



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 100 22 786 B4** 2008.04.10

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **100 22 786.4**
(22) Anmeldetag: **10.05.2000**
(43) Offenlegungstag: **07.12.2000**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **10.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B41C 1/10** (2006.01)
G03F 7/09 (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).

<p>(66) Innere Priorität: 199 22 197.9 12.05.1999</p> <p>(73) Patentinhaber: Kodak Graphic Communications GmbH, 37520 Osterode, DE</p> <p>(74) Vertreter: Vossius & Partner, 81675 München</p>	<p>(72) Erfinder: Baumann, Harald, 37520 Osterode, DE; Dwars, Udo, 37520 Osterode, DE</p> <p>(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 197 39 299 A1 EP 07 70 494 A2</p>
---	--

(54) Bezeichnung: **Auf der Druckmaschine entwickelbare Druckplatte**

(57) Hauptanspruch: Druckplatte umfassend einen Träger, eine UV-empfindliche druckende Schicht mit einem photoaktiven System, das bei 300 bis 500 nm absorbiert, und eine Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht folgende Komponenten umfaßt:

(a) mindestens ein polymeres organisches Bindemittel, löslich in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln mit einem Wassergehalt von mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtlösungsmittel, und

(b) mindestens eine lichtabsorbierende Komponente, die im Bereich von 350 bis 550 nm absorbiert, wobei die Differenz Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der lichtabsorbierenden Komponente der Deckschicht minus Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der UV-empfindlichen druckenden Schicht der Druckplatte im Bereich von +5 bis +200 nm liegt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Druckplatten, die unter Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen verarbeitet werden können; insbesondere solche, die auf der Druckmaschine entwickelt werden können.

[0002] Die praktischen Anforderungen an Druckplatten haben sich in den letzten Jahren ständig erhöht. Bislang wird die überwiegende Menge an Druckformen durch einen bildmäßigen Belichtungsschritt gefolgt von anschließender chemischer Entwicklung hergestellt. In den letzten Jahren sind Druckformen auf den Markt gekommen, die durch die Einwirkung von Feuchtmittel und Druckfarbe (sowie Papier) unmittelbar auf der Druckmaschine entwickelt werden, d.h. bei negativ arbeitenden Druckformen werden die nicht-belichteten Teile der lichtempfindlichen Schicht durch die Einwirkung von Feuchtmittel, Druckfarbe und Papier entfernt, bei positiv arbeitenden Druckformen werden entsprechend die belichteten Teile entfernt. Dadurch wird die Herstellung der Druckform erheblich vereinfacht und es werden Kosten für den Kauf und die Entsorgung von Entwicklungschemikalien gespart. Derartige auf der Druckmaschine entwickelbare Druckformen sind z.B. in EP-A-768172, EP-A-771 645, EP-A-778 499, EP-A-769 724, US-A-5 258 263, US-A-5 514 522, US-A-5620 827, US-A-5 516 620, US-A-5 407 764, US-A-5 607 816, US-A-5 677 110, US-A-5 677 108, US-A-5 811 220, US-A-5 368 973 und WO 96/34315 A1 beschrieben.

[0003] Die meisten der beschriebenen auf der Druckmaschine entwickelbaren Druckformen sind gegenüber Licht im nahen UV-Bereich empfindlich. Diese Empfindlichkeit an der Grenze zum sichtbaren Spektralbereich führt dazu, daß der in Tageslicht oder in tageslichtähnlichen Lichtquellen, wie weißen Leuchtstoffröhren, enthaltene kurzwellige Strahlungsanteil die Druckformen anbelichtet und damit unbrauchbar macht. Deshalb müssen diese Druckformen unter Gelblicht verarbeitet werden oder dürfen weißem Licht nur sehr kurze Zeit ausgesetzt werden. Diese Einschränkungen sind für Anwender, die die Druckform auf der Druckmaschine entwickeln, nicht akzeptabel. Deshalb ist eine wesentliche Forderung, Druckformen zu schaffen, die unter Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen verarbeitet werden können und auf der Druckmaschine entwickelbar sind.

[0004] In der Praxis wurde versucht, die Verarbeitung von Druckformen unter Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen zu ermöglichen, indem photoaktive Komponenten ausgewählt werden, deren spektrale Absorption im nahen UV-Bereich eingeschränkt ist, vgl. z.B. WO 96/34315 A1. Diese Methode hat aber Grenzen. Die leistungsfähigen Lichtquellen für UV-Belichtung emittieren im Bereich von 350 bis 430 nm, also unmittelbar an der kurzwelligen Grenze des sichtbaren Spektralbereiches und die lichtabsorbierenden Komponenten von Druckformen besitzen im allgemeinen relativ breite Absorptionsbanden. Wird also das lichtabsorbierende System der Druckform so gewählt, daß es in den Bereich der Emission der Strahlungsquellen von 350 bis 430 fällt, dann ist das Material unter Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen nicht verarbeitbar, da Anbelichtung auftritt. Um den Tageslichteinfluß sicher auszuschließen, muß daher das Absorptionsmaximum der photoaktiven Komponente deutlich unterhalb 350 nm liegen. Das hat aber zur Folge, daß die Überlappung von Absorption der Druckform und Emission der Strahlungsquelle nur gering ist. Dadurch kann nur wenig Energie von der Druckform absorbiert werden und es ergibt sich eine geringe Lichtempfindlichkeit der Druckform. Das hat lange Belichtungszeiten zur Folge, was in der Praxis unerwünscht ist.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es daher, eine Druckform bereitzustellen, die unter Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen verarbeitet werden kann und gleichzeitig eine hohe Lichtempfindlichkeit aufweist.

[0006] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch Verwendung einer Deckschicht auf der UV-empfindlichen druckenden Schicht mit einem photoaktiven System, das bei 300 bis 500 nm absorbiert, gelöst, wobei die Deckschicht

- (a) mindestens ein polymeres organisches Bindemittel, löslich in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln mit einem Wassergehalt von mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtlösungsmittel,
- (b) mindestens eine lichtabsorbierende Komponente, die im Bereich von 350 bis 550 nm absorbiert, wobei die Differenz Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums der lichtabsorbierenden Komponente der Decksicht minus Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums der UV-empfindlichen druckenden Schicht der Druckplatte im Bereich von +5 bis +200 nm liegt, und
- (c) gegebenenfalls mindestens einen Zusatz ausgewählt aus Haftvermittler, Netzmittel, Inhibitor, Füllstoff, Weichmacher, Fließverbesserer, Verdickungsmittel und Antischaummittel umfasst.

[0007] Deckschichten (auch "Overcoats" genannt) auf organischen lichtempfindlichen Schichten von Druckformen sind prinzipiell bekannt, vgl. US-A-3 458 311. Sie finden Anwendung als temporäre Beschichtungen für

Offsetdruckplatten, Hochdruckplatten, Siebdruckformen, Leiterplatten, Formteilätzen u.ä. Die Quercoats erfüllen bei den genannten Anwendungen die Funktion, die strahlungsempfindliche Schicht der Druckplatte vor Luftsauerstoff während der Lagerung, der Belichtung und insbesondere der Zeit zwischen Belichtung und Weiterverarbeitung (Entwicklung u.ä.) zu schützen. In dieser Zeit muß die temporäre Beschichtung eine ausreichende Haftung zur strahlungsempfindlichen Schicht aufweisen, um eine sichere Handhabung (Herstellung, Verpackung, Transport, Belichtung usw.) ohne Schichtabrisse zu gewährleisten.

[0008] In US-A-3,458,311 wird die Beschichtung der wasserlöslichen Quercoats in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren Lösungsmittels zur Vermittlung der Haftung beschrieben.

[0009] In US-A-4,072,527 und 4,072,528 wird beansprucht, daß zu den in Wasser gelösten Overcoatpolymeren zusätzlich in Wasser unlösliche Polymere dispergiert werden, um die Haftung zu verbessern.

[0010] In EP-A-275 147 werden amphotere Verbindungen als Zusätze zu wasserlöslichen Schichten zur Haftungsverbesserung beschrieben.

[0011] In DE-A-197 32 902 werden haftvermittelnde polymere Zusätze zu Quercoats auf lichtempfindlichen Schichten beansprucht.

[0012] In EP-A-403 096 werden Quercoats beansprucht, die maximal 20 Gew.-% der Photoinitiatoren enthalten, die in der lichtempfindlichen Schicht genutzt werden. Dadurch soll die thermische Beständigkeit und die Lichtempfindlichkeit verbessert werden.

[0013] In EP-A-354 475 werden Farbstoffe in wasserlöslichen Deckschichten beansprucht, die im Bereich von 300 bis 700 nm Licht absorbieren und innerhalb dieses Bereiches eine Absorptionslücke haben, die dem Emissionsbereich der gewünschten Kopierlichtquelle entspricht. Es wird nachgewiesen, daß derartige Deckschichten das Auflösungsvermögen der Druckform verbessern. Eine ähnliche Wirkung wird in EP-A-465 034 von Polymerisationsinhibitoren im Quercoat beschrieben.

[0014] In EP-A-352 630 wird die Kombination eines für Luftsauerstoff wenig durchlässigen, wasserlöslichen Polymeren mit einem Luftsauerstoff-bindenden, wasserlöslichen Polymeren zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit geschützt. Als Luftsauerstoffbindende Polymere werden in diesem Patent Polymere mit aliphatischen Aminogruppen, vorzugsweise vom Typ der Polyalkylenimine genannt.

[0015] Für die erfindungsgemäße Deckschicht sind als polymeres organisches Bindemittel in Wasser lösliche Polymere, wie zum Beispiel Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat, das auch Vinylether- und Vinylacetaleinheiten enthalten kann, Polyvinylpyrrolidon und dessen Copolymere mit Vinylacetat und Vinylethern, Hydroxyalkylcellulose, Gelatine, Polyacrylsäure, Gummi Arabicum, Polyacrylamid, Dextrin, Mischpolymerisate von Alkylvinylethern und Maleinsäureanhydrid sowie wasserlösliche hochmolekulare Polymerisate von Ethylenoxid mit Molekulargewichten oberhalb 5000 besonders geeignet. Bevorzugt ist ein Bindemittel ausgewählt aus Poly(vinylalkohol), Poly(vinylpyrrolidon) und Gemischen davon. Vorzugsweise beträgt die Menge des Bindemittels in der Deckschicht zwischen 50 und 99,9 Gew.-%.

[0016] Die im erfindungsgemäßen Quercoat enthaltene lichtabsorbierende Komponente zeichnet sich dadurch aus, daß sie eine Absorption in der langwelligen Flanke der Absorptionsbande des photoaktiven Systems, das bei 300-500 nm absorbiert, der Druckform aufweist, denn die langwellige Absorptionskante des photoaktiven Systems der Druckform ist für die verminderte Stabilität der Druckform gegenüber Tageslicht oder tageslichtähnlichen Lichtquellen verantwortlich, mit anderen Worten: die längstwellige Flanke der Absorptionsbande des photoaktiven Systems überlappt mit der Absorptionsbande der lichtabsorbierenden Komponente der Deckschicht. Die geforderten Eigenschaften der im Quercoat enthaltenen lichtabsorbierenden Komponente erhält man, wenn sie im Bereich von 350 bis 550 nm absorbiert und die Differenz Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums der lichtabsorbierenden Komponente des Quercoat minus Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums der UV-empfindlichen Schicht der Druckform im Bereich von +5 bis +200 nm liegt. Besonders bevorzugt ist, daß die im Quercoat enthaltene lichtabsorbierende Komponente das längstwellige Absorptionsmaximum bei kleiner oder gleich 480 nm aufweist; die Differenz Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums der lichtabsorbierenden Komponente des Quercoat minus Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums der UV-empfindlichen Schicht der Druckform liegt vorzugsweise im Bereich von +5 bis +130 nm.

[0017] Für die Auswahl der lichtabsorbierenden Komponente ist einerseits deren Löslichkeit in der Beschich-

tungslösung für den Quercoat entscheidend, andererseits dürfen keine chemischen Wechselwirkungen mit Komponenten der lichtempfindlichen Schicht auftreten. Geeignet sind gelbliche, gelbe, orange und rote Verbindungen, die durch geeignete Gruppen, wie z.B. Sulfonsäuregruppen, ausreichend löslich in Wasser oder in wäßrig-organischen Lösungen sind. Besonders bevorzugt sind sulfonierte Azofarbstoffe. Bei der lichtabsorbierenden Komponente der Deckschicht handelt es sich nicht um Photoinitiatoren, d.h. Verbindungen, die durch Einwirkung aktinischer Strahlung freie Radikale erzeugen, sondern um "inerte" Farbstoffe, die keine Photoreaktion eingehen.

[0018] Eine für eine stabilisierende Wirkung gegenüber Tageslicht oder tageslichtähnlichen Lichtquellen geeignete Menge der lichtabsorbierenden Komponente im Quercoat kann durch geeignete, dem Fachmann bekannte Versuche leicht ermittelt werden. Sie liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-% besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0019] Das Aufbringen der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Deckschicht erfolgt mit den dem Fachmann hinlänglich bekannten Verfahren zur Oberflächenbeschichtung, wie zum Beispiel Rakelantrag, Walzenantrag, Schlitzgießerantrag, Vorhanggießerantrag, Spritz- oder Tauchverfahren. Das Trockenschichtgewicht hängt vom Anwendungszweck ab und liegt üblicherweise im Bereich von 0,05 bis 10g/m², bevorzugt 0,08-2,5 g/m².

[0020] In vielen Fällen ist es günstig, die wasserlöslichen Deckschichten aus wäßriger Lösung anzutragen. Dadurch entstehen die geringsten Belastungen für die Umwelt und die Menschen. Für bestimmte Anwendungen kann es aber auch günstig sein, organische Lösungsmittel in Kombination mit Wasser zu verwenden, da damit die Haftung auf der lichtempfindlichen druckenden Schicht verbessert wird. Haftungsfördernd ist bei einigen lichtempfindlichen Schichten ein Zusatz von 0,5 bis 50 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels. Solche Lösungsmittelzusätze können z.B. Alkohole, Glycoether, Glycolester oder Ketone sein.

[0021] Zur gleichmäßigen und schnellen Benetzung der zu beschichtenden lichtempfindlichen Schicht können den Beschichtungslösungen anionische, kationische oder nichtionische Netzmittel zugesetzt werden. Art und Menge sind abgeleitet von den Empfehlungen der Hersteller solcher Netzmittel durch geeignete Versuche zu ermitteln. Weiterer Einfluß auf die Qualität der Oberflächenkosmetik kann durch Zusatz von rheologischen Additiven wie Fließverbesserer oder Verdickungsmittel wie z.B. Hydroxymethylcellulose, Gelatine, Gummi Arabicum oder Polyvinylpyrrolidon genommen werden.

[0022] Zum Ausgleich störender Schaumbildung, hervorgerufen durch die Bestandteile der Beschichtungslösung und Turbulenzen sowie Lufteintrag beim Beschichtungsvorgang, können den Beschichtungslösungen kommerziell erhältliche, entschäumend wirkende Substanzen, wie silikonhaltige Verbindungen, zugesetzt werden. Außerdem können Weichmacher und Inhibitoren für die Photoreaktion als Additive vorhanden sein.

[0023] Für bestimmte Anwendungen können die wasserlöslichen Deckschichten Partikel im Größenbereich von 0,05 bis 50 µm vorzugsweise 0,5 bis 20 µm enthalten. Dadurch können bestimmte optische Effekte wie Mattheit, erhöhte mechanische Festigkeit, und ein verbesserter Kontakt zu Filmvorlagen im Vakuumkopierrahmen bei der Anwendung für Druckplatten erreicht werden. Solche Partikel können aus organischen Substanzen, vorzugsweise Polymeren, anorganischen Materialien wie Siliziumdioxid, Aluminiumoxid usw. oder an der Oberfläche organisch modifizierten anorganischen Stoffen bestehen.

[0024] Als lichtempfindliche, druckende Schichten können prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten positiv und negativ arbeitenden verwendet werden, bevorzugt solche auf der Basis radikalisch polymerisierbarer Systeme; bei letzteren haben die erfindungsgemäßen Deckschichten zugleich die Aufgabe, den inhibierenden Luftsauerstoff zurückzuhalten.

[0025] Die bevorzugten, lichtempfindlichen, druckenden Schichten setzen sich aus Photoinitiatoren, die im Bereich von 300 bis 500 nm absorbieren, radikalisch polymerisierbaren Bestandteilen sowie gegebenenfalls alkalilöslichen Bindemitteln und Zusatzstoffen zusammen.

[0026] Der radikalisch polymerisierbare Bestandteil des erfindungsgemäßen Gemisches ist oftmals ein Acryl- oder Methacrylsäurederivat mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen, vorzugsweise Ester der Acryl- oder Methacrylsäure in Form von Monomeren, Oligomeren oder Prepolymeren. Er kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomere geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantriacyrylat und -methacrylat, Pentaerythrittriacyrylat und -methacrylat, Dipentaerythritmonohydroxypentaacyrylat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacyrylat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacyrylat und -methacrylat, Ditrिमethylolpropanetetraacyrylat und -methacrylat, Diethy-

lenglykoldiacrylat und -methacrylat, Triethylenglykoldiacrylat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacrylat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und -methacrylate, polymere Urethanacrylate oder ungesättigte Polyesterharze.

[0027] Polymere Zusätze können zur Verbesserung der mechanischen Stabilität der Schichten sowie zur Verringerung der Klebrigkeit eingesetzt werden. Besonders geeignete sind acrylische Bindemittel, die gegebenenfalls zusätzlich polare Gruppen wie Carboxylgruppen, Hydroxyalkylgruppen u.ä. enthalten.

[0028] Als Photoinitiatoren für die lichtempfindlichen Zusammensetzungen eignen sich bevorzugt die Grundkörper bzw. Derivate von Acetophenon, Benzophenon, (Trichlormethyl)-1,3,5-triazin, Benzoin, Benzoinethern, Benzoinketalen, Xanthon, Thioxanthon, Acridin oder Hexarylbisimidazol.

[0029] Die Photoinitiatoren und radikalisch polymerisierbaren Bestandteile sind in dem Fachmann bekannter Weise zusammensetzen, wobei auch Kombinationen verschiedener Photoinitiatoren und unterschiedlicher radikalisch polymerisierbarer Komponenten von Vorteil sind. Der Gewichtsanteil der Photoinitiatoren ist vorzugsweise 0,5 bis 20% und der der radikalisch polymerisierbaren Bestandteile 5 bis 80% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der lichtempfindlichen Zusammensetzungen.

[0030] Weiterhin können den lichtempfindlichen Schichten Belichtungsindikatoren z.B. aus der Reihe der Triarylmethanfarbstoffe (wie Viktoriareninblau BO, Viktoriablau R, Kristallviolett), Azofarbstoffe (wie 4-Phenylazodiphenylamin, Azobenzol oder 4-N,N-Dimethylaminoazobenzol) oder Leucofarbstoffe (z.B. Leucofarbstoffe von Triarylmethanen, wie Leucokristallviolett) zugesetzt werden. Die Belichtungsindikatoren sind in dem lichtempfindlichen Gemisch vorzugsweise in einem Anteil von 0,02 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, vorhanden.

[0031] Farbstoffe zur Erhöhung des Bildkontrastes können den lichtempfindlichen Schichten zugefügt werden, wobei sich solche gut eignen, die sich in dem zur Beschichtung verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch lösen oder als Pigment in disperser Form eingebracht werden können. Zu den geeigneten Kontrastfarbstoffen gehören u.a. Triphenylmethanfarbstoffe, Rhodaminfarbstoffe, Anthrachinonpigmente und Phthalocyaninfarbstoffe bzw. -Pigmente.

[0032] Die lichtempfindlichen Schichten können ferner einen Weichmacher enthalten. Geeignete Weichmacher sind u.a. Dibutylphthalat, Triarylphosphat und Dioctylphthalat. Dioctylphthalat ist besonders bevorzugt. Die Einsatzmengen an Weichmacher sind vorzugsweise 0,25 bis 2 Gew.-%.

[0033] Die erfindungsgemäße auf der Druckmaschine entwickelbare Druckform wird vorzugsweise für den Offsetdruck verwendet. Als Träger können Metall- oder Kunststoffolien eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Anwendung von Aluminiumträgermaterial. Aluminium als Schichtträger wird zunächst durch Bürsten im trocknen Zustand, Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. in einem Salzsäureelektrolyten, aufgerauht. Die aufgerauhten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Platten werden anschließend vorzugsweise einer hydrophilisierenden Nachbehandlung in wässriger Lösung von Polyvinylphosphonsäure, Natriumsilikat, Phosphorsäure oder ähnlichem unterworfen. Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

[0034] Die anschließend getrockneten Platten werden mit den lichtempfindlichen Schichten aus organischen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen so beschichtet, daß Trockenschichtgewichte vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 4 g/m², besonders bevorzugt 0,6 bis 3 g/m², erhalten werden. Anschließend erfolgt die Beschichtung mit der erfindungsgemäßen Deckschicht.

[0035] Die so hergestellten Druckplatten werden in der dem Fachmann bekannten, üblichen Weise belichtet. Zur Entwicklung der Druckform auf der Druckmaschine ist in Abhängigkeit von der Art der lichtempfindlichen Schicht ein bestimmter Ablauf einzuhalten. Oftmals wird die Druckform durch einige Druckzylinderumdrehungen mit Feuchtmittel vorgefeuchtet, dann werden die Farbwalzen zugeschaltet und nach einigen weiteren Umdrehungen des Druckzylinders wird die Papierzufuhr gestartet. Nach einigen wenigen Bogen Papier werden meist ordnungsgemäße Kopien erhalten. Je nach verwendetem lichtempfindlichen System kann das Einwirken von Feuchtmittel, Farbe und Papier auch in einer anderen Reihenfolge ausgeführt werden. Bei den erfindungsgemäßen Druckplatten kann es sich sowohl um positiv arbeitende als auch um negativ arbeitende handeln.

[0036] Ein besonderer Vorteil dieser Erfindung ist die Bereitstellung von Druckformen für den Offsetdruck, die

sich unter Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen verarbeiten lassen, und eine hohe Lichtempfindlichkeit zeigen, ohne daß dabei andere Eigenschaften, wie Entwickelbarkeit, Farbannahmevermögen und Lagerbeständigkeit verschlechtert werden.

[0037] Ein spezieller Vorteil dieser Erfindung ist die Bereitstellung von Druckformen für den Offsetdruck, die sich auf der Druckmaschine unter dem Einfluß von Feuchtmittel und Farbe (sowie Papier) entwickeln lassen, die sich unter Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen verarbeiten lassen, ohne wesentliche Abstriche der Lichtempfindlichkeit der Druckform in Kauf nehmen zu müssen und ohne andere negative Eigenschaften für die Druckform wie Entwickelbarkeit, Farbannahmevermögen und Lagerbeständigkeit zu erhalten.

[0038] Die Erfindung wird an den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0039] Eine Lösung für eine lichtempfindliche Schicht wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

0,121 g	2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol
0,04 g	Irganox 1035 (Antioxidant von Ciba-Geigy)
9,64 g	Paraloid A11 (Poly(methylmethacrylat) von Rohm & Haas)
1,61 g	Isopropylthioxanton
2,89 g	Ebecryl 8301 (Urethanacrylat von UCB)
20,1 g	Dipentaerythritol Pentaacrylat
3,85 g	Pluronic 142 (Polyoxypropylen-Polyoxyethylen-Copolymer von BASF)
1,61 g	1-(4'-Methoxyphenyl)-3,5-bis-trichlormethyl-1,3,5-triazin
60 g	einer 50%igen Lösung eines Bindemittels mit ungesättigten Seitengruppen hergestellt aus Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Hydroxybutylacrylat und m-Isopropenyl- α , α -dimethylbenzylisocyanat nach Herstellungsbeispiel 1 von US 5 556 924
1,61	Bis (4-diethylamino-o-tolyl) (4-diethylaminophenyl) methan
1,04 g	Leukokristallviolett

[0040] Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in einem Gemisch bestehend aus

558 g	Methylethylketon und
70 g	n-Butanol.

gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumfolie, die mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht 5 min bei 90°C getrocknet. Das Trockengewicht der Kopierschicht beträgt etwa 1,1 g/m².

[0041] Anschließend wird in analoger Weise die Deckschicht von 0,21 g/m² Trockenschichtgewicht durch Beschichten mit einer Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:

10,6 g	Airvol 603 (Polyvinylalkohol von Airproducts),
71,2 g	einer 1,67 %igen, wäßrigen Lösung hergestellt aus
	Poly(ethylen-co-maleeinsäureanhydrid), 4-Ami-
	no-Tempo
	und Taurin entsprechend Synthesevorschrift in
	US-A-5599 650,
0,61 g	Natriumglukonat,
0,145 g	Triton X-100 (Netzmittel von Rohm & Haas),
0,086 g	Aerosol OT (Netzmittel von Cytec Inc. vorgelöst in 1 g
	einer 1:1 Mischung aus Methanol in Wasser),
1,65 g	Natriumpolymetaphosphat und
0,144 g	Metanil Yellow (C.I. 13065; sulfonierter Azofarbstoff)

[0042] Die Trocknung erfolgte ebenfalls 5 min bei 90°C.

[0043] Die Kopierschicht wird unter einem Silberfilm-Halbtönenkeil mit einem Dichteumfang von 0,15 bis 1,95, wobei die Dichteinkremente 0,15 betragen, als Negativ-Vorlage mit einer Metallhalogenid-Lampe (MH-Brenner, Fa. Sack) mit 170 mJ/cm² belichtet.

[0044] Die Platte wird in eine Bogenoffset-Maschine eingespannt und durch 15 Umdrehungen des Plattenzylinders mit Feuchtmittel vorgefeuchtet. Anschließend wird das Farbwerk und nach weiteren 15 Umdrehungen des Plattenzylinders die Papierzufuhr zugeschaltet. Nach 5 Papierbogen werden saubere Kopien erhalten. Auf dem gedruckten Bogen wird die Anzahl der Graukeilstufen abgelesen.

[0045] Zur Untersuchung der Stabilität gegenüber Sonnenlicht wird eine unbelichtete, in oben geschilderter Weise hergestellte Druckplatte unter einem Silberfilm-Halbtönenkeil mit einem Dichteumfang von 0,15 bis 1,95 und dem Dichteinkrement 0,15 mit einer 250W Xenonlampe 10 bzw. 60 Minuten belichtet. Die Xenonlampe wurde gewählt, da ihre Emission dem Sonnen-Spektrum sehr ähnlich ist.

[0046] Zur Ermittlung der Empfindlichkeit gegenüber weißem Raumlicht wurde die Platten mit einer 1 m langen weißen Leuchtstoffröhre aus 1 m Entfernung belichtet. Es wurde die Zeit ermittelt, die die Belichtung dauern darf, ohne daß Schichtreste nach dem Entwickeln auf der Druckmaschine verbleiben.

[0047] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 2 bis 4 und Vergleichsbeispiel 1

[0048] Es wird die gleiche lichtempfindliche Schicht wie im Beispiel 1 verwendet, allerdings wird die lichtabsorbierende Komponente im Quercoat entsprechend den Angaben in Tabelle 1 geändert.

[0049] Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Farbstoffe im erfindungsgemäßen Quercoat keinen nachweisbaren negativen Einfluß auf die UV-Empfindlichkeit der auf der Druckmaschine entwickelbaren Druckformen besitzt. Hingegen wird die Weißlichtstabilität von auf der Druckmaschine entwickelbaren Druckplatten mit erfindungsgemäßigem Quercoat, gemessen mittels Xenon-Lampen-Empfindlichkeit bzw. Empfindlichkeit gegenüber Licht weißer Leuchtstoffröhren, deutlich verbessert. 10 minütige Bestrahlung mit Xenonlicht ergibt bei den erfindungsgemäßen Druckplatten noch keine Anbelichtung, während beim Vergleichsbeispiel bereits 2 Stufen des Graukeils abgebildet werden. Ähnlich ist die Verbesserung der erfindungsgemäßen Druckformen gegenüber weißen Leuchtstoffröhren. Die erfindungsgemäßen Druckformen sind länger als 120 min stabil, während die Vergleichsproben bereits nach 30 Minuten Belichtung Schichtreste im Druck zeigt.

Tabelle 1

Nr.	Lichtabsorbierende Komponente im Overcoat ¹⁾	Belichtung mit Metallhalogenid-Lampe, 170mJ/cm ²				Belichtung mit 250W Xenon-Lampe ³⁾	Belichtung mit weißer Leuchtstoffröhre ²⁾
		vollständig Graukeilstufen	gedeckte Graukeilstufen	teilweise Graukeilstufen	gedeckte Graukeilstufen		
Beispiel 1	0,144g Metanil Yellow C.I.13065	3		7		3/0	> 120min, d.h. lichtstabil
Beispiel 2	0,29g Acid Red 483 K PINA von AlliedSignal	3		7		4/0	> 120min, d.h. lichtstabil
Beispiel 3	0,29g Oxonol Yellow K PINA von Riedel-de-Haen	3		7		4/0	> 120min, d.h. lichtstabil
Beispiel 4	0,29g Acid Yellow UV375 PINA von Riedel-de-Haen	3		7		4/0	> 120min, d.h. lichtstabil
Vergleichsbeispiel 1	ohne	3		7		6/2	nach 30min verbleibende Schichtreste nach Entwicklung auf der Druckmaschine

1) Mengen beziehen sich auf Formulierung im Beispiel 1

2) Leuchtstoffröhre von 1m Länge, Entfernung Platte-Leuchtstoffröhre 1m

3) Der erste Wert entspricht einer Belichtungszeit von 60 min, der zweite Wert einer Belichtungszeit von 10 min

Patentansprüche

1. Druckplatte umfassend einen Träger, eine UV-empfindliche druckende Schicht mit einem photoaktiven System, das bei 300 bis 500 nm absorbiert, und eine Deckschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Deckschicht folgende Komponenten umfaßt:
 - (a) mindestens ein polymeres organisches Bindemittel, löslich in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln mit einem Wassergehalt von mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtlösungsmittel, und
 - (b) mindestens eine lichtabsorbierende Komponente, die im Bereich von 350 bis 550 nm absorbiert, wobei die Differenz Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der lichtabsorbierenden Komponente der Deckschicht minus Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der UV-empfindlichen druckenden Schicht der Druckplatte im Bereich von +5 bis +200 nm liegt.
2. Druckplatte nach Anspruch 1, wobei die Deckschicht außerdem mindestens einen der Zusätze Haftvermittler, Netzmittel, Inhibitor, Füllstoff, Weichmacher, Fließverbesserer, Verdickungsmittel und Antischaummittel enthält.
3. Druckplatte nach Anspruch 1 oder 2, wobei das polymere organische Bindemittel Poly(vinylalkohol), Poly(vinylpyrrolidon) oder eine Mischung der beiden Polymere ist.
4. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die lichtabsorbierende Komponente mindestens ein wasserlöslicher Azofarbstoff ist.
5. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Deckschicht ein Trockengewicht von 0,05 bis 10 g/m² aufweist.
6. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Deckschicht außerdem organische oder anorganische Partikel mit einer Größe im Bereich von 0,05 bis 50 µm umfaßt.
7. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Differenz Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der lichtabsorbierenden Komponente der Deckschicht minus Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der UV-empfindlichen druckenden Schicht der Druckplatte im Bereich von +5 bis +130 nm liegt.
8. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die UV-empfindliche druckende Schicht auf einem radikalisch polymerisierbaren System basiert.
9. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Deckschicht 0,1 bis 20 Gew.-% an lichtabsorbierender Komponente enthält.
10. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei es sich bei dem Träger um einen unbehandelten oder vorbehandelten Aluminiumträger handelt.
11. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei es sich um eine Offsetdruckplatte handelt.
12. Druckplatte nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Druckplatte auf einer Druckmaschine entwickelt werden kann.
13. Verfahren zur Herstellung einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 12 definierten Druckplatte, umfassend
 - (i) Aufbringen einer Zusammensetzung für eine UV-empfindliche druckende Schicht auf einen Träger
 - (ii) Trocknen der aufgetragenen Zusammensetzung
 - (iii) Aufbringen einer Deckschicht-Zusammensetzung umfassend
 - (a) mindestens ein polymeres organisches Bindemittel, löslich in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln mit einem Wassergehalt von mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtlösungsmittel,
 - (b) mindestens eine lichtabsorbierende Komponente, die im Bereich von 350 bis 550 nm absorbiert, wobei die Differenz Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der lichtabsorbierenden Komponente der Deckschicht-Zusammensetzung minus Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums der UV-empfindlichen druckenden Schicht der Druckplatte im Bereich von +5 bis +200 nm liegt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei die Deckschicht-Zusammensetzung außerdem mindestens ei-

nen der Zusätze Haftvermittler, Netzmittel, Inhibitor, Füllstoff, Weichmacher, Fließverbesserer, Verdickungsmittel und Antischaummittel enthält.

15. Verfahren zum Entwickeln einer wie in Anspruch 12 definierten Druckplatte umfassend:

- a) Befestigen einer wie in Anspruch 12 definierten und belichteten Druckplatte auf einer Druckmaschine, die einen Druckzylinder, eine Papierzufuhr, ein Feuchtwerk und ein Farbwerk umfaßt
 - b) In Rotation versetzen des Druckzylinders
 - c) Einschalten der Papierzufuhr
 - d) Einschalten des Feuchtwerks
 - e) Einschalten des Farbwerks,
- wobei die Schritte (c), (d) und (e) in beliebiger Reihenfolge ausgeführt werden können.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen