

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 900 652 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.07.2002 Patentblatt 2002/30

(51) Int Cl.7: **B41C 1/10**

(21) Anmeldenummer: **98116561.6**

(22) Anmeldetag: **02.09.1998**

(54) **Weisslicht-unempfindliches, thermisch bebilderbare Material und Verfahren zur Herstellung von Druckformen für den Offsetdruck**

White-light insensitive material for thermal registration and process for the fabrication of lithographic printing plates

Matériel pour l'enregistrement par la chaleur insensible à la lumière du jour et procédé pour la fabrication de plaques lithographiques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **08.09.1997 DE 19739299**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.03.1999 Patentblatt 1999/10

(73) Patentinhaber: **AGFA-GEVAERT**
2640 Mortsel (BE)

(72) Erfinder:
• **März, Karin Dr.**
64521 Gross-Gerau-Dornheim (DE)

- **Haberhauer, Helmut**
65232 Taunusstein (DE)
- **Elsässer, Andreas Dr.**
65510 Idstein (DE)
- **Schlosser, Hans-Joachim Dr.**
65207 Wiesbaden (DE)
- **Grabley, Fritz-Feo Dr.**
65779 Kelkheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 354 475 EP-A- 0 867 278
WO-A-96/20429 US-A- 3 458 311
US-A- 5 273 862 US-A- 5 340 699
US-A- 5 663 037

EP 0 900 652 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, die eine IR-Strahlung absorbierende Komponente enthält und nach Einwirkung von Infrarotstrahlung in einem wäßrig-alkalischen Entwickler löslich oder zumindest quellbar wird. Das Material ist unempfindlich gegenüber Weißlicht. Es eignet sich besonders zur Herstellung von Druckformen für den Offsetdruck.

[0002] Konventionell werden zur Herstellung von Druckformen für den Offsetdruck Aufzeichnungsmaterialien verwendet, deren strahlungsempfindliche Schicht im ultravioletten und/oder sichtbaren Bereich empfindlich ist. Durch eine Filmvorlage hindurch wird die Schicht mit Strahlung der entsprechenden Wellenlänge bebildert und anschließend entwickelt. Neuere Verfahren kommen ohne eine solche Filmvorlage aus. Die Bebilderung erfolgt dann mit Laserstrahlen aus digital gesteuerten Lasern ("computer-to-plate"-Verfahren). Laser, die Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts emittieren, sind jedoch relativ teuer und benötigen auch spezielle Aufzeichnungsmaterialien (wie sie beispielsweise in der EP-A 0 573 805 (= CA-A 2 097 038) und der EP-A 0 704 764 beschrieben sind).

[0003] Infrarot-Laser, insbesondere Infrarot-Laserdioden, sind dagegen deutlich preiswerter. Dafür werden jedoch Aufzeichnungsmaterialien gebraucht, die im IR-Bereich, d.h. im Bereich von etwa 700 bis 1.100 nm, sensibilisiert sind. Zahlreiche dieser Materialien haben den weiteren Vorteil, daß sie im ultravioletten und sichtbaren Bereich (im folgenden bezeichnet als UV/VIS) nicht empfindlich sind und folglich bei Tageslicht oder normalem weißem Kunstlicht verarbeitet werden können. Beispiele dafür sind in den DE-A 25 12 038 (= GB-A 1 489 308), WO 90/12342 sowie EP-A 0 562 952, 0 580 393 und 0 773 112 beschrieben.

[0004] Daneben sind auch Materialien bekannt, die sowohl im UVNIS- als auch im IR-Bereich sensibilisiert sind (EP-A 0 625 728 und 0 672 954, WO 96/20429). Sie können naturgemäß nicht bei normaler Beleuchtung verarbeitet werden.

[0005] Es bestand daher der Bedarf, ein Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das im UVNIS- wie auch im IR-Bereich sensibilisiert ist und dennoch bei normalem Umgebungslicht mit IR-Strahlen bebildert werden kann. Gelöst wird die Aufgabe mit einer Deckschicht, die für UVNIS-Strahlung praktisch undurchlässig, für IR-Strahlung dagegen durchlässig ist und sich mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung entfernen läßt.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer strahlungsempfindlichen, wasserunlöslichen Schicht, die eine IR-Strahlung absorbierende Komponente enthält und nach Einwirkung von Infrarotstrahlung in einem wäßrig-alkalischen Entwickler löslich oder zumindest quellbar wird. Das Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß sich auf der strahlungsempfindlichen Schicht eine Deckschicht befindet, die für Weißlicht undurchlässig, für Strahlung im IR-Bereich dagegen durchlässig ist und sich mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung entfernen läßt.

[0007] Durch die Deckschicht wird gleichzeitig die Kratzempfindlichkeit der strahlungsempfindlichen Schicht stark vermindert. Darüber hinaus verhindert die Deckschicht, daß sich Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht, die eventuell bei der Einwirkung der IR-Laserstrahlen abgelöst wurden, in der Bestrahlungseinrichtung absetzen. Insbesondere bei Innentrommelbelichtern kann eine Verschmutzung der Laseroptik zu Problemen führen. "Weißlicht" bedeutet Tageslicht oder Licht von Glühlampen, Leuchtstoffröhren und anderen Beleuchtungsmitteln, die gewöhnliches weißes Licht abstrahlen. Unter "Strahlung im IR-Bereich" soll hier - wie allgemein üblich - Strahlung mit einer Wellenlänge von 700 bis 1.100 nm verstanden werden.

[0008] Bevorzugt ist ein Aufzeichnungsmaterial, das nicht nur im IR-, sondern auch im UV/VIS-Bereich für eine bildmäßige Differenzierung ausreichend sensibilisiert ist, so daß nach dem Entfernen der Deckschicht auch eine konventionelle UV-Belichtung möglich ist (die naturgemäß nicht in Weißlichtumgebung, sondern nur bei rotem oder gelbem Sicherheitslicht erfolgen kann).

[0009] Die Deckschicht enthält allgemein mindestens ein wasserlösliches, organisches, polymeres Bindemittel und mindestens eine Komponente, die Strahlung im UV/VIS-Bereich absorbiert. Diese Komponente besitzt vorzugsweise ein Absorptionsmaximum im Bereich von 300 bis 500 nm, speziell im Bereich von 350 bis 450 nm. Besonders geeignete absorbierende Komponenten sind Farbstoffe und Pigmente. Unter dem Begriff "Farbstoffe" sollen dabei alle Verbindungen verstanden werden, die in dem angegebenen Bereich absorbieren, auch wenn sie im sichtbaren Bereich nur wenig oder gar nicht gefärbt sind. Besonders zu nennen sind Polyhydroxybenzophenone (z.B. 2,4-Dihydroxy-benzophenon), Sudangelb (Color Index No. 30 = C.I. 30), ®Remazolgelb RTL (Reactive Yellow 24), ®Astrazongelb 3G (C.I. 48055), ®Astrazonorange 3R (Basic Orange 22), Fluoreszenzgelb T (Acid Yellow 245), ®Blankophor PSG (Fluorescent Brightener 113) und Tartrazin X90 (C.I. 19140). Nicht wasserlösliche UV/VIS-Absorber sind ebenfalls verwendbar, müssen jedoch vorher mit einem wasserlöslichen Bindemittel dispergiert werden. Das zum Dispergieren verwendete Bindemittel ist dabei vorzugsweise identisch mit dem übrigen Bindemittel in der Deckschicht. Der Anteil an UV/VIS-Absorber beträgt allgemein 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Deckschicht. Allgemein sollte er mindestens so hoch sein, daß eine optische Dichte von mindestens 2 erreicht wird (gemessen gegen weißes Papier als Referenzmaterial). Vorzugsweise beträgt die optische Dichte der Deckschicht 2,2 bis 2,5. Besonders geeignete Bindemittel für die Deckschicht sind Polyvinylalko-

hole, Polyvinylpyrrolidone, teilweise verseifte Polyvinylacetate, die zusätzlich noch Vinylether- oder Vinylacetal-Einheiten enthalten können, Gelatine, Kohlenhydrate, Cellulosederivate (z.B. Hydroxyethyl-cellulose), Gummi arabicum, Polyethylenoxide, Polyvinylether, Poly(meth)acrylate und entsprechende Mischpolymere. Besonders bevorzugt sind Polyvinylalkohole. Daneben kann die Deckschicht noch untergeordnete Mengen an Tensiden, oberflächenaktiven Mit-

teln, inerten Partikeln und/oder Weichmachern enthalten. Die Dicke der Deckschicht beträgt allgemein bis zu 5 µm, bevorzugt 0,5 bis 2,5 µm. Sie ist so zu wählen, daß sich die darunter liegende IR-sensitive Schicht noch ohne Probleme bebildern läßt.

[0010] Deckschichten ohne UV/VIS-Absorber sind bereits bekannt und beispielsweise in der US-A 3 458 311 und der EP-A 352 630 (= US-A 5 273 862) beschrieben. Sie dienen vor allem dazu, darunter liegende radikalisch polymerisierbare Schichten vor der Einwirkung von Luftsauerstoff zu schützen, denn Sauerstoff inhibiert die Polymerisation. Gleichzeitig bewirkt die Deckschicht einen Schutz vor Feuchtigkeit, was zu einer erhöhten Lagerfähigkeit der Aufzeichnungsmaterialien führt. Aus der EP-A 0 354 475 war auch eine Deckschicht bekannt, die die darunter liegende photopolymerisierbare Schicht vor Sauerstoff schützt und gleichzeitig als optischer Filter wirkt. Dazu enthält sie einen Farbstoff, der Licht mit einer Wellenlänge von 300 bis 700 nm absorbiert, jedoch innerhalb dieses Bereiches eine Absorptionslücke aufweist. Die Lücke ist so gewählt, daß sie dem Emissionsbereich der zur Bebilderung verwendeten Lichtquelle entspricht. Die bekannte Deckschicht wird dann zusammen mit den nichtbestrahlten Bereichen der photopolymerisierbaren Schicht durch die Entwicklerlösung entfernt.

[0011] Die Zusammensetzung der IR-sensitiven Schicht ist nicht besonders kritisch. Sie muß jedoch mindestens so weit wasserunlöslich sein, daß sie beim Entfernen der Deckschicht praktisch nicht angegriffen wird. Bevorzugt ist eine Schicht, die IR- und UVNIS-sensitiv ist. Eine besonders geeignete Schicht enthält eine IR-absorbierende Komponente, ein polymeres Bindemittel und eine UV-sensitive Komponente.

[0012] Rußpigmente, wie sie beispielsweise in der WO 96/20429 beschrieben sind, eignen sich besonders als IR-absorbierende Komponente, denn sie absorbieren über einen breiten IR-Wellenlängenbereich. Bei ihrer Verwendung können daher sowohl Nd-YAG-Laser, die bei einer Wellenlänge von 1064 nm arbeiten, als auch preiswerte Laserdioden, die bei 830 nm arbeiten, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Rußpigmente mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von weniger als 80 nm. Mit dem Begriff "Primärteilchen" sind dabei gemäß DIN 53206 kleinste Teilchen (Einzelteilchen) gemeint, aus denen pulverförmige Stoffe aufgebaut sind. Sie sind elektronenmikroskopisch als Einzelindividuen erkennbar. Geeignete Ruße sind Flamm-, Furnace-, oder Channelruße. Die nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller bestimmte Oberfläche ("BET-Oberfläche") beträgt allgemein mehr als 10 m²/g. Besonders geeignete Ruße sind an ihrer Oberfläche oxidiert, wodurch saure Einheiten entstehen. Die Dispergierung der Rußpartikel mit Bindemittel kann in allgemein bekannten Vorrichtungen erfolgen. Beispielsweise kann die Mischung aus Pigment und Bindemittel in einem Dissolver vordispersiert und dann in einer Kugelmühle feindispersiert werden. Die dabei verwendeten organischen Lösemittel können von den eigentlichen Beschichtungslösemitteln verschieden sein, vorzugsweise sind sie jedoch identisch. Besonders geeignete Lösemittel sind Propylenglykol-monomethylether (PGME), Propylenglykol-monomethylether-acetat (PGMEA), Ethyllactat, Butanon, γ-Butyrolacton, Tetrahydrofuran sowie Gemische davon. Die Stabilität der so erzeugten Dispersionen läßt sich in manchen Fällen durch Zugabe von Tensiden und/oder Verdickungsmitteln noch verbessern. In wäßrig-alkalischen Lösungen lösliche Tenside und Verdickungsmittel sind dabei besonders bevorzugt. Anstelle oder zusätzlich zu den Rußpigmenten können auch andere wärmeabsorbierende Substanzen, wie Squarylium-, Cyanin-, Merocyanin- oder Pyryliumverbindungen in der IR-strahlungsempfindlichen Schicht vorhanden sein. Der Anteil der IR-absorbierenden Komponente beträgt allgemein 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

[0013] Die IR-strahlungsempfindliche Schicht enthält daneben ein polymeres Bindemittel. Besonders geeignet sind dabei Bindemittel mit aciden Gruppen, deren pK_s-Wert bei weniger als 13 liegt. Dazu gehören beispielsweise Polykondensate, wie man sie bei der Umsetzung von Phenolen oder sulfamoyl- oder carbamoyl-substituierten Aromaten mit Aldehyden oder Ketonen erhält. "Phenole" können in diesem Zusammenhang neben Phenol auch substituierte Phenole sein, wie Resorcin, Kresol, Xylenol oder Trimethylphenol. Der Aldehyd ist vorzugsweise Formaldehyd. Geeignet sind auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Diolen oder Diaminen, solange sie acide Einheiten der genannten Art aufweisen. Weiterhin zu nennen sind Polymere mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamiden oder Aryl-(meth)acrylaten, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere Carboxylgruppen, phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen aufweisen. Spezifische Beispiele sind Polymere mit Einheiten aus (2-Hydroxy-phenyl)-(meth)acrylat, aus N-(4-Hydroxy-phenyl)-(meth)acrylamid, aus N-(4-sulfamoyl-phenyl)-(meth)acrylamid, aus N-(4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-(meth)acrylamid, aus 4-Hydroxy-styrol oder aus Hydroxyphenyl-maleimid. Die Polymere können zusätzlich Einheiten aus anderen Monomeren, die keine aciden Gruppen besitzen, enthalten. Das sind beispielsweise Einheiten aus Olefinen oder Vinylaromaten, Methyl-(meth)acrylat, Phenyl-(meth)acrylat, Benzyl-(meth)acrylat, Methacrylamid oder Acrylnitril. Der Begriff "(meth)acrylat" steht dabei für "acrylat und/oder methacrylat". Entsprechendes gilt für "(meth)acrylamid". Der Anteil des Bindemittels beträgt allgemein 2 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

[0014] Bei der UVNIS-sensitiven Komponente handelt es sich bevorzugt um ein Oniumsalz. Besonders geeignet ist auch eine Kombination aus einer säurebildenden Verbindung und einer durch die aus dieser Verbindung thermisch bzw. photochemisch erzeugten Säure spaltbaren Verbindung. Bevorzugte säurespaltbare Verbindungen sind Polymere mit hydrophilen, sauren Gruppen (insbesondere Carboxy- und phenolische Hydroxygruppen), von denen ein Teil oder alle mit hydrophoben, säurelabilen Gruppen maskiert sind. Nach der säurekatalysierten Abspaltung der hydrophoben Gruppen ist die Löslichkeit des Polymers in wäßrig-alkalischen Entwicklern dann wieder stark erhöht. Die hydrophoben, säurelabilen Gruppen sind beispielsweise *tert.*-Alkoxy-carbonyloxy-, Benzyloxy-carbonyloxy- und Alkoxyalkylestergruppen der Formel $-\text{CO}-\text{O}-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{OR}^3$, worin R^3 eine $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ -Alkylgruppe darstellt und R^1 und R^2 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine $(\text{C}_1-\text{C}_{18})$ -Alkylgruppe darstellen mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^1 und R^2 ein Wasserstoffatom ist. Besonders bevorzugt sind *tert.*-Butoxy-carbonyloxy- und Tetrahydropyranyloxy-carbonylgruppen. Besonders gut geeignet sind Polyhydroxystyrole, deren Hydroxygruppen teilweise oder vollständig in säurespaltbare Gruppen, wie *tert.*-Butoxy-carbonyloxygruppen, umgewandelt sind. Solche Polymere mit säurespaltbaren Gruppen sind beispielsweise in den EP-A 0 652 483 und 0 683 435 (= US-A 5 654 121) beschrieben. Je nach Art der hydrophoben, säurelabilen Gruppen können bei deren Abspaltung gasförmige Zersetzungsprodukte entstehen. Bei der Spaltung der *tert.*-Butoxy-carbonyloxygruppe entsteht beispielsweise CO_2 und Isobuten. Als Säurebildner eignen sich insbesondere Diazonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Iodoniumsalze starker Säuren. Das Gegenion in diesen Salzen ist bevorzugt Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat oder Perfluoralkansulfonat.

[0015] Besonders bevorzugt als UV/VIS-strahlungsempfindliche Komponente sind Diazoverbindungen, speziell Ester oder Amide der 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure. Dazu gehören insbesondere Ester aus 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure und einer Verbindung mit mindestens einer, bevorzugt mindestens drei phenolischen Hydroxygruppen.

[0016] Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen mit 3 bis 6 phenolischen Hydroxygruppen, wie 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'-Hexahydroxybenzophenon und 5,5'-Diacyl-2,3,4,2',4'-hexahydroxy-diphenylmethan. Brauchbare Hydroxykomponenten für die Veresterung sind auch Kondensationsprodukte aus Pyrogallol und Aldehyden oder Ketonen sowie Kondensationsprodukte aus alkylierten Phenolen und Formaldehyd. Die Schicht kann auch ein Gemisch mehrerer strahlungsempfindlicher Komponenten enthalten. Der Anteil der UVNIS-empfindlichen Komponente beträgt allgemein 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

[0017] Schließlich kann die strahlungsempfindliche Schicht auch noch weitere, in solchen Schichten allgemein übliche Zusätze in untergeordneten Mengen enthalten. Dazu gehören 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 Gruppen und/oder niedermolekulare Verbindungen mit aciden Einheiten zur Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit.

[0018] Der Schichtträger in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist bevorzugt eine Aluminiumfolie oder -platte. Geeignet ist auch ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie. Die Aluminiumoberfläche ist vorzugsweise mechanisch und/oder elektrochemisch aufgeraut und anodisch oxidiert. Sie kann daneben noch mit einer geeigneten, in der Regel polymeren Verbindung, hydrophiliert sein. Gut geeignet für diesen Zweck sind Verbindungen mit Phosphonsäure oder Phosphonateinheiten, insbesondere Polyvinylphosphonsäure. Der eigentlichen Aufrauhung kann noch eine Entfettung, gegebenenfalls auch eine weitere mechanische und/oder chemische Aufrauhung vorgeschaltet sein.

[0019] Auf diesen Schichtträger wird dann eine Lösung des beschriebenen IR-strahlungsempfindlichen Gemisches aufgebracht und getrocknet. Als Beschichtungslösemittel sind die bereits genannten, allgemein üblichen organischen Lösemittel, wie sie auch bei der Dispergierung des Rußes eingesetzt werden können, geeignet. Nach dem Trocknen hat die IR-strahlungsempfindliche Schicht allgemein ein Schichtgewicht von 0,5 bis 5,0 g/m², bevorzugt 1,0 bis 3,0 g/m², entsprechend etwa 0,5 bis 5,0 µm, bevorzugt etwa 1,0 bis 3,0 µm. Danach wird die Deckschicht aufgebracht aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion, die gegebenenfalls auch geringe Mengen an organischen Lösemitteln, d.h. weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungslösemittel für die Deckschicht, enthalten kann.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck aus dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial. In diesem Verfahren wird das Aufzeichnungsmaterial zunächst mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend in einem üblichen wäßrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt. Beim Entwickeln wird die wasserlösliche Deckschicht mitentfernt. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Deckschicht vor oder nach der Bebilderung mit IR-Strahlen, jedoch vor der Entwicklung, mit Wasser entfernt. Zur Bebilderung mit Infrarotstrahlen sind besonders Außen- oder Innentrommelbelichter mit Laserdioden (Emissionsmaximum 830 nm) oder Nd-YAG-Lasern (Emissionsmaximum 1064 nm) geeignet. Der Entwickler weist allgemein ein Verhältnis von SiO_2 zu

Alkalioxid von mindestens 1 auf. Dadurch ist sichergestellt, daß die Aluminiumoxidschicht des Trägers nicht geschädigt wird. Bevorzugte Alkalioxide sind Na_2O und K_2O , sowie Mischungen davon. Neben Alkalisilikaten kann der Entwickler weitere Komponenten enthalten, wie Puffersubstanzen, Komplexbildner, Entschäumer, organische Lösemittel in geringen Mengen, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Tenside und/oder Hydrotrope. Die Entwicklung erfolgt meistens in maschinellen Verarbeitungsanlagen.

[0021] Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der fertigen Druckform, und damit zur Steigerung der möglichen Druckauflage, kann sie kurzzeitig auf erhöhte Temperaturen erwärmt werden ("Einbrennen"). Dadurch steigt auch die Resistenz der Druckform gegenüber Auswaschmitteln, Korrekturmitteln und UV-härtbaren Druckfarben. Eine solche thermische Nachbehandlung ist beispielsweise in der DE-A 14 47 963 (= GB-A 1 154 749) beschrieben.

[0022] Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern, ohne damit eine Einschränkung zu bewirken. Prozente sind darin Gewichtsprozente, Verhältnisse sind Gewichtsverhältnisse, soweit nicht anders angegeben. "Gt" steht für Gewichtsteil(e).

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

[0023] UV/VIS- und IR-sensibilisiertes Aufzeichnungsmaterial (UV-Sensibilisierung mit Diazoverbindung), ohne Deckschicht:

Es wurde eine Beschichtungsdispersion hergestellt aus

20,0 Gt	eines Esters aus 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon und 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid,
20,0 Gt	Rußdispersion der im folgenden angegebenen Zusammensetzung,
3,0 Gt	2,4-Dihydroxy-benzophenon,
57,0 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 43,5 %ig in Propylenglykol-monomethylether-acetat),
455,0 Gt	Propylenglykol-monomethylether (PGME) und
455,0 Gt	Tetrahydrofuran.

Dabei bestand die Rußdispersion aus

10,0 Gt	Ruß (@Printex 25),
10,0 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3 %ig in PGMEA),
28,8 Gt	PGME und
0,01 Gt	Silikonöl.

[0024] Die Beschichtungslösung wurde auf eine in Salzsäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug die Schichtdicke 2 µm.

[0025] Die Bebilderung erfolgte dann in zwei verschiedenen Varianten:

a) In einem Außentrommelbelichter mit einer IR-Laserdiodenleiste (Emissionsmaximum: 830 nm; Leistung jeder einzelnen Diode: 40 mW, Schreibgeschwindigkeit: 1 m/s; Strahlbreite: 10 µm) wurde das Aufzeichnungsmaterial unter Einsatz einer digitalen Rastervorlage thermisch bebildert.

b) In einem konventionellen Vakuum-Kontaktkopierrahmen wurde das Aufzeichnungsmaterial unter eine Raster-vorlage mit einer metallhalogenid-dotierten Quecksilberdampfampe mit einer Leistung von 5 kW (Emissionsbereich: 350 bis 450 nm) mit einer Dosis von 700 mJ/cm² mit UV-Strahlen bebildert.

[0026] Die Entwicklung war für beide bildmäßig bestrahlten Aufzeichnungsmaterialien gleich. Sie erfolgte in einer herkömmlichen Verarbeitungsanlage mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,4 m/min bei einer Temperatur von 28 °C mit einem wäßrigen Kaliumsilikatentwickler, der K_2SiO_3 (Normalität: 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthält. Mit beiden Aufzeichnungsmaterialien wurde eine Punktauflösung von 2 bis 98 % eines 60er Rasters erreicht. Der Bildhintergrund war schleierfrei. Mit den so hergestellten Offsetdruckplatten konnten mehr als 100.000 einwandfreie Drucke hergestellt werden.

[0027] Zur Ermittlung der Tageslichtempfindlichkeit wurden Proben des Aufzeichnungsmaterials vor bzw. nach der

thermischen Bebilderung, in jedem Fall aber vor der Entwicklung, unterschiedlich lange dem (UV-haltigen) Tageslicht ausgesetzt. Mit einem Photometer (spektrale Empfindlichkeit: 300 bis 450 nm) wurde die Energie bestimmt, die dabei auf das Material einwirkte. Sie betrug etwa 2 mJ pro Quadratcentimeter und pro Minute. Wenn das Material auch nur 1 min im Tageslicht war, zeigten sich nach der Entwicklung bereits deutliche Verluste im Spitzpunktbereich, nach 4 min im Tageslicht hatte das Material keine Resistenz mehr und wurde auch in den unbestrahlten Bereichen vom Entwickler angegriffen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

[0028] UVNIS- und IR-sensibilisiertes Aufzeichnungsmaterial (UV-Sensibilisierung durch Kombination von Säurebildner und Polymer mit säurespaltbaren Gruppen), ohne Deckschicht:

Eine Platte aus elektrochemisch aufgerauhtem und anschließend anodisiertem Aluminium wurde durch Aufschleudern beschichtet mit einer Dispersion aus

6,7 Gt	Poly(4-hydroxy-styrol), in dem 30 % der Hydroxygruppen in <i>tert.</i> -Butoxycarbonyloxygruppen und 15 % in 2,3-Dihydroxy-propoxygruppen (wie in der nicht vorveröffentlichten DE 197 29 067.1 beschrieben) umgewandelt waren,
0,5 Gt	4- <i>para</i> -Toluolmercapto-2,5-diethoxy-benzoldiazonium-hexafluorophosphat,
0,01 Gt	Silikonöl als Oberflächenverbesserer,
17,0 Gt	Rußdispersion (wie im Beispiel 1),
42,0 Gt	Propylenglykol-monomethylether und
34,0 Gt	Tetrahydrofuran.

[0029] Nach 1 min Trocknen bei 100 °C betrug das Schichtgewicht 1,8 bis 2,2 g/m². Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial wurde mit einem Nd-YAG-Laser (Wellenlänge 1064 nm; Leistung: 10 mW) thermisch bebildert. In den bestrahlten Bereichen waren Teile der Schicht durch die Gasentwicklung abgelöst, was zu einer Verschmutzung der Bestrahlungseinrichtung führte.

Anschließend wurde das Material 1 min lang bei 28 °C entwickelt in einem Entwickler aus

5,5 Gt	Natriumsilikat-nonahydrat,
3,4 Gt	Trinatriumphosphat-dodecahydrat,
0,4 Gt	Mononatriumphosphat (wasserfrei) und
90,7 Gt	vollentsalztem Wasser.

Beispiel 3:

(wie Beispiel 1, jedoch mit Deckschicht)

[0030] Zu jeweils 100 g einer Lösung aus 7 Gt Polyvinylalkohol (mittlerer Polymerisationsgrad P_w etwa 1.000) und 93 Gt vollentsalztem Wasser ("VE-Wasser") wurden folgende Farbstoffe bzw. UV-Absorber in den angegebenen Mengen zugegeben:

Beispiel Nr.	Additiv	C.I.-Bezeichnung	Menge [g]
3a	Astrazongelb 3G	48085	2,5
3b	Säureorange GG	16230	2,5
3c	®Vitasyn Tartrazin X90	19140	3,0
3d	Fluoreszenzgelb T	Acid Yellow 245	2,0
3e	®Blankophor PSG	Fluorescent Brightener 113	0,4
3f)*	-- (kein Additiv)	--	--

)* = Vergleichsversuch

[0031] Die so erhaltenen Deckschichten wurden jeweils auf das Aufzeichnungsmaterial aus Beispiel 1 aufgetragen

und 2 min lang bei 100 °C getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Deckschicht lag dann bei etwa 2 bis 3 g/m². Das so erhaltene Material wurde danach - wie im Beispiel 1 a) beschrieben - mit IR-Strahlen bebildert. Die sich daran anschließende Entwicklung erfolgte ebenfalls gemäß Beispiel 1. Die damit erhaltenen Druckplatten waren in allen wesentlichen Eigenschaften, besonders in der Qualität und der Haltbarkeit, mit denen aus Beispiel 1 gleichwertig.

[0032] Um eine konventionelle Belichtung - wie im Beispiel 1 b) beschrieben - durchführen zu können, wurde die Deckschicht vorher mit gewöhnlichem Leitungswasser abgewaschen. Die nach dem Entwickeln erhaltenen Druckplatten zeigten praktisch keinen Unterschied zu denen aus Beispiel 1 b).

[0033] Zur Ermittlung der Tageslichtempfindlichkeit wurden die mit einer Deckschicht versehenen Aufzeichnungsmaterialien unterschiedlich lange UV-haltigem weißen Licht ausgesetzt. Die Materialien gemäß den Beispielen 3a bis 3e zeigten selbst nach 6 min noch keinen Verlust an Resistenz. Bei den Mustern 3a bis 3d war auch nach 12 min Weißlicht nach der Entwicklung noch kein Verlust in den Spitzpunktbereichen sichtbar. Das Aufzeichnungsmaterial gemäß 3f zeigte nach 2 min bereits deutlich Spitzpunktverluste.

Beispiel 4:

(wie Beispiel 2, jedoch mit Deckschicht)

[0034] Auf das Aufzeichnungsmaterial gemäß Beispiel 2 wurde eine Beschichtungslösung gemäß Beispiel 3c oder 3f aufgebracht und getrocknet. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug das Gewicht der so hergestellten Deckschichten wiederum 2 bis 3 g/m². Im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel 2 lösten sich bei der IR-Bestrahlung keine Bestandteile aus der Schicht.

Beispiel 5:

[0035]

Auf ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Beispiel 2 wurde eine Lösung aus	
5,0 Gt	Polyvinylpyrrolidon (®Luviskol K 30),
10,0 Gt	eines Copolymers aus 70 % Vinylpyrrolidon-Einheiten und 30 % Vinylacetat-Einheiten; 50 %ig in Wasser (®Luviskol VA73 W),
5,0 Gt	®Duasyn Säuregelb XX (Acid Yellow 23, C.I. 19140) und
80,0 Gt	VE-Wasser

aufgebracht und 2 min bei 100 °C getrocknet. Nach dem Trocknen betrug das Schichtgewicht 2,5 g/m². Das Aufzeichnungsmaterial wurde dann wie im Beispiel 1 a) beschrieben thermisch bebildert. Die Weißlichtstabilität betrug unter den im Beispiel 1 angegebenen Lichtbedingungen mindestens 15 min.

Beispiel 6:

(Bestimmung der Kratzempfindlichkeit)

[0036] Aufzeichnungsmaterialien gemäß Beispiel 1 (ohne Deckschicht) und Beispiel 3c (mit Deckschicht) wurden mit einem Schmißbeständigkeitsprüfer nach Oesterle (Erichsen scar resistance tester model 435) auf ihre Kratzfestigkeit untersucht. Es wurde jeweils gemessen, wie groß die auf die Prüfscheibe einwirkende Kraft sein muß, damit nach der Entwicklung sichtbare Kratzer in der Bildschicht erkennbar sind.

[0037] Bei dem Material gemäß Beispiel 1 genügte eine Kraft von 1 N, um nach der Entwicklung eine sichtbare Verletzung in den Bildbereichen zu verursachen. Bei dem Material gemäß Beispiel 3c waren selbst bei einer Krafteinwirkung von 20 N nach der Entwicklung noch keine Verletzungen der Schicht in den Bildbereichen erkennbar, obwohl dann bereits eine Verformung des Aluminiumträgers eintrat.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer strahlungsempfindlichen, wasserunlöslichen Schicht, die eine IR-Strahlung absorbierende Komponente enthält und nach Einwirkung von Infrarotstrahlung in einem wäßrig-alkalischen Entwickler löslich oder zumindest quellbar wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich auf der

strahlungsempfindlichen Schicht eine Deckschicht befindet, die für Weißlicht undurchlässig, für Strahlung im IR-Bereich dagegen durchlässig ist und sich mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung entfernen läßt.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die strahlungsempfindliche Schicht auch im UVNIS-Bereich für eine bildmäßige Differenzierung ausreichend sensibilisiert ist.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die IR-Strahlung absorbierende Komponente ein Rußpigment ist.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Rußpigment mit einem Bindemittel dispergiert ist.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil der IR-absorbierenden Komponente 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.
6. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Deckschicht mindestens ein wasserlösliches, organisches, polymeres Bindemittel und mindestens eine Komponente, die Strahlung im UV/VIS-Bereich absorbiert, enthält.
7. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Komponente, die UV/VIS-Strahlung absorbiert, ein Absorptionsmaximum im Bereich von 300 bis 500 nm, bevorzugt im Bereich von 350 bis 450 nm, aufweist.
8. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die UV/VIS-Strahlung absorbierende Komponente ein Farbstoff oder ein Pigment ist.
9. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** Anteil der UV/VIS-Strahlung absorbierenden Komponente 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Deckschicht.
10. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Deckschicht eine optische Dichte von mindestens 2,0, bevorzugt 2,2 bis 2,5 aufweist, gemessen gegen weißes Papier als Referenzmaterial.
11. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Dicke der Deckschicht bis zu 5 µm, bevorzugt 0,5 bis 2,5 µm, beträgt.
12. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schichtträger eine Aluminiumfolie oder -platte oder ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie ist.
13. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aluminiumoberfläche vorzugsweise mechanisch und/ oder elektrochemisch aufgeraut und anodisch oxidiert, bevorzugt zusätzlich auch noch hydrophiliert ist.
14. Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck, **dadurch gekennzeichnet, daß** man ein Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend in einem üblichen wäßrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** zur Bebilderung Infrarot-Laser eingesetzt werden.
16. Verfahren gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** nach der Bebilderung, aber vor der Entwicklung, die Deckschicht mit Wasser entfernt wird.

Claims

1. Recording material having a substrate and radiation-sensitive water-insoluble layer which contains a component

absorbing IR radiation and which, after the action of infrared radiation, becomes soluble or at least swellable in an aqueous alkaline developer, **characterized in that** a top layer which is opaque to white light but transparent to radiation in the IR range and can be removed with water or with an aqueous solution is present on the radiation-sensitive layer.

2. The recording material according to Claim 1, **characterized in that** the radiation-sensitive layer is sufficiently sensitized for imagewise differentiation also in the UV/VIS range.
3. Recording material according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the component absorbing IR radiation is a carbon black pigment.
4. Recording material according to Claim 3, **characterized in that** the carbon black pigment is dispersed with a binder.
5. Recording material according to one or more of Claims 1 to 4, **characterized in that** the amount of the IR-absorbing component is from 0.5 to 30 % by weight, preferably from 2 to 15 % by weight, based in each case on the total weight of the nonvolatile components of the layer.
6. Recording material according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the top layer contains at least one water-soluble, organic, polymeric binder and at least one component which absorbs radiation in the UV/VIS range.
7. Recording material according to Claim 6, **characterized in that** the component which absorbs UV/VIS radiation has an absorption maximum in the range from 300 to 500 nm, preferably in the range from 350 to 450 nm.
8. Recording material according to Claim 7, **characterized in that** the component absorbing UV/VIS radiation is a dye or a pigment.
9. Recording material according to Claim 7 or 8, **characterized in that** the amount of the component absorbing UV/VIS radiation is from 5 to 50 % by weight, preferably from 20 to 30 % by weight, based in each case on the total weight of the nonvolatile components of the top layer.
10. Recording material according to one or more of Claims 1 to 9, **characterized in that** the top layer has an optical density of at least 2.0, preferably from 2.2 to 2.5, measured against white paper as reference material.
11. Recording material according to one or more of Claims 1 to 10, **characterized in that** the thickness of the top layer is up to 5 μm , preferably from 0.5 to 2.5 μm .
12. Recording material according to one or more of Claims 1 to 11, **characterized in that** the substrate is an aluminium foil or sheet or a laminate comprising an aluminium foil and a polyester film.
13. Recording material according to Claim 12, **characterized in that** the aluminium surface is preferably mechanically and/or electrochemically roughened and anodically oxidized, preferably additionally hydrophilized.
14. Process for the production of a printing plate for offset printing, **characterized in that** a recording material according to one or more of Claims 1 to 13 is exposed imagewise to infrared radiation and then developed in a conventional aqueous alkaline developer at a temperature of from 20 to 40°C.
15. Process according to Claim 14, **characterized in that** infrared lasers are used for the recording.
16. Process according to Claim 14, **characterized in that** the top layer is removed with water after the recording but before the development.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement comprenant un support de couche et une couche insoluble dans l'eau et sensible au rayonnement qui contient un composant absorbant le rayonnement infrarouge et qui, suite à l'action du rayonnement infrarouge, est soluble ou au moins apte à gonfler dans un révélateur aqueux-alkalin, **caractérisé en ce qu'une** couche de recouvrement est disposée sur la couche sensible au rayonnement, ladite couche de recou-

vement étant imperméable à la lumière blanche, mais étant perméable à un rayonnement dans le domaine infrarouge et pouvant être éliminée avec de l'eau ou avec une solution aqueuse.

- 5 2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche sensible au rayonnement est également soumise à une sensibilisation suffisante dans le domaine UV/VIS pour une différenciation en forme d'image.
- 10 3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le composant absorbant le rayonnement infrarouge est un pigment à base de noir de carbone.
- 15 4. Matériau d'enregistrement selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le pigment à base de noir de carbone est mis en dispersion avec un liant.
- 20 5. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la fraction du composant absorbant le rayonnement infrarouge s'élève de 0,5 à 30 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids, chaque fois rapportés au poids total des constituants non volatils de la couche.
- 25 6. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche de recouvrement contient au moins un liant polymère, organique, soluble dans l'eau et au moins un composant qui absorbe le rayonnement dans le domaine UV/VIS.
- 30 7. Matériau d'enregistrement selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le composant qui absorbe le rayonnement UV/VIS présente une valeur maximale d'absorption dans le domaine de 300 à 500 nm, de préférence dans le domaine de 350 à 450 nm.
- 35 8. Matériau d'enregistrement selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le composant absorbant le rayonnement UV/VIS est un colorant ou un pigment.
- 40 9. Matériau d'enregistrement selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la fraction du composant absorbant le rayonnement UV/VIS s'élève de 5 à 50 % en poids, de préférence de 20 à 30 % en poids, chaque fois rapportés au poids total des constituants non volatils de la couche.
- 45 10. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** la couche de recouvrement présente une densité optique d'au moins 2,0, de préférence de 2,2 à 2,5, mesurée par rapport à du papier blanc à titre de matériau de référence.
- 50 11. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche de recouvrement s'élève jusqu'à 5 µm, de préférence de 0,5 à 2,5 µm.
- 55 12. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le support de couche est une feuille mince ou une plaque en aluminium ou encore un composite constitué d'une mince feuille d'aluminium et d'une mince feuille de polyester.
13. Matériau d'enregistrement selon la revendications 12, **caractérisé en ce que** la surface en aluminium est de préférence rendue rugueuse par voie mécanique et/ou par voie électrochimique et est soumise à une oxydation par voie anodique, de préférence est en outre rendue hydrophile.
14. Procédé pour la fabrication d'un cliché d'impression pour l'impression offset, **caractérisé en ce qu'on** expose en forme d'image un matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13 à un rayonnement infrarouge et on le développe ensuite dans un révélateur aqueux-alcain habituel à une température de 20 à 40 °C.
15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'on** met en oeuvre un laser infrarouge pour l'exposition en forme d'image.
16. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que**, après l'exposition en forme d'image, mais avant le développement, on élimine la couche de recouvrement avec de l'eau.