



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 000 783 B3** 2007.04.26

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 000 783.2**

(22) Anmeldetag: **04.01.2006**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **G03F 7/028** (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:

**Baumann, Harald, Dr., 37520 Osterode, DE;
Strehmel, Bernd, Dr., 13585 Berlin, DE; Dwars,
Udo, 37412 Herzberg, DE; Müller, Ursula, 37412
Herzberg, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 23 61 041 A1

WO 94/17 452 A1

**JP 2002-174898 A (mit automatischer englischer
Computerübersetzung);**

(54) Bezeichnung: **Für lithographische Druckplatten geeignete Photopolymerzusammensetzungen**

(57) Zusammenfassung: Strahlungsempfindliches Element, umfassend

einen Träger und

eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend

(a) mindestens eine Komponente, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Systemen aus Sensibilisator und Cointiator, die Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbiert;

(b) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Oligomer A, das ein durch GPC bestimmtes mittleres Molekulargewicht im Bereich von 3500 bis 9000 aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung eines Triisocyanates mit (i) mindestens einem Acryl- oder Methacrylmonomer mit zwei freien OH-Gruppen und mindestens einer (Meth)acrylgruppe und (ii) mindestens einer Verbindung, die eine OH-Gruppe, mindestens eine (Meth)acrylgruppe und mindestens eine Poly(alkylenoxid)kette im Molekül aufweist, wobei die Menge an (Meth)acrylmonomer (i) 2-20 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten (Meth)acrylverbindungen mit OH-Funktionalität, beträgt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Elemente, insbesondere negativ arbeitende strahlungsempfindliche Elemente, deren Beschichtung ein Oligomer enthält, das aus einem Triisocyanat und (Meth)acrylmonomeren hergestellt worden ist. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung solcher Elemente, eine strahlungsempfindliche Zusammensetzung, geeignet für die Herstellung solcher Elemente, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines bebilderten Elements aus solchen strahlungsempfindlichen Elementen.

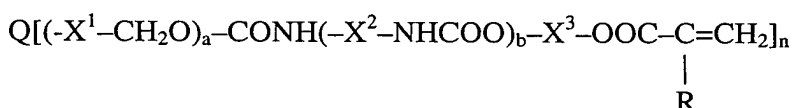
Stand der Technik

[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. In 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. Eine solche 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. 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 durch Licht nicht angegriffene 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. Lötmasken für gedruckte Schaltungen und Druckplatten, verwendet. Speziell für neuere Anwendungen (z.B. bei Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im sichtbaren Spektralbereich benötigt, so dass die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es ebenfalls wichtig, dass Laser niedriger Intensität verwendet werden können, die kostengünstiger und zuverlässiger sind als Laser hoher Intensität. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von lichtempfindlichen Gemischen, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, zu erhöhen.

[0005] EP 0 355 387 A2 beschreibt ein photopolymerisierbares Gemisch, das einen Acryl- oder Alkacrylsäureester der Formel

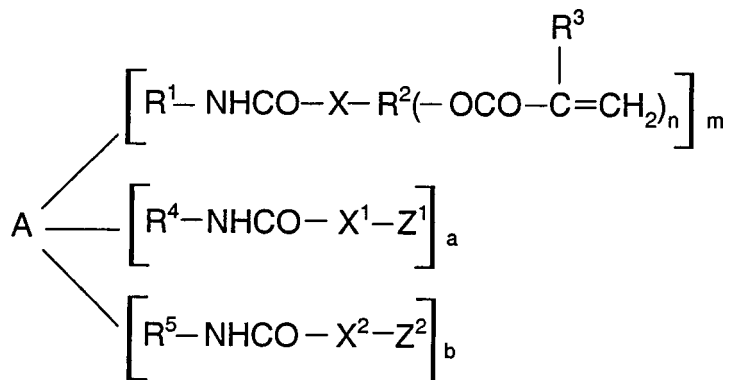


enthält, ein polymeres Bindemittel, einen photoreduzierbaren Farbstoff, eine Trihalogenmethylverbindung und einen Photoinitiator, ausgewählt aus Acridin-, Phenazin- und Chinoxalinverbindungen. Die genannten Ester führen aber zu Schlammbildung im Entwicklerbad.

[0006] In DE 23 61 041 A1, EP 0 582 753 A1 und JP 2001-117217 A werden photopolymerisierbare Beschichtungen beschrieben, die Monomere mit Urethangruppen und ethylenisch ungesättigten Gruppen enthalten. Es

hat sich aber gezeigt, dass solche Beschichtungen in gealtertem Zustand schlecht entwickelbar sind.

[0007] WO 94/17452 A1 beschreibt bebilderbare Elemente, die auf einem Träger eine photoempfindliche Schicht aufweisen, die ein Monomer der folgenden Formel umfasst:



[0008] Die Photoreaktivität dieser Monomere ist jedoch ungenügend, und außerdem ist die Entwickelbarkeit der Elemente unbefriedigend.

[0009] Die US-Patente US 3,856,830; US 4,999,271 und, US 207,347 B1 beschreiben ebenfalls ethylenisch ungesättigte Urethanmonomere. Mit diesen Monomeren hergestellte photopolymerisierbare Beschichtungen zeigen zwar eine recht gute Empfindlichkeit, jedoch wäre eine weitere Verbesserung wünschenswert.

[0010] EP 0 424 750 A2 beschreibt ethylenisch ungesättigte, grenzflächenaktive Urethanderivate, hergestellt durch Umsetzung von Monoisocyanaten mit Hydroxypolyoxyalkylenoxycarbonylalkenen oder N-(Hydroxypolyoxyalkylen)alkencarboxyamid. Werden diese Urethanderivate zur Herstellung von strahlungsempfindlichen Elementen verwendet, ist die erzielte Empfindlichkeit unzureichend.

[0011] JP 2002-174898 A beschreibt wässrige lichtempfindliche Harzzusammensetzungen, die ein Urethan-Oligomer enthalten.

Aufgabenstellung

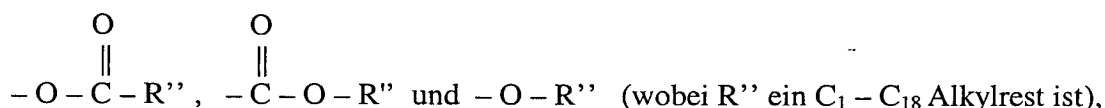
[0012] Es ist Aufgabe der Erfindung, neue strahlungsempfindliche Elemente zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den im Stand der Technik bekannten verbesserte Eigenschaften aufweisen, insbesondere eine hohe Lichtempfindlichkeit, eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Auflösung bei gleichzeitiger guter Lagerbeständigkeit und – im Falle von Druckplatten – hoher Auflagenleistung auf der Druckmaschine; außerdem soll eine schnelle Entwicklung möglich sein und kein oder nur wenig leicht entfernbarer Schlamm im Entwicklerbad gebildet werden.

[0013] Diese Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines strahlungsempfindlichen Elements, umfassend einen Träger und

eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend

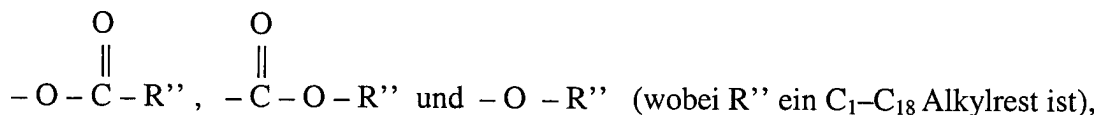
- (a) mindestens eine Komponente, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Systemen aus Sensibilisator und Coinitiator, die Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 300 bis 1200 nm absorbiert;
- (b) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Oligomer A, das ein durch Gelpermeationschromatographie bestimmtes mittleres Molekulargewicht im Bereich von 3500 bis 9000 g/mol aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung eines Triisocyanates mit (i) mindestens einem Acryl- oder Methacrylmonomer mit zwei freien OH-Gruppen und mindestens einer Acryl- oder Methacrylgruppe und (ii) mindestens einer Verbindung, die eine OH-Gruppe, mindestens eine Acryl- oder Methacrylgruppe und mindestens eine Polyalkylenoxidskette im Molekül aufweist, wobei die Menge an eingesetztem Acryl- oder Methacrylmonomer (i) 2 bis 20 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Acryl- oder Methacrylverbindungen mit OH-Funktionalität, beträgt.

[0014] Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter Alkylrest und Alkandiyrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer Alkylrest bzw. Alkandiyrest verstanden. Diese Reste können gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen (Fluor, Chlor, Brom, Iod), C₁-C₂ Alkoxyresten,



aufweisen.

[0015] Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter Arylrest oder Arylenrest ein aromatischer carbocyclischer ein- bzw. zweiwertiger Rest mit einem Ring oder mehreren kondensierten Ringen verstanden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus Halogenatom (Fluor, Chlor, Brom, Iod), C_1 - C_2 Alkoxyresten,



aufweist.

[0016] Im Rahmen dieser Erfindung wird – sofern nicht anders definiert – unter einem heterocyclischem Rest ein gesättigter oder ungesättigter (nichtaromatischer) cyclischer Rest verstanden, bei dem ein oder mehrere C-Atome im Ring durch Heteroatome, ausgewählt aus O, S, Se, Te und N – vorzugsweise O, S und N –, ersetzt sind; vorzugsweise sind ein oder zwei C-Atome ersetzt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest. Der heterocyclische Rest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen (gebunden an ein C-Atom und/oder ein N-Atom). Vorzugsweise ist der heterocyclische Rest unsubstituiert oder weist einen Substituenten auf. Die optionalen Substituenten sind vorzugsweise ausgewählt aus Halogenatomen, Alkylresten, CN, NO_2 , $\text{NR}^{\text{IV}}_{2'}$, OR^{IV} und SR^{IV} , wobei jedes R^{IV} unabhängig aus Wasserstoff und Alkyl ausgewählt wird. Beispiele für heterocyclische Reste sind Piperidyl, Piperazinyl, Tetrahydrochinoliny, Pyrrolidyl, Tetrahydrofurfuryl, Tetrahydropyranlyl, Morpholiny und Tetrahydrothiophenyl.

[0017] Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter einem heteroaromatischen Rest ein Arylrest verstanden, bei dem ein oder mehrere Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus O, S, Se, Te und N – vorzugsweise O, S und N –, ersetzt sind; vorzugsweise sind ein, zwei oder drei C-Atome ersetzt. Der heteroaromatische Rest kann gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen, welche vorzugsweise ausgewählt sind aus Halogenatomen, Alkylresten, CN, $\text{NR}^{\text{IV}}_{2'}$, COOR^{IV} , OR^{IV} und SR^{IV} (besonders bevorzugt aus Alkylresten, OR^{IV} und SR^{IV}), wobei jedes R^{IV} unabhängig aus Wasserstoff und Alkyl ausgewählt wird. Die Substituenten können an C-Atome und/oder N-Atomen gebunden sein. Beispiele für heteroaromatische Reste sind Imidazolyl, 1,2,4-Triazolyl, Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Chinoliny, Pyrimidyl, 1,3,5-Thiadiazolyl, 1,3,5-Oxadiazolyl, 1,3,5-Triazinyl, Benzimidazolyl, Acridinyl, Furanyl und Thienyl.

[0018] Die Schreibweise (Meth)acrylat bzw. (Meth)acrylsäure bedeutet, dass sowohl das Methacrylat als auch das Acrylat bzw. sowohl die Methacrylsäure als auch die Acrylsäure gemeint ist.

Ausführungsbeispiel

Oligomer A

[0019] Eine essentielle Komponente der strahlungsempfindlichen Beschichtung ist das radikalisch polymerisierbare Oligomer A. Das Oligomer A weist Acrylatgruppen, Methacrylatgruppen oder beides auf und hat ein mit Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmtes mittleres Molekulargewicht von 3500 bis 9000.

[0020] Das Oligomer A wird hergestellt durch Umsetzung eines Triisocyanates, vorzugsweise eines Triisocyanates der Formel (I), (II) oder (III-1) bis (III-7), mit (i) mindestens einem (Meth)acrylmonomer mit zwei freien OH-Gruppen und (ii) mindestens einer (Meth)acrylverbindung mit einer freien OH-Gruppe und einer Polyalkylenoxid-Kette sowie optional (iii) mindestens einem (Meth)acrylmonomer mit einer freien OH-Gruppe, aber keiner Polyalkylenoxid-Kette; die Menge an eingesetztem (Meth)acrylmonomer (i) beträgt dabei 2-20 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten (Meth)acrylverbindungen mit OH-Funktionalität. Die endständigen Isocyanatgruppen werden mit den freien OH-Gruppen der (Meth)acrylverbindungen umgesetzt.

[0021] Die Umsetzung kann stufenweise (d.h., die (Meth)acrylverbindungen werden nacheinander mit dem Triisocyanat umgesetzt) oder gleichzeitig (d.h., die (Meth)acrylverbindungen werden gleichzeitig mit dem Triisocyanat umgesetzt) erfolgen. Eine stufenweise Umsetzung mit dem Zusatz des (Meth)acrylmonomers mit

zwei freien OH-Gruppen als erstes ist bevorzugt.

[0022] Die Umsetzung erfolgt üblicherweise in aprotischen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, einem Keton (z.B. Methylethylketon) oder einem Ester (z.B. Essigsäurebutylester) in Gegenwart eines Katalysators (z.B. tertiäre Amine oder Zinnorganyle wie Dibutylzinndilaurat und Dioctylzinndilaurat) und eines Inhibitors zur Verhinderung der thermischen Polymerisation bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 80°C.

[0023] Einzelheiten zur Herstellung der Oligomere A sind z.B. DE 2,361,041 A1 zu entnehmen. Eventuell nicht umgesetzte Isocyanatgruppen werden durch Reaktion mit einem Alkohol gequenchet.

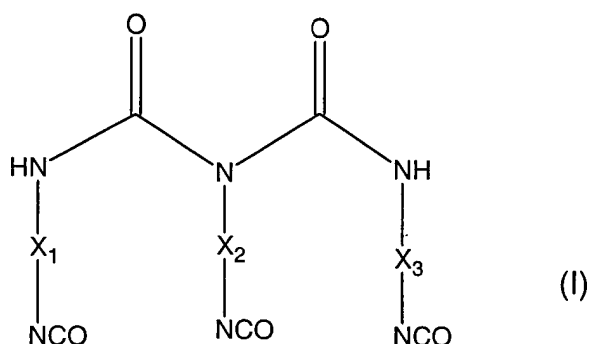
[0024] Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann eine oder mehrere Arten von Oligomer A enthalten.

[0025] Die Menge an Oligomer A in der strahlungsempfindlichen Beschichtung (bzw. die Gesamtmenge, wenn verschiedene Oligomere A verwendet werden) ist nicht besonders beschränkt, jedoch ist bevorzugt, dass Oligomer A in einer Menge von 10 bis 90 Gew.% (besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.%), bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vorhanden ist.

Triisocyanat

[0026] Das für die Herstellung von Oligomer A verwendete Triisocyanat wird vorzugsweise ausgewählt aus Triisocyanaten der Formeln (I), (II) und (III-1) bis (III-7).

[0027] Die Triisocyanate der Formel (I) weisen eine Biuret-Struktur auf

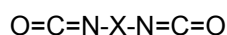


wobei X_1 , X_2 und X_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aliphatischen oder cycloaliphatischen C_4 - C_{12} -Spacern, araliphatischen C_8 - C_{12} -Spacern und aromatischen C_6 - C_{10} -Spacern, vorzugsweise aus aliphatischen und cycloaliphatischen C_4 - C_{12} -Spacern.

[0028] Vorzugsweise gilt $X_1 = X_2 = X_3$.

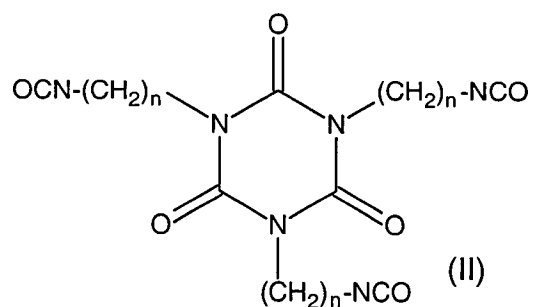
[0029] Besonders bevorzugt gilt $X_1 = X_2 = X_3 = \text{Hexamethylen}$.

[0030] Das Biuret-Grundgerüst der Triisocyanate (I) kann durch Umsetzung von mindestens einem Diisocyanat der Formel



(wobei X wie X^1 , X^2 und X^3 definiert ist) mit einer entsprechend ausgewählten Menge Wasser, üblicherweise 3 Mol Diisocyanat(en) und 1 Mol Wasser, hergestellt werden (siehe z.B. auch DE 1,101,394 C und Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage (1963), Bd. 14/2, Seite 69 ff). Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise ohne Lösungsmittel.

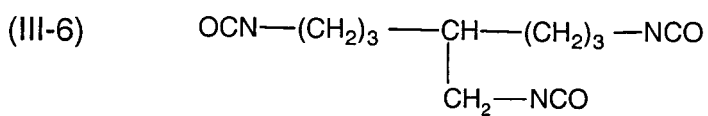
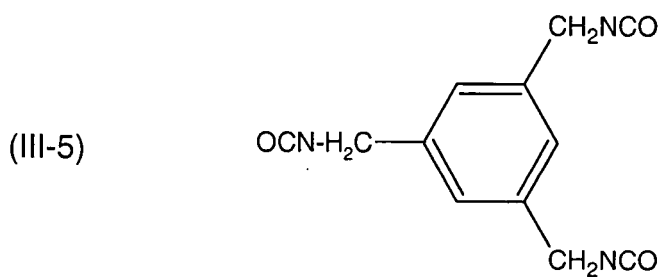
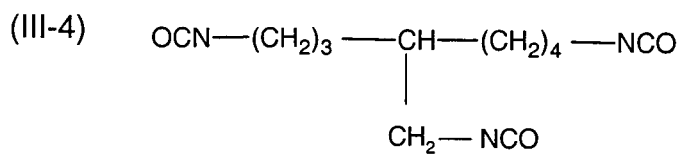
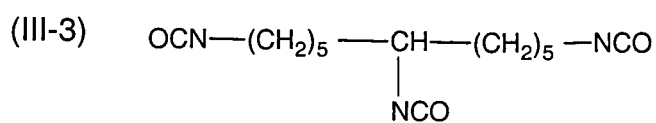
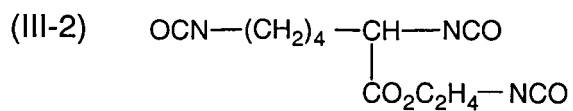
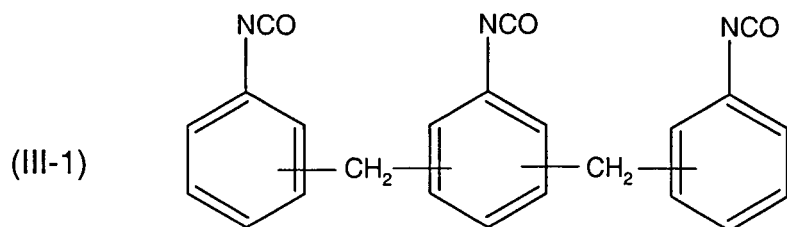
[0031] Die Triisocyanate der Formel (II) weisen einen Cyanursäurekern auf

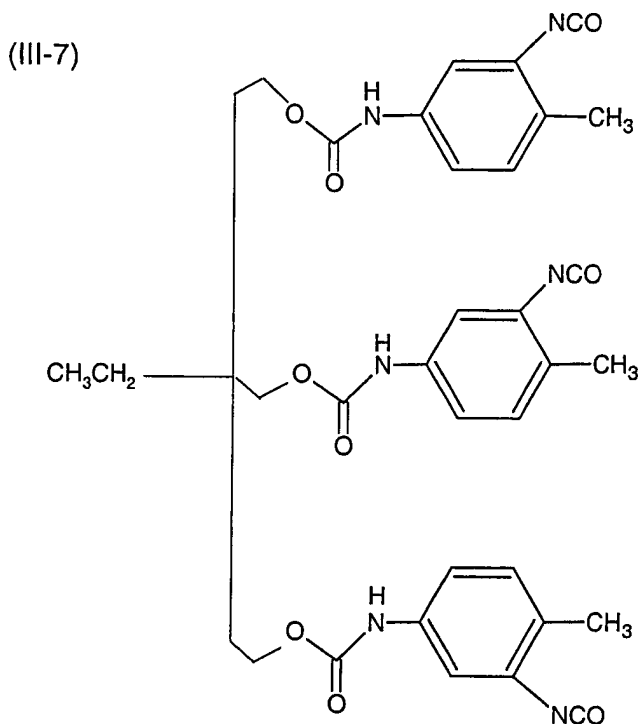


wobei jedes n unabhängig eine ganze Zahl von 1-10, vorzugsweise 2-8 und insbesondere bevorzugt 6 ist; bevorzugt sind alle n in Formel (II) gleich.

[0032] Die Triisocyanate der Formel (I) können nach üblichen Verfahren hergestellt werden; insbesondere diejenigen, bei denen alle drei n gleich sind, sind auch kommerziell erhältlich.

[0033] Bei den Triisocyanaten (III) handelt es sich um aromatische oder aliphatische Triisocyanate der Formeln (III-1) bis (III-7)





[0034] Die Triisocyanate der Formeln (III-1) bis (III-7) können nach üblichen Verfahren hergestellt werden, sind aber auch kommerziell erhältlich.

[0035] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Triisocyanat der Formel (I) verwendet mit $X_1 = X_2 = X_3 = \text{Hexamethylen}$.

(Meth)acrylverbindungen mit freien OH-Gruppen

[0036] Als (Meth)acrylmonomere (i) mit zwei OH-Gruppen und mindestens einer (Meth)acrylgruppe können beispielsweise alle Partialester von drei- oder höherwertigen Alkoholen mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verwendet werden, die noch zwei freie OH-Gruppen aufweisen.

[0037] Geeignete Beispiele sind:

- Pentaerythritoldi(meth)acrylat
- Glycerinmono(meth)acrylat
- Trimethylolpropanmono(meth)acrylat
- Trimethylolethanmono(meth)acrylat
- Trimethylolbutanmono(meth)acrylat
- Sorbittetra(meth)acrylat
- Umsetzungsprodukt aus Bisphenol-A-diglycidylether mit (Meth)acrylsäure.

[0038] Als (Meth)acrylverbindungen (ii) mit einer OH-Gruppe und Polyalkylenoxiddketten können beispielsweise Partialester von zwei- oder höherwertigen Alkoholen mit Polyalkylenoxiddketten mit (Meth)acrylsäure verwendet werden, die noch eine freie OH-Gruppe aufweisen. Bei den Polyalkylenoxiddketten handelt es sich vorzugsweise um Polyethylenoxid- und Polypropylenoxiddketten, wobei der Polymerisationsgrad mindestens 3 ist. Geeignete Beispiele sind:

- Polyethylenoxidmono(meth)acrylat
- Polypropylenoxidmono(meth)acrylat
- statistische Copolymere oder Blockcopolymere von Propylenoxid und Ethylenoxid, an einem Ende mit (Meth)acrylsäure verestert
- ethoxyliertes und/oder propoxyliertes Glycerin, zweifach mit (Meth)acrylsäure verestert.

[0039] Als optionale (Meth)acrylmonomere (iii) ohne Polyalkylenoxiddketten mit mindestens einer (Meth)acrylgruppe und nur einer OH-Gruppe können beispielsweise alle Partialester von 2- oder höherwertigen Alkoholen mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verwendet werden, die noch eine freie OH-Gruppe aufweisen.

[0040] Geeignete Beispiele sind:

- Pentaerythritoltri(meth)acrylat
- Glycerindi(meth)acrylat
- Trimethylolpropandi(meth)acrylat
- Trimethylolethandi(meth)acrylat
- Trimethylolbutandi(meth)acrylat,
- Trimethylolbutandi(meth)acrylat
- Sorbitpenta(meth)acrylat.

[0041] Optional kann zusätzlich auch ethoxyliertes und/oder propoxyliertes Glycerin einfach mit (Meth)acrylsäure verestert eingesetzt werden.

[0042] Aus Kostengründen kann die Verwendung eines technischen Gemisches von (Meth)acrylaten als Komponente (i) in Betracht gezogen werden; Beispiele hierfür sind:

- Glycerindi(meth)acrylat, das bis zu 15 Gew.% Glycerinmono(meth)acrylat enthält und darüber hinaus bis zu 40 Gew.% Glycerintri(meth)acrylat;
- Trimethylolpropandi(meth)acrylat, das bis zu 15 Gew.% Trimethylolpropanmono(meth)acrylat enthält und darüber hinaus bis zu 40 Gew.% Trimethylolpropantri(meth)acrylat;
- Pentaerythritoltri(meth)acrylat, das bis zu 15 Gew.% Pentaerythritoldi(meth)acrylat und darüber hinaus bis zu 40 Gew.% Pentaerythritoltetra(meth)acrylat enthält.

[0043] Von den vorstehend genannten Methacrylaten und Acrylaten werden in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise die Methacrylate verwendet, da gefunden wurde, dass sie in der Regel zu stabileren und lichtempfindlicheren Systemen führen.

[0044] Für die Herstellung der Oligomere werden 2-20 mol% (bevorzugt 5-15 mol%), bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten (Meth)acrylverbindungen mit OH-Funktionalität, (Meth)acrylmonomere (i) mit zwei OH-Gruppen verwendet.

[0045] Die Menge der (Meth)acrylverbindungen mit einer freien OH-Gruppe (d.h. die Menge an (Meth)acrylverbindung (ii) oder, wenn die optionalen (Meth)acrylmonomeren (iii) vorhanden sind, die Gesamtmenge an (ii) und (iii)) liegt vorzugsweise bei 80-98 mol% (besonders bevorzugt 85-95 mol%), bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten (Meth)acrylverbindungen mit OH-Funktionalität.

[0046] Wenn sowohl (Meth)acrylverbindung (ii) als auch (Meth)acrylmonomere (iii) als (Meth)acrylkomponente mit einer OH-Gruppe vorhanden sind, beträgt der Anteil an (ii) vorzugsweise mindestens 10 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an (ii) und (iii), besonders bevorzugt 20 bis 70 mol%.

[0047] (Meth)acrylate mit 3 oder mehr OH-Gruppen sollten, sofern sie vorhanden sind, weniger als 1 Gew.% der (Meth)acrylate mit OH-Funktionalität ausmachen.

Absorber-Komponente

[0048] Die strahlungsempfindliche Beschichtung enthält außerdem mindestens eine Absorber-Komponente, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Systemen aus Sensibilisator und Coinitiator.

[0049] Die Absorber-Komponente wird so ausgewählt, dass sie in dem Bereich des Spektrums, in dem später die für die Bebilderung verwendete Strahlungsquelle emittiert, zu einer merklichen Absorption fähig ist und vorzugsweise in diesem Bereich ein Absorptionsmaximum aufweist. Ist also z.B. geplant, das strahlungsempfindliche Element mit Hilfe eines IR-Lasers zu bebildern, so sollte der Absorber Strahlung im Bereich von etwa 750 bis 1200 nm merklich absorbieren und vorzugsweise dort ein Absorptionsmaximum aufweisen. Ist andererseits eine Bebilderung mit Hilfe von UV/VIS-Strahlung gewünscht, sollte der Absorber im Bereich von etwa 250 bis 750 nm merklich absorbieren und vorzugsweise dort ein Absorptionsmaximum aufweisen. Dem Fachmann sind geeignete Photoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren bekannt, bzw. er kann durch einfache Tests (z.B. Aufnahme eines Absorptionsspektrums) leicht feststellen, ob im gewünschten Wellenlängenbereich eine merkliche Absorption auftritt.

[0050] Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Photoinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Be-lichtung Strahlung absorbieren und allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, Radikale bilden kann. Beispiele für geeignete UV-Strahlung oder Strahlung aus dem sichtbaren Spektralbereich absorbierende Photoinitiato-

ren sind: Triazinderivate mit 1 bis 3 CX₃-Gruppen (wobei jedes X unabhängig voneinander aus einem Chlor- und einem Bromatom ausgewählt wird, vorzugsweise ein Chloratom ist), Hexaarylbiimidazolverbindungen, Benzoinether, Benzilketale, Oximether, Oximester, α -Hydroxy- oder α -Amino-Acetophenone, Acylphosphine, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Metallocene, Peroxide etc. Beispiele für geeignete Triazinderivate sind 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, und 2-(4-Ethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichlormethyl)-striazin. Als geeignete Oximether und Oximester sind z.B. solche zu nennen, die sich von Benzoin ableiten. Bevorzugte Metallocene sind z.B. Titanocene 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; am stärksten bevorzugt unter den Metallocenen sind bis(Cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium und Dicyclopentadienbis-2,4,6-trifluorphenyl-titan oder -zirkon.

[0051] In der vorliegenden Erfindung kann ein einzelner Photoinitiator eingesetzt werden oder ein Gemisch aus zwei oder mehr.

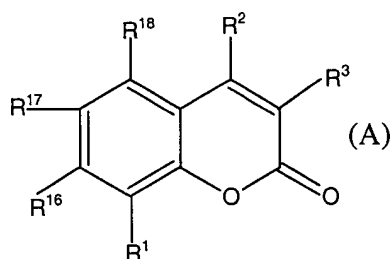
[0052] Die Photoinitiatoren können entweder alleine oder in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet werden; der Zusatz von Coinitiatoren kann die Effektivität der Photoinitiation erhöhen.

[0053] Die Menge des/r Photoinitiator(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber – wenn vorhanden – vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.%.

[0054] Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Sensibilisator eine Verbindung verstanden, die bei der Belichtung Strahlung absorbieren und allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, keine Radikale bilden kann.

[0055] Als geeignete Sensibilisatoren können alle lichtabsorbierenden Verbindungen eingesetzt werden, die photooxidierbar oder photoreduzierbar sind oder die in der Lage sind, ihre Anregungsenergie auf Rezeptormoleküle zu übertragen. Beispiele für solche Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Oxonolfarbstoffe, Diarylmethanfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Xanthenfarbstoffe, Coumarinderivate, Ketocoumarinfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Phenazinfarbstoffe, Chinoxalinfarbstoffe, Pyrroliumfarbstoffe oder Thiapyrroliumfarbstoffe, Azaanulenfarbstoffe (wie Phthalocyanine und Porphyrine), Indigofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Polyarylene, Polyarylpolyene, 2,5-Diphenylisobenzofurane, 2,5-Diarylfurane, 2,5-Diarylthiofurane, 2,5-Diarylpyrrole, 2,5-Diarylcyclopentadiene, Polyarylphenylene, Polyaryl-2-pyrazoline, Carbonylverbindungen wie aromatische Ketone oder Chinone, z.B. Benzophenonderivate, Michler's Keton, Thioxantonderivate, Anthrachinonderivate und Fluorenonderivate.

[0056] Für den UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums eignen sich z.B. Coumarin-Sensibilisatoren der Formel (A)



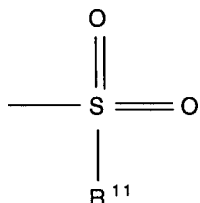
in der

R¹, R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig ausgewählt werden aus -H, Halogenatom, einem C₁-C₂₀ Alkylrest, -OH, -O-R⁴ und -NR⁵R⁶, wobei R⁴ ein C₁-C₂₀ Alkylrest, C₅-C₁₀ Arylrest oder C₆-C₃₀ Aralkylrest (vorzugsweise C₁-C₆ Alkyl), ist, und R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander aus Wasserstoffatom und einem C₁-C₂₀ Alkylrest ausgewählt werden,

oder R¹ und R¹⁶, R¹⁶ und R¹⁷ oder R¹⁷ und R¹⁸ zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum in Formel (I) gezeigten Phenylring benachbarten Stellung bilden,

oder R¹⁶ oder R¹⁷ mit seinen beiden benachbarten Substituenten jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem Heteroatom, ausgewählt aus N und O, in einer oder beiden zum in Formel (I) gezeigten Phenylring benachbarten Stellungen bildet,

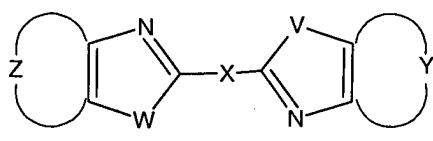
wobei jeder gebildete 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Ring unabhängig mit C_1 - C_6 Alkyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann,
 mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest aus R^1 , R^{16} , R^{17} und R^{18} verschieden von Wasserstoff und C_1 - C_{20} Alkyl ist,
 R^2 ein Wasserstoffatom, ein C_1 - C_{20} Alkylrest, C_5 - C_{10} Arylrest oder ein C_6 - C_{30} Aralkylrest ist und
 R^3 ein Wasserstoffatom oder ein Substituent, ausgewählt aus
 $-COOH$, $-COOR^7$, $-COR^8$, $-CONR^9R^{10}$, $-CN$, einem C_5 - C_{10} Arylrest, C_6 - C_{30} Aralkylrest, einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen, gegebenenfalls benzokondensiertem Rest,



ist, wobei R^7 ein C_1 - C_{20} Alkylrest ist, R^8 ein C_1 - C_{20} Alkylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Rest ist, R^9 und R^{10} unabhängig voneinander aus einem Wasserstoffatom und einem C_1 - C_{20} Alkylrest ausgewählt werden, R^{11} ein C_1 - C_{12} Alkyl- oder Alkenylrest, ein heterocyclischer nichtaromatischer Ring oder ein C_5 - C_{20} Arylrest mit gegebenenfalls einem Heteroatom, ausgewählt aus O, S und N, ist, und R^{12} ein C_5 - C_{10} Arylrest oder ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gegebenenfalls aromatischer Ring ist;
 oder R^2 und R^3 bilden zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ring.

[0057] Sie sind z.B. in WO 2004/049068 A1 näher beschrieben.

[0058] Des Weiteren eignen sich für den UV-Bereich Bisoxazolderivate und Analoge der Formel (B)

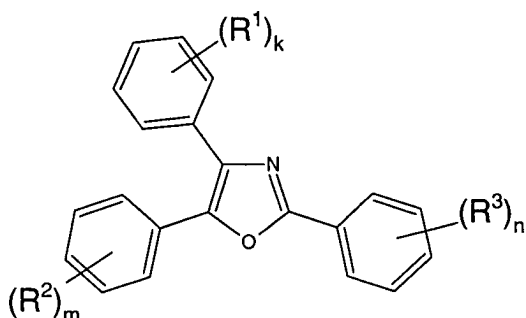


(B)

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, wie sie in WO 2004/074929 A2 näher beschrieben sind, und Oxazolverbindungen der Formel (C)



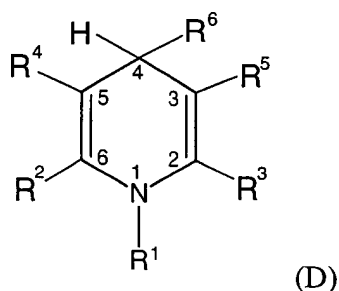
(C)

wobei jedes R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt wird aus einem Halogenatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, der auch ankondensiert sein kann, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einer Gruppe $-NR^4R^5$ und einer Gruppe $-OR^6$, wobei R^4 und R^5 unabhängig aus einem Wasserstoffatom, einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest ausgewählt werden,

R^6 ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest oder ein Wasserstoffatom ist und k, m und n unabhängig voneinander jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen, die in WO 2004/074930 A2 detailliert beschrieben sind.

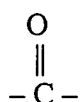
[0059] Beispiele für eine weitere Klasse von für den UV-Bereich geeigneten Sensibilisatoren sind die in WO

2004/111731 A1 beschriebenen 1,4-Dihydropyridin-Verbindungen der Formel (D)

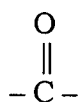


wobei

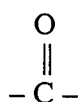
R^1 ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, $-C(O)OR^7$, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, R^2 und R^3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituierten Alkylresten, gegebenenfalls substituierten Arylresten, CN und einem Wasserstoffatom, R^4 und R^5 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus $-C(O)OR^7$, $-C(O)R^7$, $-C(O)NR^8R^9$ und CN, oder R^2 und R^4 zusammen einen gegebenenfalls substituierten Phenylring oder einen 5-7-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



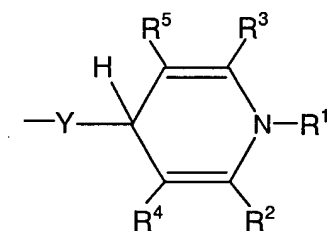
vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist, oder sowohl R^2 mit R^4 als auch R^3 mit R^5 beide entweder gegebenenfalls substituierte Phenylringe oder beide 5-7-gliedrige carbocyclische oder heterocyclische Ringe bilden, wobei in den carbocyclischen oder heterocyclischen Ringen, benachbart zu Position 3 und 5 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



vorliegt und die carbocyclischen oder heterocyclischen Ringe gegebenenfalls weitere Substituenten aufweisen, oder eines der Paare R^2/R^4 und R^3/R^5 einen 5-7 gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bildet, wobei in dem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring, benachbart zu Position 5 bzw. 3 des Dihydropyridin-Rings, die Einheit



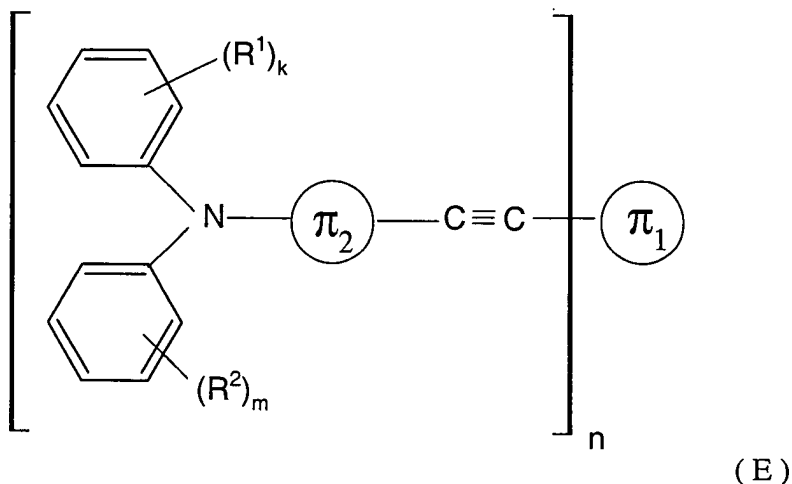
vorliegt und der carbocyclische oder heterocyclische Ring gegebenenfalls weitere Substituenten aufweist, und das andere Paar einen gegebenenfalls substituierten Phenylring bildet, oder R^2 mit R^1 oder R^3 mit R^1 einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bildet, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten aufweisen kann und der gegebenenfalls neben dem Stickstoffatom, das er mit dem 1,4-Dihydropyridinring gemeinsam hat, weitere Stickstoffatome, $-NR^{13}$ -Gruppen, $-S$ - oder $-O$ - aufweist, R^{13} aus einem Wasserstoffatom, einem Alkylrest, Arylrest und einem Aralkylrest ausgewählt wird, R^6 ausgewählt wird aus einem gegebenenfalls mit einem Halogenatom oder einer $-C(O)$ -Gruppe substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest, einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest, einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest und dem Rest



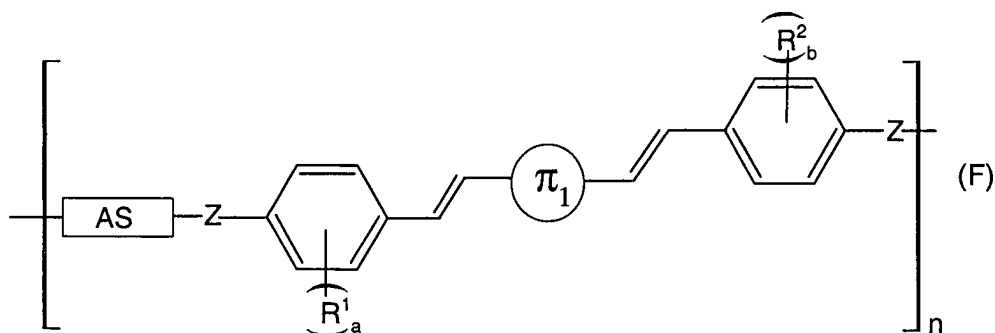
Y ein Alkandiyl oder Arylenrest ist,

R^7 ein Wasserstoffatom, Arylrest, ein Aralkylrest oder ein Alkylrest ist, wobei der Alkylrest und die Alkyleinheit des Aralkylrests gegebenenfalls ein oder mehrere C-C-Doppel- und/oder C-C-Dreifachbindungen enthalten, und R^8 und R^9 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einem gegebenenfalls substituierten Alkylrest, einem gegebenenfalls substituierten Arylrest und einem gegebenenfalls substituierten Aralkylrest.

[0060] Auch die Sensibilisatoren der Formen (E)



π_1 und jedes π_2 unabhängig voneinander für eine aromatische oder heteroaromatische Einheit stehen, jedes R^1 und R^2 unabhängig ausgewählt wird aus einem Halogenatom, einem Alkyl-, Aryl- oder Aralkylrest, einem Rest $-NR^4R^5$ oder einem Rest $-OR^6$, R^4 , R^5 und R^6 unabhängig aus einem Alkyl-, Aryl- und Aralkylrest ausgewählt werden und n eine ganze Zahl von mindestens 2 ist und k und m unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5 darstellen, sowie die oligomeren oder polymeren Verbindungen der Formel (F)



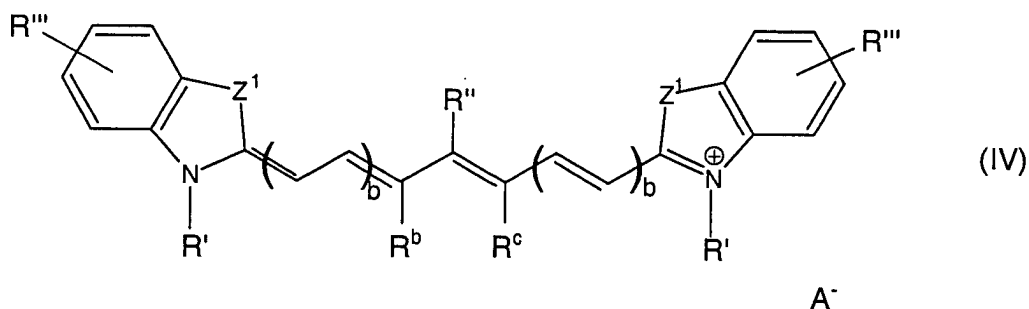
wobei π_i eine aromatische oder heteroaromatische Einheit oder eine Kombination von beiden ist, so dass zwischen den beiden Z in Struktur (I) ein konjugiertes π -System vorliegt, jedes Z unabhängig für ein Heteroatom steht, welches den Spacer AS und das konjugierte System verbindet, jedes R^1 und R^2 unabhängig ausgewählt wird aus Halogen, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Aralkyl, einer Gruppe $-NR^3R^4$ und einer Gruppe $-OR^5$, jedes R^3 , R^4 und R^5 unabhängig ausgewählt wird aus Alkyl, Aryl, Alkylaryl und Aralkyl, a und b unabhängig 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellen, n einen Wert von >1 hat und AS ein aliphatischer Spacer ist, sind für UV-empfindliche Elemente geeignet.

[0061] Sollen die strahlungsempfindlichen Elemente mit VIS-Laserdioden belichtet werden, eignen sich z.B. die in WO 03/069411 A1 beschriebenen Cyanopyridon-Derivate als Sensibilisatoren.

[0062] Für IR-empfindliche Elemente werden die Sensibilisatoren zum Beispiel aus Ruß, Phthalocyanin-Pigmenten/Farbstoffen und Pigmenten/Farbstoffen der Polythiophen-Squarylium-, Thiazolium-Croconat-, Mero-cyanin-, Cyanin-, Indolizin-, Pyrylium- oder Metaldithiolinklasse, besonders bevorzugt aus der Cyaninklasse, ausgewählt. Geeignete IR-Absorber sind z.B. die in Tabelle 1 von US 6,326,122 B1 genannten Verbindungen.

Weitere Beispiele sind in US 4,327,169, US 4,756,993, US 5,156,938 WO 00/29214 A1, US 6,410,207 B1 und EP 1 176 007 A2 zu finden.

[0063] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Cyaninfarbstoff der Formel (IV)



wobei

jedes Z¹ unabhängig für S, O, NR^a oder C(Alkyl)₂ steht;

jedes R' unabhängig einen Alkylrest, einen Alkylsulfonatrest oder einen Alkylammoniumrest bedeutet;

R'' für ein Halogenatom, SR^a, OR^a, SO₂R^a oder NR₂^a steht;

jedes R''' unabhängig für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, -COOR^a, -OR^a, -SR^a, -NR₂^a oder ein Halogenatom steht; R''' kann auch ein benzokondensierter Ring sein;

A⁻ für ein Anion steht;

R^b und R^c entweder beide Wasserstoffatome darstellen oder zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen carbocyclischen Fünf- oder Sechsring bilden;

R^a für ein Wasserstoffatom, einen Alkyl- oder Arylrest steht;

jedes b unabhängig 0, 1, 2 oder 3 ist,

eingesetzt.

[0064] Wenn R' ein Alkylsulfonatrest ist, kann sich ein inneres Salz bilden, so dass kein Anion A nötig ist. Wenn R' ein Alkylammoniumrest ist, ist ein zweites Gegenion nötig, welches gleich oder verschieden zu A⁻ ist.

Z¹ ist vorzugsweise eine C(Alkyl)₂-Gruppe.

R' ist vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

R'' ist vorzugsweise ein Halogenatom oder SR^a.

R''' ist vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

R^a ist vorzugsweise ein gegebenenfalls substituierter Phenylrest oder ein gegebenenfalls substituierter heteroaromatischer Rest (zum Beispiel kann im Fall von SR^a das Schwefelatom Bestandteil des aromatischen Rings sein).

[0065] Vorzugsweise bilden R^b und R^c zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen Ring.

[0066] Das Gegenion A⁻ ist vorzugsweise ein Chloridion, Trifluormethylsulfonat oder ein Tosylatanion.

[0067] Von den IR-Farbstoffen der Formel (II) sind solche besonders bevorzugt, die eine symmetrische Struktur haben. Beispiele für besonders bevorzugte Farbstoffe sind:

2-[2-[2-Phenylsufonyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,

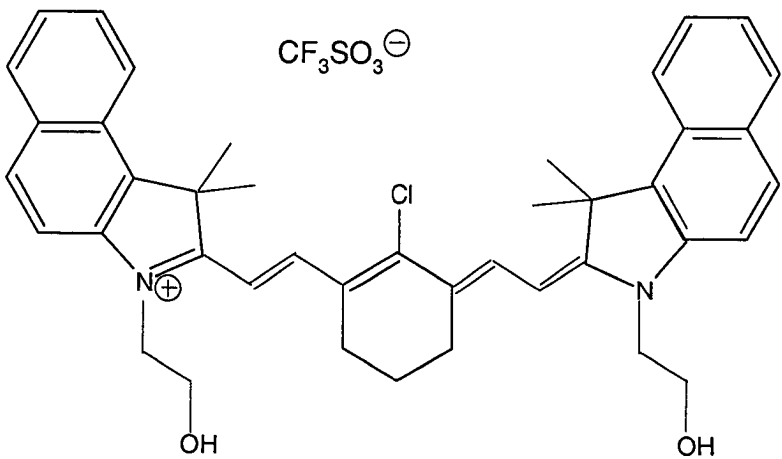
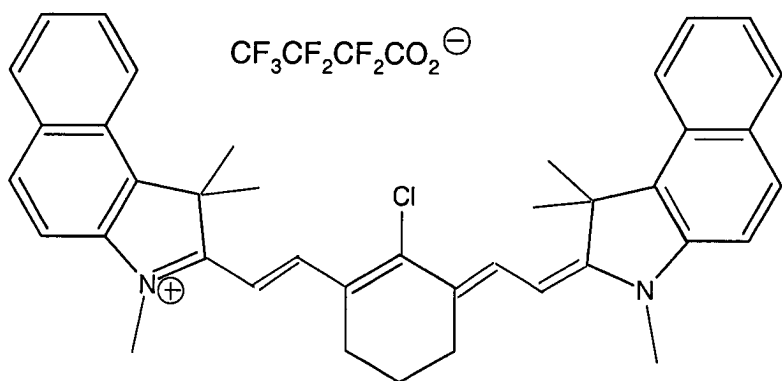
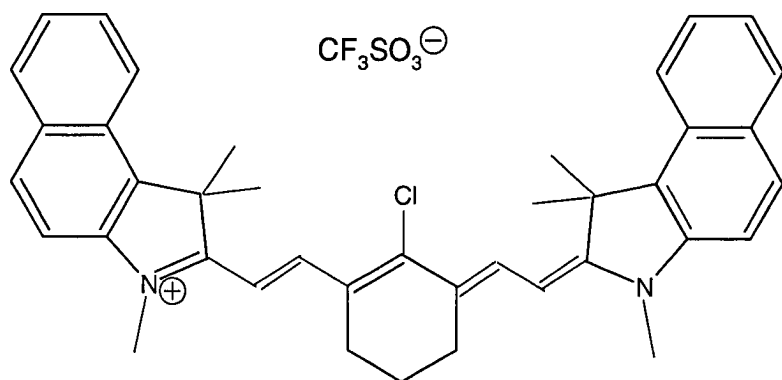
2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumchlorid,

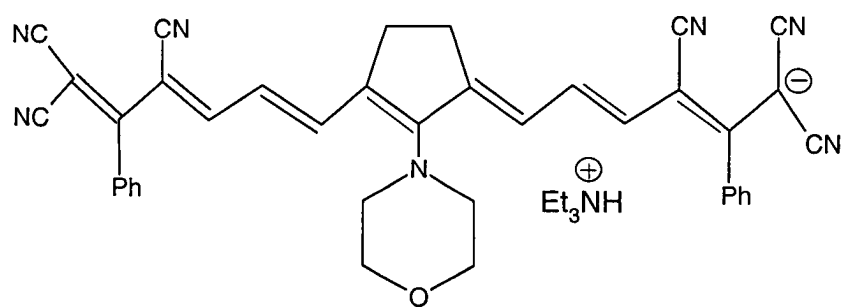
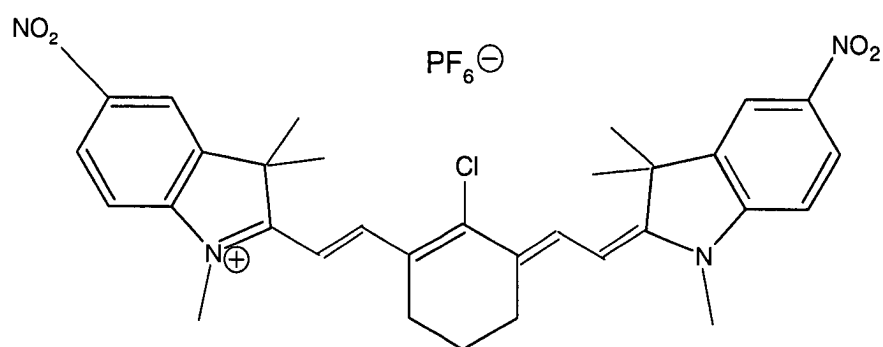
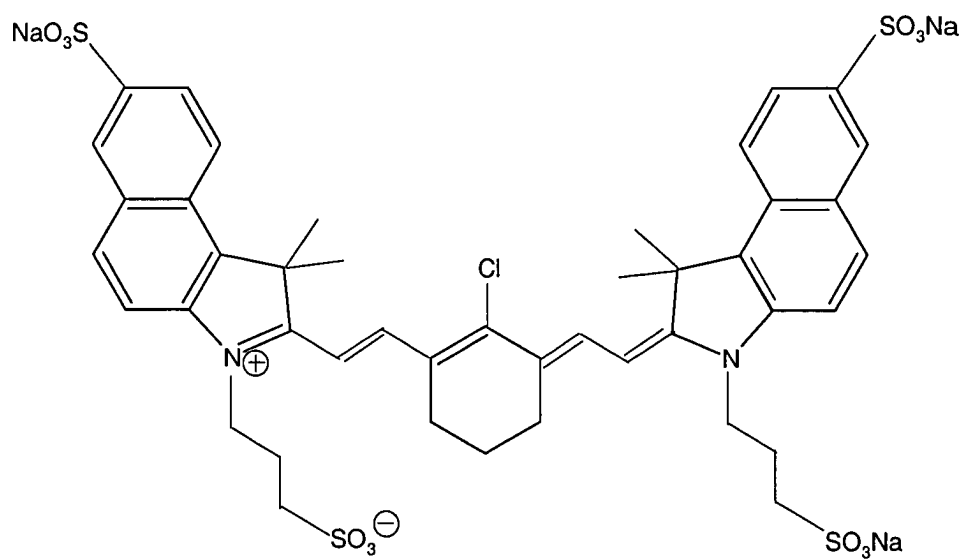
2-[2-[2-Thiophenyl-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclopenten-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indoliumtosylat,

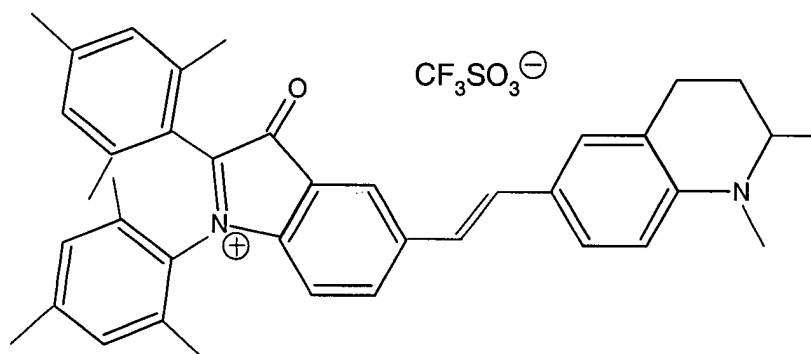
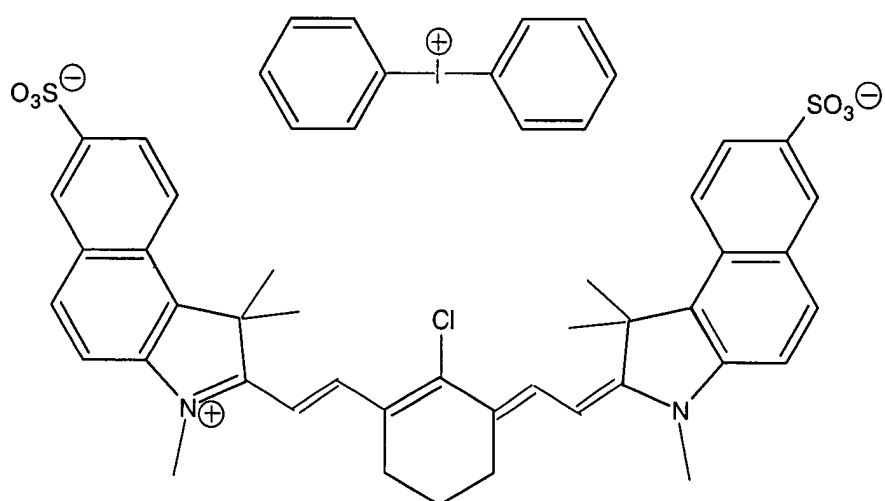
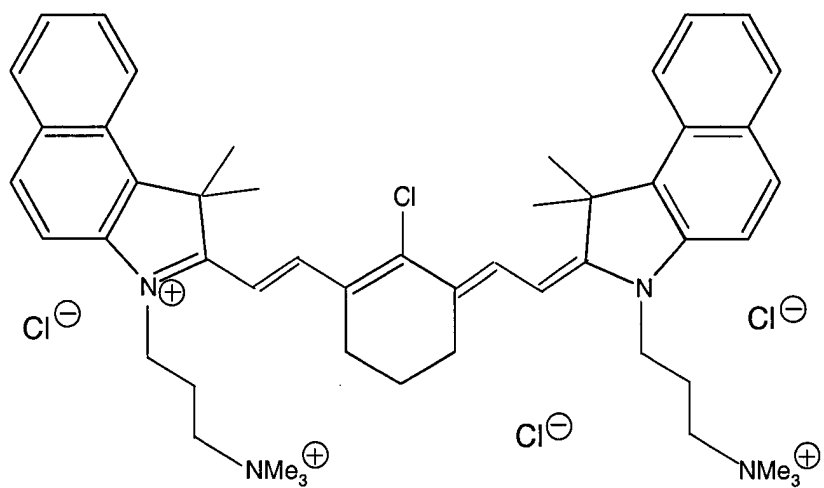
2-[2-[2-Chlor-3-[2-(1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-benzo[e]-indol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-1H-benzo[e]-indolium-tosylat und

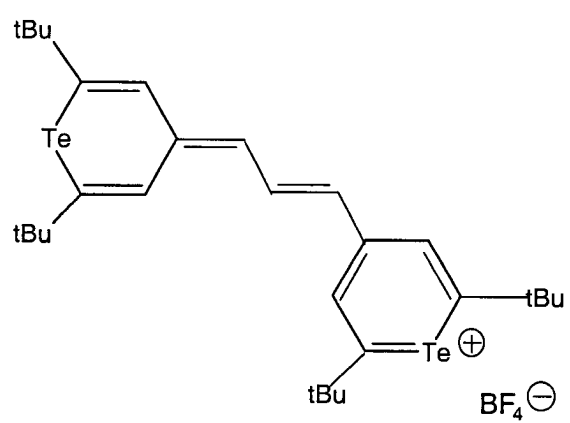
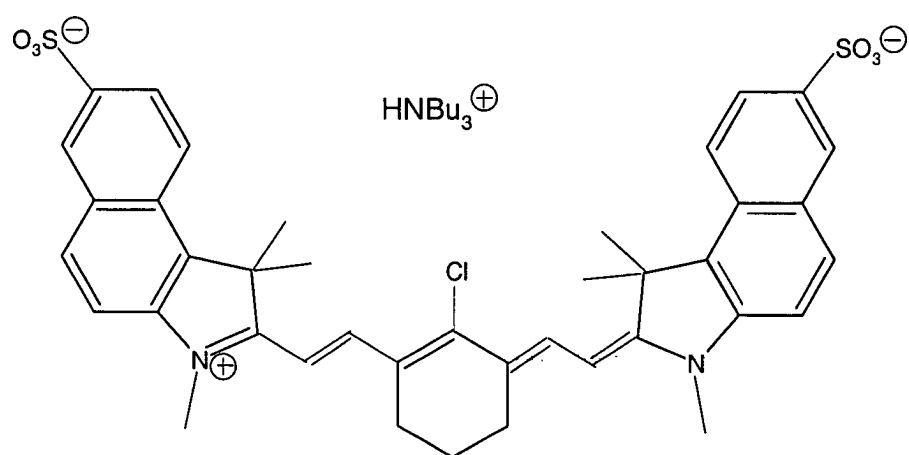
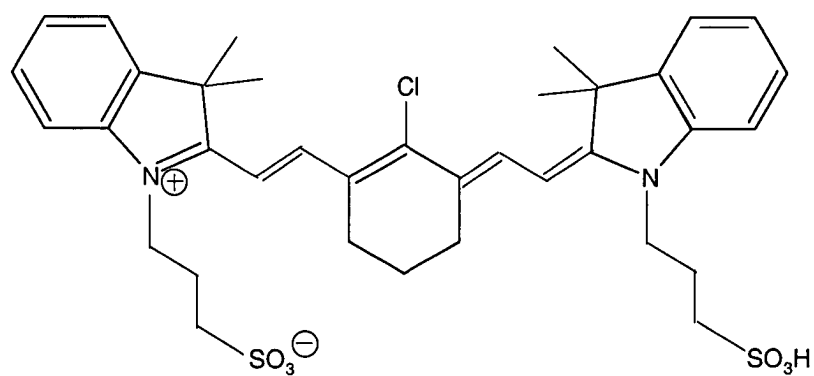
2-[2-[2-Chlor-3-[2-ethyl-(3H-benzthiazol-2-yliden)-ethyliden]-1-cyclohexen-1-yl]-ethenyl]-3-ethyl-benzthiazolium-tosylat.

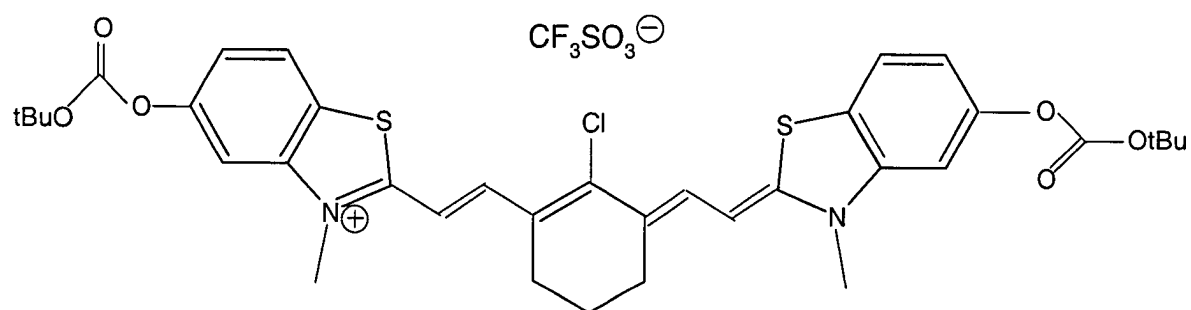
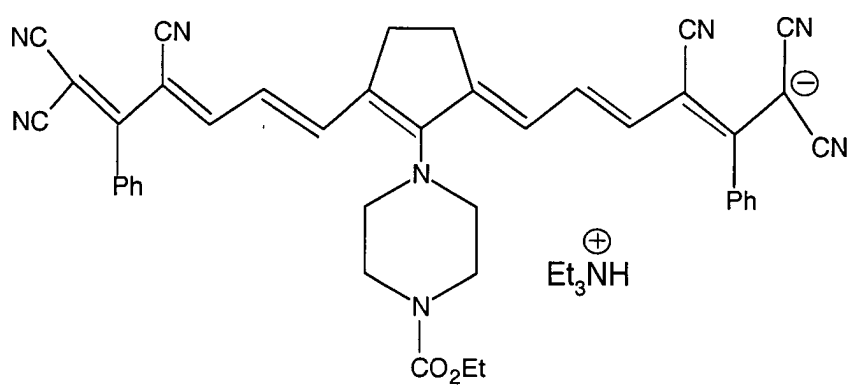
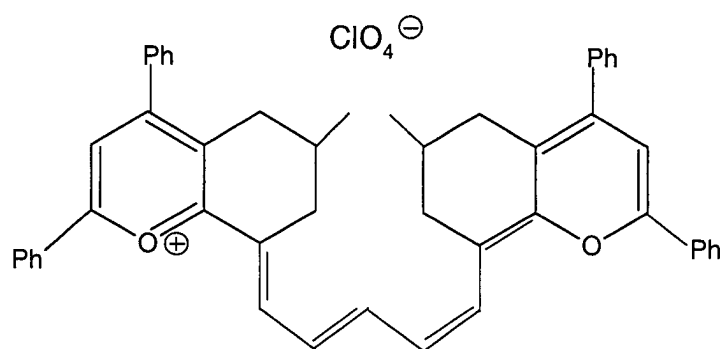
[0068] Weitere für die vorliegende Erfindung geeignete IR-Absorber sind die folgenden Verbindungen:

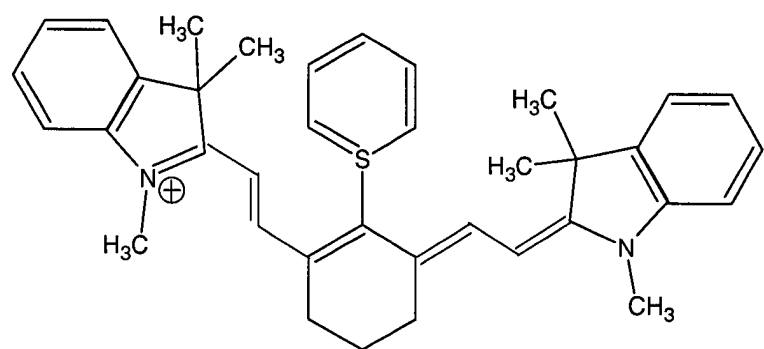
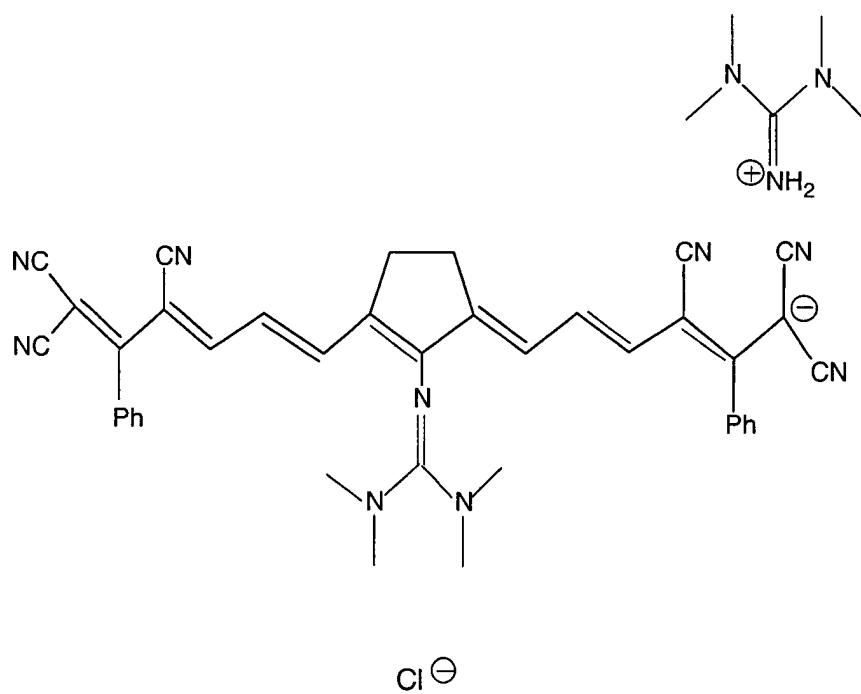
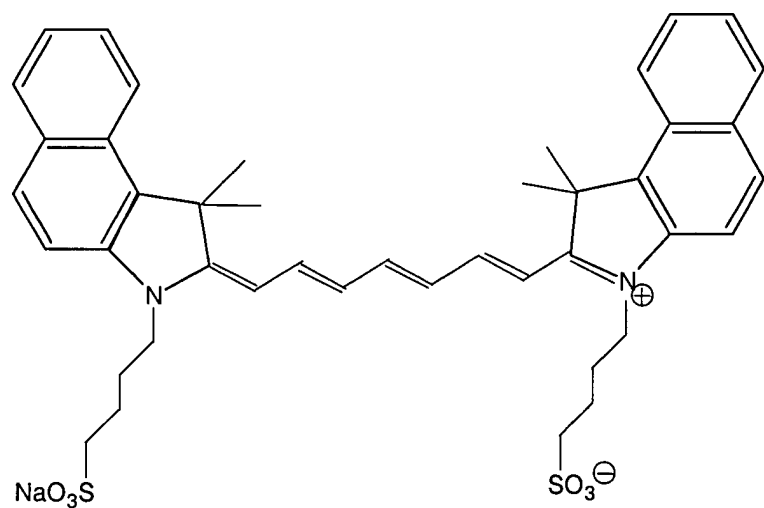


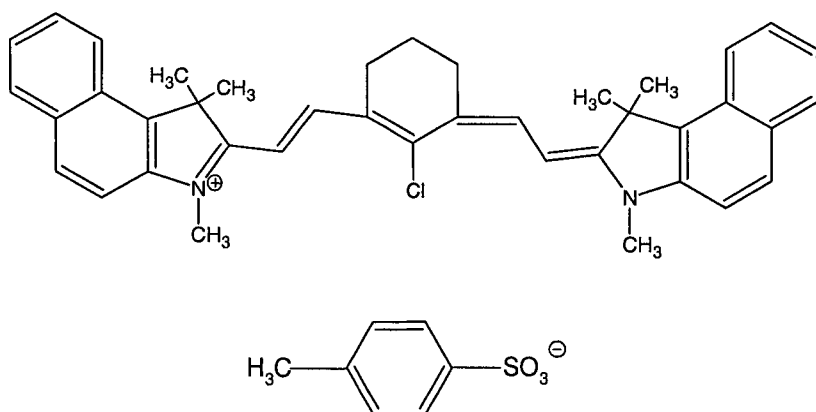
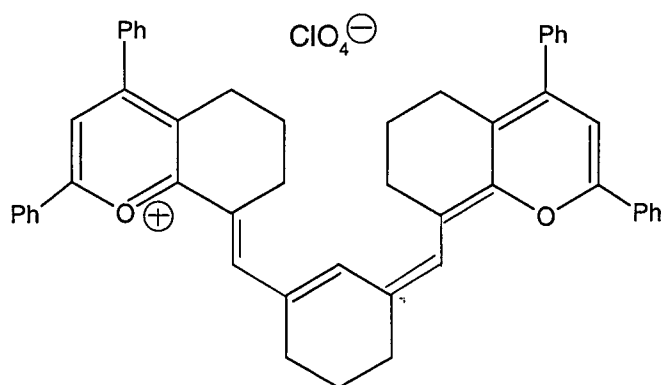












[0069] In der vorliegenden Erfindung kann ein Sensibilisator oder ein Gemisch aus zwei oder mehr eingesetzt werden.

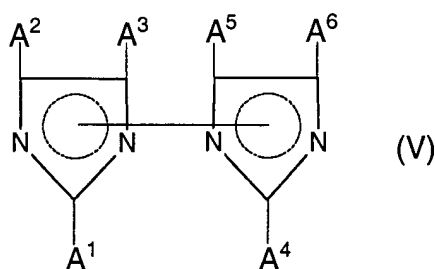
[0070] Die Sensibilisatoren werden in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet. Zusätzlich können Photoinitiatoren eingesetzt werden; dies ist allerdings nicht bevorzugt.

[0071] Die Menge des/r Sensibilisators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber – wenn vorhanden – vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 10 Gew.%. Sind in der Beschichtung sowohl Photoinitiatoren als auch Sensibilisatoren vorhanden, beträgt ihre Gesamtmenge vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.%.

[0072] 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. Die Coinitiatoren werden beispielsweise ausgewählt aus Oniumverbindungen, zum Beispiel solche, bei denen das Oniumkation ausgewählt ist aus Iodonium (wie z.B. Triaryliodoniumsalze), Sulfonium (wie Triarylsulfoniumsalze), Phosphonium, Oxy-sulfonium, Sulfoxonium, Ammonium, Diazonium, Selenonium, Arsenonium und N-substituierten N-heterocyclischen Oniumkationen, bei denen N mit einem gegebenenfalls substituierten Alkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Aryl substituiert ist; N-Arylglycinen und Derivaten davon (z.B. N-Phenylglycin); aromatischen Sulfonylhalogeniden; Trihalogenmethylarylsulfonen; Imiden wie N-Benzoyloxyphtalimid; 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. Anilindiesigsäure und Derivate davon und andere in US 5629354 A beschriebene Coinitiatoren); Hexaarylbiimidazolen; Thiolverbindungen (z.B. Mercaptobenzthiazol, Mercaptobenzimidazol und Mercaptotriazol); 1,3,5-Triazinderivaten 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-Methoxynaphtho-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 zum Beispiel solche, die sich von Ben-

zoin ableiten; Metallocenen (vorzugsweise Titanocene, und besonders bevorzugt solche mit 2 fünfgliedrigen Cyclopentadienylgruppen, 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 Dicyclopentadien-bis-2,4,6-trifluorphenyl-titan oder -zirkon); Acylphosphinoxiden, Diacylphosphinoxiden, Peroxiden (z.B. die in EP 1 035 435 A2 als Aktivator vom Typ eines organischen Peroxides aufgelisteten), α -Hydroxy- oder α -Amino-Acetophenone, Acylphosphine, Acylphosphinsulfide, Carbonylverbindungen wie aromatische Ketone oder Chinone, z.B. Benzophenonderivate, Michler's Keton, Thioxantonderivate, Anthrachinonderivate und Fluorenderivate.

[0073] Geeignete 2,2',4,4',5,5'-Hexaarylbiimidazole (im Folgenden kurz Hexaarylbiimidazole) können durch die folgende Formel (V) wiedergegeben werden:



wobei A¹-A⁶ substituierte oder unsubstituierte C₅-C₂₀ Arylreste sind, die gleich oder verschieden sind und bei denen im Ring ein oder mehrere C-Atome gegebenenfalls durch Heteroatome, ausgewählt aus O, N und S, ersetzt sein können. Als Substituenten der Arylreste sind solche möglich, die die lichtinduzierte Dissoziation zu Triarylbiimidazolyl-Radikalen nicht behindern, z.B. Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom, Iod), -CN, C₁-C₆ Alkylreste (gegebenenfalls mit ein oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen, -CN und -OH), C₁-C₆ Alkoxy, C₆ Alkylthio, (C₁-C₆ Alkyl) sulfonyl.

[0074] Bevorzugte Arylreste sind substituierte und unsubstituierte Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Pyridyl-, Furyl- und Thienylreste. Besonders bevorzugt sind substituierte und unsubstituierte Phenylreste; insbesondere bevorzugt sind halogensubstituierte Phenylreste.

[0075] Beispiele sind:

2,2'-Bis(bromphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-carboxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(p-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(p-cyanophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(2,4-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(2,4-dimethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-ethoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(m-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-fluorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-hexoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-hexylphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(3,4-methylenedioxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetrakis[m-(benzophenoxy-ethoxyphenyl)]biimidazol,
 2,2'-Bis(2,6-dichlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-methoxyphenyl)-4,4'-bis(o-methoxyphenyl)-5,5'-diphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-phenylsulfonylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(p-sulfamoylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(2,4,5-trimethylphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-4-biphenyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-1-naphthyl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Di-9-phenanthryl-4,4',5,5'-tetrakis(p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-4-biphenylbiimidazol,
 2,2'-Diphenyl-4,4',5,5'-tetra-2,4-xylylbiimidazol,

2,2'-Di-3-pyridyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-3-thienyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-o-tolyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-p-tolyl-4,4'-di-o-tolyl-5,5'-diphenylbiimidazol,
 2,2'-Di-2,4-xylyl-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2',4,4',5,5'-Hexakis(p-benylthiophenyl)biimidazol,
 2,2',4,4',5,5'-Hexa-1-naphthylbiimidazol,
 2,2',4,4',5,5'-Hexaphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(2-nitro-5-methoxyphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol, und
 2,2'-Bis(o-nitrophenyl)-4,4',5,5'-tetrakis(m-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(2-chlor-5-sulfophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 und besonders bevorzugt:
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-fluorphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-iodphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlornaphthyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlorphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(p-chlor-p-methoxyphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dibromphenyl)biimidazol,
 2,2'-Bis(o-bromphenyl)-4,4',5,5'-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol oder
 2,2'-Bis(o,p-dichlorphenyl)-4,4',5,5',-tetra(o,p-dichlorphenyl)biimidazol;
 die Erfindung ist aber nicht darauf beschränkt.

[0076] Geeignete Hexarylbiimidazole können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (siehe z.B. US 3,445,232). Ein bevorzugtes Verfahren ist die oxidative Dimerisierung von entsprechenden Triarylimidazolen mit Eisen(II)hexacyanoferrat (II) in einer Alkalilösung.

[0077] Für die Zwecke dieser Erfindung ist es unerheblich, um welches Hexaarylbiimidazol-Isomeres (oder Gemisch von Isomeren) es sich handelt (z.B. 1,2', 1,1', 1,4', 2,2', 2,4'- und 4,4'-Isomer), solange es photo-dissoziierbar ist und dabei Triarylimidazolyl-Radikale liefert.

[0078] Die als Coinitiator verwendbaren Trihalogenmethylverbindungen sind in der Lage, Radikale zu bilden. Bevorzugt sind trihalogenmethyl-substituierte Triazine und Trihalogenmethylarylsulfone. Als Beispiele können die folgenden genannt werden (ohne jedoch die Erfindung darauf zu beschränken):

2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin,
 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin,
 2,4,6-Tris-(trichlormethyl)-s-triazin,
 2,4,6-Tris-(tribrommethyl)-s-triazin und
 Tribrommethylphenylsulfon.

[0079] Viele Coinitiatoren können auch als Photoinitiatoren wirken, wenn in ihre Absorptionsbande eingestrahlt wird. So lassen sich strahlungsempfindliche Schichten realisieren, die über einen breiten Spektralbereich z.B. dadurch empfindlich sind, dass ein Photoinitiator oder Sensibilisator den langwelligen Spektralbereich (IR und/oder visueller Bereich) und ein Coinitiator den kürzerwelligen Bereich (z.B. UV-Bereich) abdeckt. Dieser Effekt kann von Vorteil sein, wenn der Anwender das gleiche Material mit verschiedenen Strahlungsquellen bestrahlen will. Im Sinne der gegebenen Definition ist der Coinitiator in diesem Fall für den IR bzw. visuellen Bereich tatsächlich Coinitiator, während er für den UV-Bereich als Photoinitiator wirkt.

[0080] In der vorliegenden Erfindung kann ein Coinitiator oder ein Gemisch von Coinitiatoren eingesetzt werden.

[0081] 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.%.

[0082] Weitere Beispiele geeigneter Sensibilisatoren und Coinitiatoren für IR-empfindliche Beschichtungen sind auch in WO 2004/041544 A1, WO 2000/48836 A1 und DE 10 2004 003143 A1 genannt.

[0083] Neben den radikalisch polymerisierbaren Oligomeren A kann die strahlungsempfindliche Beschichtung auch andere C-C ungesättigte Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere enthalten, welche mindestens eine C-C-Doppel- oder Dreifachbindung besitzen. Solche 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 Trimethylolpropantri-acrylat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacrylat und -methacrylat, Ditrithylolpropanetetraacrylat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacrylat und -methacrylat, Triethylenglykoldiacrylat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacrylat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind beispielsweise Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und -methacrylate oder ungesättigte Polyesterharze.

[0084] 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; Polyester, enthaltend eine Allylalkohol-estergruppe; Reaktionsprodukte von polymeren Polyalkoholen mit Isocyanato(meth)acrylaten; ungesättigte Polyester; (meth)acrylatterminierte Polystyrole, Poly(meth)acrylsäureester, Poly(meth)acrylsäuren, Poly(meth)acrylamide und Polyether. Der Prefix „(meth)“ indiziert in diesem Zusammenhang, dass sowohl Derivate der Acrylsäure als auch der Methacrylsäure benutzt werden können.

[0085] Weitere geeignete C-C-ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind z.B. in EP 1 176 007 A2 beschrieben.

[0086] Gemäß einer Ausführungsform enthält die strahlungsempfindliche Beschichtung ein Tri(meth)acrylat einer Trishydroxyverbindung, wie z.B. Glycerintri(meth)acrylat; ist ein solches Tri(meth)acrylat vorhanden, beträgt seine Menge vorzugsweise 2 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge aller eingesetzter (Meth)acrylate.

[0087] Der Gewichtsanteil der von Oligomer A verschiedenen radikalisch polymerisierbaren Monomere, Oligomere oder Polymere beträgt vorzugsweise 0 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung, bei Verwendung von Monomeren/Oligomeren besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.%.

[0088] Gegebenenfalls kann die strahlungsempfindliche Beschichtung der vorliegenden Erfindung außerdem ein Bindemittel oder ein Gemisch von Bindemitteln enthalten. Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Polyvinylacetalen, Acrylpolymeren und Polyurethanen. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel Säuregruppen enthält, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Am meisten bevorzugt sind Acrylpolymere. Bindemittel mit Säuregruppen weisen vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 10 bis 250 mg KOH/g Polymer auf. Gegebenenfalls kann das Bindemittel ungesättigte Gruppen in der Hauptkette oder den Seitenketten enthalten. Solche ungesättigten Bindungen sind in Lage, eine radikalische Photopolymerisationsreaktion zu durchlaufen oder eine andere Photoreaktion, wie z.B. eine 2+2-Photocycloaddition.

[0089] Das Bindemittel liegt vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 90 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.%.

[0090] Die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Zusammensetzung kann außerdem kleine Mengen eines Thermopolymerisationsinhibitors enthalten, um eine unerwünschte Thermopolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers während der Herstellung oder der Lagerung der lichtempfindlichen Zusammensetzung zu verhindern. Geeignete Beispiele für Inhibitoren der Thermopolymerisation sind z.B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol, 2,6-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-Nitrosophenyl-hydroxylaminsalze. Die Menge des Thermopolymerisationsinhibitors in der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise 0 Gew.% bis 5 Gew.% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.%. Vielfach gelangen die Thermopolymerisationsinhibitoren über kommerzielle Monomere oder Oligomere in die strahlungsempfindliche Beschichtung und werden daher nicht ausdrücklich ausgewiesen.

[0091] 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.%.

[0092] Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Beschichtung kann die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem weitere Additive wie Weichmacher oder anorganische Füllstoffe enthalten. Geeignete Weichmacher umfassen z.B.

[0093] 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.%.

[0094] Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem bekannte Kettenübertragungsmittel, wie z.B. Mercaptoverbindungen, enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

[0095] 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.%.

[0096] 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.%.

[0097] Weitere optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung sind 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.%.

Strahlungsempfindliche Elemente

[0098] Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

Träger

[0099] 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.

[0100] 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 und Hydrophilisierung unterworfen.

[0101] Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers kann dieser einer Nachbehandlung mit ei-

ner 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.

[0102] Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Herstellung

[0103] Die strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung wird zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements mit üblichen Beschichtungsverfahren (z.B. Schleuderbeschichtung, Sprühbeschichtung, 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.

[0104] In der Regel wird die strahlungsempfindliche Zusammensetzung aus einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch aufgetragen.

[0105] Als Lösungsmittel sind niedrigere 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. Diacetonalcohol, 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 dipolare aprotische Lösungsmittel (z.B. THF, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon) und Gemische davon geeignet. Der Feststoffgehalt des aufzubringenden strahlungsempfindlichen Gemisches hängt vom verwendeten Beschichtungsverfahren ab und beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%.

[0106] Das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Schicht beträgt vorzugsweise 0,5 bis 4 g/m², bevorzugter 0,8 bis 3 g/m².

Optionale Deckschicht

[0107] Das zusätzliche Aufbringen einer wasserlöslichen Sauerstoffsperrenden Deckschicht auf die strahlungsempfindliche Schicht kann von Vorteil sein; durch die Deckschicht kann der schädliche Einfluss von Sauerstoff auf die strahlungsempfindliche Schicht deutlich verringert oder ganz ausgeschlossen werden. Außerdem wird die strahlungsempfindliche Schicht so vor mechanischer Beeinträchtigung geschützt. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u.a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylmethylether, ringgeöffnete Copolymere von Maleinsäureanhydrid und Comonomeren, wie z.B. Methylvinylether, Polyacrylsäure, Celluloseether und Gelatine; am meisten bevorzugt ist Polyvinylalkohol. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z.B. 0,1 bis 6 g/m² betragen, und besonders bevorzugt 0,5 bis 4 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 μ m Teilchengröße) enthalten, die bei der Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern. Die Deckschicht kann außerdem Haftvermittler, wie Poly(vinylimidazol) enthalten, um die Haftung der Deckschicht auf der strahlungsempfindlichen Schicht zu verbessern. Weitere Einzelheiten zu geeigneten Deckschichten können WO 99/06890 A1 entnommen werden.

Bebildung

[0108] Wenn der verwendete Sensibilisator UV/VIS-Strahlung absorbiert, werden die so hergestellten strahlungsempfindlichen Elemente in der dem Fachmann bekannten Weise mit UV-VIS-Strahlung einer Wellenlänge von 250 bis 750 nm bildweise belichtet. Dazu können die üblichen Lampen, wie Kohlenstoffbogenlampen, Quecksilberlampen, Xenonlampen und Metallhalogenidlampen, oder Laser bzw. Laserdioden benutzt werden. Von besonderem Interesse sind als Strahlungsquelle UV-Laserdioden, die UV-Strahlung im Bereich um 405 nm (z.B. 405 \pm 10 nm) emittieren, Argonionenlaser, die im sichtbaren Bereich emittieren (488 nm oder 514 nm) und frequenzverdoppelte fd:Nd:YAG-Laser, die um 532 nm emittieren.

[0109] Wenn der verwendete Sensibilisator IR-Strahlung absorbiert, d.h. Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von mehr als 750 bis 1200 nm merklich absorbiert, und vorzugsweise in diesem Bereich ein Absorptionsmaximum in seinem Absorptionsspektrum aufweist, kann die bildweise Bestrahlung mit IR-Strahlungsquellen erfolgen. Als Strahlungsquelle werden z.B. Halbleiterlaser oder Laserdioden, die im Bereich von 650 bis 1300 nm, vorzugsweise 750 bis 1120 nm, emittieren, eingesetzt, beispielsweise Nd:YAG-Laser (1064 nm), Laserdioden, die zwischen 790 und 990 nm emittieren, und Ti:Saphir-Laser. Die Laserstrahlung ist digital über einen Computer kontrollierbar, d.h., sie kann entweder ein- oder ausgeschaltet werden, so dass eine bildmäßige Belichtung der Platten über eine digitalisierte Informationsspeicherung im Computer möglich ist; damit sind sogenannte computer-to-plate (ctp)-Druckplatten möglich. Es können dem Fachmann hinlänglich bekannte Belichtungseinheiten mit IR-Lasern verwendet werden.

[0110] Beim Entwickeln verbleiben die belichteten Stellen auf dem Träger, während die unbelichteten Stellen entfernt werden. Das Entfernen der unbelichteten Stellen erfolgt mit wässrig alkalischem Entwickler oder auf der Druckmaschine mit Druckfarbe und/oder Feuchtmittel. Welche An der Entwicklung für einen bestimmten Druckplattenvorläufer, d.h. eine bestimmte Zusammensetzung der strahlungsempfindlichen Beschichtung, am optimalsten ist, kann der Fachmann mit einfachen Versuchen leicht ermitteln.

[0111] Es können dafür handelsübliche Entwickler und Gemische davon verwendet werden, die üblicherweise einen pH-Wert im Bereich von 8-14, vorzugsweise 10-14, aufweisen.

[0112] Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen die mechanische Festigkeit der druckenden Schichten durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder eine Flutbelichtung (z.B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung die bebilderte Platte 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 4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen geschieht üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 250°C. Druckplatten, die mit erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufern hergestellt wurden zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung/Flutbelichtung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

[0113] Lithographie-Druckplattenvorläufer gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch eine hohe Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit aus; die entwickelten Druckplatten zeigen ausgezeichnete Abriebbeständigkeit, wodurch hohe Auflagen möglich sind. Außerdem wird beim Entwickeln Schlammabildung im Entwicklerbad vermieden.

[0114] Im Rahmen dieser Erfindung wird unter strahlungsempfindlichem Element auch ein Element verstanden, bei dem der Träger auf beiden Seiten mit einer strahlungsempfindlichen Beschichtung (und gegebenenfalls einer sauerstoffsperrenden Deckschicht) versehen ist. Eine einseitige Beschichtung ist allerdings bevorzugt.

[0115] Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

[0116] Die im Folgenden verwendeten Abkürzungen haben nachstehende Bedeutungen:

Desmodur® 100	trifunktionelles Isocyanat der Formel (I) mit $X_1=X_2=X_3$ = Hexamethylen, erhältlich von Bayer,
HMDI	Hexamethylendiisocyanat
GMMA	Glycerinmonomethacrylat
GDMA	Glycerin-1,3-dimethacrylat
HEMA	(2-Hydroxyethyl)methacrylat
PPGMA	Polypropylenglykolphmethacrylat
PEGMA	Polyethylenglykolphmethacrylat
HEPi	2-(2-Hydroxyethyl)-piperidin
HEA	(2-Hydroxyethyl)acrylat

PETA	Pentaerythritoltriacrylat
DEMA	Diethylenglykolmethacrylat
PC1199	ethoxylierter/propoxylierter C ₁₀ -C ₁₂ -Alkohol der Fa. Polygon
Rewopol® NLS28	Na-Laurylsulfat
Texapon® 842	Na-Octylsulfat
Nekal® Paste	Na-Methylnaphthalinsulfonat
Dowanol PM	Propylenglykolmonomethylether

Herstellung der Oligomere 1 bis 6 und Vergleichsoligomere 1 bis 12

[0117] Das entsprechende Isocyanat, der Dibutylzinndilaurat-Katalysator und der Stabilisator 2,6-Ditert.butyl-4-methylphenol wurden bei 40°C in Methylethylketon gelöst; die Menge an Methylethylketon wurde dabei so gewählt, dass die Endkonzentration an nichtflüchtigen Bestandteilen etwa 30 Gew.% betrug. Dann wurde der Reaktionspartner für das Isocyanat so zugegeben, dass die Temperatur 42°C nicht überstieg. Nach 2-stündigem Rühren wurde die Temperatur auf 60°C erhöht und für 2 weitere Stunden beibehalten. Die Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie überwacht; am Ende gegebenenfalls noch vorhandenes Isocyanat wurde mit geeigneten Mengen Methanol gequenchet. Die Bildung der Oligomere m1-m6 bzw. der Vergleichsoligomere vm1-vm12 wurde schließlich durch GPC bestätigt.

[0118] Die eingesetzten Ausgangsstoffe, deren Mengen, der Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches sowie das mit GPC bestimmte Molekulargewicht der erhaltenen Produkte sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Oligomer	Isocyanat ⁽¹⁾	Reaktionspartner ⁽¹⁾	Molekulargewicht (GPC)	Feststoffgehalt %
m1	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1,64) GMMA (0,314) PPGMA (1,31)	5600	29,2
m2	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1,091) GMMA (0,509) PPGMA (1,31)	6100	28,9
m3	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1,64) GMMA (0,314) PEGMA (1,31)	4900	29,4
m4	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1,091) GMMA (0,509) PEGMA (1,31)	6800	29,1
m5	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1,49) GMMA (0,314) HEMA (0,148) PPGMA (1,31)	5100	28,7
m6	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (0,836) GMMA (0,509) HEMA (0,254) PPGMA (1,31)	5200	29,0
vm1	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (2) PPGMA (1)	3400	29,2
vm2	HMDI (2)	HEMA (2) HEPi (1)	nicht bestimmt	29,5
vm3	Desmodur [®] 100 (1)	HEA (1,5) PETA (1,5)	nicht bestimmt	29,2
vm4	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (3)	nicht bestimmt	28,8
vm5	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (1,5) HEMA (1,5)	nicht bestimmt	29,5
vm6	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (2,25) HEMA (0,75)	nicht bestimmt	31,3
vm7	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (0,75) HEMA (2,25)	nicht bestimmt	36,9
vm8	Desmodur [®] 100 (1)	HEMA (3)	nicht bestimmt	27,9
vm9	HMDI (1)	GDMA (2)	nicht bestimmt	30,0
vm10	Desmodur [®] 100 (1)	PPGMA (3)	nicht bestimmt	27,4
vm11	Desmodur [®] 100 (1)	PEGMA (3)	nicht bestimmt	26,8
vm12	Desmodur [®] 100 (1)	GDMA (2) DEMA (1)	nicht bestimmt	28,9

Die in Klammern angegebenen Zahlen drücken das eingesetzte Molverhältnis aus.

Beispiele 1 bis 10 und Vergleichsbeispiele 1 bis 21

[0119] Eine elektrochemisch aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen. Der so vorbehandelte Träger wurde mit einer in Tabelle 2 oder 3 gezeigten filtrierten Lösung beschichtet und anschließend 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht der Photopolymerschicht betrug jeweils etwa 1,7 g/m².

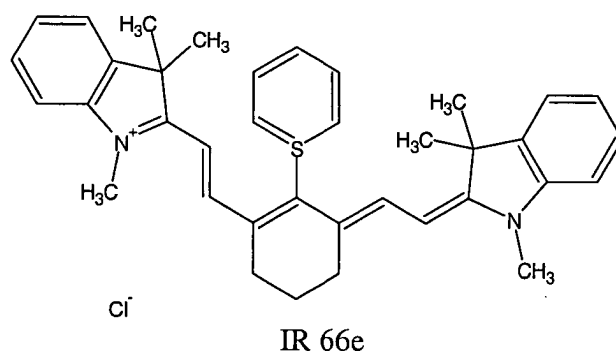
Tabelle 2 (für 405 nm empfindliche Zusammensetzung)

36 ml	Propylenglycolmonomethylether (Dowanol [®] PM)
24 ml	Methanol
29 ml	Methylethylketon
6,48 g	Copolymer aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure, gelöst in Propylenglycolmonomethylether (27,9 Gew.% Feststoffgehalt), Säurezahl:85
1,12 g	einer Dispersion in Propylenglycolmonomethylether, enthaltend 7,25 Gew.% Kupfer-phthalocyanin und 7,25 Gew.% Polyvinylacetal-Bindemittel mit 39,9 mol% Vinylalkohol, 1,2 mol% Vinylacetat, 15,4 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen, abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 Acetalgruppen von 4-Formylbenzoesäure (27-%ige Lösung in Dowanol PM)
0,08 g	Kayamer [®] PM-2 (Ester von 1 mol Phosphonsäure und 1,5 mol Hydroxyethylmethacrylat)
10,98 g	Oligomer (siehe Tabelle 1)
0,6 g	ethoxyliertes Bisphenol-A-dimethacrylat
1,12 g	2-Phenyl-4-(2-chlorphenyl)-5-(4-diethylaminophenyl)-oxazol
0,273 g	2,2-Bis(2-chlorphenyl)-4,5,4',5'-tetraphenyl-2'H-[1,2']biimidazolyl
0,497 g	Mercapto-3-triazol

Tabelle 3 (für 810 bis 830 nm empfindliche Zusammensetzung)

4,26 g	Bindemittel 1: Terpolymer, hergestellt durch Polymerisation von 470 Gew.teilen Styrol, 336 Gew.teilen Methylmethacrylat und 193 Gew.teilen Methacrylsäure, als 30-%ige Lösung in Propylenglycolmonomethylether
1,26 g	Bindemittel 2: Ioncyl (Acrylharz von SC Johnson & Son Inc., USA)
9 g	Oligomer (siehe Tabelle 1)
0,10 g	N-Phenyliminodiessigsäure
0,30 g	2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-trichlormethyl-1,3,5-triazin
0,075 g	Basonyl [®] Violet 610 von BASF
0,021 g	Phosphorsäure (85 %ig)
0,09 g	IR-Farbstoff IR 66e von FEW Chemicals GmbH (Wolfen) ³⁾
0,33 g	5-(4-Vinylbenzyl)thio-1,3,4-thiadiazol-2-thiol
30 ml	Propylenglycolmonomethylether
3 ml	Aceton

3)



[0120] Die erhaltenen Proben wurden mit einer Deckschicht überzogen, in dem eine wässrige Lösung von Poly(vinylalkohol) (Celvol[®] 203 erhältlich von Airproducts, mit einem Hydrolysegrad von 88%) aufgebracht wurde. Nach 4-minütigem Trocknen bei 90°C wurde ein Druckplattenvorläufer mit einem Trockenschichtgewicht der Deckschicht von etwa 2,5 g/m² erhalten.

[0121] Die mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 hergestellten, für 405 nm empfindlichen Platten wurden mit der Belichtungseinheit Andromeda von Lithotech (30 mW, 405 nm UV-Laserdiode) bildweise belichtet (es wurde dafür ein UGRA/FOGRA Postscript Strip Version 2.0 ERS verwendet) und anschließend sofort 2 Minuten in einem Ofen mit 90°C erhitzt. Die Platten wurden dann mit Entwickler E1 von Tabelle 4 entwickelt.

[0122] Die mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 3 hergestellten Platten wurden mit der Belichtungseinheit Trendsetter 3244 von Creo (40-90 mJ/cm², 830 nm Laserdiode) bildweise belichtet, wobei ein UGRA/FOGRA Postscript Strip Version 2.0 ERS, der verschiedene Elemente zur Beurteilung der Bildqualität von Kopien enthält, verwendet wurde. Unmittelbar nach der Belichtung wurden die Platten 2 Minuten in einem Ofen mit 90°C erhitzt. Für die anschließende Entwicklung wurde Entwickler E2 von Tabelle 4 verwendet.

[0123] Bei allen belichteten und anschließend erwärmten Platten wurde zuerst die Deckschicht mit Wasser entfernt und anschließend der entsprechende Entwickler auf der Platte verteilt. Nach einer Einwirkzeit von 30s wurde die Platte nochmals 30s mit einem Tampon bearbeitet und danach die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Bereiche auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurden die Platten in feuchtem Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

Tabelle 4

Entwickler E1	Wasser	94,84 Gew. %
	KOH (45 Gew. %-ige Lösung)	0,169 Gew. %
	PC1199	4,992 Gew. %
Entwickler E2	Wasser	91,9 Gew. %
	REWOPOL® NLS 28	3,4 Gew. %
	2-Phenoxyethanol	1,8 Gew. %
	Diethanolamin	1,1 Gew. %
	TEXAPON® 842	1,0 Gew. %
	NEKAL® Paste	0,6 Gew. %
	4-Toluolsulfonsäure	0,2 Gew. %

[0124] Zur Herstellung einer Lithographiedruckplatte wurde, wie vorstehend beschrieben, eine Druckschicht auf die Aluminiumfolie aufgebracht, belichtet, erhitzt, entwickelt und nach dem Spülen mit Wasser die entwickelte Platte mit einer wässrigen Lösung von 0,5 %iger Phosphorsäure und 6% Gummi arabikum abgerieben. Die so hergestellte Platte wurde auf einer Bogenoffsetdruckmaschine montiert und mit einer abrasiven Druckfarbe (Offset S 7184 erhältlich von Sun Chemical, enthaltend 10% Kaliumcarbonat) zum Drucken verwendet. Die Hintergrundbereiche wurden auf eine mögliche Annahme von Druckfarbe untersucht.

[0125] Die folgenden Tests wurden durchgeführt, um festzustellen, welchen Einfluss die Oligomere (I) auf die Eigenschaften von Lithographiedruckplatten haben.

Entwickelbarkeit

[0126] Unbelichtete Plattenstreifen von 5 cm × 30 cm wurden 2 Minuten in einem Ofen bei 90°C erhitzt, die Deckschicht wurde abgewaschen und der Streifen getrocknet. Die Streifen wurden dann stufenweise in den entsprechenden Entwickler eingetaucht, und zwar so, dass sich alle 5 s 4 cm mehr im Entwicklerbad befanden. Nach insgesamt 50 s wurden die Streifen aus dem Entwicklerbad entnommen, mit Wasser abgespült und die Zeit als Entwicklungszeit bestimmt, die nötig war, um die Beschichtung vollständig zu entfernen. Die Ergebnisse sind Tabellen 5 und 6 zu entnehmen.

Lichtempfindlichkeit

(1) für 405 nm empfindliche Platten:

[0127] Die Empfindlichkeit wurde mittels Flutbelichtung mit der vorstehend für diesen Plattentyp genannten Belichtungseinheit bestimmt. Die festgehaltene Empfindlichkeit ist dabei die Energie, die benötigt wird, um bei dem UGRA Testkeil 2 Graustufen zu erhalten. Es wurden sowohl frische als auch gealterte Platten (thermische Alterung 1 h bei 90°C) untersucht. Die Ergebnisse sind Tabelle 5 zu entnehmen.

(2) für 830 nm empfindliche Platten:

[0128] Die Empfindlichkeit wurde durch Verwendung verschiedener Energiewerte mit der vorstehend für diesen Plattentyp genannten Belichtungseinheit bestimmt. Als Empfindlichkeit für eine bestimmte Platte wurde die Energie festgehalten, die nötig war, um ein sauberes Bild von allen Mikroelementen des UGRA/FOGRA Postscript Strip Version 2.0 ERS zu erhalten. Es wurden sowohl frische als auch gealterte Platten (thermische Alterung 16h bei 60°C) untersucht. Die Ergebnisse sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Schlamm Bildung im Entwicklerbad

[0129] Zur Beurteilung der Schlamm Bildung wurde wie folgt vorgegangen.

[0130] Die Verarbeitungseinheit Raptor Polymer HW von Glunz & Jensen, welche ein Vorerhitzen der Platten

(110°C, gemessen auf der Plattenrückseite), Abwaschen der Deckschicht mit Leitungswasser, Entwickeln der Platte für 20 s bei 23°C unter Zuhilfenahme von 2 Bürsten, spülen der Platte mit Leitungswasser und Gummieren der Platte mit der von Kodak Polychrome Graphics erhältlichen Gummierungslösung 850 S ermöglicht, wurde mit dem entsprechenden Entwickler (siehe Tabelle 4) gefüllt. Jede Platte wurde mit einem 5%-Raster belichtet, bevor in der o.g. Entwicklungsmaschine verarbeitet wurde. Nachdem 45 m² einer bestimmten Platte pro Liter Entwickler entwickelt worden sind, wurde das Entwicklerbad geleert. Das Entwicklerbad der Verarbeitungseinheit wurde dann auf zurückgebliebenen Schlamm untersucht und gegebenenfalls anschließend die Entfernbarekeit des Schlammes beurteilt; es wurde folgende Beurteilungsskala verwendet:

- (A) keine oder nur sehr geringe Schlammabildung,
- (B) Schlammabildung; durch Aussprühen mit Leitungswasser leicht entfernbar,
- (C) Schlammabildung; langes Aussprühen mit Leitungswasser war zur Entfernung nötig,
- (D) Schlammabildung; Entfernung durch Aussprühen mit Leitungswasser war nicht möglich; Reinigungsmittel Dipropylenglykolmonomethylether war nötig.

[0131] Die Ergebnisse sind Tabellen 5 und 6 zu entnehmen.

Tonwertverlust

[0132] Unter „Tonwertverlust“ wird die Änderung der Tonwerte (TW) einer linearisierten Platte beim Drucken verstanden. Linearisierung bedeutet, dass die Abweichungen vom Solltonwert (STW) über die RIP-Software (RIP = raster image processor) ausgeglichen werden. Die zugänglichen Messwerte sind die Tonwerte vor dem Druck (TWV und nach dem Druck (TWN auf der Druckform. Um den Tonwertverlust zu bestimmen, werden die linearisierten Tonwerte vor dem Druck (TWV gemessen. Die linearisierte, entwickelte, und in dieser Erfindung beschriebene Druckplatte wird in der Druckmaschine für 10000 Überrollungen verwendet, gereinigt und anschließend wieder einer Tonwertkontrolle unterzogen, woraus sich die Tonwerte nach dem Druck (TWN ergeben. Der Tonwertverlust wird dann nach Gleichung 1 berechnet, wobei über alle Solltonwerte integriert wird.

(1)

$$\text{Tonwertverlust} = \int_0^{100} [TWV - STW] dSTW - \int_0^{100} [TWN - STW] dSTW$$

[0133] Der Tonwertverlust sollte im Idealfall gegen Null konvergieren. Mit anderen Worten: je geringer der Tonwertverlust desto besser die Platte.

[0134] Als Referenz diente die Platte von Vergleichsbeispiel 1 bzw. 11, d.h. eine Platte mit beträchtlichem Tonwertverlust im Druck bei verschiedenen Tonwerten. Der relative Tonwertverlust wird gemäß der folgenden Gleichung (2) berechnet:

$$(2) \text{ relativer Tonwertverlust} = \frac{\text{Tonwertverlust (Probe)}}{\text{Tonwertverlust (Referenz)}} \cdot 100 \%$$

Die Ergebnisse sind Tabellen 5 und 6 zu entnehmen.

Auflagenhöhe

[0135] Als Kriterium für die erzielbare Auflagenhöhe wurde festgehalten, wann mit bloßem Auge ein Abrieb der Bildbereiche einer Druckplatte festgestellt wurde.

Klebrigkeit

[0136] Klebrigkeit ist ein weiteres Problem, was bei Photopolymerplatten auftreten kann. Solche Platten sind schwer in großem Maßstab herzustellen, da bei der Herstellung Walzen in Kontakt mit der Photopolymeroberfläche kommen. Es ist daher anzustreben, die Klebrigkeit so gering wie möglich zu halten. Die Klebrigkeit wurde untersucht, indem mit dem bloßen vorher entfetteten Daumen und ein weiteres Mal mit einem Daumen, überzogen mit einem Laborlatexhandschuh, auf die Platte gedrückt wurde.

[0137] Es wurde folgende Beurteilungsskala verwendet:

- (1) ausgezeichnet; weder mit noch ohne Handschuh wurde Klebrigkeit festgestellt;
- (2) gut; geringe Klebrigkeit bei Handschuh, keine Klebrigkeit bei bloßem Daumen festgestellt;

- (3) akzeptabel; geringe Klebrigkeit sowohl mit als auch ohne Handschuh;
- (4) nicht akzeptabel; erhebliche Klebrigkeit bei Handschuh, keine oder nur geringe Klebrigkeit ohne Handschuh;
- (5) nicht akzeptabel; erhebliche Klebrigkeit sowohl mit als auch ohne Handschuh.

[0138] Die Ergebnisse sind Tabellen 5 und 6 zu entnehmen.

[0139] Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass bei Verwendung der Oligomere m1 bis m6 gemäß der vorliegenden Erfindung auch bei hoher Beladung nur eine vernachlässigbare Schlamm Bildung auftrat, außerdem wurde eine bessere Entwickelbarkeit, verbesserte thermische Stabilität und höhere Empfindlichkeit festgestellt als bei Verwendung der Vergleichsmonomere vm1 bis vm11. Die erreichte Auflagenhöhe beim Drucken wurde durch die Monomere m1 bis m6 nicht verschlechtert.

Tabelle 5 (für 405 nm empfindliche Platten)

Beispiel	Oligomer	Entwickelbarkeit (s)	Empfindlichkeit einer frischen Platte ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	Empfindlichkeit einer wärmebehandelten Platte ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)	Schlamm- bildung	Klebrigkeit	Tonwertverlust nach 100.000 Kopien %	Auflagenhöhe
1	m1	5	35	35	A	1	55	>100.000
2	m2	5	40	45	A	1	60	>100.000
3	m3	5	30	35	A	2	55	>100.000
4	m4	5	40	40	A	2	70	>100.000
Vergleich 1	vm1	8	35	40	B	2	65	>100.000
Vergleich 2	vm2	20	65	95	D	2	100	>100.000
Vergleich 3	vm3	16	60	95	C	2	90	>100.000
Vergleich 4	vm4	16	75	105	D	3	95	>100.000
Vergleich 5	vm8	24	65	105	D	4	120	Abrieb bei 80.000
Vergleich 6	vm9	24	110	120	C	2	115	Abrieb bei 70.000
Vergleich 7	vm10	4	kein Bild erhalten	kein Bild erhalten	B	2	150	—
Vergleich 8	vm11	4	kein Bild erhalten	kein Bild erhalten	B	2	180	—
Vergleich 9	vm12	4	60	85	D	3	110	>100.000

Tabelle 6 (für 810-830 nm empfindliche Platten)

Beispiel	Oligomer/ Monomer	Entwickel- barkeit (s)	Empfindlichkeit einer frischen Platte (mJ/cm ²)	Empfindlichkeit einer wärmebe- handelten Platte (mJ/cm ²)	Schlammabundung	Klebrigkeit	Tonwertverlust nach 100.000 Kopien %	Auflagenhöhe
5	m1	5	45	50	A	2	20	>100.000
6	m2	5	50	60	A	2	35	>100.000
7	m3	5	60	65	A	2	28	>100.000
8	m4	5	53	58	A	2	38	>100.000
9	m5	5	48	55	A	2	32	>100.000
10	m6	5	52	57	A	2	27	>100.000
Vergleich 10	vm1	8	45	50	B	2	30	>100.000
Vergleich 11	vm2	16	75	95	D	2	100	>100.000
Vergleich 12	vm3	16	45	80	C	2	110	>100.000
Vergleich 13	vm4	20	40	85	C	3	120	>100.000
Vergleich 14	vm5	20	55	75	C	3	120	>100.000
Vergleich 15	vm6	16	60	90	C	3	110	>100.000
Vergleich 16	vm7	16	65	95	C	3	130	>100.000
Vergleich 17	vm8	20	40	90	D	4	70	>100.000
Vergleich 18	vm9	20	65	95	D	3	120	>100.000
Vergleich 19	vm10	20	180	190	B	2	170	Abrieb bei 40.000
Vergleich 20	vm11	20	190	190	B	2	190	Abrieb bei 40.000
Vergleich 21	vm12	12	55	75	C	3	20	>100.000

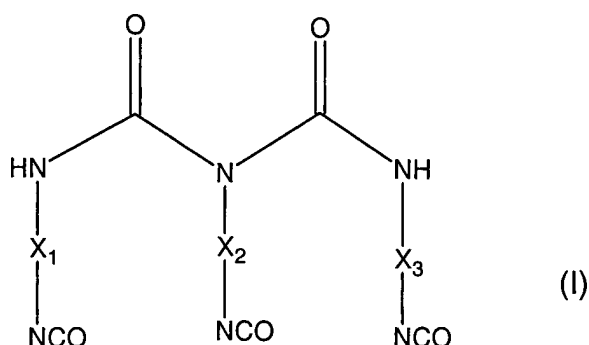
Patentansprüche

1. Negativ arbeitendes, strahlungsempfindliches Element, umfassend einen Träger und eine strahlungsempfindliche Beschichtung, umfassend

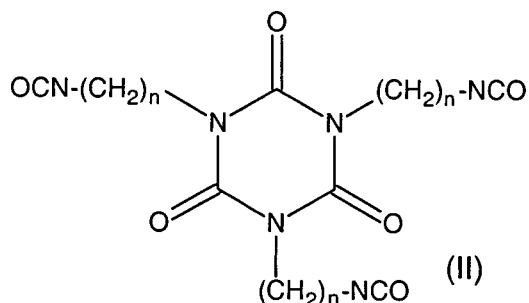
(a) mindestens eine Komponente, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Systemen aus Sensibilisator und Co-initiator, die Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbiert;
 (b) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Oligomer A, das ein durch Gelpermeationschromatographie bestimmtes mittleres Molekulargewicht im Bereich von 3500 bis 9000 g/mol aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung eines Triisocyanates mit (i) mindestens einem Acryl- oder Methacrylmonomer mit zwei freien OH-Gruppen und mindestens einer Acryl- oder Methacrylgruppe und (ii) mindestens einer Verbindung, die eine freie OH-Gruppe, mindestens eine Acryl- oder Methacrylgruppe und mindestens eine Polyalkylenoxidskette im Molekül aufweist, wobei die Menge an eingesetztem Acryl- oder Methacrylmonomer (i) 2 bis 20 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Acryl- oder Methacrylverbindungen mit OH-Funktionalität, beträgt.

2. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1, wobei das Triisocyanat zusätzlich mit (iii) mindestens einem Acryl- oder Methacrylmonomer umgesetzt wird, das eine freie OH-Gruppe und mindestens eine Acryl- oder Methacrylgruppe, aber keine Polyalkylenoxidskette aufweist.

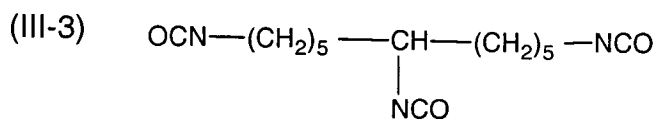
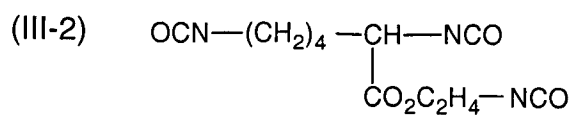
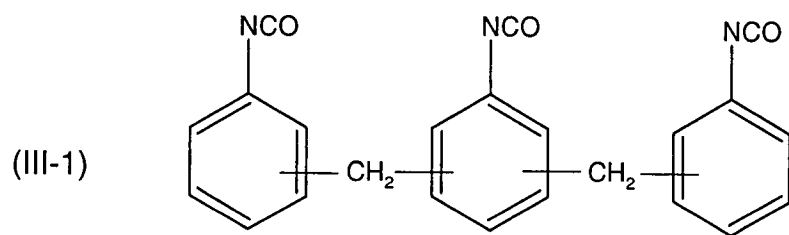
3. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Triisocyanat ausgewählt ist aus Triisocyanaten der folgenden Formeln (I), (II) und (III-1) bis (III-7)

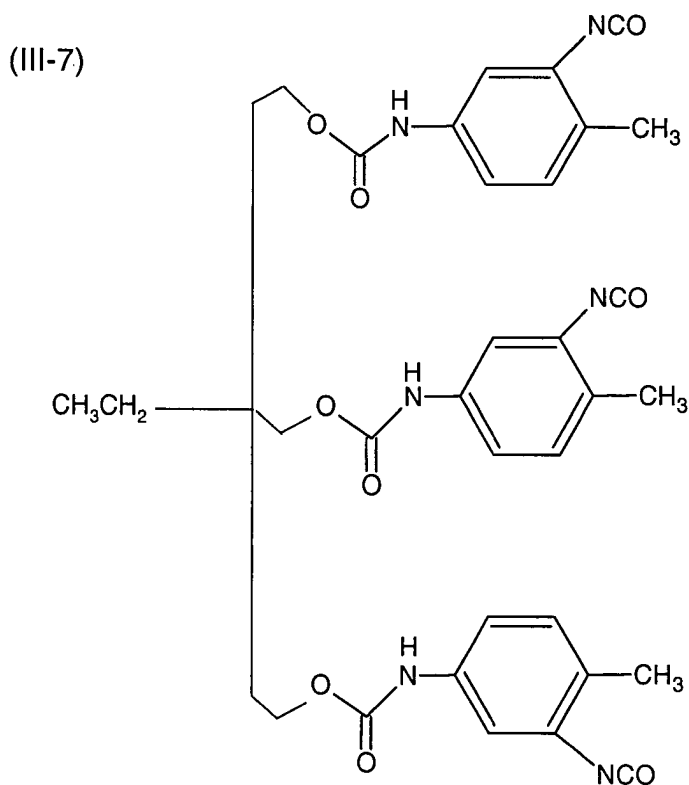
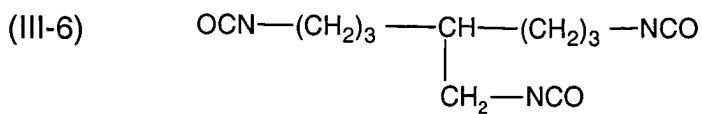
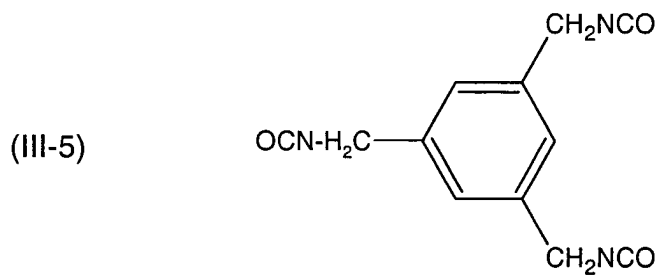
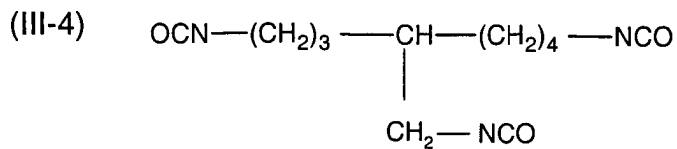


wobei X_1 , X_2 und X_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus aliphatischen oder cycloaliphatischen C_4 - C_{12} -Spacern, araliphatischen C_8 - C_{12} -Spacern und aromatischen C_6 - C_{10} -Spacern;



wobei n eine ganze Zahl von 1-10 ist;





4. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 3, wobei es sich um ein Triisocyanat der Formel (I) mit $X_1 = X_2 = X_3$ handelt.

5. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 4, wobei $X_1 = X_2 = X_3$ = Hexamethylen gilt.

6. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Polyalkylenoxiddkette eine Polyethylenoxid- oder Polypropylenoxiddkette mit einem Polymerisierungsgrad von mehr als 3 ist.

7. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Acryl- oder Methacrylmonomer (i) mit 2 freien OH-Gruppen und mindestens einer Acryl- oder Methacrylgruppe ausgewählt ist aus Pentaerythritoldiacrylat und -dimethacrylat, Glycerinmonoacrylat und -monomethacrylat, Trimethylolpro-

panmonoacrylat und -monomethacrylat, Trimethylolethanmonoacrylat und -monomethacrylat, Trimethylolbutanmonoacrylat und -monomethacrylat, Sorbittetraacrylat und -tetramethacrylat und Gemischen davon.

8. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Verbindung (ii) ausgewählt ist aus Polyethylenoxidmonoacrylat und -monomethacrylat, Polypropylenoxidmonoacrylat und -monomethacrylat, statistischen Copolymeren oder Blockcopolymeren von Propylenoxid und Ethylenoxid, an einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure verestert, ethoxyliertem und/oder propoxyliertem Glycerin, zweifach mit Acryl- oder Methacrylsäure verestert, und Gemischen davon, wobei diese Verbindungen noch eine freie OH-Gruppe aufweisen.

9. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 2, wobei Verbindung (iii) ausgewählt ist aus Pentaerythritoltriacrylat und -dimethacrylat, Glycerindiacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolethandiacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolbutandiacrylat und -dimethacrylat, Trimethylolbutandiacrylat und -dimethacrylat, Sorbitpentaacrylat und -pentamethacrylat und Gemischen davon.

10. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem mindestens eine weitere Komponente, ausgewählt aus Bindemitteln, Thermopolymerisationsinhibitoren, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen und oberflächenaktiven Mitteln, enthält.

11. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem ein Triacrylat oder Trimethacrylat einer Trishydroxyverbindung enthält.

12. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Komponente (a) Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von 250 bis 750 nm absorbiert.

13. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Komponente (a) Strahlung einer Wellenlänge aus dem Bereich von mehr als 750 bis 1200 nm absorbiert.

14. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei sich über der strahlungsempfindlichen Beschichtung eine sauerstoffsperrende Deckschicht befindet.

15. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumfolie oder -platte handelt.

16. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei der Träger vor der Beschichtung mindestens einer Behandlung, ausgewählt aus Aufräumen, Anodisieren und Hydrophilisieren, unterworfen wurde.

17. Verfahren zur Herstellung eines bebilderten Elements, umfassend
(a) bildweises Bestrahlen eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definierten strahlungsempfindlichen Elements mit Strahlung einer auf den in der strahlungsempfindlichen Beschichtung des Elements vorhandenen Photoinitiator oder Sensibilisator abgestimmten Wellenlänge; und
(b) Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche.

18. Verfahren gemäß Anspruch 17, wobei das in Schritt (a) erhaltene bildweise bestrahlte Element vor Schritt (b) erwärmt wird.

19. Verfahren gemäß Anspruch 17 oder 18, wobei das in Schritt (b) erhaltene bebilderte Element erwärmt und/oder flutbelichtet wird.

20. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei in Schritt (b) ein wässrig alkalischer Entwickler verwendet wird.

21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei Schritt (b) auf der Druckmaschine durchgeführt wird und die nichtbestrahlten Bereiche durch die Einwirkung von Druckfarbe oder Feuchtmittel oder beidem entfernt werden.

22. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung, umfassend
(a) mindestens eine Komponente, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Systemen aus Sensibilisator und Coi-

niator, die Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbiert;

(b) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Oligomer A, das ein durch Gelpermeationschromatographie bestimmtes mittleres Molekulargewicht im Bereich von 3500 bis 9000 g/mol aufweist und erhältlich ist durch Umsetzung eines Triisocyanates mit (i) mindestens einem Acryl- oder Methacrylmonomer mit zwei freien OH-Gruppen und mindestens einer Acryl- oder Methacrylgruppe und (ii) mindestens einer Verbindung, die eine freie OH-Gruppe, mindestens eine Acryl- oder Methacrylgruppe und mindestens eine Polyalkylenoxidskette im Molekül aufweist, wobei die Menge an eingesetztem Acryl- oder Methacrylmonomer (i) 2 bis 20 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Acryl- oder Methacrylverbindungen mit OH-Funktionalität, beträgt; und (c) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch.

23. Strahlungsempfindliche Zusammensetzung gemäß Anspruch 22, zusätzlich enthaltend mindestens eine weitere Komponente, ausgewählt aus Bindemitteln, Thermopolymerisationsinhibitoren, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen und oberflächenaktiven Mitteln.

24. Verwendung einer wie in Anspruch 22 oder 23 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung zur Herstellung eines strahlungsempfindlichen Elements.

25. Verfahren zur Herstellung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definierten strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:

(a) Aufbringen einer wie in Anspruch 22 oder 23 definierten strahlungsempfindlichen Zusammensetzung auf einen vorbehandelten oder nicht vorbehandelten Träger;
(b) Trocknen.

26. Verfahren gemäß Anspruch 25, wobei nach Schritt (b) eine sauerstoffsperrende Deckschicht aufgebracht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen