

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 900 653 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.02.2002 Patentblatt 2002/09

(51) Int Cl.7: **B41C 1/10**, B41M 5/36,
B41M 5/40

(21) Anmeldenummer: **98116562.4**

(22) Anmeldetag: **02.09.1998**

(54) **Thermisch bebilderbare Aufzeichnungsmaterial mit einer Schicht aus einem positiv arbeitenden, IR-sensitiven Gemisch sowie Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck**

Thermal imageable recording material comprising a layer of a positive working IR sensitive mixture and method of producing lithographic printing plate for offset printing

Matériau pour formation d'image par voie thermique avec couche contenant une composition sensible à l'infra rouge de type positif et procédé pour la fabrication d'un cliché pour impression offset

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **08.09.1997 DE 19739302**

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

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert**
2640 Mortsel (BE)

(72) Erfinder:
• **Gries, Willi-Kurt Dr.**
55252 Mainz-Kastel (DE)
• **Jung, Jörg Dr.**
65429 Flörsheim (DE)

(74) Vertreter: **Van Ostaeyen, Marc Albert Jozef et al**
Agfa-Gevaert N.V., Corporate IP Department,
Septestraat 27
2640 Mortsel (BE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 773 112 EP-A- 0 780 239
EP-A- 0 819 980 EP-A- 0 867 278
GB-A- 1 489 308 GB-A- 2 077 452
US-A- 3 645 733 US-A- 5 786 125

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no.**
135 (M-085), 27. August 1981 & JP 56 069192 A
(KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD), 10. Juni
1981

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).

EP 0 900 653 B1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein positiv arbeitendes, IR-sensitives Gemisch, ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Druckform aus dem Aufzeichnungsmaterial.

[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 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 zu finden. Daneben sind auch Materialien bekannt, die sowohl im UV/VIS- als auch im IR-Bereich sensibilisiert sind (EP-A 0 625 728 und 0 672 954). Die strahlungsempfindliche Schicht dieser Materialien enthält einen IR-Absorber, ein Resol, einen Novolak sowie eine Verbindung, die bei Bestrahlung eine Säure hervorbringt. Die bei der bildmäßigen Belichtung photochemisch gebildete Säure bewirkt eine Vernetzung von Resol und Novolak beim nachfolgenden Erwärmen des Aufzeichnungsmaterials. Durch eine wäßrig-alkalische Entwicklerlösung lassen sich dann die nicht belichteten Bereiche der Schicht selektiv entfernen.

[0004] Das Aufzeichnungsmaterial gemäß der WO 96/20429 umfaßt eine Schicht, die einen IR-Absorber und einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäureester oder -carbonsäureester und ein Phenolharz oder einen Ester aus einer 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäure oder -carbonsäure und einem Phenolharz enthält. Die Schicht wird mit UV-Strahlung vollflächig und anschließend mit IR-Laserstrahlen bildmäßig belichtet. Durch die Einwirkung der IR-Strahlen werden bestimmte Bereiche der zunächst löslich gemachten Schicht wieder unlöslich. Es handelt sich also um ein negativ arbeitendes System. Die Verarbeitung des Materials ist

somit relativ aufwendig.

[0005] Bekannt sind auch thermisch bebilderbare Aufzeichnungsmaterialien für die Herstellung von Wasserlos-Offsetdruckplatten. Diese Materialien umfassen einen Träger, eine IR-strahlungsempfindliche Schicht und eine darauf befindliche Silikonschicht. Gemäß der JP-A 09-120157 (= US-A 5 768 125) umfaßt die strahlungsempfindliche Schicht ein Resolharz, ein Novolakharz, einen IR-Absorber (beispielsweise Ruß) und eine Verbindung, die bei Einwirkung von Hitze eine Säure generiert. Die Säure kann die Vernetzung von Resol- und Novolakharz katalysieren. In dem Aufzeichnungsmaterial gemäß der GB-A 1 489 308 wiederum enthält die IR-strahlungsempfindliche Schicht IR-absorbierende Partikel (beispielsweise Rußpartikel), ein selbstoxidierendes Bindemittel (bevorzugt Nitrocellulose), ein nicht-oxidierendes, vernetzbares Harz (beispielsweise einen Novolak) und einen Vernetzer. Bei Einwirkung von Laserstrahlen oxidiert bzw. verbrennt die Schicht, so daß die Silikonschicht in den bestrahlten Bereichen ihren Halt verliert und beim Entwickeln zusammen mit den Resten der strahlungsempfindlichen Schicht entfernt werden kann.

[0006] In der nicht vorveröffentlichten DE-A 197 12 323 (= EP-A 0 867 278) ist schließlich ein thermisch bebilderbare Material beschrieben, dessen strahlungsempfindliche Schicht einen IR-Absorber (in der Regel Ruß), eine UV-empfindliche Diazoverbindung und ein Bindemittel enthält. Das Material läßt sich folglich nur bei gelbem Sicherheitslicht handhaben. Durch Hinzufügen einer Deckschicht läßt sich die Weißlichtempfindlichkeit beseitigen. Dies erfordert jedoch einen zusätzlichen Herstellungsschritt.

[0007] Es bestand daher weiterhin ein Bedarf an Aufzeichnungsmaterialien, die sich mit IR-Strahlen bebildern lassen, jedoch gegenüber UV/VIS-Strahlung unempfindlich sind. Sie sollen über den gesamten IR-Bereich sensibilisiert sein, sich jedoch bei normaler Beleuchtung verarbeiten lassen, so daß die bisher übliche gelbe Sicherheitsbeleuchtung überflüssig wird. Zur Entwicklung sollen - wie bei konventionellen Druckplatten - wäßrig-alkalische Lösungen ausreichend sein.

[0008] Gelöst wird die Aufgabe mit einem positiv arbeitenden, IR-sensitiven Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches oder zumindest quellbares Bindemittel und in einem solchen Bindemittel dispergierte Rußpartikel enthält.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist somit ein Aufzeichnungsmaterial, bestehend im wesentlichen aus einem Träger, einer Schicht aus einem positiv arbeitenden, IR-sensitiven Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches, zumindest quellbares Bindemittel und in einem solchen Bindemittel dispergierte Rußpartikel umfaßt, sowie gegebenenfalls einer darauf befindlichen Deckschicht aus mindestens einem wasserlöslichen polymeren Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Rußpartikel die für die bildmäßige Differenzierung wesentliche strah-

lungsempfindliche Komponente bilden und das positiv arbeitende, IR-sensitive Gemisch keine Komponenten enthält, die unter der Einwirkung von UV/VIS-Strahlung eine wesentliche Änderung seiner Löslichkeit in wäßrigem Alkali bewirken, und das Aufzeichnungsmaterial keine zusätzliche Silikonschicht aufweist. "Bildmäßige Differenzierung" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Lösungsgeschwindigkeit der bestrahlten Bereiche in einem wäßrig-alkalischen Entwickler so weit über der der nichtbestrahlten Bereiche liegt, daß die bestrahlten Bereiche beim Entwickeln vollständig entfernt werden, während die nicht-bestrahlten Bereiche praktisch intakt bleiben. Weitere Komponenten, die eine bildmäßige Differenzierung bewirken, sind in dem Gemisch folglich nicht enthalten. Insbesondere sind keine UV/VIS-empfindlichen Komponenten enthalten. Unter "IR-sensitiv" soll hier - wie allgemein üblich - verstanden werden, daß das Gemisch bzw. die daraus gebildete Schicht für Strahlung mit einer Wellenlänge von 700 bis 1.100 nm sensitiv ist.

[0010] Rußpigmente, beispielsweise solche gemäß der WO 96/20429, eignen sich besonders als IR-absorbierende Komponente, denn sie absorbieren über einen breiten IR-Wellenlängenbereich. Es 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 Rußpartikel mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von 10 bis 220 nm, besonders bevorzugt 35 bis 110 nm, und insbesondere 45 bis 100 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 insbesondere Flamm-, Furnace-, Gas- oder Channelruße sowie solche, die nach dem thermal-black-Verfahren oder dem acetylene-black-Verfahren hergestellt sind (vergl. Firmenschrift der Degussa AG "What is carbon black"). Die nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller bestimmte Oberfläche ("BET-Oberfläche") der Rußpartikel liegt im allgemeinen bei 5 bis 500 m² pro Gramm, bevorzugt bei 8 bis 250 m² pro Gramm. Besonders geeignet sind Ruße, die eine Dibutylphthalat-Absorption von mehr als 30 ml pro 100 g, insbesondere mehr als 40 ml pro 100 g, aufweisen und solche, die an ihrer Oberfläche oxidiert sind, wodurch saure Einheiten entstehen. Neutrale Ruße sind daneben ebenso geeignet, wie auch Ruße mit basischen Gruppen an der Oberfläche.

[0011] Die Dispergierung der Rußpartikel mit dem Bindemittel kann in allgemein bekannten Vorrichtungen erfolgen. Beispielsweise kann die Mischung aus Pigment und Bindemittel erst in einem Dissolver dispergiert und dann in einer Kugelmühle feindispergiert 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-monomethyletheracetat (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. Der Anteil der Rußpartikel beträgt allgemein 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

[0012] Das IR-strahlungsempfindliche Gemisch bzw. die daraus geformte Schicht enthält mindestens ein polymeres Bindemittel. Dabei sind Bindemittel mit aciden Gruppen, deren pK_S-Wert bei weniger als 13 liegt, besonders gut geeignet, um zu gewährleisten, daß die Schicht in wäßrigem Alkali löslich oder quellbar ist.

[0013] Beispiele dafür sind 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, Cresol, Xylenol oder Trimethylphenol. Der Aldehyd ist vorzugsweise Formaldehyd. Novolake, speziell Cresol/ Formaldehyd- und Cresol/Xylenol/ Formaldehyd-Novolake, sind besonders geeignete Polykondensate. 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-Hydroxystyrol 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" und "(Meth)acrylsäure". Der Anteil des Bindemittels beträgt allgemein 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das Bindemittel zu mindestens 50 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-% oder mehr, aus Novolak.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Gemisch bzw. die strahlungsempfindliche Schicht noch Verbindungen, die die Resistenz gegenüber dem Entwickler und/oder Verarbeitungskemikalien (dazu

gehören das beim Drucken verwendeten Feuchtmittel, Plattenreiniger usw.) verbessern, und/oder Verbindungen, die die Entwicklungsgeschwindigkeit steuern. Geeignet zur Erhöhung der Resistenz gegenüber wäßrig-alkalischen Entwicklern sind beispielsweise Ketone (speziell Diarylketone wie Benzophenon und Naphthalin-2-yl-phenylketon), Chinone (speziell Phenanthrenchinon), Indenone (speziell 2,3-Diphenylindenon), Chromen-4-one (speziell 3-Phenylchromen-4-on, α - und β -Naphthoflavon), Xanthon, Meldrumsäure, Sulfone (speziell Diphenylsulfon) und Sulfonsäureester (speziell para-Toluolsulfonsäure-phenylester und Naphthalin-1-sulfonsäure-phenylester). Darüber hinaus können auch polymere Verbindungen, wie Polyphthalaldehyd, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Poly(4-Hydroxystyrol) mit geschützten Hydroxygruppen, Poly(meth)acrylat oder Nitrocellulose eingesetzt werden. Der Anteil dieser Verbindungen beträgt allgemein 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches bzw. der Schicht.

[0015] Zur Steuerung der Entwicklungsgeschwindigkeit dienen allgemein Verbindungen, die in dem wäßrig-alkalischen Entwickler besser bzw. schneller löslich sind als das Bindemittel selbst. Solche Verbindungen sind beispielsweise Polyhydroxyaromaten (speziell 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon und Pyrogallol), aromatische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren (speziell Benzoesäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure = Trimellitsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure = Trimesinsäure, Salicylsäure, 4-Hydroxy-benzoesäure, 3,4,5-Trihydroxy-benzoesäure = Gallussäure und 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure), aliphatische Di- oder Polycarbonsäuren (speziell Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure), Sulfonsäuren (speziell para-Toluolsulfonsäure und Camphersulfonsäure), sowie Verbindungen mit N-H acidischen Gruppen (speziell Phthalimid und Saccharin). Auch polymere Verbindungen können die Entwicklungsgeschwindigkeit steuern, insbesondere solche mit einer Säurezahl von mehr als 100. Zu nennen sind hier Mischpolymere mit einer ausreichenden Anzahl an (Meth)acrylsäure-Einheiten sowie teilverseifte Polyvinylacetate, deren freie, nicht acetalisierte Hydroxygruppen mit säurehaltigen Resten modifiziert sind. Der Anteil dieser Verbindungen beträgt allgemein 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches bzw. der Schicht.

[0016] Schließlich kann die strahlungsempfindliche Schicht auch noch weitere, in solchen Schichten allgemein übliche Zusätze in untergeordneten Mengen enthalten. Dazu gehören Farbstoffe und Tenside (bevorzugt fluorhaltige Tenside oder Silikon-Tenside). Darüber hinaus kann die Schicht neben den Rußpartikeln noch weitere IR-Absorber enthalten, wie Squarylium-, Cyanin-, Merocyanin- oder Pyryliumverbindungen. Verbindungen,

die unter der Einwirkung von IR-Strahlung Säure bilden, können ebenfalls vorhanden sein. Dazu zählen beispielsweise *para*-Chinondiiminium-Farbstoffe, wie ©Cyasorb IR-165 von American Cyanamid. Die weiteren IR-Absorber sind jedoch nicht in solchen Mengen vorhanden, daß sie für sich allein in der Lage wären, eine ausreichende bildmäßige Differenzierung zu bewirken. Ihr Anteil sollte nicht über 40 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, hinausgehen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rußpartikel.

[0017] Der Schichtträger in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist bevorzugt eine Folie oder Platte aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung oder 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.

[0018] 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 μ m, bevorzugt etwa 1,0 bis 3,0 μ m.

[0019] Um die Kratzfestigkeit des Aufzeichnungsmaterials zu verbessern und zu vermeiden, daß bei der bildmäßigen Bestrahlung Teile der Schicht weggeschleudert werden, kann auf der IR-sensitiven Schicht noch eine Deckschicht aufgebracht werden. Die Deckschicht besteht allgemein aus wasserlöslichen polymeren Bindemitteln, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiften Polyvinylacetaten, Gelatine, Kohlenhydraten oder Hydroxyethyl-cellulose. Sie ist durchlässig für IR- und UV/VIS-Strahlung. Ein entsprechendes Aufzeichnungsmaterial mit einer UV/VIS-undurchlässigen Deckschicht ist in der gleichzeitig eingereichten Anmeldung DE-A 197 39 299. Die Deckschicht wird hergestellt 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. Die Dicke der Deckschicht beträgt allgemein bis zu 5 μ m, bevorzugt 0,1 bis 3,0 μ m. Darüber hinaus enthält das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial im allgemeinen keine weiteren Schichten.

[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 eventuell vorhandene 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. Besonders geeignet zur Bebilderung mit Infrarotstrahlen sind Außen- oder Innentrommelbelichter mit Laserdioden (Emissionsmaximum 830 nm) oder Nd-YAG-Laser (Emissionsmaximum 1064 nm). Die für eine bildmäßige Differenzierung erforderliche Strahlungsenergie wird so gewählt, daß nach der Entwicklung ein schleierfreies Bild entsteht. Das bedeutet, daß die Schicht in den bestrahlten Bereichen nach der Entwicklung vollständig entfernt ist. Bei der Bestrahlung wird, falls überhaupt, allenfalls ein geringer Anteil der IR-sensitiven Schicht abgetragen. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial zeichnet sich zudem durch einen relativ großen "Belichtungsspielraum" aus. Das bedeutet, es wird erst "überbelichtet" bei Bestrahlung mit sehr hoher Energie.

[0021] Zur Entwicklung können für Positiv-Platten allgemein übliche Entwickler eingesetzt werden. Bevorzugt sind Entwickler auf Silikat-Basis, die ein Verhältnis von SiO₂ zu Alkalioxid von mindestens 1 aufweisen. Dadurch ist sichergestellt, daß die Aluminiumoxidschicht des Trägers nicht geschädigt wird. Bevorzugte Alkalioxide sind Na₂O und K₂O, 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.

[0022] 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 u.a. in der DE-A 14 47 963 (= GB-A 1 154 749) beschrieben.

[0023] 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:

[0024] Es wurde eine Beschichtungsdispersion her-

gestellt aus

11,0 Gt	Rußdispersion der im folgenden angegebenen Zusammensetzung,
5 12,0 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400 von Vianova Resins GmbH, 45,3%ig in Propylenglykol-monomethylether-acetat),
52,0 Gt	Propylenglykol-monomethylether (PGME) und
10 25,0 Gt	Tetrahydrofuran.

[0025] Dabei bestand die Rußdispersion aus

15 10,0 Gt	Ruß (@Printex 25),
59,99 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
30,0 Gt	PGME und
0,01 Gt	Silikonöl.

[0026] Die Beschichtungslösung wurde durch "spinning" 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.

[0027] Die thermische Bebilderung erfolgte dann mit einer digitalen Rastervorlage in einem Außentrommelbelichter mit einer IR-Laserdiodenleiste (Emissionsmaximum: 830 nm; Leistung jeder einzelnen Diode: 40 mW, Schreibgeschwindigkeit: 1 m/s; Strahlbreite: 10 µm). Es wurde mit einer Energie von 400 mJ/cm² bestrahlt.

[0028] Die Entwicklung erfolgte in einer herkömmlichen Verarbeitungsanlage mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1,0 m/min bei einer Temperatur von 25 °C mit einem wässrigen Kaliumsilikat-Entwickler, der K₂SiO₃ (Normalität: 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthielt. Mit beiden Aufzeichnungsmaterialien wurde eine Punktauflösung von 1 bis 99 % eines 60er Rasters erreicht. Der Bildhintergrund war schleierfrei. Mit den so hergestellten Offsetdruckplatten konnten mehr als 40.000 einwandfreie Drucke hergestellt werden.

Beispiel 2:

[0029] Eine Aluminiumfolie (wie im Beispiel 1 beschrieben) wurde durch Aufschleudern beschichtet mit einer Dispersion aus

11,00 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
0,35 Gt	2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,
55 11,00 Gt	Rußdispersion (wie im Beispiel 1),
52,65 Gt	PGME und
25,00 Gt	Tetrahydrofuran.

[0030] Weitere Abwandlungen bestanden darin, die 0,35 Gt 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon durch die gleiche Menge an 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure, durch die 0,8fache Menge an Saccharin oder die 1,35fache Menge an Phthalimid zu ersetzen. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug das Schichtgewicht 2 g/m². Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial wurde dann gemäß Beispiel 1 aus einer digitalen Rastervorlage thermisch bebildert. Um ein schleierfreies Bild zu erhalten, genügte bereits eine Bestrahlungsenergie von 200 mJ/cm². Die Entwicklerresistenz war jedoch etwas geringer als im Beispiel 1. Die Punktauflösung und die Druckeigenschaften der so erhaltenen Druckform waren mit der aus Beispiel 1 vergleichbar. Die Spitzpunkte waren vom Entwickler etwas stärker angegriffen worden, so daß der Tonwertumfang bei 3 bis 99 % des 60er Rasters lag.

Beispiel 3:

[0031] Eine Aluminiumfolie (wie im Beispiel 1 beschrieben) wurde durch Aufschleudern beschichtet mit einer Dispersion aus

9,70 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
0,80 Gt	Poly(4-hydroxy-styrol) mit einem M _w von 4.000 bis 6.000 und einem M _n von 2.100 bis 3.100 (@Maruka Lyncur M, Typ S-2, von Maruzen Petrochemical Co., Ltd.),
8,00 Gt	Rußdispersion (wie im Beispiel 1),
50,00 Gt	PGME und
31,50 Gt	Tetrahydrofuran.

[0032] Die thermische Bebilderung erfolgte dann wie im Beispiel 1. Die Bestrahlungsenergie betrug 150 mJ/cm². Auf diese Weise wurde ein schleierfreies Bild erhalten. Punkumfang und Druckeigenschaften der so erhaltenen Druckform waren praktisch identisch mit der aus Beispiel 2.

Beispiel 4:

[0033] Es wurde eine Beschichtungsdispersion hergestellt aus

8,60 Gt	Rußdispersion der im folgenden angegebenen Zusammensetzung,
9,60 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3 %ig in PGMEA),
0,40 Gt	Polymethacrylat-Harz (@Elvacite 2013 von DuPont de Nemours),
1,40 Gt	Poly(4-hydroxy-styrol) (@Maruka Lyncur M, Typ S-2),
0,01 Gt	Silikonöl zur Verbesserung der Oberflächenstruktur,
49,99 Gt	PGME und
30,00 Gt	Tetrahydrofuran.

[0034] Dabei bestand die Rußdispersion aus

5,00 Gt	Ruß (Spezienschwarz 250 der Degussa AG),
5 66,00 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
28,99 Gt	PGME und
0,01 Gt	Silikonöl.

10 **[0035]** Ein Trägermaterial gemäß Beispiel 1 wurde wie dort beschrieben beschichtet und bildmäßig mit IR bestrahlt. Eine Bestrahlungsenergie von 250 mJ/cm² reicht dabei aus, um ein schleierfreies Bild zu erhalten. Die Entwicklerresistenz war deutlich verbessert. Mit der
15 so erhaltenen Druckform ließen sich mehr als 50.000 einwandfreie Drucke herstellen.

Beispiel 5:

20 **[0036]** Es wurde eine Beschichtungsdispersion hergestellt aus

8,50 Gt	Rußdispersion der im folgenden angegebenen Zusammensetzung,
25 11,00 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
0,40 Gt	Benzophenon,
0,01 Gt	Silikonöl,
49,99 Gt	PGME und
30 30,00 Gt	Tetrahydrofuran.

[0037] Dabei bestand die Rußdispersion aus

5,00 Gt	Ruß (Spezienschwarz 250),
35 66,00 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
28,99 Gt	PGME und
0,01 Gt	Silikonöl.

40 **[0038]** Die Dispersion wurde auf den aus Beispiel 1 bekannten Aluminiumträger aufgeschleudert und anschließend getrocknet. Bebildert wurde das so erhaltene Aufzeichnungsmaterial ebenfalls wie im Beispiel 1. Bei einer Bestrahlungsenergie von 450 mJ/cm² wurde
45 nach dem Entwickeln ein schleierfreies Bild erhalten. Das Material zeigte eine deutlich verbesserte Resistenz gegenüber dem Entwickler. Mit der daraus erhaltenen Druckform ließen sich mehr als 50.000 einwandfreie Drucke herstellen.

Beispiel 6:

[0039] Es wurde eine Beschichtungsdispersion hergestellt aus

8,00 Gt	Rußdispersion der im folgenden angegebenen Zusammensetzung,
11,58 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak

0,15 Gt (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA), Nitrocellulose (Walsroder Nitrocellulose E 330 von Wolff Walsrode AG),
 0,26 Gt Poly(4-hydroxy-styrol) (@Maruka Lyncur M, Typ S-2),
 0,01 Gt Silikonöl zur Verbesserung der Oberflächenstruktur,
 54,00 Gt PGME und
 26,00 Gt Tetrahydrofuran.

[0040] Dabei bestand die Rußdispersion aus

5,00 Gt Ruß (Spezienschwarz 250),
 66,00 Gt Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak (@Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
 28,99 Gt PGME und
 0,01 Gt Silikonöl.

[0041] Die Dispersion wurde auf den aus Beispiel 1 bekannten Aluminiumträger aufgeschleudert und anschließend getrocknet. Bebildert wurde das so erhaltene Aufzeichnungsmaterial ebenfalls wie im Beispiel 1. Bei einer Bestrahlungsenergie von 250 mJ/cm² wurde nach dem Entwickeln ein schleierfreies Bild erhalten. Das Material zeigte eine deutlich bessere Resistenz gegenüber dem Entwickler. Mit der daraus erhaltenen Druckform ließen sich mehr als 50.000 einwandfreie Drucke herstellen.

Beispiel 7:

[0042] Es wurde eine Beschichtungsdispersion hergestellt aus

34,00 Gt Rußdispersion (wie in Beispiel 4 beschrieben),
 6,70 Gt Poly(4-hydroxy-styrol), worin 30 % der Hydroxygruppen in *tert.*-Butoxycarbonyloxygruppen und 15 % in 2,3-Dihydroxypropoxy-Gruppen umgewandelt waren (Herstellung siehe EP-A 683 435),
 0,01 Gt Silikonöl,
 42,00 Gt PGME und
 34,00 Gt Tetrahydrofuran.

[0043] Die Beschichtungsdispersion wurde dann analog zu Beispiel 1 auf einen Aluminiumträger gemäß Beispiel 1 aufgeschleudert und getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Schicht lag bei 2 g/m².

[0044] Nach der Bebilderung mit IR-Strahlung wurde das Aufzeichnungsmaterial 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.

[0045] Der Tonwertumfang der so hergestellten Druckform betrug 2 bis 98 % eines 60er Rasters.

Beispiele 8 - 14:

[0046] Die Beispiele 1 bis 7 wurden wiederholt mit der Abweichung, daß auf die strahlungsempfindliche Schicht durch Spin-coating noch eine 7 %ige Lösung eines Polyvinylalkohols (88 % hydrolysiert, 12 % der Hydroxygruppen sind noch acetyliert; Viskosität 4 mPa s, gemessen an einer 4 %igen wäßrigen Lösung; ® Mowiol 4-88 der Hoechst AG) aufgebracht wurde. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug die Dicke der so hergestellten Deckschicht 1 bis 3 µm. Die bildmäßige IR-Bestrahlung erfolgte praktisch wie bei den Aufzeichnungsmaterialien ohne Deckschicht, allein eine geringfügig höhere Laserleistung war erforderlich. Die Entwicklungszeit mußte um etwa 20% verlängert werden, um jeweils eine vergleichbare Druckform zu erhalten.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial, bestehend im wesentlichen aus einem Träger, einer Schicht aus einem positiv arbeitenden, IR-sensitiven Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches, zumindest quellbares Bindemittel und in einem solchen Bindemittel dispergierte Rußpartikel umfaßt, sowie gegebenenfalls einer darauf befindlichen Deckschicht aus mindestens einem wasserlöslichen polymeren Bindemittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** die dispergierten Rußpartikel die für die bildmäßige Differenzierung wesentliche strahlungsempfindliche Komponente bilden und das positiv arbeitende, IR-sensitive Gemisch keine Komponenten enthält, die unter der Einwirkung von UV/VIS-Strahlung eine wesentliche Änderung seiner Löslichkeit in wäßrigem Alkali bewirken, und das Aufzeichnungsmaterial keine zusätzliche Silikonschicht aufweist.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Rußpartikel einen mittleren Primärteilchendurchmesser von 10 bis 220 nm, bevorzugt 35 bis 110 nm, besonders bevorzugt 45 bis 100 nm, aufweisen.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die BET-Oberfläche der Rußpartikel bei 5 bis 500 m²/g, bevorzugt 8 bis 250 m²/g, beträgt.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil der Rußpartikel 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen

Bestandteile des Gemisches.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindemittel acide Gruppen mit einem pK_S -Wert von weniger als 13 enthält. 5
6. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindemittel ein Polykondensationsprodukt ist aus Phenolen oder sulfamoyl- oder carbamoyl-substituierten Aromaten mit Aldehyden oder Ketonen, ein Umsetzungsprodukt von Diisocyanaten mit Diolen oder Diaminen oder ein Polymer 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 enthalten. 10
7. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polykondensationsprodukt ein Novolak, bevorzugt ein Cresol/Formaldehyd- oder ein Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak, ist, wobei der Anteil an Novolak bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bindemittel. 15
8. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil des Bindemittels 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches. 20
9. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das strahlungsempfindliche Gemisch zusätzlich mindestens eine Verbindung enthält, die ihre Resistenz gegenüber wäßrig-alkalischen Entwicklern und/oder Verarbeitungschemikalien erhöht, wobei deren Anteil bevorzugt 0,5 bis 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches. 25
10. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verbindung, die zur Erhöhung der Resistenz dient, ein Keton, ein Chinon, ein Indenon, ein Chromen-4-one, Xanthon, Meldrumsäure, ein Sulfon, ein Sulfonsäureester, ein Polyphthalaldehyd, Nitrocellulose, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, ein Poly(4-hydroxystyrol) mit geschützten Hydroxygruppen oder ein Poly(meth)acrylat ist. 30
11. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich mindestens eine Verbindung enthält, die die Entwicklungsgeschwindigkeit steuert, wobei deren Anteil bevorzugt 0,5 bis 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches. 35
12. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zur Steuerung der Entwicklungsgeschwindigkeit dienende Verbindung ein Polyhydroxyaromat, eine aromatische Mono-, Di- oder Polycarbonsäure, eine aliphatische Di- oder Polycarbonsäure, eine Sulfonsäure, eine Verbindung mit N-H acider Gruppe oder ein Polymer mit einer Säurezahl von mehr als 100 ist. 40
13. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Deckschicht eine Dicke bis zu 5,0 μm , bevorzugt von 0,1 bis 3,0 μm , aufweist. 45
14. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserlösliche polymere Bindemittel Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiftes Polyvinylacetat, Gelatine, ein Kohlenhydrat oder Hydroxyethylcellulose ist. 50
15. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Schichtträger eine Aluminiumfolie oder -platte oder ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie ist, wobei die Aluminiumoberfläche vorzugsweise mechanisch und/oder elektrochemisch aufgeraut und anodisch oxidiert, besonders bevorzugt zusätzlich auch noch hydrophiliert ist. 55
16. Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck, **dadurch gekennzeichnet, daß** man ein Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 mit Infrarotstrahlung, bevorzugt mit Infrarot-Laserstrahlung, bildmäßig bestrahlt und anschließend in einem üblichen wäßrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt. 60

Claims

1. Recording material comprising a substrate, a coating including a positive-acting, IR-sensitive mixture containing a water-insoluble binder that dissolves or at least swells in aqueous alkali and carbon black particles dispersed in said binder, and optionally an overlying top coating including at least one water-soluble polymeric binder, wherein the dispersed

carbon black particles form the photosensitive constituent thereof that is essential for the imagewise differentiation, and the positive-acting, IR-sensitive coating does not contain any constituents that cause an essential change of its solubility in aqueous alkali under the influence of US/VIS radiation, and the recording material is free from an additional silicone coating.

2. Recording material according to claim 1, wherein said carbon black particles have an average primary particle size of 10 to 220 nm, preferably 35 to 110 nm, most preferably 45 to 100 nm. 10
3. Recording material according to claim 1 or 2, wherein the BET surface area of said carbon black particles is in the range of about 5 to 500 m²/g, preferably of 8 to 250 m²/g. 15
4. Recording material according to any of the claims 1 to 4, wherein said carbon black particles are present in an amount of 1 to 50% by weight, preferably 3 to 15% by weight, based on the total weight of the nonvolatile matter of the mixture. 20
5. Recording material according to any of the claims 1 to 4, wherein said binder contains acidic groups having a PK_S of less than 13. 25
6. Recording material according to claim 5, wherein said binder is a polycondensate of phenols or sulphamoyl-substituted or carbamoyl-substituted aromatic compounds with aldehydes or ketones, a reaction product of diisocyanates with diols or diamines or a polymer having units of vinyl aromatic compounds, N-aryl(meth)acrylamides or aryl(meth)acrylates, said units further comprising each one or more carboxyl groups, phenolic hydroxyl groups, sulphamoyl groups or carbamoyl groups. 30
7. Recording material according to claim 6, wherein said polycondensate is a novolak, preferably a cresolformaldehyde novolak or a cresol-xenol-formaldehyde novolak, said novolak being present in an amount of preferably at least 50% by weight, most preferably at least 80% by weight, based on the total weight of all binders present. 35
8. Recording material according to any of the claims 1 to 7, wherein the amount of said binder ranges from 50 to 99% by weight, preferably 85 to 97% by weight, based on the total weight of the nonvolatile matter of the mixture. 40
9. Recording material according to any of the claims 1 to 8, wherein said photosensitive mixture further comprises at least one compound enhancing its resistance to aqueous alkaline developers and/or 45

processing chemicals, said compound(s) being present preferably in an amount of 0.5 to 20.0% by weight, most preferably 1.0 to 10.0% by weight, based on the total weight of the nonvolatile matter of the mixture.

10. Recording material according to claim 9, wherein said compound for enhancing the resistance is a ketone, a quinone, an indenone, a chromen-4-one, xanthone, Meldrum's acid, a sulphone, an ester of sulphonic acid, a polyphthalaldehyde, nitrocellulose, polyethylene glycol, polypropylene glycol, a poly(4-hydroxystyrene) having protected hydroxyl groups or a poly(meth)acrylate.
11. Recording material according to any of the claims 1 to 10, wherein it further contains at least one compound controlling the rate of development, said compound(s) being present preferably in an amount of 0.5 to 20.0% by weight, most preferably 1.0 to 10.0% by weight, based on the total weight of the nonvolatile matter of the mixture.
12. Recording material according to claim 9, wherein said compound for controlling the rate of development is a polyhydroxyaromatic compound, an aromatic mono-, di- or polycarboxylic acid, an aliphatic di- or polycarboxylic acid, a sulphonic acid, a compound having an N-H acidic group or a polymer having an acid number greater than 100.
13. Recording material according to any of the claims 1 to 12, wherein said top coating has a thickness of up to 5.0 µm, preferably of 0.1 to 3.0 µm.
14. Recording material according to claim 13, wherein said water-soluble polymeric binder is poly(vinyl alcohol), polyvinylpyrrolidone, partially saponified poly(vinyl acetate), gelatine, a carbohydrate or hydroxyethylcellulose.
15. Recording material according to any of the claims 1 to 14, wherein said substrate is a foil or sheet of aluminium or an aluminium alloy or a composite of a polyester film-laminated aluminium foil, the aluminium surface preferably having been mechanically and/or electrochemically grained and anodised, most preferably also having been hydrophilised.
16. Process for making a printing forme for offset printing, wherein a recording material as defined in any of the claims 1 to 15 is imagewise exposed to infrared radiation, preferably to infrared laser radiation, and then processed in a current aqueous alkaline developer at a temperature of 20 to 40°C. 55

Revendications

1. Matériau d'enregistrement constitué essentiellement par un support, par une couche constituée d'un mélange sensible au rayonnement infrarouge et du type à traitement positif, qui comprend un liant insoluble dans l'eau, par contre soluble ou au moins apte à gonfler dans des milieux alcalins aqueux et des particules de noir de carbone dispersées dans un tel liant, ainsi que le cas échéant par une couche de recouvrement disposée par-dessus constituée d'au moins un liant polymère soluble dans l'eau, **caractérisé en ce que** les particules de noir de carbone dispersées forment les composants sensibles au rayonnement essentiels pour la différenciation en forme d'image et le mélange sensible au rayonnement infrarouge et du type à traitement positif ne contient pas de composant qui donne lieu à une modification essentielle de sa solubilité dans des milieux alcalins aqueux sous l'influence d'un rayonnement ultraviolet/visible, le matériau d'enregistrement ne présentant aucune couche de silicone supplémentaire.
2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules de noir de carbone présentent un diamètre moyen de particules de 10 à 220 nm, de préférence de 35 à 110 nm, de manière particulièrement préférée de 45 à 100 nm.
3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la surface BET des particules de noir de carbone s'élève de 5 à 500 m²/g, de préférence de 8 à 250 m²/g.
4. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la fraction des particules de noir de carbone s'élève de 1 à 50 % en poids, de préférence de 3 à 15 % en poids, chaque fois rapportés au poids total des constituants non volatils du mélange.
5. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le liant contient des groupes acides dont la valeur pK_S est inférieure à 13.
6. Matériau d'enregistrement selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le liant est un produit de polycondensation de phénols ou de composés aromatiques portant un ou plusieurs substituants sulfamoyle ou carbamoyle avec des aldéhydes ou des cétones, un produit réactionnel de diisocyanates avec des diols ou avec des diamines ou encore un polymère comprenant des unités de composés vinylo-aromatiques, d'aryl(méth)acrylamides ou d'aryl(méth)acrylates, ces unités contenant respectivement en plus un ou plusieurs groupes carboxyle, un ou plusieurs groupes hydroxyle phénoliques, un ou plusieurs groupes sulfamoyle ou encore un ou plusieurs groupes carbamoyle.
7. Matériau d'enregistrement selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le produit de polycondensation est une novolaque, de préférence une novolaque de crésol/formaldéhyde ou une novolaque de crésol/xylénol/formaldéhyde, la fraction de novolaque s'élevant de préférence à au moins 50 % en poids, de manière particulièrement préférée à au moins 80 % en poids, rapportés au poids total de tous les liants.
8. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la fraction du liant s'élève de 50 à 99 % en poids, de préférence de 85 à 97 % en poids, chaque fois rapportés au poids total des constituants non volatils du mélange.
9. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le mélange sensible au rayonnement contient en outre au moins un composé qui augmente sa résistance vis-à-vis de révélateurs et/ou de produits chimiques de traitement de type aqueux-alcalin, leur fraction s'élevant de préférence de 0,5 à 20,0 % en poids, de manière particulièrement préférée de 1,0 à 10,0 % en poids, chaque fois rapportés au poids total des constituants non volatils du mélange.
10. Matériau d'enregistrement selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le composé qui sert à augmenter la résistance est une cétone, une quinone, une indénone, une chromén-4-one, une xanthone, l'acide de Meldrum, une sulfone, un ester sulfonique, un polyphthalaldéhyde, une nitrocellulose, du polyéthylèneglycol, du polypropylèneglycol, un poly(4-hydroxy-styrène) comprenant des groupes hydroxyle protégés ou un poly(méth)acrylate.
11. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre au moins un composé qui augmente la vitesse de développement, la fraction de ce composé s'élevant de préférence de 0,5 à 20,0 % en poids, de manière particulièrement préférée de 1,0 à 10,0 % en poids, chaque fois rapportés au poids total des constituants non volatils du mélange.
12. Matériau d'enregistrement selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** le composé servant à augmenter la vitesse de développement est un composé polyhydroxylé aromatique, un acide monocarboxylique, dicarboxylique ou polycarboxylique aromatique, un acide dicarboxylique ou polycarboxyli-

que aliphatique, un acide sulfonique, un composé contenant des groupes N-H acides ou encore un polymère possédant un indice d'acide supérieur à 100.

5

13. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la couche de recouvrement présente une épaisseur allant jusqu'à 5,0 μm , de préférence de 0,1 à 3,0 μm . 10
14. Matériau d'enregistrement selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le liant polymère hydro-soluble est un alcool polyvinylique, la polyvinylpyrrolidone, de l'acétate de polyvinyle partiellement saponifié, de la gélatine, un hydrate de carbone ou l'hydroxyéthyl-cellulose. 15
15. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce que** le support de couche est une feuille en aluminium ou une plaque en aluminium ou encore un composite constitué d'une feuille en aluminium et d'une feuille en polyester, la surface constituée d'aluminium étant de préférence rendue rugueuse par voie 20
mécanique et/ou par voie électrochimique et étant soumise à une oxydation anodique, et de manière particulièrement préférée étant également rendue hydrophile. 25
16. Procédé pour la fabrication de clichés 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 15 à un rayonnement infrarouge, de préférence à un rayonnement infrarouge au laser, et on le développe ensuite dans un révélateur aqueux-alkalin habituel à une température de 20 à 40 °C. 30
35

40

45

50

55