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

(11) EP 0 978 375 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.10.2004 Patentblatt 2004/43

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

(21) Anmeldenummer: **99114553.3**

(22) Anmeldetag: **24.07.1999**

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

Radiation-sensitive mixture comprising IR-absorbing, anionic cyanine dyes and recording material prepared therewith

Mélange sensible aux rayons actiniques contenant des colorants cyanines anioniques absorbant des rayons infrarouges et matériau pour l'enregistrement préparé avec ce mélange

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.02.2000 Patentblatt 2000/06

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

(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)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 823 327 **EP-A- 0 903 225**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31. Dezember 1998 (1998-12-31) -& JP 10 239834 A (KONICA CORP), 11. September 1998 (1998-09-11)**

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 0 978 375 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

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-diazidsulfonsäure 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] Aus der EP-A 903 225 ist eine lichtempfindliche Zubereitung bekannt, die bei Belichtung mit Infrarotstrahlen ein positives oder ein negatives Bild bildet, und die allerdings aus einer säurezersetzbaren Verbindung, einer säurevernetzenden Verbindung, einem IR-Absorber und einem Polymeren besteht.

[0005] 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.

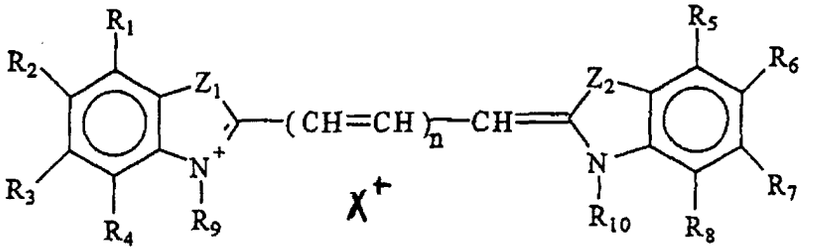
[0006] In der WO 97/39894 sind Schichten beschrieben, die lösungsinhibierende Zusätze enthalten. Die Zusätze vermindern die Löslichkeit der Schicht in wäßrig-alkalischen Entwicklern in den unbelichteten Bereichen. Bei diesen Zusätzen handelt es sich neben verschiedenen Pigmenten insbesondere um kationische 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 wäßrig-alkalischen Lösungen.

[0007] 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.

[0008] 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 umweitschädliche Zersetzungsprodukte entstehen können.

[0009] 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.

[0010] 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^1 bis R^8	unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C_1-C_4)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C_1-C_4)Alkylamino-, Di(C_1-C_4)alkylaminogruppe oder eine (C_6-C_{10})Arylgruppe, die gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C_1-C_4)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C_1-C_4)Alkylamino- und/oder Di-(C_1-C_4)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,
R^9 und R^{10}	unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C_1-C_6)Alkyl-, eine (C_7-C_{16})Aralkyl- oder eine (C_6-C_{10})Arylgruppe, die jeweils gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C_1-C_4)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C_1-C_4)Alkylamino- und/oder Di(C_1-C_4)alkylaminogruppen substituiert sind, darstellen,
Z^1 und Z^2	unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine Di(C_1-C_4)alkylmethylengruppe oder eine Ethen-1,2-diylgruppe darstellen und
X^+	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.

[0011] Z^1 und Z^2 sind bevorzugt Isopropylidengruppen, d. h. Gruppen der Formel $-C(CH_3)_2-$.

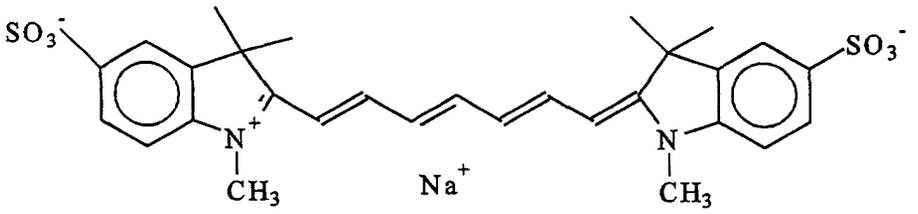
[0012] Bevorzugte Kationen sind Alkali- und Erdalkali-Kationen, speziell Natrium- und Kaliumionen, daneben auch Ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumionen.

[0013] 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.

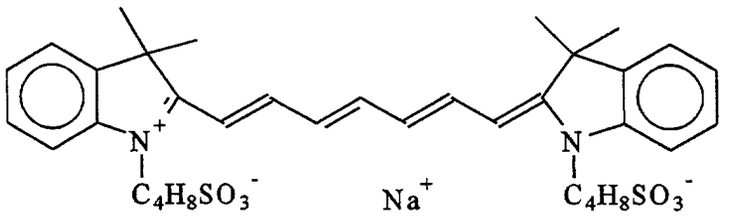
[0014] Die genannte (C_1-C_4)Alkoxygruppe ist vorzugsweise eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, während die (C_7-C_{16}) Aralkylgruppe vorzugsweise eine Benzylgruppe ist. Die Halogenatome sind allgemein Chlor-, Brom- oder Jodatome. In einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R^9 und R^{10} jeweils für eine Gruppe der Formel $-[CH_2]_n-SO_3-$, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht jeweils eine der Gruppen R^1 bis R^4 bzw. R^5 bis R^8 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_1-C_4)Alkylamino- oder Di(C_1-C_4)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.

[0015] 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).

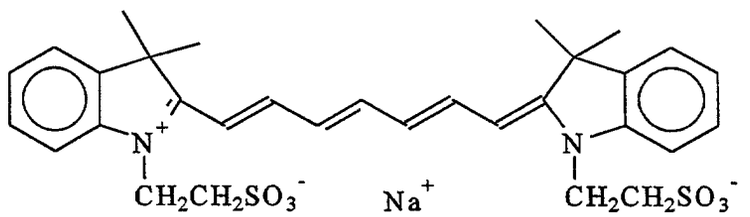
F1


SO3-
SO3-
N+
CH3
Na+
N
CH3

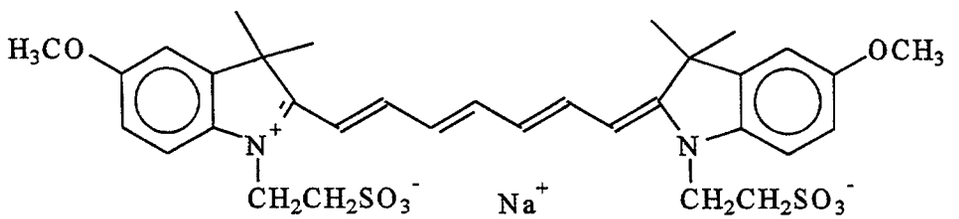
F2

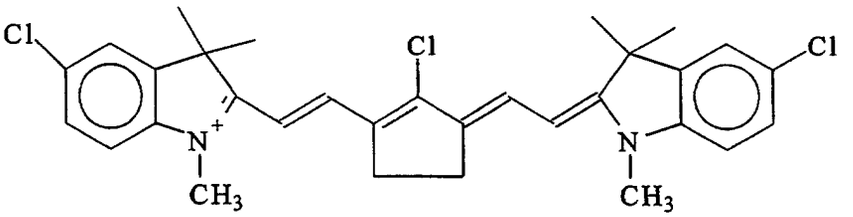

N+
C4H8SO3-
Na+
N
C4H8SO3-

F3


N+
CH2CH2SO3-
Na+
N
CH2CH2SO3-

F4


H3CO
OCH3
N+
CH2CH2SO3-
Na+
N
CH2CH2SO3-



F5* p-Toluolsulfonat

[0016] 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 wäßrig-alkalischen Entwickler erhöhen.

[0017] 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.

[0018] Das organische, polymeres Bindemittel ist vorzugsweise ein Bindemittel mit aciden Gruppen, deren pK_s-Wert bei weniger als 13 liegt. Dadurch ist gewährleisten, 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".

[0019] Der Anteil des Bindemittels beträgt im allgemeinem 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.

[0020] 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.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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 Entwicklerlösungen 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.

[0024] 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_2-Partikel oder Pigmente, enthalten. Additive zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit können in untergeordneten Mengen ebenfalls darin vorkommen.

[0025] 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, Propanol, 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.

[0026] Der Schichtträger in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist bevorzugt eine Aluminiumfolie oder ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie. Die Aluminiumoberfläche ist vorzugsweise aufgerauht, 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Zur Entwicklung können für Positiv-Platten allgemein übliche Entwickler eingesetzt werden. Bevorzugt sind Entwickler auf Silikat-Basis, die ein Verhältnis von SiO_2 zu Alkalioxid von mindestens 1 aufweisen. Dadurch ist sichergestellt, daß die Aluminiumoxidschicht des Trägers nicht geschädigt wird. Bevorzugte Alkalioxide sind Na_2O und K_2O, sowie Mischungen davon. Neben Alkalisilikaten kann der Entwickler weitere Komponenten enthalten, wie Puffersubstanzen, Komplexbildner, Entschäumer, organische Lösemittel in geringen Mengen, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Tenside und/oder Hydrotrope.

[0031] 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.

[0032] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann nötigenfalls anschließend mit geeigneten Korrekturmittel bzw. Konservierungsmittel nachbehandelt werden.

[0033] 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 UVhärtbaren Druckfarben. Eine solche thermische Nachbehandlung ist u.a. in der DE-A 14 47 963 (= GB-A 1 154 749) beschrieben.

[0034] 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.

[0035] Zuerst wurden die lösungsinhibierenden 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 lösevermittelnde 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

[0036] 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,

[0037] Die so hergestellten 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 1,9 +/- 0,1 µm.

Bestimmung der Abtragsraten ohne Nacherwärmung

[0038] Die Entwicklung erfolgte in einer Küvette bei 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. Die Entwicklungsdauer betrug 30 bis 360 Sekunden.

Tabelle 1a

Küvettenentwicklungszeit [s]	Abtragsraten ohne Nacherwärmung [g/m^2]						
	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

[0039] 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

[0040]

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

[0041] 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

[0042] 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

[0043] Es wurden Beschichtungslösungen hergestellt aus

0,87 Gt	*meta*-/*para*-Cresol/Formaldehyd-Novolak,

(fortgesetzt)

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

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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_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.

[0047] In Tabelle 3 ist die Bildwiedergabe von Rasterpunkten eines Testkeils dargestellt.

Tabelle 3

Nummer	Wiedergabe der Prozentrasterpunkte)+	Wiedergabe der offenen Rastertiefen
2a*	keine Aufentwicklung	keine Aufentwicklung
2b*	4	97
2c	3	98
2d	3	99
2e	2	98

)+: 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.

[0048] 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

[0049] 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.

[0050] 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*).

[0051] Die Beschichtungslösungen ohne bzw. mit Diazoverbindung 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.

[0052] 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).

[0053] 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_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 4

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

[0054] 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

[0055] Dieses Beispiel zeigt den Vorteil von IR-Farbstoffen mit und ohne Indikatorfarbstoffen im Vergleich zu rußsensibilisierten Aufzeichnungsmaterialien im Bezug auf mechanischen Oberflächenangriff.

[0056] 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_w 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*).

[0057] 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.

[0058] 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.

[0059] 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 Lauffläche von etwa 1 mm über das zu prüfende Material. Mit Hilfe von Gewichten wurde der Anpreßdruck wie aus der Tabelle ersichtlich eingestellt.

[0060] 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_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.

[0061] Tabelle 5 zeigt die Resultate nach der Behandlung der Aufzeichnungsmaterialien mit dem Härteprüfgerät. Entsprechend der mechanischen Empfindlichkeit der Beschichtungsoberfläche 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

[0062] Aufzeichnungsmaterialien mit zusätzlichem Indikatorfarbstoff sind weniger empfindlich gegen mechanische Einwirkungen. Die Tabelle zeigt ferner, daß IRsensibilisierte Schichten weniger abdruckempfindlich sind als rußpigmentierte.

[0063] 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

[0064] Beispiel 5 zeigt den Einfluß von IR-Absorbermischungen auf Aufzeichnungsmaterialien.

[0065] 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.

[0066] 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*).

[0067] Die jeweiligen Beschichtungslösungen wurden auf Aluminiumfolien aufgebracht, die vorher in Salzsäure aufgerauht, in Schwefelsäure anodisiert und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophiliert worden waren. Nach 2 min Trocknen bei 100°C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

[0068] 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.

[0069] 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 nach Laserbelichtung bei 830 nm	Entwicklungsverhalten nach Laserbelichtung bei 1064nm
5a	gerade Hintergrund frei	nicht entwickelbar

Tabelle 7 (fortgesetzt)

Beispiel	Entwicklungsverhalten nach Laserbelichtung bei 830 nm	Entwicklungsverhalten nach Laserbelichtung bei 1064nm
5b	Hintergrund frei	Hintergrund frei
5c*	Hintergrund frei	Hintergrund frei

[0070] 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:

[0071] Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

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

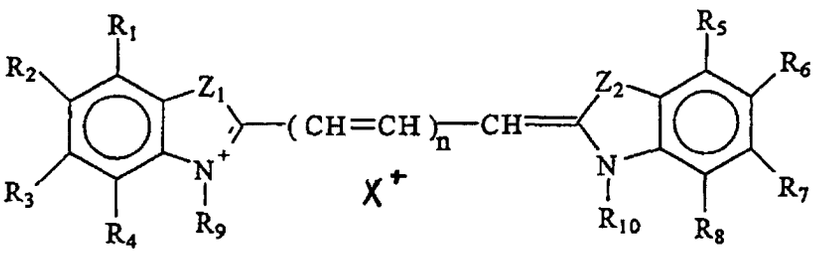
[0072] Die Lösung wurde auf den im Beispiel 5 beschriebenen Träger aufgebracht und getrocknet (2 min; 100 °C). Die Schichtdicke betrug dann 2 µm.

[0073] 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.

[0074] 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



(I)

worin

n 2 oder 3 ist,

R^1 bis R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C_1-C_4) Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C_1-C_4)Alkylamino-, Di(C_1-C_4)alkylaminogruppe oder eine (C_6-C_{10})Arylgruppe, die ggf. ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatom/en und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C_1-C_4)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C_1-C_4)Alkylamino- und/oder Di(C_1-C_4)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,

R^9 und R^{10} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C_1-C_6)Alkyl-, eine (C_7-C_{16})Aralkyl- oder eine (C_6-C_{10})Arylgruppe, die jeweils ggf. ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatom/en und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C_1-C_4)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C_1-C_4)Alkylamino- und/oder Di(C_1-C_4)alkylaminogruppen substituiert sind, darstellen,

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine Di(C_1-C_4) alkyl-methylengruppe oder eine Ethen-1,2-diylgruppe darstellen und

X^+ 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_s-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 kurzeitigen 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 11 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 wasserlöslichem polymeren Bindemittel befindet, wobei die Deckschicht eine Dicke von bis zu 5,0 µm, bevorzugt von 0,5 bis 3,0 µm, hat.

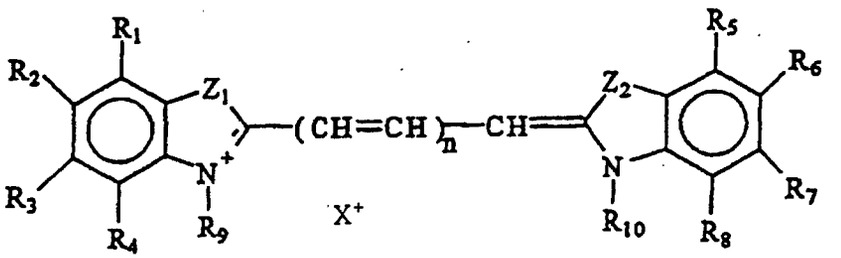
14. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das wasserlösliche polymere Bindmittel Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiftes Polyvinylacetat, Gelatine, ein Kohlehydrat oder Hydroxyethylcellulose ist.

15. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger aus einer Aluminiumfolie besteht.

16. Verfahren zur Herstellung einer Druckform, worin ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Aufzeichnungsmaterial einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15 entspricht.

Claims

1. A positive-working, radiation-sensitive mixture which contains an organic, polymeric binder which is insoluble in water but soluble or at least swellable in aqueous alkaline solution and at least one IR-absorbing dye, wherein the IR-absorbing dye is an anionic cyanine dye of the formula (I)



(I)

in which

n	is 2 or 3,
R^1 to R^8	independently represent a hydrogen or halogen atom, a sulphonate, carboxylate, phosphonate, hydroxyl, (C_1-C_4)alkoxy, nitro, amino, (C_1-C_4)alkylamino or di(C_1-C_4)alkylamino group or a (C_6-C_{10}) aryl group which in turn may be substituted by one or more halogen atoms and/or one or more sulphonate, carboxylate, phosphonate, hydroxyl, (C_1-C_4)alkoxy, nitro, amino, (C_1-C_4)alkylamino and/or di-(C_1-C_4)alkylamino groups,
R^9 and R^{10}	independently represent a straight-chain or branched (C_1-C_6)alkyl, a (C_7-C_{16})aralkyl or a (C_{10}-C_{10}) aryl group, each of which in turn may be substituted by one or more halogen atoms and/or one or more sulphonate, carboxylate, phosphonate, hydroxyl, (C_1-C_4)alkoxy, nitro, amino, (C_1-C_4) alkylamino and/or di(C_1-C_4)alkylamino groups,
Z^1 and Z^2	independently represent a sulphur atom, a di(C_1-C_4)alkylmethylene group or an ethene-1,2-diyl group and
X^+	is a cation,

with the proviso that the dye contains from 2 to 4 sulphonate, carboxylate and/or phosphonate groups but altogether not more than two sulphonate groups.

2. The radiation-sensitive mixture according to claim 1, wherein the cation is an alkali or alkaline earth cation, preferably a sodium or potassium ion, an ammonium ion or a mono-, di-, tri- or tetraalkylammonium ion.

3. The radiation-sensitive mixture according to claim 1 or 2, wherein the binder contains acidic groups having a pK_s value of less than 13.

4. The radiation-sensitive mixture according to claim 3, wherein the binder is a polycondensate of phenols or sulphamoyl- or carbamoyl-substituted aromatics with aldehydes or ketones, a reaction product of diisocyanates with diols or diamines or a polymer having units of vinylaromatics, N-aryl(meth)acrylamides or aryl (meth)acrylates, these units each furthermore containing one or more carboxyl groups, phenolic hydroxyl groups, sulphamoyl groups or carbamoyl groups.

5. The radiation-sensitive mixture according to claim 3, wherein the polycondensate is a novolak, preferably a cresol/formaldehyde or a cresol/xylenol/formaldehyde novolak, the amount of novolak preferably being at least 50% by weight, particularly preferably at least 80% by weight, based on the total weight of all binders.

6. The radiation-sensitive mixture according to any of claims 1 to 5, wherein the amount of the binder is from 40 to 99.8% by weight, preferably from 70 to 99.4% by weight, particularly preferably from 80 to 99% by weight, based in each case on the total weight of the nonvolatile components of the mixture.

7. The radiation-sensitive mixture according to any of claims 1 to 6, wherein the IR-absorbing dye results in no increase in solubility after a brief post-bake.

8. The radiation-sensitive mixture according to any of claims 1 to 7, wherein the amount of the IR-absorbing anionic cyanine dye is from 0.2 to 30% by weight, preferably from 0.5 to 20% by weight, particularly preferably from 0.6 to 10% by weight, based in each case on the total weight of the dyes of the mixture.

9. The radiation-sensitive mixture according to any of claims 1 to 8, wherein it contains two or more different anionic cyanine dyes of the formula I in order to cover the near IR wavelength range, i.e. the IR range from 700 to 1200 nm, in particular from 800 to 1100 nm.

10. The radiation-sensitive mixture according to any of claims 1 to 9, wherein it additionally contains a carbon black pigment.

11. A recording material having a substrate and a radiation-sensitive layer, wherein the layer comprises a radiation-sensitive mixture according to any of claims 1 to 11.

12. A recording material having a substrate, a layer which essentially comprises an organic, polymeric binder which is insoluble in water but soluble or at least swellable in aqueous alkaline solution, and a dye layer, wherein the dye layer essentially comprises at least one of the anionic cyanine dyes according to claim 1.

13. The recording material as claimed in claim 11 or 12, wherein an overcoat comprising at least one water-soluble polymeric binder is present on the radiation-sensitive layer or on the dye layer, the overcoat having a thickness of up to 5.0 μm, preferably from 0.5 to 3.0 μm.

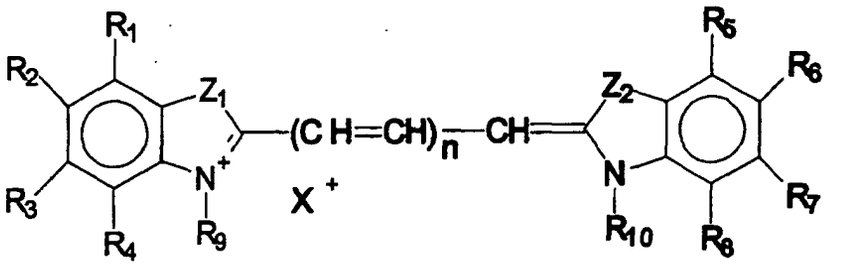
14. The recording material according to claim 13, wherein the water-soluble polymeric binder is polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, partially hydrolyzed polyvinyl acetate, gelatine, a carbohydrate or hydroxyethylcellulose.

15. The recording material according to any of claims 11 to 13, wherein the substrate comprises an aluminium foil.

16. A process for the preparation of a printing plate, in which a radiation-sensitive recording material according to any of the preceding claims is exposed imagewise to infrared radiation and then developed with an aqueous alkaline solution, wherein the recording material corresponds to one or more of claims 12 to 15.

Revendications

1. Un mélange photosensible à effet positif contenant un liant organique polymère insoluble dans l'eau mais soluble ou au moins apte à gonfler dans une solution alcaline aqueuse ainsi qu'au moins un colorant absorbant les rayons IR, **caractérisé en ce que** ledit colorant absorbant les rayons IR est un colorant de cyanine anionique répondant à la formule (I)



(I)

dans laquelle

n	est égal à 2 ou 3,
R^1 à R^8	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe sulfonate, carboxylate, phosphonate, hydroxyle, un groupe alcoxy en C_1-C_4, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe alkylamino en C_1-C_4 ou dialkylamino en C_1-C_4 ou un groupe aryle en C_6-C_{10} qui est éventuellement substitué à son tour par un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou un ou plusieurs groupes sulfonate, carboxylate, phosphonate, hydroxyle, alcoxy en C_1-C_4 , nitro, amino, alkylamino en C_1-C_4 et/ou dialkylamino en C_1-C_4,
R^9 et R^{10}	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_6, aralkyle en C_7-C_{16} ou aryle en C_6-C_{10} à chaîne droite ou à chaîne ramifiée, qui sont chacun éventuellement substitués à leur tour par un ou plusieurs atomes d'halogène et/ou un ou plusieurs groupes sulfonate, carboxylate, phosphonate, hydroxyle, alcoxy en C_1-C_4, nitro, amino, alkylamino en C_1-C_4 et/ou dialkylamino en C_1-C_4,
Z^1 et Z^2	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome de soufre, un groupe méthylène de dialkyle en C_1-C_4 ou un groupe éthène-1,2-diyle et
X^+	représente un cation,

à condition que le colorant contienne 2 à 4 groupes sulfonate, carboxylate et/ou phosphonate mais ne contienne pas plus que deux groupes sulfonate au total.

2. Mélange photosensible selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit cation est un cation de métaux alcalins ou de métaux alcalino-terreux, de préférence un ion sodium ou potassium, un ion ammonium ou un ion mono-, di-, tri- ou tétraalkylammonium.

3. Mélange photosensible selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit liant contient des groupes acides dont la valeur pK_s est inférieure à 13.

4. Mélange photosensible selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit liant est un polycondensat de phénols ou d'aromates substitués par un groupe sulfamoyle ou carbamoyle avec des aldéhydes ou des cétones, un produit réactionnel de diisocyanates avec des diols ou des diamines ou un polymère comprenant des unités d'aromates de vinyle, de N-aryl(méth)acrylamides ou de (méth)acrylates d'aryle, ces unités présentant chacune encore un ou plusieurs groupes carboxyle, un ou plusieurs groupes hydroxyle phénoliques, un ou plusieurs groupes sulfamoyle ou un ou plusieurs groupes carbamoyle.

5. Mélange photosensible selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** ledit polycondensat est une novolaque, de préférence une novolaque de crésol-formaldéhyde ou de crésol-xylénol-formaldéhyde, la fraction de la 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.

6. Mélange photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la fraction du liant s'élève de 40 à 99,8% en poids, de préférence de 70 à 99,4% en poids, de manière particulièrement préférée de 80 à 99% en poids, chaque fois rapportés au poids total des constituants non volatils du mélange.

7. Mélange photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** ledit colorant

absorbant les rayons IR ne provoque aucune augmentation de la solubilité après une cuisson ultérieure de courte durée.

8. Mélange photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la fraction des colorants de cyanine anioniques absorbant les rayons infrarouge s'élève de 0,2 à 30 % en poids, de préférence de 0,5 à 20 % en poids, de manière particulièrement préférée de 0,6 à 10% en poids, chaque fois rapportés au poids total des matières solides du mélange.

9. Mélange photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'**il contient deux ou plusieurs colorants de cyanine anioniques différents répondant à la formule I afin de recouvrir la région des longueurs d'onde de l'infrarouge proche, à savoir la région de l'infrarouge de 700 à 1200 nm, particulièrement de 800 à 1100 nm.

10. Mélange photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'**il contient en outre un pigment de noir de carbone.

11. Matériau d'enregistrement comprenant un support et une couche photosensible, **caractérisé en ce que** la couche est constituée d'un mélange photosensible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11.

12. Matériau d'enregistrement comprenant un support, une couche constituée essentiellement d'un liant organique polymère qui est insoluble dans l'eau mais soluble ou au moins apte à gonfler dans solution alcaline aqueuse, ainsi qu'une couche de colorant, **caractérisé en ce que** la couche de colorant est constituée essentiellement d'au moins un des colorants de cyanine anioniques tels que définis dans la revendication 1.

13. Matériau d'enregistrement selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce qu'**une couche protectrice constituée d'au moins un liant polymère hydrosoluble est présente sur la couche photosensible ou sur la couche de colorant, ladite couche protectrice présentant une épaisseur s'élevant jusqu'à 5,0 μm, de préférence de 0,5 à 3,0 μm.

14. Matériau d'enregistrement selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** ledit liant polymère hydrosoluble est un alcool polyvinylique, la polyvinylpyrrolidone, un polyvinylacétate partiellement saponifié, la gélatine, un hydrate de carbone ou l'hydroxyéthylcellulose.

15. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce que** le support est constitué d'une feuille d'aluminium.

16. Procédé pour la confection d'une forme imprimante, selon lequel un matériau d'enregistrement photosensible tel que défini dans les revendications est exposé en forme d'image à un rayonnement infrarouge et développé par la suite dans une solution alcaline aqueuse, **caractérisé en ce que** le matériau d'enregistrement est conforme à une ou plusieurs des revendications 12 à 15.