



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 794 T2** 2008.04.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 347 014 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 794.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 006 180.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.03.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.09.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 61/06** (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

B41M 5/36 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2002077817 **20.03.2002** **JP**

2002081044 **22.03.2002** **JP**

(73) Patentinhaber:

Fujifilm Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

Serikawa, Takeshi, Haibara-gun, Shizuoka, JP;

Kawauchi, Ikuo, Haibara-gun, Shizuoka, JP;

Tsuchiya, Mitsumasa, Haibara-gun, Shizuoka, JP;

Nakamura, Ippei, Haibara-gun, Shizuoka, JP

(54) Bezeichnung: **IR-photoempfindliche Zusammensetzung**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine infrarotempfindliche fotoempfindliche Zusammensetzung, insbesondere betrifft sie eine infrarotempfindliche fotoempfindliche Zusammensetzung für die Verwendung in der bildbildenden Schicht eines Vorläufers einer positiven lithografischen Druckplatte für die sogenannte direkte Plattenherstellung, die zur direkten Plattenherstellung aus Digitalsignalen, wie beispielsweise Computerdaten, geeignet ist.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Als das System der direkten Plattenherstellung aus Digitalsignalen, wie beispielsweise Computerdaten, sind Systeme durch (1) Elektrofotografie, (2) Photopolymerisation durch eine Kombination der Belichtung mit einem Ar-Laser und Nacherhitzen, (3) Laminieren eines fotoempfindlichen Silbersalzmaterials auf ein fotoempfindliches Harz, (4) einen Silbervorlagen-Typ und (5) Durchschlag einer Silicongummischicht durch Entladungsdurchschlag und Laserstrahlen bekannt.

[0003] Ein Verfahren unter Verwendung der Elektrofotografie von (1) ist jedoch kompliziert in den Verfahren, wie beispielsweise Elektrifizierung, Belichtung und Entwicklung und erfordert eine aufwendige Anlage mit großen Abmessungen. Ein Verfahren (2) erfordert zusätzlich zu einem Nacherhitzungsprozess hochempfindliche Druckmaterialien und die Handhabung bei Tageslicht ist schwierig. Weil Verfahren (3) und (4) Silbersalze verwenden, ist die Verarbeitung kompliziert und unwirtschaftlich. Ein Verfahren (5) ist ein Verfahren, das vergleichsweise die Vollendung erreicht, ein Problem der Beseitigung von Siliconresten auf der Platte, verbleibt jedoch.

[0004] Andererseits war die Entwicklung von Lasern in den vergangenen Jahren bemerkenswert und insbesondere sind Festkörperlaser geringer Größe und Halbleiterlaser mit Emissionsbereichen im Nahinfrarot bis Infrarot mit hoher Ausgangsleistung ohne weiteres erhältlich. Der Laser ist sehr nützlich als die Belichtungslichtquelle für die direkte Plattenherstellung aus Digitalsignalen, wie Computerdaten, in den Aspekten der Kompaktheit des Plattenherstellungssystems, des Umgebungslichts bei der Plattenherstellungsarbeit und den Kosten der Plattenherstellungsmaterialien.

[0005] Als herkömmliche lithografische Druckplattenmaterialien offenbart die japanische Patentpublikation Nr. 27919/1971 ein Verfahren der Bildung eines Bildes durch Erhitzen in Übereinstimmung mit Daten eines Druckmaterials, das eine Aufzeichnungsschicht enthält, der eine Polymerverbindung oder eine Zusammensetzung, die vor dem Erhitzen unlöslich oder leicht löslich ist, und in einem Lösungsmittel unter Erhitzen löslich wird, zugemischt ist, und das japanische offengelegte Patent Nr. 69192/1981 offenbart ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einer wärmeempfindlichen Schicht, die ein Phenolharz vom Novolak-Typ und einen Ruß enthält. Diese Patente offenbaren jedoch nur Beispiele des Falls, wo Bilder ohne Verwendung von Laserstrahlen aufgezeichnet werden, und wenn Bilder durch Laser mit Emissionsbereichen von Nahinfrarot bis Infrarot als Belichtungslichtquellen im Fall der direkten Plattenherstellung aus Digitaldaten, wie beispielsweise Computern, aufgezeichnet werden, können gute gedruckte Substanzen nicht notwendigerweise erhalten werden infolge der Hintergrundfleckbildung und der Verringerung der Lebensdauer. Um gute gedruckte Substanzen zu erhalten ist es notwendig, dass ein belichteter Bereich (ein Nichtbildbereich) leicht aufgelöst wird und ein belichteter Bereich (ein Bildbereich) verbleibt durch Alkalientwicklungsverarbeitung nach der Belichtung und der verbleibende Bildbereich eine gute Dauerhaftigkeit hat. Das heißt, es wird angenommen, dass, weil die Aufzeichnungseigenschaft des Bildes nicht gut ist, der Nichtbildbereich mit Schwierigkeit aufgelöst wird und der Bildbereich leicht aufgelöst wird, wenn in den gut bekannten Techniken von oben Laserstrahlen verwendet werden.

[0006] Um mit diesen Problemen der früheren Techniken zurechtzukommen, offenbart das japanische offengelegte Patent Nr. 285275/1995, als die bildbildende Schicht, ein Bildaufzeichnungsmaterial zu verwenden, das einen Binder, eine Substanz, die Licht absorbiert und Wärme erzeugt, und eine Substanz, die durch Hitze zersetzbar ist und die Löslichkeit des Binders in dem Zustand, in dem sie nicht zersetzt ist, wesentlich verringert, enthält, um so ein lithografisches Druckplattenmaterial mit guter Aufzeichnungseigenschaft zu erhalten, das zur direkten Plattenherstellung aus Digitalsignalen, wie Computerdaten, unter Verwendung herkömmlicher Verarbeitungsgeräte und Druckmaschinen so wie sie sind, geeignet ist.

[0007] Ferner offenbart das japanische offengelegte Patent Nr. 215693/2001 ein bildbildendes Material mit

einer positiven bildbildenden Schicht, die einen Säureerzeuger und eine säurezersetzbare Verbindung enthält.

[0008] Ferner offenbart das offengelegte japanische Patent Nr. 282643/1998, dass dadurch, dass eine positive fotoempfindliche Zusammensetzung, die eine Licht-zu-Wärme-Umwandlungssubstanz und ein alkalilösliches Harz enthält, eine organische Säure enthält, der Restfilmanteil in dem unbelichteten Bereich verbessert werden kann.

[0009] Darüber hinaus offenbart das offengelegte japanische Patent Nr. 324808/2001 eine positive fotoempfindliche Zusammensetzung, die in speziellen Gewichtsanteilen eine Licht-zu-Wärme-Umwandlungssubstanz, ein Novolak-Harz und ein Acrylatharz, das eine (Meth)acrylsäure und einen (Meth)acrylsäureester enthält, enthält und dass eine hohe Geschwindigkeit und eine Verbesserung des Restfilmanteils in dem unbelichteten Bereich erhalten werden kann.

[0010] In den oben offenbarten Techniken ist jedoch eine weitere Verbesserung in den Punkten der Verarbeitbarkeit (Entwicklungsspielraum) und Lebensdauer in dem Fall, dass sich die Aktivität der Entwicklerlösung ändert, erwünscht.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Es ist ein erfindungsgemäßes Ziel, die Nachteile der Techniken des Standes der Technik zu überwinden und eine infrarotempfindliche fotoempfindliche Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Verarbeitbarkeit (Entwicklungsspielraum) selbst mit einer erschöpften Entwicklerlösung mit verringerter Aktivität sowie Lebensdauer zeigt, wenn sie in der Bildbildungsschicht und dergleichen eines lithografischen Druckplattenvorläufers verwendet wird.

[0012] Das obige erfindungsgemäße Ziel wurde mit den folgenden Mitteln erreicht.

(1) Einer infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung, umfassend:

(A) ein Harz;

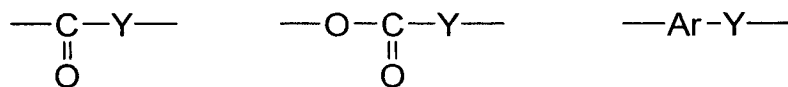
(B) ein Novolak-Harz; und

(C) eine Licht-zu-Wärme-Umwandlungssubstanz,

wobei das Harz (A) als Copolymerkomponenten mindestens (1) ein Monomer mit Formel (I); und (2) mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus einem (Meth)acrylester, einem (Meth)acrylamidderivat, Styrol und einem Styrolderivat, aufweist:



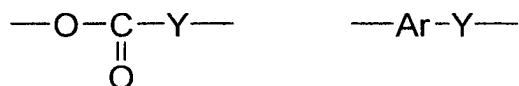
worin R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet; und X eine Arylengruppe oder eine der Gruppen bedeutet, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:



worin Y eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe bezeichnet und Ar eine Arylengruppe bezeichnet.

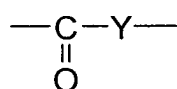
(2) Der infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung gemäß (1) oben, in der X eine Arylengruppe bezeichnet.

(3) Der infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung gemäß (1) oben, in der X eine der Gruppen bezeichnet, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:



worin Y eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe bezeichnet und Ar eine Arylengruppe bezeichnet.

(4) Der infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung gemäß (1) oben, in der X eine Gruppe bezeichnet, die wiedergegeben ist durch die folgende Formel:

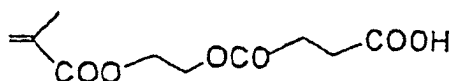


worin Y - NR_2 -Z- bezeichnet, R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bezeichnet und Z eine zweiwertige

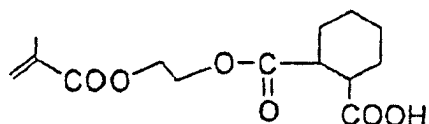
tige Verknüpfungsgruppe bezeichnet.

(5) Der infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung gemäß (1) oben, in der die Komponente (1) ein Monomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den folgenden Verbindungen (a-29), (a-33), (a-34), (a-35) und (a-36):

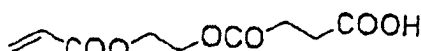
a-29



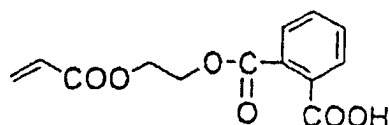
a-33



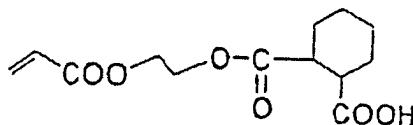
a-34



a-35



a-36



[0013] Mit den obigen Mitteln kann eine infrarotempfindliche fotoempfindliche Zusammensetzung, die einen ausgezeichneten Entwicklungsspielraum und Lebensdauer zeigt, ohne Verwendung einer säurezersetzbaren Verbindung erhalten werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0014] Die infrarotempfindliche fotoempfindliche Zusammensetzung in der vorliegenden Erfindung wird nachstehend ausführlich beschrieben.

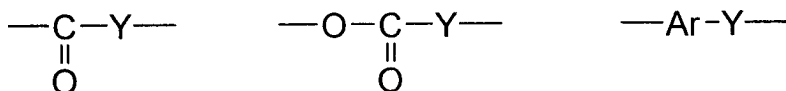
[0015] Das Harz (A), das in der erfindungsgemäßen infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung verwendet werden kann, hat als Copolymerkomponenten mindestens (1) ein Monomer mit Formel (I) und (2) mindestens eine andere Verbindung als Monomer (1), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem (Meth)acrylester, einem (Meth)acrylamidderivat, Styrol und einem Styrolderivat [wird beschrieben]. (Entsprechende Copolymerkomponenten werden manchmal als Copolymerkomponente (1) und Copolymerkomponente (2) bezeichnet.)

[0016] In dieser Beschreibung werden Acryl und Methacryl gemeinsam als (Meth)acryl bezeichnet. Die Bezeichnung "eingeschlossen ein (Meth)acrylester als die Copolymerkomponente" meint, dass zumindest entweder ein Acrylester oder ein Methacrylester als die Copolymerkomponente enthalten ist. Dies trifft ähnlich auf das später beschriebene (Meth)acrylamidderivat zu.

[0017] Die Copolymerkomponente (1) des Harzes (A), das in der erfindungsgemäßen infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung verwendet wird, umfasst mindestens ein Monomer, das durch Formel (I) wiedergegeben ist.

[0018] In Formel (I) bezeichnet R, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe und vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0019] X bezeichnet eine Arylengruppe, die einen Substituenten oder eine der folgenden Formeln haben kann:

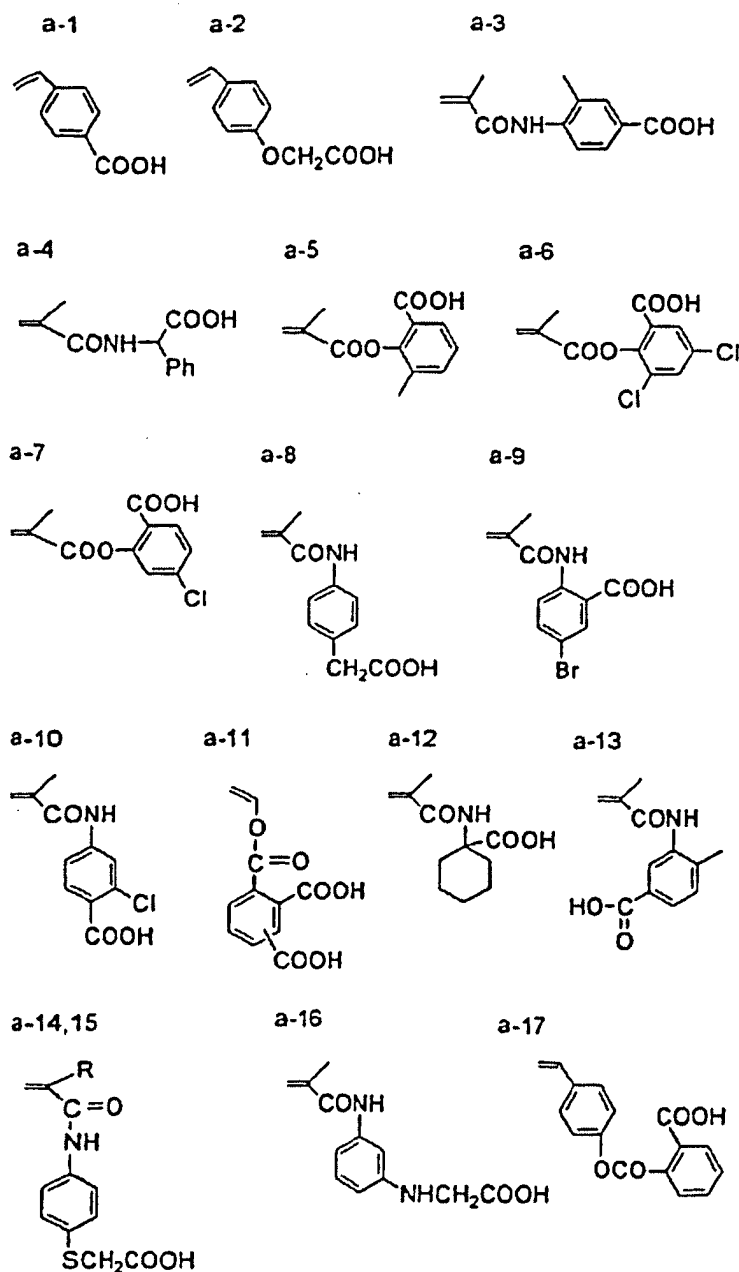


worin Y eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe bezeichnet und Ar eine Arylengruppe bezeichnet. Y und Ar können einen Substituenten haben.

[0020] Als die durch Y wiedergegebene zweiwertige Verknüpfungsgruppe können beispielsweise eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Iminogruppe und eine Arylenoxygruppe, von denen jede einen Substituenten haben kann, genannt werden. Die Beispiele der Substituenten schließen eine Alkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, ein Halogenatom, eine Phenylgruppe, eine Dimethylaminogruppe, eine Ethylenoxidgruppe, eine Vinylgruppe und eine o-Carboxybenzoyloxygruppe ein.

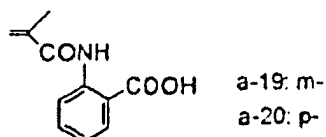
[0021] Wenn $X-C(=O)-Y$ bezeichnet, kann $Y-NR_2-Z$ sein, worin R_2 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bezeichnet und Z eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe bezeichnet. Als die durch Z wiedergegebene zweiwertige Verknüpfungsgruppe kann als Beispiel dieselbe Gruppe wie das zuvor genannte Y genannt werden.

[0022] Die speziellen Beispiele von Monomeren, die durch Formel (I) wiedergegeben sind, sind nachstehend gezeigt, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt.

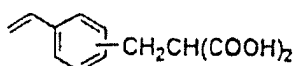


a-14: R = -H, a-15: R = -CH₃

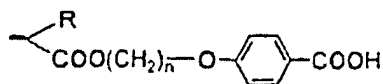
a-18,19,20



a-21

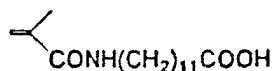


a-22,23,24

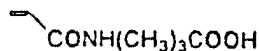
a-22: R= -CH₃, n=4a-23: R= -CH₃, n=6

a-24: R= -H, n=6

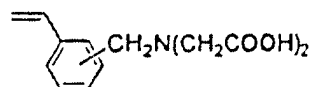
a-25



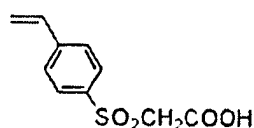
a-26



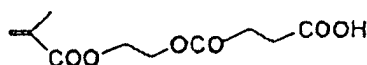
a-27



a-28



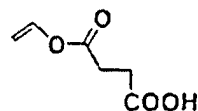
a-29



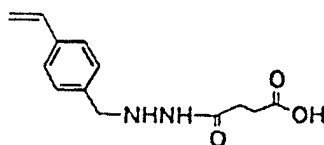
a-30



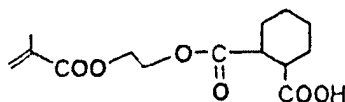
a-31



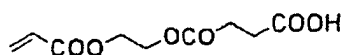
a-32



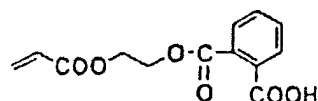
a-33



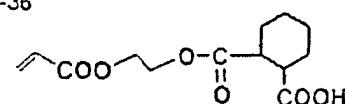
a-34



a-35



a-36



[0023] Unter den Beispielen von Monomeren, die durch Formel (I) wiedergegeben sind, wie die obigen, sind die Verbindungen (a-29), (a-33), (a-34), (a-35) und (a-36) bevorzugt.

[0024] Der Anteil eines Monomers mit Formel (I) in dem Harz (A) ist vorzugsweise 1 bis 90 mol%, mehr bevorzugt 2 bis 50 mol% und noch mehr bevorzugt 5 bis 30 mol%. Wenn der Anteil eines Monomers geringer ist als der obige Bereich, verringert sich die Entwicklungsfähigkeit in Alkali, und wenn der Anteil größer ist als dieser Bereich, erniedrigt sich der Filmrestanteil in nachteiliger Weise.

[0025] Die Copolymerkomponente (2) des Harzes (A) umfasst mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem (Meth)acrylester, einem (Meth)acrylamidderivat und einem Styrolderivat. Die Copolymerkomponente (2) kann eine Verbindung umfassen, ausgewählt aus einem (Meth)acrylester, einem (Meth)acrylamidderivat und einem Styrolderivat, kann beliebig zwei dieser Verbindungen umfassen oder kann drei oder mehr Verbindungen umfassen. Das heißt, die Copolymerkomponente (2) des Harzes (A) kann z.B. vier Arten insgesamt von zwei Verbindungen, ausgewählt aus (Meth)acrylestern, und zwei Verbindungen, ausgewählt aus Styrolderivaten, umfassen.

[0026] Der (Meth)acrylester der Copolymerkomponente (2) ist in der vorliegenden Erfindung ein substituierter oder unsubstituierter Alkylester oder Arylester. Als die Alkylgruppe lassen sich als Beispiele z.B. Methyl, Ethyl,

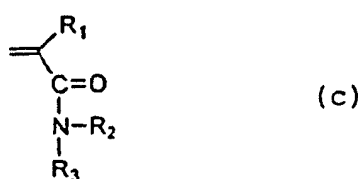
n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl und 2-Ethylhexyl anführen. Als die Arylgruppe lassen sich als Beispiele z.B. Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl und Benzyl nennen. Die Alkylgruppe und Arylgruppe können substituiert sein und als die Substituenten lassen sich beispielsweise z.B. eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, ein Halogenatom, eine Phenylgruppe, eine Dimethylaminogruppe, eine Ethylenoxidgruppe, eine Vinylgruppe und eine o-Carboxybenzoyloxygruppe anführen.

[0027] Als die erfindungsgemäßen Acrylester werden vorzugsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat und n-Butylmethacrylat verwendet.

[0028] Die (Meth)acrylester können in der vorliegenden Erfindung alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0029] Der Anteil von (Meth)acrylestern in dem Harz (A) ist vorzugsweise 0 bis 95 mol%, mehr bevorzugt 5 bis 90 mol% und noch mehr bevorzugt 10 bis 80 mol%.

[0030] Die (Meth)acrylamidderivate, welche die erfindungsgemäße Copolymerkomponente (2) bilden, sind nicht besonders beschränkt, solange sie Derivate von (Meth)acrylamid sind, jedoch wird ein (Meth)acrylamidderivat, das durch Formel (c) wiedergegeben ist, bevorzugt verwendet:



worin R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet, R_2 und R_3 jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bezeichnet, mit der Maßgabe, dass R_2 und R_3 nicht gleichzeitig ein Wasserstoffatom bezeichnen.

[0031] R_1 bezeichnet ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe und vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

[0032] Als die durch R_2 und R_3 wiedergegebene Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen können als Beispiele z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl und 2-Ethylhexyl genannt werden. Als die Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen seien als Beispiele z.B. Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl angeführt. Die Alkylgruppe und Arylgruppe können substituiert sein und z.B. eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, ein Halogenatom, eine Phenylgruppe, eine Dimethylaminogruppe, eine Ethylenoxidgruppe, eine Vinylgruppe und o-Carboxybenzoyloxygruppe seien als Beispiele der Substituenten genannt. R_2 und R_3 bezeichnen jedoch nicht gleichzeitig ein Wasserstoffatom.

[0033] Die speziellen Beispiele der (Meth)acrylamidderivate sind unten gezeigt, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt.

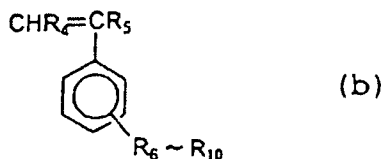
- (c-1) N-tert-Butylacrylamid
- (c-2) N-(n-Butoxymethyl)acrylamid
- (c-3) N-tert-Butylmethacrylamid
- (c-4) N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)acrylamid
- (c-5) N,N-Dimethylmethacrylamid
- (c-6) N,N-Dimethylacrylamid
- (c-7) N-Isopropylacrylamid
- (c-8) N-Methylmethacrylamid
- (c-9) N-Phenylmethacrylamid
- (c-10) N-[3-(Dimethylamino)propyl]acrylamid

[0034] In der Copolymerkomponente (2) kann das (Meth)acrylamidderivat alleine verwendet werden oder es kann in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0035] Der Anteil (Meth)acrylamidderivate in dem Harz (A) ist vorzugsweise 0 bis 95 mol%, mehr bevorzugt 5 bis 90 mol% und noch mehr bevorzugt 20 bis 80 mol%.

[0036] Die Styrollderivate, welche die erfindungsgemäße Copolymerkomponente (2) bilden, sind nicht besonders beschränkt, solange sie Derivate von Styrol, anders als die Copolymerkomponente (1), die in dem Harz

vorliegt, sind; jedoch wird ein Styrol/Styrolderivat, das durch Formel (b) wiedergegeben ist, bevorzugt verwendet:



worin R_4 , R_5 und R_6 bis R_{10} jeweils ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten bezeichnen.

[0037] Die durch R_4 , R_5 und R_6 bis R_{10} wiedergegebenen Substituenten sind nicht besonders beschränkt und z.B. eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe und ein Halogenatom seien als Beispiele der Substituenten genannt. R_4 , R_5 und R_6 bis R_{10} können unter Bildung eines Rings verbunden sein.

[0038] Die speziellen Beispiele von Styrolderivaten sind nachstehend gezeigt, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt.

(b-1) 4-Bromstyrol

(b-2) β -Bromstyrol

(b-3) 4-Chlor- α -methylstyrol

(b-4) 3-Chlorstyrol

(b-5) 4-Chlorstyrol

(b-6) 2,6-Dichlorstyrol

(b-7) 2-Fluorstyrol

(b-8) 3-Fluorstyrol

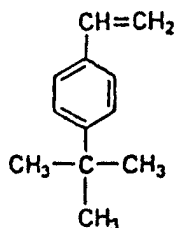
(b-9) 4-Fluorstyrol

(b-10) Methylstyrol

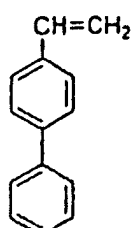
(b-11) Vinyltoluol

(b-12) trans- β -Methylstyrol

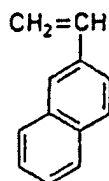
b-13



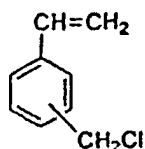
b-14



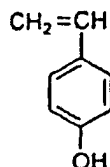
b-15



b-16



b-17



[0039] Zusätzlich zu den obigen seien Styrol, Vinylbenzoesäure, Methylvinylbenzoat, Hydroxystyrol, Natrium-p-styrolsulfonat, Kalium-p-styrolsulfinat, p-Aminomethylstyrol und 1,4-Divinylbenzol als Beispiele genannt. Die oben beschriebenen Styrolerivate können alleine oder zu zweit oder in Kombination verwendet werden.

[0040] Der Anteil Styrolerivate in dem Harz (A) ist vorzugsweise 0 bis 95 mol%, mehr bevorzugt 5 bis 90 mol% und noch mehr bevorzugt 20 bis 80 mol%.

[0041] Das Harz (A), das die Copolymerkomponenten (1) und (2) enthält, zeigt selbst vorteilhafte Eigenschaften, z.B. einen vorteilhaften Entwicklungsspielraum; jedoch können weitere Verbesserungen anderer unterschiedlicher Eigenschaften oder Modifikationen erhalten werden durch die Copolymerisation mit der dritten Copolymerkomponente. Beispielsweise schließen andere unterschiedliche Eigenschaften chemische Beständig-

keit, Lebensdauer, Empfindlichkeit, Entwicklungsfähigkeit usw. ein. Als die dritten Copolymerkomponenten seien als Beispiele Acrylester, Acrylnitril, Maleimid, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon usw. genannt.

[0042] Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Harzes (A) ist in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 5.000 bis 200.000, mehr bevorzugt 10.000 bis 120.000, noch mehr bevorzugt 10.000 bis 100.000, ganz besonders bevorzugt 20.000 bis 80.000 und am meisten bevorzugt 30.000 bis 60.000. Wenn das Molekulargewicht zu gering ist, kann eine ausreichende Beschichtung nicht erhalten werden und wenn es zu groß ist, wird die Entwicklungsfähigkeit tendenziell verschlechtert.

[0043] Herkömmlich bekannte Pfropfcopolymerisationsverfahren, Blockcopolymerisationsverfahren und statistische Copolymerisationsverfahren können für die Copolymerisation verwendet werden.

[0044] Wenn die erfindungsgemäße infrarotempfindliche fotoempfindliche Zusammensetzung in einer fotoempfindlichen Schicht einer lithografischen Druckplatte verwendet wird, ist das Harz (A) vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfeststoffanteil, mehr bevorzugt 1 bis 40 Gew.%, noch mehr bevorzugt 2 bis 30 Gew.% und am meisten bevorzugt 5 bis 20 Gew.% enthalten. Wenn der Anteil des Harzes (A) mehr als 50 Gew.% ist, verringert sich beim Brennen die Lebensdauer in nachteiliger Weise.

[0045] Als nächstes wird das erfindungsgemäße Novolak-Harz (B) nachstehend ausführlich beschrieben.

[0046] Als das Novolak-Harz werden erfindungsgemäß bevorzugt Novolak-Harze, z.B. Phenol-Formaldehyd-Harze, m-Kresol-Formaldehyd-Harze, p-Kresol-Formaldehyd-Harze, gemischte m-/p-Kresol-Formaldehyd-Harze und gemischte Phenol-Kresol (beliebige m-, p- oder m-/p-Mischungen können verwendet werden) -Formaldehyd-Harze und Pyrogallol-Aceton-Harze verwendet.

[0047] Wie in US 4,123,279 offenbart ist, seien als Beispiele Kondensationspolymerisationsprodukte von Phenol und Formaldehyd mit einer Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen als einem Substituenten, z.B. t-Butylphenol-Formaldehyd-Harze und Octylphenol-Formaldehyd-Harze genannt. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht solcher Kondensationspolymerisationsprodukte ist vorzugsweise 500 oder mehr, mehr bevorzugt 1.000 bis 700.000, und das zahlenmittlere Molekulargewicht ist vorzugsweise 500 oder mehr und mehr bevorzugt 750 bis 650.000. Der Dispersionsgrad (gewichtsmittleres Molekulargewicht/zahlenmittleres Molekulargewicht) der Kondensationspolymerisationsprodukte ist vorzugsweise 1,1 bis 10.

[0048] Wenn die erfindungsgemäße infrarotempfindliche fotoempfindliche Zusammensetzung in einer fotoempfindlichen Schicht einer lithografischen Druckplatte verwendet wird, ist es bevorzugt, dass ein Novolak-Harz für die erfindungsgemäße Verwendung in einem Anteil von 10 bis 95 Gew.% der Gesamtfeststoffanteile der fotoempfindlichen Schicht und mehr bevorzugt von 20 bis 90 Gew.% verwendet werden sollte. Wenn der Anteil des Novolak-Harzes weniger als 10 Gew.% ist, ist der Effekt der Verbesserung der Lebensdauer durch die Brennbehandlung gering und die fotoempfindliche Zusammensetzung ist in einigen Fällen unbrauchbar.

[0049] Es ist bevorzugt, außer Novolak-Harzen weitere in Wasser unlösliche und in einer wässrigen Alkalilösung lösliche (nachfolgend bloß als alkalilösliche Harze bezeichnet) Harze zu der erfindungsgemäßen infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung hinzuzufügen.

[0050] Die Beispiele alkalilöslicher Harze schließen z.B. Polyhydroxystyrol, Hydroxystyrolpolyhalogenid, N-(4-Hydroxyphenyl)methacrylamid-Copolymere, Hydrochinon-Monomethacrylat-Copolymere, die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 28244/1995 offenbarten Sulfonylimid-Polymere und die im offengelegten japanischen Patent Nr. 36184/1995 offenbarten Carboxylgruppen-enthaltenden Polymere ein. Zusätzlich können auch unterschiedliche alkalilösliche hochmolekulargewichtige Verbindungen, wie beispielsweise die Acrylatharze mit einer phenolischen Hydroxylgruppe, wie sie in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 34711/1976 offenbart sind, die Acrylatharze mit einer Sulfonamidogruppe, wie sie in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 866/1990 offenbart sind, und Urethanharze ebenso verwendet werden.

[0051] Diese alkalilöslichen hochmolekulargewichtigen Verbindungen haben vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 500 bis 20.000 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 60.000. Diese alkalilöslichen hochmolekulargewichtigen Verbindungen können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden, und sie werden in einer Menge von 80 Gew.% oder weniger, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, verwendet.

[0052] Ferner ist es, um die Sensibilisierungseigenschaft eines Bildes zu verbessern, bevorzugt, wie in US 4,123,279 offenbart ist, Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd mit einer Alkylgruppe mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen als einen Substituenten, z.B. t-Butylphenol-Formaldehyd-Harze und Octylphenol-Formaldehyd-Harze zu verwenden.

[0053] Diese alkalilöslichen Harze werden allgemein in einer Menge von 90 Gew.% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, verwendet. Hochmolekulargewichtige Verbindungen mit einer beliebigen funktionellen Gruppe aus phenolischer Hydroxylgruppe, einer Sulfonamidogruppe und einer aktiven Imidogruppe im Molekül werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt als die anderen alkalilöslichen Harze verwendet.

[0054] Ein Licht-zu-Wärme-Umwandlungsmittel (C) (nachfolgend auch als "Komponente (C)" bezeichnet) wird zu der erfindungsgemäßen infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung hinzugefügt.

[0055] Die Licht-zu-Wärme-Umwandlungsmittel (C) für die erfindungsgemäße Verwendung sind nicht besonders beschränkt, solange sie Substanzen sind, die Infrarotstrahlung absorbieren und Wärme erzeugen. Zusätzlich zu Infrarotabsorbierenden Farbstoffen können verschiedene Pigmente, die als Infrarot-absorbierende Pigmente bekannt sind, sowie Infrarot-absorbierende Farbstoffe neben den beispielhaft genannten verwendet werden.

[0056] Als solche Pigmente können handelsübliche Pigmente und Pigmente, die beschrieben sind in Color Index (C.I.) Handbook, Saishin Ganryo Binran (Handbook of the Latest Pigments), zusammengestellt von Nippon Ganryo Gijutsu Kyokai (1977), Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (Applied Techniques of the Latest Pigments), CMC Publishing Co. (1986) und Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Techniques), CMC Publishing Co. (1984) verwendet werden.

[0057] Als die Arten von Pigmenten, die erfindungsgemäß verwendet werden können, können beispielsweise Schwarzpigmente, Gelbpigmente, Orangepigmente, Braunpigmente, Rotpigmente, Purpurpigmente, Blaupigmente, Grünpigmente, Fluoreszenzpigmente, Metallpulverpigmente und Polymer-Konjugationsfarbstoffe genannt werden. Im einzelnen können unlösliche Azopigmente, Azolackpigmente, Kondensations-Azopigmente, Chelat-Azopigmente, Pigmente der Phthalocyanin-Reihe, Pigmente der Anthrachinon-Reihe, Pigmente der Perylen-Reihe, Pigmente der Perinon-Reihe, Pigmente der Thioindogo-Reihe, Pigmente der Chinacridon-Reihe, Pigmente der Dioxazin-Reihe, Pigmente der Isoindolinon-Reihe, Pigmente der Chinophthalon-Reihe, Farbstoff-Lack-Pigmente, Azinpigmente, Nitrosopigmente, Nitropigmente, natürliche Pigmente, Fluoreszenzpigmente, anorganische Pigmente und Ruß verwendet werden.

[0058] Diese Pigmente können ohne Oberflächenbehandlung verwendet werden oder können oberflächenbehandelt werden. Als die Verfahren der Oberflächenbehandlung kann beispielsweise ein Verfahren der Oberflächenbeschichtung mit einem Harz und einem Wachs, ein Verfahren des Anhaftenlassens eines Tensids und ein Verfahren der Konjugation einer Reaktivsubstanz (z.B. eines Silanhaftvermittlers, einer Epoxyverbindung und Polyisocyanat) an die Oberfläche eines Pigments genannt werden. Diese Oberflächenbehandlungsverfahren sind in Kinzoku Sekken no Seishitsu to Oyo (Natures and Applications of Metal Soaps), Saiwai Shobo Co., Insatsu Ink Gijutsu (Printing Ink Techniques), CMC Publishing Co. (1984) und Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (Applied Techniques of the Latest Pigments), CMC Publishing Co. (1986) beschrieben.

[0059] Die Pigmente haben eine Partikelgröße von vorzugsweise 0,01 bis 10 µm, mehr bevorzugt von 0,05 bis 1 µm und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 µm. Wenn die Partikelgröße dieser Pigmente weniger als 0,01 µm ist, ist es schwierig, die Stabilität der Dispersion in der Beschichtungslösung einer Aufzeichnungsschicht zu erhalten, und wenn die Partikelgröße 10 µm übersteigt, kann eine gleichförmige Aufzeichnungsschicht nicht erhalten werden.

[0060] Gut bekannte Dispersionsverfahren, die bei der Herstellung von Farben und Tonern verwendet werden, können als die Dispergierv Verfahren von Pigmenten verwendet werden. Die Beispiele des Dispergiergeräts schließen einen Ultraschall disperger, eine Sandmühle, einen Attritor, eine Perlmühle, eine Supermühle, eine Kugelmühle, einen Impeller, einen Disperger, eine KD-Mühle, eine Kolloidmühle, ein Dynatron, eine Dreiwalzenmühle und einen Druckknetter ein, und Details des Dispergiergeräts sind ausführlich in Saishin Ganryo Oyo Gijutsu (Applied Techniques of the Latest Pigments), CMC Publishing Co. (1986) beschrieben.

[0061] Als Farbstoffe für diesen Zweck können handelsübliche Farbstoffe und gut bekannte Farbstoffe, die beschrieben sind z.B. in Senryo Binran (Dye Handbook), zusammengestellt von Vuki Gosei Kagaku Kyokai

(1970) verwendet werden. Die speziellen Beispiele dieser Farbstoffe schließen Azofarbstoffe, Metallkomplex-Azofarbstoffe, Pyrazolon-Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, Carboniumfarbstoffe, Chinoniminfarbstoffe, Methinfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe ein.

[0062] Von den oben beschriebenen Pigmenten und Farbstoffen werden diejenigen, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen absorbieren, besonders bevorzugt verwendet in dem Punkt, dass sie geeignet sind für die Verwendung bei Lasern, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen emittieren.

[0063] Als solche Pigmente, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen absorbieren, werden Ruße bevorzugt verwendet. Ferner können als Farbstoffe, die Infrarotstrahlen oder Nahinfrarotstrahlen absorbieren, z.B. die Cyaninfarbstoffe, die in den offengelegten japanischen Patenten Nrn. 124246/1983, 84356/1984, 202829/1984 und 78787/1985 beschrieben sind, die Methinfarbstoffe, die in den offengelegten japanischen Patenten Nrn. 173696/1983, 181690/1983 und 194595/1983 beschrieben sind, die Naphthochinonfarbstoffe, die in den offengelegten japanischen Patenten Nrn. 112793/1983, 224793/1983, 48187/1984, 73996/1984, 52940/1985 und 63744/1985 beschrieben sind, die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 112792/1983 offenbarten Squaryliumfarbstoffe und die im britischen Patent 434,875 offenbarten Cyaninfarbstoffe als Beispiele genannt werden.

[0064] Ferner werden auch die Nahinfrarot-absorbierenden Sensibilisierungsfarbstoffe, die in US 5,156,938 offenbart sind, bevorzugt verwendet. Zusätzlich werden die in US 3,881,924 offenbarten substituierten Arylbenzo(thio)pyryliumsalze, die im offengelegten japanischen Patent Nr. 142645/1982 (entsprechend US 4,327,169) offenbarten Trimethinthiapyryliumsalze, die in den offengelegten japanischen Patenten Nrn. 181051/1983, 220143/1983, 41363/1984, 84248/1984, 84249/1984, 146063/1984 und 146061/1984 offenbarten Verbindungen der Pyrylium-Reihe, die im offengelegten japanischen Patent Nr. 216146/1984 offenbarten Cyaninfarbstoffe, die in US 4,283,475 offenbarten Pentamethin-Thiopyryliumsalze, die in den japanischen Patentpublikationen Nr. 13514/1993 und 19702/1993 offenbarten Pyryliumverbindungen besonders bevorzugt verwendet und als handelsübliche Produkte werden Epolight III-178, Epolight III-130 und Epolight III-125 (hergestellt von Epoline) besonders bevorzugt verwendet.

[0065] Als weitere Beispiele besonders bevorzugter Farbstoffe können beispielsweise die Nahinfrarot-absorbierenden Farbstoffe genannt werden, die in US 4,756,993 als Formeln (I) und (II) offenbart sind.

[0066] Diese Pigmente oder Farbstoffe werden in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Materials verwendet, und im Fall von Farbstoffen kann besonders bevorzugt die Menge von 0,1 bis 10 Gew.% und im Fall von Pigmenten besonders bevorzugt die Menge von 3,1 bis 10 Gew.% zu der Zusammensetzung hinzugefügt werden.

[0067] Wenn die Zugabemenge von Pigmenten oder Farbstoffen weniger als 0,01 Gew.% ist, verringert sich die Empfindlichkeit, und wenn sie 50 Gew.% übersteigt, geht die Gleichförmigkeit der bildbildenden Schicht verloren und die Dauerhaftigkeit der bildbildenden Schicht wird verringert. Diese Farbstoffe oder Pigmente können in derselben Schicht mit anderen Komponenten hinzugefügt werden oder alternativ kann eine andere Schicht vorgesehen werden, und sie können zu dieser hinzugefügt werden.

[0068] Andere Komponenten, die bei der Herstellung einer fotoempfindlichen Zusammensetzung für die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen bildbildenden Schicht verwendet werden können, sind nachstehend beschrieben.

[0069] Cyclische Säureanhydride, Phenole und organische Säuren zur Steigerung der Empfindlichkeit können ferner gegebenenfalls zu einer fotoempfindlichen Zusammensetzung hinzugefügt werden. Ferner können Ausdrucksmittel, um ein sichtbares Bild unmittelbar nach der Belichtung zu erhalten, Farbstoffe als Färbungsmittel für ein Bild und andere Füllstoffe zu einer fotoempfindlichen Zusammensetzung hinzugefügt werden.

[0070] Die Beispiele der cyclischen Säureanhydride schließen, wie in US 4,115,128 offenbart ist, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 3,6-Endoxy- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Chlormaleinsäureanhydrid, α -Phenylmaleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Pyromellitsäureanhydrid ein. Die Beispiele von Phenolen schließen Bisphenol A, p-Nitrophenol, p-Ethoxyphenol, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 4,4',4''-Trihydroxy-triphenylmethan und 4,4',3'',4''-Tetrahydroxy-3,5,3',5'-tetramethyltriphenylmethan ein.

[0071] Die Beispiele organischer Säuren schließen, wie in den offengelegten japanischen Patenten Nrn. 88942/1985 und 96755/1990 offenbart ist, Sulfonsäuren, Sulfinsäuren, Alkylschwefelsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren, Phosphorsäureester und Carbonsäuren ein, und im einzelnen können p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfinsäure, Ethylschwefelsäure, Phenylphosphonsäure, Phenylphosphinsäure, Phenylphosphat, Diphenylphosphat, Benzoessäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, p-Toluylsäure, 3,4-Dimethoxybenzoessäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, 1,4-Cyclohexan-2,2-dicarbonsäure, Erucasäure, Laurinsäure, n-Undecansäure und Ascorbinsäure als Beispiele genannt werden.

[0072] Der Gehalt an cyclischen Säureanhydriden, Phenolen und organischen Säuren in der fotoempfindlichen Zusammensetzung ist vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.% und mehr bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%.

[0073] Als Ausdrucksmittel, um ein sichtbares Lichtunmittelbar nach der Belichtung zu erhalten, kann eine fotoempfindliche Verbindung, die eine Säure bei der Belichtung freisetzt, und ein organischer Farbstoff, der ein Salz mit einer Säure bildet und so den Farbton ändert, in Kombination verwendet werden.

[0074] Die Beispiele fotoempfindlicher Verbindungen, die eine Säure bei der Belichtung freisetzen, schließen z.B. im offengelegten japanischen Patent Nr. 36209/1975 offenbartes o-Naphthochinondiazid-4-sulfonsäurehalogenid; im offengelegten japanischen Patent Nr. 36223/1978 offenbartes Trihalogenmethyl-2-pyron und Trihalogenmethyl-s-triazin; unterschiedliche, im offengelegten japanischen Patent Nr. 62444/1980 offenbarte o-Chinondiazidverbindungen; im offengelegten japanischen Patent Nr. 77742/1980 offenbarte 2-Trihalogenmethyl-5-aryl-1,3,4-oxadiazol-Verbindungen; sowie Diazoniumsalze ein.

[0075] Diese Verbindungen können alleine oder als Mischung verwendet werden, und die Zugabemenge ist vorzugsweise 0,3 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0076] In der erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Zusammensetzung wird mindestens eine Art eines organischen Farbstoffs, der einen Farbton durch Wechselwirkung mit dem Photolyseprodukt einer Verbindung, die durch Photolyse eine saure Substanz erzeugt, verändert, verwendet.

[0077] Als solche organische Farbstoffe können Farbstoffe der Diphenylmethan-Reihe, der Triarylmethan-Reihe, der Thiazin-Reihe, der Oxazin-Reihe, der Phenazin-Reihe, der Xanthen-Reihe, der Anthrachinon-Reihe, der Iminonaphthochinon-Reihe und der Azomethin-Reihe verwendet werden.

[0078] Die speziellen Beispiele solcher Farbstoffe schließen ein: Brillant Green, Eosine, Ethyl Violet, Erythrosine B, Methyl Green, Crystal Violet, Basic Fuchsin, Phenolphthalein, 1,3-Diphenyltriazin, Alizarin Red S, Thymolphthalein, Methyl Violet 2B, Quinaldine Red, Rose Bengale, Thymolsulfophthalein, Xylenol Blue, Methyl Orange, Orange IV, Diphenylthiocarbazon, 2,7-Dichlorfluorescein, Paramethyl Red, Congo Red, Benzopurpurine 4B, α -Naphthyl Red, Nile Blue-2B, Nile Blue-A, Phenacetalin, Methyl Violet, Malachite Green, Parafuchsin, Oil Blue #603 (ein Produkt von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Oil Pink #312 (ein Produkt von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Oil Red 5B (ein Produkt von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Oil Scarlet #308 (ein Produkt von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Oil Red OG (ein Produkt von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Oil Red RR (ein Produkt von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Oil Green #502 (ein Produkt von Orient Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Spiron Red BEH Special (ein Produkt von Hodogaya Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Victoria Pure Blue BOH (ein Produkt von Hodogaya Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Patent Pure Blue (ein Produkt von Sumitomo Mikuni Kagaku Kogyo Co., Ltd.), Sudan Blue II (ein Produkt von BASF Co., Ltd.), m-Cresolpurpur, Cresol Red, Rhodamine B, Rhodamine 6G, First Acid Violet R, Sulfo Thodamine B, Auramine, 4-p-Diethylaminophenyliminonaphthachinon, 2-Carboxyanilino-4-p-diethylaminophenyliminonaphthochinon, 2-Carbostearylamin-4-p-dihydroxyethylaminophenyliminonaphthochinon, p-Methoxybenzoyl-p'-diethylamino-o'-methylphenyliminoacetanilid, Cyano-p-diethylaminophenyliminoacetanilid, 1-Phenyl-3-methyl-4-p-diethylaminophenylimino-5-pyrazolon und 1- β -Naphthyl-4-p-diethylaminophenylimino-5-pyrazolon.

[0079] Besonders bevorzugte organische Farbstoffe sind Farbstoffe der Triarylmethan-Reihe. Von Farbstoffen der Triarylmethan-Reihe sind diejenigen mit einer Sulfonsäureverbindung als das Gegenanion, die im offengelegten japanischen Patent Nr. 2934471/1987 und dem japanischen Patent Nr. 2969021 offenbart sind, besonders nützlich.

[0080] Diese Farbstoffe können alleine oder als Mischung verwendet werden. Die Zugabemenge dieser Farbstoffe ist vorzugsweise 0,3 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der fotoempfindlichen Zusammensetzung. Diese Farbstoffe können gegebenenfalls in Kombination mit anderen Farbstoffen und Pigmenten verwendet werden, und die Menge ist dabei 70 Gew.% oder weniger, bezogen auf das Gesamtgewicht der Farb-

stoffe und Pigmente, vorzugsweise 50 Gew.% oder weniger.

[0081] Zusätzlich können je nach den Zwecken unterschiedliche Additive zu der erfindungsgemäßen Zusammensetzung hinzugefügt werden, z.B. unterschiedliche Harze mit einer hydrophoben Gruppe zur Verbesserung der Farbaufnahme-eigenschaft des Bildes, z.B. Octylphenol-Formaldehyd-Harze, t-Butylphenol-Formaldehyd-Harze, t-Butylphenol-Benzaldehyd-Harze, Kolophonium-modifizierte Novolak-Harze und o-Naphthochinondiazidosulfonsäureester dieser modifizierten Novolak-Harze; und Weichmacher zur Verbesserung der Flexibilität eines Beschichtungsfilms, z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Butylglycolat, Trikresylphosphat und Dioctyladipat.

[0082] Die Zugabemenge dieser Additive ist vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0083] Darüber hinaus können gut bekannte Harze zu der Zusammensetzung hinzugefügt werden, um die Abriebfestigkeit des Films weiter zu verbessern. Beispielsweise können Polyvinylacetal-Harze, Polyurethan-Harze, Epoxy-Harze, Vinylchlorid-Harze, Nylon, Polyester-Harze und Acrylat-Harze für einen solchen Zweck verwendet werden. Die Harze können alleine oder in Kombination verwendet werden.

[0084] Die Zugabemenge ist vorzugsweise 2 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0085] Tenside können zu der erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Zusammensetzung hinzugefügt werden, um den Entwicklungsspielraum zu verbreitern, z.B. können nichtionische Tenside, wie sie offenbart sind in den offengelegten japanischen Patenten Nrn. 251740/1987 und 68355/1992, und ampholytische Tenside, wie sie offenbart sind in den offengelegten japanischen Patenten Nr. 121044/1984 und 13149/1992 hinzugefügt werden. Die speziellen Beispiele nichtionischer Tenside schließen Sorbitantristearat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitantriöleat, Stearinsäuremonoglycerid, Polyoxyethylensorbitanmonooleat, und Polyoxyethylen-nonylphenylether ein, und die speziellen Beispiele ampholytischer Tenside schließen Alkyldi(aminoethyl)glycin, Alkylpolyaminoethylglycinhydrochlorid, Amorgen K (Handelsname, ein Produkt von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., N-Tetradecyl-N,N-betain-Typ), 2-Alkyl-N-carboxyethyl-N-hydroxyethylimidazolinium-betain und Rebon 15 (Handelsname, ein Produkt von Sanyo Kasei Co., Ltd., Alkylimidazolin-Reihe) ein.

[0086] Der Anteil der obigen nichtionischen und ampholytischen Tenside in der fotoempfindlichen Zusammensetzung ist vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.% und mehr bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.%.

[0087] Verbesserung der Qualität der Beschichtungsoberfläche: Tenside, z.B. Fluortenside, wie im offengelegten japanischen Patent Nr. 170950/1987 offenbart, können zu der erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Zusammensetzung hinzugefügt werden, um die Qualität der Beschichtungsoberfläche zu verbessern.

[0088] Sie werden in einer Menge von vorzugsweise von 0,001 bis 1,0 Gew.% und mehr bevorzugt von 0,005 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der fotoempfindlichen Zusammensetzung, verwendet.

[0089] Gelbe Farbstoffe können in der vorliegenden Erfindung zu der fotoempfindlichen Zusammensetzung hinzugefügt werden, z.B. können gelbe Farbstoffe, deren Lichtabsorption bei 417 nm 70 % oder mehr von derjenigen bei 436 nm ist, bevorzugt verwendet werden.

[0090] Wenn ein fotoempfindliches Material für eine lithografische Druckplatte aus der erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Harzzusammensetzung hergestellt wird, wird die fotoempfindliche Harzzusammensetzung als erstes als eine bildbildende Schicht auf einem geeigneten Träger aufgebracht. Die erfindungsgemäße fotoempfindliche Harzzusammensetzung wird in einem einzelnen oder gemischten organischen Lösungsmittel, die nachstehend beschrieben sind, aufgelöst oder dispergiert, auf einen Träger als Schicht aufgebracht und getrocknet.

[0091] Jedes gut bekannte organische Lösungsmittel kann als das Lösungsmittel verwendet werden, jedoch werden Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 40 bis 200°C, besonders bevorzugt von 60 bis 160°C im Hinblick auf die Vorteile beim Trocknen bevorzugt verwendet.

[0092] Die Beispiele der organischen Lösungsmittel schließen Alkohole, z.B. Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, Isobutylalkohol und Diacetonalalkohol; Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylbutylketon, Methylamylketon, Methylhexylketon, Diethylketon, Di-

isobutylketon, Cyclohexanon, Methylcyclohexanon und Acetylaceton; Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan und Methoxybenzol; Essigsäureester, z.B. Ethylacetat, n-Propylacetat, Isopropylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Ethylbutylacetat und Hexylacetat; Halogenide, z.B. Methylendichlorid, Ethylendichlorid und Monochlorbenzol; Ether, z.B. Isopropylether, n-Butylether, Dioxan, Dimethyldioxan und Tetrahydrofuran; mehrwertige Alkohole und Derivate davon, z.B. Ethylenglycol, Methylcellosolve, Methylcellosolveacetat, Ethylcellosolve, Diethylcellosolve, Cellosolveacetat, Butylcellosolve, Butylcellosolveacetat, Methoxymethoxyethanol, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycolmethylethylether, Diethylenglycoldiethylether, Propylenglycol, Propylenglycolmonomethylether, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Propylenglycolmonoethylether, Propylenglycolmonoethyletheracetat, Propylenglycolmonobutylether und 3-Methyl-3-methoxybutanol und spezielle Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid und N,N-Dimethylformamid ein. Diese organischen Lösungsmittel werden vorzugsweise alleine oder als Mischung verwendet.

[0093] Die Konzentration des Feststoffanteils in der Zusammensetzung für die Beschichtung ist vorzugsweise von 2 bis 50 Gew. %.

[0094] Unterschiedliche Beschichtungsmethoden werden in der vorliegenden Erfindung verwendet, z.B. Walzenbeschichtung, Tauchbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Gravurbeschichtung, Gravuroffsetbeschichtung, Trichterbeschichtung, Rakelbeschichtung, Drahrakelbeschichtung und Sprühbeschichtung. Das Beschichtungsgewicht nach dem Trocknen ist vorzugsweise 0,3 bis 4,0 g/m².

[0095] Wenn sich die Beschichtungsmenge verringert, kann die Belichtungsmenge, um Bilder zu erhalten, aufrechterhalten werden, jedoch verringert sich die Filmfestigkeit. Wenn die Beschichtungsmenge zunimmt, nimmt die Belichtungsmenge zu, jedoch wird der fotoempfindliche Film stark und im Ergebnis kann, wenn die Platte als eine Druckplatte verwendet wird, eine Druckplatte mit einer hohen Zahl bedruckbarer Bögen (mit großer Lebensdauer) erhalten werden.

[0096] Die auf einen Träger als Schicht aufgebrachte fotoempfindliche Zusammensetzung wird üblicherweise durch Heißluft getrocknet. Die Heiztemperatur ist von 30°C bis 200°C und besonders bevorzugt von 40°C bis 140°C. Die Trocknungstemperatur kann während des Trocknens konstant gehalten werden oder kann stufenweise erhöht werden. Die Entfernung von Feuchtigkeit aus der Trocknungsluft bringt manchmal gute Ergebnisse mit sich. Es ist bevorzugt, heiße Trocknungsluft der beschichteten Oberfläche in einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 30 m/s, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20 m/s zuzuführen.

Mattierungsschicht:

[0097] Es ist bevorzugt, eine Mattierungsschicht auf der so zur Verfügung gestellten fotoempfindlichen Schichtoberfläche vorzusehen, um die Evakuierungszeit bei der Kontaktbelichtung unter Verwendung eines Vakuumkopierrahmens zu verringern und die Lichthofbildung zu verhindern. Im einzelnen werden die Beschichtungsverfahren einer Mattierungsschicht, wie sie in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 125805/1975, den japanischen Patentpublikationen Nrn. 6582/1982 und 28986/1986 offenbart sind, und das Verfahren des Schmelzens fester Partikel durch Hitze, wie es in der japanischen Patentpublikation Nr. 62337/1987 offenbart ist, verwendet.

[0098] Ein Träger für die Verwendung in einer fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte ist eine Platte mit Dimensionsstabilität und Träger, die bisher als Träger von lithografischen Druckplatten verwendet wurden, können bevorzugt verwendet werden. Die Beispiele solcher Träger schließen Papier; mit Kunststoffen (z.B. Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol) laminiertes Papier; Metallplatten, z.B. Aluminium (eingeschlossen Aluminiumlegierungen), Zink, Eisen und Kupfer; Kunststofffolien, z.B. Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetal; und Papier oder Kunststofffolien, die mit Metallen wie den obigen laminiert oder auf denen diese abgeschieden sind; und eine Aluminiumplatte wird besonders bevorzugt verwendet. Aluminiumplatten schließen eine reine Aluminiumplatte und eine Aluminiumlegierungsplatte ein. Verschiedene Aluminiumlegierungen können verwendet werden, z.B. Legierungen von Aluminium mit Metallen, wie beispielsweise Silicium, Kupfer, Mangan, Magnesium, Brom, Zink, Blei, Bismuth oder Nickel. Diese Zusammensetzungen schließen eine vernachlässigbare Menge an Verunreinigungen zusätzlich zu einer bestimmten Menge Eisen und Titan ein.

[0099] Der Träger wird gegebenenfalls einer Oberflächenbehandlung unterzogen. Beispielsweise wird im Fall einer fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte die Oberfläche des Trägers einer Hydrophilisierungsbehandlung unterzogen. Im Fall eines Metallträgers, insbesondere eines Trägers mit einer Aluminiumoberfläche,

ist es bevorzugt, eine Oberflächenbehandlung, wie beispielsweise Körnungsbehandlung, Eintauchbehandlung in einer wässrigen Lösung von Natriumsilikat, Kaliumfluorzirkonat oder -phosphat oder anodische Oxidationsbehandlung durchzuführen. Ferner werden auch, wie in US 2,714,066 offenbart ist, eine Aluminiumplatte, die der Eintauchbehandlung in einer wässrigen Lösung von Natriumsilikat nach der Körnungsbehandlung unterzogen wird, oder eine Aluminiumplatte, die durch Eintauchen in eine wässrige Lösung von Alkalimetallsilikat nach der anodischen Oxidationsbehandlung oberflächenbehandelt wird, wie in US 3,181,461 offenbart ist, ebenso bevorzugt verwendet.

[0100] Die anodische Oxidationsbehandlung wird durchgeführt, indem Elektrizität mit der Aluminiumplatte als Anode in einer Elektrolytlösung, die alleine oder eine Kombination von zwei oder mehr aus einer wässrigen Lösung oder nicht-wässrigen Lösung einer anorganischen Säure, wie Phosphorsäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Borsäure usw. oder einer organischen Säure, wie Oxalsäure, Amidoschwefelsäure usw. oder Salze dieser Säuren enthält, eingeschaltet wird.

[0101] Die Elektroabscheidung von Silikat, wie sie in US 3,658,662 offenbart ist, ist ebenso verwendbar. Diese Hydrophilisierungsbehandlungen werden durchgeführt, um schädliche Reaktionen eines Trägers mit einer fotoempfindlichen Zusammensetzung, die auf dem Träger aufgebracht ist, zu verhindern oder um die Adhäsion des Trägers an die fotoempfindliche Schicht zu verbessern, zusätzlich dazu, dass die Trägeroberfläche hydrophil gemacht wird. Vor der Oberflächenaufrauung der Aluminiumplatte durch Körnung kann die Oberfläche der Aluminiumplatte gewünschtenfalls einer Vorbehandlung unterzogen werden, um Walzenöl von der Plattenoberfläche zu entfernen oder um eine saubere Aluminiumplattenoberfläche freizulegen.

[0102] Im allgemeinen werden Lösungsmittel, wie Trichlorethylen ("triclène") und Tenside bei der Entfettungsbehandlung zur Entfernung eines Walzenöls verwendet, und Alkaliätzungsmittel, z.B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, werden weithin für das Freilegen einer sauberen Oberfläche verwendet.

[0103] Als Oberflächenkörnungsverfahren können beliebige mechanische, chemische und elektrochemische Verfahren verwendet werden. Mechanische Verfahren schließen ein Kugelabstrahlverfahren, ein Strahlungsverfahren und ein Bürstenverfahren ein, bei dem Wasserdispersionsaufschlämmung eines Schleifmittels, wie beispielsweise Bimsstein und dergleichen auf der Oberfläche einer Platte mit einer Nylonbürste gerieben wird; als das chemische Verfahren ist ein Verfahren des Eintauchens einer Platte in eine gesättigte wässrige Lösung eines Aluminiumsalzes einer Mineralsäure, wie es offenbart ist in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 31187/1979 bevorzugt, und als das elektrochemische Verfahren wird vorzugsweise ein Verfahren der Durchführung der Wechselstromelektrolyse in einer Säureelektrolytlösung aus Salzsäure, Salpetersäure oder einer Kombination dieser Säuren verwendet. Von diesen Oberflächenaufrauungsverfahren ist ein Verfahren der Kombination der mechanischen Oberflächenaufrauung mit einer elektrochemischen Oberflächenaufrauung, wie es in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 137993/1980 offenbart ist, bevorzugt, weil eine starke Adhäsion eines sensibilisierten Bildes an den Träger erzielt werden kann. Die Oberflächenkörnung, wie oben beschrieben, wird bevorzugt so durchgeführt, dass eine Mittellinienoberflächenrauigkeit (R_a) der Oberfläche der Aluminiumplatte von 0,3 bis 1,0 μm erreicht wird. Die so oberflächenbehandelte Aluminiumplatte wird gegebenenfalls dem Waschen und chemischen Ätzen unterzogen.

[0104] Eine Ätzungslösung wird allgemein ausgewählt aus wässrigen Lösungen von Base oder Säure, um Aluminium aufzulösen. In diesem Fall wird eine Ätzungslösung so ausgewählt, dass ein Film, der sich von dem Aluminium unterscheidet, das von dem Bestandteil der Ätzungslösung stammt, nicht auf der geätzten Oberfläche gebildet wird. Die Beispiele bevorzugter Ätzungsmittel schließen als basische Substanzen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Trinatriumphosphat, Dinatriumphosphat, Trikaliumphosphat und Dikaliumphosphat; und als saure Substanzen Schwefelsäure, Perschwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Salze davon ein. Salze von Metallen mit einer geringeren Tendenz zur Ionisierung als Aluminium, z.B. Zink, Chrom, Kobalt, Nickel und Kupfer, sind nicht bevorzugt, weil sich ein nicht notwendiger Film auf der geätzten Oberfläche bildet. Die Konzentration und Temperatur dieser Ätzungsmittel werden am meisten bevorzugt so eingestellt, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums oder der Legierung, die verwendet werden sollen, in den Bereich von 0,3 bis 40 g/m^2 pro Eintauchzeit von 1 Minute gelangt; eine niedrigere als diese oder eine höhere als diese kann jedoch ebenso verwendet werden.

[0105] Das Ätzen wird durchgeführt, indem eine Aluminiumplatte in eine Ätzlösung eingetaucht wird oder die Ätzlösung als Schicht auf die Aluminiumplatte aufgebracht wird, und es ist bevorzugt, das Ätzen so durchzuführen, dass die Ätzmenge von 0,5 bis 10 g/m^2 wird. Es ist bevorzugt, eine basische wässrige Lösung zu verwenden, weil die Ätzgeschwindigkeit schnell ist. In diesem Fall wird, weil Schmutzbildung ("smutting") erzeugt wird, üblicherweise eine Behandlung zur Entfernung von Schmutz ("desmutting treatment") durchgeführt. Als

Säuren für die Verwendung bei der Behandlung zur Entfernung von Schmutz werden Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Flusssäure und Borfluorsäure verwendet. Die ätzungsbehandelte Aluminiumplatte wird mit Wasser gewaschen und gegebenenfalls anodisch oxidiert. Die anodische Oxidation kann durch herkömmlich verwendete Verfahren in diesem Gebiet bewirkt werden.

[0106] Im einzelnen kann durch Anlegen eines elektrischen Gleich- oder Wechselstroms an eine Aluminiumplatte in einer wässrigen Lösung oder nicht-wässrigen Lösung, die alleine oder eine Kombination von zwei oder mehr aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Amidoschwefelsäure oder Benzolsulfonsäure umfasst, ein anodischer Oxidfilm auf der Oberfläche des Aluminiumträgers ausgebildet werden.

[0107] Behandlungsbedingungen der anodischen Oxidation können nicht bedingungslos festgelegt werden, weil die Bedingungen je nach der verwendeten Elektrolytlösung unterschiedlich fluktuieren, jedoch ist es allgemein bevorzugt, dass die Konzentration der Elektrolytlösung von 1 bis 80 Gew.% ist, die Temperatur von 5 bis 70°C, die elektrische Stromdichte von 0,5 bis 60 Ampere/dm² ist, die Spannung von 1 bis 100 V ist und die Elektrolysezeit von 30 Sekunden bis 50 Minuten ist. Von diesen anodischen Oxidationsbehandlungen sind das Verfahren der Durchführung der anodischen Oxidation in Schwefelsäure bei hoher elektrischer Stromdichte, wie es offenbart ist im britischen Patent 1,412,768, und das Verfahren der Durchführung der anodischen Oxidation mit Phosphorsäure als das Elektrolysebad, das in US 3,511,661 offenbart ist, besonders bevorzugt. Die so oberflächenaufgeraute und ferner anodisch oxidierte Aluminiumplatte kann je nach Notwendigkeit einer Hydrophilisierungsbehandlung unterzogen werden. Als bevorzugte Beispiele davon gibt es Verfahren der Behandlung mit Alkalimetallsilikat, z.B. einer wässrigen Lösung von Natriumsilikat, wie offenbart ist in den US-Patenten 2,714,066 und 3,181,461, die Behandlung mit Kaliumfluorzirkonat, wie es in der japanischen Patentpublikation Nr. 22063/1961 beschrieben ist, und die Behandlung mit Polyvinylsulfonsäure, wie es im US-Patent 4,153,461 beschrieben ist.

Organische Unterschicht (subbing layer):

[0108] Im Hinblick auf die Verringerung der fotoempfindlichen Schicht, die in dem Nichtbildbereich verbleibt, ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäße fotoempfindliche lithografische Druckplatte mit einer organischen Unterschicht versehen wird, bevor die fotoempfindliche Schicht aufgebracht wird. Die organischen Verbindungen, die in einer solchen Unterschicht verwendet werden, sind ausgewählt aus Carboxymethylcellulose, Dextrin, Gummi arabicum, organischer Phosphonsäure, z.B. Phosphonsäuren mit einer Aminogruppe, wie 2-Aminoethylphosphonsäure, Phenylphosphonsäure, die einen Substituenten haben kann, Naphthylphosphonsäure, Alkylphosphonsäure, Glycerophosphonsäure, Methylendiphosphonsäure und Ethylendiphosphonsäure, organischer Phosphorsäure, z.B. Phenylphosphorsäure, die einen Substituenten haben kann, Naphthylphosphorsäure, Alkylphosphorsäure und Glycerophosphorsäure, organischer Phosphonsäure, z.B. Phenylphosphinsäure, die einen Substituenten haben kann, Naphthylphosphinsäure, Alkylphosphinsäure und Glycerophosphinsäure, Aminosäuren, z.B. Glycin und β -Alanin und Hydrochlorid von Amin mit einer Hydroxylgruppe, wie beispielsweise Hydrochlorid von Triethanolamin. Diese Verbindungen können als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0109] Es ist ebenso bevorzugt, dass eine organische Unterschicht eine Verbindung mit einer Oniumgruppe enthält. Verbindungen mit einer Oniumgruppe sind in den offengelegten japanischen Patenten Nrn. 10292/2000 und 108538/2000 offenbart.

[0110] Ferner kann mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus hochmolekulargewichtigen Verbindungen mit der Struktureinheit, die durch Poly(p-vinylbenzoesäure) wiedergegeben ist, in dem Molekül erfindungsgemäß verwendet werden. Im einzelnen seien als Beispiele Copolymere von p-Vinylbenzoesäure und Vinylbenzyltriethylammoniumsalz und Copolymere von p-Vinylbenzoesäure und Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid genannt.

[0111] Eine organische Unterschicht kann mit den folgenden Verfahren vorgesehen werden, d.h. eine Lösung, die erhalten wurde durch Auflösen der oben beschriebenen organischen Verbindungen in Wasser oder einem einzelnen oder gemischten organischen Lösungsmittel, z.B. Methanol, Ethanol oder Methyläthylketon, wird auf eine Aluminiumplatte als Schicht aufgebracht und getrocknet und so eine organische Unterschicht zur Verfügung gestellt. Alternativ wird eine Aluminiumplatte in eine Lösung eingetaucht, die erhalten wurde durch Auflösen der oben beschriebenen organischen Verbindungen in Wasser oder einem einzelnen oder gemischten organischen Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol oder Methyläthylketon, wodurch die organischen Verbindungen auf die Aluminiumplatte adsorbiert werden, die Platte dann mit Wasser oder dergleichen gewaschen und getrocknet und so eine organische Unterschicht zur Verfügung gestellt. Nach dem erstgenannten

Verfahren kann die Lösung, welche die obigen organischen Verbindungen in einer Konzentration von 0,005 bis 10 Gew.% enthält, mit unterschiedlichen Mitteln als Schicht aufgebracht werden. Beispielsweise kann ein beliebiges Verfahren von Stabbeschichtung, Rotationsbeschichtung, Sprühbeschichtung und Vorhangbeschichtung verwendet werden. Im letzteren Verfahren ist die Konzentration der Lösung von 0,01 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Gew.%, die Eintauchtemperatur ist von 20°C bis 90°C, vorzugsweise von 25°C bis 50°C und die Eintauchzeit ist von 0,1 Sekunden bis 20 Minuten und vorzugsweise von 2 Sekunden bis 1 Minute.

[0112] Der pH der Lösung, die für die Bildung einer organischen Unterschicht verwendet wird, wird mit basischer Substanz, z.B. Ammoniak, Triethylamin oder Kaliumhydroxid, oder saurer Substanz, z.B. Salzsäure oder Phosphorsäure, auf 1 bis 12 eingestellt. Ein gelber Farbstoff kann zu der Lösung hinzugefügt werden, um die Farbtonreproduzierbarkeit der fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte zu verbessern. Ferner kann eine Verbindung zu dieser Lösung hinzugefügt werden, die durch Formel (a) wiedergegeben wird:



worin R_5 eine Arylengruppe mit 14 oder weniger Kohlenstoffatomen, die einen Substituenten haben kann, bezeichnet; und x und y jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 3 bezeichnen. Die speziellen Beispiele der Verbindungen, die durch Formel (a) wiedergegeben sind, schließen 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, Salicylsäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, 2-Hydroxy-1-naphthoesäure, 2-Hydroxy-3-naphthoesäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure und 10-Hydroxy-9-anthracencarbonsäure ein. Das Trockenbeschichtungsgewicht der organischen Unterschicht ist allgemein 1 bis 100 mg/m² und vorzugsweise von 2 bis 70 mg/m². Wenn das Beschichtungsgewicht weniger als 2 mg/m² ist, kann ausreichende Lebensdauer nicht erhalten werden und wenn es mehr als 100 mg/m² ist, kann ebenso eine ausreichende Lebensdauer nicht erhalten werden.

Rückseitenbeschichtungsschicht:

[0113] Eine Rückseitenbeschichtungsschicht wird gegebenenfalls auf der Rückseite eines Trägers aufgebracht. Beschichtungsschichten, die ein metallisches Oxid enthalten, das durch Hydrolyse und Polykondensation der organischen hochmolekulargewichtigen Verbindungen erhalten wird, die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 45885/1993 offenbart sind, und der organischen oder anorganischen metallischen Verbindung, die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 35174/1994 offenbart sind, werden bevorzugt als eine solche Rückseitenbeschichtungsschicht verwendet. Von diesen Beschichtungsschichten sind Alkoxyverbindungen von Silicium, wie beispielsweise $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ und $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ preiswert und ohne weiteres erhältlich, und Beschichtungsschichten der metallischen Oxide, die aus diesen Verbindungen erhalten werden, sind ausgezeichnet in der Beständigkeit gegen Entwicklerlösungen und besonders bevorzugt.

[0114] Die so erhaltene lithografische Druckplatte wird allgemein der Bildbelichtung und dem Entwicklungsprozess unterzogen. Als die Lichtquellen aktinischer Strahlen, die für die Bildbelichtung verwendet werden, sind Lichtquellen mit einer Lichtemissionswellenlänge in den Nahinfrarot- bis Infrarotbereichen bevorzugt, und ein Festkörperlaser und ein Halbleiterlaser werden besonders bevorzugt verwendet.

[0115] Entwicklerlösungen, die (a) mindestens eine Art von Saccharid, ausgewählt aus nicht-reduzierenden Zuckern und (b) mindestens eine Art Base enthalten und einen pH von 9,0 bis 13,5 haben, werden bevorzugt als die Entwicklerlösung für eine lithografische Druckplatte unter Verwendung der erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Zusammensetzung verwendet. Diese Entwicklerlösung wird nachstehend ausführlich beschrieben. In dieser Beschreibung meint eine Entwicklerlösung, wenn nicht anders angegeben, einen Entwicklungsstarter (eine Entwicklerlösung in engem Sinn) und eine Entwicklungsauffrischlösung.

[0116] Diese Entwicklerlösung umfasst vorzugsweise mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus nicht-reduzierenden Zuckern und mindestens eine Base als die Hauptkomponenten und der pH der Lösung liegt vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 9,0 bis 13,5. Solche nicht-reduzierenden Zucker sind Saccharide, die nicht eine freie Aldehydgruppe und eine Ketongruppe haben und keine reduzierenden Eigenschaften zeigen. Die nicht-reduzierenden Zucker werden in Oligosaccharide vom Trehalose-Typ, in denen reduzierende Gruppen aneinander gebunden sind, ein Glycosid, in dem reduzierende Gruppen von Sacchariden und Nicht-Sacchariden aneinander gebunden sind, und Zuckeralkohole, die erhalten werden durch Reduzieren von Sacchariden durch Hydrierung, eingeteilt, und alle diese nicht-reduzierenden Zucker können bevorzugt verwendet werden. Oligosaccharide vom Trehalose-Typ schließen Saccharose und Trehalose ein, Glycoside schließen Alkylglycoside, Phenolglycoside und Senfölglycoside ein und Zuckeralkohole schließen D- und L-Arabit, Ribit, Xylitol, D- und L-Sorbit, D- und L-Mannit, D- und L-Iditol, D- und L-Talit, Dulcit und Allodulcit ein. Zusätzlich wer-

den Maltit, erhalten durch Hydrierung von Disaccharid, und das Reduktionsmittel (reduzierter Stärkesirup), erhalten durch Hydrierung von Oligosaccharid, bevorzugt verwendet. Besonders bevorzugte, nicht-reduzierende Zucker von diesen sind Zuckeralkohole und Saccharose. Von allen sind D-Sorbit, Saccharose und reduzierter Stärkesirup bevorzugt aus den Gründen, dass sie Pufferwirkung in einem geeigneten pH-Bereich zeigen und preiswert sind.

[0117] Solche nicht-reduzierenden Zucker können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden, und der Anteil von nicht-reduzierenden Zuckern in einer Entwicklerlösung ist vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.% und mehr bevorzugt von 1 bis 20 Gew.%.

[0118] Wenn die Konzentration nicht-reduzierender Zucker weniger als dieser Bereich ist, kann eine ausreichende Pufferwirkung nicht erhalten werden, und wenn die Konzentration höher als dieser Bereich ist, ist es schwierig, eine hohe Konzentration von Entwicklerlösungen zu erhalten, und das Problem der Erhöhung der Produktionskosten tritt auf. Wenn reduzierende Zucker in Kombination mit Basen verwendet werden, verfärbt sich die Entwicklerlösung mit dem Lauf der Zeit zu braun und der pH nimmt allmählich ab, was zu der Verringerung der Entwicklungseigenschaften führt.

[0119] Bisher bekannte Alkalimittel können als eine Base verwendet werden, die in Kombination mit nicht-reduzierenden Zuckern verwendet werden kann. Die Beispiele solcher Alkalimittel schließen ein anorganisches Alkalimittel, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Triammoniumphosphat, Dinatriumphosphat, Dikaliumphosphat, Diammoniumphosphat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumborat, Kaliumborat und Ammoniumborat ein. Zusätzlich zu diesen anorganischen Alkalimitteln werden auch organische Alkalimittel, z.B. Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Monoisopropylamin, Diisopropylamin, Triisopropylamin, n-Butylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Monoisopropanolamin, Diisopropanolamin, Ethylenimin, Ethylen-diamin und Pyridin verwendet.

[0120] Diese Alkalimittel werden alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet. Von diesen Alkalimitteln sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid aus dem Grund bevorzugt, dass die pH-Einstellung in einem weiten pH-Bereich möglich wird durch Einstellung der Menge dieser Alkalimittel, bezogen auf die nicht-reduzierenden Zucker. Ferner sind auch Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat infolge ihrer eigenen Pufferwirkung bevorzugt.

[0121] Diese Alkalimittel werden so hinzugefügt, dass der pH 9,0 bis 13,5 einer Entwicklerlösung erreicht wird, und die Zugabemenge wird abhängig von dem gewünschten pH, der Art und der Zugabemenge der zu verwendenden nicht-reduzierenden Zucker festgelegt. Der mehr bevorzugte pH-Bereich ist von 10,0 bis 13,2.

[0122] Eine alkalische Pufferlösung, die neben den Sacchariden schwache Säure und starke Base umfasst, kann ferner in einer Entwicklerlösung in Kombination verwendet werden. Schwache Säuren für die Verwendung als eine solche Pufferlösung haben vorzugsweise eine Dissoziationskonstante (pKa) von 10,0 bis 13,2.

[0123] Solche schwachen Säuren werden aus schwachen Säuren ausgewählt, die z.B. in Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, Pergamon Press Co. beschrieben sind. Die Beispiele schwacher Säuren schließen ein Alkohole, z.B. 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol-1 (pKa: 12,74), Trifluorethanol (pKa: 12,37) und Trichlorethanol (pKa: 12,24); Aldehyde, z.B. Pyridin-2-aldehyd (pKa: 12,68) und Pyridin-4-aldehyd (pKa: 12,05); Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxylgruppe, z.B. Salicylsäure (pKa: 13,0), 3-Hydroxy-2-naphthoesäure (pKa: 12,84), Catechol (pKa: 12,6), Gallussäure (pKa: 12,4), Sulfosalicylsäure (pKa: 11,7), 3,4-Dihydroxysulfonsäure (pKa: 12,2), 3,4-Dihydroxybenzoesäure (pKa: 11,94), 1,2,4-Trihydroxybenzol (pKa: 11,82), Hydrochinon (pKa: 11,56), Pyrogallol (pKa: 11,34), o-Kresol (pKa: 10,33), Resorcin (pKa: 11,27), p-Kresol (pKa: 10,27) und m-Kresol (pKa: 10,09); Oxime, z.B. 2-Butanonoxim (pKa: 12,45), Acetoxim (pKa: 12,42), 1,2-Cycloheptandiondioxim (pKa: 12,3), 2-Hydroxybenzaldehydoxim (pKa: 12,10), Dimethylglyoxim (pKa: 11,9), Ethandiamidodioxim (pKa: 11,37) und Acetophenonoxim (pKa: 11,35); Nukleinsäure-verwandte Substanzen, z.B. Adenosin (pKa: 12,56), Inosin (pKa: 12,5), Guanin (pKa: 12,3), Cytosin (pKa: 12,2), Hypoxanthin (pKa: 12,1) und Xanthin (pKa: 11,9); zusätzlich zu den obigen, Diethylaminomethylsulfonsäure (pKa: 12,32), 1-Amino-3,3,3-trifluorbenzoesäure (pKa: 12,29), Isopropylidendisulfonsäure (pKa: 12,10), 1,1-Ethylidendiphosphonsäure (pKa: 11,54), 1-Hydroxy-1,1-ethylidendiphosphonsäure (pKa: 11,52), Benzimidazol (pKa: 12,86), Thiobenzamid (pKa: 12,8), Picolinthioamid (pKa: 12,55) und Barbitursäure (pKa: 12,5).

[0124] Von diesen schwachen Säuren sind Sulfosalicylsäure und Salicylsäure bevorzugt. Natriumhydroxid,

Ammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid werden bevorzugt als Basen verwendet, die in Kombination mit einer schwachen Säure verwendet werden sollen. Diese Alkalimittel werden alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet. Diese Alkalimittel werden verwendet unter Einstellung des pHs auf einen gewünschten Bereich durch die Konzentration und Kombination.

[0125] Unterschiedliche Tenside und organische Lösungsmittel können je nach Notwendigkeit zu einer Entwicklerlösung hinzugefügt werden, im Hinblick darauf, die Entwicklung zu beschleunigen, Entwicklerschmutz ("developer scum") zu dispergieren und die Affinität für Farbe des Bildbereichs einer Druckplatte zu erhöhen. Als bevorzugte Tenside können beispielsweise anionische, kationische, nichtionische und ampholytische Tenside genannt werden.

[0126] Die bevorzugten Beispiele von Tensiden schließen ein: nichtionische Tenside, z.B. Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenpolystyrylphenylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylenalkylether, Glycerin-Fettsäure-Partialester, Sorbitan-Fettsäure-Partialester, Pentaerythrit-Fettsäure-Partialester, Propylenglycol-Monofettsäureester, Saccharose-Fettsäure-Partialester, Polyoxyethylen-Sorbitan-Fettsäure-Partialester, Polyoxyethylen-Sorbit-Fettsäure-Partialester, Polyethylenglycol-Fettsäureester, Polyglycerin-Fettsäure-Partialester, polyoxyethylenierte Kastoröle, Polyoxyethylenglycerin-Fettsäure-Partialester, Fettsäure-Diethanolamide, N,N-Bis-2-hydroxyalkylamine, Polyoxyethylenalkylamin, Triethanolamin-Fettsäureester und Trialkylaminoxid; anionische Tenside, z.B. Fettsäuresalze, Abietate, Hydroxyalkansulfonate, Alkansulfonate, Dialkylsulfosuccinate, geradkettige Alkylbenzolsulfonate, verzweigt-kettige Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenoxypolyoxyethylenpropylsulfonate, Polyoxyethylenalkylsulfophenylether, N-Methyl-N-oleyltaurinnatriumsalz, N-Alkylsulfobernsteinsäuremonoamidodinatriumsalz, Petroleumsulfonate, sulfatierter Talg, Fettsäurealkylestersulfate, Alkylsulfate, Polyoxyethylen-alkylethersulfate, Fettsäuremonoglyceridsulfate, Polyoxyethylen-alkylphenylether-sulfate, Polyoxyethylen-styrylphenylether-sulfate, Alkylphosphate, Polyoxyethylen-alkylether-phosphate, Polyoxyethylenalkylphenylether-phosphate, partiell verseifte Produkte von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, partiell verseifte Produkte von Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonat-Formaldehyd; kationische Tenside, z.B. Alkylaminsalze, tertiäre Ammoniumsalze, z.B. Tetrabutylammoniumbromid, Polyoxyethylenalkylamine und Polyethylenpolyamin-Derivate; ampholytische Tenside, z.B. Carboxybetaine, Aminocarbonsäuren, Sulfobetaine, Aminosulfate und Imidazoline. Von den obigen Tensiden kann "Polyoxyethylen" Polyoxyalkylen, wie Polyoxymethylen, Polyoxypropylen und Polyoxyeutylen einschließen, und Tenside davon sind ebenso eingeschlossen.

[0127] Die mehr bevorzugten Tenside sind Fluortenside, die eine Perfluoralkylgruppe in dem Molekül enthalten. Die Beispiele solcher Fluortenside schließen einen anionischen Typ, z.B. Perfluoralkylcarboxylat, Perfluoralkylsulfoante und Perfluoralkylphosphate; einen ampholytischen Typ, z.B. Perfluoralkylbetain; einen kationischen Typ, z.B. Perfluoralkyltrimethylammoniumsalz; und einen nichtionischen Typ, z.B. Perfluoralkylaminoxid, Perfluoralkylethylenoxid-Addukte, Oligomere, die eine Perfluoralkylgruppe und eine hydrophile Gruppe enthalten, Oligomere, die eine Perfluoralkylgruppe und eine lipophile Gruppe enthalten, Oligomere, die eine Perfluoralkylgruppe, eine hydrophile Gruppe und eine lipophile Gruppe enthalten, und Urethan, das eine Perfluoralkylgruppe und eine hydrophile Gruppe enthält, ein.

[0128] Diese Tenside können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden, und sie werden zu einer Entwicklerlösung in einer Menge von vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.% und mehr bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.% hinzugefügt.

[0129] Unterschiedliche Entwicklungsstabilisatoren können in einer Entwicklerlösung verwendet werden. Die Polyethylenglycol-Addukte von Zuckeralkoholen, die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 282079/1994 offenbart sind, Tetraalkylammoniumsalze, wie Tetrabutylammoniumhydroxid, Phosphoniumsalze, wie Tetrabutylphosphoniumbromid und Iodoniumsalze, wie Diphenyliodoniumchlorid, sind als die bevorzugten Beispiele solcher Entwicklungsstabilisatoren angeführt. Ferner können auch die anionischen Tenside und ampholytischen Tenside, die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 51324/1975 offenbart sind, die wasserlöslichen kationischen Polymere, die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 95946/1980 offenbart sind und der wasserlösliche ampholytische hochmolekulargewichtige Elektrolyt, der in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 142528/1981 offenbart ist, als Beispiele genannt werden.

[0130] Zusätzlich zu den obigen Verbindungen können die folgenden Verbindungen als Beispiele für Entwicklungsstabilisatoren genannt werden, z.B. das Addukt von organischen Borverbindungen mit Alkylenglycol, das in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 84241/1984 offenbart ist, die wasserlöslichen Tenside vom Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymer-Typ, die im offengelegten japanischen Patent Nr. 111246/1985 offenbart sind, die Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-substituierten Alkylendiamin-Verbindungen, die im offenge-

legten japanischen Patent Nr. 129750/1985 offenbart sind, das Polyethylenglycol mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 300 oder mehr, das in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 215554/1986 offenbart ist, die fluorhaltigen Tenside mit einer kationischen Gruppe, die im offengelegten japanischen Patent Nr. 175858/1988 offenbart sind, die wasserlöslichen Ethylenoxid-Addukte, die erhalten werden durch Zugabe von 4 mol oder mehr Ethylenoxid zu Säure oder Alkohol, die offenbart sind in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 39157/1990 und wasserlösliche Polyalkylenverbindungen.

[0131] Ein organisches Lösungsmittel wird gegebenenfalls zu einer Entwicklerlösung hinzugefügt. Ein solches organisches Lösungsmittel hat eine Löslichkeit in Wasser von 10 Gew.% oder weniger, vorzugsweise von 5 Gew.% oder weniger, z.B. können 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 3-Phenyl-1-propanol, 4-Phenyl-1-butanol, 4-Phenyl-2-butanol, 2-Phenyl-1-butanol, 2-Phenoxyethanol, 2-Benzoyloxyethanol, o-Methoxybenzylalkohol, m-Methoxybenzylalkohol, p-Methoxybenzylalkohol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, 2-Methylcyclohexanol, 3-Methylcyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol, N-Phenylethanolamin und N-Phenyldiethanolamin als Beispiele angeführt werden.

[0132] Der Gehalt an einem organischen Lösungsmittel ist von 0,1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Arbeitslösung. Die verwendete Menge des organischen Lösungsmittels steht in engem Zusammenhang mit der verwendeten Menge eines Tensids und es ist bevorzugt, die Menge des Tensids zu erhöhen, wenn die Menge des organischen Lösungsmittels zunimmt. Dies ist deswegen der Fall, weil dann, wenn die Menge des Tensids gering ist und die Menge des organischen Lösungsmittels überwiegt, das organische Lösungsmittel sich nicht vollständig auflöst und eine gute Entwicklungseigenschaft nicht erwartet werden kann.

[0133] Darüber hinaus kann ein Reduktionsmittel zu einer Entwicklerlösung hinzugefügt werden. Ein Reduktionsmittel wird hinzugefügt, um zu verhindern, dass eine Druckplatte verunreinigt wird. Als bevorzugte organische Reduktionsmittel können beispielsweise Phenolverbindungen, z.B. Thiosalicylsäure, Hydrochinon, Metol, Methoxychinon, Resorcin und 2-Methylresorcin, sowie Aminverbindungen, z.B. Phenylendiamin und Phenylhydrazin genannt werden. Die Beispiele mehr bevorzugter anorganischer Reduktionsmittel schließen das Natriumsalz, Kaliumsalz und Ammoniumsalz von anorganischer Säure, wie beispielsweise schwefeliger Säure, schwefeliger Säure-Hydrosäure, phosphoriger Säure, phosphoriger Säure-Hydrosäure, phosphoriger Säure-Dihydrosäure, Thioschwefelsäure, und Dithionsäure ein.

[0134] Von diesen Reduktionsmitteln ist Sulfit besonders herausragend in der die Verunreinigung verhindern Wirkung. Die Menge dieser Reduktionsmittel ist 0,05 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Entwicklerlösung in der Verwendung.

[0135] Ferner kann ein Entwicklungsmittel eine organische Carbonsäure enthalten. Bevorzugte organische Carbonsäuren sind aliphatische und aromatische Carbonsäuren mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die speziellen Beispiele aliphatischer Carbonsäuren schließen Capronsäure, Oenanthsäure ("enanthic acid"), Caprylsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Plamitinsäure und Stearinsäure ein, und Alkansäure mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen ist besonders bevorzugt. Ferner können ungesättigte Fettsäuren mit einer Doppelbindung in der Kohlenstoffkette verwendet werden oder die Kohlenstoffkette kann verzweigt sein. Die Beispiele aromatischer Carbonsäuren schließen Verbindungen, in denen ein Benzolring, Naphthalinring oder Anthracenring mit einer Carboxylgruppe substituiert ist, im einzelnen o-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, o-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, o-Aminobenzoessäure, p-Aminobenzoessäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure, 2,3-Dihydroxybenzoesäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, Gallussäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, 3-Hydroxy-2-naphthoesäure, 2-Hydroxy-1-naphthoesäure, 1-Naphthoesäure und 2-Naphthoesäure ein und Hydroxynaphthoesäure wird besonders effektiv verwendet.

[0136] Es ist bevorzugt, diese aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren als Natriumsalz, Kaliumsalz oder Ammoniumsalz zu verwenden, um ihre Wasserlöslichkeit zu erhöhen. Der Gehalt an organischen Carbonsäuren für die Verwendung in einer Entwicklerlösung ist nicht besonders beschränkt, wenn jedoch ihr Gehalt niedriger als 0,1 Gew.% ist, kann ein ausreichender Effekt nicht erhalten werden, und wenn er mehr als 10 Gew.% ist, kann nicht nur ein weiterer Effekt nicht erhalten werden, sondern die Löslichkeit anderer in Kombination verwendeter Additive wird manchmal behindert. Entsprechend ist der bevorzugte Gehalt an einer organischen Carbonsäure 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Entwicklerlösung in der Verwendung, mehr bevorzugt von 0,5 bis 4 Gew.%.

[0137] Ferner kann eine Entwicklerlösung gegebenenfalls Antiseptika, Färbungsmittel, Verdicker, Entschäumungsmittel und Wasserenthärter enthalten. Die Beispiele von Wasserenthärtern schließen z.B. Polyphosphorsäure und das Natriumsalz, Kaliumsalz und Ammoniumsalz davon, Aminopolycarbonsäure, z.B. Ethylen-

diamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Triethylentetraminhexaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Nitrilotriessigsäure, 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und 1,3-Diamino-2-propanoltetraessigsäure und das Natriumsalz, Kaliumsalz und Ammoniumsalz davon, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), Triethylentetraminhexa(methylenphosphonsäure), Hydroxyethylethylendiamintri(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und das Natriumsalz, Kaliumsalz und Ammoniumsalz davon ein.

[0138] Der Optimalwert der Wasserenthärter variiert je nach der Gelierung, der Härte und der Menge harten Wassers, die verwendet werden soll, ist jedoch allgemein von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Entwicklerlösung in der Verwendung, mehr bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.%. Wenn die Zugabemenge weniger als dieser Bereich ist, kann der erwartete Effekt nicht ausreichend erhalten werden und wenn die Menge mehr als dieser Bereich ist, treten nachteilige Effekte auf dem Bildbereich, wie beispielsweise das Fehlen von Farben, auf. Der Rest der Komponente einer Entwicklerlösung ist Wasser. Im Hinblick auf den Transport ist es praktisch, eine Entwicklerlösung in Konzentration mit einem geringen Wassergehalt herzustellen, um sie bei der Verwendung mit Wasser zu verdünnen. Die Konzentration ist in diesem Fall in einer solchen Größenordnung, dass die jeweilige Komponente sich nicht abtrennt oder ausfällt.

[0139] Die in dem offengelegten japanischen Patent Nr. 282079/1994 offenbarte Entwicklerlösung kann ebenso als eine Entwicklerlösung für eine lithografische Druckplatte unter Verwendung der erfindungsgemäßen fotoempfindlichen Zusammensetzung verwendet werden. Dies ist eine Entwicklerlösung, die Kieselsäurealkalimetallsalz mit einem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M bezeichnet Alkalimetall) in einem molaren Verhältnis von 0,5 bis 2,0 und ein wasserlösliches Ethylenoxidaddukt, das erhalten wird durch Zugabe von 5 mol oder mehr Ethylenoxid zu einem Zuckeralkohol mit 4 oder mehr Hydroxylgruppen, enthält. Der Zuckeralkohol ist ein mehrwertiger Alkohol, der dem Alkohol entspricht, in dem die Aldehydgruppe und die Ketongruppe des Zuckers reduziert werden, um einen primären Alkohol und einen sekundären Alkohol herzustellen. Die speziellen Beispiele von Zuckeralkoholen schließen D- und L-Threit, Erythrit, D- und L-Arabit, Ribit, Xylitol, D- und L-Sorbit, D- und L-Mannit, D- und L-Iditol, D- und L-Talit, Dulcit und Allodulcit ein. Ferner können als Beispiele auch Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaglycerin, die Kondensationsprodukte von Zuckeralkoholen sind, genannt werden. Das obige wasserlösliche Ethylenoxidaddukt kann erhalten werden durch Zugabe von 5 mol oder mehr Ethylenoxid zu 1 mol Zuckeralkohol. Ferner kann das Ethylenoxidaddukt gegebenenfalls blockcopolymerisiert werden mit einem Propylenoxid in dem Bereich, dass die Löslichkeit nicht behindert wird. Die Ethylenoxidaddukte können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden.

[0140] Die Zugabemenge wasserlöslicher Ethylenoxidaddukte ist vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Entwicklerlösung (Arbeitslösung), mehr bevorzugt von 0,001 bis 2 Gew.%.

[0141] Unterschiedliche Tenside und organische Lösungsmittel können je nach Notwendigkeit zu einer Entwicklerlösung hinzugefügt werden im Hinblick auf die Beschleunigung der Entwicklung, die Dispergierung von Entwicklerschmutz ("developer scum") und die Erhöhung der Affinität an Farbe des Bildbereichs einer Druckplatte.

[0142] Eine PS-Platte, die mit einer Entwicklungslösung mit der obigen Zusammensetzung entwicklungsbehandelt wurde, wird mit einem Waschwasser, einem Spülwasser, das ein Tensid enthält, einem Finisher oder einer Schutzgummilösung, die Gummi arabicum und Stärkederivate als Hauptkomponenten enthält, nachbehandelt. Bei der Nachbehandlung der PS-Platte gemäß der vorliegenden Erfindung werden diese Behandlungen in unterschiedlichen Kombinationen verwendet.

[0143] In den vergangenen Jahren wurde ein automatischer Prozessor für eine PS-Platte vorherrschend in der Plattenherstellungs- und Druckindustrie zum Zweck der Rationalisierung und Standardisierung der Plattenherstellungsarbeit verwendet. Solche automatischen Prozessoren bestehen allgemein aus einem Entwicklungsteil und einem Nachentwicklungsteil und sind mit einer Transporteinheit für eine PS-Platte, Verarbeitungslösungstanks und Sprüheinheit ausgerüstet. Die Entwicklung und Nachbehandlung werden durchgeführt, indem die jeweilige hochgepumpte Verarbeitungslösung mit Hilfe einer Sprühdüse auf die belichtete PS-Platte aufgesprüht wird, während die PS-Platte horizontal vorwärtsbewegt wird. Ein Verarbeitungsverfahren durch Transportieren einer PS-Platte unter Eintauchen durch einen Verarbeitungslösungstank, der mit einer Verarbeitungslösung gefüllt ist, mit Hilfe von Führungsrollen in der Flüssigkeit und ein Verfahren des Waschens der Plattenoberfläche nach der Entwicklung durch Zufuhr einer bestimmten geringen Menge eines Waschwassers und Wiederverwendung der Abwasserlösung als eine Verdünnungslösung für eine konzentrierte Entwicklerlösung sind ebenso bekannt.

[0144] Bei einer solchen automatischen Verarbeitung kann die Verarbeitung durchgeführt werden, indem die jeweilige Auffrischlösung zu der jeweiligen Verarbeitungslösung, die der Verarbeitungsmenge, der Betriebszeit usw. entspricht, gegeben wird. Darüber hinaus ist auch ein nicht-zurückführbares System, bei dem die Verarbeitung mit einer im wesentlichen jungfräulichen Lösung durchgeführt wird, verwendbar. Eine durch diese Verfahren erhaltene lithografische Druckplatte wird in eine Offset-Druckmaschine eingesetzt und für das Drucken vieler Bögen verwendet.

Beispiele

[0145] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend ausführlich unter Bezugnahme auf die speziellen Beispiele beschrieben, Es versteht sich jedoch, dass die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt ist.

Herstellung von Trägern:

[0146] Träger A, B, C, D und E wurden hergestellt unter Verwendung von JIS-A-1050 Aluminiumplatten und Durchführung von Behandlungen unter Kombination von Verfahren, die nachstehend gezeigt sind.

(a) Mechanische Oberflächenaufrauungsbehandlung:

[0147] Die mechanische Oberflächenaufrauungsbehandlung der Aluminiumplatte wurde durchgeführt unter Zufuhr einer Schleifmittelaufschlämmung einer Suspension, die Wasser und ein Schleifmittel (Quarzsand) mit einer spezifischen Dichte von 1,12 enthielt, auf die Oberfläche der Aluminiumplatte mit einer rotationswalzenartigen Nylonbürste. Die mittlere Partikelgröße des Schleifmittels war 8 µm und die maximale Partikelgröße war 50 µm. Das Material der Nylonbürste war 6·10 Nylon, die Haarlänge war 50 mm und der Haardurchmesser war 0,3 mm. Eine Edelstahltrommel mit einem Durchmesser von 300 mm wurde perforiert und Nylonhaar wurde dicht eingepflanzt und so eine Nylonbürste hergestellt. Drei rotierende Bürsten wurden verwendet. Der Abstand zwischen den zwei Stützwälzen (Durchmesser 200 mm) an der Unterseite der jeweiligen Bürste betrug 300 mm. Die Bürstenwälzen wurden gegen die Aluminiumplatte gedrückt, bis die Last des Antriebsmotors, der die Bürsten antrieb, zu dem Wert der Last vor dem Drücken der Bürstenwälzen gegen die Aluminiumplatte plus 7 kW kam. Die Richtung der Rotation der Bürsten war dieselbe wie die Bewegungsrichtung der Aluminiumplatte. Die Rotationszahl der Bürsten betrug 200 U/min.

(b) Alkaliätzungsbehandlung:

[0148] Die oben erhaltene Aluminiumplatte wurde der Sprühätzungsbehandlung mit einer wässrigen NaOH-Lösung (Konzentration: 2,6 Gew.%, Aluminiumionen in der Konzentration 6,5 Gew.%) bei 70°C unterzogen, wodurch 6 g/m² der Aluminiumplatte aufgelöst wurde. Die Platte wurde dann durch Besprühen mit Brunnenwasser gewaschen.

(c) Behandlung zur Entfernung von Schmutz ("desmutting treatment")

[0149] Die Aluminiumplatte wurde der Sprühbehandlung zur Entfernung von Schmutz mit einer wässrigen Lösung, die Salpetersäure in einer Konzentration von 1 Gew.% enthielt (enthaltend 0,5 Gew.% Aluminiumionen), bei 30°C unterzogen und dann wurde die Platte durch Besprühen mit Wasser gewaschen. Die wässrige Lösung von Salpetersäure, die bei der Behandlung zur Entfernung von Schmutz verwendet wurde, war die Abwasserlösung in dem Verfahren der elektrochemischen Oberflächenaufrauungsbehandlung durch Wechselstrom in einer wässrigen Lösung von Salpetersäure.

(d) Elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung:

[0150] Die elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung wurde kontinuierlich durch Wechselspannung von 60 Hz durchgeführt. Dabei war der Elektrolyt eine wässrige Lösung, die 10,5 g/l Salpetersäure enthielt (enthaltend 5 g/l Aluminiumionen), und die Temperatur betrug 50°C. Die Zeit TP, die für den elektrischen Strom erforderlich war, um von 0 den Peak zu erreichen, betrug 0,8 ms, die relative Einschaltdauer ("DUTY ratio") betrug 1/1 und die elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung wurde durchgeführt unter Verwendung von Wechselstrom mit trapezförmiger rechteckiger Wellenform mit einer Kohlenstoffelektrode als der Gegenelektrode. Ferrit wurde als die Hilfsanode verwendet. Ein Elektrolysebad vom Radialzellentyp wurde verwendet.

[0151] Die elektrische Stromdichte betrug bei dem Peakwert des elektrischen Stroms 30 A/dm², und die Elek-

trizitätsmenge betrug 220 C/dm^2 in der Elektrizitätsmenge der Gesamtsumme in dem Fall, wo die Aluminiumplatte die Anode war. 5 % des elektrischen Stroms auf der elektrischen Quelle wurde zu der Hilfsanode umgeleitet.

[0152] Die Aluminiumplatte wurde dann mit Brunnenwasser durch Besprühen gewaschen.

(e) Alkaliätzungsbehandlung:

[0153] Die Aluminiumplatte wurde der Ätzungsbehandlung durch Besprühen mit einer wässrigen Lösung, die Natriumhydroxid in einer Konzentration von 26 Gew.% und Aluminiumionen in einer Konzentration von 6,5 Gew.% enthielt, bei 32°C unterzogen, wodurch $0,20 \text{ g/m}^2$ der Aluminiumplatte aufgelöst wurden. Hauptsächlich Aluminiumhydroxid enthaltender Schmutz, der gebildet wurde, wenn die elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung durch Wechsellspannung in der vorhergehenden Stufe durchgeführt wurde, wurde entfernt, und ebenso wurden die Kanteile der gebildeten Vertiefungen aufgelöst, um den Kanteil zu glätten, und dann wurde die Aluminiumplatte durch Besprühen mit Brunnenwasser gewaschen.

(f) Behandlung zur Entfernung von Schmutz ("desmutting treatment")

[0154] Die Aluminiumplatte wurde der Sprühbehandlung zur Entfernung von Schmutz mit einer wässrigen Lösung, die Schwefelsäure in einer Konzentration von 15 Gew.% (enthaltend 4,5 Gew.% Aluminiumionen) enthielt, bei 30°C unterzogen und dann mit Brunnenwasser durch Besprühen gewaschen. Die bei der Behandlung zur Entfernung von Schmutz verwendete wässrige Lösung von Salpetersäure war die Abwasserlösung in der elektrochemischen Oberflächenaufrauungsbehandlung unter Verwendung einer wässrigen Lösung von Salpetersäure mittels Wechselstrom.

(g) Elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung:

[0155] Die elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung wurde kontinuierlich durch Wechsellspannung von 60 Hz durchgeführt. Der Elektrolyt war dabei eine wässrige Lösung, die 7,5 g/l Salzsäure (enthaltend 5 g/l Aluminiumionen) enthielt, und die Temperatur betrug 35°C . Die Wellenform der elektrischen Wechselstromquelle war rechteckig und die elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung wurde mit einer Kohlenstoffelektrode als der Gegenelektrode durchgeführt. Ferrit wurde als die Hilfsanode verwendet. Ein Elektrolysebad vom Radialzellentyp wurde verwendet.

[0156] Die elektrische Stromdichte betrug an dem Peakwert des elektrischen Stroms 25 A/dm^2 , und die Elektrizitätsmenge betrug 50 C/dm^2 in der Elektrizitätsmenge der Gesamtsumme in dem Fall, wo die Aluminiumplatte die Anode war.

[0157] Die Aluminiumplatte wurde dann durch Besprühen mit Brunnenwasser gewaschen.

(h) Alkaliätzungsbehandlung:

[0158] Die Aluminiumplatte wurde der Ätzungsbehandlung durch Besprühen mit einer wässrigen Lösung, die Natriumhydroxid in einer Konzentration von 26 Gew.% und Aluminiumionen in einer Konzentration von 6,5 Gew.% enthielt, bei 32°C unterzogen, wodurch $0,10 \text{ g/m}^2$ der Aluminiumplatte aufgelöst wurde. Hauptsächlich Aluminiumhydroxid enthaltender Schmutz, der gebildet wurde, wenn die elektrochemische Oberflächenaufrauungsbehandlung durch Wechselstrom in der vorhergehenden Stufe durchgeführt wurde, wurde entfernt und ebenso wurden die Kanteile der gebildeten Vertiefungen aufgelöst, und so die Kanteile geglättet, und dann wurde die Aluminiumplatte durch Besprühen mit Brunnenwasser gewaschen.

(i) Behandlung zur Entfernung von Schmutz

[0159] Die Aluminiumplatte wurde der Sprühbehandlung zur Entfernung von Schmutz mit einer wässrigen Lösung, die Schwefelsäure in einer Konzentration von 25 Gew.% (enthaltend 0,5 Gew.% Aluminiumionen) enthielt, bei 60°C unterzogen, und dann durch Besprühen mit Brunnenwasser gewaschen.

(j) Anodische Oxidationsbehandlung:

[0160] Schwefelsäure wurde als Elektrolyt verwendet. Jeder Elektrolyt enthielt Schwefelsäure in einer Konzentration von 170 g/l (enthaltend 0,5 Gew.% Aluminiumionen) und die Temperatur des Elektrolyten betrug

43°C. Die Aluminiumplatte wurde dann durch Besprühen mit Brunnenwasser gewaschen.

[0161] Die elektrische Stromdichte war etwa 30 A/dm². Die endgültige Menge des Oxidfilms war 2,7 g/m².

Träger A:

[0162] Träger A wurde hergestellt, indem jedes der obigen Verfahren (a) bis (j) der Reihe nach durchgeführt wurde, so dass die Ätzmenge im Verfahren (e) 3,5 g/m² betrug.

Träger B:

[0163] Träger B wurde hergestellt, indem jedes der obigen Verfahren der Reihe nach durchgeführt wurde, außer dass Verfahren (g), (h) und (i) weggelassen wurden.

Träger C:

[0164] Träger C wurde hergestellt, indem jedes der obigen Verfahren der Reihe nach durchgeführt wurde, außer dass die Verfahren (a), (g), (h) und (i) weggelassen wurden.

Träger D:

[0165] Träger D wurde hergestellt, indem jedes der obigen Verfahren der Reihe nach durchgeführt wurde, außer dass die Verfahren (a), (d), (e) und (f) weggelassen wurden, so dass die Elektrizitätsmenge der Gesamtsumme im Verfahren (g) 450 C/dm² wurde.

[0166] Die so erhaltenen Träger A, B, C und D wurden nacheinander der folgenden Hydrophilisierungsbehandlung und Behandlung zur Bildung einer Unterschicht ("subbing treatment") unterzogen.

(k) Behandlung mit Alkalimetallsilikat:

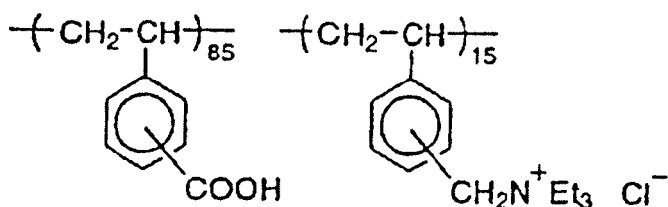
[0167] Eine Behandlung mit Alkalimetallsilikat (Silikatbehandlung) wurde durchgeführt durch Eintauchen des durch anodische Oxidationsbehandlung erhaltenen Aluminiumträgers in einen Behandlungstank, der 1 Gew.% wässrige Lösung Dinatriumtrisilikat enthielt, bei 30°C für 10 Sekunden. Die Aluminiumplatte wurde dann durch Besprühen mit Brunnenwasser gewaschen. Die Menge des an die Platte anhaftenden Silikats betrug 3,5 mg/m².

(1) Bildung der Unterschicht ("subbing layer"):

[0168] Eine Beschichtungslösung zur Bildung einer Unterschicht mit der nachstehend gezeigten Zusammensetzung wurde auf den Aluminiumträger, der der Behandlung mit Alkalimetallsilikat unterzogen worden war, als Schicht aufgebracht und dann wurde der Träger bei 80°C für 15 Sekunden getrocknet. Das Trockenbeschichtungsgewicht betrug 15 mg/m².

Zusammensetzung der Unterschicht-Beschichtungslösung:

[0169] Nachstehend gezeigte hochmolekulargewichtige Verbindung 0,3 g



Methanol 100 g

Wasser 1 g

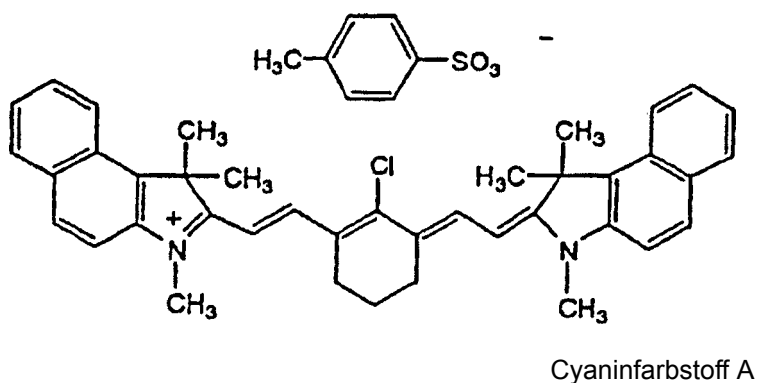
Beispiele II-1 bis II-37 und Vergleichsbeispiele II-1 bis II-3

[0170] Die fotoempfindliche Lösung mit der nachstehend gezeigten Zusammensetzung wurde auf den oben erhaltenen Träger als Schicht aufgebracht und in einem Ofen bei 150°C für 1 Minute getrocknet und hierdurch

eine positive fotoempfindliche lithografische Druckplatte mit einer positiven infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzungsschicht mit einer Schichtdicke von 2,0 g/m² erhalten.

Zusammensetzung der fotoempfindlichen Lösung:

m-, p-Kresol-Novolak (m/p-Verhältnis = 6/4, gewichtsmittleres Molekulargewicht: 7.500, enthaltend 0,5 Gew.% nicht umgesetztes Kresol)	Menge ist in Tabelle II-1 gezeigt
Harz (A) (in Tabelle II-1 gezeigt)	Menge ist in Tabelle II-1 gezeigt
Unten gezeigte Licht-zu-Wärme-Umwandlungssubstanz (Cyaninfarbstoff A)	0,04 g



2,4,6-Tris(hexyloxy)benzoldiazonium-2-hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonat	0,01 g
p-Toluolsulfonsäure	0,002 g
Tetrahydrophthalsäureanhydrid Farbstoff, erhalten durch Ersetzen des	0,05 g
Gegenanions von Victoria Pure Blue BOH mit dem 1-Naphthalinsulfonatanion	0,015 g
Fluortensid, Megafac F-176 (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.)	0,02 g
Methylethylketon	15 g
1-Methoxy-2-propanol	7 g

<Bewertung der fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte>

Bewertung des Entwicklungsspielraums:

[0171] Ein Testmuster wurde bildweise auf die oben erhaltene fotoempfindliche lithografische Druckplatte mit Trendsetter (hergestellt von Creo Co.) mit Strahlintensität von 9 W und Trommelrotationsgeschwindigkeit von 150 U/min gezogen.

[0172] Anschließend wurde die Druckplatte der Entwicklung mit dem PS Processor 900H (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), der mit einer Alkalientwicklerlösung befüllt war, bei einer Flüssigkeitstemperatur von 30°C und einer Entwicklungszeit für 20 Sekunden unterzogen. Die Differenz zwischen dem höchsten elektrischen Leitwert und dem niedrigsten elektrischen Leitwert der Entwicklerlösung, die gute Entwicklung bewirkten, ohne von dem Auswaschen des Bildbereichs, Fleckenbildung und Verfärbung, die dem Restfilm der fotoempfindlichen Schicht zuzuschreiben war, durch Fehler bei der Entwicklung begleitet zu sein, wurde als der Entwicklungsspielraum genommen und bewertet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle II-1 unten gezeigt.

Zusammensetzung der Alkalientwicklerlösung A

SiO ₂ ·K ₂ O (K ₂ O/SiO ₂ = 1/1 (molares Verhältnis))	4,0 Gew.%
Zitronensäure	0,5 Gew.%
Polyethylenglycollaurylether (gewichtsmittleres Molekulargewicht: 1.000)	0,5 Gew.%
Wasser	95,0 Gew.%

Zusammensetzung der Alkalientwicklerlösung B

D-Sorbit	2,5 Gew.%
Natriumhydroxid	0,85 Gew.%
Polyethylenglycollaurylether (gewichtsmittleres Molekulargewicht: 1.000)	0,5 Gew.%
Wasser	96,15 Gew.%

Bewertung der Lebensdauer:

[0173] Die lithografische Druckplatte, die bei dem elektrischen Leitwert der Entwicklerlösung erhalten wurde, der gute Entwicklung bewirkte, ohne von dem Auswaschen des Bildbereichs, Fleckenbildung und Verfärbung, die dem Restfilm der fotoempfindlichen Schicht zuzuschreiben war, durch Fehler bei der Entwicklung begleitet zu sein, wurde in derselben Weise wie bei der obigen Bewertung des Entwicklungsspielraums verwendet und das Drucken durchgeführt. Eine Printing Press Lithron (hergestellt von Komori Insatsuki Co., Ltd.) wurde als die Druckmaschine verwendet und DIC-GEOS (N) sumi (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.) wurde als die Farbe verwendet. Die Lebensdauer wurde durch die Zahl gedruckter Bögen zu dem Zeitpunkt, wenn durch visuelle Beobachtung bestätigt wurde, dass die Dichte des Vollbildes heller zu werden begann, bewertet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle II-1 unten gezeigt.

Bewertung der Lebensdauer nach der Brennbehandlung:

[0174] Die Druckplatte der lithografischen Druckplatte, die durch Entwicklung in derselben Weise wie bei der obigen Bewertung der Lebensdauer erhalten worden war, wurde mit einer Platteneinstelllösung BC-3 für das Brennen (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.) abgewischt und dann der Brennbehandlung bei etwa 240°C für 7 Minuten unterzogen. Die Druckplatte wurde dann mit Wasser gewaschen und dann mit Gummi GU-7 (hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), der mit Wasser auf das Zweifache des Volumens verdünnt worden war, behandelt.

[0175] Anschließend wurde das Drucken mit einer Printing Press Lithron (hergestellt von Komori Insatsuki Co., Ltd.) und DIC-GEOS (N) sumi (hergestellt von Dainippon Chemicals and Ink Co., Ltd.) durchgeführt. Die Lebensdauer nach der Brennbehandlung wurde bewertet anhand der Zahl gedruckter Bögen zu dem Zeitpunkt, wenn durch visuelle Beobachtung bestätigt wurde, dass die Dichte des Vollbildes hell zu werden begann. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle II-1 unten gezeigt.

Tabelle II-1

Bsp. Nr.	Träger	Menge Novolak (g)	Harz (A)										Entwicklungs- spielraum		Lebensdauer	
			Ge- samt- menge (g)	Mo- no- mer -a	Menge (mol%)	Mo- no- mer -b	Menge (mol%)	Mo- no- mer -c	Menge (mol%)	Mo- no- mer -d	Menge (mol%)	Mole- kular- ge- wicht	Ent- wickler- lösung A (mS/cm)	Ent- wickler- lösung B (mS/cm)	Mit Brenn- behand- lung (Zahl von Bögen)	Ohne Brenn- behand- lung (Zahl von Bögen)
Bsp. II-1	A	0,90	0,10	a-1	16	b-11	84	-	-	-	-	55.000	5	6	110.000	240.000
Bsp. II-2	B	0,80	0,20	a-1	20	b-14	74	-	-	-	-	55.000	6	7	110.000	240.000
Bsp. II-3	C	0,70	0,30	a-1	26	b-14	80	-	-	-	-	55.000	6	7	110.000	240.000
Bsp. II-4	D	0,70	0,30	a-3	33	b-14	67	-	-	-	-	65.000	6	7	90.000	210.000
Bsp. II-5	B	0,70	0,40	a-5	13	b-3	87	-	-	-	-	50.000	5	6	120.000	250.000
Bsp. II-6	C	0,50	0,50	a-6	23	b-3	77	-	-	-	-	50.000	4	5	120.000	250.000
Bsp. II-7	C	0,90	0,10	a-1	13	-	-	c-3	87	-	-	50.000	5	6	120.000	250.000
Bsp. II-8	B	0,90	0,20	a-1	26	-	-	c-4	64	-	-	48.000	6	7	120.000	250.000
Bsp. II-9	C	0,70	0,30	a-3	26	-	-	c-5	64	-	-	48.000	6	7	120.000	250.000
Bsp. II-10	B	0,70	0,30	a-5	33	-	-	c-9	67	-	-	29.000	6	7	90.000	180.000
Bsp. II-11	B	0,70	0,30	a-8	33	-	-	c-10	67	-	-	80.000	6	7	90.000	200.000
Bsp. II-12	B	0,70	0,50	a-8	13	-	-	c-10	87	-	-	35.000	4	5	110.000	240.000
Bsp. II-13	B	0,90	0,10	a-1	10	b-1	37	c-1	53	-	-	65.000	5	6	120.000	250.000
Bsp. II-14	B	0,90	0,20	a-1	21	b-1	37	c-1	42	-	-	33.000	6	7	120.000	200.000
Bsp. II-15	B	0,90	0,30	a-3	37	b-7	50	c-1	13	-	-	40.000	6	7	90.000	180.000
Bsp. II-16	B	0,90	0,30	a-5	4	b-7	43	c-2	53	-	-	50.000	5	6	120.000	230.000
Bsp. II-17	B	0,90	0,20	a-6	6	b-4	25	c-2	50	d-1	19	48.000	5	6	120.000	230.000
Bsp. II-18	B	0,90	0,20	a-8	28	b-5	6	c-2	30	d-2	36	40.000	5	6	120.000	230.000
Bsp. II-19	B	0,90	0,30	a-8	20	b-9	31	c-2	30	d-3	19	30.000	5	6	120.000	230.000

Tabelle II (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Tr ä- ge r	Menge Novo- lak (g)	Acrylatharz (A)										Entwicklungs- spielraum		Lebensdauer	
			Ge- samt- menge (g)	Mo- no- mer -a	Menge (mol%)	Mo- no- mer -b	Menge (mol%)	Mo- no- mer -c	Menge (mol%)	Mo- no- mer -d	Menge (mol%)	Mole- kular- ge- wicht	Ent- wickler- lösung A (mS/cm)	Ent- wickler- lösung B (mS/cm)	Mit Brenn- behand- lung (Zahl von Bögen)	Ohne Brenn- behand- lung (Zahl von Bögen)
Bsp. II-20	B	0,90	0,10	a-12	30	b-10	70	-	-	-	-	45.000	6	7	100.000	200.000
Bsp. II-21	B	0,80	0,20	a-12	25	b-10	75	-	-	-	-	60.000	6	7	100.000	200.000
Bsp. II-22	B	0,80	0,20	a-14	30	b-14	70	-	-	-	-	45.000	6	7	100.000	200.000
Bsp. II-23	B	0,70	0,30	a-17	30	-	-	c-1	70	-	-	45.000	4	6	100.000	200.000
Bsp. II-24	B	0,60	0,40	a-18	30	-	-	c-3	70	-	-	45.000	4	5	100.000	200.000
Bsp. II-25	B	0,90	0,10	a-20	30	-	-	c-10	70	-	-	10.000	5	6	90.000	190.000
Bsp. II-26	B	0,90	0,20	a-21	30	b-10	70	c-1	70	-	-	80.000	5	6	110.000	200.000
Bsp. II-27	B	0,90	0,20	a-22	28	b-16	35	c-3	37	-	-	40.000	6	7	100.000	200.000
Bsp. II-28	B	0,90	0,20	a-22	20	b-3	26	c-6	54	-	-	30.000	6	7	100.000	200.000
Bsp. II-29	B	0,50	0,30	a-24	5	b-3	10	c-10	85	-	-	30.000	5	6	100.000	200.000
Bsp. II-30	B	0,70	0,30	a-24	10	b-3	20	c-10	70	d-1	19	50.000	5	6	100.000	190.000
Bsp. II-31	B	0,60	0,40	a-30	20	b-3	32	c-6	52	d-2	36	48.000	5	6	100.000	180.000
Bsp. II-32	B	0,50	0,50	a-33	28	b-16	52	c-6	20	d-3	19	40.000	4	5	100.000	180.000
Bsp. II-33	B	0,90	0,10	a-29	33	-	-	-	-	d-3	67	77.000	6	7	100.000	200.000
Bsp. II-34	B	0,90	0,10	a-29	38	-	-	-	-	d-4	62	80.000	7	8	100.000	200.000
Bsp. II-35	B	0,90	0,10	a-34	38	-	-	-	-	d-4	62	109.000	6	7	100.000	200.000
Bsp. II-36	B	0,90	0,10	a-35	43	-	-	-	-	d-5	57	70.000	7	8	100.000	200.000
Bsp. II-37	B	0,90	0,10	a-36	38	-	-	-	-	d-5	62	75.000	7	8	100.000	200.000
Vgl.-Bsp. II-1	B	0,40	0,60	Meth- acryl- säure	26	-	-	-	-	d-2	74	55.000	1	1	80.000	90.000
Vgl.-Bsp. II-2	B	0,90	0,10	Meth- acryl- säure	24	-	-	-	-	d-2	76	40.000	2	2	80.000	160.000
Vgl.-Bsp. II-3	B	0,90	0,10	Meth- acryl- säure	36	-	-	-	-	d-2	64	53.000	2	2	80.000	160.000

[0176] Die in Harz (A) in Tabelle II-1 verwendeten Copolymerkomponenten sind nachstehend gezeigt.
 Monomer-a: Durch Formel (I) wiedergegebenes Monomer beispielhafte Verbindungen a-1 bis a-36

Monomer-b: Styrolderivat beispielhafte Verbindungen b-1 bis b-17

Monomer-c: Acrylamid-Derivat beispielhafte Verbindungen c-1 bis c-10

Monomer-d: Acrylester

d-1: Methylacrylat

d-2: Methylmethacrylat

d-3: Ethylmethacrylat

d-4: Isopropylmethacrylat

d-5: n-Butylmethacrylat

[0177] Es ist aus den Resultaten in Tabelle II-1 offensichtlich, dass die Proben in den Beispielen II-1 bis II-37 ausgezeichnet in dem Entwicklungsspielraum sind, verglichen mit den Proben in den Vergleichsbeispielen II-1 bis II-3, insbesondere ausgezeichnet, wenn eine Brennbehandlung durchgeführt wird.

[0178] Durch Verwendung der erfindungsgemäßen infrarotempfindlichen fotoempfindlichen Zusammensetzung in der fotoempfindlichen Schicht einer fotoempfindlichen lithografischen Druckplatte kann eine fotoempfindliche lithografische Druckplatte mit ausgezeichnetem Entwicklungsspielraum und Lebensdauer (insbesondere in dem Fall, wo eine Brennbehandlung durchgeführt wird) erhalten werden.

Patentansprüche

1. Infrarotempfindliche photoempfindliche Zusammensetzung, umfassend:

(A) Harz;

(B) Novolak-Harz; und

(C) Licht-zu-Wärme-Umwandlungssubstanz,

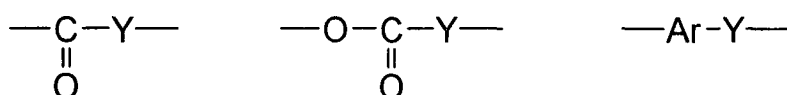
wobei das Harz (A) als Copolymerkomponenten mindestens:

(1) ein Monomer, das durch Formel (I) wiedergegeben ist;

und (2) mindestens eine andere Verbindung als Monomer (1), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)acrylester, (Meth)acrylamidderivat, Styrol und Styrolderivat, aufweist:



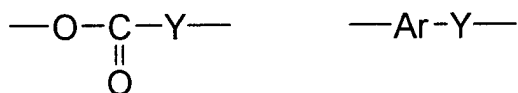
worin R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet und X eine Arylengruppe oder eine der Gruppen bedeutet, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:



worin Y eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe bezeichnet und Ar eine Arylengruppe bezeichnet.

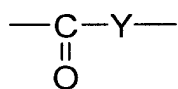
2. Infrarotempfindliche photoempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in der X eine Arylengruppe bezeichnet.

3. Infrarotempfindliche photoempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in der X eine der Gruppen bezeichnet, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben sind:



worin Y eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe bezeichnet und Ar eine Arylengruppe bezeichnet.

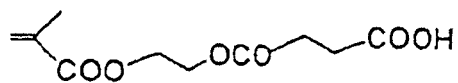
4. Infrarotempfindliche photoempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in der X eine Gruppe bezeichnet, die wiedergegeben ist durch die folgende Formel:



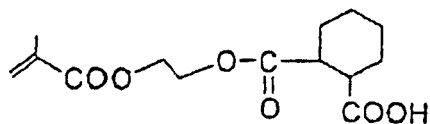
worin Y -NR₂-Z- bezeichnet, R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bezeichnet und Z eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe bezeichnet.

5. Infrarotempfindliche photoempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, in der die Verbindung (1) ein Monomer ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den folgenden Verbindungen (a-29), (a-33), (a-34), (a-35) und (a-36):

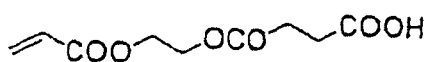
a-29



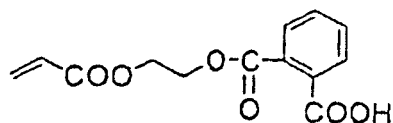
a-33



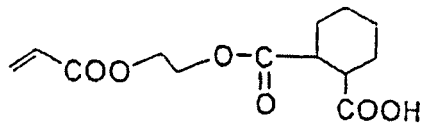
a-34



a-35



a-36



Es folgt kein Blatt Zeichnungen