löslichkeitsunterdrückendes Mittel (Auflösungsinhibitor) (c) enthalten, das zur Senkung der Auflösungsrate einer Mischung in dem alkalischen Entwickler fähig ist, welche einen lichtabsorbierenden Farbstoff (a) und das obenstehend erwähnte alkalilösliche Harz (b) umfasst (ein solches löslichkeitsunterdrückendes Mittel (c) wird hierin nachstehend einfach als löslichkeitsunterdrückendes Mittel bezeichnet werden).

[0052] Wenn ein solches löslichkeitsunterdrückendes Mittel in die in der vorliegenden Erfindung verwendete fotoempfindliche Zusammensetzung eingebracht wird, kann die fotoempfindliche Zusammensetzung manchmal hervorragende positive Fotoempfindlichkeits-Eigenschaften aufzeigen. Die Wirkung des löslichkeitsunterdrückenden Mittels in der Zusammensetzung ist nicht notwendigerweise klar. Es wird jedoch zumindest angenommen, dass das fotoempfindliche Material, das aus dieser Zusammensetzung hergestellt ist, bei Zugabe des löslichkeitsunterdrückenden Mittels nicht nur eine löslichkeitsunterdrückende Charakteristik an einem nicht-belichteten Teil gegenüber dem Entwickler aufzeigt, während es keinen derartigen Effekt an einem belichteten Teil zeigt, sondern dass es häufig auch einen auflösungsbeschleunigenden Effekt, d. h. einen kontrasterhöhenden Effekt zwischen dem belichteten Teil und dem nicht-belichteten Teil aufzeigt, wodurch ein hervorragendes positives Bild ausgebildet werden kann. Allerdings ist die in der vorliegenden Erfindung verwendete Zusammensetzung eine solche, deren Löslichkeit in einem alkalischen Entwickler durch eine von einer chemischen Änderung verschiedenen Änderung verändert wird. Folglich sollte das löslichkeitsunterdrückende Mittel auch eine Verbindung sein, welche durch Belichtung keiner chemischen Änderung unterliegt. Mit anderen Worten handelt es sich dabei um eine Verbindung, welche nicht für einen fotochemichen Sensitivierungs-Effekt durch das fotothermische Umwandlungsmaterial anfällig ist.

[0053] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete fotoempfindliche Zusammensetzung enthält ein alkalilösliches Harz (b) und einen lichtabsorbierenden Farbstoff (a) als essentielle Komponenten. Folglich ist das löslichkeitsunterdrückende Mittel (c) ein solches, welches einen Effekt auf die Unterdrückung der Auflösung einer Mischung der Komponenten (a) und (b), wie obenstehend erwähnt, zeigt. Es wird jedoch angenommen, dass ein solches Mittel im Wesentlichen dazu dient, die Auflösung des alkalilöslichen Harzes (b) zu unterdrücken.

[0054] Das löslichkeitsunterdrückende Mittel muss mindestens eine Verbindung sein, welche, bei ihrer Zugabe, zum Unterdrücken der Auflösungsrate der Mischung, umfassend die obenstehenden Komponenten (a) und (b), in dem alkalischen Entwickler auf ein Niveau von maximal 80% in der Lage ist, und ist vorzugsweise eine Verbindung, welche zum Unterdrücken der Auflösungsrate auf ein Niveau von maximal 50%, weiter bevorzugt

maximal 30% in der Lage ist.

[0055] Als einfaches Verfahren zum Messen des löslichkeitsunterdrückenden Effekts wird zum Beispiel eine Mischung von vorherbestimmten Mengen der obenstehenden Komponenten (a) und (b) zuerst auf einen Träger aufgeschichtet, und der beschichtete Träger wird in dem alkalischen Entwickler eingetaucht, wodurch man die Beziehung zwischen der Eintauchzeit und der Verringerung der Schichtdicke erhält. Dann wird eine vorherbestimmte Menge einer Probe des löslichkeitsunterdrückenden Mittels in die obenstehende Mischung eingebracht, danach wird die Mischung in derselben Schichtdicke wie obenstehend aufgeschichtet, und die Beziehung zwischen der Eintauchzeit und der Verringerung der Schichtdicke wird auf die gleiche Weise erhalten. Aus diesen gemessenen Werten kann ein Verhältnis der Auflösungsraten der beiden erhalten werden. Somit kann der Effekt der Verringerung der Auflösungsrate der Probe des verwendeten löslichkeitsunterdrückenden Mittels als eine solche relative Rate gemessen werden. Spezifische Beispiele, worin verschiedene unterdrückende Mittel in einer Menge, entsprechend zu 20 Gew.-% des Novolakharzes, eingebracht werden, werden in den hierin nachstehend angegebenen Beispielen beschrieben.

[0056] Es ist festgestellt worden, dass ein weiter Bereich an Verbindungen als wirksame löslichkeitsunterdrückende Mittel für die vorliegende Erfindung verwendet werden kann. Allerdings wird von einem solchen löslichkeitsunterdrückenden Mittel gefordert, in der fotoempfindlichen Schicht unter stabilisierten Bedingungen zu verbleiben, und es ist dementsprechend bei Raumtemperatur unter atmosphärischem Druck vorzugsweise fest oder eine Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von mindestens 180°C unter atmosphärischem Druck. Derartige wirksame Verbindungen können beispielsweise Sulfonsäureester, Phosphorsäureester, aromatische Carbonsäureester, aromatische Disulfone, Carbonsäureanhydride, aromatische Ketone, aromatische Aldehyde, aromatische Amine und aromatische Ether sein. Diese Verbindungen können allein oder in Kombination als Mischung von zwei oder mehreren von ihnen verwendet werden.

[0057] Genauer gesagt, können sie beispielsweise Sulfonsäureester, wie Ethylbenzolsulfonat, n-Hexylbenzolsulfonat, Phenylbenzolsulfonat, Benzylbenzolsulfonat, Phenylethylbenzolsulfonat, Ethyl-p-toluolsulfonat, t-Butyl-p-toluolsulfonat, n-Oktyl-p-toluolsulfonat, 2-Ethylhexyl-p-toluolsulfonat, Phenyl-p-toluolsulfonat, Phenylethyl-p-toluolsulfonat, Ethyl-1-naphtalinsulfonat, Phenyl-2-naphthalinsulfonat, Benzyl-1-naphthalinsulfonat, Phenylethyl-1-naphthalinsulfonat und Bisphenyl-A-dimethylsulfonat; Phosphorsäureester, wie Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tri(2-ethylhexyl)phosphat, Triphenylphosphat, Tritolylphosphat, Tricresylphosphat und Tri-(1-naphthyl)phosphat; aromatische Carbonsäureester, wie Methylbenzoat, n-Heptylbenzoat, Phenylbenzoat, 1-Naphthylbenzoat, n-Oktyl-1-pyridincarboxylat und Tris(n-butoxycarbonyl)-s-triazin; Carbonsäureanhydride, wie Mono-, Di- oder Trichloressigsäureanhydrid, Phenylbernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid; aromatische Ketone wie Benzophenon, Acetophenon, Benzil und 4,4'-Dimethyl-aminobenzophenon; Aldehyde, wie p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Methoxy-benzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und 1-Naphthoaldehyd; aromatische Amine, wie Triphenyl-amin, Diphenylamin, Tritolylamin und Diphenylnaphthylamin; und aromatische Ether, wie Ethylenglycol-Diphenylether, 2-Methoxynaphthalin, Diphenylether und 4,4'-Diethoxybisphenol-A, sein. Diese Verbindungen können durch einen Substituenten eines Typs substituiert sein, welcher die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht stört, wie eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, ein Halogenatom oder eine Phenylgruppe. Ferner kann eine derartige Verbindung eine Struktur besitzen, in welcher sie zu einem Polymer oder einem Harz kombiniert wird. Beispielsweise kann es sich zum Beispiel um einen Sulfonsäureester handeln, der durch eine Esterbindung auf einer Hydroxylgruppe eines Novolakharzes oder eines Polyvinylphenols getragen wird. Eine derartige Struktur führt manchmal zu einem hervorragenden unterdrückenden Effekt.

[0058] Eine stärker bevorzugte spezifische Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Ausführungsform, worin ein löslichkeitsunterdrückendes Mittel mit im Wesentlichen keiner Fotoempfindlichkeit gegenüber ultraviolettem Licht verwendet wird. Wie in den Beispielen dieser Beschreibung gezeigt, handelt es sich um ein fotoempfindliches Material, welches für einen Betrieb während einer langen Zeitdauer in einer Weißlichtumgebung stabil ist, und ein derartiges fotoempfindliches Material wird unter dem praktischen Gesichtspunkt einen wesentlichen Nutzen mit sich bringen. Ein solches löslichkeitsunterdrückendes Mittel (c), welches verwendet wird, wie es der Fall erfordert, kann vorzugsweise in einer Menge von maximal 50 Gew.-%, weiter bevorzugt maxima 40 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Komponenten (a) und (b), eingebracht werden.

[0059] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete fotoempfindliche Zusammensetzung ist vorteilhafterweise durch die Ausbildung eines Bildes durch Licht innerhalb eines Wellenlängenbereichs von 650 bis 1300 nm gekennzeichnet.

[0060] Es sollte sich verstehen, dass in der vorliegenden Erfindung der Löslichkeitsunterschied in dem Entwickler zwischen einem belichteten Teil und einem unbelichteten Teil im Wesentlichen hervorgebracht wird durch eine Kombination des lichtabsorbierenden Farbstoffs und der hochmolekularen Verbindung, deren Löslichkeit in einem alkalischen Entwickler abhängig von der Lichtabsorption des Farbstoffs variiert.

[0061] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete photoempfindliche Zusammensetzung wird üblicherweise durch Auflösen der obenstehend beschriebenen verschiedenen Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt. Das Lösungsmittel unterliegt keiner besonderen Einschränkung, solange es ein Lösungsmittel ist, welches ein hervorragendes Beschichtungsfilmverhalten präsentiert und ausreichend Löslichkeit für die verwendeten Komponenten bereitstellt. Es kann beispielsweise ein Cellosolve-Lösungsmittel, wie Methylcellosolve, Ethylcellosolve, Methylcellosolveacetat oder Ethylcellosolveacetat, ein Propylenglycol-Lösungsmittel wie Propylenglycol-Monomethylether, Propylenglycol-Monoethylether, Propylenglycol-Monobutylether, Propylenglycol-Monomethyletheracetat, Propylenglycol-Monoethylether-acetat, Propylenglycol-Monobutyletheracetat oder Dipropylenglycol-Dimethylether, ein Esterlösungsmittel, wie Butylacetat, Amylacetat, Ethylbutyrat, Butylbutyrat, Diethyloxalat, Ethylpryruvat, Methyl-2-hydroxybutyrat, Ethylacetat, Methyllactat, Ethyllactat oder Methyl-3-methoxypropionat, ein Alkohollösungsmittel wie Heptanol, Hexanol, Diacetonalkohol oder Furfurylalkohol, ein Ketonlösungsmittel, wie Cyclohexanon oder Methylamylketon, ein hochpolares Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder n-Methylpyrrolidon, oder ein Lösungsmittelgemisch hiervon, oder ein solches, bei welchem ein aromatischer Kohlenwasserstoff hinzugesetzt ist, sein. Der Anteil des Lösungsmittels liegt üblicherweise innerhalb eines Bereichs des 1- bis 20-fachen Gewichtsverhältnisses zur Gesamtmenge des fotoempfindlichen Materials.

[0062] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete fotoempfindliche Zusammensetzung kann verschiedene Zusatzstoffe, wie einen Farbstoff, ein Pigment, ein das Beschichtungsvermögen verbesserndes Mittel, ein entwicklungsverbesserndes Mittel, ein adhäsionsverbesserndes Mittel, ein empfindlichkeitsverbesserndes Mittel, ein oleophiles Mittel etc., innerhalb eines Bereichs enthalten, welcher das Leistungsvermögen der Zusammensetzung nicht beeinträchtigt.

[0063] Als ein Verfahren zur Aufbeschichtung der fotoempfindlichen Zusammensetzung auf die Oberfläche eines, in der vorliegenden Erfindung zu verwendenden, Trägers kann beispielsweise ein herkömmliches Verfahren, wie Rotationsbeschichtung, Drahtstab-Beschichtung, Tauchbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Walzenbeschichtung, Klingenbeschichtung oder Gießbeschichtung angewandt werden. Die aufgetragene Menge variiert in Abhängigkeit von der jeweiligen Verwendung, beträgt aber üblicherweise bevorzugt 0,1 bis 10,0 g/m^2 (als Feststoffgehalt). Die Temperatur für die Trocknung beträgt beispielsweise 20 bis 150°C, vorzugsweise 30 bis 120°C. Der Träger, auf welchem eine fotoempfindliche Schicht, hergestellt aus der fotoempfindlichen Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, ausgebildet wird, kann beispielsweise eine Metallplatte z. B. aus Aluminium, Zink, Stahl oder Kupfer, eine Metallplatte mit Chrom, Zink, Kupfer, Nickel, Aluminium, Eisen oder dergleichen, welches darauf plattiert oder dampfabgeschieden ist, ein Papierblatt, eine Kunststofffolie, eine Glasscheibe, ein harzbeschichtetes Papierblatt, ein Papierblatt, welches eine Metallfolie, wie eine Aluminiumfolie daran gebunden aufweist, oder eine Kunststofffolie, bei welcher eine hydrophile Behandlung darauf aufgebracht wurde, sein. Unter diesen ist eine Aluminiumplatte bevorzugt. Als der Träger für eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, eine Aluminiumplatte zu verwenden, bei welcher eine Körnungsbehandlung durch Bürstenpolieren oder elektrolytisches Ätzen in einer Chlorwasserstoffsäure- oder Salpetersäurelösung angewandt wurde, bei welcher eine Anodisierungs-Behandlung in einem Schwefelsäurelösungsmittel angewandt wurde, und bei welcher, falls notwendig, eine Oberflächenbehandlung, wie eine Porenversiegelungs-Behandlung angewandt wurde.

[0064] Die Lichtquelle für die Bild-Exposition der fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise eine Lichtquelle zur Erzeugung eines Nah-Infrarot-Laserstrahls von 650 bis 1 300 nm. Beispielsweise können ein YAG-Laser, ein Halbleiter-Laser oder LED erwähnt werden. Besonders bevorzugt ist ein Halbleiter-Laser oder ein YAG-Laser, welcher von kleiner Größe ist und eine lange Lebensdauer besitzt. Mit einer derartigen Laserlichtquelle wird üblicherweise eine Scanning-Belichtung durchgeführt, und danach wird die Entwicklung mit einem Entwickler durchgeführt, um eine lithografische Druckplatte mit einem entwickelten Bild zu erhalten.

[0065] Die Laserlichtquelle wird verwendet, um die Oberfläche eines fotoempfindlichen Materials in Form von Hochintensitäts-Lichtstrahlung (Strahl), fokussiert mittels einer Linse, zu scannen, und die Empfindlichkeits-Charakteristik (mJ/cm^2) der positiven lithografischen Druckplatte der vorliegenden Erfindung, welche darauf anspricht, kann manchmal von der Lichtintensität (mJ/s·cm^2) des an der Oberfläche des fotoempfindlichen Materials empfangenen Laserstrahls abhängen. Hierbei kann die Lichtintensität (mJ/s·cm^2) des Laserstrahls

durch Messen der Energie pro Zeiteinheit (mJ/s) des Laserstrahls auf der Druckplatte mittels eines Lichtleistungs-Messgeräts, welches ebenfalls den Strahldurchmesser (die Bestrahlungsfläche: cm^2) auf der Oberfläche des fotoempfindlichen Materials misst, und durch Dividieren der Energie pro Zeiteinheit durch die Bestrahlungsfläche bestimmt werden. Die Bestrahlungsfläche des Laserstrahls wird üblicherweise definiert durch die Fläche des Bereichs, welche I/e^2 Intensität der Laser-Spitzenintensität übersteigt, jedoch kann sie einfach durch Empfindlichmachen des fotoempfindlichen Materials gemessen werden, was ein reziprokes Gesetz zeigt.

[0066] Die Lichtintensität der in der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Lichtquelle be trägt mindestens $2{,}0 \times 10^6$ mJ/s·cm^2, vorzugsweise mindestens $1{,}0 \times 10^7$ mJ/s·cm^2. Wenn die Lichtintensität innerhalb des obenstehenden Bereichs liegt, kann die Empfindlichkeitscharakteristik der positiven lithografischen Druckplatte der vorliegenden Erfindung verbessert werden, und die Scanning-Belichtungszeit kann verkürzt werden, was in praktischer Hinsicht sehr vorteilhaft ist.

[0067] Als der zur Entwicklung der fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte der vorliegenden Erfindung zu verwendende Entwickler, wird ein alkalischer Entwickler bevorzugt, welcher Hauptsächlich aus einer wässrigen alkalischen Lösung besteht.

[0068] Als der alkalische Entwickler kann beispielsweise eine wässrige Lösung eines Alkalimetallsalzes, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriummetasilikat, Kaliummetasilikat, sekundäres Natriumphosphat oder tertiäres Natriumphosphat, erwähnt werden. Die Konzentration des Alkalimetallsalzes beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%. Fernerhin kann ein anionisches Tensid, ein amphoteres Tensid oder ein organisches Lösungsmittel, wie ein Alkohol, zu dem Entwickler zugesetzt werden, wie es der Fall erfordert.

[0069] Nun wird die vorliegende Erfindung in weiterer Ausführlichkeit unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben werden. Es versteht sich jedoch, dass die vorliegende Erfindung keineswegs auf derartige spezifische Beispiele beschränkt ist.

[0070] Das Veresterungsverhältnis in den Beispielen wurde aus dem eingesetzten Verhältnis erhalten.

Herstellung einer lithografischen Druckplatte

Herstellung einer Aluminiumplatte (I)

[0071] Eine Aluminiumplatte (Material: 1050, Härte: H16) mit einer Dicke von 0,24 mm wurde einer Entfettungsbehandlung bei 60°C während einer Minute in einer wässrigen Lösung von 5 Gew.-% Natriumhydroxid und dann einer elektrolytischen Ätzbehandlung in einer wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung mit einer Konzentration von 0,5 Mol/l bei einer Temperatur von 25°C bei einer Stromdichte von 60 A/dm^2 während einer Behandlungszeit von 30 Sekunden unterzogen. Dann wurde sie einer Desmut-Behandlung in einer wässrigen Lösung von 5 Gew.-% Natriumhydroxid bei 60°C während 10 Sekunden und danach einer Anodisierungsbehandlung in einer Lösung von 20 Gew.-% Schwefelsäure bei einer Temperatur von 20°C bei einer Stromdichte von 3 A/dm^2 während einer Behandlungszeit von einer Minute unterzogen. Ferner wurde sie 20 Sekunden lang einer hydrothermischen Porenversiegelungsbehandlung mit heißem Wasser von 80°C unterzogen, wodurch man eine Aluminiumplatte (I) als Träger für eine lithografische Druckplatte erhielt.

Beispiele 1 bis 10

[0072] Eine fotoempfindliche Flüssigkeit, umfassend die folgenden Komponenten, wurde mittels eines Drahtstabs auf eine Aluminiumplatte (I), welche durch das obenstehend beschriebene Verfahren hergestellt worden war, aufbeschichtet und 2 Minuten lang bei 85°C getrocknet, gefolgt von Stabilisieren in einem Ofen von 55°C, wodurch man eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte erhielt, welche eine fotoempfindliche Schicht mit einer Filmdicke von 24 mg/dm^2 aufwies.

Fotoempfindliche Flüssigkeit

Hochmolekulare Verbindung: Novalakharz, wie identifiziert in Tabelle 2	0,9 g
Lichtabsorbierender Farbstoff: Verbindung, wie identifiziert in Tabelle 2	Menge, wie identifiziert in Tabelle 2
Färbemittel: Victoria Pure Blue BOH	0,008 g
Lösungsmittel: Cyclohexanon	9 g

[0073] Die obenstehende fotoempfindliche lithografische Druckplatte wurde auf eine Rotationstrommel montiert, und eine Scanning-Belichtung wurde mittels eines Laserstrahls (40 mW) ausgeführt, gebildet durch Fokussieren eines Halbleiter-Lasers (830 nm, von Applied Techno K. K.) durch eine Linse zu einem Strahldurchmesser von 25 µm, unter einer gelben Lampe. Dann wurde eine Entwicklung 30 Sekunden lang bei 25°C mit einer Lösung durchgeführt, welche einen alkalischen Entwickler SDR-1 aufwies (für eine positive Druckplatte, hergestellt von Konica K. K.), welcher so oft verdünnt war, wie identifiziert in Tabelle 2. Aus der Maximalanzahl von Umdrehungen der Trommel, welche eine positive Bildlinie mit einer Breite von 25 µm ergab, wurde die Empfindlichkeit in Hinsicht auf den Energiewert erhalten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Beispiele	Novolakharz	Lichtabsorbierender Farbstoff (Gew.-%)	Vielfaches der Verdünnungsschritte von SDR-1	Empfindlichkeit (mJ/cm^2)
Beispiel 1	SK-188	S-53 (3 %)	12mal	110
Beispiel 2	SK-135	S-53 (3 %)	6mal	80
Beispiel 3	SK-136	S-53 (3 %)	12mal	100
Beispiel 4	SK-223	S-53 (3 %)	6mal	80
Beispiel 5	SK-223	S-53 (3 %)	6mal	75
Beispiel 6	SK-135	S-4 (3 %)	6mal	180
Beispiel 7	SK-135	S-43 (3 %)	6mal	80
Beispiel 8	SK-135	S-11 (3 %)	6mal	120
Beispiel 9	SK-135	S-22 (3 %)	6mal	140
Beispiel 10	SK-135	S-23 (3 %)	6mal	140

[0074] In der Tabelle 2 repräsentieren die Abkürzungen in der Spalte für "Novolakharz" jeweils die folgenden Novolakharze. Das Verhältnis in der Klammer () repräsentiert ein Mol-%-Verhältnis von Phenol/m-Cresol/p-Cresol.
SK-188: SK-188, hergestellt von Sumitomo Dures Company (50/30/20)
SK-135: SK-135, hergestellt von Sumitomo Dures Company (10/70/30)
SK-136: SK-136, hergestellt von Sumitomo Dures Company (0/90/10)
SK-223: SK-223, hergestellt von Sumitomo Dures Company (5/57/38)

[0075] In der Tabelle 2 repräsentieren die Abkürzungen in der Spalte für "Lichtabsorbierender Farbstoff" jeweilig die Verbindungen, wie identifiziert in der Tabelle 1.

Beispiele 11 bis 19 und Referenzbeispiele 1 bis 3

[0076] Bezüglich einiger dieser fotoempfindlichen lithografischen Druckplatten wurde dann der Einfluss der Lichtintensität des Laserstrahls durch das folgende Verfahren untersucht.

[0077] Während Fixierens der an der Oberfläche des fotoempfindlichen Materials empfangenen Energie des Halbleiterlasers (830 nm) bei einer Höhe von 40 mJ/s, wurde nämlich die Lichtintensität durch Einstellen des Fokussierungsgrads durch die Linse verändert, so dass die Empfindlichkeit, welche jeder Lichtintensität entspricht, erhalten wurde. Die Empfindlichkeit wurde erhalten aus der Zahl von Umdrehungen der Trommel, welche ein Bild (positiv) ergab, das den belichteten Strahldurchmesser reproduzierte. Ferner wurde die aufgenommene Laser-Energie unter Verwendung eines Lichtleistungs-Messgerätes TQ8210 (hergestellt von Advantest Company) gemessen.

[0078] Die Ergebnisse der erhaltenen Empfindlichkeit in mJ/cm^2 sind in der Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Fotoempfindliche lithografische Druckplatte / Lichtintensität	Lithografische Druckplatte von Beispiel 2		Lithografische Druckplatte von Beispiel 4		Lithografische Druckplatte von Beispiel 5	
$12{,}7 \times 10^6$ $mJ/s \cdot cm^2$	Beispiel 11	100mJ/s•cm^2	Beispiel 14	100mJ/s• cm^2	Beispiel 17	90 mJ/s • cm^2
$8{,}13 \times 10^6$	Beispiel 12	300	Beispiel 15	240	Beispiel 18	160
$5{,}66 \times 10^6$	Beispiel 13	3 600	Beispiele 16	2 700	Beispiel 19	1 800
$1{,}04 \times 10^6$	Referenz-beispiel 1	> 7 200	Referenz-beispiel 2	> 7 200	Referenz-beispiel 3	> 7 200

[0079] In der Tabelle 3 bedeutet "> 7200", dass mit 7200 mJ/cm^2 kein Bild ausgebildet wurde (es wurde keine Auflösung des Bild-Abschnitts beobachtet).

Beispiele 20 bis 42 und Referenzbeispiele 4 bis 8

[0080] Eine fotoempfindliche Flüssigkeit, umfassend die folgenden Komponenten, wurde mittels eines Drahtstabs auf eine Aluminiumplatte (I) aufbeschichtet, hergestellt durch das obenstehend beschriebene Verfahren, und 2 Minuten lang bei 85°C getrocknet, gefolgt von Stabilisierung in einem Ofen von 55°C, um eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte zu erhalten, welche eine fotoempfindliche Schicht mit einer Filmdicke von 20 mg/dm^2 aufwies.

Fotoempfindliche Flüssigkeit

Lichtabsorbierender Farbstoff: Verbindung wie identifiziert in Tabelle 4	0,015 g
Hochmolekulare Verbindung: Novolakharz: das obenstehend erwähnte SK-188	0,5 g
Löslichkeitsunterdrückendes Mittel: Verbindung wie identifiziert in der Tabelle 4	0,1 g
Lösungsmittel: Cyclohexanon	5,3 g

[0081] Dann erfolgte die Auswertung in Bezug auf die folgenden Punkte. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gezeigt.

Empfindlichkeit

[0082] In Hinsicht auf die obenstehenden fotoempfindlichen lithografischen Druckplatten wurde die Empfindlichkeit bezüglich des Energiewerts auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Allerdings wurde der alkalische Entwickler SDR-1 durch Verdünnung desselben auf ein Standard-Niveau (6fach) verwendet.

Auflösungsunterdrückender Effekt

[0083] Die obenstehenden fotoempfindlichen lithografischen Druckplatten wurden in einen alkalischen Entwickler eingetaucht, woraufhin die Zeit (Sekunden), bis die jeweiligen fotoempfindlichen Schichten vollständig aufgelöst waren, gemessen wurde. Der auflösungsunterdrückende Effekt wurde durch die folgende Formel erhalten.

$$\text{Auflösungsunterdrückender Effekt} = \frac{\text{Auflösungszeit der fotoempfindlichen Schicht in Referenzbeispiel 4}}{\text{Auflösungszeit der fotoempfindlichen Schicht in jedem Beispiel}}$$

[0084] Je niedriger der Wert des auflösungsunterdrückenden Effekts, desto länger die Zeit, welche für die Auflösung erforderlich ist, d. h. umso höher der auflösungsunterdrückende Effekt.

Tabelle 4

	Lichtabsorbierender Farbstoff	Löslichkeitsunterdrückendes Mittel	Empfindlichkeit (mJ/cm^2)	Auflösungsunterdrückender Effekt
Beispiel 20	S-1	Phenylethyl-p-toluolsulfonat	110	0,25
Beispiel 21	S-1	Ethyl-p-toluolsulfonat	110	0,4
Beispiel 22	S-1	Phenyl-p-toluolsulfonat	110	0,3
Beispiel 23	S-1	1,2,3-Pyrogarolditosilat	80	0,2
Beispiel 24	S-1	Tris(2-ethylhexyl)phosphat	110	0,15
Beispiel 25	S-1	Triphenylphosphat	110	0,1
Beispiel 26	S-1	Dimethylphthalat	110	0,4
Beispiel 27	S-1	Diphenyldisulfon	80	0,15
Beispiel 28	S-1	Benzophenon	80	0,1
Beispiel 29	S-1	p-Dimethylaminobenzaldehyd	80	0,2
Beispiel 30	S-1	Triphenylamin	80	0,1
Beispiel 31	S-1	Ethylenglycolphenylether	80	0,15
Beispiel 32	S-1	2-Methoxynaphthalin	80	0,35
Beispiel 33	S-1	Monochloressigsäureanhydrid	110	0,05
Beispiel 34	S-1	Phenylmaleinsäureanhydrid	80	0,3
Beispiel 35	S-1	p-Toluolsulfonsäureester von Pyrogallol-Aceton-Harz *1	110	0,25
Beispiel 36	S-1	5-Naphthochinondiazid-	110	0,2

		Sulfonsäureester von Pyrogallol-Aceton-Harz *1		
Beispiel 37	S-4	Phenylethyl-p-Toluolsulfonat	220	0,3
Beispiel 38	S-43	Phenylethyl-p-Toluolsulfonat	80	0,25
Beispiel 39	S-8	Phenylethyl-p-Toluolsulfonat	80	0,2
Beispiel 40	S-13	Phenylethyl-p-Toluolsulfonat	110	0,25
Beispiel 41	S-21	Phenylethyl-p-Toluolsulfonat	140	0,25
Beispiel 42	S-25	Phenylethyl-p-Toluolsulfonat	160	0,2
Referenz-Beispiel 4	S-1	keines	kein Bild erzeugt	1
Referenz-Beispiel 5	S-1	Trimethylolethan	kein Bild erzeugt	0,9
Referenz-Beispiel 6	S-1	1,4-Cyclohexadion	kein Bild erzeugt	1
Referenz-Beispiel 7	S-1	1,4-Cyclohexadiol	kein Bild erzeugt	> 1
Referenz-Beispiel 8	S-1	Benzoesäure	kein Bild erzeugt	> 1

*1Durchschnittliches Molekulargewicht des Pyrogallol-Aceton-Harzes: 2500, Veresterungsverhältnis: 20%

[0085] In der Tabelle 4 repräsentieren die Abkürzungen in der Spalte für "lichtabsorbierender Farbstoff" jeweils die Verbindungen, wie identifiziert in der Tabelle 1. Ferner bedeutet "kein Bild erzeugt" in der Spalte für "Empfindlichkeit", dass die fotoempfindliche Schicht vollständig aufgelöst wurde.

Beispiel 43

[0086] Eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte wurde hergestellt, um eine fotoempfindliche Schicht mit dem gleichen Zusammensetzungsverhältnis wie in Beispiel 20 aufzuweisen, und unter Verwendung eines Halbleiter-Lasers unter denselben Bedingungen, wie in Beispiel 20, wurde ein Druckmuster mit einer Belichtung von 150 mJ/cm^2 gebacken, um eine Druckplatte zu erhalten. Unter Verwendung dieser Druckplatte wurde ein Bedrucken von 40 000 Blättern durchgeführt, wobei gute gedruckte Bilder erhalten wurden.

Beispiel 44

[0087] Dasselbe fotoempfindliche Material wie in Beispiel 20 wurde einer zweistündigen Belichtung der Gesamtoberfläche bei einem Abstand von 2 m von einer Lichtquelle, umfassend 2 weiße Fluoreszenzlampen von 40 W (FLR 40 SW, hergestellt von Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha) unterzogen, und dann wurde eine Bild-Belichtung in der gleichen Weise wie in Beispiel 20 ausgeführt. Als Ergebnis wurde ein gutes Positivbild, ähnlich zu demjenigen, welches in Beispiel 20 erhalten wurde, erhalten, und es wurde keine besondere Abnormität beobachtet.

Beispiel 45

[0088] Dasselbe fotoempfindliche Material, wie in Beispiel 33, wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 44 ausgewertet, wobei ein ähnlich gutes positives Bild erhalten wurde.

Beispiel 46

[0089] Dasselbe fotoempfindliche Material, wie in Beispiel 25, wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 44 ausgewertet, wobei ein ähnlich gutes positives Bild erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 1

[0090] Unter Verwendung desselben lichtabsorbierenden Farbstoffs, wie verwendet in Beispiel 20, und unter Verwendung einer fotoempfindlichen Flüssigkeit mit der folgenden Zusammensetzung wurden eine Beschich-

tung und Trocknung auf die gleiche Weise ausgeführt, um ein negatives fotoempfindliches Material vom chemischen Verstärkungs-Typ zu erhalten.

Hochmolekulare Verbindung: Dieselbe, wie verwendet in Beispiel 20	0,5 g
Licht-absorbierender Farbstoff: Derselbe, wie verwendet in Beispiel 20	0,015 g
Vernetzungsmittel Cymel 300 (hergestellt von Mitsui Cyanamid Company)	0,1 g
Tris(trichlormethyl)-s-triazin	0,015 g

[0091] Das erhaltene fotoempfindliche Material wurde einer Gesamtoberflächen-Belichtung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 44 unterzogen, dann auf die gleiche Weise einer Bild-Belichtung unterzogen, 3 Minuten lang bei 100°C erhitzt und dann mit dem gleichen Entwickler entwickelt. Als Ergebnis wurde eine starke Trübung über der gesamten Oberfläche beobachtet, und es wurde kein negatives Bild erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

[0092] Unter Verwendung einer kommerziell erhältlichen positiven PS-Platte KM-3 (hergestellt von Konica Company) wurde eine Belichtung der gesamten Oberfläche unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 44 durchgeführt, und eine Entwicklung wurde mit demselben Entwickler durchgeführt. Als Ergebnis wurde das Bild über die gesamte Oberfläche hinweg aufgelöst, und es wurde kein positives Bild erhalten.

Beispiele 47 bis 60 und Referenzbeispiele 9 bis 14

[0093] Eine fotoempfindliche Flüssigkeit, umfassend die folgenden Komponenten, wurde mittels eines Drahtstabs auf eine Aluminiumplatte (I), welche durch das obenstehend beschriebene Verfahren hergestellt wurde, aufbeschichtet und 2 Minuten lang bei 85°C getrocknet, gefolgt von Stabilisieren in einem Ofen von 55°C, um eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte, wie identifiziert in Tabelle 5 (A bis F) zu erhalten, aufweisend eine fotoempfindliche Schicht mit einer Dicke von 24 mg/dm^2.

Fotoempfindliche Flüssigkeit

Lichtabsorbierender Farbstoff: S-53 (Verbindung wie identifiziert in Tabelle 1)	0,0135 g
Hochmolekulare Verbindung: obenstehend erwähntes SK-188	0,5 g
Löslichkeitsunterdrückendes Mittel: Verbindung, wie identifiziert in der Tabelle 5	0,15 g
Färbemittel: Victoria Pure Blue BOH	0,004 g
Lösungsmittel: Cyclohexanon	5,5 g

Tabelle 5

Fotoempfindliche lithografische Druckplatte	Löslichkeitsunterdrückendes Mittel
A	p-Toluolsulfonsäureester von Pyrogallol/Aceton-Harz *1
B	5-Naphthochinondiazidsulfonsäureester von Pyrogallol/Aceton-Harz *1
C	Triphenylamin
D	Ethylenglycoldiphenylether
E	Triphenylphosphat
F	Monochloressigsäureanhydrid

*1Gewichtsmittleres Molekulargewicht von Pyrogallol/Aceton-Harz: 2500, Veresterungs-Verhältnis: 20%

[0094] Dann wurde in bezug auf diese fotoempfindlichen lithografischen Druckplatten der Einfluss der Lichtintensität durch das gleiche Verfahren wie in Beispiel 11 unter Verwendung desselben Halbleiter-Lasers untersucht.

[0095] Wie in der Tabelle 6 gezeigt, wurde die Lichtintensität auf 4 Stufen verändert, wodurch die Empfindlichkeiten, entsprechend den jeweiligen Stufen, erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Fotoempfindliche lithografische Druckplatte / Licht-intensität	A		B		C		D		E		F	
$12,7 \times 10^6$ mJ/s • cm^2	Beispiel 47	100 mJ /s•cm^2	Beispiel 50	120mJ/ s•cm^2	Beispiel 53	80mJ/s •cm^2	Beispiel 55	100mJ/ s•cm^2	Beispiel 57	100mJ/ s•cm^2	Beispiel 59	120mJ/ s•cm^2
$8,13 \times 10^6$	Beispiel 48	690	Beispiel 51	400		-		-		-		-
$5,66 \times 10^6$	Beispiel 49	3600	Beispiel 52	1600	Beispiel 54	1300	Beispiel 56	3000	Beispiel 58	3000	Beispiel 60	3600
$1,04 \times 10^6$	Referenz-Beispiel 9	> 7200	Referenz-Beispiel 10	>7200	Referenz-Beispiel 11	> 7200	Referenz-Beispiel 12	>7200	Referenz-Beispiel 13	>7200	Referenz-Beispiel 14	> 7200

[0096] In der Tabelle 6 bedeutet "> 7200", dass mit 7200 mJ/cm^2 kein Bild erzeugt wurde (es wurde keine Auflösung des Bild-Bereichs beobachtet).

Beispiele 61 bis 67

[0097] Eine fotoempfindliche Flüssigkeit, umfassend die folgenden Komponenten, wurde mittels eines Drahtstabs auf eine Aluminiumplatte (I) aufbeschichtet, welche durch das obenstehend beschriebene Verfahren hergestellt wurde, und zwei Minuten lang bei 85°C getrocknet, gefolgt von Stabilisieren in einem Ofen bei 55°C, wodurch man eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte erhielt, aufweisend eine fotoempfindliche Schicht mit einer Filmdicke von 24 mg/dm^2.

Fotoempfindliche Flüssigkeit

Hochmolekulare Verbindung: Novolakharz SK-135	0,9 g
Lichtabsorbierender Farbstoff: Verbindung, wie identifiziert in der Tabelle 7	0,027 g
Färbemittel: Victoria Pure Blue BOH	0,008 g
Lösungsmittel: Cyclohexanon/Chloroform (= 3 V/1 V)	12 g

[0098] Dann wurde die obenstehende fotoempfindliche lithografische Druckplatte auf eine Rotationstrommel montiert, und eine Scan-Belichtung wurde mittels eines Laserstrahls (480 mW), geformt durch Fokussieren eines YAG-Lasers (1064 nm, von Applied Techno K. K.) mittels einer Linse zu einem Strahldurchmesser von 30 µm, unter einer gelben Lampe durchgeführt. Danach wurde ein alkalischer Entwickler SDR-1 (für eine positive Druckplatte, hergestellt von Konica K. K.) 6fach verdünnt, und eine Entwicklung wurde 30 Sekunden lang bei 25°C durchgeführt. Aus der Maximalanzahl von Umdrehungen der Trommel, welche eine positive Bildlinie mit einer Breite von 30 µm ergab, wurde die Empfindlichkeit hinsichtlich des Energiewerts erhalten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

	Lichtabsorbierender Farbstoff	Empfindlichkeit (mJ/cm^2)
Beispiel 61	S-40	230
Beispiel 62	S-25	170
Beispiel 63	S-31	190
Beispiel 64	S-22	170
Beispiel 65	S-23	210
Beispiel 66	S-28	190
Beispiel 67	S-35	190

Beispiele 68 bis 73 und Referenzbeispiele 15 und 16

[0099] Dann wurde, in Hinsicht auf einige dieser fotoempfindlichen lithografischen Druckplatten, der Einfluss der Lichtintensität eines YAG-Laserstrahls mittels des folgenden Verfahrens untersucht.

[0100] Die Empfindlichkeit wurde nämlich auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 erhalten, außer dass der Halbleiter-Laser (830 nm, 40 mW) in Beispiel 11 zu dem obenstehenden YAG-Laser (1064 nm, 480 mW) verändert wurde, d. h. die Lichtintensität wurde durch Einstellen des Fokussierungsgrads mittels einer Linse verändert, und die jedem Strahldurchmesser entsprechende Empfindlichkeit wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 11 erhalten.

[0101] Die Ergebnisse der erhaltenen Empfindlichkeit sind in der Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8

Fotoempfindliche lithografische Druckplatte / Lichtintensität	Lithografische Druckplatte von Beispiel 61		Lithografische Druckplatte von Beispiel 64	
53×10^6 $mJ/s \cdot cm^2$	Beispiel 68	230 $mJ/s \cdot cm^2$	Beispiel 71	170$mJ/s \cdot cm^2$
$9{,}8 \times 10^6$	Beispiel 69	2140	Beispiel 72	1430
$4{,}8 \times 10^6$	Beispiel 70	6000	Beispiel 73	4500
$1{,}75 \times 10^6$	Referenz-Beispiel 15	> 8000	Referenz-Beispiel 16	> 8000

[0102] In der Tabelle 8 bedeutet "> 8000", dass mit 8000 mJ/cm^2 kein positives Bild erzeugt wurde (es wurde keine Auflösung des Bildbereichs beobachtet).

Referenzbeispiele

[0103] Wie in den folgenden Referenzbeispielen gezeigt, ist der ein positives Bild erzeugende Mechanismus der vorliegenden Erfindung deutlich verschieden von dem herkömmlichen Positivbild-erzeugenden Mechanismus, welcher mit einer fotochemischen Änderung einhergeht. In der fotoempfindlichen Schicht der vorliegenden Erfindung wird nämlich das Phänomen einer erhöhten Löslichkeit, gebildet an einem Teil, der einem Laser ausgesetzt wurde, durch Wärmebehandlung ohne weiteres vermindert, oder verschwindet. Dies wird nachstehend spezifisch durch Beispiele belegt.

Referenzbeispiele 17 bis 23

Herstellung einer Aluminiumplatte (II)

[0104] Eine Aluminiumplatte (Material: 1050, Härte: H16) mit einer Dicke von 0,24 mm wurde einer Entfettungsbehandlung bei 60°C während einer Minute in einer wässrigen Lösung von 5 Gew.-% Natriumhydroxid und dann einer elektrolytischen Ätzbehandlung in einer wässrigen Chlorwasserstoffsäurelösung mit einer Konzentration von 0,5 Mol/l bei einer Temperatur von 28°C bei einer Stromdichte von 55 A/dm^2 während einer Behandlungszeit von 40 Sekunden unterzogen. Danach wurde sie einer Desmut-Behandlung in einer wässrigen Natriumhydroxidlösung von 4 Gew.-% bei 60°C während 12 Minuten und danach einer Anodisierungsbehandlung in einer Schwefelsäurelösung von 20 Gew.-% bei einer Temperatur von 20°C bei einer Stromdichte von 3,5 A/dm^2 während einer Behandlungszeit von einer Minute unterzogen. Fernerhin wurde sie einer hydrothermischen Porenversiegelungsbehandlung mit heißem Wasser von 80°C während 20 Sekunden unterzogen, wodurch man eine Aluminiumplatte als Träger für eine lithografische Druckplatte (II) erhielt.

[0105] Eine fotoempfindliche Flüssigkeit, umfassend die folgenden Komponenten, wurde mittels eines Drahtstabes auf die durch das obenstehend beschriebene Verfahren hergestellte Aluminiumplatte (II) aufbeschichtet, und 2 Stunden lang bei 85°C getrocknet.

Fotoempfindliche Flüssigkeit

Hochmolekulare Verbindung: Eine solche, wie identifiziert in Tabelle 5	3,6 g
Lichtabsorbierender Farbstoff: S-53	0,12 g
Löslichkeitsunterdrückendes Mittel: Ein solches, wie identifiziert in der Tabelle 9, falls verwendet	0,72 g
Färbemittel: Victoria Pure Blue BOH	0,032 g
Cyclohexanon	37 g

[0106] In Hinsicht auf eine Probe der erhaltenen fotoempfindlichen Druckplatte wurde die Änderung der Auflösungseigenschaften eines belichteten Teils wie folgend untersucht.

[0107] Zuerst wurde jede Probe mittels eines Halbleiter-Lasers oder einer Hochdruck-Quecksilberlampe belichtet und dann entwickelt. Im erstgenannten Fall wurde die Exposition mit einer Belichtung von 200 mJ/cm^2 auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, und im letzteren Fall wurde die Exposition mittels eines Stufen-Tabletts mit einer Lichtmenge durchgeführt, welche eine deutliche Abstufung ergab. Dann wurde jede Probe auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 entwickelt.

[0108] Der verbleibende Anteil der fotoempfindlichen Schicht auf dem belichteten Teil des so erhaltenen positiven Bildes belief sich selbstverständlich auf 0%. Dann wurde eine andere, auf die gleiche Weise hergestellte fotoempfindliche Druckplatte unter denselben Bedingungen belichtet, und danach wurde vor dem Entwicklungsschritt ein Wärmebehandlungsschritt mit Halten bei 55°C während 20 Stunden eingefügt, wodurch die Auflösungseigenschaften des belichteten Teils verringert wurden und die fotoempfindliche Schicht an dem erhältlichen Positivbild-Teil nicht angemessen entfernt wurde, und gewöhnlicherweise wurde ein zurückbleibender Film beobachtet. In einem solchen Fall kann der verbleibende Anteil der fotoempfindlichen Schicht (X) an dem belichteten Teil erhalten werden durch Messen der Auflösungsraten der belichteten und nicht-belichteten Teile, und ein derartiger Wert wird ein Index für das Ausmaß der Reversibilität sein. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9

	Komponenten der fotoempfindlichen Schicht			Belichtungs-Lichtquelle	Verbleibender Anteil (X) der fotoempfindlichen Schicht
	Hochmolekulare Verbindung	Lichtabsorbierender Farbstoff	Löslichkeitsunterdrückendes Mittel		
Referenz-Beispiel 17	PR-4 *1	S-53	NQD	IR	66 %
Referenz-Beispiel 18	PR-4	S-53	NQD	UV	< 5 %
Referenz-Beispiel 19	SK-135 *2	S-53	-	IR	37 %
Referenz-Beispiel 20	PR-4	S-53	-	IR	62 %
Referenz-Beispiel 21	PR-4	S-53	Triphenylamin	IR	71 %
Referenz-Beispiel 22	PR-4	S-53	Ethylenglycol-diphenylether	IR	76 %
Referenz-Beispiel 23	PR-4	S-53	p-Toluolsulfonsäure-ester von Pyrogallol/ Aceton-Harz (Mw 2500), Veresterungs-verhältnis : 20 %	IR	87 %

[0109] In der Tabelle 9 repräsentiert, unter den Abkürzungen in der Spalte für "Belichtungs-Lichtquelle", IR denselben Halbleiter-Laser, wie verwendet in Beispiel 1, und UV repräsentiert eine Hochdruck-Quecksilberlampe.

[0110] In der Tabelle 9 repräsentiert eine Abkürzung "NQD" in der Spalte für "löslichkeitsunterdrückendes Mittel" Pentahydroxybenzophenon-Naphthochinondiazidsulfonsäureester, Veresterungsverhältnis: 85%.

[0111] *1 und *2: hergestellt von Sumitomo Dures Company

[0112] Aus den in der Tabelle 9 gezeigten Ergebnissen kann das Folgende angenommen werden. Zum Ersten sind die in den Referenzbeispielen 17 und 18 verwendeten fotoempfindlichen Schichten gleich, und sie enthielten Naphthochinondiazid und einen Infrarot-absorbierenden Farbstoff, aber im Falle von Referenzbeispiel 18, worin eine UV-Belichtung durchgeführt wurde, folgte eine bekannte fotochemische Änderung, und sogar auf dem Wege der Wärmebehandlung wurden die Auflösungseigenschaften durch die Belichtung beibehalten. Andererseits, wie gezeigt in Referenzbeispiel 17, wurden, in dem Fall, in welchem eine Belichtung mittels Infrarotlaser durchgeführt wurde, die Auflösungseigenschaften wesentlich verringert, und die fotoempfindliche Schicht blieb an dem belichteten Teil teilweise bestehen. Dies zeigt, dass im letztgenannten Fall die Änderung irgendeinem thermophysikalischen Veränderungsmechanismus zuzuschreiben ist, welcher sich von einer fotochemischen Änderung unterscheidet. Fernerhin wurde auch in den Fällen, in welchen Infrarot-Laser auf verschiedene fotoempfindliche Schichten angewandt wurde, gezeigt in den Referenzbeispielen 19 bis 23, ein zu Referenzbeispiel 17 ähnliches Verhalten aufgezeigt, und es wird angenommen, dass der Mechanismus der gleiche ist, wie in Referenzbeispiel 17.

Beispiele 74 bis 77 und Vergleichsbeispiele 3 und 4

[0113] Eine fotoempfindliche Flüssigkeit, umfassend die folgenden Komponenten, wurde mittels eines Drahtstabs auf eine Aluminiumplatte (I) aufbeschichtet, hergestellt durch das obenstehend beschriebene Verfahren, und 2 Minuten lang bei 85°C getrocknet, woran sich eine Stabilisierung in einem Ofen von 55°C anschloss, um eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte mit einer fotoempfindlichen Schicht mit einer Filmdicke von 20 mg/dm^2 zu erhalten.

Fotoempfindliche Flüssigkeit

Lichtabsorbierender Farbstoff: Verbindung, wie identifiziert in der Tabelle 10	0,02 g
Alkalilösliches Harz: m-Cresol/p-Cresol/Phenol-Novolakharz (SK-188)	0,5 g
Löslichkeitsunterdrückendes Mittel: Verbindung, wie identifiziert in Tabelle 10	Menge, wie identifiziert in Tabelle 10
Lösungsmittel: Cyclohexanon	5,5 g

[0114] Danach wurde eine Auswertung in Hinsicht auf die folgenden Punkte durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 gezeigt.

Sicherheitslicht-Eigenschaften

[0115] Die obenstehende fotoempfindliche lithografische Druckplatte wurde 5 Stunden lang an einer Position 1,5 m entfernt von zwei weißen Lampen von 40 W belichtet, und dann mit einem Entwickler entwickelt, hergestellt durch 6faches Verdünnen eines positiven Entwicklers SDR-1, hergestellt von Konika K. K., woraufhin die Reflektions-Dichte mittels eines Reflektions-Densitometers, hergestellt von der Macbeth Company, gemessen wurde, und selbige wurde in einen verbleibenden Film-Anteil umgewandelt.

Tabelle 10

	Lichtabsorbierender Farbstoff	Löslichkeitsunterdrückendes Mittel		Sicherheitslicht-Eigenschaften
		Typ	Menge (g)	
Beispiel 74	S-53	Y-1	0,1	100 %
Beispiel 75	S-53	Y-2	0,1	100 %
Beispiel 76	S-53	Y-3	0,1	100 %
Beispiel 77	S-53	keiner	-	100 %
Vergleichs-Beispiel 3	S-53	Y-4	0,025	67 %
Vergleichs-Beispiel 4	S-53	Y-5	0,025	86 %

[0116] In der Tabelle 10 repräsentieren die Abkürzungen in der Spalte für "Löslichkeitsunterdrückendes Mittel" die folgenden Verbindungen:
Y-1: Naphthylsulfonsäureester von Pyrogallol/Aceton-Harz (Mw = 2500), Veresterungsverhältnis: 20%
Y-2: p-Toluolsulfonsäureester von Pyrogallol/Aceton-Harz (Mw = 2500), Veresterungsverhältnis: 20%
Y-3: 2-Phenylethyl-p-tolunat
Y-4: Diphenyliodonium-p-toluolsulfonat
Y-5: Triphenylsulfoniumtrifluormethan

Beispiele 78 und Vergleichsbeispiele 5, 6 und 7

[0117] Eine fotoempfindliche Flüssigkeit, umfassend die folgenden Komponenten, wurde mittels eines Drahtstabs auf eine Aluminiumplatte (I) aufbeschichtet, hergestellt durch das obenstehend beschriebene Verfahren, und 2 Minuten lang bei 85°C getrocknet, woran sich eine Stabilisierung in einem Ofen von 55°C anschloss, um eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte zu erhalten, aufweisend eine fotoempfindliche Schicht mit einer Filmdicke von 20 mg/dm^2.

Fotoempfindliche Flüssigkeit

Lichtabsorbierender Farbstoff: Verbindung, wie identifiziert in der Tabelle 11	0,02 g
Alkalilösliches Harz: m-Cresol/p-Cresol/Phenol-Novolakharz (SK-188)	0,5 g
Löslichkeitsunterdrückendes Mittel: Verbindung, wie in identifiziert in Tabelle 11	Menge, wie identifiziert in Tabelle 11
Lösungsmittel: Cyclohexanon	5,5 g

[0118] Dann wurde eine Auswertung hinsichtlich der folgenden Punkte durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 gezeigt.

Brenn-Eigenschaften

[0119] Die obenstehende fotoempfindliche lithografische Druckplatte wurde 6 Minuten lang in einem Ofen bei 200°C erhitzt und dann 5 Minuten lang in Matsui-Reinigungsmittel (Reinigungsöl für die Druckerei) eingetaucht. Die Reflektionsdichte wurde mittels eines Reflektions-Densitometers, hergestellt von der Macbeth Company, gemessen, und der verbleibende Film-Anteil wurde ausgewertet.

Tabelle 11

	Lichtabsorbierender Farbstoff	Löslichkeitsunterdrückendes Mittel		Brenneigenschaften Eingetaucht für 5 Minuten
		Typ	Menge (g)	
Beispiel 78	S-53	Y-6	0,1	100 %
Vergleichs-Beispiel 5	S-53	Y-4	0,025	0 %
Vergleichs-Beispiel 6	S-53	Y-5	0,025	0 %
Vergleichs-Beispiel 7	S-53	keines	-	0 %

Y-4 Diphenyliodonium-p-toluolsulfonat
Y-5 Triphenylsulfoniumtrifluormethansulfonat
Y-6 Naphthochinondiazid-5-sulfonsäureester von Pyrogallol/Aceton-Harz (Veresterungsverhältnis: 20%)

[0120] Unter den löslichkeitsunterdrückenden Mitteln besitzt das Oniumsalz eine Fotoempfindlichkeit von sich aus, und folglich wurde die Menge so kontrolliert, dass die Absorption bei derselben Wellenlänge nicht übermäßig ist.

[0121] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, ein Verfahren zur Herstellung einer positiven fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte unter Verwendung einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung, welche ausgezeichnete Empfindlichkeits-Merkmale insbesondere gegenüber einem Nah-Infrarot-Laserstrahl aufweist, vorzusehen, welche keine Wärme-Nachbehandlung erfordert und den Betrieb unter Weißlicht möglich macht und eine sehr einfache Struktur besitzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte, welches einen Schritt des Scannens und Belichtens einer positiven fotoempfindlichen lithographischen Druckplatte mit einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung mit keiner Fotoempfindlichkeit gegenüber ultraviolettem Licht, welche einen Löslichkeitsunterschied in einem alkalischen Entwickler zwischen einem belichteten Teil und einem unbelichteten Teil aufweist, umfasst, welche als Komponenten zum Hervorrufen des Löslichkeitsunterschieds umfasst
(a) einen lichtabsorbierenden Farbstoff mit einem Absorptionsfrequenzbereich, welcher einen Teil oder die Gesamtheit des Wellenlängenbereichs von 650 bis 1.300 nm abdeckt, als fotothermisches Umwandlungsmaterial, und
(b) eine hochmolekulare Verbindung, deren Löslichkeit in einem alkalischen Entwickler hauptsächlich durch

eine Änderung, die sich von einer chemischen Änderung unterscheidet, veränderbar ist, welche auf einem Träger ausgebildet ist,
mittels einer Lichtstrahlung, welche zu einem Wellenlängenbereich von 650 bis 1.300 nm gehört und welche eine Lichtintensität von mindestens 2×10^6 mJ/s·cm^2 aufweist, die zur Ausbildung eines Bildes durch die hochmolekulare Verbindung ausreicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die fotoempfindliche Zusammensetzung weiterhin enthält
(c) ein löslichkeitsunterdrückendes Mittel, welches zum Senken der Auflösungsrate der Mischung, umfassend einen lichtabsorbierenden Farbstoff der Komponente (a) und eine hochmolekulare Verbindung der Komponente (b), in dem alkalischen Entwickler in der Lage ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, welches die Verwendung einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung umfasst, worin das fotothermische Umwandlungsmaterial (a) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus einem Cyaninfarbstoff, einem Polymethinfarbstoff, einem Squariliumfarbstoff, einem Croconiumfarbstoff einem Pyryliumfarbstoff und einem Thiopyryliumfarbstoff ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, welches die Verwendung einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung umfasst, worin die hochmolekulare Verbindung (b) ein Novolakharz und/oder ein Polyvinylphenolharz ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, welches die Verwendung einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung umfasst, worin das löslichkeitsunterdrückende Mittel (c) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus Sulfonsäureestern, Phosphorsäureestern, aromatischen Carbonsäureestern, Carbonsäureanyhdriden, aromatischen Ketonen, aromatischen Aldehyden, aromatischen Aminen und aromatischen Ethern, darstellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welches die Verwendung einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung umfasst, worin der lichtabsorbierende Farbstoff einen Absorptionsfrequenzbereich aufweist, welcher den Wellenlängenbereich von 650 bis 1.100 nm abdeckt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, welches die Verwendung einer positiven fotoempfindlichen Zusammensetzung umfasst, worin das löslichkeitsunterdrückende Mittel (c) mindestens eine Verbindung darstellt, welche zum Unterdrücken der Auflösungsrate der Mischung, umfassend die obengenannten Komponenten (a) und (b), in einem alkalischen Entwickler auf ein Niveau von maximal 80% in der Lage ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Lichtstrahlung zu einem Wellenlängenbereich von 650 bis 1.100 nm gehört.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die Lichtstrahlung eine Lichtintensität von mindestens $1{,}0 \times 10^7$ mJ/s·cm^2 aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, welches weiterhin den Schritt des Entwickelns mit einem alkalischen Entwickler nach dem Schritt des Scannens und Belichtens umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen