



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 12 897 T2 2005.07.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 161 469 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 12 897.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA00/00296**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 910 470.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/56791**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **11.08.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.07.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 226/06**

**C08F 246/00, G03F 7/004, B41M 3/00,
C08F 8/44, C08F 8/00**

(30) Unionspriorität:

275032 18.03.1999 US

(73) Patentinhaber:

**American Dye Source, Inc., Baie d'Urfe, Quebec,
CA**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

NGUYEN, T., My, Kirkland, CA

(54) Bezeichnung: **THERMISCH REAKTIVE, NAH-INFRAROT ABSORBIERENDE POLYMERÜBERZÜGE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERFAHREN ZU DESSEN VERWENDUNG**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft neue Beschichtungsmaterialien zum direkten digitalen Aufzeichnen von Bildern durch Laser. Genauer sind die neuen Beschichtungsmaterialien thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymere, welche für die Verwendung mit Vorrichtungen zum Aufzeichnen von Bildern mit Nah-Infrarot-Laser bestimmt sind. Diese Erfindung erstreckt sich weiterhin auf die Herstellung und Verfahren zur Verwendung der neuen Materialien. Die Erfindung ist insbesondere nützlich bei der Herstellung von lithographischen Druckplatten für Computer-zu-Druckplatte (computer-to-plate) und digitalen Offsetdruck-Technologien. Die Erfindung erstreckt sich auf Photoresist-Anwendungen, auf die schnelle Herstellung von Prototypen von mit einer Schaltung bedruckten Platinen und auf die Entwicklung von chemischen Sensoren.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Die Druck- und Graphik-Industrie benötigt Druckplatten, welche mit Substanzen beschichtet sind, welche für die direkte Bildaufzeichnung mit einem Laser geeignet sind. Das graphische Bild, welches auf Computern geschaffen und gespeichert wird, kann an eine Nah-Infrarot-Laser-Bildaufzeichnungsvorrichtung ausgegeben werden, welche das Bild auf die Beschichtung der Druckplatte durch Anregung einer lokalen Umwandlung der Beschichtung zeichnet. Dieses Verfahren hat den besonderen Vorteil, dass es keinen nasschemischen Entwicklungsschritt benötigt. Die Druckplatte kann als Positiv oder Negativ fungieren, abhängig von der Wirkung des Lasers auf die Beschichtung.

[0003] Im Fall der vorliegenden Erfindung ist die Beschichtung oleophil (sie zieht Drucktinte an), und die Unterschicht ist hydrophil. abhängig davon, wo das Laser-Bild auf die Beschichtung gezeichnet wird, kann die Druckplatte als Positiv- oder Negativ-Platte fungieren. Tatsächlich macht die Belichtung mit Laserstrahlung die Beschichtung lokal hydrophil, wodurch sie mit wasserbasierten Tinten und Nassmitteln (fountain solutions) weggespült werden kann.

[0004] Zahlreiche Nah-Infrarot absorbierende Polymere sind im Stand der Technik vorgeschlagen worden. Jedoch weisen diese Polymere die unten skizzierten zahlreichen Nachteile auf.

[0005] U.S. Patent No 5,362,812 offenbart reaktive Polymerfarbstoffe umfassend eine Azlacton-Einheit zur Verwendung in Photoresist-Systemen und color proofing-Medien. Diese Materialien enthalten eine sichtbares Licht absorbierende chromophore Einheit und Acrylat-funktionelle Gruppen, welche bei Belichtung mit ultraviolettem Licht durch freie Radikale initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen. Jedoch können diese Materialien wegen des Fehlens einer Absorption im Nah-Infrarot-Bereich nicht für lithographische Druckplatten verwendet werden.

[0006] U.S. Patente No 4,666,819 und 4,680,375 lehren die Herstellung von Polymeren enthaltend Cyanin-Farbstoffe im Polymer-Rückgrat für die optische Aufzeichnung. Diese Materialien sind ausreichend stabil, um bei Belichtung mit Nah-Infrarot-Laserlicht nicht chemisch verändert zu werden, und können daher beim lithographischen Drucken nicht verwendet werden.

[0007] U.S. Patent No 5,824,768 lehrt ebenfalls die Verwendung von Polymerfarbstoffen für die optische Aufzeichnung. Insbesondere werden diese Farbstoffe als Beschichtungen in beschreibbaren CDs verwendet. Diese Materialien werden bei Belichtung mit Nah-Infrarot-Laserlicht chemisch nicht verändert und sind daher nicht brauchbar.

[0008] EP 0652483A1 lehrt die Herstellung von lithographischen Druckplatten, welche aufgrund einer Beschichtungszusammensetzung durch Nah-Infrarot-Laserlicht mit einem Bild versehen werden können, und welche keine nasschemische Entwicklung erfordern. Die Beschichtungszusammensetzung enthält Nah-Infrarot absorbierende Farbstoffe, thermische Säuregeneratoren und Polymere mit anhängigen hydrophoben Gruppen wie t-Alkylcarboxylaten, t-Alkylcarbonaten, Benzylcarboxylaten und Alkoxyalkylestern. Durch Belichtung mit Nah-Infrarot-Laserlicht wird der belichtete Bereich hydrophil und stößt daher wasserbasierte Tinten ab. Die nicht belichteten Bereiche bleiben hydrophob und werden zu Bildbereichen. Dieser Typ von Beschichtungszusammensetzung erfordert jedoch hohe Laserleistung, um ein Bild aufzuzeichnen, und ist empfindlich in der Handhabung.

[0009] U.S. Patent No 5,569,573 lehrt die Herstellung von lithographischen Druckplatten, welche mit Nah-In-

frarot-Laserlicht mit einem Bild versehen werden können und keine nasschemische Entwicklung erfordern. Die Schicht, welche mittels Laser mit einem Bild versehen werden kann (laser imaging layer), enthält in Mikrokapseln eingeschlossene Materialien in hydrophilen Binderharzen, welche fähig sind, bei Belichtung mit Nah-Infrarot-Laserlicht ein dreidimensionales Netzwerk mit dem in Mikrokapseln eingeschlossenen oleophilen Materialien zu bilden, um zum Bildbereich zu werden. Dieser Typ von Beschichtung ist schwierig herzustellen und erfordert hohe Laserleistung, um eine Bildaufzeichnung zu erreichen.

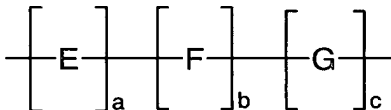
[0010] EP 0 770 495 A1 lehrt die Herstellung von lithographischen Druckplatten, welche mit Nah-Infrarot-Laserlicht mit einem Bild versehen werden können. Die nicht belichteten Bereiche werden auf der Druckpresse mit Drucktinte und Nassmittel (fountain solution) entfernt. Die Schicht, welche mit einem Bild versehen werden kann (imaging layer) umfasst Nah-Infrarot absorbierende Materialien, Polymerbinder und thermoplastische Teilchen, welche in der Wärme koaleszieren. Dieser Typ von Beschichtung weist geringe Haftung zum Substrat auf und bietet somit keine ausreichende Laufzeit (run length) beim Druckvorgang.

[0011] US 4,139,384 offenbart eine photosensitive polymere o-Chinondiazid enthaltende lithographische Druckplatte und ein Verfahren zur Verwendung dieser Platte. Die photoempfindliche Schicht ist aus einem Diazooxidharz, enthaltend eine Hydroxystyrol-Einheit und eine Hydroxystyrol-Einheit mit einer o-Chinondiazid-Gruppe, welche durch den Sauerstoff des Hydroxystyrols gebunden ist, zusammengesetzt. Es weist nicht den Nah-Infrarot absorbierenden Abschnitt und die Abschnitte des Polymers, welche bei Infrarot löslich oder unlöslich werden auf, und betrifft die Vermeidung von Kristallisation.

[0012] Es verbleibt somit ein Bedarf an neuen Polymer-Beschichtungszusammensetzungen, welche die Nachteile der Beschichtungen aus dem Stand der Technik überwinden. Die Ziele sind, Beschichtungszusammensetzungen bereitzustellen, welche die Vorteile von Druckplatten mit langer Lebensdauer, der Abwesenheit von Phasenseparation zwischen den verschiedenen Inhaltsstoffen in der Beschichtungsformulierung, leicht herzustellende und preiswerten Beschichtungsformulierungen, und präzise mit einem Bild zu versehenen Beschichtungen, welche hohe Bildauflösungen liefern, vereinen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymeren und deren Verwendung in lithographischen Druckplatten für Computer-zu-Druckplatte und digitalen Offsetdruck-Technologien. Insbesondere betrifft diese Erfindung thermisch reaktive Nah-Infrarot absorbierende Polymere mit Wiederholungseinheiten gemäß Formel I:



worin

- E das Nah-Infrarot absorbierende Segment, welches starke Absorptionsbanden zwischen 780 und 1200 nm aufweist, bedeutet.
- F das Verarbeitungssegment, welches hervorragende filmbildende Eigenschaften und Löslichkeit in wässrigen Lösungen mit einem pH zwischen 2,0 und 14,0 bereitstellt, bedeutet.
- G das thermisch reaktive Segment bedeutet, welches bei lokaler Belichtung mit Nah-Infrarot-Laserlicht chemische oder physikalische Reaktionen mit oder ohne Katalysator eingeht.
- a, b und c die molaren Verhältnisse bedeuten, welche von 0,01 bis 1,00 variieren;
- und wobei das Polymer ein Molekulargewicht von größer als ungefähr 5000 aufweist.

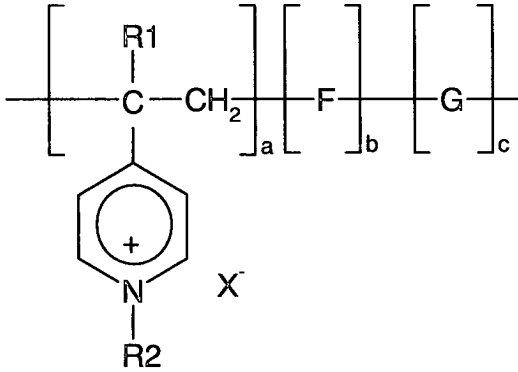
[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung von thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymeren zur Herstellung von lithographischen Druckplatten, welche mit Festkörper-Diodenlasern digital mit einem Bild versehen werden können und kein nasschemisches Entwicklungsverfahren erfordern. Insbesondere umfassen die lithographischen Druckplatten der vorliegenden Erfindung eine Schicht, welche mit einem Bild versehen werden kann (imaging layer), enthaltend die thermisch reaktiven Nah-Infrarot absorbierenden Polymere der vorliegenden Erfindung, optional Binderharze und filmbildende Additive, welche auf eine Wärme isolierende hydrophile Schicht aufgebracht werden, welche auf jedem geeigneten Substrat, wie Papier, Kunststoff oder Aluminium, aufgebracht ist.

[0015] Weitere Aufgaben und Anwendungen der vorliegenden Erfindung gehen aus der nachstehenden genauen Beschreibung hervor. Es sollte jedoch klar sein, dass diese genaue Beschreibung bevorzugte Ausführ-

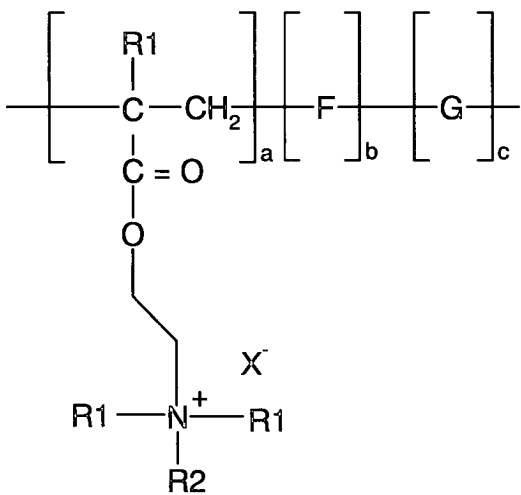
rungsformen der Erfindung wiedergibt, welche lediglich illustrativ sind, da verschiedene Änderungen und Modifikationen innerhalb von Geist und Umfang der Erfindung für den Fachmann offensichtlich werden.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

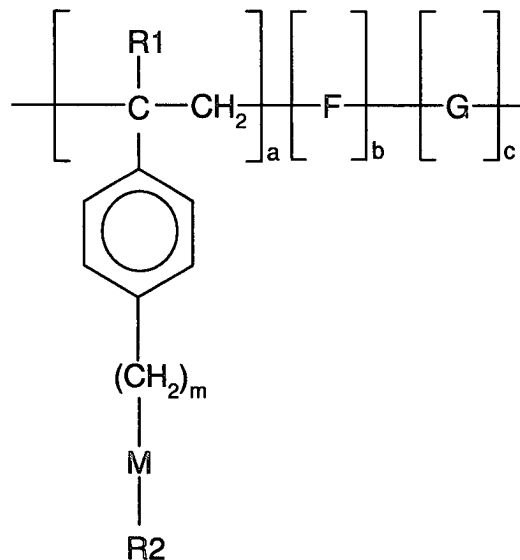
[0016] Die thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymere der vorliegenden Erfindung können entsprechend der Formel II bis V beschrieben werden:



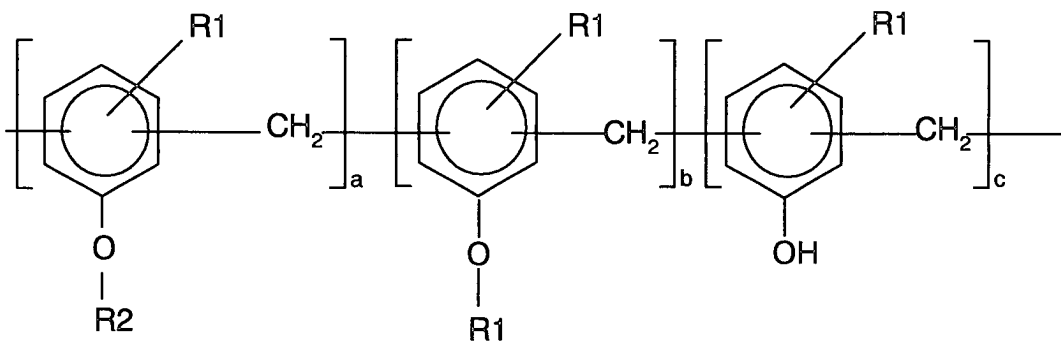
Formel II



Formel III



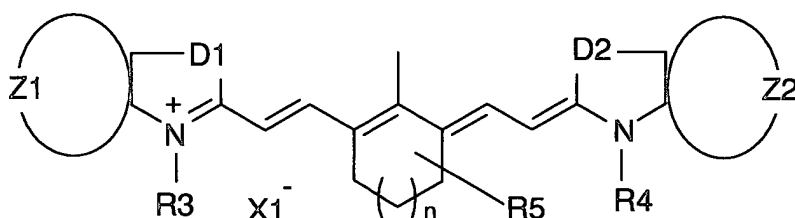
Formel IV



Formel V

worin

- F das Verarbeitungssegment, ausgewählt aus Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat, Hydroxyalkylmethacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylsäure, Hydroxyphenyl, Hydroxystyrol, Sulfoalkylacrylsäure, Sulfoalkylmethacrylsäure, Sulfoalkylacrylsäure-Metallsalze, Sulfoalkylmethacrylsäure-Metallsalze, Vinylpyridin, Vinylalkylpyridiniumsalze, Dialkylaminoacrylat und Dialkylaminomethacrylat, bedeutet;
- G die thermisch reaktive Einheit, welche ausgewählt ist aus Hydroxyalkylacrylat, Hydroxyalkylmethacrylat, Hydroxystyrol, Aminostyrol, N-Alkoxyethylacrylamid, N-Alkoxyethylmethacrylamid, Glycidylalkylacrylat und Glycidylalkylmethacrylat, bedeutet.
- X ein anionisches Gegenion, ausgewählt aus Bromid, Chlorid, Jodid, Tosylat, Triflat, Trifluormethancarboxat, Dodecylbenzoesulfonat und Tetrafluorborat, bedeutet.
- M Sauerstoff, Schwefel, Dialkylamin bedeutet.
- m eine Zahl von Wiederholungseinheiten, welche von 0 bis 5 variiert, bedeutet.
- R1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.
- R2 eine Nah-Infrarot absorbierende chromophore Einheit bedeutet, umfassend Derivate von Indol, Benz[e]indol, Benz[cd]indol, Benzothiazol, Naphthothiazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Benzselenazol und Naphthoselenazol, welche durch die Formel VI wiedergegeben werden können:



Formel VI

worin

- Z1 und Z2 genügend Atome für die Bildung eines substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rings, wie Phenyl oder Naphthyl, bedeuten;
- D1 und D2 -O-, -S-, -Se-, -CH=CH- und -C(CH₃)₂- bedeuten;
- R3 und R4 Alkyl, Arylalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Carboxyalkyl, Sulfoalkyl bedeuten;
- R5 Alkyl- und Arylsubstitution bedeutet;
- X1 ein anionisches Gegenion, ausgewählt aus Bromid, Chlorid, Jodid, Tosylat, Triflat, Trifluormethancarboxat, Dodecylbenzosulfonat und Tetrafluoroborat, bedeutet;
- n 0 oder 1 bedeutet.

HERSTELLUNG DER NAH-INFRAROT ABSORBIERENDEN FARBSTOFFE

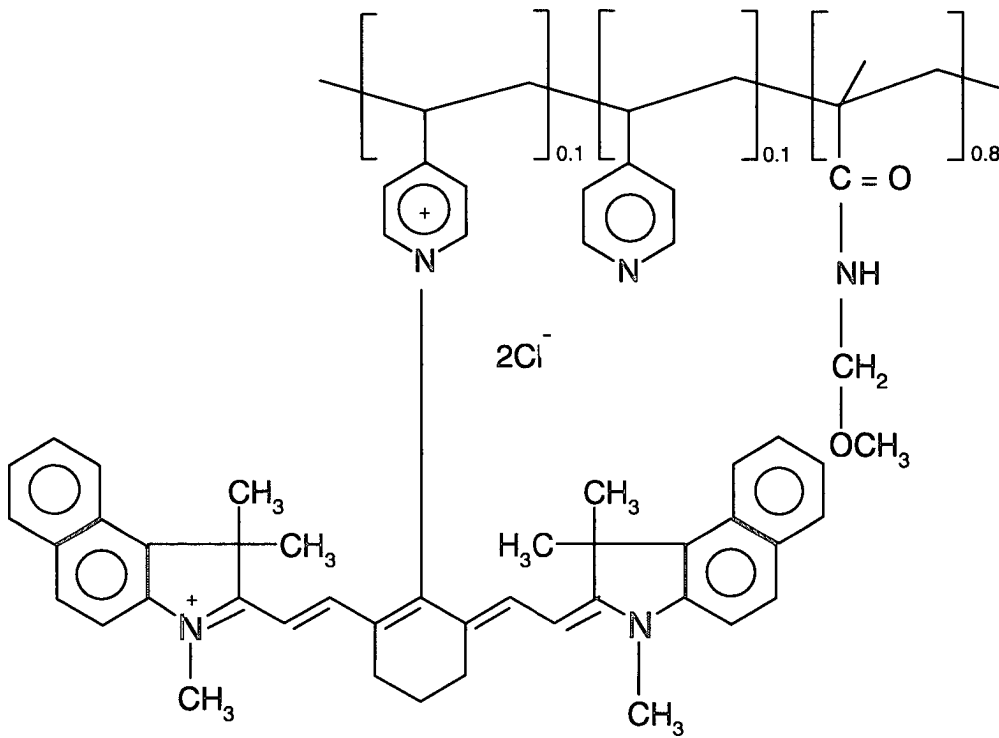
[0017] Die Synthese der polymeren Vorläufer und thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymere wurde in einem Dreihals-Glasreaktor, welcher mit einem Wasserkühler, Magnetrührer, Tropftrichter und Stickstoff-Gaseinlass ausgestattet war, durchgeführt. Die molekularen Strukturen der thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymere wurden durch Protonen-NMR und FTIR-spektroskopische Techniken bestimmt. Das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Materialien wurde durch Größenausschlusschromatographie (SEC) unter Verwendung von N,N-Dimethylformamid-Lösung und Kalibration mit Polystyrol-Standards bestimmt.

BEISPIEL 1

Herstellung des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS830PO

[0018] Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer mit einem Molverhältnis von 0,2 4-Vinylpyridin und 0,8 N-Methoxymethylmethacrylamid wurde durch freie Radikalpolymerisation synthetisiert. Die Synthese wurde durchgeführt, indem 100 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 7,5 Teile VAZO64 (einem freien Radikalinitiator, erhältlich von Dupont) und 3 Tropfen Dodecylmercaptan-Ladungsübertragungsagens (charge transfer agent) (erhältlich von Aldrich Chemicals) in eine Lösung von 320 Teilen 2-Methoxyethanol, 149,7 Teilen N-Methoxyethylmethacrylamid (erhältlich von Bayer), 30,3 Teilen 4-Vinylpyridin bei 70 °C unter ständigem Rühren und Stickstoffatmosphäre zugetropft wurden. Die Reaktion wurde 10 Stunden lang fortgesetzt, wobei eine viskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% erhalten wurde. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymers wurden zu 43.000 beziehungsweise 2,7 bestimmt.

[0019] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS830PO wurde synthetisiert, indem 410 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 90 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile einer Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren 20 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Ein dünner Film aus ADS830PO auf einem Glasobjektträger (glass slide) wies eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 829 nm auf.

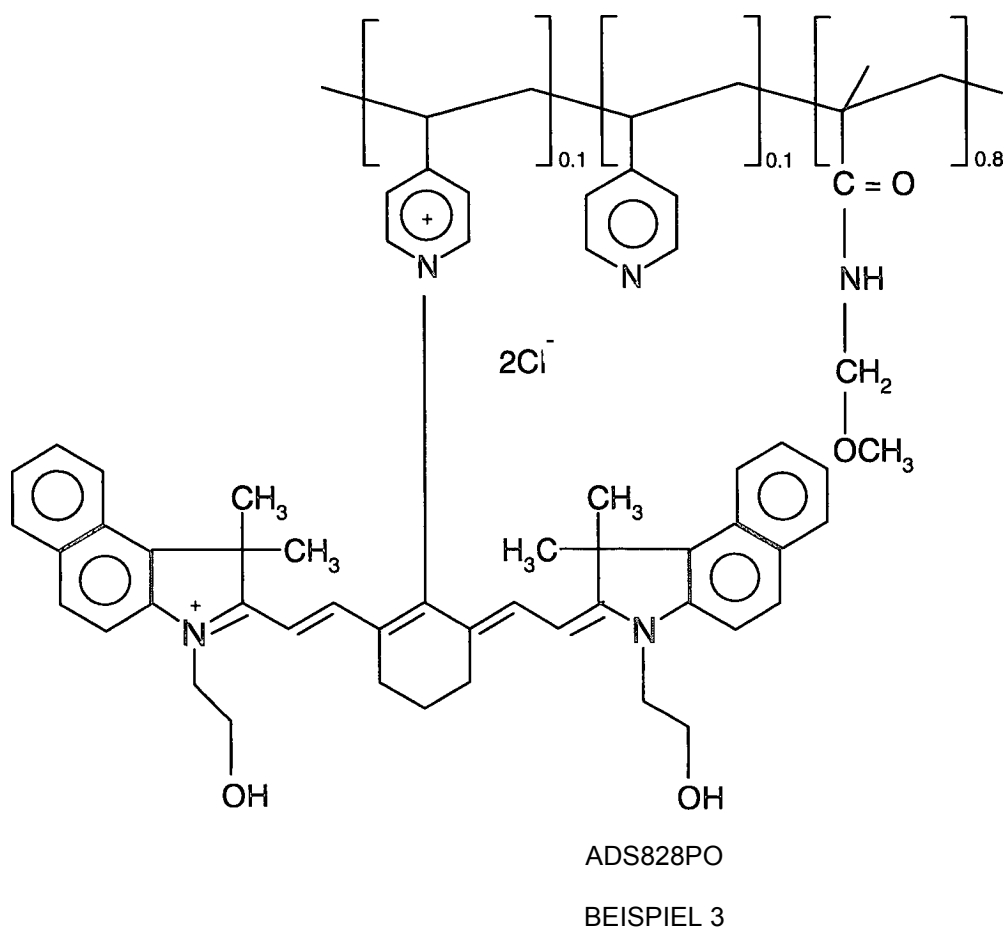


ADS830PO

BEISPIEL 2

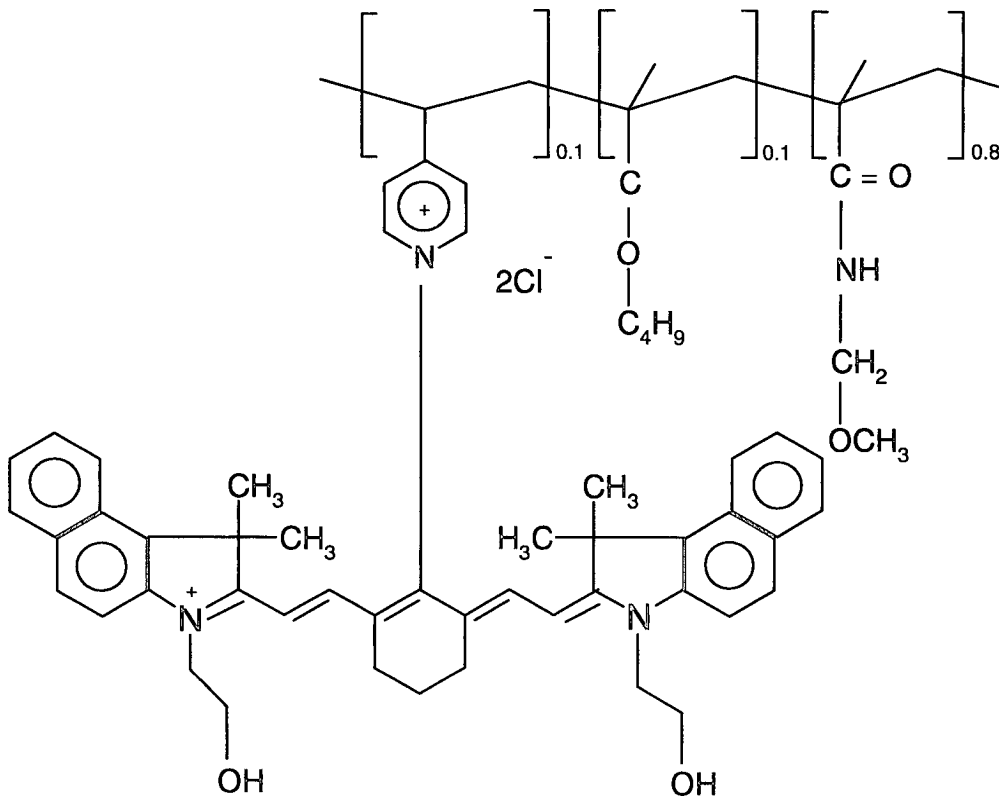
Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS828PO

[0020] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS828PO wurde synthetisiert, indem 400 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 100 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1-(2-hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-1H-benz[e]indoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile einer Poly(4-vinylpyridinco-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung, welche ähnlich wie in Beispiel 1 hergestellt wurde, bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren langsam zugegeben wurden. Das Mischen wurde 20 Stunden lang fortgesetzt, wobei eine viskose dunkelgrüne Lösung erhalten wurde. Ein dünner Film von ADS828PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 828 nm auf.



[0021] Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS827PO Poly(4-vinylpyridin-co-n-butylmethacrylat-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer mit einem molaren Verhältnis von 0,1 4-Vinylpyridin, 0,1 n-Butylmethacrylat und 0,8 N-Methoxymethylmethacrylamid wurde durch freie Radikalpolymerisation synthetisiert. Eine typische Polymerisation wurde durchgeführt, indem 100 Teile einer 2-methoxyethanol-Lösung enthaltend 7,5 Teile VAZO64 (ein freier Radikalinitiator, erhältlich von Dupont) und 3 Tropfen Dodecylmercaptan Ladungsübertragungsagens (erhältlich von Aldrich Chemicals) in 320 Teile einer 2-methoxyethanol-Lösung, in der 149,7 Teile N-Methoxyethylmethacrylamid (erhältlich von Bayer), 15,15 Teile 4-Vinylpyridin und 20,50 Teile n-Butylmethacrylat gelöst waren, bei 70 °C unter ständigem Rühren und Stickstoffatmosphäre langsam zugetropft wurden. Die Reaktion wurde 10 Stunden lang fortgesetzt, wobei eine viskose Polymerlösung erhalten wurde. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Poly(4-vinylpyridinco-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymers wurden zu 43.000 beziehungsweise 3,2 bestimmt.

[0022] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS827PO wurde hergestellt, indem 400 Teile 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 100 Teile 2-(2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1-(2-hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1-(2-hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-1H-benz[e]indoliumchlorid langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter ständigem Rühren und Stickstoffatmosphäre 20 Stunden lang fortgesetzt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Ein dünner Film von ADS827PO auf einem Glasobjektträger weist eine starke Absorptionsbande bei 830 nm auf.

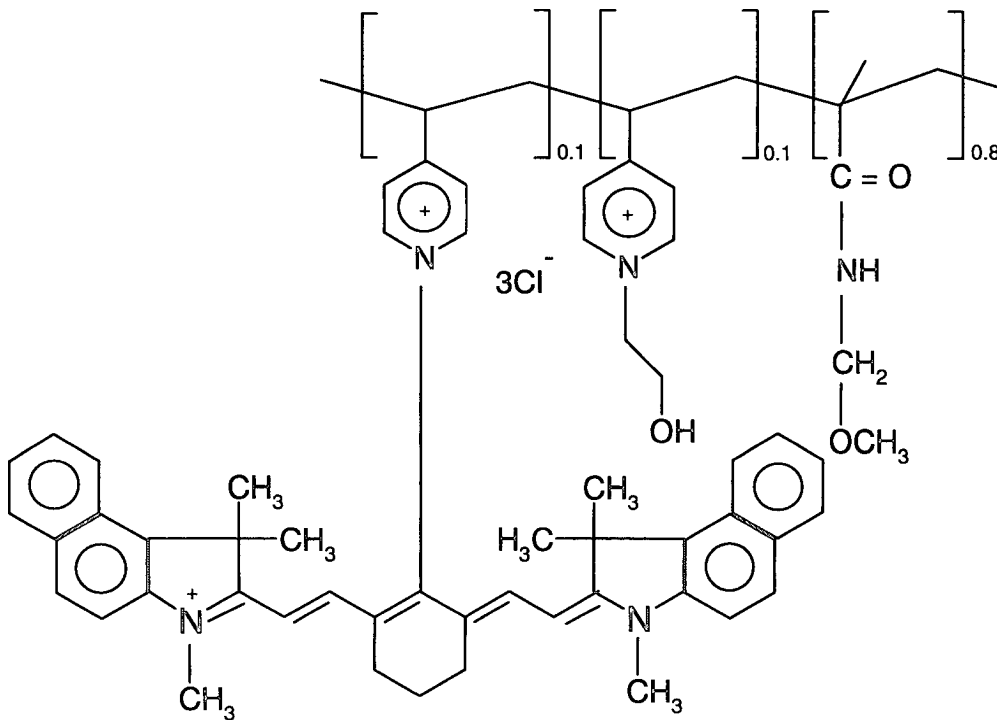


ADS82710

BEISPIEL 4

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS829PO

[0023] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS820PO wurde hergestellt, indem 400 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 90 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3--trimethyl-1H-benz[e]indoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) und 11,6 Teile 2-Chloroethanol (erhältlich von Aldrich Chemicals) in 600 Teile Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung, welche ähnlich wie die in Beispiel 1 erhaltene Lösung synthetisiert wurde, langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren 24 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Ein dünner Film von ADS829PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 829 nm auf.

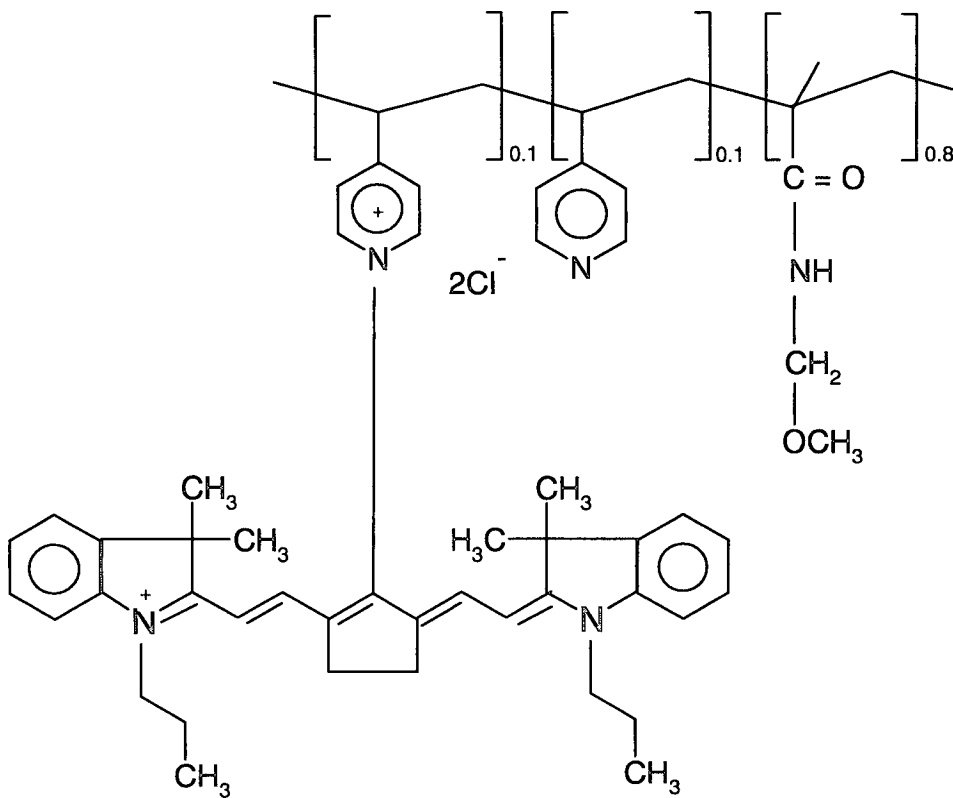


ADS829PO

BEISPIEL 5

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS810PO

[0024] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS810PO wurde hergestellt, indem 420 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 80 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1-propyl-3,3-dimethyl-2H-indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclopenten-1-yl]ethenyl]-1-propyl-3,3-trimethyl-1H-indoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung, welche ähnlich wie die in Beispiel 1 erhaltene Lösung hergestellt wurde, langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren 20 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Der dünne Film von ADS810PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 820 nm auf.

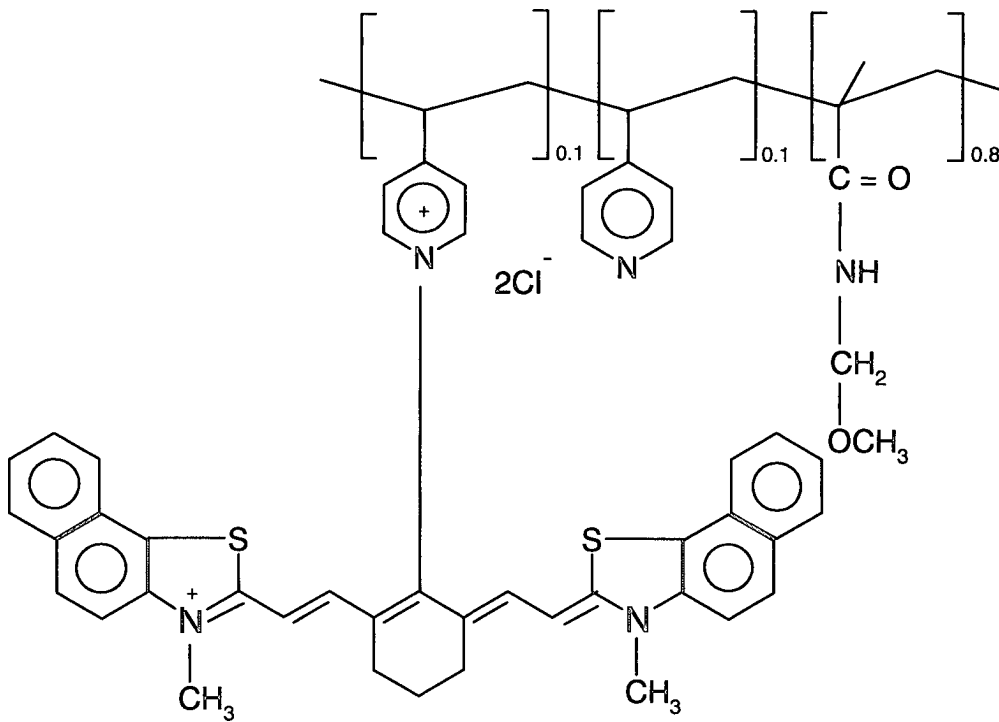


ADS810PO

BEISPIEL 6

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS815PO

[0025] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS815PO wurde hergestellt, indem 410 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 87 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(3-methyl-2H-naphthothiazol-2-yliden)ethyliden)-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3-methylnaphthothiazoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung, welche ähnlich wie die in Beispiel 1 erhaltene Lösung hergestellt wurde, langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und konstantem Rühren 20 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Der dünne Film von ADS815PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 820 nm auf.

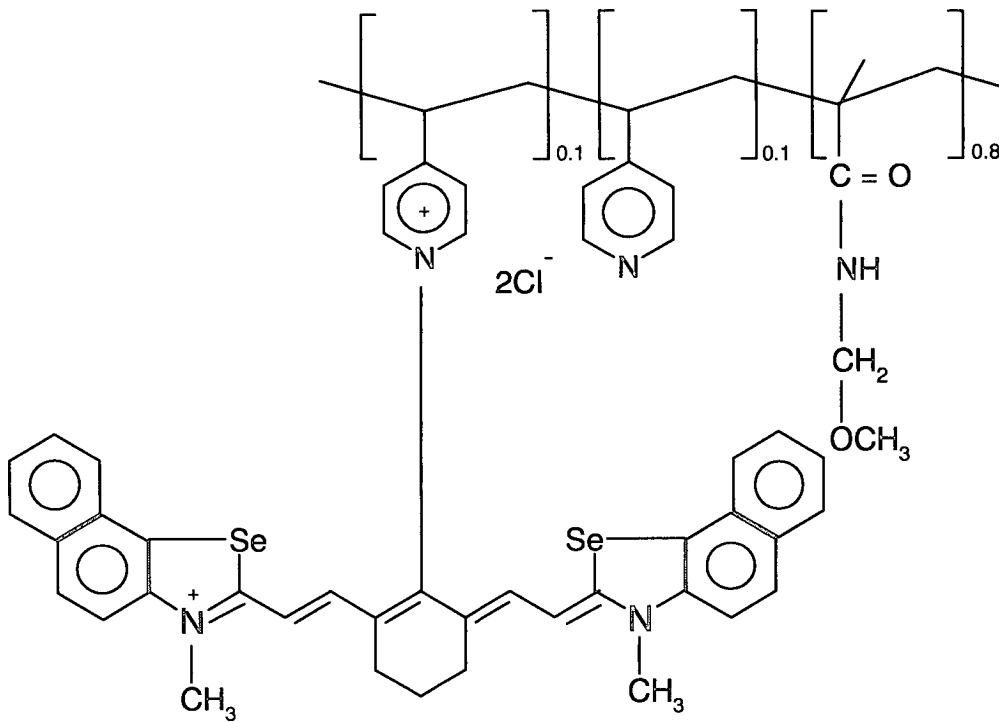


ADS815PO

BEISPIEL 7

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS816PO

[0026] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS816PO wurde hergestellt, indem 400 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 100 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-methyl-3H-naphthoselenol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3-methylnaphthoseleniumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung, welche ähnlich wie die in Beispiel 1 erhaltene Lösung hergestellt wurde, langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren 20 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Der dünne Film von ADS816PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 816 nm herum auf.

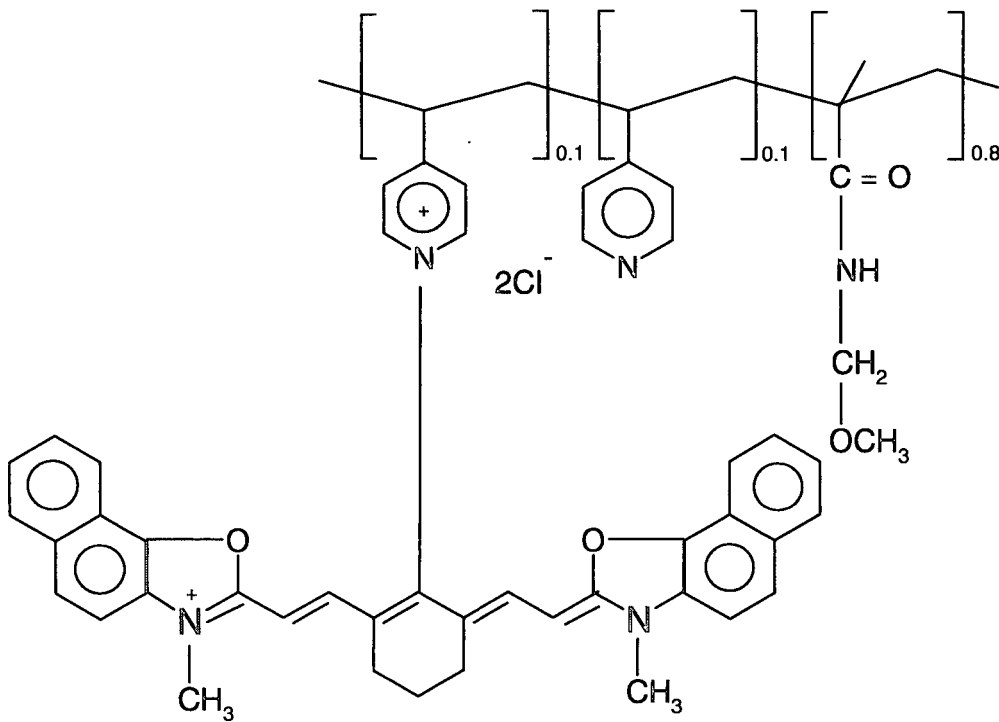


ADS816PO

BEISPIEL 8

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS814PO

[0027] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS814PO wurde hergestellt, indem 420 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 82 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-methyl-3H-naphthoxazol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-3-methylnaphthoxazoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile Poly(4-vinylpyridin-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung, welche ähnlich wie die in Beispiel 1 erhaltene Lösung hergestellt wurde, langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren 20 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Der dünne Film von ADS814PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 814 nm herum auf.

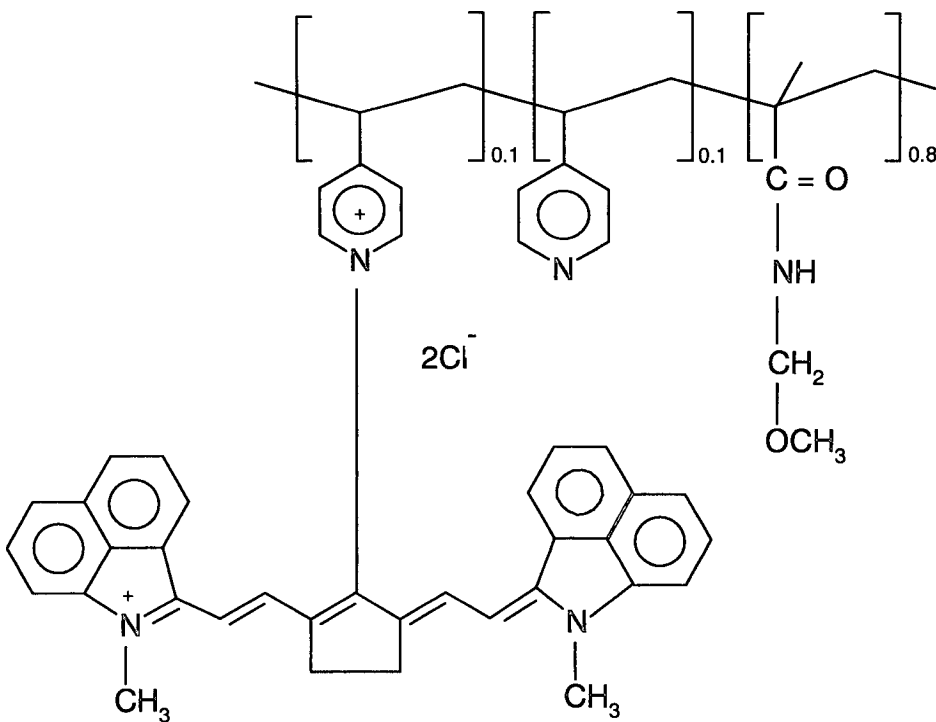


ADS814PO

BEISPIEL 9

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS1040PO

[0028] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS1040PO wurde hergestellt, indem 400 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 75 Teile Methyl-2-[2-[3-[(methylbenz[cd]indol-2(1H)-yliden)ethyliden]-2-cyclopenten-1-yl]ethenyl]benz[cd]indoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile Poly(4-vinylpyridinco-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung, welche ähnlich wie die in Beispiel 1 Erhaltene hergestellt wurde, langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren 20 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose, bräunliche Polymerlösung erhalten wurde. Der dünne Film von ADS1040PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 1052 nm herum auf.



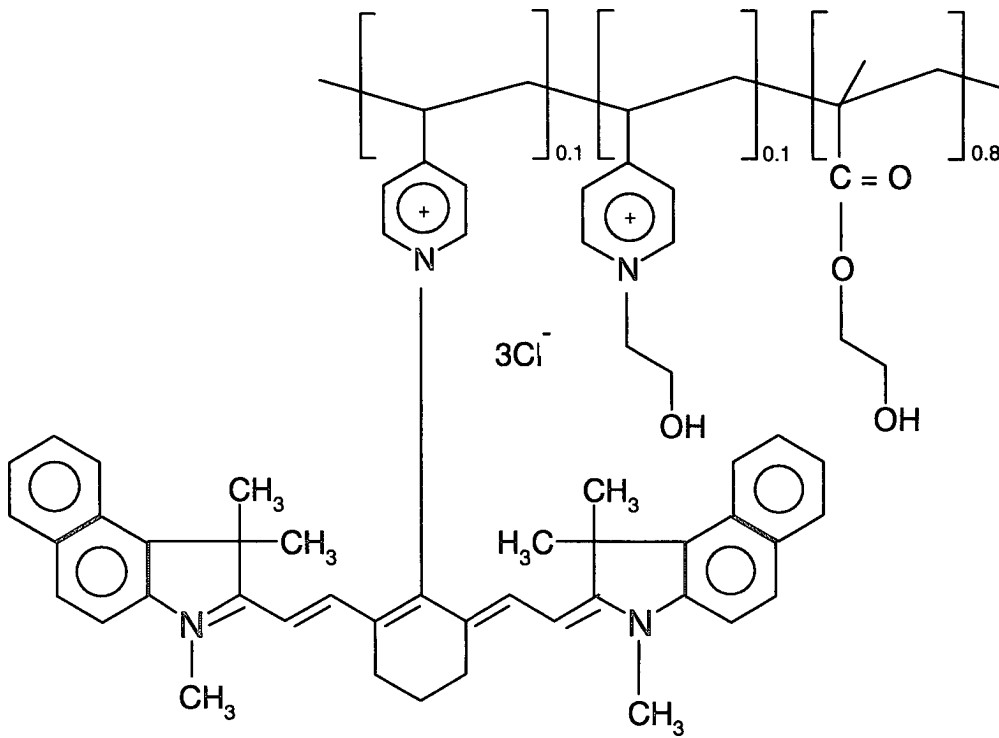
ADS1040PO

BEISPIEL 10

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS831PO

[0029] Poly(4-vinylpyridin-co-2-hydroxyethylmethacrylat)-Copolymer mit einem Molverhältnis von 0,2 4-Vinylpyridin und 0,8 2-Hydroxyethylmethacrylat wurde durch freie Radikalpolymerisation hergestellt. Die Synthese wurde durchgeführt, indem 85 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 7,5 Teile VAZO64 (einem freien Radikalinitiator, erhältlich von Dupont) und 3 Tropfen Dodecylmercaptan (Ladungsübertragungsagens, erhältlich von Aldrich Chemicals) in 300 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung, welche 134,7 g 2-Hydroxyethylmethacrylat (erhältlich von Aldrich Chemicals), 30,3 Teile 4-Vinylpyridin gelöst enthielt, bei 70 °C unter ständigem Rühren langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde 10 Stunden lang fortgesetzt, wobei eine viskose Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% erhalten wurde. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Poly(4-vinylpyridin-co-2-hydroxyethylmethacrylat)-Copolymers wurden zu 37.000 beziehungsweise 2,8 bestimmt.

[0030] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS831PO wurde hergestellt, indem 410 Teile 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 90 Teile 2-[2-[2-chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H)-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) und 11,6 Teile 2-Chlorethanol (erhältlich von Aldrich Chemicals) in 550 Teile Poly(4-vinylpyridin-co-2-hydroxyethylmethacrylat)-Copolymer-Lösung langsam zugegeben wurden. Die Reaktion wurde bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren 20 Stunden lang durchgeführt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Polymerlösung erhalten wurde. Der dünne Film von ADS831PO auf einem Glasobjektträger weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum von 829 nm auf.



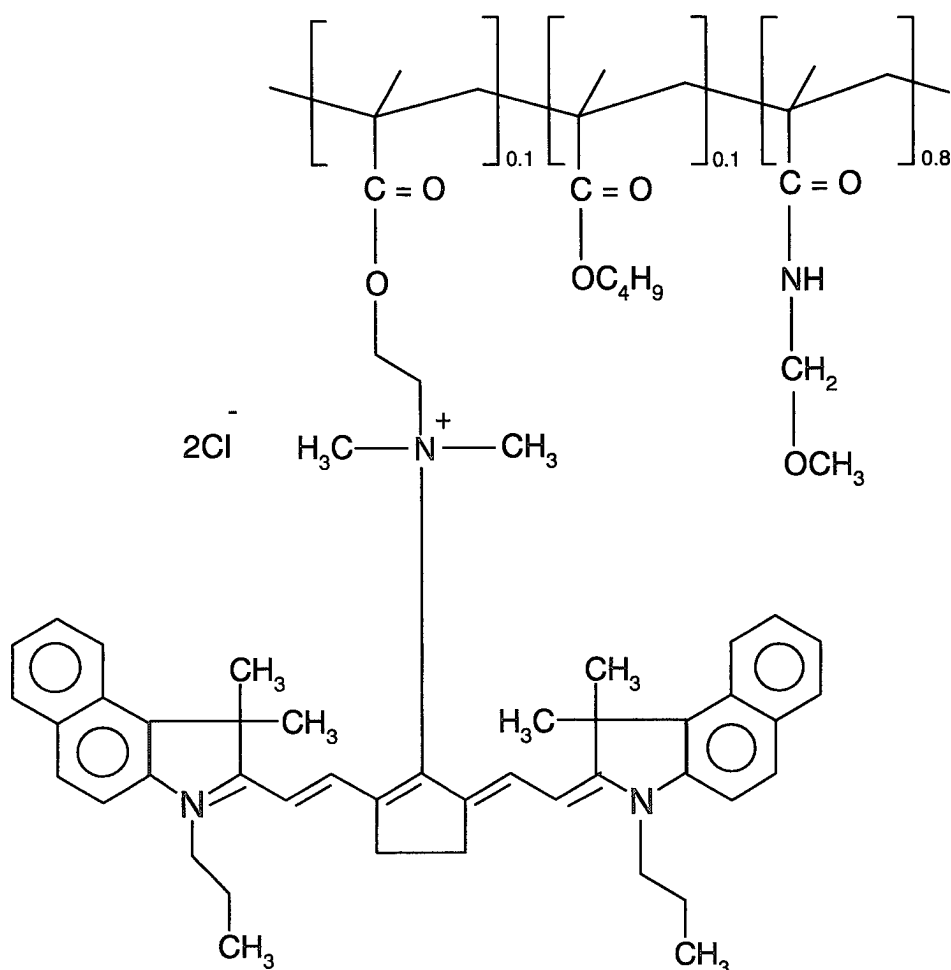
ADS821PO

BEISPIEL 11

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS821PO

[0031] Poly(2-dimethyl-aminoethyl-methacrylat-co-n-butyl-methacrylat-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer mit einem Molverhältnis von 0,1 2-Dimethylaminoethylmethacrylat, 0,1 n-Butylmethacrylat und 0,8 N-Methoxymethylmethacrylamid wurde durch freie Radikalpolymerisation hergestellt. Die Polymerisation wurde durchgeführt, indem 100 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung enthaltend 7,5 Teile VAZO64 (einem freien Radikalinitiator, erhältlich von Dupont) und 3 Tropfen Dodecylmercaptan Ladungsübertragungsagens (erhältlich von Aldrich Chemicals) in 320 Teile einer 2-Methoxyethanol-Lösung, welche 149,7 Teile N-Methoxyethylmethacrylamid (erhältlich von Bayer), 15,15 Teile 2-Dimethylaminoethylmethacrylat und 20,50 Teile n-Butylmethacrylat gelöst enthielt, bei 70 °C unter ständigem Rühren langsam zugetropft wurden. Die Reaktion wurde 10 Stunden lang fortgesetzt, wobei eine viskose Polymerlösung erhalten wurde. Das mittlere Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat-co-n-butylmethacrylat-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymers wurden zu 43.000 beziehungsweise 3,2 bestimmt.

[0032] Das thermisch reaktive, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS821PO wurde hergestellt, indem 400 Teile Methoxyethoxyethanol-Lösung enthaltend 62 Teile 2-[2-[2-chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclopenten-1-yl]-ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indoliumchlorid (erhältlich von American Dye Source, Inc.) in 600 Teile Poly(2-dimethylaminoethylmethacrylat-co-n-butylmethacrylat-co-N-2-methoxymethylmethacrylamid)-Copolymer-Lösung bei 40 °C unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren langsam zugegeben wurden. Die Mischung wurde unter den obenstehenden Bedingungen noch 20 Stunden lang weitergerührt, wobei eine viskose, dunkelgrüne Lösung erhalten wurde, wobei ADS821PO folgende Struktur aufwies. Ein Film von ADS821PO auf einer Polyesterfolie weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 836 nm herum auf.

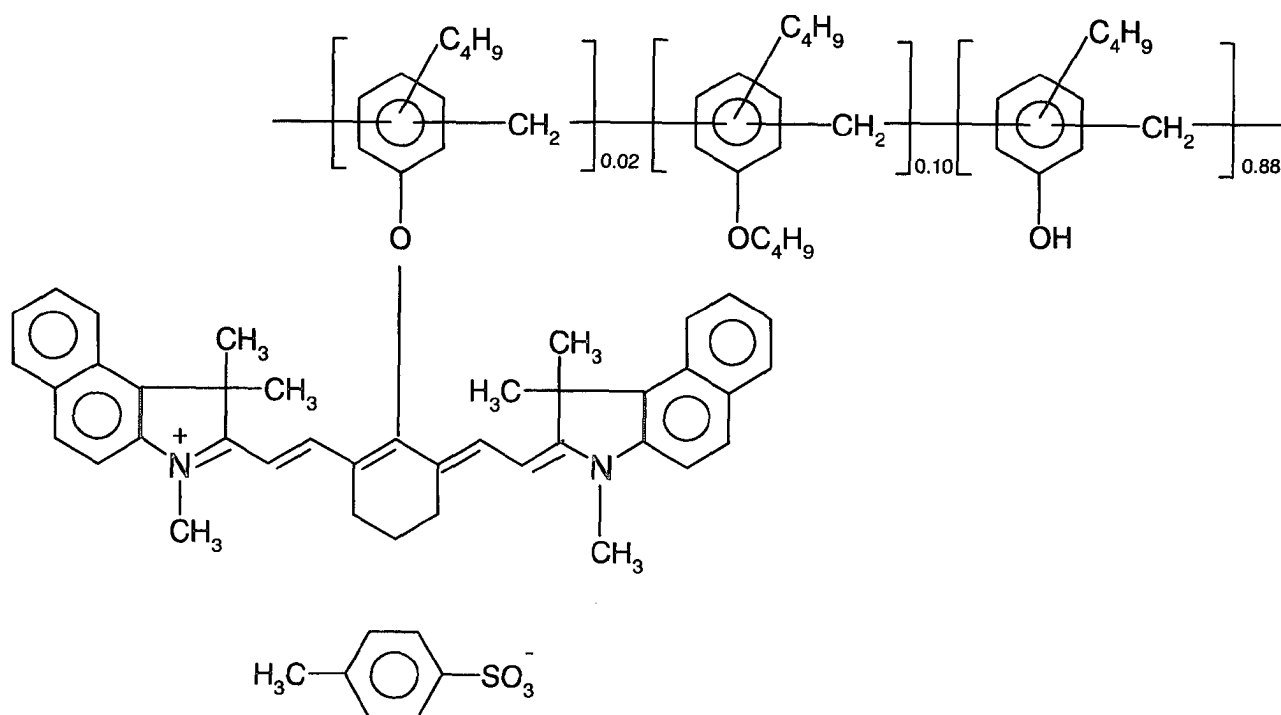


ADS821PO

BEISPIEL 12

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS815PO

[0033] 200 Teile butyliertes Phenolharz (erhältlich von Georgia Pacific) wurden in 600 Teilen N,N-Dimethylformamid gelöst. Die Polymerlösung wurde auf 40 °C unter ständigem Rühren und Stickstoffatmosphäre erwärmt. Ein Teil Natriumhydrid-Pulver (60% in Mineralöl, erhältlich von Aldrich Chemicals) wurde langsam in die Polymerlösung gegeben. Das Gemisch wurde bei 40 °C gerührt, bis die Wasserstoffgasblasen verschwanden. Eine Lösung enthaltend 100 Teile N,N-Dimethylformamid, welche 18,7 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indolium-4-methylbenzolsulfonat (erhältlich von American Dye Source, Inc.) gelöst enthielt, wurde langsam in die Polymermischung gegeben und die Reaktion 5 Stunden lang fortgesetzt. Dann wurden 20 Teile n-Iodbutan zugegeben und die Reaktion unter den obenstehenden Bedingungen 20 Stunden lang fortgesetzt. Das Produkt wurde in Wasser ausgefällt, durch Vakuumfiltration gesammelt, gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend in Luft getrocknet, bis das Gewicht konstant blieb. Der Film des Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS815PO weist eine breite Absorptionsbande mit einem maximum um 815 nm herum auf.

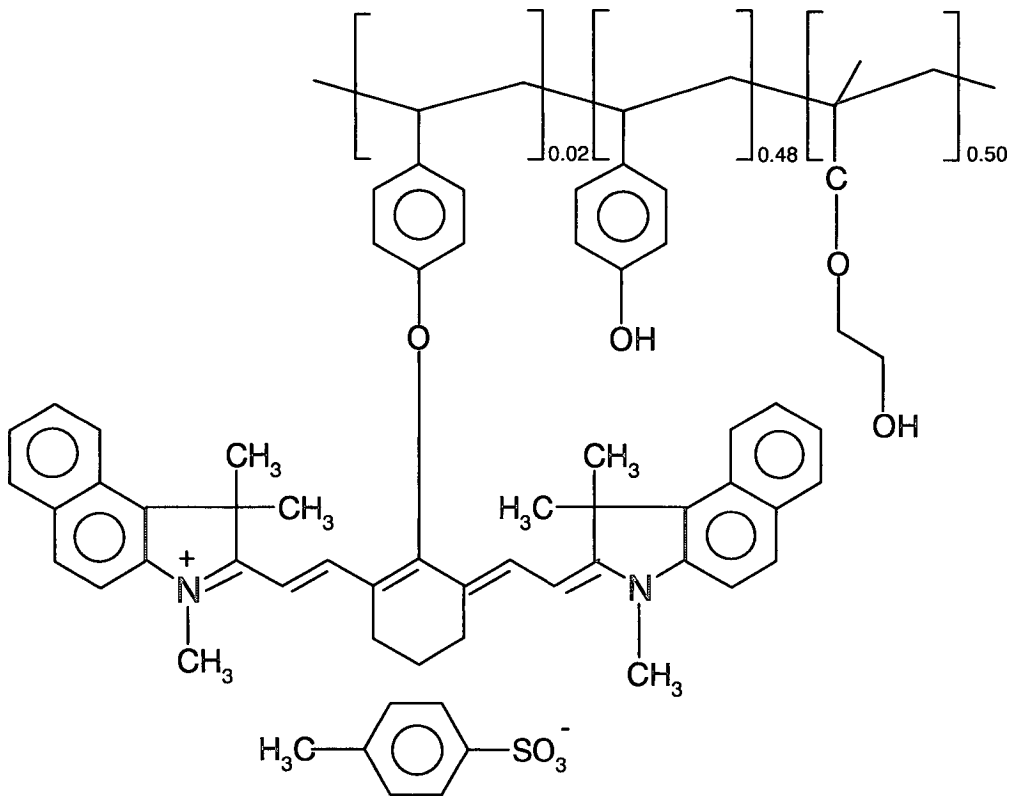


ADS815PO

BEISPIEL 13

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Farbstoffs ADS807PO

[0034] 200 Teile Poly(4-hydroxystyrol-co-2-hydroxyethylmethacrylat)-Harz (erhältlich von SiberHegner America) wurde in 600 g N,N-Dimethylformamid gelöst. Die Polymerlösung wurde auf 40 °C unter ständigem Rühren und Stickstoffatmosphäre erwärmt. Ein Teil Natriumhydrid-Pulver (60% in Mineralöl, erhältlich von Aldrich Chemicals) wurde langsam in die Polymerlösung gegeben. Das Gemisch wurde bei 40 °C gerührt, bis die Wasserstoffgasblasen verschwanden. Eine Lösung enthaltend 100 Teile N,N-Dimethylformamid, welche 16 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1-1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-ylidene)ethylidene]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indolium-4-methylbenzolsulfonat (erhältlich von American Dye Source, Inc.) gelöst enthielt, wurde langsam in die Polymermischung gegeben. Die Reaktion wurde unter den obenstehenden Bedingungen 12 Stunden lang fortgesetzt. Der Nah-Infrarot-Polymerfarbstoff ADS805PO wurde in Wasser ausgefällt, durch Vakuumfiltration gesammelt, gründlich mit Ether gewaschen und anschließend in Luft getrocknet, bis das Gewicht konstant blieb. Der Film des Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS807PO weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 824 nm herum auf.

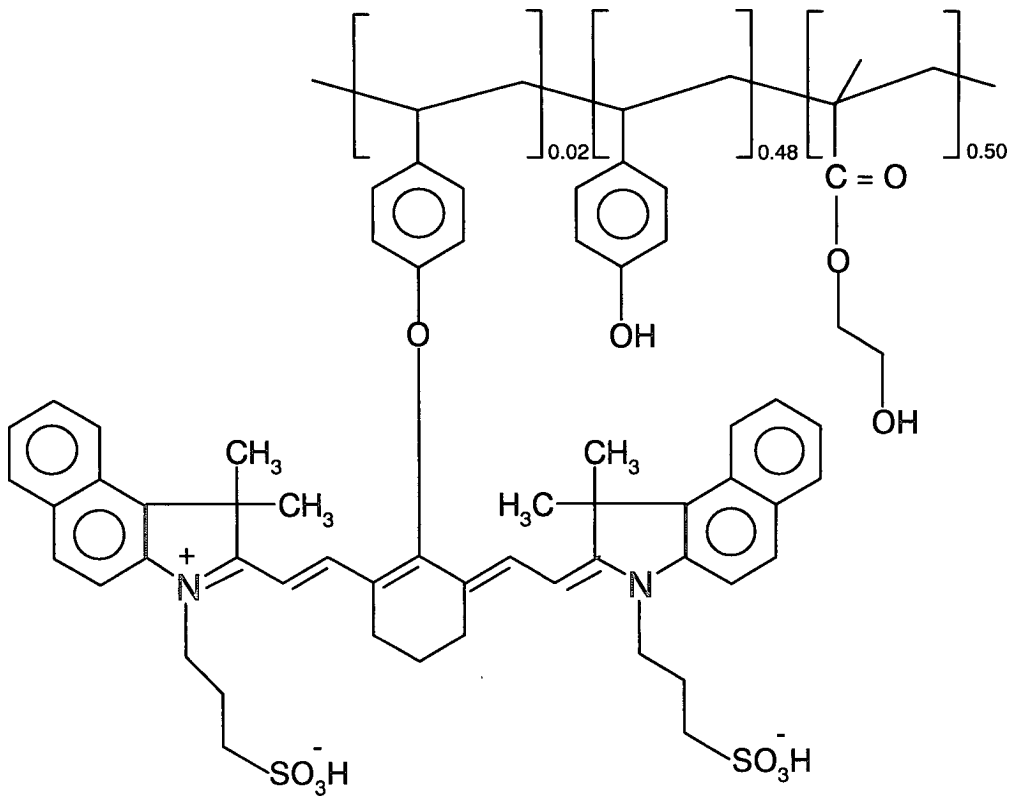


ADS807PO

BEISPIEL 14

Synthese des thermisch reaktiven, Nah-Infrarot absorbierenden Farbstoffs ADS805PO

[0035] 200 Teile Poly(4-hydroxystyrol-co-2-hydroxyethylmethacrylat)-Harz (erhältlich von SiberHegner America) wurden in 600 g N,N-Dimethylformamid gelöst. Die Polymerlösung wurde unter ständigem Rühren und Stickstoffatmosphäre auf 40 °C erwärmt. Ein Teil Natriumhydrid-Pulver (60% in Mineralöl, erhältlich von Aldrich Chemicals) wurde langsam in die Polymerlösung gegeben. Die Mischung wurde bei 40 °C gerührt, bis die Wasserstoffgasblasen verschwanden. Eine Lösung enthaltend 100 Teile N,N-Dimethylformamid, welche 18,7 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1-(4-sulfobutyl)-1,3-dimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1-(4-sulfobutyl)-1,3-dimethyl-1H-benz[e]indolium-Innensalz (inner salt), freie Säure (erhältlich von American Dye Source, Inc.) gelöst enthält, wurde langsam zu der Polymermischung zugegeben. Die Reaktion wurde unter den obenstehenden Bedingungen 12 Stunden lang fortgesetzt. Der Nah-Infrarot-Polymerfarbstoff ADS805PO wurde in Ether ausgefällt, durch Vakuumfiltration gesammelt, gründlich mit Ether gewaschen und anschließend in Luft getrocknet, bis das Gewicht konstant blieb. Der Film des Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS805PO weist eine breite Absorptionsbande mit einem Maximum um 827 nm auf.

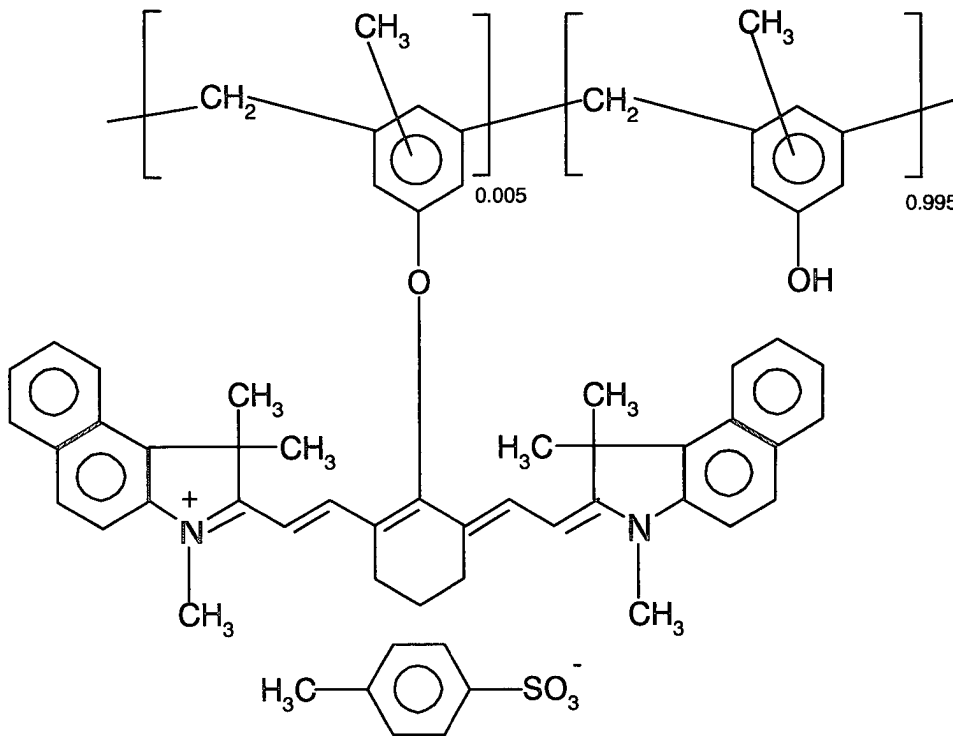


ADS805PO

BEISPIEL 15

Synthese des Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS819PO

[0036] Das Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS819PO wurde hergestellt, indem 47,2 Teile eines Novolak-Harzes (SD140A, erhältlich von Borden Chemical) in 400 Teilen N,N-Dimethylformamid gelöst wurden. Zu dem Lösungsgemisch wurden 0,2 Teile Natriumhydrid (60% in Mineralöl, erhältlich von Aldrich Chemicals) bei 60 °C unter ständigem Rühren und Stickstoffatmosphäre langsam zugegeben. Die Reaktion wurde 60 Minuten lang gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 100 Teile N,N-Dimethylformamid, welches 4 Teile 2-[2-[2-Chloro-3-[2-(1,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-2H-benz[e]indol-2-yliden)ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]ethenyl]-1,1,3-trimethyl-1H-benz[e]indolium-4-methylbenzolsulfonat (erhältlich von American Dye Source) gelöst enthielt, langsam zugegeben. Die Reaktion wurde noch 4 Stunden lang bei 60 °C unter Stickstoffatmosphäre weitergerührt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Produkt in Wasser ausgefällt. Das dunkelgrüne, Nah-Infrarot absorbierende Polymer ADS819PO wurde durch Vakuumfiltration gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Luft getrocknet, bis das Gewicht konstant blieb. Der dünne Film des Nah-Infrarot absorbierenden Polymers ADS819PO auf einem Polyesterfilm weist eine starke Absorptionsbande mit einem Maximum um 825 nm herum auf.



ADS819PO

HERSTELLUNG VON LITHOGRAPHISCHEN DRUCKPLATTEN

BEISPIEL 16

Herstellung einer vorbehandlungsfreien (non-process) thermischen Druckplatte

[0037] Die Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 30,0 Teilen ADS830PO-Polymerlösung aus Beispiel 1 und 5,0 Teilen ADS815PO aus Beispiel 12 in einem Lösungsmittelgemisch enthaltend 50 Teile Methanol, 20 Teile Methyläthylketon und 20 Teile 2-Methoxyethanol. Die Lösung wurde auf einen hydrophilen Polyesterfilm (Omega Plus, erhältlich von Autotype Inc.) durch Rotationsbeschichten bei 80 Umdrehungen pro Minute aufgebracht (spin coated) und 5 Minuten lang mit warmer Luft getrocknet, wobei eine einheitliche grüne Polymerbeschichtung mit einem Beschichtungsgewicht zwischen 1,5 und 2,0 g/m² erhalten wurde. Die Platte wurde auf dem Creo Trendsetter mit einem Bild versehen, welcher mit einem Array von 830 nm-Festkörper-Diodenlasern bei einer Energiedichte zwischen 400 und 600 mJ/cm² ausgestattet war. Die mit einem Bild versehene Platte wurde unter Verwendung von herkömmlicher schwarzer Tinte und Feuchtmittel auf einer AB Dick Druckpresse montiert. Sauber gedruckte Abzüge mit hoher Auflösung wurden nach ungefähr 30 Andruck-Umdrehungen erhalten. Die Platte produzierte mehr als 25.000 Abzüge ohne Verschlechterung.

BEISPIEL 17

Herstellung einer vorbehandlungsfreien thermischen Druckplatte

[0038] Die Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 30 Teilen ADS828PO (aus Beispiel 2) und 5 Teilen ADS815PO (aus Beispiel 12) in einem Lösungsgemisch enthaltend 50 Teile Methanol, 20 Teile Methyläthylketon und 20 Teile 2-Methoxyethanol. Die Lösung wurde durch Rotationsbeschichtung bei einer Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro Minute auf ein hydrophiles, oberflächenbehandeltes Polyestersubstrat (Omega Plus, erhältlich von Autotype) aufgebracht und 5 Minuten lang bei 80 °C getrocknet, wobei ein einheitlicher Film mit einem Beschichtungsgewicht von 2,0 g/m² erhalten wurde. Die Platte wurde mit einem Creo Trendsetter Imagesetter bei einer Energiedichte zwischen 400 und 550 mJ/cm² mit einem Bild versehen. Die mit einem Bild versehene Platte wurde auf eine AB Dick-Duplikator-Druckpresse montiert. Nach 30 Andruck-Umdrehungen produzierte die Platte ein hoch aufgelöstes Druckbild mit sauberem Hintergrund. Die Platte produzierte mehr als 25.000 Abzüge ohne Verschlechterung.

BEISPIEL 18

Herstellung einer thermischen Positiv-Druckplatte

[0039] Die Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 10 Teilen ADS819PO (aus Beispiel 14) in 90 Teilen eines Lösungsmittelsystems enthaltend 30 Teile Methanol, 30 Teile Methylethylketon und 30 Teile 2-Methoxyethanol. Die Lösung wurde gefiltert, um Feststoffpartikel zu entfernen. Sie wurde durch Rotationsbeschichten auf ein elektrolytisch gekörntes (electrolytic grained) Aluminiumsubstrat, welches mit Polyvinylphosphorsäure behandelt war, bei einer Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro Minute aufgebracht und bei 80 °C 5 Minuten lang getrocknet. Die Platte wurde mit einem Creo Trendsetter Imagesetter bei einer Energie zwischen 160 und 300 mJ/cm² mit einem Bild versehen. Der belichtete Bereich der mit einem Bild versehenen Platte wurde mit einem wässrigen Positiv-Entwickler (P3000, erhältlich von Polychrome Corporation) entwickelt, wobei eine Druckplatte mit hoher Auflösung erhalten wurde. Die Platte wurde 2 Minuten bei 200 °C wärmebehandelt. Sie wurde auf eine AB Dick-Duplikator-Druckpresse montiert, um mehr als 100.000 Abzüge ohne Verschlechterung herzustellen.

BEISPIEL 19

Herstellung einer thermischen Negativ-Druckplatte

[0040] Die Beschichtungszusammensetzung wurde hergestellt durch Auflösen von 8 Teilen ADS828PO (aus Beispiel 2), 8 Teilen ADS807PO (aus Beispiel 13) und 2 Teilen Onium-Salz (CD1012, erhältlich von Sartomer) in einem Lösungsmittelgemisch enthaltend 40 Teile Methanol, 20 Teile Methylethylketon und 30 Teile 2-Methoxyethanol. Die Lösung wurde filtriert, um Feststoffpartikel zu entfernen. Sie wurde durch Rotationsbeschichtung auf ein elektrolytisch gekörntes Aluminiumsubstrat, welches vorher mit Polyvinylphosphorsäure behandelt worden war, bei einer Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro Minute aufgebracht und 5 Minuten lang bei 80 °C getrocknet. Die Platte wurde mit einem Creo Trendsetter Imagesetter bei einer Energie zwischen 120 und 250 mJ/cm² mit einem Bild versehen. Die mit einem Bild versehene Platte wurde 1,5 Minuten lang bei 120 °C wärmebehandelt, um die Vernetzungsreaktionen zu befördern. Sie wurde anschließend mit einem wässrigen Entwickler entwickelt, wobei ein hoch aufgelöstes Negativbild erhalten wurde. Die Platte wurde bei 200 °C 2 Minuten lang wärmebehandelt. Sie wurde auf eine AB Dick-Duplikator-Druckpresse montiert, um mehr als 100.000 ohne Verschlechterung zu produzieren.

BEISPIEL 20

Herstellung einer thermischen Negativ-Druckplatte

[0041] Die Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 50 Teilen Polymethylmethacrylat-Emulsion (20% in Wasser, erhältlich von American Dye Source, Inc.) und 20 Teilen ADS830PO (aus Beispiel 1) in 50 Teilen Wasser. Die Lösung wurde durch Rotationsbeschichten auf ein elektrolytisch gekörntes Aluminiumsubstrat, welches vorher mit Polyvinylphosphorsäure behandelt worden war, bei einer Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro Minute aufgebracht und mit heißer Luft 5 Minuten lang getrocknet, wobei eine einheitlicher grüne Beschichtung mit einem Beschichtungsgewicht zwischen 1,5 und 2,0 g/m² erhalten wurde. Die Platte wurde mit einem Creo Trendsetter Imagesetter bei einer Energie zwischen 120 und 250 mJ/cm² mit einem Bild versehen. Der nicht belichtete Bereich wurde mit einem wässrigen Negativ-Entwickler mit einem pH zwischen 9 und 11 entfernt, wobei ein hoch aufgelöstes Negativbild erhalten wurde. Die Platte wurde bei 200 °C 2 Minuten lang wärmebehandelt. Sie wurde auf eine AB Dick-Duplikator-Druckpresse montiert, um mehr als 100.000 Abzüge ohne Verschlechterung zu produzieren.

BEISPIEL 21

Herstellung einer thermischen Negativ-Druckplatte

[0042] Die Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 50 Teilen Poly(methylmethacrylat-co-N-methoxymethylmethacrylamid)-Emulsion (20% in Wasser, erhältlich von American Dye Source, Inc.) und 20 Teilen ADS831PO (aus Beispiel 10) in 100 Teilen Wasser. Die Lösung wurde durch Rotationsbeschichten auf ein elektrolytisch gekörntes Aluminiumsubstrat, welches vorher mit Polyvinylphosphorsäure behandelt worden war, bei einer Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro Minute aufgebracht und bei 80 °C 5 Minuten lang getrocknet, wobei eine grüne einheitliche Beschichtung mit einem Beschichtungsgewicht zwischen 1,5 und 2,0 g/m² erhalten wurde. Die Platte wurde mit einem Creo Trendsetter Imagesetter bei einer En-

ergie zwischen 150 und 250 mJ/cm² mit einem Bild versehen. Der nicht belichtete Bereich wurde mit einem wässrigen Negativ-Entwickler mit einem pH zwischen 9 und 11 entfernt, wobei ein hoch aufgelöstes Negativbild erhalten wurde. Die Platte wurde bei 200 °C 2 Minuten lang wärmebehandelt und auf eine AB Dick-Duplikator-Druckpresse montiert, um mehr als 100.000 Abzüge ohne Verschlechterung zu produzieren.

BEISPIEL 22

Herstellung einer thermischen Negativ-Druckplatte

[0043] Die Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 50 Teilen Poly(methylmethacrylat-co-2-hydroxyethylmethacrylat)-Emulsion (20% in Wasser, erhältlich von American Dye Source, Inc.) und 20 Teilen ADS828PO (aus Beispiel 2) in 100 Teilen Wasser. Die Lösung wurde durch Rotationsbeschichten auf ein elektrolytisch gekörntes Aluminiumsubstrat, welches mit Polyvinylphosphorsäure vorbehandelt war, bei einer Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro Minute aufgetragen und bei 80 °C 5 Minuten lang getrocknet, wobei eine einheitliche grüne Beschichtung mit einem Beschichtungsgewicht zwischen 1,5 und 2,0 g/m² erhalten wurde. Die Platte wurde mit einem Creo Trendsetter Imagesetter bei einer Energie zwischen 150 und 250 mJ/cm² mit einem Bild versehen. Der nicht belichtete Bereich wurde mit einem wässrigen Negativ-Entwickler mit einem pH zwischen 9 und 11 entfernt, wobei ein hoch aufgelöstes Negativbild erhalten wurde. Die Platte wurde bei 200 °C 2 Minuten lang wärmebehandelt und auf eine AB Dick-Duplikator-Druckpresse montiert, um mehr als 100.000 Abzüge ohne Verschlechterung zu produzieren.

BEISPIEL 23

Herstellung einer mit einer Schaltung bedruckten Platine

[0044] Die Beschichtungslösung wurde hergestellt durch Auflösen von 8 Teilen ADS829PO (aus Beispiel 4), 8 Teilen ADS807PO (aus Beispiel 13) und 2 Teilen Onium-Salz (CD1012, erhältlich von Sartomer) in einem Lösungsmittelgemisch enthaltend 40 Teile Methanol, 20 Teile Methylethylketon und 30 Teile 2-Methoxyethanol. Die Lösung wurde gefiltert, um Feststoffpartikel zu entfernen. Sie wurde durch Rotationsbeschichten auf eine laminierte Kupfer-Platine (erhältlich von Active Electronics) bei einer Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen pro Minute aufgetragen und bei 80 °C 5 Minuten lang getrocknet. Die Schaltung wurde mit einem selbst gebauten Flachbett (flat-bed)-Imagesetter, der mit einem 830 nm-Festkörper-Diodenlaser (erhältlich von Optopower) ausgestattet war, bei einer Energiedichte von 250 mJ/cm² aufgezeichnet. Die mit dem Bild versehene Platine wurde 2 Minuten lang bei 125 °C wärmebehandelt, um an den belichteten Stellen die Vernetzungsreaktionen zu befördern. Der unbelichtete Bereich wurde mit einem wässrigen Entwickler entfernt und gut mit Wasser abgespült. Der Kupferbereich, welcher nicht von der Beschichtung bedeckt ist, wurde unter Verwendung einer Eisenchlorid-Ätzlösung (erhältlich von MG Chemicals) weggeätzt und gut mit Wasser abgespült. Schließlich wurde die Polymermaske unter Verwendung einer Alkohollösung entfernt, wobei eine Platine mit einer scharf gedruckten Schaltung erhalten wurde.

BEISPIEL 24

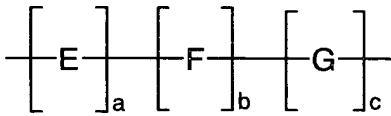
Herstellung eines chemischen Sensors

[0045] Die mit einer Schaltung bedruckte Platine, welche zwei gegenüberliegende scharf abgegrenzte kammförmige Schaltungskomponenten (comb sharp circuitry) aufwies, wurde ähnlich wie diejenige aus Beispiel 23 erhaltene Lösung hergestellt. Die beiden gegenüberliegenden scharf abgegrenzten kammförmigen Schaltkreiskomponenten weisen Zähne mit einer Weite von 1,0 mm, welche 0,5 mm beabstandet sind, auf. Sie wurden als Elektroden zur Messung der Leitfähigkeit verwendet. Um einen typischen chemischen Sensor zu erhalten, wurde eine Lösung enthaltend 1-Methyl-2-pyrrolidon und Polyanilin (erhältlich von American Dye Source, Inc.) durch Rotationsbeschichten auf diese Elektroden aufgebracht und bei 70 °C 12 Stunden lang getrocknet, wobei ein einheitlicher dünner blauer Polymerfilm mit einer Dicke um 3 µm erhalten wurde. Der Sensor wurde dem Dampf von Salzsäure ausgesetzt, und die Leitfähigkeit zu 1,2 S/cm² gemessen. Der Sensor wurde anschließend Ammoniakdampf ausgesetzt. Die Leitfähigkeit fiel auf $1,0 \times 10^{-8}$ S/cm² ab.

[0046] Obwohl die Erfindung obenstehend mit Bezug auf eine spezifische Ausgestaltung beschrieben worden ist, ist es für den Fachmann offensichtlich, dass sie auf verschiedene Weise modifiziert und verfeinert werden kann. Die Erfindung soll dadurch nicht im Umfang beschränkt werden, außer durch die nachfolgenden Ansprüche.

Patentansprüche

1. Ein Nahinfrarot absorbierendes Polymer umfassend die folgenden Wiederholungseinheiten:



worin

E das Nahinfrarot absorbierende Segment, welches starke Absorptionsbanden zwischen 780 und 1200 nm aufweist, bedeutet;

F das Verarbeitungssegment, welches hervorragende filmbildende Eigenschaften und Löslichkeit in wässrigen Lösungen mit einem pH zwischen 2,0 und 14,0 bereitstellt, bedeutet;

G das thermisch reaktive Segment bedeutet, welches bei lokaler Belichtung mit Nahinfrarot-Laserlicht chemische oder physikalische Reaktionen mit oder ohne Katalysator eingeht, so dass das Polymer lokal:

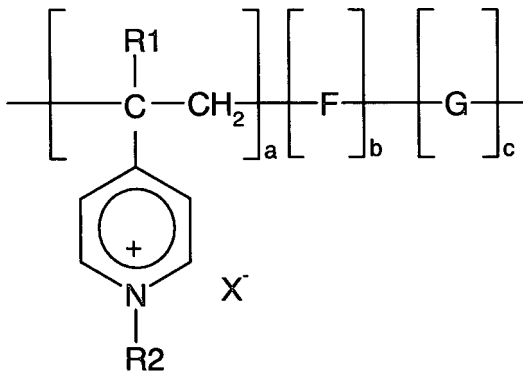
(i) in wässrigen Lösungen unlöslich wird, falls das Polymer vor der Belichtung mit Nahinfrarotlicht in wässrigen Lösungen löslich war, oder

(ii) in wässrigen Lösungen löslich wird, falls das Polymer vor der Belichtung mit Nahinfrarotlicht in wässrigen Lösungen unlöslich war;

a, b und c die molaren Verhältnisse bedeuten, welche von 0,01 bis 1,00 variieren;

und wobei das Polymer ein Molekulargewicht von größer als ungefähr 5000 aufweist.

2. Polymer nach Anspruch 1 bestehend aus einem Polymer der Formel II:



Formel II

worin

F das Verarbeitungssegment, ausgewählt aus Alkylacrylat, Acrylmethacrylat, Hydroxyalkylacrylat, Hydroxyalkylmethacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylsäure, Hydroxyphenyl, Hydroxysnirol, Sulfoalkylacrylsäure, Sulfoalkylmethacrylsäure, Sulfoalkylacrylsäure-Metallsalze, Sulfoalkylmethacrylsäure-Metallsalze, Vinylpyridin, Vinylalkylpyridiniumsalze, Dialkylaminoacrylat und Dialkylaminomethacrylat, bedeutet;

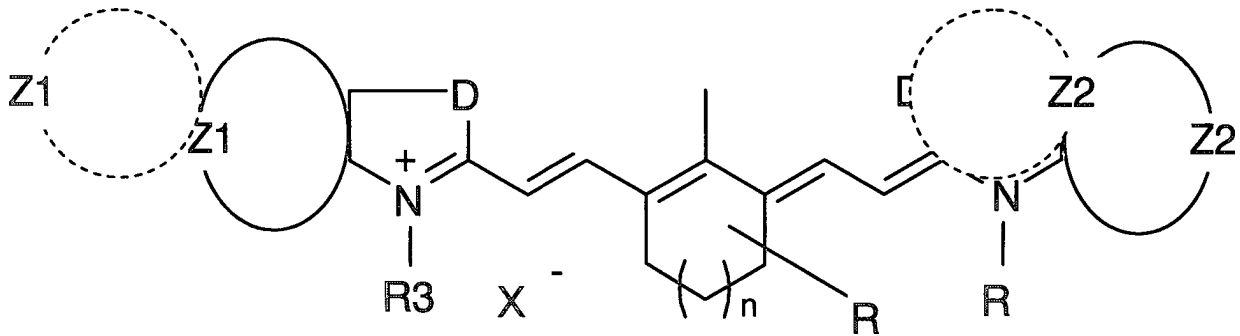
G die thermisch reaktive Einheit, welche ausgewählt ist aus Hydroxyalkylacrylat, Hydroxyalkylmethacrylat, Hydroxystyrol, Aminostyrol, N-Alkoxyethylacrylamid, N-Alkoxyethylmethacrylamid, Glycidylalkylacrylat und Glycidylalkylmethacrylat, bedeutet;

X ein anionisches Gegenion, ausgewählt aus Bromid, Chlorid, Jodid, Tosylat, Triflat, Trifluormethancarboxat, Dodecylbenzoesulfonat und Tetrafluorborat, bedeutet;

R1 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist;

R2 eine Nahinfrarot absorbierende chromophore Einheit bedeutet, umfassend Derivate von Indol, Benz[e]indol, Benz[cd]indol, Benzothiazol, Naphthothiazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Benzselenazol und Naphthoselenazol, welche durch die Formel VI wiedergegeben werden können:

Formel VI



worin

Z1 und Z2 genügend Atome für die Bildung eines substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rings, wie Phenyl oder Naphthyl, bedeuten;

D1 und D2 -O-, -S-, -Se-, -CH=CH- und -C(CH₃)₂- bedeuten;

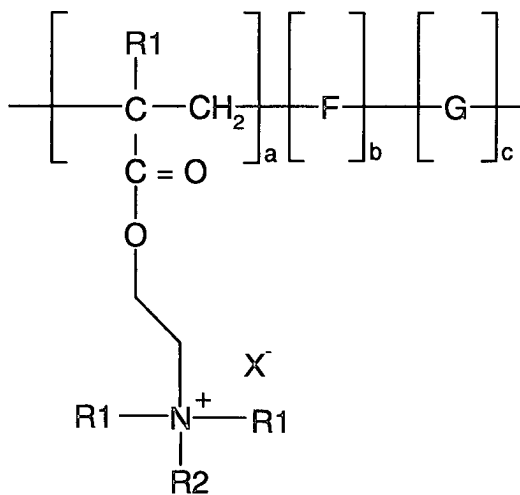
R3 und R4 Alkyl, Arylalkyl, Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, Carboxyalkyl, Sulfoalkyl bedeuten;

R5 Alkyl und Arylsubstitution bedeutet;

X1 ein anionisches Gegenion, ausgewählt aus Bromid, Chlorid, Jodid, Tosylat, Triflat, Trifluormethancarboxat, Dodecylbenzosulfonat und Tetrafluoroborat, bedeutet;

n 0 oder 1 bedeutet.

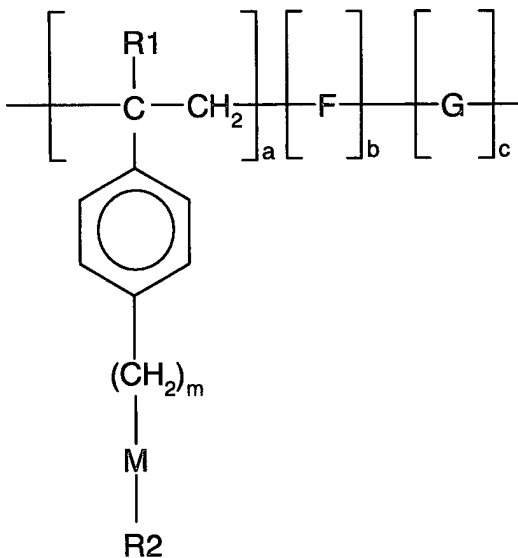
3. Polymer nach Anspruch i, bestehend aus einem Polymer der Formel III:



Formel III

worin F, G, X, R1 und R2 wie in Anspruch 2 definiert sind.

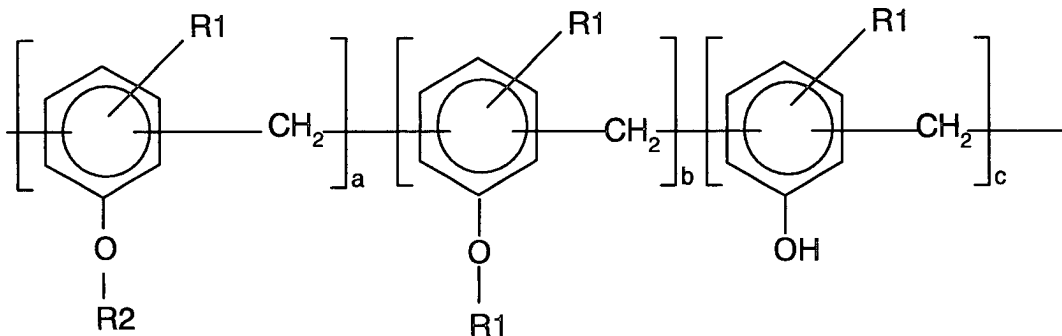
4. Polymer nach Anspruch 1, bestehend aus einem Polymer der Formel IV:



Formel IV

worin F, G, X, R1 und R2 wie in Anspruch 2 definiert sind und worin M Sauerstoff, Schwefel, Dialkylamin bedeutet, und m die Zahl der Wiederholungseinheiten, welche von 0 bis 5 variiert, bedeutet.

5. Polymer nach Anspruch 1, bestehend aus einem Polymer der Formel V:



Formel V

worin R1 und R2 wie in Anspruch 2 definiert sind.

6. Lithographische Druckplatte bestehend aus einer Substratplatte umfassend eine Beschichtung aus dem Polymer nach Anspruch 1.

7. Lithographische Druckplatte nach Anspruch 6, wobei die Polymerbeschichtung weiterhin im Gemisch Bindeharze und filmbildende Additive enthält und wobei die Polymerbeschichtung auf eine wärmeisolierende hydrophile Unterschicht aufgebracht ist, welche ihrerseits als Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

8. Lithographische Druckplatte bestehend aus einer Substratplatte umfassend eine Beschichtung aus dem Polymer nach Anspruch 2.

9. Lithographische Druckplatte nach Anspruch 8, wobei die Polymerbeschichtung weiterhin im Gemisch Bindeharze und filmbildende Additive enthält, und wobei die Polymerbeschichtung auf eine wärmeisolierende hydrophile Grundschicht aufgebracht ist, welche ihrerseits als Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

10. Lithographische Druckplatte bestehend aus einer Substratplatte umfassend eine Beschichtung aus dem Polymer nach Anspruch 3.

11. Lithographische Druckplatte nach Anspruch 10, wobei die Polymerbeschichtung weiterhin im Gemisch Bindeharze und filmbildende Additive enthält, und wobei die Polymerbeschichtung auf eine wärmeisolierende hydrophile Unterschicht aufgebracht ist, welche ihrerseits als Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

12. Lithographische Druckplatte bestehend aus einer Substratplatte umfassend eine Beschichtung aus dem Polymer nach Anspruch 4.

13. Lithographische Druckplatte nach Anspruch 12, wobei die Polymerbeschichtung weiterhin im Gemisch Bindeharze und filmbildende Additive enthält, und wobei die Polymerbeschichtung auf eine wärmeisolierende hydrophile Unterschicht aufgebracht ist, welche ihrerseits als Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

14. Lithographische Druckplatte bestehend aus einer Substratplatte umfassend eine Beschichtung aus dem Polymer nach Anspruch 5.

15. Lithographische Druckplatte nach Anspruch 14, wobei die Polymerbeschichtung weiterhin im Gemisch Bindeharze und filmbildende Additive enthält, und wobei die Polymerbeschichtung auf eine wärmeisolierende hydrophile Unterschicht aufgebracht ist, welche ihrerseits als Schicht auf das Substrat aufgebracht ist.

16. Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte ohne nasschemische Entwicklung mit einem Substrat, ausgewählt aus der Gruppe der Materialien bestehend aus Papier, Karton, Kunststoff, Kompositen und Metall, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

(a) Auftragen einer hydrophilen und wärmeisolierenden Unterschicht auf das Substrat;

(b) Auftragen des Polymers nach Anspruch 1, gemischt mit mindestens einem Bindeharz und filmbildendem Additiv, auf diese;

(c) Aufzeichnen eines digitalen Bildes auf die Beschichtung aus Schritt (b), indem die Beschichtung Pulsen eines computergesteuerten Nahinfrarot-Lasers ausgesetzt wird, wodurch lokale Reaktionen in der Polymerbeschichtung aus Schritt (b) ausgelöst werden, welche diese in dem Bereich, welcher dem Laserpuls ausgesetzt war, hydrophil machen;

(d) Auswaschen des hydrophilen Bereichs mit Wasser oder einer wässrigen Lösung.

17. Verfahren zur Herstellung einer Prototyps einer mit einer Schaltung bedruckten Platine mit einem Substrat, ausgewählt aus der Gruppe der Materialien bestehend aus Papier, Karton, Kunststoff, Kompositen und Metall, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

(a) Aufbringen einer leitenden und wärmeisolierenden Unterschicht auf das Substrat;

(b) Aufbringen des Polymers nach Anspruch 1, gemischt mit mindestens einem Bindeharz und filmbildendem Additiv, auf diese;

(c) Aufzeichnen einer Schaltungsanordnung auf die Beschichtung aus Schritt (b), indem die Beschichtung mit Pulsen eines computergesteuerten Nahinfrarot-Lasers belichtet wird, wodurch in der Polymerbeschichtung lokale Reaktionen ausgelöst werden, welche diese in dem Bereich, der dem Laserpuls ausgesetzt ist, hydrophil machen;

(d) Auswaschen des hydrophilen Bereichs mit Wasser oder einer wässrigen Lösung, wodurch eine leitende Schaltungsanordnung freigelegt wird.

18. Photoresist enthaltend das Polymer nach Anspruch 1.

19. Biosensor enthaltend das Polymer nach Anspruch 1.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen