



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 07 451 A1** 2004.09.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 07 451.1**

(22) Anmeldetag: **21.02.2003**

(43) Offenlegungstag: **16.09.2004**

(51) Int Cl.⁷: **G03F 7/028**
G03F 7/029, G03F 7/031

(71) Anmelder:

**Kodak Polychrome Graphics GmbH, 37520
Osterode, DE**

(72) Erfinder:

**Baumann, Harald, 37520 Osterode, DE; Dwars,
Udo, 37412 Herzberg, DE; Flugel, Michael, 37520
Osterode, DE**

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Strahlungsempfindliche Zusammensetzungen und darauf basierende bebilderbare Elemente**

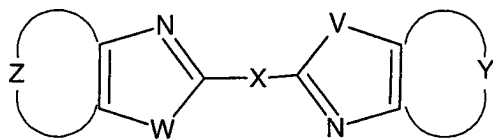
(57) Zusammenfassung: Strahlungsempfindliches Element, umfassend

(a) ein oder mehrere Arten Monomere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,

(b) mindestens einen Sensibilisator,

(c) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei CX₃ Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbiimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Alkyltriarylboraten; Benzoinethern; Benzoinestern; Trihalogenmethylarylsulfonen; Aminen; N,N-Dialkylaminobenzoesteren; aromatischen Sulfonyhalogeniden; Trihalogenmethylsulfonen; Imiden; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; α-Hydroxy- und α-Amino-Acetophenonen und Oniumsalzen; und

(d) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten, ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen Sensibilisator um eine Verbindung der Formel (I) handelt:



wobei X eine Spacergruppe ist, die mindestens eine zu den
...

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, insbesondere strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, die Bisoxazol-Derivate oder Analoge davon als Sensibilisator enthalten. Die Erfindung betrifft außerdem darauf basierende bebilderbare Elemente, ein Verfahren zur Herstellung solcher Elemente, ein Verfahren zur Bebildung solcher Elemente und ein bebildertes Element, wie z.B. eine lithographische Druckform.

[0002] Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

[0003] Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten, wobei ein Film auf den Plattenvorläufer – zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum – aufgebracht wird. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle belichtet. Alternativ kann die Platte auch ohne Film digital, z.B. mit einem UV-Laser, belichtet werden. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht erreicht, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während, der vom Licht nicht erreichte Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

[0004] Lichtempfindliche Gemische werden seit Jahren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von lichtempfindlichen Materialien, wie z.B. Druckplattenvorläufern, verwendet. Speziell für neuere Anwendungen (z.B. bei Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im nahen UV- und sichtbaren Spektralbereich benötigt, so dass die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es ebenfalls wichtig, dass Strahlungsquellen niedriger Intensität verwendet werden können, die kostengünstiger und zuverlässiger sind als Strahlungsquellen hoher Intensität. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von lichtempfindlichen Gemischen, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, zu erhöhen.

[0005] DE-A-3021599 offenbart strahlungsempfindliche Zusammensetzungen, die ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten sowie ein 2-(Halogenmethyl-phenyl)-4-halogen-oxazol-Derivat als Photoinitiator. Die Effizienz des Photoinitiators ist jedoch ungenügend.

[0006] US-A-3912606 beschreibt UV-härtbare Zusammensetzungen für Filme und Überzüge, die neben ethylenisch ungesättigten Monomeren einen Photoinitiator, ausgewählt aus Halogenalkylbenzoxazolen, -benzimidazolen und -benzothiazolen enthalten. Auch bei diesen Zusammensetzungen ist die Effizienz des Photoinitiators ungenügend.

[0007] EP-A-07413333 beschreibt photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die neben ethylenisch ungesättigten Monomeren und organischen Bindemitteln eine Kombination aus einem optischen Aufheller und einem Photoinitiator, ausgewählt aus Acyl- und Diacyl-phosphinoxiden, enthalten. Als optische Aufheller sind solche genannt, die eine Stilben-, Triazin-, Thiazol-, Benzoxazol-, Coumarin-, Xanthen-, Triazol-, Oxazol-, Thiophen- oder Pyrazolineinheit enthalten. Diese photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zeigen jedoch nach heutigen Maßstäben keine ausreichende Empfindlichkeit.

[0008] US-A-3647467 beschreibt „photoaktivierbare“ Zusammensetzungen, die ein Hexaarylbiimidazol und eine heterocyclische Verbindung Ar^1-G-Ar^2 (wobei Ar^1 ein Arylrest mit 6–12 Ringkohlenstoffatomen ist, Ar^2 entweder Ar^1 oder ein Rest Arylen-G- Ar^1 ist und G ein zweiwertiger Furan-, Oxazol- oder Oxadiazolring ist) enthalten. Die Strahlungsempfindlichkeit dieser Zusammensetzungen ist jedoch für heutige Ansprüche nicht aus-

reichend.

[0009] In DE-OS-1120875 und EP-A-0129059 werden Oxazol-Derivate als photoleitende Substanzen bei elektrophotographischen Elementen verwendet.

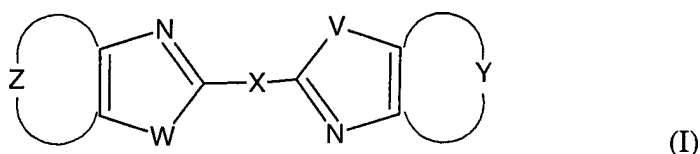
[0010] In US-A-3652275 werden 2-Mercaptobenzoxazole als Kettenverlängerungsmittel in „photoaktivierbaren“ Zusammensetzungen, die Hexaarylbiimidazol und Bis(p-aminophenyl...- α , β -ungesättigte) Ketone enthalten, eingesetzt. Auch bei dieser Kombination ist die erreichte Lichtempfindlichkeit zu gering.

[0011] Es ist die Aufgabe der Erfindung, strahlungsempfindliche Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die zu strahlungsempfindlichen Elementen mit hoher Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit und – im Falle von Druckplatten – hoher Auflagenleistung auf der Druckmaschine, führen.

[0012] Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

- (a) ein oder mehrere Arten Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,
- (b) mindestens einen Sensibilisator,
- (c) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei CX_3 Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbiimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Alkyl-triarylboraten; Benzoinethern; Benzoinestern; Trihalogenmethylarylsulfonen; Aminen; N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; aromatischen Sulfonylhalogeniden; Trihalogenmethylsulfonen; Imiden; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; α -Hydroxy- und α -Amino-Acetophenonen und Oniumsalzen; und
- (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren,

dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen Sensibilisator um eine Verbindung der Formel (I) handelt



wobei X eine Spacergruppe ist, die mindestens eine zu den Heterocyclen konjugierte C-C Doppelbindung umfasst,

Y und Z unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten aromatischen Ring darstellen und

V und W unabhängig voneinander aus O, S und NR ausgewählt werden, wobei R aus einem Alkyl-, Aryl- und Aralkylrest ausgewählt wird, welche gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können.

[0013] Soweit nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem Alkylrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer gesättigter Kohlenwasserstoffrest verstanden, der vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, und insbesondere bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Der Alkylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 oder 1 Substituent), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), CN, NO_2 , NR'_2 , $COOR'$ und OR' , aufweisen (R' bedeutet unabhängig ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest). Die vorstehende Definition gilt auch für die Alkyleinheit eines Aralkylrestes und eines Alkoxyrestes.

[0014] Im Rahmen dieser Erfindung wird – soweit nicht anders definiert – unter einem Arylrest ein aromatischer carbocyclischer Rest mit einem oder mehreren kondensierten Ringen verstanden, der vorzugsweise 5 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist. Der Arylrest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten (vorzugsweise 0 bis 3), zum Beispiel ausgewählt aus Halogenatomen, Alkylresten, Alkoxyresten, CN, NO_2 , NR'_2 , $COOR'$ und OR' , aufweisen (wobei jedes R' unabhängig aus Wasserstoff und Alkyl ausgewählt wird). Die vorstehende Definition gilt auch für die Aryleinheit eines Aralkylrestes und eines Aryloxyrestes. Bevorzugte Beispiele sind ein Phenylrest und ein Naphthylrest, welche gegebenenfalls substituiert sein können.

[0015] Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem ankondensierten Ring oder Ringsystem ein Ring verstanden, der mit dem Ring, an den er kondensiert ist, zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat.

[0016] Als ethylenisch ungesättigte Monomere, Oligomere und Polymere können alle Monomere, Oligomere und Polymere verwendet werden, die radikalisch polymerisierbar sind und die mindestens eine C-C-Doppelbindung besitzen. Es können auch Monomere/ Oligomere/Polymere mit C-C-Dreifachbindungen verwendet

werden, sie sind aber nicht bevorzugt. Geeignete Verbindungen sind dem Fachmann gut bekannt und können ohne spezielle Limitierungen in der vorliegenden Erfindung genutzt werden. Bevorzugt sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, der Itaconsäure, der Croton- und Isocrotonsäure, der Maleinsäure und der Fumarsäure mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen in Form von Monomeren, Oligomeren oder Prepolymeren. Sie können in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomere geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantriacyrat und -methacrylat, Pentaerythrittriacyrat und -methacrylat, Dipentaerythritmonohydroxypentaacyrat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacyrat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacyrat und -methacrylat, Ditrithylolpropanetraacyrat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacrylat und -methacrylat, Triethylenglykoldiacrylat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacrylat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind beispielsweise auf Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und -methacrylate oder ungesättigte Polyesterharze.

[0017] Neben Monomeren und/oder Oligomeren können auch Polymere verwendet werden, die radikalisch polymerisierbare C-C-Doppelbindungen in der Haupt- oder Seitenkette enthalten. Beispiele hierfür sind Reaktionsprodukte von Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymeren mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten (siehe z.B. DE-A-4311738); (Meth)acrylsäurepolymere, teilweise oder vollständig verestert mit Allylalkohol (siehe z.B. DE-A-3332640); Reaktionsprodukte von polymeren Polyalkoholen mit Isocyanato(meth)acrylaten; ungesättigte Polyester; (meth)acrylat terminierte Polystyrole; Poly(meth)acrylsäureester; Poly(meth)acrylsäuren; Poly(meth)acrylamide; (Meth)acrylsäurepolymere, teilweise oder vollständig verestert mit Epoxiden, die radikalisch polymerisierbare Gruppen enthalten; und Polyether. Das Präfix „(meth)“ indiziert in diesem Zusammenhang, dass sowohl Derivate der Acrylsäure als auch der Methacrylsäure benutzt werden können.

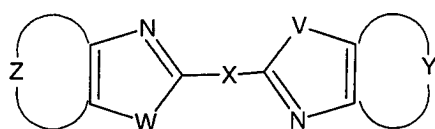
[0018] Weitere geeignete C-C- ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind z.B. in EP-A-1 176 007 beschrieben.

[0019] Es ist natürlich möglich, verschiedene Arten von Monomeren oder Oligomeren oder Polymeren im Gemisch einzusetzen, ebenso sind auch Gemische von Monomeren und Oligomeren und/oder Polymeren erfindungsgemäß einsetzbar, sowie Gemische von Oligomeren und Polymeren. Der Gewichtsanteil der radikalisch polymerisierbaren Monomere/Oligomere/Polymere beträgt vorzugsweise 5 bis 95 Gew.%, bei Verwendung von Monomeren/Oligomeren besonders bevorzugt 20 bis 85 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht einer strahlungsempfindlichen Beschichtung, hergestellt aus der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzung. Der Ausdruck „Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung“ ist somit im Rahmen dieser Erfindung gleichbedeutend mit „Feststoffe der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung“.

[0020] Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Sensibilisator eine Verbindung verstanden, die bei der Belichtung Strahlung absorbieren kann, aber allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, keine Radikale bilden kann.

[0021] In der vorliegenden Erfindung kann ein Sensibilisator oder ein Gemisch aus zwei oder mehr eingesetzt werden.

[0022] Erfindungsgemäß wird als Sensibilisator eine Verbindung der Formel (I) eingesetzt,



(I)

in der X eine Spacergruppe ist, die mindestens eine zu den Heterocyclen konjugierte C-C Doppelbindung umfasst,

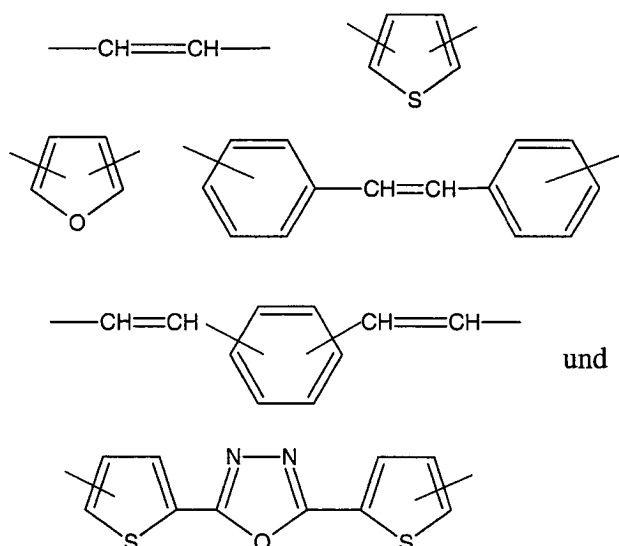
Y und Z unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten aromatischen Ring darstellen, und

V und W unabhängig voneinander aus O, S und NR ausgewählt werden, wobei R ein Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest, welche gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können, ist.

Vorzugsweise gilt V = W mit der Bedeutung O oder NR.

R ist vorzugsweise ein C₁-C₁₂ Alkylrest.

[0023] Die Spacergruppe X kann eine kettenförmige oder cyclische Einheit sein oder eine Kombination davon. Sie wird vorzugsweise ausgewählt aus: Phenylen, welches gegebenenfalls 1 oder mehr benzokondensierte aromatische Ringe aufweist (z.B. Naphthylen), wobei sich die Verknüpfungsstellen zu den beiden Heterocyclen am gleichen Ring oder an verschiedenen befinden können,



[0024] Bei den gezeigten Sechsringen ist bevorzugt, dass die Verknüpfungsstellen in 1,4-Stellung sind, bei den Fünfringen ist 2,5-Stellung bevorzugt. Die gezeigten 5- und 6-Ringe können gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten wie z.B. C₁-C₁₀ Alkylreste und Halogenatome aufweisen, auch wenn diese bei den vorstehenden Formeln nicht gezeigt sind.

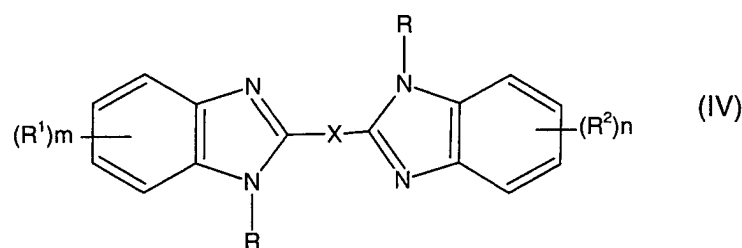
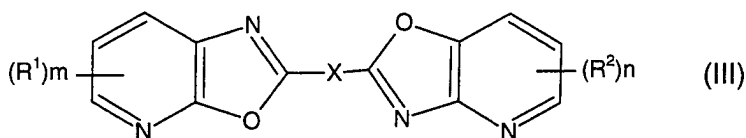
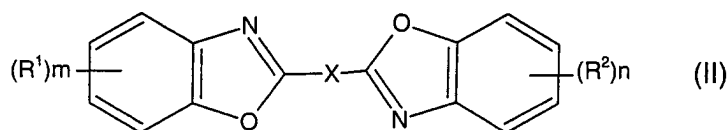
R¹ und R² werden vorzugsweise unabhängig aus -NR³₂, einem Alkoxyrest und einem Alkylrest ausgewählt.

R³ ist vorzugsweise ein C₁-C₁₀ Alkylrest.

R⁴ ist vorzugsweise ein C₁-C₁₀ Alkylrest.

Y und Z stellen vorzugsweise ankondensierte Benzolringe dar, die gegebenenfalls substituiert sein können.

[0025] Bevorzugte Sensibilisatoren werden durch die Formeln (II), (III) und (IV) dargestellt:



wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 (vorzugsweise 0 oder 1) ist, jedes R¹ und R² unabhängig aus einem Halogenatom, einem Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Aralkyloxyrest, einem gesättigten oder nicht-aromatischen ungesättigten carbocyclischen Ring, ankondensierten Arylrest, -SO₃H, -NR³₂, -COOR⁴ und -COR⁴ ausgewählt wird,

jedes R³ unabhängig ein Wasserstoffatom oder Alkylrest ist und jedes R⁴ unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl- und einem Arylrest ausgewählt wird, und

X und R wie vorstehend definiert sind.

[0026] Die erfindungsgemäß verwendeten Sensibilisatoren können nach dem Fachmann wohl bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise sei hier auf A. Dorlars et al., Angew. Chemie, Bd. 87 (1975), 693–707 verwiesen; die darin aufgezeigten Verfahren lassen sich durch entsprechende Variation der verwendeten Ausgangsprodukte auch für die Synthese dort nicht explizit beschriebener Verbindungen einsetzen.

[0027] Die Sensibilisatoren werden in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet.

[0028] Die Menge des/r Sensibilisators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt bzw. das Trockenschichtgewicht einer aus der

Zusammensetzung hergestellten Beschichtung, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew. %.

[0029] Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Coinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Bestrahlung im Wesentlichen selbst nicht absorbieren kann, aber gemeinsam mit den erfindungsgemäß verwendeten strahlungsabsorbierenden Sensibilisatoren Radikale bildet. Erfindungsgemäß werden die Coinitiatoren aus Aminen, wie Alkanolaminen; Oniumsalzen, wie z.B. Ammoniumsalzen, Diaryliodoniumsalzen, Triarylsulfoniumsalzen, Aryldiazoniumsalzen und N-Alkoxyppyridiniumsalzen; N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon (z.B. N-Phenylglycin); aromatischen Sulfonylhalogeniden; Trihalogenmethylsulfonen; Imiden wie N-Benzoyloxyphthalimid; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; N-Aryl-, S-Aryl- oder O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom der Aryleinheit gebunden ist (z.B. Anilinodiessigsäure und Derivate davon und andere in US-A-5,629,354 beschriebene Coinitiatoren); einem Hexaarylbiimidazol wie z.B. die in US-A-3,552,973 beschriebenen; Thiolverbindungen (z.B. Mercaptobenzthiazol, Mercaptobenzimidazol und Mercaptotriazol); 1,3,5-Triazinderivate mit 1 bis 3 CX₃-Gruppen (wobei jedes X unabhängig voneinander aus einem Chlor- und einem Bromatom ausgewählt wird, vorzugsweise ein Chloratom ist), wie z.B. 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-Methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Methoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, 2-(4-Ethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin; Oximether und Oximester, wie z.B. solche, die sich von Benzoin ableiten, α-Hydroxy- oder α-Amino-Acetophenone, Alkyltriarylboraten; Trihalogenine-thylarylsulfonen; Benzoinethern und Benzoinestern; Metallocene (vorzugsweise Titanocene, und besonders bevorzugt solche mit 2 fünfgliedrigen Cyclodienylgruppen, wie z.B. Cyclopentadienylgruppen und ein oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten mit mindestens einem ortho-Fluoratom und gegebenenfalls außerdem einer Pyrrolgruppe, wie Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium und Dicyclopentadienbis-2,4,6-trifluorphenyl-titan oder -zirkon), und Peroxiden (z.B. die in EP-A-1 035 435 als Aktivator vom Typ eines organischen Peroxides aufgelisteten) ausgewählt.

[0030] Als für die erfindungsgemäß eingesetzten Sensibilisatoren der Formel (I) nicht geeignete Coinitiatoren haben sich Acylphosphinoxide und Diacylphosphinoxide erwiesen.

[0031] In der vorliegenden Erfindung kann einer der vorstehenden Coinitiatoren oder ein Gemisch davon eingesetzt werden.

[0032] Die Menge des/r Coinitiators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise bei 0,2 bis 25 Gew. %, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew. %.

[0033] Gegebenenfalls kann die strahlungsempfindliche Beschichtung der vorliegenden Erfindung außerdem ein Bindemittel oder Bindemittelgemisch enthalten. Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Polyvinylacetalen, Acrylpolymeren, Polyurethanen und deren Copolymeren. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel Säuregruppen enthält, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Am meisten bevorzugt sind Acrylpolymeren. Bindemittel mit Säuregruppen weisen vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 20 bis 180 mg KOH/g Polymer auf. Gegebenenfalls kann das Bindemittel Gruppierungen enthalten, die in der Lage sind, eine Cycloadition (z.B. Photocycloadition) zu durchlaufen. Die Menge des Bindemittels ist nicht besonders beschränkt und liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 90 Gew. %, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew. %.

[0034] Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem kleine Mengen eines Thermopolymerisationsinhibitors enthalten. Geeignete Beispiele für Inhibitoren der unerwünschten Thermopolymerisation sind z.B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-cresol, Pyrrolgalol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitrosophenylhydroxylaminsalze. Die Menge des nicht absorbierbaren Polymerisationsinhibitors in der strahlungsempfindlichen Beschichtung beträgt vorzugsweise 0 Gew. % bis 5 Gew. %, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew. %. Vielfach gelangen solche Inhibitoren über kommerzielle Monomere oder Oligomere in die strahlungsempfindliche Beschichtung und werden daher nicht ausdrücklich ausgewiesen.

[0035] Außerdem kann die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Beschichtung Farbstoffe oder Pigmente zum Anfärben der Schicht enthalten. Beispiele des Farbmittels sind z.B. Phthalocyaninpigmente, Azopigmente, Ruß und Titandioxid, Ethylviolett, Kristallviolett, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Die Menge des Farbmittels beträgt vorzugsweise 0 bis 20 Gew. %, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew. %.

[0036] Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Schicht kann die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem weitere Additive wie Weichmacher oder anorganische Füllstoffe enthalten. Geeignete Weichmacher umfassen z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Dioctyladipat, Dibutylsebakat, Triacetylglycerin und Tricresylphosphat. Die Menge an Weichmacher ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 0 bis 10 Gew. %, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 Gew. %.

[0037] Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem bekannte Kettenübertragungsmittel enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew. %, bezogen auf das Trockenschichtgewicht,

verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0038] Außerdem kann die strahlungsempfindliche Beschichtung Leucofarbstoffe enthalten, wie z.B. Leukokristallviolett und Leucomalachitgrün. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0039] Des weiteren kann die strahlungsempfindliche Beschichtung oberflächenaktive Mittel enthalten. Geeignete Beispiele sind siloxanhaltige Polymere, fluorhaltige Polymere und Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

[0040] Weitere optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung sind z.B. anorganische Füllstoffe, wie z.B. Al_2O_3 und SiO_2 (sie liegen vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%).

[0041] Belichtungsindikatoren, wie z.B. 4-Phenylazodiphenylamin, können ebenfalls als optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung vorhanden sein; ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht.

[0042] Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

[0043] Insbesondere bei der Herstellung von Druckformvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Drucksachen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

[0044] Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise mindestens einer Behandlung ausgewählt aus Aufrauung (z.B. durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. mit einem Salzsäureelektrolyten), Anodisierung (z.B. in Schwefelsäure oder Phosphorsäure) und Hydrophilisierung unterworfen.

[0045] Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers kann dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck "Träger" auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z.B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

[0046] Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

[0047] Die strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements mit üblichen Beschichtungsverfahren (z.B. Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung, Beschichtung mittels Rakel) auf die Oberfläche des Trägers aufgebracht. Es ist auch möglich, die strahlungsempfindliche Zusammensetzung auf beide Seiten des Trägers aufzubringen; es ist jedoch bevorzugt, dass bei den erfindungsgemäßen Elementen nur auf einer Seite des Trägers eine strahlungsempfindliche Beschichtung aufgebracht wird.

[0048] Die strahlungsempfindliche Zusammensetzung enthält dafür ein oder mehrere organische Lösungsmittel.

[0049] Als Lösungsmittel sind niedere Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol), Glykoletherderivate (z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldimethylether, Propylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Propylenglykolmonomethyletheracetat, Propylenglykolmonoethyletheracetat, Ethylenglykolmonoisopropyletheracetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether), Ketone (z.B. Diacetonalkohol, Acetylaceton, Aceton, Methylethylketon, Cyclohexanon, Methyl-iso-butylketon), Ester (z.B. Methylactat, Ethylactat, Essigsäureethylester, 3-Methoxypropylacetat und Essigsäurebutylester), Aromate (z.B. Toluol und Xylol), Cyclohexan, 3-Methoxy-2-propanol, 1-Methoxy-2-propanol, Methoxymethoxyethanol, γ -Butyrolacton und dipolar aprotische Lösungsmittel (z.B. THF, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon) geeignet. Der Feststoffgehalt des aufzubringenden strahlungsempfindlichen Gemisches hängt vom verwendeten Beschichtungsverfahren ab und beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%.

[0050] Das zusätzliche Aufbringen einer wasserlöslichen sauerstoff-sperrenden Deckschicht auf die strah-

lungsempfindliche Schicht kann von Vorteil sein. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u.a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylmethylether, ring-geöffnete Copolymere von Maleinsäureanhydrid und einem Comonomer wie Methylvinylether, Polyacrylsäure, Celluloseether, Gelatine etc.; bevorzugt ist Polyvinylalkohol. Vorzugsweise wird die Zusammensetzung für die sauerstoffsperrende Deckschicht in Form einer Lösung in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgebracht; auf jeden Fall wird das Lösungsmittel so ausgewählt, dass sich die bereits vorhandene strahlungsempfindliche Beschichtung dabei nicht auflöst. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z.B. 0,1 bis 6 g/m² betragen, und besonders bevorzugt 0,5 bis 6 g/m². Die erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufer haben jedoch auch ohne Deckschicht exzellente Eigenschaften. Die Deckschicht kann auch Mattierungsmittel (d.h. organische oder anorganischen Partikel mit 2 bis 20 µm Teilchengröße) enthalten, die bei Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern. Um die Haftung der Deckschicht auf der strahlungsempfindlichen Schicht zu verbessern, kann die Deckschicht Haftvermittler, wie z.B. Poly(vinylpyrrolidon)poly(ethylenimin) und Poly(vinylimidazol), enthalten.

[0051] Geeignete Deckschichten sind z.B. in WO 99/06890 beschrieben.

[0052] Die so hergestellten strahlungsempfindlichen Elemente werden in der dem Fachmann bekannten Weise mit UV-Strahlung einer Wellenlänge von > 300 nm (vorzugsweise 350–450 nm) bildweise belichtet und anschließend mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt. Von besonderem Interesse sind als Strahlungsquelle UV-Laserdioden, die UV-Strahlung im Bereich um 405 nm (z.B. 405 ± 10 nm) emittieren. Nach dem bildweisen Belichten, d.h. vor dem Entwickeln, kann eine Wärmebehandlung bei 50 bis 180°C, vorzugsweise 90–150°C, vorgenommen werden. Die entwickelten Elemente können auf übliche Weise mit einem Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt werden. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymeren, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

[0053] Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen (z.B. bei Druckplatten) die mechanische Festigkeit der nach der Entwicklung verbliebenen Beschichtungsteile durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder Kombination von Einbrennen und Flutbelichtung (z.B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung das entwickelte Element zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nichtbildstellen so schützt, dass die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung ist z.B. in US-A-4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen wird bei einer Temperatur im Bereich von 150–250°C vorgenommen. Elemente, wie Druckplatten, die aus erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elementen hergestellt wurden, zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

[0054] Die strahlungsempfindlichen Elemente gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch ausgezeichnete Stabilität bei Gelblichtbedingungen, hohe Lichtempfindlichkeit und ausgezeichnetes Auflösungsvermögen bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit aus. Im Falle von Druckplattenvorläufern zeigen die entwickelten Druckplatten ausgezeichnete Abriebbeständigkeit, wodurch hohe Auflagen möglich sind.

[0055] Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiele 1 bis 5 und Vergleichsbeispiele 1 bis 5

[0056] Eine elektrochemisch (in HCl) aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen und nach dem Trocknen mit einer wie in Tabelle 1 beschriebenen Lösung beschichtet und getrocknet.

Tabelle 1:

1,02 g	eines Terpolymers hergestellt durch Polymerisation von 470 Gewichtsteilen Styrol, 336 Gewichtsteilen Methylethylmethacrylat und 193 Gewichtsteilen Methacrylsäure, 30 %ige Lösung in 1-Methoxy-2-propanol
0,1 g	Kayamer PM-2 (1 mol Phosphorsäure verestert mit 1,5 mol Hydroxyethylmethacrylat von Coa Corp. Ltd., Japan)
0,2 g	Mercapto-3-triazol
3,92 g	einer 80%igen Methylethylketon-Lösung eines Urethanacrylats hergestellt durch Umsetzung von Desmodur N 100® (erhältlich von Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittriacrylat; Doppelbindungsgehalt: 0,5 Doppelbindungen pro 100 g, wenn alle Isocyanatgruppen komplett mit den Hydroxygruppen enthaltenen Acrylaten abreagiert haben
0,45 g	Ditrimethylolpropanetraacrylat
1,25 g	einer Dispersion in 1-Methoxy-2-propanol enthaltend 7,25 Gew.% Kupferphthalocyanin und 7,25 Gew.% eines Polyvinylacetal-Bindemittels enthaltend 39,9 mol% Vinylalkoholgruppen, 1,2 mol% Vinylacetatgruppen, 15,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von 4-Formylbenzoesäure
Y g	Co-Initiator gemäß Tabelle 2
X g	Sensibilisator gemäß Tabelle 2
20 ml	1-Methoxy-2-propanol
16 ml	Methanol
25 ml	Methylethylketon

[0057] Die Lösung wurde filtriert, auf den lithographischen Träger aufgebracht und die Beschichtung 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht der Photopolymerschicht betrug etwa 1,5 g/m².

[0058] Die erhaltenen Proben wurden durch Beschichten mit einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol) (Airvol 203 von Airproducts, mit einem Hydrolysegrad von 88%) mit einer Deckschicht versehen; die Deckschicht wies nach dem Trocknen bei 90°C für 4 Minuten ein Trockenschichtgewicht von etwa 3 g/m² auf.

[0059] Der Druckplattenvorläufer wurde mit einer Wolframlampe mit einem Metallinterferenzfilter für 405 nm durch einen Graukeil mit einer Dichte im Bereich vom 0,15 bis 1,95, wobei die Dichteinkremente etwa 0,15 betrugen (UGRA Keil), mit 1 µW/cm² belichtet. Unmittelbar nach dem Belichten wurde die Platte für 2 Minuten in einem Ofen bei 90°C erhitzt.

[0060] Anschließend wurde die belichtete Platte 30 Sekunden mit einer Entwicklerlösung behandelt, welche enthielt:

3,4 Gewichtsteile Rewopol NLS 28® (erhältlich von REWO)

1,1 Gewichtsteile Diethanolamin

1,0 Gewichtsteile Texapon 842® (erhältlich von Henkel)

0,6 Gewichtsteile Nekal BX Paste® (erhältlich von BASF)

0,2 Gewichtsteile 4-Toluolsulfonsäure und

93,7 Gewichtsteile Wasser

[0061] Anschließend wurde die Entwicklerlösung nochmals 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurde die Platte im nassen Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

[0062] Zur Beurteilung der Lagerbeständigkeit der Platten wurden die unbelichteten Druckplattenvorläufer 60 Minuten bei 90°C in einem Ofen gelagert, dann belichtet und wie vorstehend beschrieben entwickelt (Lagerbeständigkeitstest).

[0063] Zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte wurde eine bildgebende Schicht auf eine Aluminiumfolie wie vorstehend beschrieben aufgebracht, belichtet, erhitzt, entwickelt und nach dem Spülen mit Wasser die entwickelte Platte abgerieben und mit einer wässrigen Lösung von 0,5% Phosphorsäure und 6% Gummiarabikum gummiert. Die so hergestellte Platte wurde in eine Bogenoffsetdruckmaschine eingespannt und eine abrasive Druckfarbe (Offset S 7184 erhältlich von Sun Chemical, enthaltend 10% Kaliumcarbonat) verwendet.

[0064] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Beispiel	Art und Menge des Sensibilisators X	Art und Menge des Co-Initiators Y	Belichtungszeit [sec]	Graukeil 405nm ¹⁾	Graukeil 405 nm ¹⁾ 60 min/90°C ²⁾	Druckergebnisse
1	0,091 g Bisoxazol 1 ³⁾	0,19 g o-Cl-Habi ⁴⁾	120	2/5	4/6	Bis 50 000 Kopien kein Abrieb
2	0,091 g Bisoxazol 1 ³⁾	0,26 g Iodoniumsalz 1 ⁸⁾	360	2/4	2/5	Bis 50 000 Kopien kein Abrieb
3	0,091 g Bisoxazol 1 ³⁾	0,26 g Alkoxy-pyridiniumsalz 1 ⁹⁾	600	2/4	2/4	Bis 50 000 Kopien kein Abrieb
4	0,091 g Bisoxazol 1 ³⁾	0,26 g Iodoniumsalz 1 ⁸⁾ 0,115 g Titanocen 1 ¹⁰⁾	120	2/6	3/6	Bis 50 000 Kopien kein Abrieb
5	0,3 g Bisoxazol 3 ¹¹⁾	0,19 g o-Cl-Habi ⁴⁾	120	2/4	2/5	Bis 50 000 Kopien kein Abrieb
Vergleich 1	0,091 g Bisoxazol 1 ³⁾	-	600	kein Bild erhalten	kein Bild erhalten	Nicht bestimmt
Vergleich 2	-	0,19 g o-Cl-Habi ⁴⁾	600	kein Bild erhalten	kein Bild erhalten	Nicht bestimmt
Vergleich 3 (EP 741333)	0,091 g Bisoxazol 1 ³⁾	0,3 g Phosphinoxid 1 ⁵⁾	600	kein Bild erhalten	kein Bild erhalten	Nicht bestimmt
Vergleich 4	0,3 g Bisoxazol 2 ⁶⁾	0,19 g o-Cl-Habi ⁴⁾	600	kein Bild erhalten	kein Bild erhalten	Nicht bestimmt
Vergleich 5	0,3 g Oxazol 1 ⁷⁾	0,19 g o-Cl-Habi ⁴⁾	600	kein Bild erhalten	kein Bild erhalten	Nicht bestimmt

1) Der erste Wert gibt die vollständig gedeckten Stufen des eingefärbten Graukeils an, und der zweite Wert gibt die erste Stufe an, die keine Farbe angenommen hat.

2) Lagerbeständigkeitstest: Ergebnis nach 60 minütiger Lagerung des unbelichteten Plattenvorläufers bei 90°C.

3) 2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(tert-butylbenzoxazol)

4) 2,2-Bis-(2-chlorphenyl)-4,5,4',5'-tetraphenyl-2'H-[1,2']biimidazolyl

5) 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxid

6) 1,4-Bis(5-phenyl-2-oxalyl)benzol

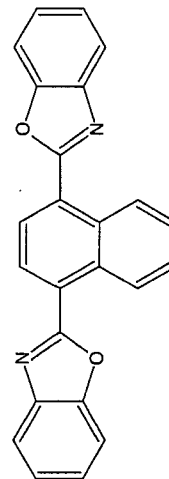
7) 2,5,6-Trimethyl-benzoxazol

8) Diphenyliodoniumchlorid

9) 4-Phenyl-1-methoxypyridiumtetrafluorborat

10) Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium

11) Bisoxazol 3 weist folgende Struktur auf



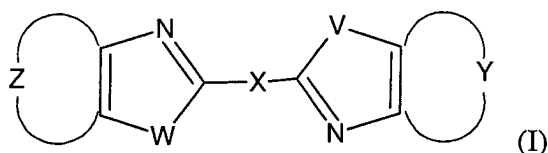
[0065] Es ist aus Tabelle 2 ersichtlich, dass durch Verwendung einer Kombination eines Sensibilisators der Formel (I) und eines Co-Initiators Druckplattenvorläufer mit hoher Empfindlichkeit und Lagerbeständigkeit er-

halten werden, die zu Druckformen führen, die hohe Auflagen ermöglichen.

Patentansprüche

1. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend

- (a) ein oder mehrere Arten Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,
 (b) mindestens einen Sensibilisator,
 (c) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann, und ausgewählt wird aus Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei CX_3 Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbiimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Alkyltriarylboraten; Benzoinethern; Benzoinestern; Trihalogenmethylarylsulfonen; Aminen; N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; aromatischen Sulfonylhalogeniden; Trihalogenmethylsulfonen; Imiden; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; α -Hydroxy- und α -Amino-Acetophenonen und C; und
 (d) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren,
dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mindestens einen Sensibilisator um eine Oxazol-Verbindung der Formel (I) handelt

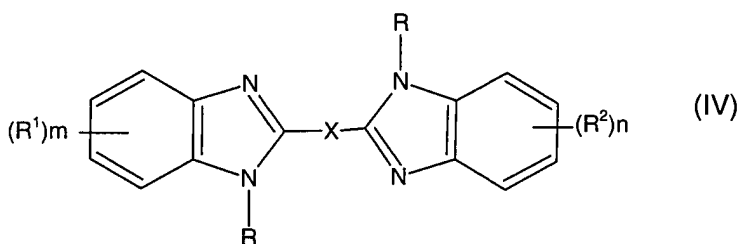
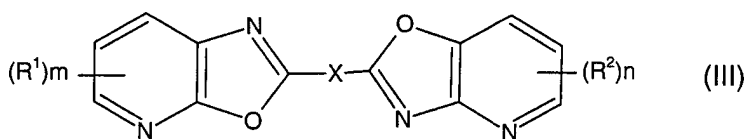
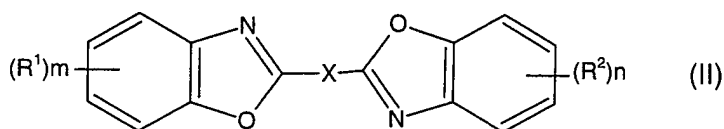


wobei X eine Spacergruppe ist, die mindestens eine zu den Heterocyclen konjugierte C-C Doppelbindung umfasst,

Y und Z unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten aromatischen Ring darstellen und

V und W unabhängig voneinander aus O, S und NR ausgewählt werden, wobei R aus einem Alkyl-, Aryl- und Aralkylrest ausgewählt wird, welche gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können.

2. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der Sensibilisator durch eine der Formeln (II), (III) und (IV) dargestellt wird

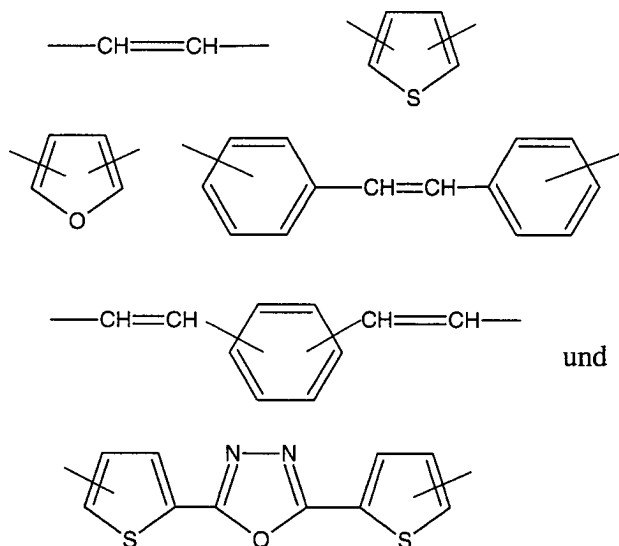


oder ein Gemisch von solchen Sensibilisatoren vorliegt, wobei m und n jeweils unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, und

jedes R^1 und jedes R^2 unabhängig aus einem Halogenatom, einem Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Aralkyloxyrest, einem gesättigten oder nicht-aromatischen ungesättigten carbocyclischen Ring, ankondensierten Arylrest, $-NR^3_2$, $-SO_3H$, $-COOR^4$ und $-COR^4$ ausgewählt wird,

jedes R^3 unabhängig aus H und Alkyl ausgewählt wird, jedes R^4 unabhängig aus H, einem Alkyl- und einem Arylrest ausgewählt wird, jedes R unabhängig aus einem Alkyl-, Aryl- und Aralkylrest ausgewählt wird, und X eine Spacergruppe ist, die mindestens eine zu den Heterocyclen konjugierte Doppelbindung umfasst.

3. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei X ausgewählt wird aus Phenylen, welches gegebenenfalls 1 oder mehr benzokondensierte aromatische Ringe aufweist (z.B. Naphthylen), wobei sich die Verknüpfungsstellen zu den beiden Heterocyclen am gleichen Ring oder an verschiedenen befinden können,



4. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Sensibilisator 2-2'-(2,5-Thiophendiyl)bis(tert.-butylbenzoxazol) eingesetzt wird.

5. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Co-Initiator aus Oniumsalzen, Metallocenen, Hexaarylbisimidazolen und Gemischen von zwei oder mehreren der vorstehenden ausgewählt wird.

6. Strahlungsempfindliches Element, umfassend
(a) einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger und
(b) eine auf den Träger aufgebrachte strahlungsempfindliche Beschichtung aus einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten Zusammensetzung.

7. Strahlungsempfindliches Element nach Anspruch 6, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumfolie oder -platte handelt.

8. Strahlungsempfindliches Element nach Anspruch 7, wobei die Aluminiumplatte oder -folie vor der Beschichtung mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wurde.

9. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei das Element außerdem eine sauerstoffsperrende Deckschicht aufweist.

10. Verfahren zum Bebildern eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend
(a) Bereitstellen eines wie in einem der Ansprüche 6 bis 9 definierten strahlungsempfindlichen Elements;
(b) bildweises Bestrahlen des Elements mit UV-Strahlung von > 300 nm;
(c) gegebenenfalls Erwärmen des bestrahlten Elements;
(d) Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche der Beschichtung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler;
(e) gegebenenfalls Erwärmen und/oder Flutbelichten des entwickelten Elements.

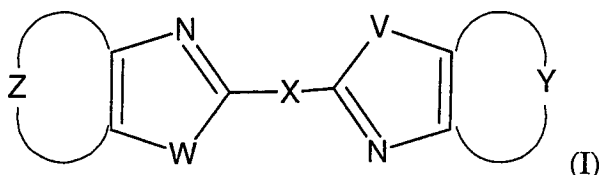
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei die bildweise Bestrahlung mit UV-Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von 350–450 nm vorgenommen wird.

12. Bebildertes Element, erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 10 oder 11.

13. Bebildertes Element nach Anspruch 12, wobei es sich um eine Lithographie-Druckform handelt.

14. Verfahren zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend

- (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers,
- (b) Bereitstellen einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, umfassend
 - (i) ein oder mehrere Arten Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe, die einer radikalischen Polymerisation zugänglich ist,
 - (ii) mindestens einen Sensibilisator,
 - (iii) mindestens einen Co-Initiator, der zusammen mit dem Sensibilisator (b) Radikale bilden kann und ausgewählt wird aus Metallocenen; 1,3,5-Triazinderivaten mit ein bis drei CX_3 Gruppen, wobei X Chlor oder Brom ist; Peroxiden; Hexaarylbiimidazolen; Oximethern; Oximestern; N-Arylglycinen und Derivaten davon; Thiolverbindungen; N-Aryl-, S-Aryl- und O-Aryl-Polycarbonsäuren mit mindestens 2 Carboxylgruppen, von denen mindestens eine an das N-, S- oder O-Atom der Aryleinheit gebunden ist; Alkyltriarylboraten; Benzoinethern; Benzoinestern; Trihalogeninethylarylsulfonen; Aminen; N,N-Dialkylaminobenzoessäureestern; aromatischen Sulfonylhalogeniden; Trihalogenmethylsulfonen; Imiden; Diazosulfonaten; 9,10-Dihydroanthracenderivaten; α -Hydroxy- und α -Amino-Acetophenonen und Oniumsalzen; und
 - (iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten ausgewählt aus alkali-löslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Belichtungsindikatoren, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, oberflächenaktiven Mitteln, anorganischen Füllstoffen und Thermopolymerisationsinhibitoren, und
 - (v) mindestens ein Lösungsmittel,
 dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Sensibilisator um eine Verbindung der Formel (I) handelt.



wobei X eine Spacergruppe ist, die mindestens eine zu den Heterocyclen konjugierte C-C Doppelbindung umfasst,

Y und Z unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten ankondensierten aromatischen Ring darstellen und

V und W unabhängig voneinander aus O, S und NR ausgewählt werden, wobei R aus einem Alkyl-, Aryl- und Aralkylrest ausgewählt wird, welche gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können;

c) Aufbringen der in Schritt (b) bereitgestellten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung auf den in Schritt (a) bereitgestellten Träger;

d) Trocknen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei es sich bei dem in Schritt (a) bereitgestellten Träger um einen Aluminiumträger handelt, der mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterzogen wurde.

16. Verwendung einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung zur Herstellung eines Lithographie-Druckplattenvorläufers.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen