(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 273 263**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87118276.2**

(51) Int. Cl.⁴: **G03F 7/08**

(22) Anmeldetag: **10.12.87**

(30) Priorität: **23.12.86 DE 3644161**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.07.88 Patentblatt 88/27

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Pawlowski, Georg, Dr.**
Blücherstrasse 48
D-6200 Wiesbaden(DE)
Erfinder: **Lehmann, Peter, Dr.**
An der Ziegelei 12
D-6233 Kelkheim(DE)

(54) Lichtempfindliches Gemisch auf Basis eines Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts und daraus hergestelltes lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial.

(57) Es wird ein lichtempfindliches Gemisch beschrieben, das ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt und ein polymeres Bindemittel enthält, das in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich oder mindestens quellbar ist und ein Umsetzungsprodukt eines intramolekularen Anhydrids einer organischen Polycarbonsäure und eines organischen Isocyanats mit einem Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren ist, das keine weiteren zur Umsetzung mit Säureanhydriden befähigten funktionellen Gruppen enthält.

Das Gemisch hat eine erhöhte Druckauflage bei guter Lagerfähigkeit und Entwickelbarkeit.

EP 0 273 263 A2

Lichtempfindliches Gemisch auf Basis eines Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts und daraus hergestelltes lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Gemisch, das ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt und ein polymeres Bindemittel enthält und das insbesondere zur Herstellung von Druckplatten geeignet ist.

Aus der DE-A 30 36 077 (= US-A 4 387 151) ist es bekannt, lichtempfindliche Gemische aus Mischkondensationsprodukten von kondensationsfähigen Diazoniumsalzen und anderen nicht lichtempfindlichen kondensationsfähigen Verbindungen, in Kombination mit polymeren Bindemitteln, die seitenständige Alkenylsulfonylurethangruppen enthalten, zur Herstellung von Druckplatten zu verwenden. Diese Gemische lassen sich mit rein wäßrigen, alkalischen Lösungen entwickeln. Bei der Verarbeitung zu Flachdruckplatten ergeben sie jedoch lichtgehärtete Schichten, deren Farbannahme nicht zufriedenstellend ist.

In der DE-A 24 29 251 sind ähnliche lichtempfindliche Gemische beschrieben, die als Bindemittel organische Kunstharze mit freien Hydroxyl-oder Carboxylgruppen enthalten, die mit mehrwertigen Isocyanaten, Epoxiden oder Säureanhydriden als Vernetzungsmittel umgesetzt worden sind. Die Gemische enthalten teils noch unumgesetzte Vernetzungsgruppen und teils unlösliche Anteile, so daß ihre Lagerfähigkeit und Entwickelbarkeit begrenzt ist.

Aus der EP-A 152 819 sind lichtempfindliche Gemische aus Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukten und Carboxylgruppen enthaltenden Bindemitteln bekannt, die durch Umsetzen von Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren mit Säureanhydriden erhalten worden sind. Diese Gemische lassen sich mit wäßrig-alkalischen Lösungen entwickeln und sind zur Herstellung von Flachdruckformen hoher Auflagenleistung geeignet. Eine weitere Auflagensteigerung dieser Gemische ist jedoch erwünscht. Es wird deshalb in dieser Druckschrift empfohlen, andere Polymere, z. B. Polyurethane, zur Erhöhung der Abriebbeständigkeit in kleinerer Menge zuzusetzen. Diese Kombination führt jedoch zu kopiertechnischen Nachteilen, z. B. zu einer unerwünschten Tonwertzunahme. Auch wird dadurch die Entwickelbarkeit und die Lagerstabilität beeinträchtigt.

Schließlich sind aus der US-A 3 660 097 und der DE-A 27 39 774 Gemische der angegebenen Gattung bekannt, in denen Polyurethanharze als polymere Bindemittel Verwendung finden. Der Nachteil dieser Gemische besteht darin, daß die Bindemittel in den üblichen Beschichtungslösungsmitteln schlecht löslich sind und die Lösungen zur Entfernung von unlöslichen Rückständen mehrfach filtriert werden müssen. Die wäßrig-alkalische Entwickelbarkeit dieser Gemische ist sehr begrenzt und die erzielbare Druckauflage für einen Hochleistungsbereich nicht ausreichend.

Aus der EP-A 0 030 001 ist ein ähnliches Gemisch bekannt, welches als Bindemittel ein verzweigtes Polyurethan enthält. Obwohl mit Hilfe dieses Gemisches relativ hohe Druckauflagen erreichbar sind, weist es ebenfalls einige Nachteile auf. Beispielsweise sind für eine schleierfreie, zügige Entwicklung der lichtgehärteten Schicht bevorzugt saure wäßrige Entwicklerlösungen zu verwenden, die bei maschineller Verarbeitung zu Korrosionsproblemen der Leichtmetallteile der Entwicklermaschinen führen können.

Aufgabe der Erfindung war es, ein negativ arbeitendes lichtempfindliches Gemisch vorzuschlagen, das für die Herstellung von Druckplatten, insbesondere Flachdruckplatten, geeignet ist, das alle Vorzüge der besten bekannten Gemische auf Basis von Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukten aufweist, das sich mit praktisch lösungsmittelfreien neutralen oder alkalischen wäßrigen Lösungen entwickeln läßt und das Druckplatten mit höherer Auflage ergibt, ohne daß dadurch die Entwickelbarkeit und Lagerstabilität beeinträchtigt werden.

Erfindungsgemäß wird ein lichtempfindliches Gemisch vorgeschlagen, das ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt und ein nicht lichtempfindliches polymeres Bindemittel mit seitenständigen Carboxylgruppen enthält, das in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich oder mindestens quellbar ist und ein Umsetzungsprodukt eines intramolekularen Anhydrids einer organischen Polycarbonsäure mit einem Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren ist, das keine weiteren zur Umsetzung mit Säureanhydriden befähigten funktionellen Gruppen enthält,

Das erfindungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ferner seitenständige, Urethangruppen enthaltende Substituenten trägt, die durch Umsetzen von organischen Isocyanaten mit Hydroxylgruppen des Polymeren entstanden sind.

Die zur Herstellung der neuen Bindemittel eingesetzten organischen Isocyanate können im allgemeinen eine oder zwei Isocyanatgruppen enthalten. Monoisocyanate werden in den meisten Fällen bevorzugt, doch können diese auch kleinere Anteile an mehrwertigen Isocyanaten enthalten. Wenn Diisocyanate eingesetzt werden, ist darauf zu achten, daß ihr Mengenanteil nicht zu hoch bemessen wird, da sonst vernetzte, unlösliche Reaktionsprodukte entstehen können. Die Isocyanate können aliphatische oder aromatische Verbindungen sein. Bevorzugt werden Verbindungen gemäß einer der Formeln IV und V:

R^a-NCO (IV) R^c-O-CONH-R^b-NCO (V)

worin

R^a und R^c ggf. substituierte Alkyl-, Alkenyl-oder Arylreste sind und

R^b ein ggf. substituierter Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen-oder Arylenalkylenrest ist.

Der Rest R^a ist bevorzugt ein Alkylrest mit 1 bis 18, insbesondere 1 bis 7, Kohlenstoffatomen, ein Cyclohexylrest, ein Alkenylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere ein Phenylrest. Wenn R^b ein aliphatischer Rest ist, hat dieser bevorzugt 4 bis 10 Kohlenstoffatome, als aromatischer Rest hat er bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome. R^c ist bevorzugt ein aliphatischer Rest und hat 1 bis 12 Kohlenstoffatome.

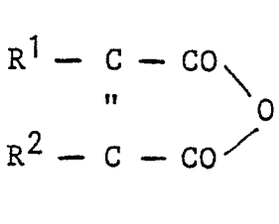
Als Substituenten für die Reste R^a, R^b und R^c kommen insbesondere Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aryloxy-, Aralkyl-, Acyl-, Acyloxy-, Alkoxycarbonylreste und Halogenatome in Betracht.

Beispiele für Isocyanate der allgemeinen Formel IV sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-oder Octadecylisocyanat sowie Phenyl-, Tolyl-, Chlorphenyl-, Fluorphenyl-oder Naphthylisocyanat. Weiterhin kommen ungesättigte Isocyanate, wie Allylisocyanat oder substituierte Isocyanate, wie Isocyanatoalkansäurealkylester, in Betracht. Die meisten der aufgezählten Isocyanate sind kommerziell erhältlich oder lassen sich nach bekannten Arbeitsvorschriften herstellen.

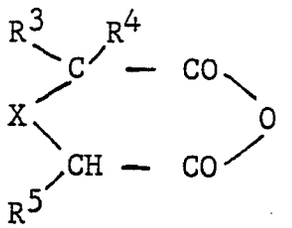
Die Isocyanate der allgemeinen Formel V lassen sich auf bekanntem Weg durch Umsetzung eines Diisocyanats mit einem Alkohol derart herstellen, daß lediglich eine der beiden Isocyanatfunktionen umgesetzt wird. In Frage kommen dabei als Isocyanate z. B. aliphatische Diisocyanate, wie 1,6-Diisocyanatohexan oder 1,4-Diisocyanatocyclohexan, aromatische Diisocyanate, wie 1,4-Diisocyanatobenzol oder 2,4-Diisocyanatotoluol, oder gemischt aromatisch-aliphatische Diisocyanate, wie 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-benzol oder 1,3-Bis-isocyanatomethyl-benzol. Als Alkohole können einfache aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder dergleichen, aliphatische Etheralkohole, wie Ethylenglykolmonoalkylether, oder Propylenglykolmonoalkylether sowie Monoether von Di-oder Triethylenglykol, Monoester aliphatischer Diole, wie Ethylenglykolmonoacetat, oder araliphatische Alkohole, wie Benzylalkohol oder Ethylenglykolmonophenylether, Verwendung finden.

Das Säureanhydrid leitet sich bevorzugt von einer Di-oder Tricarbonsäure, insbesondere einer Dicarbonsäure, ab und kann einen, zwei oder mehrere Ringe enthalten.

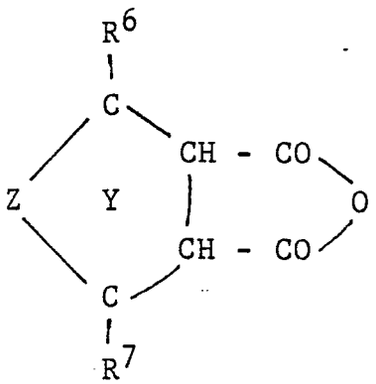
Besonders bevorzugte Bindemittel werden durch Umsetzen mit Säureanhydriden einer der Formeln I, II oder III



(I)



(II)



(III)

erhalten, worin

R^1 und R^2 einzeln Wasserstoff-, Halogenatome oder Alkylgruppen bedeuten oder miteinander zu einem aromatischen oder heteroaromatischen, gegebenenfallssubstituierten und ggf. teilweise hydrierten 5-oder 6-gliedrigen Ring verbunden sind, an den bis zu zwei aromatische oder cycloaliphatische Ringe ankondensiert sein können,

R^3, R^4 und R^5 einzeln Wasserstoffatome oder Alkylgruppen bedeuten

oder

R^3 und R^5 miteinander zu einem ggf. substituierten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Ring verbunden sind, der einschließlich X fünf oder sechs Ringglieder haben kann,

R^6 und R^7 Wasserstoffatome oder Alkylgruppen,

X eine Einfachbindung, eine 1,1-Alkylengruppe, eine 1,1-Cycloalkylengruppe, die ggf. substituiert sind, ein Sauerstoff-oder Schwefelatom,

Y ein Sauerstoff-oder Schwefelatom, eine 1,1-oder 1,2-Alkylengruppe oder eine 1,2-Alkenylengruppe, an die ggf. ein aromatischer oder cycloaliphatischer Ring ankondensiert ist, und

Z die zur Vervollständigung eines gesättigten oder ungesättigten ggf. substituierten Rings erforderlichen Ringglieder bedeuten, wobei an diesen Ring bis zu zwei aromatische oder cycloaliphatische Ringe ankondensiert sein können.

Wenn R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 oder R^7 Alkylgruppen bedeuten, haben diese im allgemeinen 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2 Kohlenstoffatome. Substituenten, die an die aromatischen oder cycloaliphatischen Ringe gebunden sein können, sind z. B. Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Halogenatome, Nitrogruppen oder Carboxylgruppen.

Beispiele für geeignete Säureanhydride sind in der EP-A 152 819 angegeben. Bevorzugt werden die Reaktionsprodukte mit Malein-, Chlormalein-, Hexahydrophthal-, Phthal-, Bernstein-, Trimellith-und 3-Oxaglutarsäureanhydrid.

Als Hydroxygruppen enthaltende Polymere kommen insbesondere Polymere mit Vinylalkoholeinheiten, aber auch Epoxidharze und verseifte Epoxidharze, Polyamide, Polyurethane oder Polyester mit freien OH-Gruppen, Copolymere von Allylalkohol oder höheren ungesättigten Alkoholen, Polyhydroxyalkylacrylate und -methacrylate oder deren Copolymere, natürliche, Hydroxygruppen tragende Polymere, wie Celluloseester und -ether und ähnliche, freie OH-Gruppen aufweisende Polymere in Betracht.

Als Polymere mit Vinylalkoholeinheiten sind teilverseifte Polyvinylester, Polyvinylacetale mit freien Hydroxygruppen, insbesondere Polyvinylformale und -butyrale, sowie entsprechende Umsetzungsprodukte von Copolymeren bzw. Copolymerisaten mit Vinylester-oder Vinylacetal-oder Vinylalkoholeinheiten geeignet. Die OH-Zahl dieser Ausgangspolymeren sollte im Bereich zwischen 30 und 700, vorzugsweise von 100 bis 500, liegen. Die Molekulargewichtsverteilung, d. h. die Dispersität dieser Polymeren, sollte möglichst klein sein.

Das Molekulargewicht der Carboxylgruppen enthaltenden Bindemittel liegt im allgemeinen zwischen 5.000 und etwa 200.000 und darüber, vorzugsweise zwischen 10.000 und 100.000. Die Säurezahl der Bindemittel kann im allgemeinen zwischen 10 und 120, bevorzugt zwischen 15 und 100 liegen.

Die in dem erfindungsgemäßen Gemisch enthaltenen Bindemittel haben seitenständige Urethan-und Carboxylgruppen. Vorteilhaft sollten die Bindemittel mindestens 1 Gew.-% Urethangruppen (-OCONH-) und mindestens 3 Gew.-% Carboxylgruppen enthalten. Die Obergrenze für den Gehalt an Urethan-und Carboxylgruppen ist nicht kritisch, es hat sich jedoch für die Abriebbeständigkeit der mit dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial erhaltenen Druckformen als günstig erwiesen, wenn etwa 5 bis 80 Gew.-% der OH-Gruppen des Ausgangspolymeren unumgesetzt bleiben. Vorzugsweise sollten die Polymeren etwa 1 bis 15, insbesondere 1,5 bis 10 Gew.-% Urethangruppen enthalten.

Die Umsetzung zwischen Isocyanat, Säureanhydrid und Hydroxygruppen enthaltendem Polymeren verläuft sehr übersichtlich und in vielen Fällen quantitativ; sie läßt sich daher sehr gut reproduzieren. Es ist deshalb möglich, die gewünschte Säurezahl des Bindemittels sowie die gewünschte Menge an Urethangruppen sehr genau und reproduzierbar, z.B. für die Verwendung eines bestimmten Entwicklers, einzustellen.

Die Reaktion kann in Ketonen, z.B. Butanon, oder Tetrahydrofuran oder Dioxan durchgeführt werden. Als Katalysatoren werden zweckmäßig tertiäre Amine eingesetzt. Im allgemeinen werden auf 100 Gewichtsteile Hydroxygruppen enthaltendes Polymeres 0,5 bis 80 Gewichtsteile Anhydrid, 1000 bis 3000 Gewichtsteile Lösungsmittel und 0,5 bis 5 Gewichtsteile tertiäres Amin verwendet.

Zur Herstellung der neuen Bindemittel wird das hydroxylgruppenhaltige Ausgangspolymere zunächst in einem geeigneten, wasserfreien Lösungsmittel, gegebenenfalls in der Wärme, gelöst. Zu dieser Lösung wird ein basi scher Katalysator, bevorzugt Diaza-bicyclo[2.2.2]octan, gegeben und dann das entsprechende Isocyanat, gegebenenfalls in gelöster Form, zugetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch biswei-

len; zur Vervollständigung der Reaktion wird die Mischung ca. 4 bis 24 Stunden auf Temperaturen zwischen 50 und 120° C gehalten. Der vollständige Ablauf der gewünschten Reaktion wird durch Überprüfung des Gehalts an freiem Isocyanat bestimmt. Nach Vervollständigung der Umsetzung wird das Gemisch nochmals mit einem basischen Katalysator, vorzugsweise Triethyl-oder Tributylamin, und dann anschließend mit der erforderlichen Menge des Anhydrids versetzt. Die Mischung wird neuerlich auf Temperaturen zwischen 50 und 120° C gebracht und etwa 5 bis 10 Stunden dabei belassen. Die erkaltete Lösung des Bindemittels ist dann gebrauchsfertig und kann in den vorgegebenen Beschichtungslösungen eingesetzt werden.

Für manche Anwendungen kann es erforderlich sein, daß das Polymere in fester Form isoliert wird. Zu diesem Zweck tropft man die Reaktionslösung in eine größere Menge eines geeigneten Nichtlösers, insbesondere in Wasser. Das ausgefallene Polymere wird abgesaugt und getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich auch derart herstellen, daß zunächst die Umsetzung mit dem Anhydrid durchgeführt wird und darauf die Umsetzung mit dem Isocyanat. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die dabei erhaltenen Polymeren nicht immer eindeutig reproduzier bar erhalten werden können. Zudem war festzustellen, daß bei dieser Reaktionsführung häufig drastischere Reaktionsbedingungen angewendet werden müssen. Daher ist diese Reihenfolge der Umsetzung nicht bevorzugt.

Als Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukte sind Kondensationsprodukte kondensationsfähiger aromatischer Diazoniumsalze, z. B. von Diphenylamin-4-diazoniumsalzen, mit Aldehyden, bevorzugt Formaldehyd, geeignet. Mit besonderem Vorteil werden Mischkondensationsprodukte verwendet, die außer den Diazoniumsalzeinheiten noch andere, nicht lichtempfindliche Einheiten enthalten, die von kondensationsfähigen Verbindungen, insbesondere aromatischen Aminen, Phenolen, Phenolethern, aromatischen Thioethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Heterocyclen und organischen Säureamiden, abgeleitet sind. Diese Kondensationsprodukte sind in der DE-A 20 24 244 beschrieben. Allgemein sind alle Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukte geeignet, die in der DE-A 27 39 774 beschrieben sind.

Die Diazoniumsalzeinheiten $A\text{-}N_2Q$ leiten sich bevorzugt von Verbindungen der Formel $(R^8\text{-}R^9\text{-})_pR^{10}\text{-}N_2Q$ ab, wobei

Q das Anion der Diazoniumverbindung,
p eine ganze Zahl von 1 bis 3,
R^8 einen aromatischen Rest mit mindestens einer zur Kondensation mit aktiver Carbonylverbindung befähigten Position,
R^{10} eine Phenylengruppe,
R^9 eine Einfachbindung oder eine der Gruppen:

$-(CH_2)_q\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-O\text{-}(CH_2)_r\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-S\text{-}(CH_2)_r\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-S\text{-}CH_2CO\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-O\text{-}R^{12}\text{-}O\text{-}$,
-O -
-S - oder
$-CO\text{-}NR^{11}\text{-}$

bedeuten, worin

q eine Zahl von 0 bis 5,
r eine Zahl von 2 bis 5,
R^{11} Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 12 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen, und
R^{12} eine Arylengruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist.

Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten im allgemeinen 5 bis 90, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% Diazoniumverbindung und 95 bis 10, bevorzugt 90 bis 30 Gew.-% polymeres Bindemittel.

Zur Stabilisierung des lichtempfindlichen Gemischs ist es vorteilhaft, diesem eine Verbindung mit Säurecharakter zuzusetzen. In Betracht kommen Mineralsäuren und starke organische Säuren, von denen Phosphorsäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure, Borsäure oder p-Toluolsulfonsäure bevorzugt werden. Eine besonders gut geeignete Säure ist die Phosphorsäure. Den Gemischen können ferner Weichmacher, Haftvermittler, Farbstoffe, Pigmente und Farbbildner zugesetzt werden.

Art und Menge dieser Zusätze richten sich nach dem für das lichtempfindliche Gemisch vorgesehenen Anwendungsgebiet. Dabei ist grundsätzlich zu beachten, daß die beigefügten Stoffe keinen übergroßen

Anteil des für die Vernetzung notwendigen aktinischen Lichts absorbieren und dadurch die praktische Lichtempfindlichkeit herabsetzen.

Die lichtempfindlichen Gemische können ferner Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten, die sowohl als Kontrastmittel als auch schichtverfestigend wirken können. In Frage kommende Farbstoffe sind beispielsweise in den US-A 3 218 167 und 3 884 693 angegeben. Besonders geeignet sind z. B. Viktoriareinblau FGA (C.I. Basic Blue 81), Renolblau B2G-H (C.I. 74160), Kristallviolett oder Rhodamin 6 GDN (C.I. 45160). Zur Erhöhung des Bildkontrastes nach dem Belichten können Metanilgelb (C.I. 13065), Methylorange (C.I. 13025) oder Phenylazodiphenylamin verwendet werden.

Im Rahmen der Erfindung wird folgende gewichtsmäßige Verteilung der wichtigsten Zusätze in dem lichtempfindlichen Gemisch bevorzugt, bezogen auf den Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen, d. h. die Bestandteile der nach dem Verdampfen des Lösemittels erhaltenen festen lichtempfindlichen Schicht.

Bindemittel : 30 bis 90 %
Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt : 10 bis 70 %
Säure : 0 bis 10 %
Farbstoff oder Pigment : 0 bis 12 %
Belichtungskontrastgeber (Farbstoff) : 0 bis 5 %

Die Beschichtung des Trägermaterials erfolgt aus entsprechenden organischen Lösemitteln oder Lösemittelgemischen, und zwar im allgemeinen durch Gießen, Sprühen oder Eintauchen.

Als Lösemittel sind Alkohole, Ketone, Ester, Ether und dergleichen geeignet. Als günstige Lösemittel haben sich dabei die Partialether der Glykole oder der Ketoalkohole erwiesen, z. B. Ethylenglykolmonomethylether oder Propylenglykolmonomethylether.

Als Schichtträger eignen sich z. B. Magnesium, Zink, Kupfer, mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes Aluminium, anodisiertes Aluminium, Stahl, aber auch Polyester-oder Celluloseacetatfolie, Perlongaze etc., deren Oberfläche bei Bedarf einer Vorbehandlung unterworfen sein kann. Das Trägermaterial kann dabei als endgültiger Schichtträger fungieren oder als temporäres Trägermaterial, von dem die lichtempfindliche Schicht auf das zu bearbeitende Werkstück mittels Laminieren übertragen wird.

Das mit den lichtempfindlichen Gemischen hergestellte Aufzeichnungsmaterial dient einerseits zur Herstellung von Bildern auf geeigneten Trägern bzw. Empfangsblättern, andererseits zur Herstellung von Reliefs, die als Druckformen, Siebe, Reservagen und dgl. Anwendung finden.

Darüber hinaus ist es aber auch möglich, die lichtempfindlichen Gemische zur Herstellung von durch UV-Strahlung härtbaren Lacken zu verwenden, die als Oberflächenschutz eingesetzt werden können, oder zur Formulierung von UV-härtbaren Druckfarben.

Besonders bevorzugt wird das Gemisch zur Herstellung von Flachdruckformen verwendet, wobei als Trägermaterial Aluminium bevorzugt wird.

Besonders bevorzugt wird Aluminium, das für diesen Zweck in üblicher Weise vorbehandelt wird, z. B. durch mechanisches, chemisches und bzw. oder elektrochemisches Aufrauhen und ggf. anschließende anodische Oxidation. Eine weitere Behandlung dieses Trägermaterials, z. B. mit Polyvinylphosphonsäure, Alkalisilikat, Phosphat, Hexafluorozirkonat, Chromat, Borat, Polyacrylamid und Cellulosederivaten, ist vorteilhaft.

Die Verarbeitung der aus den Gemischen erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien erfolgt in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten und Auswaschen der unbelichteten Schichtbereiche mit einem geeigneten Entwickler.

Die Belichtung des Aufzeichnungsmaterials erfolgt in bekannter Weise unter einer Vorlage mit Kopierlichtquellen, die einen möglichst hohen Spektralanteil im nahen Ultraviolettbereich emittieren. Sie kann auch durch Laserbestrahlung erfolgen. Geeignet für die Bestrahlung sind leistungsgerechte kürzerwellige Laser, beispielsweise Ar-Laser, Krypton-Ionen-Laser, Helium/Cadmium-Laser, die etwa zwischen 300 und 600 nm emittieren, aber für einige Schichten auch CO_2-Laser, welche bei 10,6 µm emittieren, oder YAG-Laser, die bei 1,06 µm emittieren.

Als Entwickler werden neutrale oder alkalische wäßrige Lösungen mit einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 14, vorzugsweise 7,5 bis 12, verwendet, die Puffersalze, z. B. wasserlösliche Alkaliphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -acetate oder -benzoate, enthalten. Als weitere Bestandteile werden Netzmittel, vorzugsweise anionische Netzmittel, und ggf. wasserlösliche Polymere verwendet. Die Lösung kann auch geringe Mengen, z. B. bis zu 5, bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.-% an mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln enthalten. Bevorzugt werden schwerflüchtige Lösungsmittel, z. B. araliphatische Alkohole, deren Dampfdruck bei der Handhabung des Entwicklers nicht ins Gewicht fällt.

Die Entwicklung kann in bekannter Weise durch Tauchen, Besprühen, Bürsten oder Tamponieren

erfolgen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Urethan-und Carboxylgruppen enthaltenden Bindemittel lassen sich leicht und reproduzierbar herstellen. Sie weisen eine gute Verträglichkeit mit anderen Schichtbestandteilen auf und lassen sich gut miteinander und mit anderen Polymeren zu homogenen Schichten kombinieren.

Die Schichten sind wenig kratzempfindlich, lassen sich leicht mit wäßrig-alkalischen Lösungen entwickeln und ergeben eine sehr gute Differenzierung zwischen Bild-und Nichtbildstellen und eine steile Gradation.

Von besonderem Vorteil ist die ungewöhnlich hohe Druckauflage, die mit den aus dem erfindungsgemäßen Material hergestellten Druckformen erreicht wird, sowie die gute Farbannahme. Die Druckschablonen weisen ebenfalls eine hohe Resistenz gegenüber alkalischen Entwicklern auf.

Ein weiterer Vorteil liegt in der sehr guten Tonwertwiedergabe der Schichten sowie in ihrer ungewöhnlich geringen Unterstrahlungsanfälligkeit. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Gemische und Aufzeichnungsmaterialien eine hervorragende Lagerfähigkeit auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern. Gewichtsteile und Volumteile stehen im Verhältnis von g/ccm, Prozentangaben und Mengenverhältnisse sind in Gewichtseinheiten zu verstehen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

40 Gt eines Polyvinylbutyrals mit einem Molekulargewicht von etwa 70.000 bis 80.000, das 71 % Vinylbutyral-, 2 % Vinylacetat-und 27 % Vinylalkoholeinheiten enthält, werden unter Erwärmen in 700 Gt Methylethylketon gelöst. Der klaren Lösung werden 0,4 Gt Diazabicyclo[2.2.2]octan zugefügt. Dann werden 5 Gt Butylisocyanat zugetropft. Die Mischung wird 4 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Eine zu diesem Zeitpunkt durchgeführte Restisocyanatbestimmung ergibt, daß die Umsetzung praktisch quantitativ abgelaufen ist. Nun wird auf 50° C abgekühlt, es werden 1,2 Gt Triethylamin und dann in einer Portion 5 Gt Maleinsäureanhydrid zugegeben. Die Mischung wird nochmals 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung in 10.000 Gt destilliertes Wasser eingetropft, wobei ein faseriges, weißes Material erhalten wird. Dieses wird abfiltriert und im Vakuum bei 40° C getrocknet.

Ausbeute: 47 Gt
Analyse: C 61,8%; H 9,4 %; N 0,42 %
Säurezahl: 43.

Eine Beschichtungslösung aus

31 Gt des oben beschriebenen Polymeren,
10,5 Gt eines Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts, hergestellt aus 1 mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether in 85%iger Phosphorsäure und isoliert als Mesitylensulfonat,
2,0 Gt Phosphorsäure (85 %),
1,5 Gt Viktoriareinblau FGA (C.I.Basic Blue 81) und
0,3 Gt Phenylazodiphenylamin in
1400 Gt Ethylenglykolmonomethylether und
320 Gt Tetrahydrofuran

wird auf eine Aluminiumfolie, welche durch Bürsten mit einer Schleifmittelsuspension aufgerauht, anschließend anodisiert und danach mit einer 0,1 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure vorbehandelt worden ist, aufgebracht und anschließend getrocknet.

Die so erhaltene lichtempfindliche Schicht, die ein Schichtgewicht von 0,92 g/m² aufweist, wird unter einer Standard-Negativvorlage 18 Sekunden mit einer Metallhalogenid-Lampe von 5 kW Leistung belichtet.

Die belichtete Schicht zeigt einen klaren Kontrast zwischen den belichteten und nichtbelichteten Bereichen und wird mit einer Entwickler-Lösung folgender Zusammensetzung:

5,0 Gt Natriumoctylsulfat,
1,5 Gt Natriummetasilikat × 5 Wasser,
1,5 Gt Trinatriumphosphat × 12 Wasser,
0,5 Gt Dinatriumhydrogenphosphat × 12 Wasser,
91,5 Gt entsalztes Wasser

mittels eines Plüschtampons behandelt, wobei die nichtbelichteten Schichtbereiche innerhalb kurzer Zeit sauber entfernt werden, und anschließend mit Wasser abgespült und getrocknet.

In der Kopie ist die Stufe 4 eines Halbtonstufenkeils mit einem Dichteumfang von 0.15 bis 1,50 und Dichteinkrementen von 0,15 voll gedeckt. Die derart erhaltene Druckplatte liefert an einer Bogenoffsetmaschine eine Auflage von 95.000 Bögen.

Beispiel 2

25,3 Gt eines Copolymerisats aus Styrol und Allylalkohol, das 46 % Styrol-und 54 % Allylalkoholeinheiten enthält und die OH-Zahl 420 aufweist, wird in 402 Gt Methylethylketon gelöst. Zur klaren Lösung wird eine Lösung aus 2,5 Gt Methylisocyanat und 0,1 Gt Diazabicyclo[2.2.2]octan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird langsam auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach etwa 3 Stunden wird auf 50° C abkühlen gelassen und eine Lösung aus 3 Gt Phthalsäureanhydrid und 0,3 Gt Triethylamin in 20 Gt Methylethylketon zudosiert. Die Mischung wird für weitere 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt und nach Erkalten in 10.000 Gt vollentsalztes Wasser getropft, wobei ein sehr feinkörniges, aber gut filtrierbares weißes Pulver anfällt, das abgesaugt und wie in Beispiel 1 beschrieben getrocknet wird.

Ausbeute: 28 Gt
Analyse : 0,8 % N
Säurezahl: 35.

Eine Beschichtungslösung aus

86,5 Gt des oben beschriebenen Bindemittels,
29 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Diazoniumsalz-Polykondensats,
3,5 GtPhosphorsäure (85 %),
4,3 Gt Viktoriareinblau FGA und
1 Gt Phenylazodiphenylamin in
4000 Gt Ethylenglykolmonomethylether

wird auf eine in Salpetersäure elektrochemisch aufgerauhte, anschließend anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelte Aluminiumfolie aufgebracht. Das Trockenschichtgewicht beträgt 0,9 g/m^2.

Die Belichtung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben, während man zur Entwicklung ein Gemisch aus

25 Gt Salicylsäure und
75 Gt Wasser

verwendet, welches mit Ethylendiamin auf einen pH-Wert von etwa 8 gebracht worden ist.

Nach der Einfärbung erhält man eine gut farbannehmende Druckform, deren Nichtbildbereiche keine fette Farbe annehmen. Beim Auflagendruck in einer Bogenoffsetmaschine erhält man einige Tausend guter Drucke.

Beispiel 3

36,4 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyrals werden entsprechend der dort gegebenen Vorschrift mit 8,5 Gt Ethylisocyanat und 3 Gt Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Das ausgefällte Polymere hat die Säurezahl 21 und weist einen Kohlenstoffgehalt von 61,1 %, einen Wasserstoffgehalt von 9,4 % und einen Stickstoffgehalt von 1,0 % auf.

Eine Beschichtungslösung aus

20 Gt des oben beschriebenen Polymeren,
20 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts,
2 Gt Phosphorsäure (85 %),
2 Gt Renolblau B2G-HW (C.I. 74160) und
0,2 Gt Phenylazodiphenylamin in
1500 Gt Ethylenglykolmonomethylether

wird auf den in Beispiel 2 beschriebenen Träger durch Schleudern aufgebracht. Das Schichtgewicht der getrockneten Schicht beträgt 1,0 g/m².

Die Belichtung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Entwicklung erfolgt innerhalb kürzester Zeit mit einem Entwickler nachstehender Zusammensetzung:

21 Gt Natriumsalicylat,
8 Gt Natriumtetrapolyphosphat,
4 Gt Trinatriumphosphat × 12 Wasser,
0,5 Gt Benzylalkohol,
66,5 Gt entsalztes Wasser

durch vorsichtiges Ausreiben mit einem weichen Plüschtampon. Bereits nach wenigen Sekunden ist das Aluminium an den nicht belichteten Stellen freigelegt.

Die erhaltene, schleierfrei entwickelte, eine steile Gradation und hohe Auflösung aufweisende Druckform druckt in einer Bogenoffsetmaschine eine Druckauflage von 210.000 Bögen, ohne daß eine signifikante Abnutzung der Kopie sichtbar wird.

Beispiel 4

56 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyrals und 15 Gt Isocyanatoessigsäureethylester sowie 9 Gt Phthalsäureanhydrid werden in 980 Gt Methylethylketon unter Zugabe der entsprechenden Katalysatoren wie in Beispiel 1 beschrieben umgesetzt. Nach der Ausfällung erhält man ein weißes, faseriges Polymeres, das die Säurezahl 19 und einen Stickstoffgehalt von 0,65 % aufweist. Die Ausbeute beträgt etwa 65 Gt.

Eine Beschichtungslösung aus

62 Gt des obigen Polymeren,
21 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts,
2 Gt Phosphorsäure (85 %),
3 Gt Viktoriareinblau FGA und
1 Gt Phenylazodiphenylamin in
2570 Gt Ethylenglykolmonomethylether und
780 Gt Tetrahydrofuran

wird, wie in Beispiel 2 beschrieben, auf eine Aluminiumfolie aufgebracht und dann mit einem Entwickler nachstehender Zusammensetzung verarbeitet:

5,0 Gt Natriumoctylsulfat,
1,5 Gt Natriummetasilikat × 5 Wasser,
1,0 Gt Trinatriumphosphat × 12 Wasser,
1,5 Gt Phenoxyethanol,
91,0 Gt entsalztes Wasser.

Bereits nach wenigen Sekunden Überwischen mit einem Plüschtampon lösen sich die Nichtbildstellen ab; es wird mit Wasser abgespült und getrocknet.

Man erhält eine qualitativ sehr hochwertige Kopie, in der auch die feinsten Elemente der Vorlage genau wiedergegeben werden. Beim Andruck erfolgt die Farbannahme ungewöhnlich rasch. Mit einer Bogenoffsetmaschine werden 240.000 qualitativ einwandfreie Drucke erzielt.

Beispiele 5 bis 9

Anhand der nachfolgenden Beispiele sollen die Abriebbeständigkeiten verschiedener lichtempfindlicher Gemische untereinander verglichen werden, wobei sich die Formulierungen in den eingesetzten Bindemittel-Komponenten unterscheiden.

Beispiel 5: Harz A ist ein Umsetzungsprodukt des in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyrals mit Phenylisocyanat und Maleinsäureanhydrid. Es hat die Säurezahl 40 (Stickstoffgehalt: 0,54 %).

Vergleichsbeispiel 6: Harz B ist das Umsetzungsprodukt des in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyrals mit 3-Oxaglutarsäureanhydrid und hat die Säurezahl 50 (entspricht Beispiel 19 der DE-A 34 04 366).

Vergleichsbeispiel 7: Harzmischung aus Harz B und Harz C, welches ein Reaktionsprodukt aus gleichen molaren Mengen 2,4-Toluoldiisocyanat und Triethylenglykol ist.

Vergleichsbeispiel 8: Harz D ist ein Polymerisationsprodukt aus Hydroxyethylmethacrylat, Acrylnitril und Methylmethacrylat, anschließend verestert mit Phthalsäureanhydrid. Es hat die Säurezahl 32 (entspricht Beispiel 8 der US-A 4 123 276).

Vergleichsbeispiel 9: Harzmischung aus Harz C und Harz D.

Es werden Beschichtungslösungen nachstehender Zusammensetzungen in Gewichtsteilen hergestellt:

Beispiel	5	6 (V)	7 (V)	8 (V)	9 (V)
Harz	27 A	27 B	20 B 7 C	27 D	20 D 7 C
Diazo (1)	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
Farbstoff (2)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Kontrastgeber (3)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Stabilisator (4)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Lösungsmittel (5)	1370	1370	1370	1370	1370

(1): Polykondensationsprodukt wie in Beispiel 1

(2): Viktoriareinblau FGA (C.I. Basic Blue 81)

(3): Phenylazodiphenylamin

(4): Phosphorsäure (85 %)

(5): Lösungsmittelgemisch aus 60,5 % Ethylenglykolmonomethylether, 27,5 % Tetrahydrofuran und 12 % Butylacetat (85 % Reinheit).

V: Vergleichsbeispiel

Die Lösungen werden filtriert und jeweils zu 1,0 g/m² Trockenschichtgewicht auf einen in Salpetersäure elektrolytisch aufgerauhten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelten Aluminiumträger aufgebracht.

Die Kopierschichten werden bildmäßig belichtet und mit dem in Beispiel 4 beschriebenen Entwickler verarbeitet. Alle Schichten lassen sich zügig entwickeln. Während die Schichten der Beispiele 5 und 6 eine harte Gradation aufweisen, ist die Gradation der Schicht des Beispiels 8 weicher und die der Beispiele 7 und 9 außerordentlich weich, so daß bei ihnen die Beurteilung der gedeckten Stufe des Testkeils schwierig ist. Es wird jedoch nach eingehender Prüfung ermittelt, daß alle Schichten eine gedeckte Stufe 4 im Halbtonstufenkeil aufweisen.

Die erhaltenen Flachdruckformen werden nebeneinander in eine Bogenoffsetmaschine eingespannt. Alle 5 Platten nehmen rasch Farbe an. Nach längerem Stillstand ist die Farbannahme bei den Platten 7 und 9 jedoch verzögert.

Bei den Platten 6 und 8 werden bei etwa 150.000 Drucken erste Ausbrüche in den Rasterflächen beobachtet; die Platten 7 und 9 erreichen bei gleicher Beurteilung Auflagen bis etwa 190.000. Die erfindungsgemäße Schicht des Beispiels 5 ist auch bei einer Auflage von 230.000 Bögen noch unversehrt.

Beispiel 10

Ein Terpolymerisat, welches aus 50 % Hydroxyethylmethacrylat, 20 % Methylmethacrylat und 30 % Hexylmethacrylat besteht und ein mittleres Molekulargewicht von etwa 35.000 aufweist, wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Allylisocyanat und Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Das Produkt hat die Säurezahl 82.

Eine Beschichtungslösung wird bereitet aus

3,5 Gt des oben beschriebenen Umsetzungsprodukts,

2,3 Gt eines Diazoniumsalz-Kondensationsprodukts, hergestellt durch Kondensieren von 1 mol 3-

Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat mit 1 mol 4-Methyl-4'-methoxymethyl-diphenylether und anschließend mit 1 mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether in 85 %iger Phosphorsäure und ausgefällt als Mesitylensulfonat,

0,2 Gt Phosphorsäure (85 %),
0,1 Gt Kristallviolett (C.I. 42555) und
0,1 Gt Phenylazodiphenylamin in
160 Gt Ethylenglykolmonomethylether.

Nach der in Beispiel 2 beschriebenen Verarbeitung wird eine Druckform erhalten, die eine Auflagenleistung von etwa 200.000 zeigt.

Wird die belichtete und entwickelte Druckform mit einer Einbrenngummierung behandelt und 7 Minuten auf 220° C erwärmt, so erzielt man eine Auflage von deutlich mehr als 270.000 Drucken.

Beispiele 11 bis 15

Die in den Beispielen 5 bis 9 beschriebenen Schichten werden auf ihre Lagerfähigkeit geprüft. Dazu werden von jedem lichtempfindlichen Gemisch 5 Platten hergestellt und diese 1 bis 4 Stunden in einem Trockenschrank auf 100° C erwärmt. Zum Vergleich wird jeweils die fünfte Platte keiner Wärmelagerung ausgesetzt. Nach der Wärmelagerung werden die Platten bildmäßig belichtet und mit dem in Beispiel 4 beschriebenen Entwickler entwickelt. Zum Sichtbarmachen von verbliebenen Schichtresten in den Nichtbildbereichen werden die getrockneten Platten mit Schutzfarbe eingefärbt.

Alle Platten, die eine reine Harzkomponente enthalten (Beispiele 5, 6 und 8) lassen sich nach zweistündiger Wärmelagerung einwandfrei entwickeln. Die Schicht des Beispiels 8 zeigt eine deutliche Verlängerung des Halbtonstufenkeils. Die Schichten, die Harzmischungen enthalten (Beispiele 7 und 9) tonen nach einer derartigen Wärmebehandlung bereits deutlich.

Nach dreistündiger Wärmelagerung zeigt die Schicht des Beispiels 8 ebenfalls erste Tonspuren in den Nichtbildbereichen, während die der Beispiele 5 und 6 lediglich eine geringfügige Verlängerung des Halbtonstufenkeils aufweisen.

Die vier Stunden gelagerten Platten verhalten sich wie folgt: Die erfindungsgemäße Flachdruckplatte des Beispiels 11 (Schichtzusammensetzung Beispiel 5) läßt sich verzögert, aber ohne Fladenbildung entwickeln; die Verlängerung des Halbtonstufenkeils beträgt 4 Stufen. Die als Vergleich dienende Platte des Beispiels 12 (Schichtzusammensetzung Beispiel 6) ist fladig entwickelbar. Die Vergleichsplatte des Beispiels 14 (Schichtzusammensetzung Beispiel 8) zeigt starken Ton und ist nicht mehr gebrauchsfähig, die Vergleichsplatten der Beispiele 13 und 15 (Schichtzusammensetzung Beispiele 7 und 9) sind nicht mehr entwickelbar. In der Kombination aus Lagerfähigkeit und Abriebbeständigkeit ist das erfindungsgemäße Gemisch den Vergleichsgemischen somit deutlich überlegen.

Beispiel 16

Aus 1,6-Diisocyanato-hexan und Ethanol wird ein Urethangruppen enthaltendes Monoisocyanat hergestellt. Durch Destillation im Hochvakuum wird es in einer Reinheit von 97 % erhalten. 20 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyrals werden in 300 Gt Dioxan gelöst und unter Zugabe von 0,3 Gt Diazabicyclo[2.2.2]octan mit 6 Gt des obigen Isocyanats versetzt. Die Mischung wird 5 Stunden auf 80° C erwärmt und dann mit einer Mischung aus 4 Gt Trimellithsäureanhydrid und 0,5 Gt Triethylamin 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die erkaltete Lösung wird in destilliertes Wasser eingetropft. Das getrocknete Polymere hat die Säurezahl 53 und einen Stickstoffgehalt von 1,2 %.

Eine Beschichtungslösung wird hergestellt aus

1,8 Gt des oben beschriebenen polymeren Umsetzungsprodukts,
1,8 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts,
0,2 Gt Phosphorsäure (85 %),
0,1 Gt Viktoriareinblau FGA und
0,06 Gt Phenylazodiphenylamin in
150,0 Gt Ethylenglykolmonomethylether.

Die Lösung wird auf eine elektrochemisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumfolie, die mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, aufgebracht und zu einem Trockenschichtgewicht von 0,73 g/m² getrocknet.

Die Verarbeitung erfolgt ähnlich wie in Beispiel 3 angegeben. Die Entwicklung erfolgt zügig, und es bleibt kein Restschleier in den Nichtbildbereichen.

In der Bogenoffsetpresse nimmt die Druckform sofort fette Farbe an, und es wird eine Druckauflage von mehr als 240.000 Bögen erzielt.

Beispiel 17

Die in Beispiel 1 beschriebene Beschichtungslösung wird auf den in Beispiel 2 beschriebenen Träger aufgeschleudert. Das Schichtgewicht beträgt nach dem Trocknen etwa 1 g/m². Vier Platten dieses Typs werden in einem Tropenschrank gelagert, der auf 40° C erwärmt ist und eine relative Feuchtigkeit von 60 % aufweist. Jeweils eine Platte wird nach 3, 6, 9 und 12 Monaten herausgenommen, bildmäßig belichtet und wie in Beispiel 1 beschrieben entwickelt. Zum Vergleich wird eine nicht diesen Bedingungen ausgesetzte Platte herangezogen, die bei einer Belichtung von 25 Sekunden eine gedeckte Stufe 4 im Halbtonstufenkeil aufweist.

Die 3 und 6 Monate gelagerten Platten entsprechen vollkommen der Originalplatte. Sie lassen sich ebenso rasch und schleierfrei entwickeln. Die 9 Monate gelagerte Platte zeigt eine Halbtonstufenkeil-Verlängerung um nicht ganz eine Stufe; ihre Entwicklung verläuft aber ebenso zügig wie die des Vergleichsmusters. Die ein Jahr gelagerte Platte zeigt eine Verlängerung um eine Stufe; ihre Entwickelbarkeit ist praktisch nicht verzögert. Alle Platten werden in einer Druckmaschine angedruckt und zeigen keinen Unterschied bezüglich Farbannahme oder Tonneigung im Vergleich zur Vergleichsplatte.

Beispiele 18 und 19

Es wird eine Beschichtungslösung nachstehender Zusammensetzung

385 Gt einer 8 %igen Lösung des in Beispiel 1 beschriebenen Polym[illegible] in Methylethylketon,
12 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts,
2 Gt Phosphorsäure (85 %),
1 Gt Kristallviolett (C.I. 42 555) und
0,4 Gt Phenylazodiphenylamin in
1350 Gt Ethylenglykolmonomethylether

auf einen in Salzsäure elektrolytisch aufgerauhten, anodisierten und mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelten Aluminiumträger zu einem Trockenschichtgewicht von 1,02 g/m² aufgetragen (Beispiel 18).

Zum Vergleich wird eine Mischung entsprechender Zusammensetzung auf den vorgehend beschriebenen Träger aufgebracht, die sich darin unterscheidet, daß als Polymeres

385 Gt einer 8 %igen Lösung des Umsetzungsprodukts aus dem in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyral mit Maleinsäureanhydrid in Methylethylketon (Säurezahl des ausgefällten Polymeren 38) entsprechend DE-A 34 04 366

eingesetzt werden. Das Schichtgewicht dieser Mischung beträgt nach dem Trocknen 1 g/m² - (Vergleichsbeispiel 19).

Beide Platten werden belichtet und mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Entwickler verarbeitet.

Beim Einspannen in eine Bogenoffsetpresse werden mit dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial 295.000 Drucke erzielt, während das Aufzeichnungsmaterial des Vergleichsbeispiels bereits ab 240.000 Drucken deutliche Abnutzungserscheinungen aufweist.

Beispiel 20

Entsprechend Beispiel 18 beschichtete Aluminiumplatten werden unbelichtet in einem Wärmeschrank (Hotbox), der eine Temperatur von 56° C aufweist, 2, 6, 13 und 26 Wochen aufbewahrt. Nach der jeweiligen Entnahme werden die Platten wie in Beispiel 1 beschrieben belichtet und entwickelt.

Es zeigt sich, daß die wärmegelagerten Platten selbst nach 26 Wochen praktisch keine Verzögerung der Entwickelbarkeit zeigen. In der Kopie entsprechen sie dem Standard des Beispiels 18, wobei auch die

feinsten Linien und Bildelemente der Vorlage einwandfrei aufgelöst werden.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist demnach sehr wenig wärmeempfindlich, so daß erhöhte Temperaperaturen, wie sie gelegentlich bei einer unsachgemäßen Lagerung auftreten können, zu keiner Schädigung des Materials führen.

In den nachfolgenden Beispielen 21 bis 24 wird das in Beispiel 1 beschriebene Polyvinylbutyral mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von Monoisocyanaten und Anhydriden umgesetzt. Die erhaltenen Umsetzungsprodukte werden in Beschichtungslösungen entsprechend Beispiel 18 verarbeitet. In allen Fällen werden Auflagenleistungen erzielt, die im Bereich zwischen 250.000 und 300.000 Druckbögen liegen.

Beispiel 21

20 Gt Polyvinylbutyral werden umgesetzt mit 3 Gt n-Hexylisocyanat und 3 Gt Maleinsäureanhydrid. Säurezahl des Polymeren: 32.

Beispiel 22

20 Gt Polyvinylbutyral werden umgesetzt mit 2,5 Gt Cyclohexylisocyanat und 3 Gt Bernsteinsäureanhydrid. Säurezahl des Polymeren: 28.

Beispiel 23

20 Gt Polyvinylbutyral werden umgesetzt mit 2 Gt Methylisocyanat und 3 Gt Trimellithsäureanhydrid. Säurezahl des Polymeren: 47.

Beispiel 24

20 Gt Polyvinylbutyral werden umgesetzt mit 3 Gt Allylisocyanat und 3 Gt 3-Oxaglutarsäureanhydrid. Säurezahl des Polymeren: 33.

In den nachstehenden Beispielen 25 bis 28 werden unterschiedliche, Hydroxylgruppen aufweisende Polymere mit einer Kombination aus 3 Gt Phenylisocyanat und 3 Gt Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Die erhaltenen Umsetzungsprodukte werden in Formulierungen entsprechend Beispiel 18 ausgeprüft. In Abhängigkeit von den eingesetzten Ausgangspolymeren ergeben sich Druckauflagen zwischen 120.000 und 350.000, wobei die Umsetzungsprodukte mit Polvinylacetalen die besten kopiertechnischen Eigenschaften und die höchsten Auflagen ergeben.

Beispiel 25

Es werden 20 Gt eines Terpolymeren aus 91 % Vinylchlorid, 3 % Vinylacetat und 6 % Vinylalkohol eingesetzt. Das Umsetzungsprodukt hat die Säurezahl 22. Die Auflagenleistung beträgt 145.000 Bögen.

Beispiel 26

Es werden 20 Gt eines Polyvinylbutyrals mit einem mittleren Molekulargewicht von 70.000 - 80.000 und 79 % Vinylbutyral-, 2 % Vinylacetat-und 19 % Vinylalkoholeinheiten eingesetzt. Die Säurezahl des Umsetzungsprodukts ist 30. Die Druckauflage beträgt 350.000 Bögen.

Beispiel 27

Es werden 20 Gt eines Mischpolymerisats aus 45 % Styrol, 7,5 % Methylmethacrylat, 38 % Hydroxyethylmethacrylat und 9,5 % Acrylnitril mit der OH-Zahl 170 eingesetzt. Die Säurezahl des Umsetzungsprodukts ist 30, die erzielte Druckauflage 210.000.

Beispiel 28

Es werden 20 Gt eines Polyvinylformals mit einem Molekulargewicht von 25.000 bis 30.000 eingesetzt, das 68 % Vinylformal-, 25 % Vinylacetat-und 7 % Vinylalkoholeinheiten enthält. Die Säurezahl des Umsetzungsprodukts beträgt 24, die erzielte Druckauflage 285.000.

Beispiele 29 und 30

Eine Beschichtungslösung nachstehender Zusammensetzung wird auf eine in Salpetersäure elektrolytisch aufgerauhte, anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelte Aluminiumplatte zu einem Trockenschichtgewicht von 1,0 g/m² aufgebracht (Beispiel 29):

22 Gt eines Umsetzungsprodukts aus dem in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyral, Methylisocyanat und Maleinsäureanhydrid mit einem Stickstoffgehalt von 0,8 % sowie der Säurezahl 40,
22 Gt des in Beispiel 10 beschriebenen Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts,
1,9 GtPhosphorsäure (85 %),
2,6 Gt Renolkarmin FBB-HW (C.I. Pigment Red 146) und
0,9 Gt Phenylazodiphenylamin in
1500 Gt Ethylenglykolmonomethylether.

Zum Vergleich wird auf den gleichen Träger mit gleicher Schichtdicke eine Beschichtungslösung folgender Zusammensetzung aufgetragen (Vergleichsbeispiel 30):

22 Gt eines Umsetzungsprodukts des in Beispiel 1 beschriebenen Polyvinylbutyrals mit Propionsäurechlorid und Maleinsäureanhydrid (Säurezahl 38),
22 Gt des vorstehend beschriebenen Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukts,
1,9 Gt Phosphorsäure (85 %),
2,6 Gt Renolkarmin FBB-HW (C.I. Pigment Red 146),
0,9 Gt Phenylazodiphenylamin in
1500 Gt Ethylenglykolmonomethylether.

Die intensiv rot gefärbten Platten werden bildmäßig 20 Sekunden lang unter einer Testvorlage belichtet und mit einem Entwickler nachstehender Zusammensetzung durch Überwischen mit einem Plüschtampon verarbeitet:

0,1 Gt Natriummetasilikat × 9 Wasser,
3,9 Gt Dinatriumhydrogenphosphat × 12 Wasser,
3,4 Gt Trinatriumphosphat × 12 Wasser,
1,5 Gt Kaliumtetraborat × 4 Wasser,
2,0 Gt Kaliumoxalat × 1 Wasser,
2,5 Gt Natriumbenzoat und
2,0 Gt Natriumoctylsulfat in
84,6 Gt entsalztem Wasser.

Beide Platten lassen sich rasch und schleierfrei entwickeln, wobei auch die feinsten Elemente der Testvorlage wiedergegeben werden.

Beim Druck in einer Bogenoffsetmaschine werden mit der erfindungsgemäßen Flachdruckform 315.000 einwandfreie Drucke erzielt, während die Vergleichsplatte bereits ab 200.000 Drucken Abnutzungserscheinungen aufweist und ab 260.000 Drucken nicht mehr verwendbar ist.

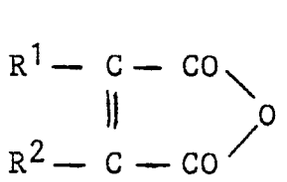
Ansprüche

1. Lichtempfindliches Gemisch, das ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt und ein nicht lichtempfindliches polymeres Bindemittel mit seitenständigen Carboxylgruppen enthält, das in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich oder mindestens quellbar ist und ein Umsetzungsprodukt eines intramolekularen Anhydrids einer organischen Polycarbonsäure mit einem Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren ist, das keine weiteren zur Umsetzung mit Säureanhydriden befähigten funktionellen Gruppen enthält, dadurch

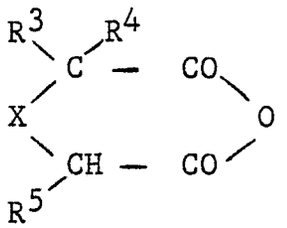
gekennzeichnet, daß das Bindemittel ferner seitenständige, Urethangruppen enthaltende Substituenten trägt, die durch Umsetzen von organischen Isocyanaten mit Hydroxylgruppen des Polymeren entstanden sind.

2. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Polycarbonsäure eine Di-oder Tricarbonsäure ist.

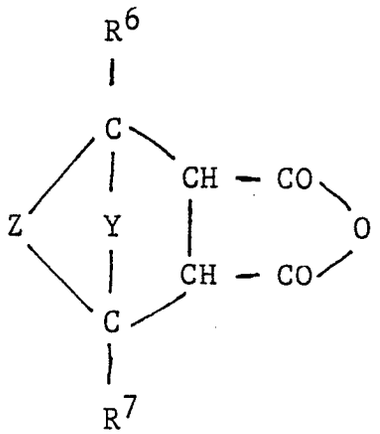
3. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Säureanhydrid eine Verbindung einer der Formeln I, II und III



(I)



(II)



(III)

ist, worin

R^1 und R^2 einzeln Wasserstoff-, Halogenatome oder Alkylgruppen bedeuten oder miteinander zu einem aromatischen oder heteroaromatischen, gegebenenfalls substituierten und ggf. teilweise hydrierten 5-oder 6-gliedrigen Ring verbunden sind, an den bis zu zwei aromatische oder cycloaliphatische Ringe ankondensiert sein können,

R^3, R^4 und R^5 einzeln Wasserstoffatome oder Alkylgruppen bedeuten oder

R^3 und R^5 miteinander zu einem ggf. substituierten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Ring verbunden sind, der einschließlich X fünf oder sechs Ringglieder haben kann,

R^6 und R^7 Wasserstoffatome oder Alkylgruppen,

X eine Einfachbindung, eine 1,1-Alkylengruppe, eine 1,1-Cycloalkylengruppe, die ggf. substituiert sind, ein Sauerstoff-oder Schwefelatom,

Y ein Sauerstoff-oder Schwefelatom, eine 1,1-oder 1,2-Alkylengruppe oder eine 1,2-Alkenylengruppe, an die ggf. ein aromatischer oder cycloaliphatischer Ring ankondensiert ist, und

Z die zur Vervollständigung eines gesättigten oder ungesättigten ggf. substituierten Rings erforderlichen Ringglieder bedeuten, wobei an diesen Ring bis zu zwei aromatische oder cycloaliphatische Ringe ankondensiert sein können.

4. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Isocyanat ein Monoisocyanat ist.

5. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Monoisocyanat einer der Formeln IV und V

R^a-NCO (IV) R^c-O-CONH-R^b-NCO (V)

entspricht, worin

R^a und R^c ggf. substituierte Alkyl-, Alkenyl-oder Arylreste sind und

R^b ein ggf. substituierter Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen-oder Arylenalkylenrest ist.

6. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen enthaltende Polymere ein Polyvinylacetal, ein Polyvinylacetat mit freien Hydroxylgruppen oder ein Copolymeres eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats ist.

7. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel 1 bis 15 Gew.-% Urethangruppen enthält.

8. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel eine Säurezahl von 10 bis 120 hat.

9. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das negativ arbeitende Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt aus wiederkehrenden Einheiten $A\text{-}N_2Q$ und B besteht, die durch Zwischenglieder, vorzugsweise Methylengruppen, miteinander verbunden sind, die von kondensationsfähigen Carbonylverbindungen abgeleitet sind, wobei A der Rest einer mit Formaldehyd kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumverbindung und B der Rest einer von Diazoniumgruppen freien, mit Formaldehyd kondensationsfähigen Verbindung, insbesondere eines aromatischen Amins, eines Phenols, Phenolethers, aromatischen Thioethers, eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, einer aromatischen heterocyclischen Verbindung oder eines organischen Säureamids ist.

10. Lichtempfindliches Gemisch nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt ein Produkt mit wiederkehrenden Einheiten $A\text{-}N_2Q$ und B ist, die durch zweibindige, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitete Zwischenglieder verbunden sind, wobei die Einheiten $A\text{-}N_2Q$ sich aus Verbindungen der allgemeinen Formel

$$(R^8\text{-}R^9\text{-})_pR^{10}\text{-}N_2Q$$

ableiten und wobei

Q das Anion der Diazoniumverbindung,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3,

R^8 einen aromatischen Rest mit mindestens einer zur Kondensation mit aktiver Carbonylverbindung befähigten Position,

R^{10} eine ggf. substituierte Phenylengruppe,

R^9 eine Einfachbindung oder eine der Gruppen:

$-(CH_2)_q\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-O\text{-}(CH_2)_r\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-S\text{-}(CH_2)_r\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-S\text{-}CH_2CO\text{-}NR^{11}\text{-}$,
$-O\text{-}R^{12}\text{-}O\text{-}$,
-O -
-S - oder
$-CO\text{-}NR^{11}$

bedeuten, worin

q eine Zahl von 0 bis 5,

r eine Zahl von 2 bis 5,

R^{11} Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 12 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen, und

R^{12} eine Arylengruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist, und

B den von Diazoniumgruppen freien Rest eines aromatischen Amins, Phenols, Thiophenols, Phenolethers, aromatischen Thioethers, aromatischen Kohlenwasserstoffs, einer aromatischen heterocyclischen Verbindung oder eines organischen Säureamids bedeuten.

11. Lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial aus einem Schichtträger und einer lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht aus einem Gemisch gemäß Anspruch 1 besteht.