



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 07 738 T2 2007.08.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 380 417 B1

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 07 738.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 101 850.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **24.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **23.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.08.2007**

(30) Unionspriorität:
02100778 03.07.2002 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:
Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(72) Erfinder:
Van Damme, Marc, 2640, Mortsel, BE; Vermeersch, Joan, 2640, Mortsel, BE

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Positivarbeitende lithographische Druckplattenvorläufer**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung**TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wärmeempfindliche positivarbeitende lithografische Druckplattenvorstufe, die eine wässrig-alkalische Entwicklung erfordert.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Bei lithografischen Druckmaschinen verwendet man einen sogenannten Druckmaster wie eine auf eine Trommel der Druckpresse aufgespannte Druckplatte. Die Masteroberfläche trägt ein lithografisches Bild und ein Abzug wird erhalten, indem zunächst Druckfarbe auf das Bild aufgetragen und anschließend die Farbe vom Master auf ein Empfangsmaterial, in der Regel Papier, übertragen wird. Bei herkömmlichem lithografischem Druck werden sowohl Druckfarbe als auch Feuchtwasser auf Wasserbasis auf das lithografische Bild, das aus oleophilen (oder hydrophoben, d.h. farbanziehenden, wasserabstoßenden) Bereichen und hydrophilen (oder oleophoben, d.h. wasseranziehenden, farbabstoßenden) Bereichen aufgebaut ist, angebracht. Bei sogenanntem driografischem Druck besteht das lithografische Bild aus farbanziehenden und farbabweisenden (d.h. farbabstoßenden) Bereichen und wird während des driografischen Drucks nur Druckfarbe auf den Master angebracht.

[0003] Druckmaster werden in der Regel durch bildmäßige Belichtung und Verarbeitung eines als Druckplattenvorstufe bezeichneten Bilderzeugungsmaterials erhalten. Eine typische positivarbeitende Druckplattenvorstufe enthält einen hydrophilen Träger und eine oleophile Schicht, die in nicht-entwickeltem Zustand schwerlöslich in einem wässrig-alkalischen Entwickler ist und nach Bestrahlung löslich im Entwickler wird. Neben den allgemein bekannten strahlungsempfindlichen, für UV-Kontaktbelichtung durch eine Filmmaske geeigneten Bilderzeugungsmaterialien (die sogenannten vorsensibilisierten Platten) sind auch wärmeempfindliche Druckplattenvorstufen sehr populär geworden. Solche Thermomaterialien beinhalten den Vorteil ihrer Tageslichtbeständigkeit und sind besonders geeignet zur Verwendung im sogenannten Computer-to-Plate-Verfahren, bei dem die Plattenvorstufe direkt belichtet wird, d.h. ohne Einsatz einer Filmmaske. Das Material wird erwärmt oder mit Infrarotlicht belichtet und die dabei erzeugte Wärme löst einen (physikalisch)-chemischen Prozess wie Ablation, Polymerisation, Insolubilisierung durch Vernetzung eines Polymers, eine thermisch induzierte Insolubilisierung oder eine Zersetzung oder Koagulierung der Teilchen eines thermoplastischen polymeren Latex aus. Beispiele für solche Thermoplatten, bei denen die Rolle der Oberflächenrauheit des Aluminiumträgers erörtert wird, sind in US 6 242 156 und EP-A 884 647 offenbart.

[0004] In EP 0 704 320 wird die mechanische Aufrauung eines Substrats aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung durch Nassbürsten des Substrats mit einer Zylinderbürste offenbart. Dabei erhält die aufgerauten Oberfläche des Substrats einen arithmetischen Mittennrauwert zwischen 0,3 µm und 1,2 µm.

[0005] Eine direkt bebilderbare Druckplatte mit einer glatten und porenenfreien Metallocberfläche mit einem Ra-Wert von weniger als 0,2 µm ist in EP 0 693 371 offenbart. Die angebrachten Bilder können mehrmals gelöscht werden.

[0006] In US 6 374 737 wird ein Verfahren zur Herstellung eines ablativen Druckplattenmaterials offenbart, das ein Substrat aus einer Aluminiumlegierung enthält, das vorzugsweise durch Fräsen oder durch Walzentexturierung, chemische Texturierung, mechanische Texturierung oder elektrochemische Texturierung oder eine Kombination dieser Verfahren glatt gemacht ist. Für Substrate, die mit durch EDT („Electric Discharge Texturing“ oder Texturierung durch Funkenerosion) behandelten Walzen gewälzt sind, werden Ra-Werte zwischen 5 und 15 µm offenbart.

[0007] In US 4 800 950 wird ein Verfahren zur Herstellung von Substraten für lithografische Druckplatten mit verbesserten mechanischen Eigenschaften beschrieben. Dieses Verfahren umfasst elektrochemisches Aufrauen, Ätzen und Anodisieren von aufgegossenen Aluminiumlegierungen, wobei Ra-Werte zwischen 0,23 µm und 0,37 µm erhalten werden.

[0008] Ein negativarbeitendes strahlungsempfindliches Bilderzeugungselement mit einem aufgerauten und anodisiertem Aluminiumsubstrat mit einem anodischen Gewicht von 3 g/m² wird in US 6 140 022 offenbart.

[0009] Ein spezifisches Problem bei Thermoplattenvorstufen ist die beschränkte Lagerbeständigkeit der Beschichtung. Insbesondere nach einer Lagerung bei erhöhter Temperatur, was während des Transports in ei-

nem LKW, Schiff usw. unvermeidlich ist, kann es vorkommen, dass die Platten starke Fleckenbildung (Farbanziehung in den Nicht-Bildbereichen) aufweisen.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine positivarbeitende lithografische ThermoDruckplattenvorstufe mit verbesserter Lagerbeständigkeit bereitzustellen. Gelöst wird diese Aufgabe durch das in Anspruch 1 beschriebene Material, das durch das Kennzeichen einer niedrigen Oberflächenrauheit des aufgerauten und anodisierten Aluminiumträgers unerwartet eine Verbesserung der Lagerbeständigkeit des Materials bewirkt wird. Spezifische Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0011] Der Träger der erfindungsgemäßen Plattenvorstufe ist ein aufgerauter und anodisierter Aluminiumträger mit einer hydrophilen Oberfläche mit einer niedrigen Oberflächenrauheit, die als arithmetischer Mittenrauwert (Ra) und manchmal ebenfalls als CLA („center-line average“) bezeichnet wird. Der in der vorliegenden Erfindung benutzte Ra-Wert ist in ISO 4287/1 (= DIN 4762) und in den darin erwähnten Verweisungen definiert. Die Messung der in diesem Dokument erwähnten Ra-Werte erfolgt nach ISO 4288 und den darin erwähnten Verweisungen nach einer mechanischen Profilmessungsmethode mittels eines Tastschnittgeräts mit sehr dünner Spitze (ebenfalls bekannt sind optische Profilmessungsverfahren, die systematisch höhere Werte als das ISO-Verfahren ergeben). Als Ra-Messgerät wird ein Talysurf 10 von Taylor Hobson Ltd. eingesetzt.

[0012] Der Ra-Wert der hydrophilen Oberfläche des im erfindungsgemäßen Material verwendeten aufgerauten und anodisierten Aluminiumträgers ist niedriger als 0,40 µm, vorzugsweise niedriger als 0,30 µm und besonders bevorzugt niedriger als 0,25 µm. Ein aufgerauter und anodisierter Aluminiumträger mit einer hydrophilen Oberfläche mit den oben erwähnten niedrigen Ra-Werten wird in der vorliegenden Erfindung abgekürzt als "glatter Träger" bezeichnet. Die untere Grenze des Ra-Werts kann 0,05 µm und vorzugsweise 0,1 µm sein.

[0013] Das Aufrauen und Anodisieren lithografischer Aluminiumträger ist allgemein bekannt. Der im erfindungsgemäßen Material verwendete aufgerauten Aluminiumträger ist vorzugsweise ein elektrochemisch aufgerauter Träger. Als Säure für die Aufrauung wird zum Beispiel Salpetersäure verwendet. Die für die Aufrauung verwendete Säure enthält vorzugsweise Wasserstoffchlorid. Auch Gemische aus z.B. Wasserstoffchlorid und Essigsäure kommen in Frage.

[0014] Das Verhältnis zwischen den elektrochemischen Aufrauungs- und Anodisierungsparametern wie einerseits der Elektrodenspannung, der Art und dem Verhältnis des Säureelektrolyts oder dem Stromverbrauch und andererseits der erhaltenen lithografischen Qualität in Bezug auf Ra und anodisches Gewicht (g/m² auf der Aluminiumoberfläche gebildetes Al₂O₃) ist allgemein bekannt. Genaueres über das Verhältnis zwischen verschiedenen Herstellungsparametern und dem Ra oder dem anodischen Gewicht findet sich in z.B. dem Artikel "Management of Change in the Aluminium Printing Industry", von F.R. Mayers, ATB Metallurgie 2002, 42 (1-2), 69–77. Fachleute sind sich also klar bewusst der Einstellungen der verschiedenen Parameter, die zum Erhalten einer glatten Oberfläche auf einem aufgerauten Aluminiumträger oder zum Erhalten eines vorgegebenen anodischen Gewichts während der Anodisierung des Aluminiums erforderlich sind. In der vorliegenden Erfindung beträgt das anodische Gewicht auf der hydrophilen Oberfläche mehr als 3,0 g/m² Aluminiumoxid und wird ein Wert über 4,0 g/m² sogar besonders bevorzugt.

[0015] Der aufgerauten und anodisierte Aluminiumträger kann einer Nachverarbeitung zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Trägeroberfläche unterzogen werden. So kann der Aluminiumträger zum Beispiel durch Verarbeitung der Trägeroberfläche mit einer Natriumsilikatlösung bei erhöhter Temperatur, z.B. 95°C, silikatiert werden. Es kann ebenfalls eine Phosphatverarbeitung vorgenommen werden, wobei die Aluminiumoxidoberfläche mit einer wahlweise ferner ein anorganisches Fluorid enthaltenden Phosphatlösung verarbeitet wird. Ferner kann die Aluminiumoxidoberfläche mit einer organischen Säure und/oder einem Salz einer organischen Säure, z.B. Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren, oder deren Salzen, z.B. Succinaten, Phosphaten, Phosphonaten, Sulfaten und Sulfonaten, gespült werden. Bevorzugt wird eine Zitronensäure- oder Citratlösung. Diese Behandlung kann bei Zimmertemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen 30°C und 50°C erfolgen. Eine andere interessante Nachverarbeitung besteht in einer Spülung der Aluminiumoxidoberfläche mit einer Bicarbonatlösung. Ferner kann die Aluminiumoxidoberfläche mit Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylmethylphosphonsäure, Phosphorsäureestern von Polyvinylalkohol, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylbenzolsulfonsäure, Schwefelsäureestern von Polyvinylalkohol und Acetalen von Polyvinylalkoholen, die durch Reaktion mit einem sulfonierten alifatischen Aldehyd gebildet sind, ver-

arbeitet werden. Ferner liegt es nahe, dass eine oder mehrere dieser Nachbehandlungen separat oder kombiniert vorgenommen werden können. Genaue Beschreibungen dieser Behandlungen finden sich in GB-A 1 084 070, DE-A 4 423 140, DE-A 4 417 907, EP-A 659 909, EP-A 537 633, DE-A 4 001 466, EP-A 292 801, EP-A 291 760 und US-P 4 458 005.

[0016] Die Trägerbeschichtung ist wärmeempfindlich und ergibt eine Plattenvorstufe, die mehrere Stunden lang unter normalen Arbeitsbeleuchtungsbedingungen (Tageslicht, Fluoreszenzlicht) gehandhabt werden kann. Diese Beschichtung enthält vorzugsweise keine UV-empfindlichen Verbindungen, die ein Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 400 nm aufweisen, wie Diazoverbindungen, Fotosäuren, Fotoinitiatoren, Chinondiazide oder Sensibilisatoren. Vorzugsweise enthält die Beschichtung auch keine Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich des sichtbaren Blau- und Grünlichts zwischen 400 und 600 nm.

[0017] Die Beschichtung kann aus einer oder mehreren unterschiedlichen Schichten zusammengesetzt sein. Außer den im Folgenden besprochenen Schichten kann die Beschichtung ferner z.B. eine Haftschicht, die die Haftung der Beschichtung am Träger verbessert, eine die Beschichtung gegen Verschmutzung oder mechanische Beschädigung schützende Deckschicht und/oder eine Licht in Wärme umwandelnde Schicht, die eine Infrarotlicht absorbierende Verbindung enthält.

[0018] Die Beschichtung ist positivarbeitend und kann unter Einwirkung von Wärme löslich gemacht werden, d.h. die Beschichtung ist vor ihrer Belichtung beständig gegen den Entwickler und farbanziehend und wird durch Beaufschlagung mit Wärme oder Infrarotbelichtung dermaßen löslich im Entwickler gemacht, dass die hydrophile Oberfläche des Trägers dabei freigelegt wird.

[0019] Vorzugsweise enthält die Beschichtung ein hydrophobes, in einem wässrig-alkalischen Entwickler lösliches Polymer. Bevorzugte Polymere sind Phenolharze, z.B. Novolak, Resole, Polyvinylphenole und carboxyl-substituierte Polymere. Typische Beispiele für solche Polymere sind in DE-A 4 007 428, DE-A 4 027 301 und DE-A 4 445 820 beschrieben. Ferner kann die Beschichtung Polymere, die die Auflagenfestigkeit und/oder die chemische Beständigkeit der Platte verbessern, enthalten. Beispiele dafür sind Polymere mit einer seitenständigen Sulfonamid-(-SO₂-NR-) oder Imid-(-CO-NR-CO-)Gruppe, in denen R ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppe darstellen, wie die in EP-A 894 622, EP-A 901 902, EP-A 933 682 und WO 99/63407 beschriebenen Polymere.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung ferner einen oder mehrere Lösungsinhibitoren, d.h. ein oder mehrere Materialien, die die Auflösungsgeschwindigkeit des hydrophoben Polymers im wässrig-alkalischen Entwickler in den nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Bereichen der Beschichtung reduzieren. Die auflösungshemmende Fähigkeit des Inhibitors kann einfach durch Beschichten eines Trägers mit zwei unterschiedlichen Mustern, d.h. einem nur das hydrophobe Polymer enthaltenden Bezugsmuster und einem anderen Muster, das sowohl das Polymer (in gleichen Mengen wie das Bezugsmuster) als den Inhibitor enthält, geprüft werden. Eine Serie nicht-erwärmter bzw. nicht-belichteter Muster wird über einen für jedes Muster unterschiedlichen Zeitraum in einen wässrig-alkalischen Entwickler eingetaucht. Nach beendeter Eintauchungszeit wird das Muster aus dem Entwickler herausgenommen, sofort mit Wasser gespült und getrocknet, wonach die Auflösung der Beschichtung im Entwickler durch Vergleich des vor und nach Entwicklung gemessenen Mustergewichts gemessen wird. Bei völlig aufgelöster Beschichtung wird nach längeren Eintauchungszeiten kein Gewichtsverlust mehr gemessen, d.h. eine Kurve mit dem gegen die Eintauchungszeit aufgetragenen Gewichtsverlust bekommt bei volliger Auflösung der Schicht ein Plateau. Ein Material wartet mit guter Hemmungsfähigkeit auf, wenn die Beschichtung des inhibitorfreien Musters völlig im Entwickler aufgelöst ist, ehe das den Inhibitor enthaltende Muster dermaßen durch den Entwickler angegriffen wird, dass das Farbanziehungsvermögen der Beschichtung beeinträchtigt wird.

[0021] Der (die) Lösungsinhibitor(en) kann (können) der das oben besprochene alkalilösliche hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht zugesetzt werden. In dieser Ausführungsform wird die Auflösungsgeschwindigkeit der nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Beschichtung im Entwickler durch die Wechselwirkung zwischen dem hydrophoben Polymer und dem Inhibitor, der zum Beispiel die Wasserstoffbindung zwischen beiden Verbindungen zugrunde liegt, verringert. Die auflösungshemmende Fähigkeit des Inhibitors wird vorzugsweise durch die während der Erwärmung bzw. Belichtung erzeugte Wärme reduziert oder zunichte gemacht, so dass die Beschichtung in erwärmten bzw. belichteten Bereichen zügig im Entwickler gelöst wird. Solche Inhibitoren sind vorzugsweise organische Verbindungen, die zumindest eine aromatische Gruppe und eine Wasserstoffbindungsstelle enthalten, z.B. ein Carbonylgruppe, eine Sulfonylgruppe oder ein Stickstoffatom, das quaterniert und Teil eines heterocyclischen Ringes oder eines Aminsubstituenten der organischen Verbindung sein

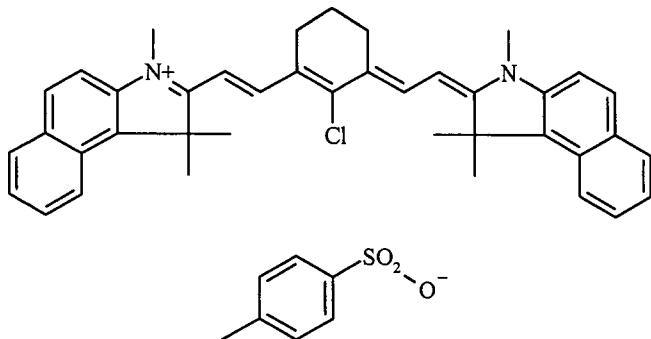
kann. Geeignete Lösungsinhibitoren dieses Typs sind beschrieben in z.B. EP-A 825 927 und EP-A 823 327. Gewisse der nachstehend aufgelisteten Verbindungen, z.B. Infrarotfarbstoffe wie Cyanine und Kontrastfarbstoffe wie quaternierte Triarylmethanfarbstoffe, sind ebenfalls geeignet als Lösungsinhibitor.

[0022] Wasserabstoßende Polymere sind ein zweiter Typ von geeigneten Lösungsinhibitoren. Solche Polymere scheinen die Beständigkeit der Beschichtung gegen den Entwickler zu verbessern und zwar indem die Beschichtung den wässrigen Entwickler abstoßt. Die wasserabstoßenden Polymere können der das hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht zugesetzt und/oder in einer auf die das hydrophobe Polymer enthaltende Schicht aufgetragenen separaten Schicht enthalten sein. In letzterer Ausführungsform bildet das wasserabstoßende Polymer eine die Beschichtung gegen den Entwickler schützende Sperrsicht und kann die Löslichkeit der Sperrsicht im Entwickler oder die Durchdringbarkeit des Entwicklers in die Sperrsicht durch Beaufschlagung mit Wärme oder Belichtung mit Infrarotlicht erhöht werden, wie beschrieben in z.B. EP-A 864 420, EP-A 950 517 und WO 99/21725. Bevorzugte Beispiele für die wasserabstoßenden Polymere sind Polymere mit Siloxan- und/oder Perfluoralkyleinheiten. In einer Ausführungsform enthält die Beschichtung ein solches wasserabstoßendes Polymer in einer Menge zwischen 0,5 und 25 mg/m², vorzugsweise zwischen 0,5 und 15 mg/m² und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 mg/m². Ist das verwendete wasserabstoßende Polymer auch farbabstoßend, z.B. im Falle von Polysiloxanen, so besteht die Gefahr, dass Mengen über 25 mg/m² eine schwache Farbanziehung der nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Bereiche verursachen. Eine Menge unter 0,5 mg/m² kann andererseits zu einer unbefriedigenden Beständigkeit gegen den Entwickler führen. Das Polysiloxan kann ein lineares, cyclisches oder komplexes vernetztes Polymer oder Copolymer sein. Der Begriff „Polysiloxanverbindung“ umfasst jegliche Verbindung, die mehr als eine Siloxangruppe -Si(R,R')-O-, in der R und R' eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe darstellen, enthält. Bevorzugte Siloxane sind Phenylalkylsiloxane und Dialkylsiloxane. Die Anzahl der Siloxangruppen im (Co)polymer beträgt zumindest 2, vorzugsweise zumindest 10, besonders bevorzugt zumindest 20. Sie kann unter 100, vorzugsweise unter 60 liegen. In einer anderen Ausführungsform ist das wasserabstoßende Polymer ein Blockcopolymer oder Ppropfcopolymer eines Poly(alkylenoxid)-Blocks und ein Block eines Polymers mit Siloxan- und/oder Perfluoralkyleinheiten. Ein geeignetes Copolymer enthält etwa 15 bis 25 Siloxaneinheiten und 50 bis 70 Alkylenoxideinheiten. Zu bevorzugten Beispielen zählen Copolymeren mit Phenylmethylsiloxan und/oder Dimethylsiloxan sowie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, wie Tego Glide 410, Tego Wet 265, Tego Protect 5001 oder Silikophen P50/X, die alle durch Tego Chemie, Essen, Deutschland, vertrieben werden. Infolge seiner bifunktionellen Struktur wirkt ein solches Copolymer während der Beschichtung als Tensid, positioniert sich dabei selbst automatisch an der Grenzfläche zwischen der Beschichtung und der Luft und bildet dabei eine separate Decksicht, sogar wenn die Gesamtbeschichtung aus einer einzelnen Gießlösung vorgenommen wird. Zugleich wirken solche Tenside als Spreitungsmittel, das die Beschichtungsqualität verbessert. Das wasserabstoßende Polymer kann ebenfalls aus einer zweiten Lösung auf die das hydrophobe Polymer enthaltende Schicht angebracht werden. In dieser Ausführungsform kann es von Vorteil sein, in der zweiten Gießlösung ein Lösungsmittel zu verwenden, dass nicht in der Lage ist, die in der ersten Schicht enthaltenen Inhaltsstoffe zu lösen, wodurch auf der Beschichtung eine stark konzentrierte wasserabstoßende Phase erhalten wird.

[0023] Die Beschichtung enthält vorzugsweise ebenfalls einen oder mehrere Entwicklungsbeschleuniger, d.h. Verbindungen, die die Auflösung dadurch fördern, weil sie die Auflösungsgeschwindigkeit der nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Beschichtung im Entwickler zu steigern vermögen. Diese Eigenschaft kann nach dem gleichen Verfahren wie oben für die Lösungsinhibitoren beschrieben geprüft werden. Der gleichzeitige Einsatz von Lösungsinhibitoren und Lösungsbeschleunigern erlaubt eine präzise Feineinstellung des Lösungsverhaltens der Beschichtung. Geeignete Lösungsbeschleuniger sind cyclische Säureanhydride, Phenole oder organische Säuren. Zu Beispielen für das cyclische Säureanhydrid zählen Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthal-säureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 3,6-Endoxy-4-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Chlormaleinsäureanhydrid, α -Phenylmaleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Pyromellitsäureanhydrid, wie beschrieben in US-P 4 115 128. Zu Beispielen für die Phenole zählen Bisphenol A, p-Nitrophenol, p-Ethoxyphenol, 2,4,4'-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzophenon, 4,4',4"-Trihydroxytriphenylmethan und 4,4',3",4"-Tetrahydroxy-3,5,3',5'-tetramethyltriphenylmethan und dergleichen. Zu Beispielen für die organischen Säuren zählen Sulfinsäuren, Alkylschwefelsäuren, Phosphonsäuren, Phosphate und Carbonsäuren, wie zum Beispiel beschrieben in JP-A 60-88 942 und JP-A 2-96 755. Zu typischen Beispielen für diese organischen Säuren zählen p-Toluolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, p-Toluolsulfinsäure, Ethylschwefelsäure, Phenylphosphonsäure, Phenylphosphinsäure, Phenylphosphat, Diphenylphosphat, Benzoesäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, p-Toluylsäure, 3,4-Dimethoxybenzoësäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Erucasäure, Laurinsäure, n-Undecansäure und Ascorbinsäure. Die Menge cyclisches Säureanhydrid, Phenol oder organische Säure in der Beschichtung liegt vorzugsweise zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, bezogen

auf die Beschichtung als Ganzes.

[0024] Die bildmäßige Belichtung des Materials kann entweder direkt durch Beaufschlagung mit Wärme, z.B. mittels eines Thermokopfes, oder indirekt mit Infrarotlicht erfolgen, wobei das Infrarotlicht vorzugsweise mittels einer Infrarotlicht absorbierenden Verbindung, die ein Farbstoff oder ein Pigment mit einem Absorptionsmaximum im Infrarotwellenlängenbereich sein kann, in Wärme umgewandelt wird. Das Verhältnis des Sensibilisierungsfarbstoffes oder Sensibilisierungspigments in der Beschichtung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 7,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtbeschichtung. Bevorzugte IR-absorbierende Verbindungen sind Farbstoffe wie Cyanin- oder Merocyaninfarbstoffe oder Pigmente wie Russ. Eine geeignete Verbindung ist folgender Infrarotfarbstoff



[0025] Die Beschichtung kann ferner einen organischen Farbstoff enthalten, der sichtbares Licht absorbiert, wodurch nach bildmäßiger Belichtung und anschließender Entwicklung ein wahrnehmbares Bild erhalten wird. Ein solcher Farbstoff wird oft als Kontrastfarbstoff oder Indikatorfarbstoff bezeichnet. Bevorzugt wird ein Blaufarbstoff mit einem Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 750 nm. Obgleich der Farbstoff sichtbares Licht absorbiert, sensibilisiert er vorzugsweise die Druckplattenvorstufe nicht, d.h. macht die Beschichtung während der Belichtung mit sichtbarem Licht nicht löslicher im Entwickler. Geeignete Beispiele für einen solchen Kontrastfarbstoff sind die quaternierten Triarylmethanfarbstoffe.

[0026] Die Infrarotlicht absorbierende Verbindung und der Kontrastfarbstoff können in der das hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht und/oder in der oben besprochenen Sperrsicht und/oder in einer eventuellen weiteren Schicht enthalten sein. Nach einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Infrarotlicht absorbierende Verbindung in oder in der Nähe der Sperrsicht konzentriert, z.B. in einer Zwischenschicht zwischen der das hydrophobe Polymer enthaltenden Schicht und der Sperrsicht.

[0027] Die erfindungsgemäße Druckplattenvorstufe kann mittels einer LED oder eines Lasers mit Infrarotlicht belichtet werden. Bevorzugt wird ein nahes Infrarotlicht mit einer Wellenlänge zwischen etwa 750 und etwa 1.500 nm emittierender Laser, z.B. eine Halbleiterlaserdiode, ein Nd:YAG-Laser oder ein Nd:YLF-Laser. Die erforderliche Laserleistung ist abhängig von der Empfindlichkeit der Bildaufzeichnungsschicht, der Pixelverweilzeit des Laserstrahls, die durch die Strahlbreite bestimmt wird (ein typischer Wert bei $1/e^2$ der Höchstintensität liegt bei modernen Belichtern zwischen 10 und 25 μm), der Abtastgeschwindigkeit und der Auflösung des Belichters (d.h. der Anzahl adressierbarer Pixel pro Längeneinheit, oft ausgedrückt in Punkten pro Zoll oder dpi/typische Werte liegen zwischen 1.000 und 4.000 dpi).

[0028] Es gibt zwei Typen üblicher Laserbelichter, d.h. ein Innentrommelbelichter (ITD-Belichter) und ein Außentrommelbelichter (XTD-Belichter). ITD-Belichter für Thermoplasten kennzeichnen sich in der Regel durch sehr hohe Abtastgeschwindigkeiten bis 500 m/s und benötigen manchmal eine Laserleistung von mehreren Watt. XTD-Belichter für Thermoplasten mit einer typischen Laserleistung zwischen etwa 200 mW und etwa 1 W arbeiten bei einer niedrigeren Abtastgeschwindigkeit zwischen z.B. 0,1 und 10 m/s.

[0029] Die bekannten Plattenbelichter eignen sich zur Verwendung als Off-Press-Belichter. Diese Möglichkeit beinhaltet den Vorteil einer Verringerung des Druckmaschinenstillstands. XTD-Plattenbelichterkonfigurationen sind ebenfalls geeignet für On-Press-Belichtung, was den Vorteil einer sofortigen registerhaltigen Einpassung in eine Mehrfarbenpresse beinhaltet. Genauere technische Angaben über On-Press-Belichter sind z.B. in US 5 174 205 und US 5 163 368 beschrieben.

[0030] Im Entwicklungsschritt werden die Nicht-Bildbereiche der Beschichtung durch Eintauchen in einen wässrig-alkalischen Entwickler entfernt, gegebenenfalls in Kombination mit mechanischem Wischen, z.B. mittels einer Drehbürste. Der pH des Entwicklers liegt vorzugsweise über 10, besonders bevorzugt über 12. An

den Entwicklungsschritt kann (können) ein Spülschritt, ein Gummierschritt, ein Trocknungsschritt und/oder ein Nacheinbrennschritt anschließen.

[0031] Die so erhaltene Druckplatte eignet sich für herkömmlichen, sogenannten Nassoffsetdruck, bei dem Druckfarbe und Feuchtwasser auf die Platte aufgebracht werden. Bei einem weiteren geeigneten Druckverfahren wird sogenannte Single-Fluid-Druckfarbe ohne Feuchtwasser verwendet. Single-Fluid-Druckfarbe ist aus einer Druckfarbenphase, ebenfalls die hydrophobe oder oleophile Phase genannt, und einer polaren Phase, die das bei herkömmlichem Nassoffsetdruck verwendete Feuchtwasser ersetzt, zusammengesetzt. Geeignete Beispiele für Single-Fluid-Druckfarben sind beschrieben in US 4 045 232, US 4 981 517 und US 6 140 392. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Single-Fluid-Druckfarbe eine Farbenphase und eine Polyolphase, wie beschrieben in WO 00/32705.

BEISPIELE

Herstellung des lithografischen Trägers 1 (vergleichendes Beispiel)

[0032] Eine 0,30 mm starke Aluminiumfolie wird durch 8sekündiges Eintauchen der Folie in eine wässrige, 40 g/l Natriumhydroxid enthaltende Lösung bei 60°C entfettet und anschließend 2 Sekunden lang mit entmineralisiertem Wasser gespült. Die Folie wird dann bei einer Temperatur von 33°C und einer Stromdichte von 130 A/dm² in einer wässrigen Lösung, die 12 g/l Chlorwasserstoffsäure und 38 g/l Aluminiumsulfat (-18-Hydrat) enthält, mit Wechselstrom elektrochemisch aufgeraut, um eine Oberflächentopografie mit einem arithmetischen Mittenerauwert Ra von 0,5 µm zu erhalten. Nach 2sekündiger Spülung mit entmineralisiertem Wasser wird die Aluminiumfolie mit einer wässrigen, 155 g/l Schwefelsäure enthaltenden Lösung 4 s bei 70°C geätzt und anschließend 2 s bei 25°C mit entmineralisiertem Wasser gespült. Anschließend wird die Folie bei einer Temperatur von 45°C und einer Stromdichte von 22 A/dm² in einer wässrigen, 155 g/l Schwefelsäure enthaltenden Lösung anodisiert, um eine anodische, 2,90 g/m² Al₂O₃ enthaltende Oxidationsfolie zu erhalten, dann 2 s mit entmineralisiertem Wasser gewaschen, anschließend 10 s mit einer 4 g/l Polyvinylphosphonsäure enthaltenden Lösung bei 40°C nachverarbeitet, dann 2 s mit entmineralisiertem Wasser bei 20°C gespült und getrocknet.

[0033] Herstellung des lithografischen Trägers 2 (Erfindungsbeispiel) Es wird wie für lithografischen Träger 1 beschrieben verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass die Stromdichte während der Aufrauung und Anodisierung auf 90 A/dm² bzw. 30 A/dm² eingestellt wird. Dadurch werden ein Ra von 0,2 µm und ein anodisches Gewicht von 4,0 g/m² erhalten.

Herstellung der Druckplattenvorstufen 1 und 2

[0034] Die vergleichende Druckplattenvorstufe 1 und die erfundungsgemäße Druckplattenvorstufe 2 werden durch Auftrag der in Tabelle 1 definierten Lösung auf die obenbeschriebenen lithografischen Substrate 1 und 2 hergestellt. Die Gießlösung wird auf einer bei einer Geschwindigkeit von 10,8 m/Min. arbeitenden Beschichtungsstraße in einer Nassschichtstärke von 26 µm aufgetragen und bei 135°C getrocknet.

Tabelle 1 : Zusammensetzung der Gießlösung

| | Teile (Gramm) |
|-----------------------------------------------------------|------------------|
| Tetrahydrofuran | 209,20 |
| Alnovol SPN452 (1) | 102,02 |
| Dowanol PM (2) | 332,13 |
| Methylethylketon | 266,20 |
| S0094 (3) | 2,10 |
| 1 gew.-%ige Lösung von Basonyl Blue 640 (4) in Dowanol PM | 53,00 |
| 1 gew.-%ige Lösung von TegoGlide 410 (5) in Dowanol PM | 8,50 |
| 1 gew.-%ige Lösung von TegoWet 265 (5) in Dowanol PM | 21,55 |
| 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure | 5,30 |

(1) Alnovol SPN452 ist eine 40,5 gew.-%ige Lösung von Novolak in Dowanol PM (erhältlich durch Clariant).

(2) 1-Methoxy-2-propanol von Dow Chemical Company.

(3) S0094 ist ein IR-absorbierender Cyaninfarbstoff, der durch FEW Chemicals erhältlich ist und der oben dargestellten chemischen Struktur IR-1 entspricht.

(4) Basonyl Blue 640 ist ein quaternierter Triarylmethanfarbstoff, der durch BASF erhältlich ist.

(5) TegoWet 265 und TegoGlide 410 sind beide Blockcopolysiloxan/Poly(alkylenoxid)-Tenside, die durch Tego Chemie Service GmbH erhältlich sind.

Auswertung und Ergebnisse

[0035] Ein Teil jeder Druckplattenvorstufe wird in einem offenen Papierbeutel verpackt und 7 Tage bei Umgebungstemperatur gelagert. Ein zweiter Teil der Druckplattenvorstufe wird in einem offenen Beutel verpackt und 7 Tage bei 50°C gelagert.

[0036] Anschließend an die Lagerung werden die Druckplattenvorstufen bei einer Trommeldrehgeschwindigkeit von 150 Tpm in einem CreoScitex Trendsetter 3244 belichtet, wobei die auf die Platte auftreffende Belichtungsenergie in Schritte von 20 mJ/cm² zwischen 80 mJ/cm² und 200 mJ/cm² variiert wird. Die Platten werden danach in einem bei einer Geschwindigkeit von 0,96 m/Min. arbeitenden Agfa Autolith T-Entwicklungsgerät unter Verwendung von Agfa TD5000-Entwickler bei 25°C und RC795 als Gummierlösung entwickelt. Nur die mit optimaler Belichtungsenergie erhaltenen Platten werden bei der Auswertung auf einer Heidelberg GTO52-Druckpresse unter Verwendung von K+E 800 Skinnex Black (erhältlich durch BASF) als Druckfarbe und ROTA-MATIC (erhältlich durch Unigraphica GmbH) als Feuchtwasser einbezogen. Die bei Umgebungstemperatur gelagerten Druckplattenvorstufen 1 und 2 warten beide mit einem sehr guten lithografischen Verhalten auf und sichern einen Druck ohne Fleckenbildung. Die aus bei erhöhter Temperatur gelagerter Druckplattenvorstufe 1 erhaltene Druckplatte weist starke Fleckenbildung in den Nicht-Bildbereichen auf und ist eine nutzlose Druckplatte. Die aus bei erhöhter Temperatur gelagerter Druckplattenvorstufe 2 erhaltene Druckplatte sichert einen Druck ohne Fleckenbildung.

Patentansprüche

1. Eine positivarbeitende lithografische Druckplattenvorstufe, enthaltend (I) einen aufgerauten und anodisierten Aluminiumträger mit einer hydrophilen Oberfläche und (ii) eine auf die hydrophile Oberfläche aufgetragene wärmeempfindliche oleophile Beschichtung, wobei Bereiche der Beschichtung, die mit Wärme beaufschlagt oder mit Infrarotlicht belichtet sind, eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit in einem wässrig-alkali-

schen Entwickler aufweisen als die nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Bereiche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die hydrophile Oberfläche eine als arithmetischer Mittenrauwert Ra ausgedrückte Oberflächenrauheit unter 0,40 µm aufweist und mehr als 3,0 g/m² Aluminiumoxid enthält.

2. Plattenvorstufe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophile Oberfläche eine als arithmetischer Mittenrauwert Ra ausgedrückte Oberflächenrauheit unter 0,3 µm aufweist.

3. Plattenvorstufe nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Aluminiumträger auf der hydrophilen Oberfläche mehr als 4,0 g/m² Aluminiumoxid enthält.

4. Plattenvorstufe nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung (a) ein im Entwickler lösliches hydrophobes Polymer und (b) einen Lösungsinhibitor enthält.

5. Plattenvorstufe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösungsinhibitor ein wasserabstoßendes Polymer ist.

6. Plattenvorstufe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserabstoßende Polymer – ein Polymer mit Siloxan- und/oder Perfluoralkyleinheiten oder – ein Block- oder Ppropfcopolymer eines Poly(alkylenoxid)-Blocks und eines Blocks mit Siloxan- und/oder Perfluoralkyleinheiten ist.

7. Plattenvorstufe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösungsinhibitor eine organische Verbindung mit einer aromatischen Gruppe und einer Wasserstoffbindungsstelle ist.

8. Plattenvorstufe nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung einen Lösungsbeschleuniger enthält.

9. Verwendung eines aufgerauten und anodisierten Aluminiumträgers mit einer hydrophilen Oberfläche mit einer als arithmetischer Mittenrauwert Ra ausgedrückten Oberflächenrauheit unter 0,40 µm und einem Aluminiumoxidgehalt von mehr als 3,0 g/m² in einer positivarbeitenden lithografischen Druckplattenvorstufe, die eine auf die hydrophile Oberfläche aufgetragene wärmeempfindliche oleophile Beschichtung enthält, wobei Bereiche der Beschichtung, die mit Wärme beaufschlagt oder mit Infrarotlicht belichtet sind, eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit in einem wässrig-alkalischen Entwickler aufweisen als die nicht-erwärmten bzw. nicht-belichteten Bereiche, um die Lagerbeständigkeit der Druckplattenvorstufe zu steigern.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen