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

(10) **DE 197 35 755 B4** 2005.06.23

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **197 35 755.5**
(22) Anmeldetag: **18.08.1997**
(43) Offenlegungstag: **26.02.1998**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **23.06.2005**

(51) Int Cl.[7]: **G03F 7/07**
G03F 7/32, G03C 8/36

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
217129/1996 19.08.1996 JP

(71) Patentinhaber:
Mitsubishi Paper Mills Limited, Tokio/Tokyo, JP

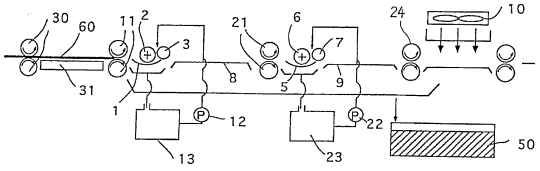
(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert, 80539 München

(72) Erfinder:
Kondo, Toshiro, Tokio/Tokyo, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 42 37 427 A1
DE 39 13 183 A1
EP 05 47 662 A1

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

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens, wobei man die lithographische Druckplatte einer Belichtung und dann einer Entwicklung aussetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entwicklung unter Verwendung einer Entwicklungslösung durchführt, die eine Monothioetherverbindung enthält, die in ihrem Molekül eine Bernsteinsäure, ein Salz davon oder ein Derivat davon enthält.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens, wobei eine Lösung zur Entwicklung der lithographischen Druckplatte oder zu ihrer Neutralisation und Stabilisierung verwendet wird.

[0002] Lithographische Druckplatten, in denen ein mittels des Silberkomplex-Übertragungsverfahrens (DTR-Verfahren) erhaltenes übertragenes Silberbild unmittelbar als Tintenrezeptor verwendet werden kann, sind bereits bekannt. Lithographische Druckplatten mit einer Grundbeschichtung, einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einer Schicht physikalischer Entwicklungskerne, die auf einem Träger vorgesehen sind, wurden z.B. in US 3,721,559, US 3,490,905, US 3,385,701, US 3,814,603, US 3,454,398, US 3,764,323 und US 3,099,209, und in JP 44-27242 B und JP 48-30562 B und JP 53-9603 A, JP 53-21602 A, JP 54-103104 A und JP 56-9750 A beschrieben. Lithographische Druckplatten mit einer Silberhalogenidemulsionsschicht auf physikalischen Entwicklungskernen, die sich auf einem Aluminiumträger befinden, wurden in JP 5-216236 A und JP 6-081194 A beschrieben.

[0003] Gemäß einem brauchbaren Verfahren zur Herstellung einer solchen lithographischen Druckplatte wird eine Silberhalogenidemulsionsschicht und eine physikalische Entwicklungskernschicht, die auf einem lichtempfindlichen Material, das einen Träger und eine Grundbeschichtung umfaßt, die auch als Lichthofschutzschicht dient, vorgesehen sind, einer Bildbelichtung und einem Entwicklungsverfahren unterworfen, wobei Silberhalogenid, auf dem ein latentes Bild ausgebildet wird, zu schwarzem Silber in einer Emulsion wird. Gleichzeitig wird Silberhalogenid, auf dem kein latentes Bild ausgebildet wird, durch Wirkung eines Silberhalogenid-Lösungsmittels, das in der Entwicklungslösung vorhanden ist, gelöst, und diffundiert zur Oberfläche des lichtempfindlichen Materials. Auf physikalischen Entwicklungskernen der Oberflächenschicht wird durch die reduzierende Wirkung des Entwicklers ein gelöster und diffundierter Silberkomplex als Silberbild abgeschieden.

[0004] Als Verfahren zur Herstellung der obigen lithographischen Druckplatte wird nach der Belichtung im allgemeinen eine Entwicklung und eine Neutralisation(Stabilisierung) durchgeführt. In der Entwicklungsstufe wird ein durch ein Silberhalogenid-Lösungsmittel gelöster Silberkomplex in einer Entwicklungslösung herausgelöst und reduziert, um als metallisches Silber abgeschieden zu werden, wobei sich ein Silberschlamm bildet. Nach der Entwicklung wird der auf der Plattenoberfläche verbleibende Silberkomplex durch eine in der nächsten Stufe verwendete Neutralisationslösung gefällt, wodurch ebenfalls ein Silberschlamm gebildet wird.

[0005] Diese Silberschlämme werden bei einer nacheinander erfolgenden Verfahrensdurchführung erhöht, wodurch die Druckeigenschaften verringert werden.

[0006] In einem Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte, die physikalische Entwicklungskerne auf einem Aluminiumträger und eine Silberhalogenidemulsionsschicht auf den vorstehend beschriebenen physikalischen Entwicklungskernen besitzt, werden andererseits die Entwicklungsstufe und die Waschstufe mit Wasser (Abwaschen: Verfahren zur Entfernung der Silberhalogenidemulsionsschicht) im allgemeinen nach der Belichtung durchgeführt. In diesem Verfahren zur Herstellung einer Platte kann eine Stabilisierungsbehandlung durchgeführt werden, die aber in der Praxis weggelassen wird. Sogar in diesem Verfahren zur Herstellung einer Platte tritt das vorstehend beschriebene Problem der Ausfällung von Silberschlamm in der Entwicklungslösung auf.

[0007] Um die Tintenaufnahmefähigkeit eines erhaltenen Silberbildes zu stärken, wurde andererseits eine wasserunlösliche Verbindung (ein oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel) mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe auf das Silberbild einwirken gelassen, wie dies in JP 48-29723 B und der JP 58-127928 A beschrieben ist. Außerdem wurde das vorstehende oleophile Eigenschaften verleihende Mittel auch zur Zeit der Plattenherstellung einwirken gelassen.

[0008] Es wurde gefunden, daß das vorstehende oleophile Eigenschaften verleihende Mittel die Bildung eines Silberschlammes in einer Entwicklungslösung und einer Neutralisationslösung (einer Stabilisierungslösung) fördert. Insbesondere wenn der pH-Wert auf der Plattenoberfläche durch eine Neutralisationslösung erniedrigt wird, wird, wenn das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel mit einem Silberkomplex oder einem Silberion koordiniert ist, seine Abscheidung merklich erhöht.

[0009] Auf der anderen Seite wurde im Stand der Technik ein Eintauchbehandlungssystem, bei dem eine große Menge einer Verarbeitungslösung in einem Behälter gelagert wird, als Entwicklungsbehandlungssystem zur Plattenherstellung verwendet. In jüngster Zeit wurden jedoch Maßnahmen zur Lösung des Umweltproblems

(Verringerung der Menge an Abwasser), eine Verbesserung in der Wartung der Verarbeitungsvorrichtung usw. gefordert, und es wurde ein Überzugsverfahrenssystem, in dem die Bearbeitung mit einer kleinen Menge einer Bearbeitungslösung durchgeführt werden kann, entwickelt.

[0010] In diesem Überzugsverfahrenssystem wird eine Verarbeitungslösung auf einer lichtempflindlichen Oberfläche eines lichtempfindlichen Materials in einer zur Bearbeitung notwendigen Menge aufgetragen. Das Überzugsverfahrenssystem wird z.B. in JP 48-76603 A und JP 4-307245 A, US 5,398,092 A und WO 95/18400 A1 beschrieben.

[0011] Das nachfolgend detailliert beschriebene Überzugsverfahrenssystem unterscheidet sich von einem konventionellen Behälterentwicklungssystem hauptsächlich in den folgenden Punkten. Das Überzugsverfahrenssystem unterscheidet sich dadurch, daß der Zwischenbehälter zur Lagerung der Verarbeitungslösung klein ist (da die Menge an zu verwendender Verarbeitungslösung gering ist, kann die Vorrichtung kompakt ausgestaltet sein); die auf einer Plattenoberfläche aufgetragene Verarbeitungslösung wird eine bestimmte Zeit lang belassen, um eine Umsetzung zu bewirken; und vor dem Auftragen wird eine Menge der Verarbeitungslösung, die größer ist als die aufzutragene Menge, auf die Plattenoberfläche aufgebracht, und die überschüssige Menge der Verarbeitungslösung mittels einer Auftragwalze zurückgewonnen und wieder verwendet. Diese charakteristischen Unterschiede erleichtern im Vergleich zum konventionellen Behälterentwicklungssystem die Ausbildung von Silberschlamm auf unerwünschte Weise.

[0012] Als Methode zur Unterdrückung der Ausbildung von Silberschlamm wurde auf dem Gebiet, auf dem das Silberkomplex-Diffusionsverfahren verwendet wird, in JP 55-157738 A ein Verfahren beschrieben, bei dem ein quaternäres Ammoniumsalz in die Entwicklungslösung eingebaut wird. Wenn dieses Verfahren bei einer DTR-Druckplatte angewendet wird, weist es den Nachteil auf, daß die Druckqualitäten verschlechtert werden, und insbesondere werden eine Hintergrundtönung und ein partieller Ausfall der Einfärbung verursacht.

[0013] Auf dem Gebiet üblicher photographischer lichtempfindlicher Materialien wurde ebenfalls eine große Zahl von Methoden beschrieben. Z.B. waren eine Mercaptoverbindung, eine Disulfidverbindung usw. bekannt. Die meisten dieser Silberschlamm-verhindernden Mittel haben jedoch insofern Nachteile, als sie die physikalische Entwicklung unterdrücken und die für eine lithographische Druckplatte erforderlichen Druckeigenschaften inhibieren, insbesondere die Tintenaufnahmefähigkeit. Die obigen Silberschlamm-verhindernden Mittel können deshalb bei der Bearbeitung der lithographischen Druckplatte, die das Ziel der vorliegenden Erfindung ist, nicht angewendet werden.

[0014] Eine Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte bereitzustellen unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens, wobei man eine Lösung zur Entwicklung der lithographischen Druckplatte oder zu ihrer Neutralisierung und Stabilisierung nach der Entwicklung verwendet, d.h. eine Entwicklungslösung oder eine Neutralisierungs- und Stabilisierungslösung (nachfolgend als "Stabilisierungslösung" bezeichnet), die sogar bei nacheinander folgender Verfahrensdurchführung die Ausbildung von Silberschlamm verhindert und stabile Druckeigenschaften aufrechterhält, ohne die physikalische Entwicklung zu unterdrücken und die Tintenaufnahmefähigkeit zu inhibieren. Eine andere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Ausbildung von Silberschlamm in einem Überzugsverfahrenssystem zu verhindern.

[0015] Die vorstehenden erfindungsgemäßen Aufgabenstellungen wurden mittels dem folgenden Verfahren erzielt, nämlich durch ein Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens, bei dem man die lithographische Druckplatte einer Belichtung und dann einer Entwicklung unterwirft, wobei die Verbesserung umfaßt:
Durchführen der Entwicklung unter Verwendung einer Entwicklungslösung, die eine Monothioetherverbindung enthält, die in ihrem Molekül eine Bernsteinsäure, ein Salz davon oder ein Derivat davon enthält.

[0016] Insbesondere wenn bei der Entwicklung und Stabilisierung (oder Neutralisierung) ein Überzugsverfahrenssystem verwendet wird, lassen sich die erfindungsgemäßen Effekte deutlich feststellen.

[0017] Bei der Bearbeitung einer lithographischen Druckplatte, die das Ziel der vorliegenden Erfindung ist, sind die schwierigsten und wesentlichsten Punkte die Vermeidung eines Silberschlammes ohne Unterdrückung der physikalischen Entwicklung und Inhibierung der Tintenaufnahmefähigkeit des resultierenden Silberbildes.

[0018] Die vorstehend beschriebenen konventionellen Silberschlammverhindernden Mittel können die vor-

stehenden Erfordernisse nicht befriedigen. D.h., sie besitzen insofern Nachteile, weil, obwohl der Silberschlamm verhindert wird, die physikalische Entwicklung unterdrückt wird, und die Tintenaufnahmefähigkeit des Silberbildes inhibiert wird.

[0019] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben intensive Untersuchungen unternommen und dabei gefunden, daß die vorstehend genannte Monothioetherverbindung die obigen Erfordernisse erfüllen kann, und so die vorliegende Erfindung gemacht.

[0020] Es war bekannt, eine Thioetherverbindung in einer Entwicklungslösung als Lösungsmittel für Silberhalogenid bei der Entwicklung einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens einzubauen, wie dies z.B. in US 5,200,294 A beschrieben wurde. Es ist jedoch nicht bekannt gewesen, daß die erfindungsgemäße Monothioetherverbindung Silberschlamm verhindert, ohne die Druckeigenschaften zu inhibieren.

[0021] Die **Fig. 1** ist eine schematische Schnittansicht, die eine Ausführungsform einer Entwicklungsvorrichtung unter Verwendung eines Überzugsverfahrenssystems zeigt.

[0022] Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung detailliert beschrieben.

[0023] Die erfindungsgemäß zu verwendende Monothioetherverbindung enthält in ihrem Molekül Bernsteinsäure, ein Salz oder ein Derivat davon.

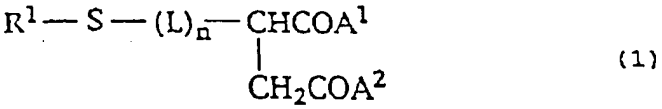
[0024] Wenn zwei oder mehrere Thioethergruppen enthalten sind, wird die Wirkung als Lösungsmittel für Silberhalogenid stark, und die Wirkung zur Verhinderung von Silberschlamm geht verloren.

[0025] Als Derivat der Bernsteinsäure können genannt werden ein Ester, bei dem ein Wasserstoffatom der Carboxylgruppe substituiert ist, eine Amidogruppe, bei der eine Hydroxylgruppe derselben substituiert ist, und ein Säureanhydrid. Das Salz der Bernsteinsäure ist nicht besonders beschränkt, und kann ein Alkalimetallsalz, wie z.B. Na und K, ein Ammoniumsalz und ein Aminsalz umfassen.

[0026] Als esterbildende Gruppe können genannt werden eine Alkylgruppe und einer Arylgruppe, und vorzugsweise eine Niederalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Diese Gruppen können durch eine Alkylgruppe oder eine Alkylenoxidgruppe (einschließlich einer Polyalkylenoxidgruppe), wie z.B. eine Ethylenoxidgruppe oder eine Propylenoxidgruppe, substituiert sein. In diesem Fall beträgt die Zahl der Alkylenoxidgruppen, wie z.B. bei einer Polyethylenoxidgruppe und einer Polypropylenoxidgruppe, vorzugsweise 2 oder mehr.

[0027] Die Amidogruppe kann substituiert oder unsubstituiert sein, ist aber vorzugsweise eine durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Amidogruppe.

[0028] Ein repräsentatives Beispiel einer erfindungsgemäß zu verwendenden Monothioetherverbindung wird durch die folgende Formel (1) dargestellt.

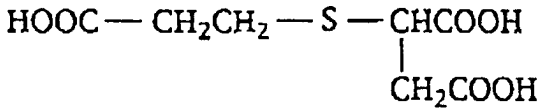


(1)

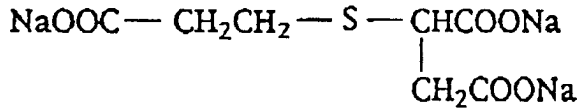
worin A^1 und A^2 jeweils OM^1, $N(R^2R^3)$ oder OR^4 bedeuten, worin M^1 ein Kation, wie z.B. ein Proton, ein Alkalimetallion oder eine Ammoniumgruppe, bedeutet, R^2 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, und R^4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe und eine Butylgruppe), eine substituierte Alkylgruppe (z.B. eine durch eine Ethylenoxidgruppe oder eine Propylenoxidgruppe substituierte Alkylgruppe), eine Arylgruppe (z.B. eine Phenylgruppe) oder dergleichen bedeutet, oder A^1 und A^2 zusammen eine Sauerstoffbrücke (-O-) zwischen den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen darstellen; L bedeutet eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methylen und Ethylen, oder eine Direktbindung; n bedeutet 0 oder 1; und R^1 bedeutet eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe und eine Butylgruppe) oder eine substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (z.B. eine durch eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon substituierte Alkylgruppe, eine Amidogruppe, eine Alkoxycarbonylgruppe oder eine Hydroxylgruppe).

[0029] Bevorzugt sind A^1 und A^2 OM^1, und R^1 ist eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch

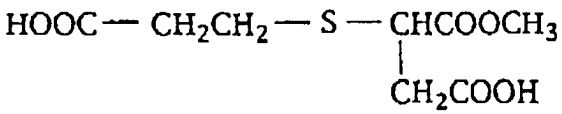
eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon substituiert ist. Spezifische Beispiele der erfindungsgemäß zu verwendenden Monothioetherverbindung sind in den folgenden Formeln (2) bis (14) angegeben. Die erfindungsgemäße Monothioethergruppe ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.



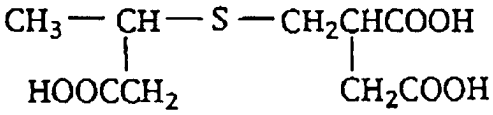
(2)



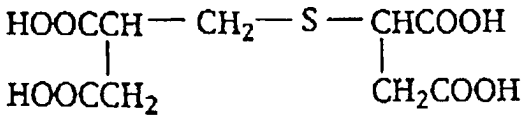
(3)



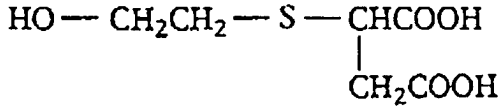
(4)



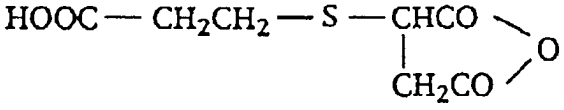
(5)



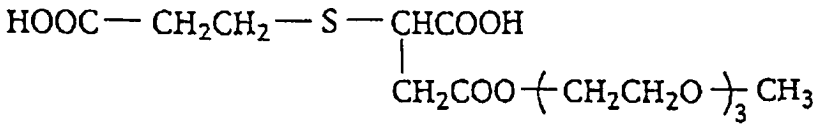
(6)



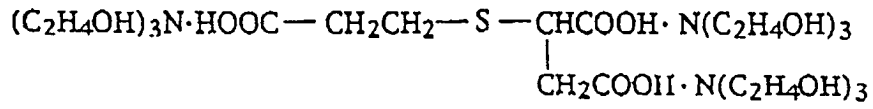
(7)



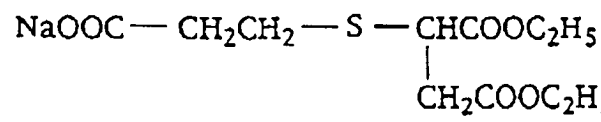
(8)



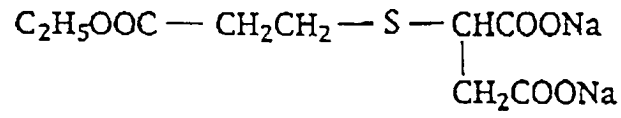
(9)



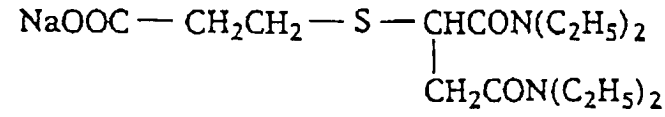
(10)



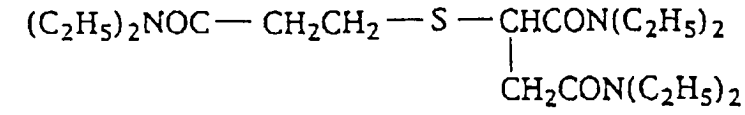
(11)



(12)



(13)



(14)

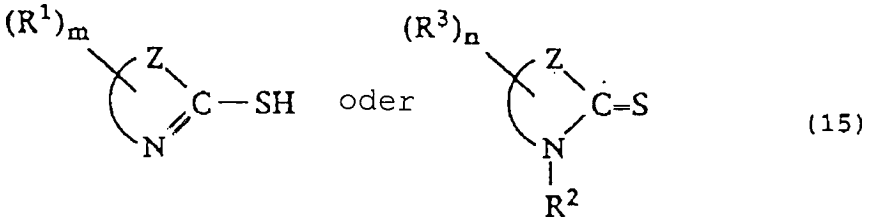
[0030] Die Menge der obigen Verbindung, die zu der Entwicklungslösung und der Stabilisierungslösung zuzugeben ist, beträgt 10^{-5} bis 10^{-1} mol/l, und vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol/l. Diese Verbindung besitzt die Eigenschaft, daß sogar dann, wenn eine relativ große Menge davon verwendet wird, andere Eigenschaften nicht verschlechtert werden; z.B. wird die physikalische Entwicklung nicht unterdrückt, und die Tintenaufnahmefähigkeit des Silberbildes nicht inhibiert.

[0031] Die erfindungsgemäß zu verwendende Entwicklungslösung kann zusätzlich zu den obigen Verbindungen enthalten eine alkalische Substanz (z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid und tertiäres Natriumphosphat), ein Konservierungsmittel (z.B. ein Sulfid), ein Silberhalogenid-Lösungsmittel (z.B. Thiosulfat, Thiocyanat, zyklisches Imid, Thiosalicylsäure und eine mesoionische Verbindung), ein Viskositätsmodifikationsmittel (z.B. Hydroxymethylcellulose und Carboxymethylcellulose), ein Entwicklungsmittel (z.B. Hydrochinon, 1-Phenyl-3-pyrazolidon, Metol® (p-Methylaminophenolsulfat), Catechin, Pyrogallol und Glycin), und ein Entwicklungsmodifikationsmittel (z.B. eine Polyoxyalkylenverbindung und eine Onium-Verbindung).

[0032] Bei der praktischen Durchführung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens (des DTR-Verfahrens), wurde, wie z.B. in GB 1,000,115, GB 1,012,476 und GB 1,042,477 beschrieben, ein Entwicklungsmittel in eine Silberhalogenidemulsionsschicht und/oder eine bildaufnehmende Schicht, oder eine andere dazu benachbarte wasserpermeable Schicht, eingemischt. In einem solchen Material kann deshalb die sogenannte "alkalische Aktivierungslösung", die kein Entwicklungsmittel enthält, als Verarbeitungslösung in einer Entwicklungsstufe verwendet werden.

[0033] Um die Tintenaufnahmefähigkeit der Silberbildanteile zu verbessern wird vorzugsweise eine Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe als oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel in die Entwicklungslösung oder die Stabilisierungslösung eingearbeitet. Als Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe können z.B. genannt werden Verbindungen, wie sie in JP 48-29723 B und JP 58-127928 A beschrieben werden. Verbindungen mit einer oleophilen Gruppe, wie z.B. einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe und einer Alkenylgruppe, sind besonders bevorzugt.

[0034] Als repräsentatives Beispiel einer Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe können die durch die folgende Formel (15) dargestellten Verbindungen genannt werden:



(15)

worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen, und vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeuten; R^2 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen, und vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen, und vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeutet; m und n jeweils eine ganze Zahl von 1 oder mehr bedeuten, und, wenn R^2 eine Alkylgruppe mit 3 oder mehr Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeutet, kann n 0 sein; und Z bedeutet Atomgruppierungen, die zur Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes zusammen mit N und C in der Formel erforderlich sind, wie z.B. C, N, O und S.

[0035] Als spezifisches Beispiel für den 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring können genannt werden Imidazol, Imidazolin, Thiazol, Thiazolin, Oxazol, Oxazolin, Pyrazolin, Triazol, Thiadiazol, Oxadiazol, Tetrazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin und Triazin. Der vorstehende heterocyclische Ring kann ein Ring sein, der durch Kondensation von zwei oder mehreren Ringen aufgebaut wurde, z.B. ein bizyklischer, trizyklischer usw. Ring, oder er kann mit einem Benzolring oder einem Naphthalinring kondensiert sein.

[0036] Als spezifische Beispiele der Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe können genannt werden 2-Mercapto-4-phenylimidazol, 2-Mercapto-1-benzylimidazol, 2-Mercapto-1-butyl-benzimidazol, 1,3-Dibenzyl-imidazolidin-2-thion, 2-Mercapto-4-phenylthiazol, 3-Butyl-benzothiazolin-2-thion, 3-Dodecyl-benzothiazolin-2-thion, 2-Mercapto-4,5-diphenyloxazol, 3-Pentyl-benzoxazolin-2-thion, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin-5-thion, 3-Mercapto-4-allyl-5-pentadecyl-1,2,4-triazol, 3-Mercapto-5-nonyl-1,2,4-triazol, 3-Mercapto-4-acetamid-5-heptyl-1,2,4-triazol, 3-Mercapto-4-amino-5-heptadecyl-1,2,4-triazol, 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Mercapto-5-n-heptyl-oxathiazol, 2-Mercapto-5-n-heptyl-oxadiazol, 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol, 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol, 3-Mercapto-4-methyl-6-phenyl-pyridazin, 2-Mercapto-5,6-diphenyl-pyrazin, 2-Mercapto-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 2-Amino-4-mercapto-6-benzyl-1,3,5-triazin, wobei aber die Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe nicht darauf beschränkt ist.

[0037] Die Menge der zu verwendenden Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe beträgt 0,01 bis 1 g, und vorzugsweise 0,02 bis 0,5 g, bezogen auf 1 l der Entwicklungslösung. Wenn die zu verwendende Menge groß ist, wird die physikalische Entwicklung unterdrückt.

[0038] Erfindungsgemäß besitzt die nach der Entwicklung zu verwendende Stabilisierungslösung die Rolle einer Neutralisation und Stabilisierung des pH-Wertes auf der Plattenoberfläche. Die Stabilisierungslösung kann zusätzlich zu der obigen Monothioetherverbindung mit einem Puffer, einem Konservierungsmittel, einem Netzmittel und einem oberflächenaktiven Mittel gemischt werden. Als Puffer wird eine anorganische Säure, wie z.B. Phosphorsäure und Schwefelsäure, oder eine organische Säure, wie z.B. Bernsteinsäure und Propionsäure, verwendet, damit der pH-Wert bei 5 bis 7 gehalten wird. Außerdem können in der Stabilisierungslösung ein komplexbildendes Mittel, wie z.B. Iminodiessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure, und anorganische Teilchen, wie z.B. kolloidales Siliciumdioxid, enthalten sein. Vorzugsweise ist auch das obige oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel darin enthalten.

[0039] Das obige oleophile Eigenschaften verleihende Mittel (die Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe) wird in einer neutralen oder schwach sauren (pH 5 bis 7) Stabilisierungslösung, die Wasser als Hauptkomponente enthält, nicht gelöst. Das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel wird deshalb z.B. unter Verwendung eines Verfahrens zur Auflösung dieses Mittels in einer alkalischen Lösung zur Einstellung des pH-Wertes, eines Verfahrens zur Auflösung des Mittels in einer Aminverbindung oder einem kationischen oberflächenaktiven Mittel vom quaternären Ammoniumsalztyp, eines Verfahrens der Verwendung eines organischen Lösungsmittels, oder dergleichen, gelöst. Das Verfahren der Verwendung einer Aminverbindung ist bevorzugt.

[0040] Als obige Aminverbindung können z.B. genannt werden Aminoalkohole, wie z.B. Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Aminoethylethanolamin, Monoamine, wie z.B. Propylamin und Butylamin,

Diamine, wie z.B. Dimethylaminoethylamin, Polyamine, wie z.B. N-Aminopropylpropandiamin, und cyclische Amine, wie z.B. Pyridin und Piperidin, und vorzugsweise Aminoalkohole.

[0041] Die Menge des zu verwendenden oleophile Eigenschaften verleihenden Mittels beträgt 0,01 bis 2 g, und vorzugsweise 0,02 bis 1 g, bezogen auf 1 l der Stabilisierungslösung (der zu verwendenden Lösung).

[0042] Die Aminverbindung wird so zugegeben, daß das Gewichtsverhältnis der Aminverbindung zum oleophile Eigenschaften verleihenden Mittel 5:1 bis 100:1, und vorzugsweise 10:1 bis 50:1 beträgt.

[0043] Für das Herstellungsverfahren einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens wird andererseits im allgemeinen ein Verarbeitungssystem (Behälterverarbeitung) verwendet, bei dem eine lithographische Druckplatte in eine große Menge einer Verarbeitungslösung, die in einem Behälter aufbewahrt wird, getaucht wird. In jüngster Zeit wurde jedoch ein Überzugsverfahrenssystem entwickelt, um die ausgetragene Menge an Verarbeitungslösung zu verringern.

[0044] Mit der vorliegenden Erfindung kann die Aufgabenstellung, die Bildung von Silberschlamm ohne Inhibierung der Tintenaufnahmefähigkeit der Silberbihdanteile unter Verwendung beider obigen Verarbeitungssysteme erreicht werden. Insbesondere im Überzugsverfahren ist jedoch die Menge der zu verwendenden Verarbeitungslösung begrenzt, wodurch leicht Silberschlamm gebildet wird, und die vorliegende Erfindung ist gut dazu geeignet, um im Überzugsverfahrenssystem verwendet zu werden.

[0045] Das Überzugsverfahrenssystem der vorliegenden Erfindung ist ein System, bei dem eine Verarbeitungslösung auf die Oberfläche einer lithographischen Druckplatte aufgebracht wird. Als Überzugssystem können genannt werden ein Walzenbeschichtungssystem, ein Flüssigkeits-Hebebeschichtungssystem, ein Walzenbeschichtungssystem durch tropfenweise Zugabe, ein Rakelbeschichtungssystem durch tropfenweise Zugabe, ein Sprühbeschichtungssystem und ein Bürstenbeschichtungssystem, die z.B. in JP 48-76603 A, JP 62-237455 A, JP 4-307245 A, JP 6-027682 A und JP 7-175219 A beschrieben sind. Unter diesen Systemen ist ein Walzenbeschichtungssystem unter Verwendung eines Drahtstabes oder dergleichen besonders bevorzugt, weil eine bestimmte Beschichtungsmenge abgewogen werden kann.

[0046] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäß zu verwendenden Überzugsverfahrenssystems wird nun detailliert unter Bezugnahme auf Fig. 1 beschrieben. Die Fig. 1 ist eine schematische Schnittansicht einer automatischen Entwicklungsvorrichtung unter Verwendung des Überzugsverfahrenssystems. Die automatische Entwicklungsvorrichtung der Fig. 1 besteht allgemein aus einem Erhitzungsteil, einem Entwicklungsteil, einem Stabilisierungsteil und einem Trocknungsteil für das lithographische Druckmaterial.

[0047] Ein lithographisches Druckmaterial (**60**) wird mit Hilfe von einem Paar transportierender Walzen (**30**) auf die Heizvorrichtungen (**31**) gebracht. Das mittels Heizvorrichtungen (**31**) auf eine bestimmte Temperatur erhitzte lithographische Druckmaterial wird beim Entwicklungsteil und Stabilisierungsteil bearbeitet und kann beim Trocknungsteil (**10**) getrocknet werden. Der Entwicklungsteil besteht im wesentlichen aus einem Paar das lithographische Druckmaterial transportierender Walzen (**11**), einem Entwicklungslösungaufschichtenden Teil, einem Reaktions-erhaltenden Teil (**8**), einer die Entwicklungslösung zirkulierenden Pumpe (**12**) und einem Entwicklungslösung-Zwischenbehälter (**13**).

[0048] Der Stabilisierungsteil hat den gleichen Aufbau wie der Entwicklungsteil und besteht aus einem Paar das lithographische Druckmaterial transportierender Walzen (**21**), einem Stabilisierungslösung-aufschichtenden Teil (**5**), einem Reaktions-erhaltenden Teil (**9**), einer Stabilisierungslösung zirkulierenden Pumpe (**22**) und einem Stabilisierungslösung-Zwischenbehälter (**23**). Ein Paar der das lithographische Druckmaterial transportierenden Walzen (**21**) dient auch als Preßwalzen, die die auf der Plattenoberfläche beim Reaktions-erhaltenden Teil (**8**) zurückgehaltene Entwicklungslösung abpreßt.

[0049] In den Beschichtungszonen (**1**) und (**5**) wird das in JP 7-175219 A beschriebene Eintauchbeschichtungssystem verwendet. Mittels einer Beschichtungswalze (**3**) oder (**7**) (einem Drahtstab) wird die Bearbeitungslösung gewogen und beschichtet. Als anderes bevorzugtes Beschichtungssystem kann ein Beschichtungswalzenpaar verwendet werden, daß in JP 62237455 A und JP 6-027682 A beschrieben ist. In diesem Fall wird die Verarbeitungslösung aus einer Einspeisevorrichtung (einem Spalt, einer Düse oder dergleichen) auf die Beschichtungswalzen aufgebracht, und über die Walzen auf die Plattenoberfläche aufgebracht und darauf beschichtet.

[0050] Die in dem Verarbeitungslösung-Zwischenbehälter (**13**) oder (**23**) aufbewahrte Verarbeitungslösung

wird zwischen die Beschichtungswalze (**3**) oder (**7**) und eine Führungswalze (**2**) oder (**6**) mittels einer Pumpe zugeführt. Um die Verarbeitungslösung gleichmäßig und stabil aufzutragen, wird die Menge der zuzuführenden Verarbeitungslösung so eingestellt, daß die Menge größer ist als die Beschichtungsmenge (die Menge der Verarbeitungslösung, die durch Wiegen und Beschichten mittels der Beschichtungswalze entnommen wird). Die überschüssige Menge der Verarbeitungslösung wird zurückgewonnen, in den Zwischenbehälter zurückgeführt und wieder verwendet.

[0051] Die Menge der aufzutragenden Bearbeitungslösung beträgt 10 bis 100 ml/m^2, und vorzugsweise 20 bis 60 ml/m^2. Nachdem die Verarbeitungslösung aufgeschichtet wurde, wird, um die Reaktion zwischen der lichtempfindlichen Schicht und der Verarbeitungslösung aufrechtzuerhalten, eine Stufe vorgesehen, in der die Verarbeitungslösung auf der Plattenoberfläche während eines gewissen Zeitraums (ca. 3 bis 10 Sekunden) zurückgehalten wird. Danach wird die Verarbeitungslösung auf der Plattenoberfläche abgepreßt und mittels der Abpreßwalzen (**21**) oder (**24**) entfernt. Die abgepreßte Verarbeitungslösung wird in einen Austragsbehälter (**50**) abgelassen.

[0052] Aufgabe des Beschichtungssystems ist es, die Ablaßmenge der Verarbeitungslösung soweit wie möglich zu verringern. Wie vorstehend beschrieben, wird vor der Beschichtung eine Verarbeitungslösung der Plattenoberfläche zugeführt, die mittels der Beschichtungswalze entfernt, wiedergewonnen und wiederverwendet wird. Wenn die einmal der Plattenoberfläche zugeführte Verarbeitungslösung wiedergewonnen und wiederverwendet wird, verläuft die Reaktion in der wiedergewonnenen Verarbeitungslösung jedoch langsam, weshalb ein Silberkomplex mit gebildetem Silberschlamm vorhanden ist. Der Silberkomplex wird durch eine nacheinander erfolgende Verfahrensführung vermehrt und als Silberschlamm ausgefällt.

[0053] Insbesondere in der Stabilisierungsstufe tritt dieses Phänomen merklich auf. D.h. die Entwicklungslösung wird auf der Plattenoberfläche aufgetragen; nach der Reaktions-erhaltenden Stufe wird die Entwicklungslösung auf der Plattenoberfläche mittels der Abpreßwalzen entfernt; und dann wird eine Stabilisierungslösung zugeführt. Die Entwicklungslösung wird nicht vollständig von der Plattenoberfläche entfernt, und in der verbleibenden Entwicklungslösung ist ein Silberkomplex vorhanden, und der Silberkomplex wird zusammen mit einem Überschuß der Stabilisierungslösung wiedergewonnen und als Silberschlamm ausgefällt.

[0054] In der Verfahrensvorrichtung unter Verwendung des Überzugsverfahrenssystem wird das Volumen des Zwischenbehälters zur Lagerung der Verarbeitungslösung so eingestellt, daß es im Vergleich mit einer konventionellen Vorrichtung vom Tankentwicklungstyp (Eintauchverfahren) ziemlich klein ist (ca. 0,5 bis 2,0 l), wodurch sich leicht ein Silberschlamm ausbildet.

[0055] Die Adhäsion des Silberschlammes an den Abpreßwalzen nach der die Reaktion-erhaltenden Stufe ist ebenfalls ein ernsthaftes Problem. In der Reaktions-erhaltenden Stufe verläuft die Umsetzung auf der Plattenoberfläche ausreichend, der in der Entwicklungslösung herausgelöste Silberkomplex bleibt auf der Plattenoberfläche und haftet auf den Abpreßwalzen, um als Silberschlamm abgeschieden zu werden. Wenn die Menge an auf den Abpreßwalzen anhaftendem Silberschlamm groß ist, wird der Silberschlamm auf die Oberfläche einer bearbeiteten lithographischen Druckplatte übergeführt, wodurch die Qualität, wie z.B. die Tintenaufnahmefähigkeit der Platte, beträchtlich verschlechtert wird.

[0056] Das Problem des Silberschlammes im Überzugsverfahrenssystem ist deshalb ein ernsthaftes, und erfindungsgemäß wird ein Verfahren bereitgestellt, um dieses Problem zu lösen.

[0057] Die das Silberkomplex-Diffusionsverfahren verwendende lithographische Druckplatte, die Ziel der vorliegenden Erfindung ist, umfaßt eine lithographische Druckplatte, die eine Grundbeschichtung besitzt, die auch als Lichthof-verhindernde Schicht dient, eine Silberhalogenid-Emulsionsschicht und, wie vorstehend beschrieben, eine physikalische Entwicklungskernschicht auf einem Träger, und eine lithographische Druckplatte mit einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht auf einer physikalischen Entwicklungskernschicht auf einem Aluminiumträger wie in den Japanischen vorläufigen Patentveröffentlichungen JP 5-216236 A und JP 6-081194 A beschrieben.

[0058] In einem Verfahren zur Herstellung der ersteren lithographischen Druckplatte werden im allgemeinen nach der Belichtung eine Entwicklung und eine Stabilisierung durchgeführt. In einem Verfahren zur Herstellung der letzteren lithographischen Druckplatte werden im allgemeinen eine Entwicklung und eine Waschung mit Wasser (Entfernung der Silberhalogenid-Emulsionsschicht) nach der Entwicklung durchgeführt, und eine Stabilisierung wird im allgemeinen nicht durchgeführt.

[0059] Als Silberhalogenidemulsion der zur Durchführung der vorliegenden Erfindung zu verwendenden lithographischen Druckplatte können Silberchlorid, Silberbromid, Silberchlorbromid, Silberchloriodid und Silberchlorbromiodid, und vorzugsweise ein Silberhalogenid, das 50 mol-% oder mehr Silberchlorid umfaßt, verwendet werden. Das obige Silberhalogenid kann ein spektrales Sensibilisierungsmittel (einen von der Lichtquelle und der Verwendung abhängigen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff, z.B. einen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff vom Kameratyp, Laserstrahltyp oder panchromatischem Typ zur Farbtrennung), ein Gelatinehärtendes Mittel, ein Beschichtungshilfsmittel, ein Antischleiermittel, einen Weichmacher, einen Entwickler und ein Mattierungsmittel enthalten.

[0060] Als Bindemittel für die Silberhalogenidemulsion können natürliche und/oder synthetische Bindemittel, die im allgemeinen für diesen Zweck verwendet werden, verwendet werden, z.B. Gelatine, kolloidales Albumin und ein Cellulosederivat.

[0061] Auf der unteren Seite (an der Trägerseite) der Silberhalogenidemulsionsschicht kann eine Unterschicht zur Verbesserung der Adhäsion und/oder eine Grundbeschichtung zur Verhinderung der Lichthofbildung usw. vorgesehen werden, und in diesen Schichten können ein Entwickler und ein Mattierungsmittel enthalten sein.

[0062] Als Träger, auf dem die Silberhalogenidemulsion aufgeschichtet wird, können Papier, verschiedene Filme, Kunststoffe, mit einem Harzmaterial beschichtetes Papier und Metall verwendet werden.

[0063] Beispiele für physikalische Entwicklungskerne, die in der physikalischen Entwicklungskernschicht verwendet werden, sind bekannt, und es können Metalle, z.B. Antimon, Bismut, Cadmium, Kobalt, Palladium, Nickel, Silber, Blei und Zink, und Sulfide davon verwendet werden. In der physikalischen Entwicklungskernschicht kann auch ein Entwickler enthalten sein, und ein wasserlösliches Bindemittel.

[0064] Die erfindungsgemäß hergestellte lithographische Druckplatte kann tintenaufnahmefähig sein, oder die Tintenaufnahmefähigkeit davon kann durch eine Verbindung erhöht sein, wie sie z.B. in JP 48-29723 B und US 3,721,539 beschrieben ist.

[0065] Im Druckverfahren können eine nicht-Ölempfindlichkeitverleihende Lösung, Anfeuchtwasser usw., die allgemein bekannt sind, verwendet werden.

Beispiele

[0066] Die vorliegende Erfindung wird nun detailliert unter Bezugnahme auf Beispiele beschrieben, ist aber natürlich auf diese Beispiele nicht beschränkt.

Beispiel 1

[0067] Eine lithographische Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens wies auf einer Oberfläche eines einer Untergrundbehandlung unterworfenen Polyesterträgers eine Siliciumdioxidteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 5 µm enthaltende Mattierungsschicht auf, und auf der anderen Oberfläche des Trägers eine Lichthof-verhindernde Grundbeschichtung (auf pH 4 eingestellt), die Ruß und Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 3,5 µm in einer Menge von 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der photographischen Gelatine, enthielt, und eine hochempfindliche Silberchloridemulsionsschicht (auf pH 4 eingestellt), die Siliciumdioxidpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 3,5 µm in einer Menge von 5 Gew.-% bezogen auf die Menge an photographischer Gelatine, enthielt, die chemisch sensibilisiert und dann auf einen grünempfindlichen Bereich spektral sensibilisiert war.

[0068] Die Gelatine der Grundbeschichtung wurde in einer Menge von 3,5 g/m^2 aufgetragen, die Gelatine der Emulsionsschicht in einer Menge von 0,8 g/m^2, und das Silberhalogenid der Emulsionsschicht in einer Menge, berechnet als Silbernitrat, von 0,1 g/m^2. In der Grundbeschichtung und der Emulsionsschicht war Formaldehyd in einer Menge von 5,0 mg/1 g Gelatine enthalten. Nach der Trocknung wurden die Träger während 10 Tagen auf 40 °C erwärmt, und dann auf die entsprechenden Emulsionsschichten die Kernbeschichtungslösung, wie sie für Platten-Nr. 31 des Beispiels 2 von JP 54-103104 A beschrieben ist, aufgeschichtet und danach zur Herstellung lithographischer Druckplatten getrocknet.

[0069] Die Silberhalogenidemulsion wurde durch Zugabe von 4×10^{-6} Mol Rhodiumchlorid pro 1 Mol Silberhalogenid zur Zeit der physikalischen Alterung erhalten und besaß eine mittlere Teilchengröße von 0,4 µm. Es

wurden lithographische Druckplatten einer Breite von 404 mm und einer Länge von 500 mm verwendet. Auf diese lithographischen Druckplatten wurde unter Verwendung einer Kamera mit einem Bildumkehrmechanismus ein Bild mit dünnen Linien belichtet.

[0070] Als Verarbeitungslösungen wurden die folgenden Entwicklungslösungen und Stabilisierungslösungen verwendet.

[0071] Die Verarbeitungstemperatur der Entwicklungslösung und der Stabilisierungslösung wurde so eingestellt, daß sie 30 °C bzw. 25 °C betrug. Die Art der Verbindung A der Entwicklungslösungen ist in Tabelle 1 angegeben.

<Entwicklungslösung>

Kaliumhydroxid	8 g
Natriumhydroxid	24 g
Wasserfreies Natriumsulfit	50 g
2-Aminoethyl-aminoethanol	10 g
Oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel	0,2 g
Verbindung A	2×10^{-3} mol

[0072] Durch Zugabe von Wasser auf 1 l aufgefüllt. Der pH-Wert wurde auf 13,4 eingestellt. Das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel ist 2-Mercapto-5-n-heptyloxadiazol.

<Stabilisierungslösung>

Phosphorsäure	1,2 g
Primäres Natriumphosphat	25 g
Wasserfreies Natriumsulfit	2,5 g
Ethylenglykol	5 g
Oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel	0,1 g
Diethanolamin	5 g

[0073] Durch Zugabe von Wasser auf 1 l aufgefüllt. Der pH-Wert wurde auf 6 eingestellt. Das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel ist 2-Mercapto-5-n-heptyloxadiazol.

[0074] Als automatische Entwicklungsvorrichtung wurde das Verfahrenselement eines im Handel erhältlichen Kameraprozessors für eine lithographiche DTR-Druckplatte verwendet. Ein Entwicklungsbehälter (Volumen: 7 l) wurde mit der obigen Entwicklungslösung gefüllt, und ein Stabilisierungsbehälter (Volumen: 6 l) mit der obigen Stabilisierungslösung, und es wurden 100 Platten verarbeitet.

[0075] Das Ausmaß der Silberschlammbildung nach Bearbeitung von 50 Platten und 100 Platten und die Druckeigenschaften der hergestellten lithographischen Druckplatten (der 100sten Platte) wurde bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

[0076] Das Ausmaß der Silberschlammbildung wurde auf der Grundlage des folgenden Standards bewertet.

A: Keine Bildung von Silberschlamm.

B: Geringe Ablagerung von Silberschlamm am Boden des Entwicklungsbehälters.

C: Beträchtliche Ablagerung von Silberschlamm am Boden des Entwicklungsbehälters.

D: Starke Ablagerung von Silberschlamm am Boden des Entwicklungsbehälters; außerdem haftet Silberschlamm an den Abpreßwalzen.

E: Beträchtliche Menge an Silberschlamm haftet an den Abpreßwalzen, und Silberschlamm wird auf die Oberfläche der lithographischen Druckplatte nach Verarbeitung übertragen.

[0077] Der Drucktest wurde wie nachfolgend beschrieben durchgeführt. Die Druckplatten wurden in eine Offset-Druckpresse gegeben. Eine schwarze Tinte wurde als Tinte verwendet und es wurde Anfeuchtwasser verwendet, das Ätzen wurde unter Verwendung von Leitungswasser durchgeführt, und dann wurde das Drucken durchgeführt.

[0078] Die Tintenaufnahmefähigkeit wurde durch die Zahl der Druckblätter bis zum Auftreten eines Druckes mit einer guten Bilddichte und ohne Ungleichmäßigkeiten der Dichte nach dem Start des Einspeisens von Blättern gleichzeitig mit In-Kontakt-bringen der Plattenoberfläche mit der Tinte bewertet.

[0079] Die Druckdauer wurde auf der Basis des folgenden Standards bewertet.

A: Es trat auch nach Bedrucken von 20000 Blättern kein Fehlen von Linien einer Breite von 100 µm auf.
B: Nach Bedrucken von 15000 Blättern fehlten Linien mit einer Breite von 100 µm.
C: Nach Bedrucken von 10000 Blättern fehlten Linien einer Breite von 100 µm.
D: Nach Bedrucken von 5000 Blättern fehlten Linien einer Breite von 100 µm.

Tabelle 1

	Verbindung A	Ausmaß der Silberschlammbildung		Tintenaufnahmefähigkeit	Druckdauer
		50ste Platte	100ste Platte		
Vergleichsbeispiel 1	Keine	C	D	35	A
Vergleichsbeispiel 2	Vergleich A	A	A	100	C
Vergleichsbeispiel 3	Vergleich B	A	A	80	C
Vergleichsbeispiel 4	Vergleich C	B	C	50	B
Vergleichsbeispiel 5	Vergleich D	C	D	40	A
Vergleichsbeispiel 6	Vergleich E	C	D	45	B
Erf.-gemäßes Beispiel 1	Verbindung der Formel (2)	A	A	11	A
Erf.-gemäßes Beispiel 2	Verbindung der Formel (3)	A	A	10	A
Erf.-gemäßes Beispiel 3	Verbindung der Formel (5)	A	A	11	A
Erf.-gemäßes Beispiel 4	Verbindung der Formel (4)	A	B	15	A
Erf.-gemäßes Beispiel 5	Verbindung der Formel (7)	A	B	16	A

Vergleichsverbindungen

Vergleich A: 2-Mercaptobenzothiazol-5-sulfonsäure
Vergleich B: Bisphenylessigsäure-2-disulfid
Vergleich C: Tetrabutylammoniumbromid
Vergleich D: Verbindung der folgenden Formel (16)

$HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2OH$ (16)

Vergleich E: Verbindung der folgenden Formel (17)

$HOOCCH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2\text{-}S\text{-}CH_2CH_2COOH$ (17)

[0080] Aus den obigen Ergebnissen ist es ersichtlich daß, wenn eine Entwicklungslösung verwendet wird, die kein Silberschlamm-verhinderndes Mittel enthält, in beträchtlichem Ausmaß Silberschlamm gebildet wird, und die Tintenaufnahmefähigkeit bei der Durchführung des Verfahrens verringert wird. Die erfindungsgemäßen Verbindungen verhindern die Bildung von Silberschlamm ohne daß sie die Druckeigenschaften verschlechtern. Auf der anderen Seite ist es ersichtlich, daß einige der Vergleichsverbindungen keine Wirkung auf die Unterdrückung von Silberschlamm zeigen, oder einige Vergleichsverbindungen diese Wirkung zwar zeigen, aber die Druckeigenschaften verschlechtern. Wenn eine Entwicklungslösung verwendet wird, die ein quaternäres Ammoniumsalz enthält, wurde außerdem bei Nicht-Bildzonen eine Grundtönung festgestellt. Was die Tintenaufnahmefähigkeit der ersten Platte des Vergleichsbeispiels 1 (unter Verwendung der kein Silberschlamm-verhinderndes Mittel enthaltenden Entwicklungslösung) betrifft, so war die Zahl der bedruckten Blätter 12, was nicht in der Tabelle 1 angegeben ist, und die Tintenaufnahmefähigkeit wurde bei der Durchführung des Verfahrens verringert. Die Tintenaufnahmefähigkeiten der erfindungsgemäßen Proben waren unabhängig von der Durchführung des Verfahrens stabil.

Beispiel 2

[0081] Als Entwicklungsvorrichtung wurde die Überzugsverfahren-Vorrichtung der Fig. 1 verwendet. Es wurden die gleichen Entwicklungslösungen wie im Beispiel 1 verwendet, mit der Ausnahme, daß die Menge der Verbindung A 2×10^{-3} mol und 8×10^{-3} mol betrug. Im Hinblick auf das Ausmaß der Silberschlammbildung wurde der Grad der Ausfällung im Zwischenbehälter (Volumen: 800 ml) und den Abpreßwalzen nach Verarbeitung von 100 Platten auf der Basis des Bewertungsstandards des Beispiels 1 bewertet. Um die Menge der Entwicklungslösung im Zwischenbehälter immer konstant zu halten, wurde das Verfahren durchgeführt, während neue Entwicklungslösung in einer der verringerten Menge entsprechenden Menge neu zugegeben wurde. Die Druckeigenschaften (100ste Platte) wurden auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Verbindung A	Silberschlammbildung		Tintenaufnahmefähigkeit		Druckdauer	
		$2x10^{-3}$	$8x10^{-3}$	$2x10^{-3}$	$8x10^{-3}$	$2x10^{-3}$	$8x10^{-3}$
Vergleichsbeispiel 1	Keine	E		45		A	
Vergleichsbeispiel 2	Vergleich A	B	A	110	155	C	D

Vergleichs-beispiel 3	Vergleich B	B	A	95	120	C	D
Vergleichs-beispiel 4	Vergleich C	D	C	55	75	B	C
Vergleichs-beispiel 5	Vergleich D	E	D	50	65	A	B
Vergleichs-beispiel 6	Vergleich E	E	D	60	80	B	C
Erf.-gemäßes Beispiel 1	Verbindung der Formel (2)	B	A	11	13	A	A
Erf.-gemäßes Beispiel 2	Verbindung der Formel (3)	B	A	11	14	A	A
Erf.-gemäßes Beispiel 3	Verbindung der Formel (5)	B	A	12	14	A	A
Erf.-gemäßes Beispiel 4	Verbindung der Formel (4)	C	A	16	20	A	A
Erf.-gemäßes Beispiel 5	Verbindung der Formel (7)	C	A	16	21	A	A

[0082] Aus den obigen Ergebnissen ist es ersichtlich, daß, sogar wenn große Mengen der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden, im Gegensatz zu konventionellen Silberschlamm-verhindernden Mitteln (Vergleichsverbindungen) die physikalische Entwicklung und die Tintenaufnahmefähigkeit der Silberbildanteile nicht inhibiert wurden. Die vorliegende Erfindung ist deshalb insbesondere für das Überzugsverfahrenssystem, bei dem leicht Silberschlamm gebildet wird, brauchbar. Im Hinblick auf die Tintenaufnahmefähigkeit der ersten Platte der Vergleichsprobe 1 betrug die Zahl der Druckblätter 13, was in Tabelle 2 nicht angegeben ist, und die Tintenaufnahmefähigkeit wurde bei nacheinander erfolgenden Durchführung des Verfahrens verringert. Die Tintenaufnahmefähigkeiten der ersten Platten und der 100sten Platten der erfindungsgemäßen Proben waren nicht verschieden.

Beispiel 3

[0083] Die Verfahren wurden auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die folgenden Entwicklungslösungen und Stabilisierungslösungen verwendet wurden.

<Entwicklungslösung>

Kaliumhydroxid	8 g
Natriumhydroxid	24 g
Wasserfreies Natriumsulfit	50 g
2-Aminoethyl-aminoethanol	10 g
Oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel	0,2 g

[0084] Durch Zugabe von Wasser auf 1 l aufgefüllt. Der pH-Wert wurde auf 13,4 eingestellt. Das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel ist 2-Mercapto-5-n-heptyloxadiazol.

<Stabilisierungslösung>

Phosphorsäure	1,2 g
Primäres Natriumphosphat	25 g
Wasserfreies Natriumsulfit	2,5 g
Ethylenglykol	5 g
Oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel	0,1 g
Diethanolamin	5 g
Verbindung A	2×10^{-3} mol

[0085] Durch Zugabe von Wasser auf 1 l aufgefüllt. Der pH-Wert wurde auf 6 eingestellt. Das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel ist 2-Mercapto-5-n-heptyloxadiazol. Als Silberschlamm verhinderndes Mittel wurde Verbindung A zugegeben, wie in Tabelle 3 angegeben.

[0086] Als automatische Entwicklungsvorrichtung wurde ein Verfahrenselement eines kommerziell erhältlichen Kameraprozessors für eine lithographische DTR-Druckplatte verwendet. Der Entwicklungsbehälter (Volumen: 7 l) wurde mit der obigen Entwicklungslösung gefüllt, und der Stabilisierungsbehälter (Volumen: 6 l) wurde mit der obigen Stabilisierungslösung gefüllt, und 100 Platten verarbeitet.

[0087] Das Ausmaß der Silberschlammbildung nach Verarbeitung von 50 Platten und 100 Platten in der Stabilisierungsstufe, und die Druckeigenschaften der hergestellten lithographischen Druckplatten (der 100sten Platten) wurde bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

[0088] Das Ausmaß der Silberschlammbildung wurde auf der Basis des folgenden Standards bewertet.

A: Es wurde kein Silberschlamm gebildet.

B: Die Stabilisierungslösung wurde trüb.

C: Leichte Silberschlammabscheidung am Boden des Verfahrensbehälters.

D: Beträchtliche Silberschlammabscheidung am Boden des Verfahrensbehälters.

E: Silberschlamm haftete Abpreßwalzen an, und Silberschlamm war nach der Verarbeitung auf die Oberfläche der lithographischen Druckplatte übertragen.

[0089] Die Tintenaufnahmefähigkeit wurde auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 beschrieben bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

	Verbindung A	Ausmaß der Silberschlamm-bildung		Tinten-aufnahme-fähigkeit
		50ste Platte	100ste Platte	
Vergleichs-beispiel 1	Keine	C	D	30
Vergleichs-beispiel 2	Vergleich A	A	B	110
Vergleichs-beispiel 3	Vergleich B	A	B	90
Vergleichs-beispiel 4	Vergleich C	B	C	45
Vergleichs-beispiel 5	Vergleich D	C	D	35
Vergleichs-beispiel 6	Vergleich E	C	D	40
Erf.-gemäßes Beispiel 1	Verbindung der Formel (2)	A	A	12
Erf.-gemäßes Beispiel 2	Verbindung der Formel (3)	A	A	12
Erf.-gemäßes Beispiel 3	Verbindung der Formel (5)	A	A	13
Erf.-gemäßes Beispiel 4	Verbindung der Formel (4)	A	B	16
Erf.-gemäßes Beispiel 5	Verbindung der Formel (7)	A	B	17

[0090] Aus den obigen Ergebnissen ist es ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen die Silberschlammbildung in den Stabilisierungslösungen inhibieren, ohne sogar bei wiederholter Durchführung des Verfahrens die Tintenaufnahmefähigkeit zu verringern. In der Stabilisierungslösung, in der kein Silberschlamm-verhinderndes Mittel enthalten ist, wird jedoch eine große Menge an Silberschlamm gebildet, und die Tintenaufnahmefähigkeit bei der Durchführung des Verfahrens verringert. Auf der anderen Seite ist es ersichtlich, daß einige der Vergleichsverbindungen keine Wirkung auf die Unterdrückung von Silberschlamm besitzen, oder einige der Vergleichsverbindungen zwar diese Wirkung zeigen, aber die Tintenaufnahmefähigkeit beträchtlich verringern. Im Hinblick auf die Tintenaufnahmefähigkeit der ersten Platte des Vergleichsbeispiels 1, bei dem kein Silberschlamm-verhindernds Mittel zugefügt wird, ist die Zahl der bedruckten Blätter 12, was nicht in Tabelle 3 angegeben ist, und bei wiederholter Durchführung des Verfahrens wurde Silberschlamm gebildet und die Tintenaufnahmefähigkeit verringert.

Beispiel 4

[0091] Als Entwicklungsvorrichtung wurde die Überzugsverfahrens-Vorrichtung der Fig. 1 verwendet. Es wurde die gleichen Entwicklungslösungen und Stabilisierungslösungen wie im Beispiel 3 verwendet, mit der Ausnahme, daß die Menge der Verbindung A in der Stabilisierungslösungen 2×10^{-3} mol und 8×10^{-3} mol betrugen. Im Hinblick auf die Silberschlammbildung wurde das Ausmaß der Ausfällung im Zwischenbehälter (Volu-

men: 800 ml) und den Abpreßwalzen nach Verarbeitung von 100 Platten auf der Basis des Bewertungsstandards des Beispiel 3 bewertet. Um die Menge der Stabilisierungslösung im Zwischenbehälter immer konstant zu halten, wurde eine der verringerten Menge entsprechende Menge an frischer Stabilisierungslösung neu zugegeben. Die Tintenaufnahmefähigkeiten der 100sten Platten wurden auf die gleiche Weise wie im Beispiel 1 bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	Verbindung A	Silberschlammbildung		Tintenaufnahmefähigkeit	
		$2x10^{-3}$	$8x10^{-3}$	$2x10^{-3}$	$8x10^{-3}$
Vergleichsbeispiel 1	Keine	E		50	
Vergleichsbeispiel 2	Vergleich A	C	B	115	175
Vergleichsbeispiel 3	Vergleich B	C	B	105	140
Vergleichsbeispiel 4	Vergleich C	D	C	60	80
Vergleichsbeispiel 5	Vergleich D	E	D	55	70
Vergleichsbeispiel 6	Vergleich E	E	D	65	90
Erf.-gemäßes Beispiel 1	Verbindung der Formel (2)	B	A	12	15
Erf.-gemäßes Beispiel 2	Verbindung der Formel (3)	B	A	13	16
Erf.-gemäßes Beispiel 3	Verbindung der Formel (5)	B	A	12	16
Erf.-gemäßes Beispiel 4	Verbindung der Formel (4)	C	A	17	22
Erf.-gemäßes Beispiel 5	Verbindung der Formel (7)	C	A	18	23

[0092] Aus den obigen Ergebnissen ist es ersichtlich daß, sogar wenn eine große Menge der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet wird, im Gegensatz zu konventionellen Silberschlamm-verhindernden Mitteln (Vergleichsverbindungen) die Tintenaufnahmefähigkeit der Silberbildanteile nicht inhibiert wird. Die vorliegende Erfindung ist deshalb insbesondere für das Überzugsverfahrenssystem, bei dem leicht Silberschlamm gebildet wird, brauchbar. Im Hinblick auf die Tintenaufnahmefähigkeit der ersten Platte der Vergleichsprobe 1 betrug die Zahl der Druckblätter 13, was in Tabelle 4 nicht angegeben ist, und die Tintenaufnahmefähigkeit wurde bei der Durchführung des Verfahrens verringert. Die Tintenaufnahmefähigkeiten der ersten Platten und der 100sten Platten der erfindungsgemäßen Proben war nicht verschieden.

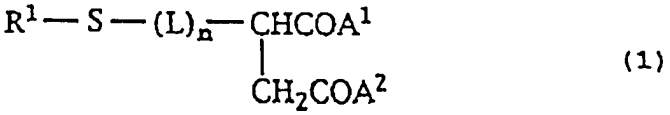
[0093] Erfindungsgemäß kann in einem Entwicklungsverfahren einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens die Silberschlammbildung in Verarbeitungslösungen zur Plattenherstellung (eine Entwicklungslösung und eine Stabilisierungslösung) ohne Inhibierung der physikalischen Entwicklung und der Tintenaufnahmefähigkeit der Silberbildanteile verhindert werden. Es können deshalb sogar bei einer nacheinander erfolgenden Durchführung des Verfahrens stabile Druckeigenschaften er-

halten werden. Die vorliegende Erfindung ist insbesondere für das Überzugsverfahrenssystem, bei dem leicht Silberschlamm gebildet wird, brauchbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung des Silberkomplex-Diffusionsverfahrens, wobei man die lithographische Druckplatte einer Belichtung und dann einer Entwicklung aussetzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Entwicklung unter Verwendung einer Entwicklungslösung durchführt, die eine Monothioetherverbindung enthält, die in ihrem Molekül eine Bernsteinsäure, ein Salz davon oder ein Derivat davon enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung eine Verbindung ist, die dargestellt wird durch die Formel (1):



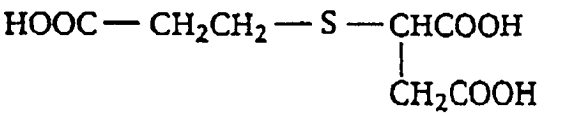
(1)

worin A^1 und A^2 jeweils OM^1, $N(R^2R^3)$ oder OR^4 bedeuten, worin M^1 ein Kation ist, R^2 und R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten, und R^4 eine Alkyl- oder eine Arylgruppe bedeutet, oder A^1 und A^2 zusammen eine Sauerstoffbrücke (-O-) zwischen den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen darstellen; L eine Alkylengruppe bedeutet; n 0 oder 1 bedeutet; und R^1 eine Alkylgruppe bedeutet.

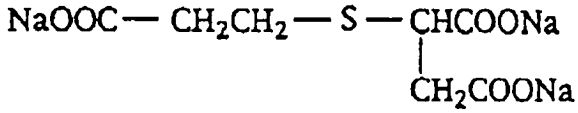
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß A^1 und A^2 beide OM^1 sind, worin M^1 ein Kation ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 eine durch eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

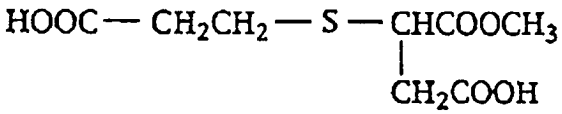
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung mindestens eine ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



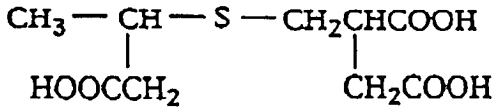
(2)



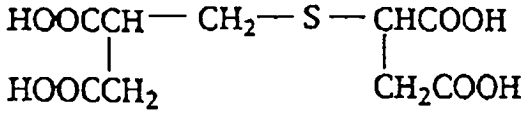
(3)



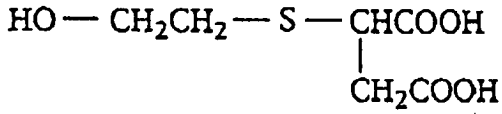
(4)



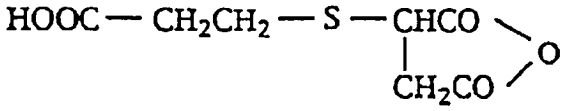
(5)



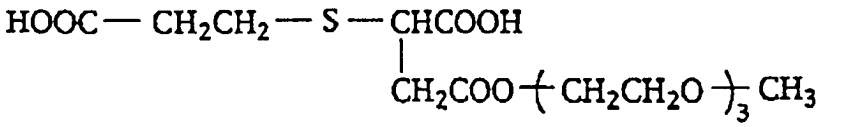
(6)



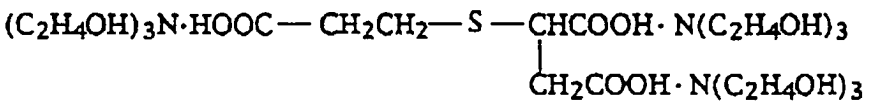
(7)



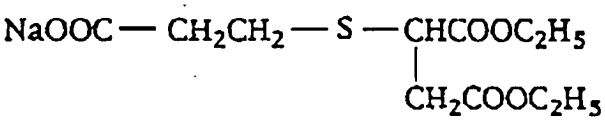
(8)



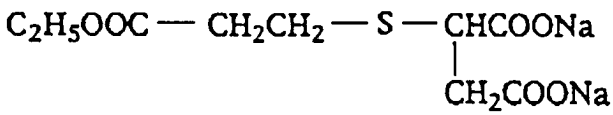
(9)



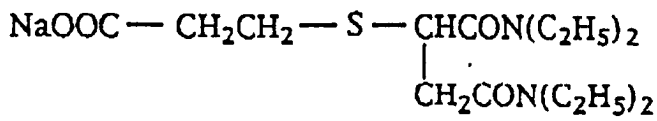
(10)



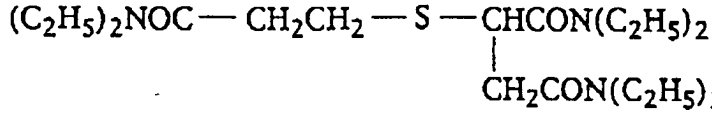
(11)



(12)

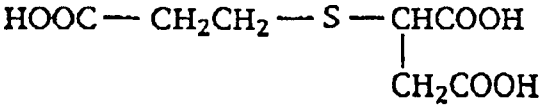


(13)

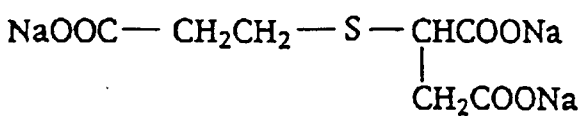


(14)

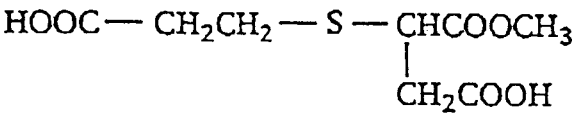
6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung mindestens eine ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

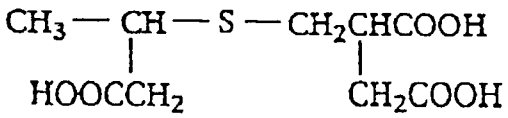


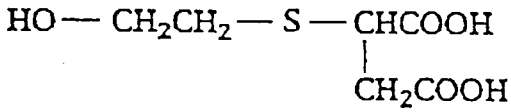
(2)



(3)







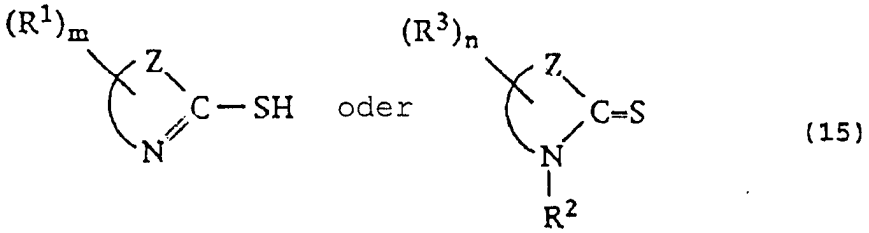
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung in der Entwicklungslösung in einer Menge von 10^{-5} bis 10^{-1} mol/l enthalten ist.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung in der Entwicklungslösung in einer Menge von 10^{-4} bis 10^{-2} mol/l enthalten ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklungslösung ein oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel eine Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe eine Verbindung ist dargestellt durch die Formel (15):



(15)

worin R^1 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeuten; R^2 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeutet; m und n jeweils eine ganze Zahl von 1 oder mehr bedeuten, und, wenn R^2 eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe ist, n 0 sein kann; und Z eine Atomgruppierung bedeutet, die notwendig ist zur Ausbildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes zusammen mit N und C der Formel.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Z mit N und C einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bildet, der ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Imidazol-, Imidazolin-, Thiazol-, Thiazolin-, Oxazol-, Oxazolin-, Pyrazolin-, Triazol-, Thiadiazol-, Oxadiazol-, Tetrazol-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyridazin-, Pyrazin- und Triazinringen, die durch Kondensation von zwei oder mehr Ringen aufgebaut, oder mit einem Benzolring oder Naphthalinring kondensiert sein können.

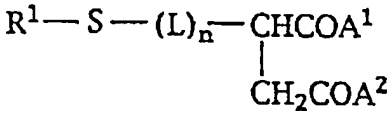
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe eine Verbindung ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Mercapto-4-phenylimidazol, 2-Mercapto-1-benzylimidazol, 2-Mercapto-1-butyl-benzimidazol, 1,3-Dibenzyl-imidazolidin-2-thion, 2-Mercapto-4-phenylthiazo1, 3-Butyl-benzothiazolin-2-thion, 3-Dodecyl-benzothiazolin-2-thion, 2-Mercapto-4,5-diphenyloxazol, 3-Pentyl-benzoxazolin-2-thion, 1-Phenyl-3-methylpyrazolin-5-thion, 3-Mercapto-4-allyl-5-pentadecyl-1,2,4-triazol, 3-Mercapto-5-nonyl-1,2,4-triazol, 3-Mercapto-4-acetamido-5-heptyl-1,2,4-triazol, 3-Mercapto-4-amino-5-heptadecyl-1,2,4-triazol, 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol, 2-Mercapto-5-n-heptyl-oxathiazol, 2-Mercapto-5-n-heptyl-oxadiazol, 2-Mercapto-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol, 5-Mercapto-1-phenyl-tetrazol, 3-Mercapto-4-methyl-6-phenyl-pyridazin, 2-Mercapto-5,6-diphenyl-pyrazin, 2-Mercapto-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin und 2-Amino-4-mercapto-6-benzyl-1,3,5-triazin.

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe in der Entwicklungslösung in einer Menge von 0,01 bis 1 g/l der Entwicklungslösung enthalten ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung durchgeführt wird durch Auftragen der Entwicklungslösung auf die lithographische Druckplatte.

16. Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte unter Verwendung eines Silberkomplex-Diffusionsverfahrens, bei dem man die lithographische Druckplatte einer Belichtung und dann einer Entwicklung und Stabilisierung unterwirft, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stabilisierung unter Verwendung einer Stabilisierungslösung durchführt, die eine Monothioetherverbindung enthält, die in ihrem Molekül Bernsteinsäure, ein Salz davon oder ein Derivat davon enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung eine Verbindung ist dargestellt durch die Formel (1)



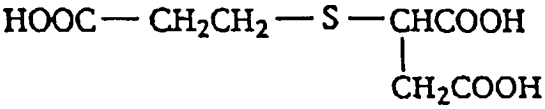
(1)

worin A^1 und A^2 jeweils OM^1, $N(R^2R^3)$ oder OR^4 bedeuten, worin M^1 ein Kation bedeutet, R^2 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeuten, und R^4 eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeutet, oder A^1 und A^2 zusammen eine Sauerstoffbrücke (-O-) zwischen den beiden Carbonyl-Kohlenstoffatomen darstellen; L eine Alkylengruppe bedeutet; n 0 oder 1 bedeutet; und R^1 eine Alkylgruppe bedeutet.

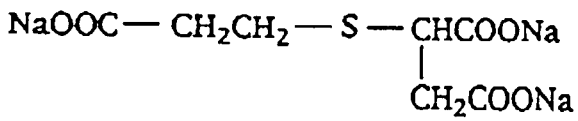
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß A^1 und A^2 beide OM^1 sind, worin M^1 ein Kation ist.

19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 eine durch eine Carboxylgruppe oder ein Salz davon substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

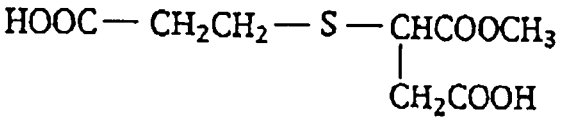
20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung mindestens eine ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



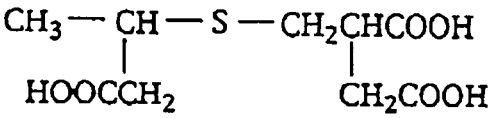
(2)



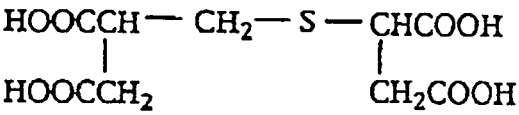
(3)



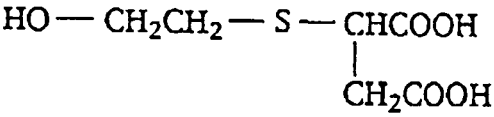
(4)



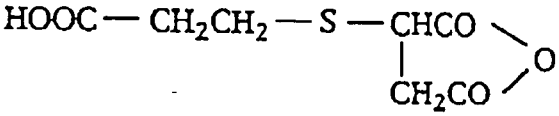
(5)



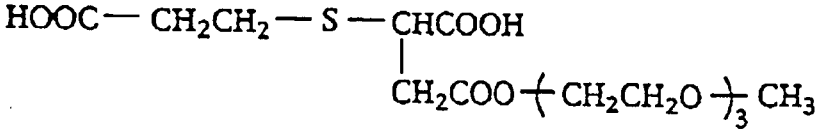
(6)



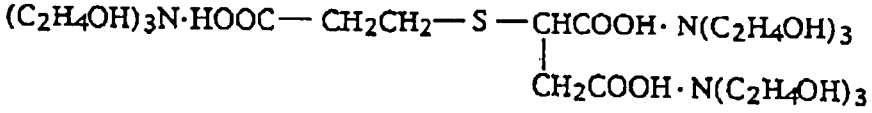
(7)



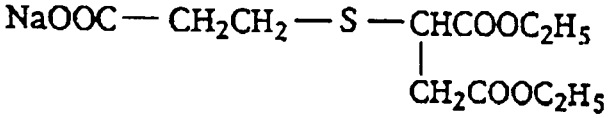
(8)



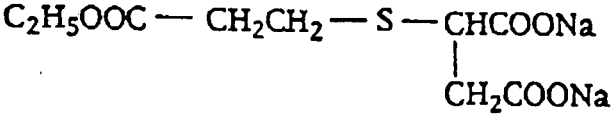
(9)



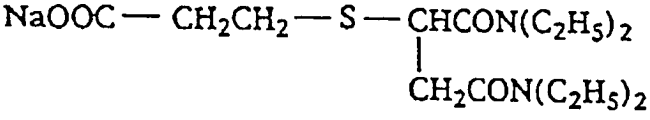
(10)



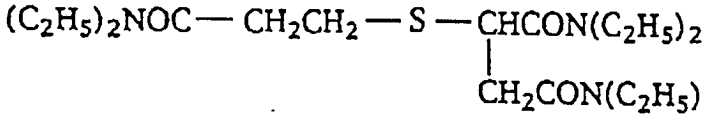
(11)



(12)



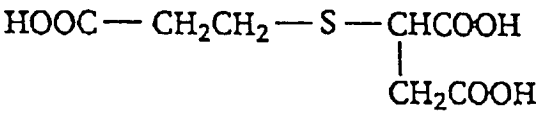
(13)



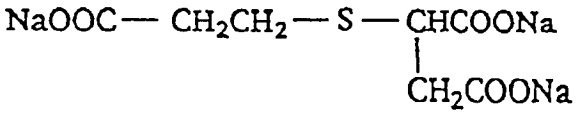
(14)

21. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung mindestens

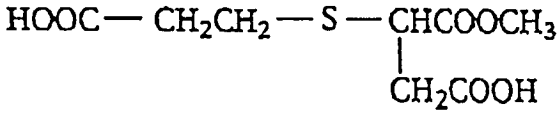
eine ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:



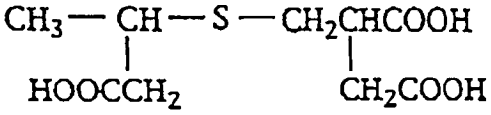
(2)



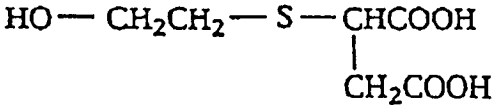
(3)



(4)



(5)



(7)

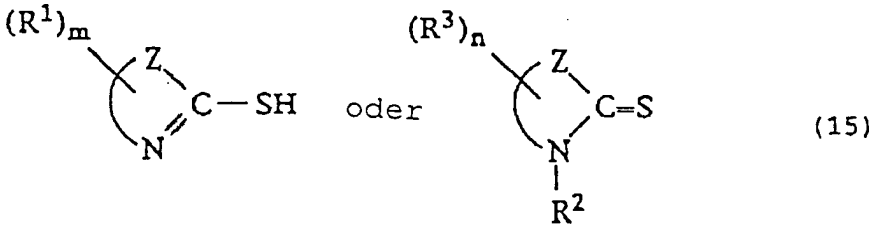
22. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung in der Stabilisierungslösung in einer Menge von 10^{-5} bis 10^{-1} mol/l enthalten ist.

23. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Monothioetherverbindung in der Stabilisierungslösung in einer Menge von 10^{-4} bis 10^{-2} mol/l enthalten ist.

24. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungslösung ein oleophile Eigenschaften verleihendes Mittel enthält.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das oleophile Eigenschaften verleihende Mittel eine Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe ist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit einer Mercaptogruppe oder einer Thiongruppe eine Verbindung ist, dargestellt durch die Formel (15):



(15)

worin R^1 und R^3 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeuten; R^2 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeutet; m und n jeweils eine ganze Zahl von 1 oder mehr bedeuten, und, wenn R^2 eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Arylgruppe ist, n 0 sein kann; und Z eine Atomgruppierung bedeutet, die notwendig ist zur Ausbildung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes zusammen mit N und C der Formel.

27. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung durch Auftragen der Entwicklungslösung auf die lithographische Druckplatte durchgeführt wird, und die Stabilisierung durch Auftragen der Stabilisierungslösung auf die lithographische Druckplatte durchgeführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

