

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 867 278 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.09.1998 Patentblatt 1998/40

(51) Int. Cl.⁶: **B41C 1/10**, B41M 5/40

(21) Anmeldenummer: **98105080.0**

(22) Anmeldetag: **20.03.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.03.1997 DE 19712323**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Elsässer, Andreas, Dr.**
65510 Idstein (DE)
• **Gaschler, Otfried, Dipl.-Ing.**
65205 Wiesbaden (DE)
• **Haberhauer, Helmut**
65232 Taunusstein (DE)

- **Eichhorn, Mathias, Dr.**
Yongsan-gu, Seoul (KR)
- **Grabley, Fritz-Feo, Dr.**
61462 Königstein (DE)
- **Leichsenring, Thomas, Dipl.-Chem.**
55129 Mainz (DE)
- **Koletar, Gabor, I. Dr.**
Berkeley Heights, N.J. 07922 (US)
- **Seeley, Douglas, A. Dr.**
High Bridge, N.J. 08829 (US)

(74) Vertreter: **Plate, Jürgen et al**
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingastrasse 190
65203 Wiesbaden (DE)

(54) **Strahlungsempfindliches Gemisch und damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial für Offsetdruckplatten**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch und ein damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch. Das Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, dass es als IR-absorbierende Komponente ein Rußpigment mit einer Primärteilchengröße von weniger als 80 nm umfasst, wobei das Rußpigment vordispersiert ist in einem Polymer, das saure Einheiten mit einem pK_S-Wert von kleiner als 13 enthält. Die strahlungsempfindliche Komponente ist bevorzugt ein Ester aus einer 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure und einer Verbindung mit mindestens einer, bevorzugt 3 bis 6, phenolischen Hydroxygruppe(n). Das Aufzeichnungsmaterial lässt sich nach der bildmäßigen Bestrahlung problemlos mit einer wässrig-alkalischen Lösung entwickeln, ohne dass dabei Reste der Schicht in den löslich gewordenen bzw. löslich gebliebenen Bereichen zurückbleiben.

EP 0 867 278 A1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch sowie ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch. Das Aufzeichnungsmaterial ist insbesondere zur Herstellung von Offsetdruckplatten geeignet.

Strahlungs- bzw. lichtempfindliche Gemische auf Basis von Naphthochinon-2-diazid-Verbindungen wie auch deren Verwendung für Aufzeichnungsmaterialien, beispielsweise in Photoresists oder in vorsensibilisierten Offsetdruckplatten, sind vielfach beschrieben. Zur (bildmäßigen) Bestrahlung dieser Materialien werden Strahlungsquellen eingesetzt, die Strahlung im Absorptionsbereich der Chinondiazide, d.h. im Bereich von etwa 350 bis 450 nm, emittieren. Auf die bildmäßige Bestrahlung folgt im allgemeinen eine Entwicklung. Als Entwickler sind wässrig-alkalische Lösungen auf Alkalisilikatbasis bei der Herstellung von Druckplatten besonders verbreitet. Die entwickelten Druckplatten können noch mit einem geeigneten Korrekturmittel behandelt werden. Wenn sie nicht unmittelbar in der Druckmaschine verwendet werden sollen, ist eine Konservierung mit einem hydrophilen Mittel günstig.

Durch die Fortentwicklung der Technik stehen mittlerweile leistungsstarke und preiswerte Infrarotlichtquellen zur Verfügung, die sich für eine Direktbebilderung von Aufzeichnungsmaterialien grundsätzlich eignen. Zu nennen sind insbesondere Diodenlaser, die Strahlung mit einer Wellenlänge von etwa 800 nm emittieren, und Nd-YAG-Laser, die Strahlung einer Wellenlänge von etwa 1064 nm emittieren. Ferner ist die Verwendung von Kohlenstoff als IR-absorbierender Komponente bekannt (z.B. aus der WO 96/20429). Kohlenstoff absorbiert IR-Strahlung über einen breiten Wellenlängenbereich. Der Einsatz von Kohlenstoff oder Kohlenstoffpigmenten in der strahlungsempfindlichen Schicht der eingangs genannten Aufzeichnungsmaterialien ist bisher daran gescheitert, dass sich die Aufzeichnungsmaterialien nach der bildmäßigen IR-Bestrahlung nicht ordnungsgemäß mit einem wässrig-alkalischen Entwickler entwickeln ließen. Häufig war die Entwicklung unvollständig, d.h. in den bestrahlten bzw. unbestrahlten Bereichen blieben Reste der strahlungsempfindlichen Schicht zurück.

Es bestand daher die Aufgabe, Aufzeichnungsmaterialien der eingangs genannten Art zur Verfügung zu stellen, die sich als sog. "dual-mode" - Materialien sowohl in herkömmlicher Weise (d.h. mit sichtbarem Licht und UV-Strahlung) als auch mit Infrarotstrahlung bebildern lassen. Die Bebilderung soll dabei mit verschiedenen IR-Strahlungsquellen möglich sein. Die bildmäßig bestrahlten Materialien sollen sich zudem problemlos mit üblichen, wässrig-alkalischen Lösungen entwickeln lassen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es als IR-absorbierende Komponente ein Rußpigment mit einer Primärteilchengröße von weniger als 80 nm umfasst, wobei das Rußpigment vordispersiert ist in einem Polymer, das acide Einheiten mit einem pK_s -Wert von kleiner als 13 enthält.

Die aciden Einheiten mit einem pK_s von weniger als 13 sind bevorzugt Einheiten, in denen ein saures Proton an ein Heteroatom gebunden ist. Besonders geeignete acide Gruppen sind daher Gruppen der Formel $-NH_2$ und $-NH$ - sowie phenolische Hydroxygruppen und Carboxygruppen. Von den $-NH_2$ - und $-NH$ -Gruppen sind besonders solche geeignet, die direkt an eine $-SO_2$ - oder eine $-CO$ -Gruppe gebunden sind. Besonders zu erwähnen sind hier Sulfonamidgruppen. In jedem Gramm des Polymers ist bevorzugt mindestens 1 mmol, besonders bevorzugt mindestens 1,5 mmol, an aciden Gruppen enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt das Gewichtsverhältnis von Polymer mit sauren Einheiten zu Rußpigment im Dispergat mindestens 1.

Besonders gute Ergebnisse werden mit einem Rußpigment erzielt, das eine sogenannte BET-Oberfläche von mindestens 30 m^2 pro Gramm besitzt. "BET-Oberfläche" bedeutet dabei, dass die Oberfläche nach dem von Brunauer, Emmet und Teller ("BET") eingeführten Verfahren bestimmt wurde. Die mittlere Primärteilchengröße beträgt bevorzugt weniger als 60 nm. Als "Primärteilchengröße" wird die Größe der Pigmente bezeichnet, so wie sie bei der Herstellung erhalten werden (d.h. vor der Dispergierung).

Die strahlungsempfindliche Komponente in dem Gemisch kann ein Diazoniumsalz sein, eine Kombination aus einem Photopolymerisationsinitiator und einem polymerisierbaren Monomer (insbesondere ein Monomer mit einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Gruppe), eine Kombination aus einer Verbindung, die bei Bestrahlung Säure bildet, und einer durch die photochemisch erzeugte Säure spaltbaren Verbindung. Bevorzugt ist die strahlungsempfindliche Komponente jedoch ein Ester aus einer 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure und einer Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxygruppe. Die letztgenannte Verbindung weist bevorzugt mindestens 3 phenolische Hydroxygruppen auf. Ganz besonders bevorzugt für die Veresterung sind Verbindungen, die 3 bis 6 phenolische Hydroxygruppen besitzen. Beispiele hierfür sind 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon, 2,3,4-Trihydroxy-3'-methyl-, -propyl- oder -isopropyl-benzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon, 2,3,4,2',4'-Pentahydroxy-benzophenon, 2,3,4,2',3',4'-Hexahydroxy-benzophenon und 5,5'-Diacyl-2,3,4,2',3',4'-hexahydroxy-diphenylmethan. Amide der 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure sind ebenfalls geeignet. Brauchbare Veresterungskomponenten sind auch Kondensationsprodukte aus Pyrogallol und Aldehyden oder Ketonen sowie Kondensationsprodukte aus alkylierten Phenolen und Formaldehyd. Der Gehalt an strahlungsempfindlichen Verbindungen liegt bei etwa 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

Beispiele für Polymere mit aciden Gruppen, die einen pK_s -Wert von weniger als 13 besitzen, sind Polykondensate aus Phenolen (wie Phenol, Resorcin, einem Kresol, einem Xylenol, einem Trimethylphenol) oder sulfamoyl- oder carbamoyl-substituierten Aromaten mit Aldehyden (wie Formaldehyd) oder Ketonen, ferner mit bismethylol-substituierten Harnstoffen. Geeignet sind auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Diolen oder Diaminen, die acide Einheiten der genannten Art besitzen.

Weiterhin sind zu nennen Polymere mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamide oder Aryl-(meth)acrylate, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere carboxygruppen phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen aufweisen. Spezifische Beispiele sind Polymere mit Einheiten aus (2-Hydroxy-phenyl)-acrylat oder -methacrylat, aus N-(4-Hydroxy-phenyl)-acrylamid oder -methacrylamid, aus N-(4-Sulfamoyl-phenyl)-acrylamid oder -methacrylamid, aus N-(4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-acrylamid oder -methacrylamid, aus 4-Hydroxy-styrol oder aus Hydroxyphenyl-maleimid. Die Polymere können zusätzlich Einheiten aus anderen Monomeren, die keine aciden Einheiten besitzen, enthalten. Solche Einheiten sind beispielsweise Einheiten aus Olefinen oder Vinylaromaten, Methyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Methacrylamid oder Acrylnitril. In diesem Zusammenhang steht die Bezeichnung "(Meth)acrylat" für Acrylat und/oder Methacrylat.

Das strahlungsempfindliche Gemisch enthält darüber hinaus ein polymeres Bindemittel. Vorzugsweise ist es das gleiche, das auch zur Vordispersierung des Rußes eingesetzt wird. Der Anteil des Bindemittels beträgt allgemein 2 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungsempfindlichen Gemisches. Dieser Anteil umfasst das zum Vordispersieren verwendete und auch das später zugesetzte Bindemittel.

Die in dem strahlungsempfindlichen Gemisch enthaltenen Ruße sind bevorzugt Flamm-, Furnace- oder Channelruße mit einer mittleren Primärteilchengröße von 80 nm oder weniger. Bevorzugt liegt die Primärteilchengröße bei weniger als 60 nm, besonders bevorzugt bei weniger als 30 nm. Die BET-Oberfläche der Ruße liegt bevorzugt bei mindestens 30 m²/g. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Ruße oxidiert oder nachoxidiert, wodurch saure Einheiten an der Rußoberfläche entstehen, so dass der pH-Wert einer wässrigen Dispersion dieser Ruße bei weniger als 7 liegt.

Die in der beschriebenen Weise vordispersierten Ruße lassen sich überraschend gut in dem strahlungsempfindlichen Gemisch dispergieren. Die Dispersion zeigt darüber hinaus eine verbesserte Stabilität. Der Anteil an Ruß liegt im allgemeinen bei 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt bei 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Komponenten des Gemisches.

Herstellen lassen sich die Rußdispersionen aus den Rußen und den Bindemitteln mit aciden Gruppen mit Hilfe von allgemein bekannten Vorrichtungen. Nach einer Vordispersierung in einem Dissolver wird die Mischung beispielsweise in einer Kugelmühle feindispersiert. Hierfür können als Lösemittel dieselben eingesetzt werden, die auch zur Beschichtung verwendet werden (wie Propylenglykol-monomethylether, Butanon oder γ -Butyrolacton). Der Gesamtgehalt an Gesamtfeststoff in der Dispersionen liegt allgemein bei 5 bis 50 Gew.-%, wobei der Anteil an Ruß bevorzugt unter der Menge an Bindemittel liegt. In manchen Fällen lässt sich durch Zugabe von Tensiden oder Verdickungsmitteln die Stabilität der Dispersion verbessern. Bevorzugt werden dazu Tenside bzw. Verdicker gewählt, die in den wässrig-alkalischen Entwicklern löslich sind.

Neben den genannten Komponenten kann das Gemisch weitere, in Aufzeichnungsmaterialien für die Herstellung von Druckplatten allgemein übliche Zusätze enthalten. Insbesondere sind zu nennen: Indikatorfarbstoffe (beispielsweise Dialkylaminoazobenzole), photochemische Säurebildner (beispielsweise Trifluormethansulfonate oder Hexafluorophosphate von Diazodiphenylaminen), Tenside (bevorzugt fluorhaltige Tenside oder Silikon-Tenside), Polyalkylenoxide zur Steuerung der Acidität der aciden Einheiten und niedermolekulare Verbindungen mit aciden Einheiten zur Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit.

Teil der vorliegenden Erfindung ist darüber hinaus ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, wobei die Schicht aus dem erfindungsgemäßen Gemisch besteht. Das strahlungsempfindliche Gemisch lässt sich jedoch auch für andere Zwecke einsetzen, z.B. als Photoresist.

Der Träger in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist bevorzugt eine Aluminiumfolie oder ein Verbund aus einer Aluminiumfolie und einer Polyesterfolie. Die Aluminiumoberfläche ist bevorzugt aufgeraut, eloxiert und mit einer Verbindung, die mindestens eine Phosphonsäure- oder Phosphonateinheit enthält, hydrophiliert. Vor der Aufrauhung kann eine Entfettung und Beizung mit Laugen sowie eine mechanische und/oder chemische Voraufrauhung erfolgen. Diese Träger werden dann mit einer Lösung des oben beschriebenen strahlungsempfindlichen Gemisches in einem (organischen) Lösemittel oder Lösemittelgemisch beschichtet und anschließend getrocknet.

Gegenstand der Anmeldung ist schließlich ein Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform, in dem das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend mit einem wässrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt wird.

Der Entwickler weist bevorzugt ein Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid von 1 oder größer als 1 auf. Dadurch ist sichergestellt, dass keine Schädigung der Eloxalschicht im Entwicklungsprozess erfolgt. Bevorzugte Alkalioxide sind Na₂O und K₂O sowie Mischungen davon. Neben Alkalisilikaten kann der Entwickler weitere Bestandteile enthalten (wie

Puffersubstanzen, Komplexbildner, Entschäumer, Lösemittel, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Tenside und/oder Hydrotrope). Die Entwicklung wird bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 40 °C in maschinellen Verarbeitungsanlagen durchgeführt. Zur Regenerierung werden Alkalisilikatlösungen verwendet mit Alkaligehalten von 0,6 bis 2,0 mol/l. Diese Lösungen können das gleiche Sliciumdioxid/Alkalioxid-Verhältnis wie der Entwickler besitzen (in der Regel ist es jedoch niedriger) und ebenfalls weitere Zusätze enthalten. Die erforderlichen Mengen an Regenerat müssen auf die verwendeten Entwicklungsgeräte, täglichen Plattendurchsätze, Bildanteile etc. abgestimmt werden und liegen im allgemeinen bei 1 bis 50 ml pro Quadratmeter Aufzeichnungsmaterial. Eine Regelung der Zugabe kann beispielsweise über die Leitwertmessung erfolgen (vgl. EP-A 556 690).

Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit beim Drucken sowie zur Erhöhung der Resistenz gegen Auswaschmittel, Korrekturmittel und UV-härtbare Druckfarben können die entwickelten Platten kurzzeitig auf erhöhte Temperaturen erwärmt werden, wie es für Diazoschichten aus der GB-B 1 154 749 bekannt ist.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern im Detail den Gegenstand der Erfindung. Vergleichsbeispiele bzw. -substanzen sind mit Sternchen (*) gekennzeichnet. Prozente sind Gewichtsprozente und Verhältnisse sind Gewichtsverhältnisse, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1

Ein nachoxidiertes Gasruß mit einer mittleren Primärteilchengröße von 20 nm (die wässrige Dispersion dieses Rußes weist einen pH-Wert von 3 auf) und einer BET-Oberfläche von 300 m²/g wird mit den nachfolgend aufgeführten Harzen

- 1-1: *meta-/para*-Kresol-Formaldehyd-Novolak
(Gehalt an phenolischen Hydroxygruppen : 8,3 mmol/g)
- 1-2: Copolymer aus Methacrylsäure und (2-Hydroxy-ethyl)-methacrylat
(Gehalt an Carboxygruppen: 1,6 mmol/g)
- 1-3: Homopolymer aus (4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-methacrylamid
(Gehalt an phenolischen Hydroxygruppen: 4,5 mmol/g)
- 1-4: Copolymer aus (2-Hydroxy-phenyl)-methacrylat und Methylmethacrylat
(Gehalt an phenolischen Hydroxygruppen: 4,7 mmol/g)
- 1-5: Homopolymer aus 4-Sulfamoylphenyl-methacrylamid
(Gehalt an Sulfamoylgruppen: 4,1 mmol/g)
- 1-6: Homopolymer aus (4-Hydroxy-phenyl)-acrylamid
(Gehalt an phenolischen Hydroxygruppen: 6,1 mmol/g)
- 1-7: Kondensationsprodukt aus Pyrrogallol und Aceton
(Gehalt an phenolischen Hydroxygruppen: 18,1 mmol/g)
- 1-8: Poly(4-Hydroxy-styrol)
(Gehalt an phenolischen Hydroxygruppen: 8,3 mmol/g)
- 1-9*: Polyvinylbutyral
(enthält keine aciden Gruppen mit einem pK_s von weniger als 13)

zu einer Dispersion verarbeitet. Der Gesamtfeststoffgehalt der Dispersion betrug 30 %. Das Verhältnis von Ruß zu Harz lag bei 1:2. Als Lösemittel diente Propylenglykolmonomethylether (PGME). In einem Dissolver wurde vordispersiert und in einer Kugelmühle feindispersiert.

Es wurden Beschichtungslösungen hergestellt aus

- 20 Gew.-% eines Veresterungsprodukts aus 1 mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon und 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid,
- 20 Gew.-% (bezogen auf den Feststoff) der jeweiligen Rußdispersion (1-1 bis 1-9*),
- 3 Gew.-% 2,4-Dihydroxy-benzophenon,
- ad 100 Gew.-% Novolak aus Dispersion 1-1

in Propylenglykolmonomethylether und Tetrahydrofuran (1:1) mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 11 Gew.-%.

Diese Lösungen wurden auf in Salzsäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

Diese Aufzeichnungsmaterialien wurden dann in einem Innentrommelbelichter mit Infrarotstrahlung belichtet. Dabei wurde ein Nd-YAG-Laser mit einer Leistung von 8,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 367 m/s und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt.

Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Prozessor bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,4 m/min und

EP 0 867 278 A1

einer Temperatur von 28°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K_2SiO_3 (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% Polyglykol-1000-dicarbonsäure und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthielt.

Die mit den vordispersierten Rußen 1-1 bis 1-8 hergestellten Aufzeichnungsmaterialien ließen sich restschichtfrei entwickeln. Das mit dem Ruß 1-9* hergestellte Aufzeichnungsmaterial zeigte Restschichtschleier, die in der Druckmaschine zum Tonen führten.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass die Infrarotbelichtung mit einem Außentrommelbe-
lichter vorgenommen wurde, der mit einer Laserdiodenleiste mit einem Emissionsmaximum bei 830 nm ausgestattet war (Leistung jeder einzelnen Diode: 40 mW, Schreibgeschwindigkeit: 1 m/s, Strahlbreite 10 µm). Die Entwicklung erfolgte gemäß Beispiel 1, das Resultat bezüglich Restschichtschleier war dasselbe.

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden Dispersionen der folgenden Rußtypen hergestellt :

Nr.	Typ	Teilchengröße (nm)	pH-Wert	BET(m ² /g)
3-1	HCC	13	2,5	460
3-2	HCC	17	2,5	300
3-3	MCC	20	2,7	240
3-4	RCC	25	4	100
3-5	LCF	56	3	45
3-6*	Flammruß	95	7	20

Dispergierharz: m-Kresol-Novolak aus Beispiel 1-1

Gesamtfeststoffgehalte der Dispersionen: 30 %

Verhältnis Ruß/Harz: 1:3

Lösemittel: Propylenglykolmonomethylether/Butyrolacton (95:5)

Vordispersierung: Dissolver

Feindispersierung: Kugelmühle

In 5-Tages-Standtests wurde die Stabilität der Dispersionen ermittelt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

3-1 bis 3-4: gute Stabilität,

3-5: noch akzeptable Stabilität,

3-6*: erkennbare Sedimentation

Es wurden Beschichtungslösungen hergestellt aus

13 Gew.-% eines Esters aus 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon und 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid,

2 Gew.-% eines Esters aus 1 mol p-Cumylphenol und 1 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid,

30 Gew.-% (bezogen auf den Feststoff) der jeweiligen Rußdispersion (3-1 bis 3-6*),

0,5 Gew.-% Dimethylaminoazobenzol,

15 Gew.-% Poly(4-hydroxy-styrol),

ad 100 Gew.-% des Novolaks aus Dispersion 1-1

in Propylenglykolmonomethylether und Methylethylketon (2:1) mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 11 Gew.-%.

Diese Lösungen wurden auf eine in Salpetersäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylp-

hosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug die Schichtdicke 1,5 µm.

Mit den vordispersierten Rußtypen 3-1 bis 3-5 wurde eine einwandfreie Beschichtung erhalten. Der vordispersierte Rußtyp 3-6* führte dagegen zu Defekten in der Beschichtung.

5 Die Druckplatten wurden in einem Innentrommelbelichter mit der Infrarotstrahlung eines Nd-YAG-Lasers mit 6,5 W Leistung, einer Schreibgeschwindigkeit von 367 m/s und einer Strahlbreite von 10 µm bestrahlt.

Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Prozessor bei 0,8 m/min bei einer Entwicklertemperatur von 25 °C mit folgendem Entwickler: Na₂SiO₃ (Normalität 0,8 mol/l), Polyglykol-2000-dicarbonsäure: 0,1 Gew.-%, Caprylsäure: 0,4 Gew.-%. In allen Fällen war eine restschichtfreie Entwicklung möglich.

10

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass die Infrarotstrahlung in einem Außentrommelbelichter vorgenommen wurde, der mit einer Laserdiodenleiste mit einem Emissionsmaximum bei 830 nm ausgestattet war
15 (Leistung jeder einzelnen Diode: 40 mW, Schreibgeschwindigkeit: 1,1 m/s, Strahlbreite 10 µm). Die Entwicklung erfolgte wie in Beispiel 3, das Resultat bezüglich Restschichtschleier war das gleiche.

Beispiel 5

20 Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass die Belichtung mit UV-Licht in einem konventionellen Kopierahmen erfolgte: 5kW-Metallhalogeniddotierte Quecksilberdampf Lampe mit einem Emissionsbereich von 350-450 nm, Belichtungs-dosis 700 mJ/cm². Die Entwicklung erfolgte wie in Beispiel 3; das Resultat bezüglich Restschichtschleier war das gleiche.

25 **Patentansprüche**

1. Positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, dadurch gekennzeichnet, dass es als IR-absorbierende Komponente ein Rußpigment mit einer Primärteilchengröße von weniger als 80 nm umfasst, wobei
30 das Rußpigment vordispersiert ist in einem Polymer, das acide Einheiten mit einem pK_S-Wert von kleiner als 13 enthält.
2. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den aciden Einheiten ein saures Proton an ein Heteroatom gebunden ist, wobei Einheiten mit Gruppen der Formeln -NH₂ und -NH-, mit phenolischen Hydroxygruppen oder Carboxygruppen bevorzugt sind.
- 35 3. Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer je Gramm mindestens 1 mmol, bevorzugt mindestens 1,5 mmol, an aciden Gruppen enthält.
4. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Rußpigment
40 eine BET-Oberfläche von mindestens 30 m² pro Gramm besitzt.
5. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispersion des Rußpigments in Wasser einen pH-Wert von weniger als 7 aufweist.
- 45 6. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Rußpigment eine mittlere Primärteilchengröße von weniger als 60 nm, bevorzugt weniger als 30 nm, besitzt.
7. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die strahlungsempfindliche Komponente in der Schicht ein Diazoniumsalz, eine Kombination aus einem Photopolymerisationsinitiator und einem polymerisierbaren Monomer, eine Kombination aus einer Verbindung, die bei Bestrahlung Säure bildet,
50 und einer durch die photochemisch erzeugte Säure spaltbaren Verbindung oder ein Ester aus einer 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure und einer Verbindung mit mindestens einer phenolischen Hydroxygruppe ist.
- 55 8. Gemisch gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die phenolische Hydroxygruppen enthaltende Verbindung mindestens 3, bevorzugt 3 bis 6, phenolische Hydroxygruppen besitzt.
9. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet,

dass die Schicht aus dem Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 besteht.

- 10.** Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger aus einer Aluminiumfolie besteht.

5

- 11.** Verfahren zur Herstellung einer Druckform, worin ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 9 bis 10 mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend mit einer wässrig-alkalischen Lösung bei einer Temperatur von 20 - 40°C entwickelt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 5080

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	WO 94 01280 A (FELDER THOMAS CLARK ;GATES ALLEN PETER (GB); DU PONT UK (GB)) 20.Januar 1994	1-6	B41C1/10 B41M5/40
Y	* Seite 7, Zeile 36 - Seite 8, Zeile 15 * ---	6-11	
X	WO 97 00175 A (SCITEX CORP LTD ;FIGOV MURRAY (IL)) 3.Januar 1997 * Seite 9, Zeile 18 - Zeile 20 * ---	1-6	
Y	WO 96 20429 A (HORSELL P L C ;BENNETT PETER ANDREW REATH (GB); HOARE RICHARD DAVI) 4.Juli 1996 * Seite 14, Zeile 15; Anspruch 1 * ---	6-11	
A	EP 0 562 952 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29.September 1993 * Seite 4, Zeile 53 - Zeile 58 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41C B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2.Juli 1998	Prüfer Rasschaert, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)