



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 978 375 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**09.02.2000 Patentblatt 2000/06**

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

(21) Anmeldenummer: **99114553.3**

(22) Anmeldetag: **24.07.1999**

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

(30) Priorität: **01.08.1998 DE 19834745**

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

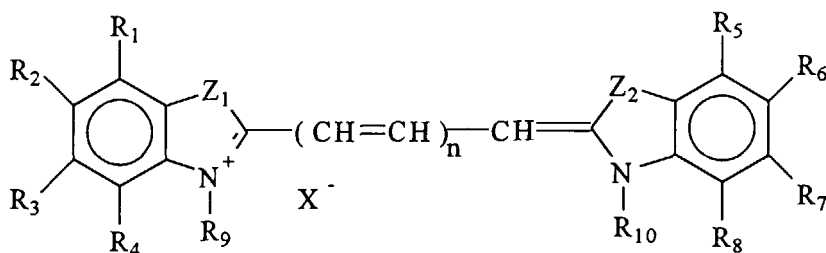
(72) Erfinder:  
• **Gaschler, Otfried, Dipl.-Ing.**  
**65205 Wiesbaden (DE)**  
• **Elsässer, Andreas, Dr.**  
**65510 Idstein (DE)**

• **Grabley, Fritz-Feo, Dr.**  
**65779 Kelkheim (DE)**  
• **Jung, Jörg, Dr.**  
**65439 Flörsheim (DE)**  
• **Pliefke, Engelbert, Dr.**  
**65187 Wiesbaden (DE)**  
• **Schlosser, Hans-Joachim, Dr.**  
**65207 Wiesbaden (DE)**

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

(54) **Strahlungsempfindliches Gemisch mit IR-absorbierenden, anionischen Cyaninfarbstoffen und damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial**

(57) Beschrieben ist ein positiv arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches oder zumindest quellbares, organisches, polymeres Bindemittel und mindestens einen IR-absorbierenden Farbstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-absorbierende Farbstoff ein anionischer Cyaninfarbstoff der Formel I ist



(I)

worin

n 2 oder 3 ist  
R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino-, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppe, die gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino- und/oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,  
R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl-, eine (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)Aralkyl- oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppe, die jeweils gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen

EP 0 978 375 A2

## EP 0 978 375 A2

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                   | und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )Alkylamino- und/oder Di(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )alkylaminogruppen substituiert sind, darstellen, |
| Z <sup>1</sup> und Z <sup>2</sup> | unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine Di(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )alkyl-methylengruppe oder eine Ethen-1,2-diylgruppe darstellen und                                                                                                                             |
| X <sup>-</sup>                    | ein Kation darstellt,                                                                                                                                                                                                                                                           |

mit der Maßgabe, daß der Farbstoff 2 bis 4 Sulfonat-, Carboxylat- und/oder Phosphonatgruppen, insgesamt jedoch nicht mehr als zwei Sulfonatgruppen enthält. Offenbart ist daneben ein tageslichtunempfindliches, IR-bebildnerbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus dem Gemisch. Nach bildmäßigem Bestrahlen, insbesondere mit IR-Laserstrahlen, und Entwickeln mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entsteht daraus eine Offsetdruckplatte.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein positiv arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches, organisches polymeres Bindemittel und einen IR-absorbierenden Farbstoff oder Pigment enthält. Daneben betrifft sie ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch sowie ein Verfahren zur Herstellung lithographischer Druckplatten aus dem Aufzeichnungsmaterial. Die Schicht weist eine hohe Empfindlichkeit im IR-Bereich auf, so daß das Aufzeichnungsmaterial für die direkte thermische Bebilderung nach dem Computer-to-plate (CTP)-Verfahren geeignet ist.

**[0002]** Die Verwendung von Farbstoffen und Pigmenten als IR-Absorber in strahlungsempfindlichen Gemischen ist aus dem Stand der Technik bekannt. So umfaßt das Aufzeichnungsmaterial gemäß der WO 96/20429 eine Schicht mit IR-absorbierenden Rußpigmenten, 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäureester oder -carbonsäureester und ein Phenolharz. Die 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäure oder -carbonsäure kann auch direkt mit den Hydroxygruppen des Phenolharzes verestert sein. Die Schicht wird zunächst vollflächig mit UV-Strahlen und anschließend bildmäßig mit IR-Laserstrahlen belichtet. Durch die Einwirkung der IR-Strahlen werden bestimmte Bereiche der durch die UV-Strahlung löslich gemachten Schicht wieder unlöslich. Es handelt sich also um ein negativ arbeitendes System. Die Verarbeitung des Materials ist somit relativ aufwendig.

**[0003]** In der EP-A 0 784 233 ist ebenfalls ein negativ arbeitendes Gemisch beschrieben, das a) Novolak und/oder Polyvinylphenol, b) Aminoverbindungen zum Härten der Komponente a), c) einen Cyanin- und/oder Polymethinfarbstoff, der im nahen IR-Bereich absorbiert, sowie d) photochemische Säurebildner enthält.

**[0004]** In der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE 197 39 302 ist ein positiv arbeitendes, IR-sensitives Gemisch beschrieben, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches, zumindest quellbares Bindemittel und darin dispergierte Rußpartikel umfaßt, wobei die Rußpartikel die für die bildmäßige Differenzierung wesentliche strahlungsempfindliche Komponente darstellen.

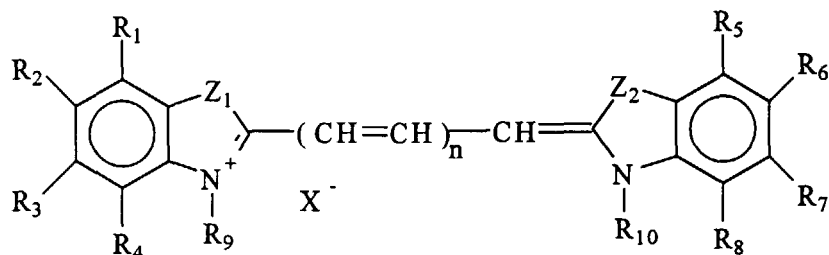
**[0005]** In der WO 97/39894 sind Schichten beschrieben, die lösungsinhibierende Zusätze enthalten. Die Zusätze vermindern die Löslichkeit der Schicht in wäßrigalkalischen Entwicklern in den unbelichteten Bereichen. Bei diesen Zusätzen handelt es sich neben verschiedenen Pigmenten insbesondere um kationische Verbindungen, speziell Farbstoffe und kationische IR-Absorber, wie Chinolincyaninfarbstoffe, Benzothiazolcyaninfarbstoffe oder Merocyanine. Werden diese Schichten jedoch 5 bis 20 s lang auf 50 bis 100°C erwärmt, so verlieren die Zusätze ihre inhibierende Wirkung und die Schicht wird löslicher in wäßrigalkalischen Lösungen.

**[0006]** Das in der EP-A 0 823 327 offenbarte positiv arbeitende Gemisch enthält als IR-Absorber Cyanin-, Polymethin-, Squarylium-, Croconium-, Pyrylium- oder Thiopyrylium-Farbstoffe. Die meisten dieser Farbstoffe sind kationisch und zeigen einen inhibierenden Effekt. Außerdem sind viele davon halogenhaltig. Unter ungünstigen Voraussetzungen können daraus umweltschädliche Zersetzungsprodukte entstehen. Offenbart sind jedoch auch einige betainische sowie ein anionischer Farbstoff (Verbindung S-9 auf Seite 7). Nach der Schichttrocknung bewirkt dieser anionische Farbstoff aufgrund seiner hohen Anzahl an Sulfonatgruppen jedoch in der Regel ein Auskristallisieren bzw. Ausfällen von Schichtbestandteilen, was zu deutlich schlechteren Eigenschaften der IR-sensitiven Schicht führt und auch eine mangelnde Schichtkosmetik hervorruft.

**[0007]** Der Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten Schichtzusammensetzungen ist, daß der Löslichkeitszuwachs, der durch das Nacherwärmen erreicht wird, nach Lagerung bei Raumtemperatur reversibel ist. Wird eine Druckplatte nicht unmittelbar nach einer Erwärmung (z.B. Wärmeschrank) weiterverarbeitet, so ändern sich die Entwicklungseigenschaften, was zu Reproduzierungsproblemen bei der Verarbeitung der Aufzeichnungsmaterialien führen kann. Außerdem sind viele kationische Zusätze halogenhaltig, so daß unter ungünstigen Voraussetzungen umweltschädliche Zersetzungsprodukte entstehen können.

**[0008]** Aufgabe der Erfindung war es, ein strahlungsempfindliches Gemisch sowie ein Aufzeichnungsmaterial der eingangs beschriebenen Art bereitzustellen, das weder Diazoniumverbindungen, noch wärme- oder säurehärtenden Aminoverbindungen, aber auch keine Silberhalogenidverbindungen enthält und neben einer bildmäßigen Belichtung und Entwicklung keinen zusätzlichen Arbeitsschritt wie Nacherwärmen oder Nachbelichten benötigt. Gegenüber Tageslicht soll das Aufzeichnungsmaterial praktisch unempfindlich sein.

**[0009]** Gelöst wird die Aufgabe mit einem positiv arbeitenden, strahlungsempfindlichen Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches oder zumindest quellbares, organisches, polymeres Bindemittel und mindestens einen IR-absorbierenden Farbstoff enthält, das dadurch gekennzeichnet, daß der IR-absorbierende Farbstoff ein anionischer Cyaninfarbstoff der Formel I ist



(I)

worin

n 2 oder 3 ist,

R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino-, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppe, die gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino- und/oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,

R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl-, eine (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)Aralkyl- oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppe, die jeweils gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino- und/oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppen substituiert sind, darstellen,

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylmethylengruppe oder eine Ethen-1,2-diyldgruppe darstellen und

X<sup>-</sup> ein Kation darstellt,

mit der Maßgabe, daß der Farbstoff 2 bis 4 Sulfonat-, Carboxylat- und/oder Phosphonatgruppen, insgesamt jedoch nicht mehr als zwei Sulfonatgruppen enthält.

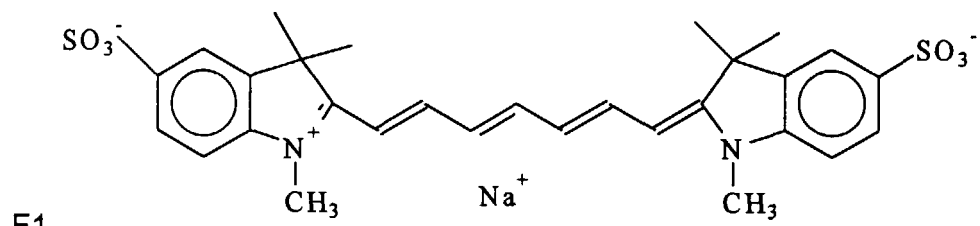
**[0010]** Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> sind bevorzugt Isopropylidengruppen, d. h. Gruppen der Formel -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-.

**[0011]** Bevorzugte Kationen sind Alkali- und Erdalkali-Kationen, speziell Natrium- und Kaliumionen, daneben auch Ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumionen.

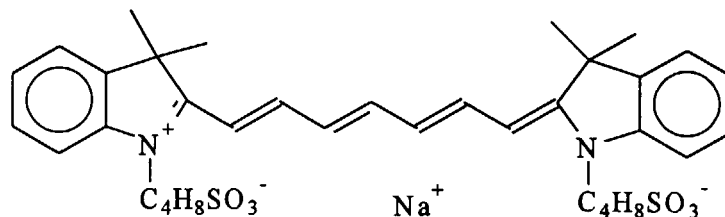
**[0012]** Bevorzugt sind Farbstoffe mit symmetrischem Aufbau, d.h. solche in denen die (teil-)aromatischen Reste in der Formel (I) in gleicher Weise substituiert sind. Sie sind synthetisch auch leichter zugänglich. Besonders günstig sind somit Farbstoffe, die zwei Sulfonatgruppen enthalten. Die Farbstoffe der Formel (I) üben überraschenderweise keinerlei löslichkeitsinhibierende Wirkung auf das Gemisch bzw. eine daraus hergestellte Schicht aus.

**[0013]** Die genannte (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxygruppe ist vorzugsweise eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, während die (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)Aralkylgruppe vorzugsweise eine Benzylgruppe ist. Die Halogenatome sind allgemein Chlor-, Brom- oder Jodatome. In einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> jeweils für eine Gruppe der Formel -[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht jeweils eine der Gruppen R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> bzw. R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> für eine Sulfonatgruppe. Neben oder an die Stelle der Sulfonatgruppen können, wie bereits ausgeführt, noch andere der genannten Substituenten treten, insbesondere Carboxylat- oder Phosphonatgruppen. Wenn Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino- oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppen in dem Cyaninfarbstoff der Formel I vorhanden sind, dann ist deren Anzahl um mindestens 2 niedriger als die der Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Phosphonatgruppen, damit der Farbstoff anionisch bleibt.

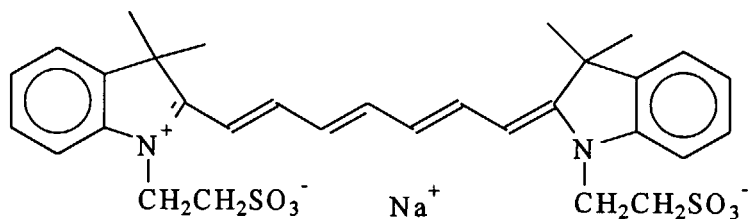
**[0014]** In dem erfindungsgemäßen Gemisch eignen sich besonders die nachstehend aufgeführten IR-absorbierenden, anionischen Cyaninfarbstoffe F1 bis F4 (der kationische Cyaninfarbstoff F5 diente zu Vergleichszwecken und ist daher mit \* markiert).



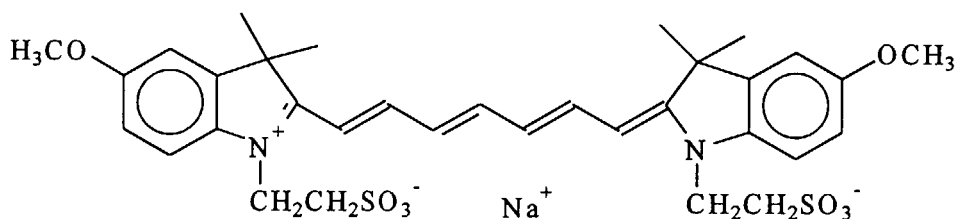
F2



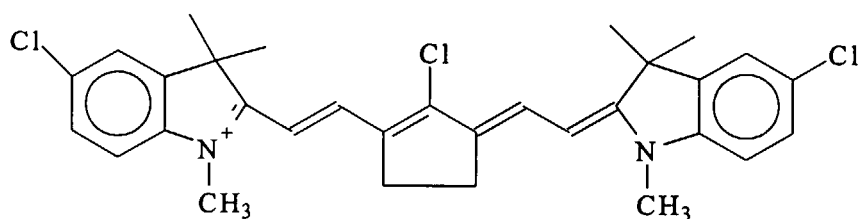
F3



F4



F5\*



p-Toluolsulfonat

**[0015]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die anionischen IR-absorbierenden Cyaninfarbstoffe keine löslichkeitsinhibierende Wirkung auf die Schicht ausüben, sondern im Gegenteil die Löse- bzw. Quellgeschwindigkeit in einem wäßrigalkalischen Entwickler erhöhen.

**[0016]** Der Anteil des IR-absorbierenden Farbstoffs beträgt allgemein 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe des Gemisches. Durch Kombinieren geeigneter IR-absorbierender Farbstoffe können nicht nur schmale IR-Bereiche genutzt werden, sondern der ganzen Wellenlängenbereich des nahen IR-Spektrums. Zur Abdeckung des IR-Bereiches von 700 bis 1200 nm, insbesondere von 800 bis 1100 nm, sind in der Regel mindestens zwei IR-absorbierende Farbstoffe erforderlich.

**[0017]** Das organische, polymeres Bindemittel ist vorzugsweise ein Bindemittel mit aciden Gruppen, deren  $\text{pK}_s$ -Wert

bei weniger als 13 liegt. Dadurch ist gewährleistet, daß die Schicht in wäßrig-alkalischen Entwicklern löslich oder zumindest quellbar ist. Allgemein ist das Bindemittel ein Polymerisat oder Polykondensat, beispielsweise ein Polyester, Polyamid, Polyurethan oder Polyharnstoff. Besonders geeignet sind auch Polykondensate und Polymerisate mit freien phenolischen Hydroxylgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von Phenol, Resorcin, einem Kresol, einem Xylenol oder einem Trimethylphenol mit Aldehyden - speziell Formaldehyd - oder Ketonen erhalten werden. Geeignet sind auch Kondensationsprodukte aus Sulfamoyl- oder Carbamoyl-substituierten Aromaten und Aldehyden oder Ketonen. Polymerisate von bis-methylolsubstituierten Harnstoffen, Vinylethern, Vinylalkoholen, Vinylacetalen oder Vinylamiden sowie Polymerisate von Phenylacrylaten und Copolymerisate von Hydroxyphenyl-maleimiden sind ebenfalls geeignet. Weiterhin sind Polymere mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamiden oder Aryl-(meth)acrylaten zu nennen, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere Carboxygruppen, phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen aufweisen können. 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 Einheiten besitzen, enthalten. Solche Einheiten sind 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. Entsprechendes gilt für "(meth)acrylamid".

**[0018]** Der Anteil des Bindemittels beträgt im allgemeinen 40 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99,4 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

**[0019]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polykondensationsprodukt ein Novolak, bevorzugt ein Cresol/Formaldehyd- oder ein Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak, wobei der Anteil an Novolak mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bindemittel.

**[0020]** Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Gemisches können schließlich auch durch feinteilige, nicht inhibierend wirkende, lösliche oder dispergierbare Farbstoffe, die im IR-Bereich praktisch nicht absorbieren, beeinflusst bzw. gesteuert werden. Geeignet sind hierfür insbesondere Triarylmethan-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- und Xanthenfarbstoffe. Der Anteil der gegebenenfalls zusätzlich in dem Gemisch vorhandenen Farbstoffe beträgt allgemein 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

**[0021]** Neben den genannten Komponenten kann das Gemisch weitere Zusätze, die nicht schichtinhibierend wirken, enthalten, z.B. Rußpigmente als zusätzliche IR-Absorber, 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. Das Gemisch enthält jedoch keine Bestandteile, die bei Einwirkung von Strahlung im ultravioletten oder sichtbaren Bereich des Spektrums Einfluß auf die Tageslichtempfindlichkeit haben könnten.

**[0022]** Bindemittel und IR-absorbierender, anionischer Cyaninfarbstoff liegen allgemein als Gemisch vor, können jedoch auch separate Schichten bilden. Durch die separate Anordnung von Bindemittel und IR-absorbierenden, anionischen Farbstoffen kann häufig eine erhöhte Lichtempfindlichkeit und eine bessere Stabilität gegenüber wäßrig-alkalischen Entwicklertlösungen erreicht werden. In dieser Ausführungsform liegt die Farbstoffschicht allgemein über der Bindemittelschicht. Aufgrund der Härte der Farbstoffschicht ist gleichzeitig die Empfindlichkeit der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials vermindert. Die Farbstoffschicht besteht in dieser Ausführungsform vorzugsweise allein aus einem oder mehreren der anionischen Cyaninfarbstoffen. Die genannten, nur gegebenenfalls vorhandenen nicht IR-sensitiven Farbstoffe befinden sich in der darunter liegenden Bindemittelschicht.

**[0023]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer positiv arbeitenden, IR-sensitiven Schicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schicht aus den beschriebenen Gemisch besteht. Das erfindungsgemäße Gemisch läßt sich jedoch auch für andere Zwecke, z.B. als Photoresist, einsetzen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, einer Schicht, die überwiegend oder vollständig aus mindestens einem der genannten Bindemittel besteht und einer Schicht, die im wesentlichen aus mindestens einem der beschriebenen IR-absorbierenden, anionischen Farbstoffe oder einem Gemisch dieser Farbstoffe mit Triarylmethan-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- und/oder Xanthenfarbstoffen (in der angegebenen Reihenfolge) besteht. Die Farbstoffschicht kann auch noch mattierend wirkende Partikel, z.B. SiO<sub>2</sub>-Partikel oder Pigmente, enthalten. Additive zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit können in untergeordneten Mengen ebenfalls darin vorkommen.

**[0024]** Zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials wird das erfindungsgemäße Gemisch in einem Lösemittelgemisch gelöst, das mit den Bestandteilen des Gemisches nicht irreversibel reagiert. Das Lösemittel ist auf das vorgesehene Beschichtungsverfahren, die Schichtdicke, die Zusammensetzung der Schicht, sowie die Trocknungsbedingungen abzustimmen. Als Lösemittel geeignet sind allgemein Ketone, wie Methylethylketon (= Butanon), chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Pro-

panol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Glykolmonoether, wie Ethylenglykolmonoalkylether, Propylenglykolmonoalkylether und Ester, wie Butylacetat oder Propylenglykolmonoalkyletheracetat. Es können auch Gemische verwendet werden, die zudem für spezielle Zwecke Lösemittel wie Acetonitril, Dioxan, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder Wasser enthalten können. Zur Herstellung der Doppelschicht (Bindemittelschicht + Farbstoffschicht) können für die beiden Beschichtungsvorgänge die gleichen oder auch verschiedene Lösemittel eingesetzt werden.

**[0025]** Der Schichtträger in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist bevorzugt eine Aluminiumfolie oder ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie. Die Aluminiumoberfläche ist vorzugsweise 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.

**[0026]** Auf diesen Schichtträger wird dann eine Lösung des erfindungsgemäßen Gemisches aufgebracht und getrocknet. Die Dicke der IR-sensitiven Schicht beträgt allgemein 1,0 bis 5,0 µm, bevorzugt 1,5 bis 3,0 µm. Im Fall der Doppelschicht beträgt die Dicke der Bindemittelschicht allgemein 1,0 bis 5,0 µm, bevorzugt 1,5 bis 3,0 µm, während die Farbstoffschicht im Vergleich dazu deutlich dünner ist und allgemein eine Dicke von nur 0,01 bis 0,3 µm, bevorzugt 0,015 bis 0,10 µm aufweist.

**[0027]** Um die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials zu schützen, insbesondere vor mechanischer Einwirkung, kann auch noch eine Deckschicht aufgebracht werden. Sie besteht im allgemeinen aus mindestens einem wasserlöslichen polymeren Bindemittel wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiften Polyvinylacetaten, Gelatine, Kohlehydraten oder Hydroxyethyl-cellulose und wird aus einer wässrigen Lösung oder Dispersion hergestellt, die gegebenenfalls geringe Mengen, d.h. weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungslösemittel für die Deckschicht, an organischen Lösemitteln enthalten kann. Die Dicke der Deckschicht beträgt bis zu 5,0 µm, bevorzugt 0,1 bis 3,0 µm, besonders bevorzugt 0,15 bis 1,0 µm.

**[0028]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform, in dem das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend in einem üblichen wässrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt wird. Beim Entwickeln wird die eventuell vorhandene wasserlösliche Deckschicht mit entfernt.

**[0029]** Zur Entwicklung können für Positiv-Platten allgemein übliche Entwickler eingesetzt werden. Bevorzugt sind Entwickler auf Silikat-Basis, die ein Verhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Alkalioxid von mindestens 1 aufweisen. Dadurch ist sichergestellt, daß die Aluminiumoxidschicht des Trägers nicht geschädigt wird. Bevorzugte Alkalioxide sind Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O, 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.

**[0030]** 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 Siliciumdioxid/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, wie in der EP-A 0 556 690 beschrieben.

**[0031]** Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann nötigenfalls anschließend mit geeigneten Korrekturmittel bzw. Konservierungsmittel nachbehandelt werden.

**[0032]** Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der fertigen Druckform und damit zur Steigerung der möglichen Druckauflage kann die Schicht 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.

**[0033]** Die nachfolgenden Beispiele erläutern im Detail den Gegenstand der Erfindung. In den Beispielen steht Gt für Gewichtsteil(e). Prozent- und Mengenverhältnisse sind, wenn nichts anderes angegeben ist, in Gewichtseinheiten zu verstehen. Vergleichsverbindungen bzw. Vergleichsbeispiele sind mit Sternchen (\*) markiert.

**[0034]** Zuerst wurden die lösungsinibierenden bzw. lösungsvermittelnden Eigenschaften der IR-Farbstoffe über die Bestimmung der Schichtabtragsrate vor und nach einer bildmäßigen Erwärmung in einem wässrig-alkalischem Entwickler wie folgt ermittelt:

1. Anfertigung der Grundrezeptur;
2. Zugabe der zu untersuchenden Zusätze zu der Grundrezeptur;
3. Aufbringen der aus dieser Rezeptur hergestellten Beschichtungslösungen auf einen geeigneten Träger, so daß nach dem Trocknen eine Schichtdicke von 1,9 +/- 0,1 µm entsteht;
4. Bestimmung der Abtragsrate mittels Küvettenentwicklung in einem Zeitraum von 30 sec bis 6 min;
5. War die Abtragsrate niedriger als bei einer mitvermessenen Grundrezeptur, so besaß der Zusatz eine lösever-

mittelnde Eigenschaft und entsprach dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial;

6. Wies der Zusatz eine inhibierende Wirkung auf, so wurde eine Probe bei 50 bis 160°C für 5 bis 20 s nacherwärmt und die Abtragsrate, wie unter Punkt 4. beschrieben, durchgeführt. Dabei wurde ein möglicher Schichtverlust durch die Nacherwärmung berücksichtigt. Blieb die inhibierende Wirkung im Vergleich zur Grundrezeptur erhalten, so entsprach dies ebenfalls dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial.

#### Beispiel 1

**[0035]** Es wurde eine Grundrezeptur hergestellt, bestehend aus

|     |          |                                                          |
|-----|----------|----------------------------------------------------------|
| 1a* | 4,87 Gt  | meta-/para-Cresol/Formaldehyd-Novolak,                   |
|     | 20,00 Gt | Ethylenglykolmonoalkylether / Methylethylketon (6:4) und |
|     | 2,00 Gt  | destilliertes Wasser,                                    |

der jeweils einer der folgenden Farbstoffe zugegeben wurde:

|     |         |                                                         |
|-----|---------|---------------------------------------------------------|
| 1b* | 0,04 Gt | kationischer Cyaninfarbstoff F 5*,                      |
| 1c  | 0,04 Gt | anionischer Cyaninfarbstoff F 1,                        |
| 1d  | 0,04 Gt | anionischer Cyaninfarbstoff F 2,                        |
| 1e  | 0,04 Gt | anionischer Cyaninfarbstoff F 3,                        |
| 1f* | 0,04 Gt | ®Flexoblau 630, ein kationischer Farbstoff der BASF AG, |

**[0036]** Die so hergestellten Beschichtungslösungen wurden auf in Salzsäure aufgeraute, in Schwefelsäure anodierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100°C lag die Schichtdicke bei 1,9 +/- 0,1 µm.

#### Bestimmung der Abtragsraten ohne Nacherwärmung

**[0037]** Die Entwicklung erfolgte in einer Küvette bei einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikantentwickler, der K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthielt. Die Entwicklungsdauer betrug 30 bis 360 Sekunden.

Tabelle 1a

| Küvettenentwicklungszeit [s] | Abtragsraten ohne Nacherwärmung [g/m <sup>2</sup> ] |      |      |      |      |      |      |
|------------------------------|-----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|                              | 1a*                                                 | 1b*  | 1c   | 1d   | 1e   | 1f*  | 1g   |
| 30                           | 0,02                                                | 0,01 | 0,11 | 0,09 | 0,10 | 0,05 | 0,05 |
| 60                           | 0,11                                                | 0,05 | 0,29 | 0,23 | 0,23 | 0,07 | 0,18 |
| 120                          | 0,34                                                | 0,23 | 0,68 | 0,48 | 0,51 | 0,18 | 0,45 |
| 240                          | 0,59                                                | 0,43 | 1,12 | 0,81 | 0,91 | 0,60 | 0,86 |
| 360                          | 0,96                                                | 0,61 | 1,81 | 1,43 | 1,85 | 0,81 | 1,51 |

**[0038]** Die Tabelle zeigt, daß in den Beispielen 1b\* und 1f\* der Schichtabtrag im Vergleich zu Beispiel 1a\* vermindert ist, d.h. daß der kationische Cyaninfarbstoff F5\* wie auch das Flexoblau 630 eine löslichkeitsinhibierende Wirkung auf

die Schicht ausüben. Die anionischen Cyaninfarbstoffe in den erfindungsgemäßen Beispielen 1c, 1d, 1e und 1g bewirken dagegen einen erhöhten Schichtabtrag durch den wäßrig-alkalischen Entwickler.

#### Bestimmung der Abtragsraten mit Nacherwärmung

[0039]

Tabelle 1 b

| Küvettenentwicklungszeit [s] | Abtragsrate nach 20 s Nacherwärmung bei 50°C |      |
|------------------------------|----------------------------------------------|------|
|                              | 1b*                                          | 1f*  |
| 30                           | 0,05                                         | 0,02 |
| 60                           | 0,15                                         | 0,03 |
| 120                          | 0,44                                         | 0,18 |
| 240                          | 0,85                                         | 0,52 |
| 360                          | 1,21                                         | 0,75 |

[0040] Die relativ geringe Nacherwärmung bewirkte demnach praktisch keine Veränderung der Abtragsraten im Vergleich zu den nicht nacherwärmten Aufzeichnungsmaterialien.

Tabelle 1c

| Küvettenentwicklungszeit [s] | Abtragsrate nach 5 s bei 160°C |      | Abtragsrate nach 20 s bei 160°C |      |
|------------------------------|--------------------------------|------|---------------------------------|------|
|                              | 1b*                            | 1f*  | 1b*                             | 1f*  |
| 30                           | 0,10                           | 0,01 | 0,10                            | 0,01 |
| 60                           | 0,20                           | 0,05 | 0,19                            | 0,04 |
| 120                          | 0,28                           | 0,19 | 0,36                            | 0,22 |
| 240                          | 0,65                           | 0,60 | 0,98                            | 0,59 |
| 360                          | 1,09                           | 0,73 | 1,46                            | 0,70 |

[0041] Die Tabelle 1c zeigt, daß nur das Vergleichsbeispiel 1b\*, das einen kationischen IR-absorbierenden Farbstoff enthält, nach einer Nacherwärmung eine Löslichkeitssteigerung in einem wäßrig-alkalischen Entwickler erfährt. Im Beispiel 1f\* bleibt die löslichkeitsinhibierende Wirkung dagegen erhalten.

#### Beispiel 2

[0042] Es wurden Beschichtungslösungen hergestellt aus

0,87 Gt *meta-/para*-Cresol/Formaldehyd-Novolak,  
 0,10 Gt Polyhydroxystyrol ( $M_w$  4.000),  
 4,50 Gt Tetrahydrofuran,  
 1,80 Gt Ethylenglykol-monomethylether,  
 2,70 Gt Methanol und  
 0,03 Gt des jeweiligen IR-Absorbers (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2

| Nummer | IR-Absorber                      |
|--------|----------------------------------|
| 2a*    | Ohne Absorber                    |
| 2b*    | Rußpigment Typ HCC d.Fa. Grolman |
| 2c     | F1                               |
| 2d     | F2                               |
| 2e     | F3                               |

**[0043]** Die Beschichtungslösungen 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.

**[0044]** Diese Aufzeichnungsmaterialien wurden dann in einem Außentrommelbelichter mit Infrarotstrahlung belichtet. Dazu wurde ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Leistung von 7,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 Umdrehungen der Trommel pro min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt.

**[0045]** Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,8 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthielt.

**[0046]** In Tabelle 3 ist die Bildwiedergabe von Rasterpunkten eines Testkeils dargestellt.

Tabelle 3

| Nummer | Wiedergabe der Prozentrasterpunkte) <sup>+</sup> | Wiedergabe der offenen Rastertiefen |
|--------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 2a*    | keine Aufentwicklung                             | keine Aufentwicklung                |
| 2b*    | 4                                                | 97                                  |
| 2c     | 3                                                | 98                                  |
| 2d     | 3                                                | 99                                  |
| 2e     | 2                                                | 98                                  |

<sup>+</sup>: bestimmt wurde, wieviele Stufen eines 100stufigen 60er Raster-Testkeils mit einer Flächendeckung von 0 bis 100% (in Stufen zu je 1% zunehmend) noch sichtbar sind. "4" bedeutet beispielsweise, daß die Stufe mit 4 % Flächendeckung gerade noch sichtbar war.

**[0047]** Die Tabelle zeigt, daß Aufzeichnungsmaterialien ohne IR-Absorber nicht aufentwickelt werden können. Bei dem Rußpigment enthaltenden Aufzeichnungsmaterial (Versuch 2b\*) war die Wiedergabe der Prozentrasterpunkte deutlich schlechter, auch war die Wiedergabe der offenen Rastertiefe weniger gut.

### Beispiel 3

**[0048]** Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

0,60 Gt *meta-/ para-Cresol*/Formaldehyd-Novolak,  
 0,10 Gt F 2,  
 6,00 Gt Tetrahydrofuran und  
 4,00 Gt Ethylenglykolmonoalkylether.

**[0049]** Die Lösung wurde entweder als solche verwendet (Beispiel 3a) oder es wurden 0,20 Gt eines Veresterungsprodukts aus 1 mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon und 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid zugegeben (Beispiel 3b\*).

**[0050]** Die Beschichtungslösungen ohne bzw. mit Diazoverbindung wurden auf in Salzsäure aufgerauhte, in Schwe-

felsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100°C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

**[0051]** Die Aufzeichnungsmaterialien wurden dann mit in einem Außentrommelbelichter mit Infrarotstrahlung belichtet. Dazu wurde ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Leistung von 7,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 U/min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt (vor der IR-Belichtung wurden die Platten 0 Minuten, 1 Stunde, 1 Tag oder 1 Woche dem Tageslicht ausgesetzt).

**[0052]** Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,8 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthielt.

Tabelle 4

| Entwicklungsverhalten nach Einwirkung von Tageslicht |                  |                       |                    |
|------------------------------------------------------|------------------|-----------------------|--------------------|
| Nummer                                               | 0 min Einwirkung | 1 h Einwirkung        | 1 Woche Einwirkung |
| 3a                                                   | standardmäßig    | standardmäßig         | standardmäßig      |
| 3b*                                                  | standardmäßig    | totaler Schichtabtrag | ----               |

**[0053]** Die Tabelle zeigt, daß die diazohaltige Schicht beim Entwickeln komplett abgetragen wurde, wenn vorher 1 Stunde lang (oder weniger) Tageslicht auf das Aufzeichnungsmaterial eingewirkt hatte. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial war dagegen unempfindlich gegenüber Tageslicht und ließ sich auch noch problemlos verarbeiten, wenn es 1 Woche lang (oder mehr) dem Tageslicht ausgesetzt war.

#### Beispiel 4

**[0054]** Dieses Beispiel zeigt den Vorteil von IR-Farbstoffen mit und ohne Indikatorfarbstoffen im Vergleich zu rußsensibilisierten Aufzeichnungsmaterialien im Bezug auf mechanischen Oberflächenangriff.

**[0055]** Es wurden Beschichtungslösungen hergestellt aus

0,72 Gt *meta-/ para*-Kresol-Formaldehyd-Novolak,  
 0,10 Gt Copolymer aus (2-Hydroxy-phenyl)-methacrylat und Methylmethacrylat (M<sub>w</sub> 4.000),  
 0,05 Gt 2,4-Dihydroxy-benzophenon,  
 0,02 Gt Flexoblau 630 der Fa. BASF (nur in den Schichten 4b und 4d),  
 0,08 Gt F 3 (nur in den Schichten 4a und 4b),  
 0,04 Gt Rußpigment Typ HCC d. Fa. Grolman (nur in den Schichten 4c\* und 4d\*).

**[0056]** 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.

**[0057]** Die Aufzeichnungsmaterialien wurden dann mit in einem Außentrommelbelichter mit Infrarotstrahlung belichtet. Dazu wurde der auch in den vorangehenden Beispielen verwendete Nd-YAG-Laser mit einer Leistung von 7,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 U/min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt.

**[0058]** Vor der Entwicklung wurden die Aufzeichnungsmaterialien in einem Härteprüfgerät vorbehandelt. Dabei rollte ein Gummirad mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 2 cm und einer Breite der Laufläche von etwa 1 mm über das zu prüfende Material. Mit Hilfe von Gewichten wurde der Anpreßdruck wie aus der Tabelle ersichtlich eingestellt.

**[0059]** Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,8 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthielt.

**[0060]** Tabelle 5 zeigt die Resultate nach der Behandlung der Aufzeichnungsmaterialien mit dem Härteprüfgerät. Entsprechend der mechanischen Empfindlichkeit der Beschichtungsfläche zeigen sich Abdruckspuren (in der Tabelle als "Spuren" bezeichnet) auf dem Material.

Tabelle 5

| Beispiel | Einwirkende Kraft auf das Laufrad [N] |        |        |        |
|----------|---------------------------------------|--------|--------|--------|
|          | 0,5                                   | 1      | 2      | 5      |
| 4a       | -                                     | Spuren | Spuren | Spuren |
| 4b       | -                                     | -      | -      | Spuren |
| 4c*      | Spuren                                | Spuren | Spuren | Spuren |
| 4d*      | -                                     | -      | Spuren | Spuren |

**[0061]** Aufzeichnungsmaterialien mit zusätzlichem Indikatorfarbstoff sind weniger empfindlich gegen mechanische Einwirkungen. Die Tabelle zeigt ferner, daß IR-sensibilisierte Schichten weniger abdruckempfindlich sind als rußpigmentierte.

**[0062]** Auf die IR-sensitive Schicht des Aufzeichnungsmaterials gemäß Beispiel 4a wurde dann eine wäßrige Lösung eines Polyvinylalkohol (K-Wert 4; Restacetylgruppengehalt 12 %) entsprechend EP-A 0 290 916 aufgebracht und getrocknet. Nach dem Trocknen betrug die Dicke der so hergestellten Deckschicht 0,2 µm. Bei der Prüfung dieses Materials (Beispiel 4e) in der beschriebenen Weise waren keine Abdruckspuren mehr feststellbar.

#### Beispiel 5

**[0063]** Beispiel 5 zeigt den Einfluß von IR-Absorbermischungen auf Aufzeichnungsmaterialien.

**[0064]** Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

0,85 Gt *meta-/para*-Cresol/Formaldehyd-Novolak,  
 0,06 Gt Styrol/Acrylat-Copolymer ( $M_w$  6.500; Säurezahl 205),  
 4,50 Gt Tetrahydrofuran,  
 1,80 Gt Ethylenglykol-monomethylether und  
 2,70 Gt Methanol.

**[0065]** Mit dieser Lösung vermischt wurden

0,04 Gt Farbstoff F 1 (Beispiel 5a) oder  
 0,04 Gt Farbstoff F 1 und  
 0,04 Gt Rußpigment Typ HCC d. Fa. Grolman (Beispiel 5b) oder  
 0,04 Gt Rußpigment Typ HCC der Firma Grolman (Beispiel 5c\*).

**[0066]** Die jeweiligen Beschichtungslösungen wurden auf Aluminiumfolien aufgebracht, die vorher in Salzsäure aufgeraut, in Schwefelsäure anodisiert und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophiliert worden waren. Nach 2 min Trocknen bei 100°C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

**[0067]** Die Aufzeichnungsmaterialien wurden dann mit folgenden Lasersystemen belichtet:

- a) einem Außentrommelbelichter; dabei wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 830 nm und einer Leistung von 5,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 U/min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt,
- b) einem Innentrommelbelichter; dabei wurde ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Leistung von 8,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 367 m/s und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt.

**[0068]** Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1,0 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem 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 enthielt.

Tabelle 7

| Beispiel | Entwicklungsverhalten<br>nach Laserbelichtung bei<br>830 nm | Entwicklungsverhalten<br>nach Laserbelichtung bei<br>1064nm |
|----------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 5a       | gerade Hintergrund frei                                     | nicht entwickelbar                                          |
| 5b       | Hintergrund frei                                            | Hintergrund frei                                            |
| 5c*      | Hintergrund frei                                            | Hintergrund frei                                            |

**[0069]** Die Tabelle zeigt, daß durch geeignetes Abmischen von IR-Absorbern eine Sensibilisierung im gesamten Bereich von 830 nm bis 1064 nm möglich ist.

**Beispiel 6:**

**[0070]** Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

4,87 Gt *meta-/para*-Cresol/Formaldehyd-Novolak,  
20,00 Gt Ethylenglykol-monomethylether und  
2,00 Gt Butanon.

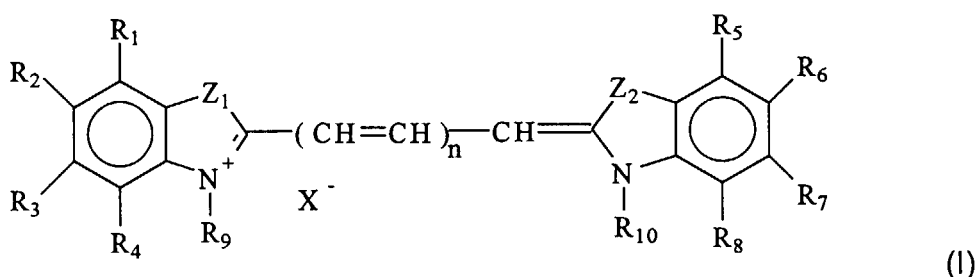
**[0071]** Die Lösung wurde auf den im Beispiel 5 beschriebenen Träger aufgebracht und getrocknet (2 mm; 100 °C). Die Schichtdicke betrug dann 2 µm.

**[0072]** Auf die so hergestellte Bindemittelschicht wurden dann Lösungen der anionischen Cyaninfarbstoffe F1 (Beispiel 6a), F2 (Beispiel 6b) bzw. F3 (Beispiel 6c) in Wasser/Isopropanol (1:1) aufgebracht und getrocknet, so daß die Schichtdicke jeweils 0,02 µm betrug.

**[0073]** Wie im vorangehenden Beispiel beschrieben, wurde dann die mechanische Empfindlichkeit der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials untersucht. In keinem der Beispiele 6a bis 6c waren Spuren des Laufrades feststellbar.

## Patentansprüche

1. Positiv arbeitenden, strahlungsempfindlichen Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches oder zumindest quellbares, organisches, polymeres Bindemittel und mindestens einen IR-absorbierenden Farbstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-absorbierende Farbstoff ein anionischer Cyaninfarbstoff der Formel (I) ist



worin

n 2 oder 3 ist,  
R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino-, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppe oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppe, die ggf. ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatom/en und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino- und/oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,  
R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)Alkyl-, eine (C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>)Aralkyl-

oder eine (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)Arylgruppe, die jeweils ggf. ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatom/en und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)Alkylamino- und/oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylaminogruppen substituiert sind, darstellen,  
 Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl-methylengruppe oder eine Ethen-  
 1,2-diylgruppe darstellen und  
 X<sup>-</sup> ein Kation darstellt,

mit der Maßgabe, daß der Farbstoff 2 bis 4 Sulfonat-, Carboxylat- und/oder Phosphonatgruppen, insgesamt jedoch nicht mehr als zwei Sulfonatgruppen enthält.

2. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation ein Alkali- oder Erdalkali-Kation, bevorzugt ein Natrium- oder Kaliumion, ein Ammoniumion oder ein Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumion, ist.
3. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel acide Gruppen mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von weniger 13 enthält.
4. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 3, 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 Carboxygruppen, phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen enthalten.
5. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polykondensationsprodukt ein Novolak ist, bevorzugt ein Cresol/Formaldehyd- oder ein Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak, wobei der Anteil an Novolak bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bindemittel, beträgt.
6. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels 40 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99,4 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.
7. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-absorbierende Farbstoff nach einer kurzzeitigen Nacherwärmung keinen Löslichkeitszuwachs bewirkt.
8. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des IR-absorbierenden anionischen Cyaninfarbstoffs 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe des Gemisches, beträgt.
9. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Abdeckung des nahen IR-Wellenlängenbereichs, d.h. des IR-Bereiches von 700 bis 1200 nm, insbesondere von 800 bis 1100 nm, zwei oder mehr verschiedene anionische Cyaninfarbstoffe der Formel I enthält.
10. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein Rußpigment enthält.
11. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem strahlungsempfindlichen Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 besteht.
12. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, einer Schicht, die im wesentlichen aus einem in Wasser unlöslichen, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen löslichen oder zumindest quellbaren, organischen, polymeren Bindemittel besteht, und einer Farbstoffschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffschicht im wesentlichen aus mindestens einem der anionischen Cyaninfarbstoffe gemäß Anspruch 1 besteht.
13. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf der strahlungsempfindlichen Schicht bzw. auf der Farbstoffschicht eine Deckschicht aus mindestens einem wasserlöslichen polyme-

ren Bindemittel befindet, wobei die Deckschicht eine Dicke von bis zu 5,0 µm, bevorzugt von 0,5 bis 3,0 µm, hat.

- 5      **14.** Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche polymere Bindemittel Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiftes Polyvinylacetat, Gelatine, ein Kohlehydrat oder Hydroxyethylcellulose ist.
15. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einer Aluminiumfolie besteht.
- 10   **16.** Verfahren zur Herstellung einer Druckform, worin ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend mit einer wäßrigalkalischen Lösung entwickelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15 entspricht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55