



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 00 521 T2 2005.06.23

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 243 413 B1

(51) Int Cl.⁷: B41C 1/10

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 00 521.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 100 128.4

(96) Europäischer Anmeldetag: 12.02.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 25.09.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 26.05.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23.06.2005

(30) Unionspriorität:
01000059 20.03.2001 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

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

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

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer negativarbeitenden, wärmeempfindlichen, lithographischen Druckplattenvorstufe**

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 ein Verfahren zur Herstellung einer negativarbeitenden Druckplattenvorstufe mit einem hydrophilen Substrat und einer darüber aufgetragenen wärmeempfindlichen Bildaufzeichnungsschicht sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Druckplatte mit diesem Material.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

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

[0003] Druckmaster werden in der Regel nach dem sogenannten Computer-to-Film-Verfahren erhalten, wo verschiedene Druckvorstufen wie die Wahl der Schrifttype, Abtasten, Herstellung von Farbauszügen, Aufrästen, Überfüllen, Layout und Ausschießen digital erfolgen und jeder Farbauszug über einen Belichter auf einen grafischen Film aufbelichtet wird. Nach Entwicklung kann der Film als Maske für die Belichtung eines bildzeugenden Materials, als Druckplattenvorstufe bezeichnet, benutzt werden und nach der Entwicklung der Platte wird eine Druckplatte erhalten, die als Druckmaster einsetzbar ist.

[0004] Eine typische Druckplattenvorstufe für Computer-to-Film-Verfahren enthält einen hydrophilen Träger und eine Bildaufzeichnungsschicht mit strahlungsempfindlichen polymeren Schichten, die UV-empfindliche Diazoverbindungen, dichromatsensibilisierte hydrophile Kolloide und eine Vielzahl synthetischer Fotopolymere enthalten. Insbesondere diazosensibilisierte Schichtverbände werden weit verbreitet eingesetzt. Während der bildmäßigen Belichtung, in der Regel mit Hilfe einer Filmmaske in einem UV-Kontaktkopiergerät, werden die belichteten Bildbereiche unlöslich und bleiben die nicht-belichteten Bereiche löslich in einem wässrig-alkalischen Entwickler. Die Druckplatte wird anschließend mit dem Entwickler entwickelt, um das in den nicht-belichteten Bereichen enthaltene Diazoniumsalz oder Diazoharz zu entfernen. Die belichteten Bereiche bilden also die Bildbereiche (d. h. die druckenden Bereiche) des Druckmasters und demnach werden solche Druckplattenvorstufen als „negativarbeitend“ bezeichnet.

[0005] Außer den obigen strahlungsempfindlichen Materialien sind ebenfalls strahlungsempfindliche Druckplattenvorstufen bekannt. Solche Materialien 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 Mechanismus wie Ablation, Polymerisation, Insolubilisierung durch Vernetzung eines Polymers, Zersetzung oder Koagulierung der Teilchen eines thermoplastischen polymeren Latex aus. Insbesondere letzterer Bebilderungsmechanismus ermöglicht den Erhalt eines gegenüber Tageslicht beständigen Materials mit hoher lithografischer Leistung. Typische aus dem aktuellen Stand der Technik bekannte Beispiele für solche wärmeempfindlichen Materialien werden im Folgenden erörtert.

[0006] In Research Disclosure Nr. 33303, Januar 1992, wird ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement offenbart, das auf einem Träger eine vernetzte hydrophile Schicht mit thermoplastischen polymeren Latexteilchen und einem Infrarotlicht absorbierenden Pigment wie z. B. Russ enthält. Bei bildmäßiger Belichtung mit einem Infrarotlaser koagulieren die thermoplastischen polymeren Teilchen bildmäßig, wobei die belichteten Bereiche ohne weitere Entwicklung farbanziehend gemacht werden.

[0007] In EP-A 514 145 wird ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement offenbart, das eine Schicht mit Teilchen des Kern/Hüllentyps mit einer wasserunlöslichen thermisch erweichbaren Kernkomponente und einer in einem wässrig-alkalischen Medium löslichen oder quellbaren Hüllkomponente enthält. Durch bildmäßige Belichtung des bilderzeugenden Elements mit Rot- oder Infrarotlaserlicht werden ausgewählte Teilchen zumindest teilweise koaleszieren und ein Bild erzeugen, wonach die nicht-koaleszierten Teilchen in selektiver Weise

mittels eines wässrig-alkalischen Entwicklers entfernt werden. Nachher wird das bilderzeugende Element einer Einbrennstufe unterzogen.

[0008] In EP-A 800 928 wird ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement offenbart, das auf einer hydrophilen Oberfläche einer lithografischen Unterlage eine bilderzeugende Schicht mit hydrophoben thermoplastischen, in einem wasserunlöslichen, alkalilöslichen oder alkaliquellbaren Harz dispergierten Polymerteilchen und eine Verbindung enthält, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, wobei das alkaliqbare oder alkalilösliche Harz phenolische Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen enthält.

[0009] In EP 1 080 884 wird ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement offenbart, das auf einer hydrophilen Oberfläche einer lithografischen Unterlage eine bilderzeugende Schicht mit hydrophoben thermoplastischen Polymerteilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,2 µm und 1,4 µm und eine Verbindung enthält, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag.

[0010] In EP 0 881 096 wird ein Bilderzeugungselement offenbart, das auf einer hydrophilen Oberfläche eine Sperrsicht und eine Deckschicht enthält, wobei die Deckschicht hydrophobe thermoplastische Polymerteilchen und eine Verbindung, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, enthält. Beide Schichten sind in einer wässrigen Lösung mit einem pH von zumindest 5 entfernbare.

[0011] In EP-A 770 497 wird ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte offenbart: bildmäßige Belichtung eines wärmeempfindlichen Elements, das auf einer hydrophilen Oberfläche einer lithografischen Unterlage eine in einem hydrophilen Bindemittel dispergierte hydrophobe thermoplastische polymere Teilchen enthaltende bilderzeugende Schicht und eine Licht in Wärme umwandelnde Verbindung enthält, und Entwicklung des Bilderzeugungselements durch Spülung mit Leitungswasser oder einer wässrigen Flüssigkeit.

[0012] In EP 0 839 647 wird ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte mit verbesserter Farbanziehung offenbart: bildmäßige Belichtung mittels eines Lasers mit einer Pixelverweilzeit zwischen 0,1 µs und 50 µs eines wärmeempfindlichen Elements, das auf einer hydrophilen Oberfläche einer lithografischen Unterlage eine in einem hydrophilen Bindemittel dispergierte hydrophobe thermoplastische polymere Teilchen enthaltende bilderzeugende Schicht und eine Licht in Wärme umwandelnde Verbindung enthält, und Entwicklung des Bilderzeugungselements.

[0013] In EP 0 773 113 wird ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte offenbart: (i) bildmäßige Belichtung eines wärmeempfindlichen Elements, das auf einer hydrophilen Oberfläche einer lithografischen Unterlage eine in einem hydrophilen Bindemittel dispergierte hydrophobe thermoplastische polymere Teilchen enthaltende bilderzeugende Schicht und eine Licht in Wärme umwandelnde Verbindung enthält, (ii) Entwicklung des Bilderzeugungselements und (iii) vollflächige Erwärmung des Bilderzeugungselements.

[0014] In EP 0 773 112 wird ein Bilderzeugungselement offenbart, enthaltend auf einer hydrophilen Oberfläche einer lithografischen Unterlage eine bilderzeugende Schicht, die ein in einem hydrophilen Bindemittel dispergiertes hydrophobes thermoplastisches Polymer enthält, eine Licht in Wärme umwandelnde Verbindung und ein Vernetzungsmittel, das das hydrophile Bindemittel während der Erwärmung zu vernetzen vermag.

[0015] Als wichtigstes Problem bei aus dem aktuellen Stand der Technik bekannten, nach der thermisch induzierten Koaleszierung eines Latex arbeitenden Zusammensetzungen gilt die hohe Beschädigungsanfälligkeit der Bildaufzeichnungsschicht solcher Materialien, die zu einer niedrigen Auflagenhöhe der Druckplatte und/oder Farbanziehung in den nicht-druckenden Bereichen (Fleckenbildung), die z. B. infolge Ausübung eines leichten Drucks auf diese Bereiche auftreten kann, führen kann.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0016] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplattenvorstufe bereitzustellen, das nach dem thermisch induzierten Koaleszieren oder Schmelzen von hydrophoben thermoplastischen polymeren Teilchen arbeitet und das Erreichen einer hohen Auflagenhöhe ohne Fleckenbildung ermöglicht. Gelöst wird diese Aufgabe durch das in Anspruch 1 definierte Verfahren. Spezifische Kennzeichen für bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben. Durch Einsatz eines Polymers B mit einer unter dem Einfrierpunkt der hydrophoben thermoplastischen Teilchen des Polymers A liegenden Erweichungstemperatur kann die Zusammensetzung auf

eine oberhalb der Erweichungstemperatur des Polymers B liegende Temperatur erhitzt werden, ohne jedoch dabei den Bebilderungsmechanismus auszulösen, bei dem die Teilchen des Polymers A unter Einwirkung von Wärme geschmolzen oder koalesziert werden.

[0017] Weitere Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0018] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine wässrige Dispersion von zumindest zwei Polymeren angefertigt, wobei die Polymere in dieser Schrift als Polymer A und Polymer B bezeichnet werden. Der Einfrierpunkt des Polymers A ist höher als die Erweichungstemperatur von Polymer B. Die Erweichungstemperatur ist die Temperatur, bei der der harte Zustand des Polymers in einen sanften Zustand übergeht, was normalerweise sehr schnell über ein beschränktes Temperaturintervall erfolgt. Für amorphe Polymere liegt die Erweichungstemperatur dem Einfrierpunkt nahe, während sie bei hochkristallinen Polymeren dem Schmelzpunkt nahe liegt. Unter dem Begriff „wässrig“ ist zu verstehen, dass mehr als 50 Gew.-% des Lösungsmittels Wasser ist. Es können zwar organische wassermischbare Flüssigkeiten verwendet werden, z. B. Alkohole, Ketone oder Derivate derselben, bevorzugt jedoch wird lediglich Wasser verwendet.

[0019] Polymer A ist ein hydrophobes thermoplastisches Polymer, das nicht in einem wässrig-alkalischen Entwickler löslich oder quellbar ist. Spezifische Beispiele für geeignete hydrophobe Polymere sind z. B. Polyethylen, Poly(vinylchlorid), Poly(methyl(meth)acrylat), Poly(ethyl(meth)acrylat), Poly(vinylidenchlorid), Poly(meth)acrylnitril, Poly(vinylcarbazol), Polystyrol oder Copolymeren derselben. Polystyrol und Poly(meth)acrylnitril oder Derivate derselben sind ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen des Polymers A. Nach solchen bevorzugten Ausführungsformen enthält Polymer A zumindest 50 Gew.-% Polystyrol, besonders bevorzugt zumindest 65 Gew.-% Polystyrol. Zum Erzielen einer zulänglichen Beständigkeit gegen organische Chemikalien, wie die in Plattenreinigern verwendeten Kohlenwasser-stoffe, enthält Polymer A vorzugsweise zumindest 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 30 Gew.-% stickstoffhaltige Einheiten oder Einheiten, die als Monomere mit einem Löslichkeitsparameter von mehr als 20 gekennzeichnet sind, wie (Meth)acrylnitril. Nach der ganz besonders bevorzugten Ausführungsform besteht Polymer A aus Styrol- und Acrylnitrileinheiten in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 1 und 5 : 1 (Styrol : Acrylnitril), z. B. in einem Verhältnis von 2 : 1.

[0020] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Polymers A kann zwischen 5.000 und 1.000.000 g/Mol variieren. Das Zahlenmittel des Teilchendurchmessers der hydrophoben Teilchen des Polymers A liegt vorzugsweise unter 200 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 nm. Die Menge der hydrophoben thermoplastischen polymeren Teilchen in der Bildaufzeichnungsschicht liegt vorzugsweise zwischen 20 Gew.-% und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 25 Gew.-% und 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 30 Gew.-% und 45 Gew.-%.

[0021] Die Teilchen des Polymers A sind als eine Dispersion in einer wässrigen Gießflüssigkeit der bildergebenden Schicht enthalten und können nach den in US 3 476 937 beschriebenen Verfahren angefertigt werden. In einem weiteren, für die Anfertigung einer wässrigen Dispersion der thermoplastischen polymeren Teilchen besonders geeigneten Verfahren:

- wird das hydrophobe thermoplastische Polymer in einem organischen wasserunmischbaren Lösungsmittel gelöst,
- wird die so erhaltene Lösung in Wasser oder einem wässrigen Medium dispergiert, und
- wird das organische Lösungsmittel abgedampft.

[0022] Polymer B ist löslich oder quellbar in einem wässrigalkalischen Entwickler, jedoch nicht löslich oder quellbar in Wasser (d. h. bei einem etwa neutralen pH). Genauso wie bei Polymer A ist auch Polymer B in Form von Teilchen in der wässrigen Dispersion enthalten und zwar weil der pH der Dispersion nicht genügend hoch ist, um die Teilchen des Polymers B aufzulösen. Polymer B enthält vorzugsweise ein hydrophobes Bindemittel wie ein Phenolharz, z. B. ein Novolak- oder Resolharz, und/oder ein eine Carboxylgruppe, eine Sulfonamidgruppe, eine Nitrilgruppe, eine Maleimidgruppe oder eine Maleimidsulfadimidingruppe enthaltendes Polymer. Die Erweichungstemperatur des Polymers B liegt vorzugsweise unter 100°C, besonders bevorzugt unter 75°C und ganz besonders bevorzugt unter 50°C.

[0023] Das Gewichtsverhältnis der Polymere A/B in der auf das Substrat aufgetragenen wässrigen Dispersion beträgt vorzugsweise mehr als 0,5, besonders bevorzugt mehr als 0,6 und ganz besonders bevorzugt mehr als 0,7.

[0024] Die Dispersion der Polymere A und B, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf das lithografische Substrat aufgetragen wird, kann ferner andere Ingredienzien enthalten, wie zusätzliche Bindemittel, Tenside, Farbmittel, Entwicklungshemmer, Entwicklungsbeschleuniger und insbesondere eine oder mehrere Verbindungen, die Infrarotlicht in Wärme umzuwandeln vermögen. Besonders nutzbare Verbindungen sind zum Beispiel IR-absorbierende Farbstoffe, Russ, Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride, Metallcarbonitride, Oxide mit einer Bronzestruktur und leitfähige polymere Dispersionen auf der Basis von Polypyrrol, Polyanilin oder Polythiophen.

[0025] Das in den erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Substrat hat eine hydrophile Oberfläche. Das Substrat kann ein blattartiges Material sein, wie eine Platte, oder ein zylindrisches Element, wie eine hülsenförmige Druckplatte, die um einen Druckzylinder einer Druckpresse geschoben werden kann. Das Substrat kann ebenfalls der Druckzylinder selbst sein. Im letzteren Fall wird die Bildaufzeichnungsschicht auf den Druckzylinder angebracht, z. B. durch On-Press-Aufsprühen wie unten beschrieben. Das lithografische Substrat kann ein hydrophiler Träger oder ein mit einer hydrophilen Schicht überzogener Träger sein. Vorzugsweise ist der Träger ein Metallträger wie ein Aluminiumträger oder ein Träger aus rostfreiem Stahl.

[0026] Ein besonders bevorzugtes lithografisches Substrat ist ein elektrochemisch gekörnter und eloxierter Aluminiumträger. Der eloxierte Aluminiumträger kann einer Verarbeitung 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. Als Alternative kann eine Phosphatverarbeitung vorgenommen werden, wobei die Aluminiumoxidoberfläche mit einer wahlweise fernerhin ein anorganisches Fluorid enthaltenden Phosphatlösung verarbeitet wird. Ferner kann die Aluminiumoxidoberfläche mit einer Zitronensäure- oder Citratlösung gespült werden. Diese Behandlung kann bei Zimmertemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 30°C und 50°C erfolgen. Eine weitere interessante Methode besteht in einer Spülung der Aluminiumoxidoberfläche mit einer Bicarbonatlösung. Fernerhin 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, verarbeitet 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 44 23 140, DE-A 44 17 907, EP-A 659 909, EP-A 537 633, DE-A 40 01 466, EP-A 292 801, EP-A 291 760 und US-P 4 458 005.

[0027] Nach einer weiteren Ausführungsform kann das Substrat ebenfalls ein biegsamer Träger sein, der mit einer hydrophilen Schicht, im Folgenden als „Grundierschicht“ bezeichnet, überzogen ist. Der biegsame Träger ist z. B. Papier, eine Kunststofffolie oder ein Aluminiumträger. Bevorzugte Beispiele für Kunststofffolien sind eine Folie aus Polyethylenterephthalat, Polyethylenphthalat, Celluloseacetat, Polystyrol, Polycarbonat usw. Der Kunststofffolienträger kann lichtundurchlässig oder lichtdurchlässig sein.

[0028] Die Grundierschicht ist vorzugsweise eine vernetzte hydrophile Schicht, die aus einem hydrophilen, mit einem Härter wie Formaldehyd, Glyoxal, Polyisocyanat oder einem hydrolysierten Tetraalkylorthosilikat vernetzten Bindemittel erhalten ist. Letzteres Vernetzungsmittel wird besonders bevorzugt. Die Stärke der hydrophilen Grundierschicht kann zwischen 0,2 und 25 µm variieren und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 10 µm.

[0029] Das hydrophile Bindemittel zur Verwendung in der Grundierschicht ist z. B. ein hydrophiles (Co)polymer wie Homopolymere und Copolymere von Vinylalkohol, Acrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Maleinsäureanhydrid-Vinylmethylether-Copolymere. Die Hydrophilie des benutzten (Co)polymers oder (Co)polymergemisches ist vorzugsweise höher oder gleich der Hydrophilie von zu wenigstens 60 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% hydrolysiertem Polyvinylacetat.

[0030] Die Menge Härter, insbesondere Tetraalkylorthosilikat, beträgt vorzugsweise wenigstens 0,2 Gewichtsteile je Gewichtsteil hydrophiles Bindemittel, liegt besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 Gewichtsteilen, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 Gewichtsteilen und 8 Gewichtsteilen je Gewichtsteil hydrophiles Bindemittel.

[0031] Die hydrophile Grundierschicht kann ebenfalls Substanzen, die die mechanische Festigkeit und Porosität der Schicht verbessern, enthalten. Zu diesem Zweck kann kolloidale Kieselsäure benutzt werden. Die kolloidale Kieselsäure kann in Form einer beliebigen handelsüblichen Wasserdispersion von kolloidaler Kieselsäure mit zum Beispiel einer mittleren Teilchengröße bis zu 40 nm, z. B. 20 nm, benutzt werden. Daneben kön-

nen inerte Teilchen mit einer größeren Korngröße als die kolloidale Kieselsäure zugesetzt werden, z. B. Kieselsäure, die wie in J. Colloid and Interface Sci., Band 26, 1968, Seiten 62 bis 69, von Stöber beschrieben angefertigt ist, oder Tonerdeteilchen oder Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von zumindest 100 nm, wobei es sich um Teilchen von Titandioxid oder anderen Schwermetalloxiden handelt. Durch Einbettung dieser Teilchen erhält die Oberfläche der hydrophilen Grundierschicht eine gleichmäßige rauhe Beschaffenheit mit mikroskopischen Spitzen und Tälern, die als Lagerstellen für Wasser in Hintergrundbereichen dienen.

[0032] Besondere Beispiele für geeignete hydrophile Grundierschichten zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind offenbart in EP-A 601 240, GB-P 1 419 512, FR-P 2 300 354, US-P 3 971 660 und US-P 4 284 705.

[0033] Besonders bevorzugt wird der Einsatz eines Filmträgers, der mit einer haftungsfördernden Schicht, ebenfalls Haftsicht genannt, überzogen ist. Zur erfindungsgemäßen Verwendung besonders geeignete haftungsverbessernde Schichten enthalten ein hydrophiles Bindemittel und kolloidale Kieselsäure, wie in EP-A 619 524, EP-A 620 502 und EP-A 619 525 beschrieben. Die Menge Kieselsäure in der haftungsfördernden Schicht liegt vorzugsweise zwischen 200 mg/m² und 750 mg/m². Weiterhin liegt das Verhältnis von Kieselsäure zu hydrophilem Bindemittel vorzugsweise über 1 und beträgt die spezifische Oberfläche der kolloidalen Kieselsäure vorzugsweise wenigstens 300 m²/g, besonders bevorzugt wenigstens 500 m²/g.

[0034] Die Bilderzeugungsschicht kann vor oder nach dem Aufspannen des Substrats auf den Druckzylinder einer Druckpresse aufgetragen werden, es sei denn, dass das lithografische Substrat wie oben beschrieben der Druckzylinder selbst ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Dispersion auf der Presse („On Press“) auf das Substrat aufgetragen, gesprührt oder gestrahlt und mittels eines eingebauten Belichters auf der Presse belichtet. Die Dispersion kann ebenfalls in einem Off-Press-Gerät auf das Substrat aufgetragen werden, wonach das beschichtete Substrat auf den Druckzylinder aufgespannt wird. Die obigen Zusammensetzungen sind ebenfalls geeignet für On-Press-Reinigung nach dem Druckzyklus, wobei z. B. eine Reinigungslösung auf den Master gesprührt oder gestrahlt wird und dabei die druckenden Bereiche vom Substrat entfernt werden, wonach das gereinigte Substrat in einem nächsten Zyklus von Beschichtung, Belichtung, Druck und Reinigung verwendet werden kann.

[0035] Nach Auftrag der Bildaufzeichnungsschicht auf das Substrat wird das Substrat auf eine Temperatur über der Erweichungstemperatur des Polymers B und vorzugsweise unter dem Einfrierpunkt des Polymers A erhitzt. Je nach Dauer und Temperatur der Erwärmungsstufe kann ein leichtes, partielles oder vollständiges Schmelzen der Teilchen des Polymers B erreicht werden, was zur Bildung einer Filmmatrix führen kann, in der die Teilchen des Polymers A dispergiert sind. Die Erwärmung kann während der Trocknung der Beschichtung vorgenommen werden oder die Trocknung kann bei niedriger Temperatur, z. B. Zimmertemperatur, erfolgen, wobei die Erwärmung dann in einem gesonderten Schritt nach der Trocknung vorgenommen wird.

[0036] Die erfindungsgemäß benutzten Bilderzeugungsmaterialien werden erwärmt oder mit Infrarotlicht beleuchtet, z. B. mittels eines Thermokopfes, lichtemittierender Dioden oder eines Infrarotlasers. Bevorzugt wird ein nahes Infrarotlicht im Wellenlängenbereich zwischen 700 und 1.500 nm emittierender Laser, z. B. eine Halbleiterlaserdiode, ein Nd:YAG-Laser oder ein Nd:YL-Laser. Die erforderliche Laserleistung ist abhängig von der Empfindlichkeit der Bildaufzeichnungsschicht Pixelverweilzeit des Laserstrahls, die durch die Strahlbreite (dieser Wert liegt bei modernen Belichtern bei 1/e² der maximalen Leistung in der Regel zwischen 10 und 25 µm) bestimmt wird, der Abtastgeschwindigkeit und der Auflösung (d. h. die Anzahl adressierbarer Bildelemente pro Längeneinheit, oft in Punkte pro Zoll oder dpi, d. h. "Dots per Inch", ausgedrückt/ein typischer Wert liegt zwischen 394 und 1.575 Punkte/cm⁻¹, d. h. zwischen 1.000 und 4.000 dpi). Es gibt zwei Typen von Laserbelichtern, d. h. ein Innentrommelbelichter (ITD-Belichter) und ein Außentrommelbelichter (XTD-Belichter). ITD-Belichter für Thermoplatten kennzeichnen sich in der Regel durch sehr hohe Abtastgeschwindigkeiten bis 500 ms⁻¹ und benötigen manchmal eine Laserleistung von mehreren Watt. XTD-Belichter für Thermoplatten mit einer typischen Laserleistung zwischen 200 und 1 W arbeiten bei einer niedrigeren Abtastgeschwindigkeit zwischen z. B. 0,1 und 10 ms⁻¹.

[0037] Die bekannten Plattenbelichter eignen sich zur Verwendung als Off-Press-Belichter in der vorliegenden Erfindung. 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.

[0038] Genauere technische Angaben über On-Press-Belichter sind z. B. in US 5 174 205 und US 5 163 368 beschrieben.

[0039] Infolge der während des Belichtungsschritts erzeugten Wärme schmelzen oder koagulieren die Teilchen des Polymers A und bilden dadurch eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche der Plattenvorstufe bilden wird. Koagulation kann infolge Erweichen oder Schmelzen der thermoplastischen polymeren Teilchen unter Einwirkung von Wärme eintreten. Die Koagulationstemperatur der thermoplastischen hydrophoben polymeren Teilchen unterliegt zwar keiner spezifischen oberen Grenze, soll jedoch genügend unter der Zersetzungstemperatur der polymeren Teilchen liegen. Die Koagulationstemperatur liegt vorzugsweise zumindest 10°C unter der Temperatur, bei der Zersetzung der polymeren Teilchen eintritt. Die Koagulationstemperatur beträgt vorzugsweise mehr als 50°C, besonders bevorzugt mehr als 100°C.

[0040] Im Entwicklungsschritt werden die nicht-belichteten Bereiche der Bildaufzeichnungsschicht durch Zufuhr eines wässrig-alkalischen Entwicklers entfernt, wobei die Bereiche wahlweise gleichzeitig z. B. mittels einer Drehbürste mechanisch gewischt werden. Nach dem Entwicklungsschritt kann ein Trocknungsschritt, ein Spülsschritt und/oder ein Gummierschritt vorgenommen werden. Anschließend an die Entwicklung kann die Platte noch bei einer über dem Einfrierpunkt des Polymers A liegenden Temperatur, z. B. zwischen 100°C und 230°C über einen Zeitraum von 40 Minuten bis 5 Minuten, eingearbeitet werden. So können die belichteten und entwickelten Platten zum Beispiel 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 230°C, 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 150°C oder 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 120°C eingearbeitet werden.

BEISPIELE

Herstellung eines lithografischen Substrats

[0041] Eine 0,30 mm starke Aluminiumfolie wird durch Eintauchen der Folie in einer wässrigen, 5 g/l Natriumhydroxid enthaltenden Lösung bei 50°C entfettet und mit entmineralisiertem Wasser gespült. Die Folie wird dann bei einer Temperatur von 35°C und einer Stromdichte von 1.200 A/m² in einer wässrigen Lösung, die 4 g/l Chlorwasserstoffsäure, 4 g/l Borwasserstoffsäure und 5 g/l Aluminiumionen enthält, mit Wechselstrom elektrochemisch gekörnt, um eine Oberflächentopografie mit einem arithmetischen Mittenerauhwert Ra von 0,5 µm zu erhalten.

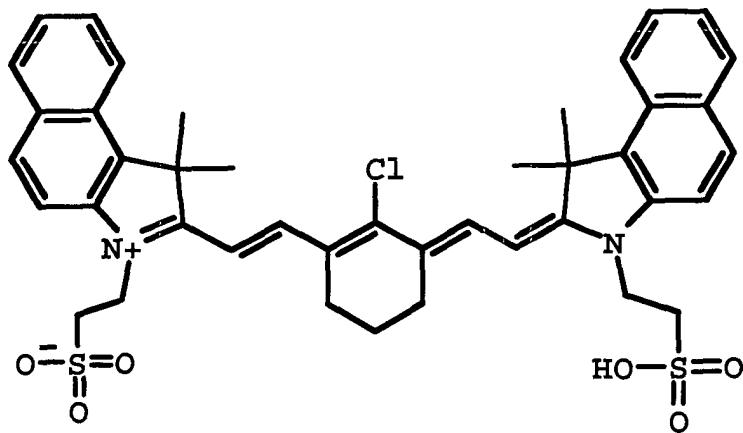
[0042] Nach Spülung mit entmineralisiertem Wasser wird die Aluminiumfolie mit einer wässrigen, 300 g/l Schwefelsäure enthaltenden Lösung 180 s bei 60°C geätzt und anschließend 30 s bei 25°C mit entmineralisiertem Wasser gespült.

[0043] Anschließend wird die Folie bei einer Temperatur von 45°C, einer Spannung von etwa 10 V und einer Stromdichte von 150 A/m² etwa 300 s in einer wässrigen, 200 g/l Schwefelsäure enthaltenden Lösung eloxiert, um eine anodische, 3,00 g/m² Al₂O₃ enthaltende Oxidationsfolie zu erhalten, dann mit entmineralisiertem Wasser gewaschen, anschließend zuerst mit einer Polyvinylphosphonsäure enthaltenden Lösung und dann mit einer Aluminiumtrichlorid enthaltenden Lösung nachverarbeitet, dann mit entmineralisiertem Wasser 120 s bei 20°C gespült und getrocknet.

Ansetzen von Gießlösungen

[0044] Die folgenden Ingredienzien werden verwendet:

- eine wässrige, mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisierte Dispersion von 20 Gew.-% Polystyrol (Sty) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 75 nm in entmineralisiertem Wasser,
- eine wässrige, mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisierte Dispersion von 20 Gew.-% eines Copolymers (Sty-AN) von Styrol und Acrylnitril (Sty : AN-Gewichtsverhältnis 2 : 1) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 60 nm in entmineralisiertem Wasser,
- eine wässrige, mit einem Tensid (2 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisierte Dispersion von 10 Gew.-% Novolak (Nov) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 100 nm in entmineralisiertem Wasser,
- Aquadag, eine 18 gew.-%ige wässrige Grafitdispersion (C) (Aquadag ist ein Warenzeichen von Acheson Colloids Company, Port Huron, Michigan, USA),
- eine 1 gew.-%ige wässrige Lösung (D) des nachstehenden IR-absorbierenden Farbstoffes:



[0045] Die obigen Ingredienzien werden zu den in der nachstehenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen vermischt:

Zusammensetzung	entmineral. Wasser	Polymer A	Polymer B	IR-absorb. Farbstoff
1	51 g	12 g Sty	8 g Nov	1,3 g C
2	51 g	12 g Sty-AN	8 g Nov	1,3 g C
3	51 g	18 g Sty	16 g Nov	1,3 g C
4	51 g	12 g Sty-AN	8 g Nov	27 g D
5 (*)	51 g	12 g Sty-AN	-	27 g D
6 (*)	51 g	-	8 g Nov	27 g D
7 (**)	51 g	12 g Sty-AN	8 g Nov	1,3 g C

vergleichendes Beispiel,

**pH 13.

[0046] Ferner werden als Gießzusatz 0,6 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Netzmittellösung zugesetzt. Diese Zusammensetzungen werden in einer Nassschichtstärke von 30 g/m² auf das obengenannte Aluminiumsubstrat aufgetragen und bei 50°C getrocknet. Die so erhaltenen Materialien werden bei 830 nm belichtet (Creo Trendsetter (Warenzeichen von Creo), 1.000 Punkte/cm⁻¹ (2540 dpi), Trommelgeschwindigkeit von 1,67 s⁻¹ (100 TpM), 500 mJ/cm²) und in einem Autolith PN85, der mit EP26-Entwickler gefüllt ist und in dem die Spülung mit Wasser und die Gummiierung mit RC795-Gummi erfolgt, entwickelt, wobei all die genannten Produkte Warenzeichen von Agfa sind. Die Auswertung der so erhaltenen Druckplatten erfolgt auf einer Heidelberg GTO46-Druckpresse unter Verwendung von K + E 800 als Druckfarbe und einer wässrigen Lösung von 4% Combifix und 10% Isopropanol als Feuchtwasser.

[0047] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (1–4) werden Abzüge hoher Qualität erhalten. Beim mit Zusammensetzung 5 erhaltenen Material ist die Beschichtung in den nicht-belichteten Bereichen nicht vollständig vom Substrat entfernt, was beim Druck zu Fleckenbildung führt. Beim mit Zusammensetzung 6 erhaltenen Material ist die Beschichtung sowohl in den belichteten Bereichen als in den nicht-belichteten Bereichen vollständig entfernt (kein Bild). Der pH der Zusammensetzung 7 wird auf einen hohen Wert gebracht, um die Novolakteilchen in der Gießlösung auflösen zu können. Das dabei erhaltene Material ergibt Abzüge niedriger Qualität mit einer gewissen Farbaufnahme in den belichteten Bereichen.

Patentansprüche

1. Ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer negativarbeitenden wärmeempfindlichen lithografischen Druckplattenvorstufe

- (a) Anfertigung einer wässrigen Dispersion, enthaltend Teilchen eines hydrophoben thermoplastischen Polymers A, das nicht in einem wässrig-alkalischen Entwickler löslich oder quellbar ist, und Teilchen eines Polymers B, das in einem wässrigalkalischen Entwickler löslich oder quellbar, jedoch nicht löslich oder quellbar in Wasser ist, wobei der Einfrierpunkt des Polymers A über der Erweichungstemperatur des Polymers B liegt,
(b) Auftrag der wässrigen Dispersion auf ein lithografisches Substrat mit einer hydrophilen Oberfläche, wobei eine Bildaufzeichnungsschicht erhalten wird,
(c) vollflächige Erwärmung der Bildaufzeichnungsschicht bei einer über der Erweichungstemperatur des Polymers B liegenden Temperatur, ohne jedoch dabei eine Koaleszierung der Teilchen des Polymers A auszulösen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildaufzeichnungsschicht während Schritt (c) auf eine unter der Erweichungstemperatur des Polymers A liegende Temperatur erwärmt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildaufzeichnungsschicht während Schritt (c) auf eine unter dem Einfrierpunkt des Polymers A liegende Temperatur erwärmt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen des Polymers B ein Phenolharz und/oder ein eine Carboxylgruppe, eine Sulfonamidgruppe, eine Nitrilgruppe, eine Maleimidgruppe oder eine Maleimidsulfadimidingruppe enthaltendes Polymer sind.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis der Polymere A/B mehr als 0,5 beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Polymer A zumindest 5% Einheiten mit einem Löslichkeitsparameter von mehr als 20 enthält.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Polymer A zumindest 5% (Meth)acrylnitryleinheiten enthält.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen des Polymers A ein Zahlenmittel des Teilchendurchmessers von weniger als 200 nm aufweisen.

9. Ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte:

- bildmäßige Erwärmung oder Belichtung mit Infrarotlicht einer lithografischen Druckplattenvorstufe, die nach einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche erhalten ist, und
- Entfernung der nicht-belichteten Bereiche der Bildaufzeichnungsschicht mit einer wässrig-alkalischen Lösung.

10. Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte nach Anspruch 9, das ferner den Schritt umfasst, in dem die Druckplatte bei einer über dem Einfrierpunkt des Polymers A liegenden Temperatur eingearbeitet wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen