



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 11 137 T2 2007.03.01

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 380 439 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 11 137.4

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 425 455.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 10.07.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 14.01.2004

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 03.05.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.03.2007

(51) Int Cl.⁸: **B41M 5/36 (2006.01)**

B41C 1/10 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

Lastra S.p.A., Manerbio, IT

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

**Bolli, Angelo, 25025 Manerbio (Brescia), IT;
Tettamanti, Andrea, 27040 Mornico Losana
(Pavia), IT**

(54) Bezeichnung: **Wärmeempfindliche Zusammensetzung, bei der die nichtbelichteten Bereiche nicht entfernt werden müssen, negativarbeitende lithografische Druckplatte, beschichtet mit dieser Zusammensetzung, und Verfahren zur Herstellung eines Negativbildes auf dieser Platte**

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 Zusammensetzung, bei der die nicht-belichteten Bereiche nicht entfernt werden müssen, eine negativarbeitende lithografische, mit dieser Zusammensetzung beschichtete Druckplatte und ein Verfahren zur Herstellung eines negativen Bildes auf dieser Platte.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere eine wärmeempfindliche Zusammensetzung, bei der während der Beaufschlagung mit Wärme keine Ablation bestrahlter Bereiche infolge Verdampfung eintritt und nach Erwärmung die nicht-belichteten Bereiche nicht in einem Entwicklerbad entfernt werden, wodurch direkt vom Erwärmungsschritt auf den Druckschritt umgeschaltet werden kann.

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft ganz insbesondere eine Zusammensetzung, bei der der Bilderzeugungsschritt durch einen beschränkten Energieaufwand gekennzeichnet ist und die Affinität der nicht-belichteten Bereiche zu Wasser und die Affinität der belichteten Bereiche zu Druckfarbe beide optimal sind.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0004] Die Technik des Druckens mit lithografischen Druckplatten basiert bekanntlich auf einem Unterschied in Verteilung zwischen fetten Substanzen und Wasser. Die fette Substanz, d.h. Druckfarbe, wird durch den Bildbereich zurückgehalten, während Wasser durch den Nicht-Bildbereich zurückgehalten wird. Bei Anfeuchtung mit Wasser der Oberfläche einer geeignet hergestellten lithografischen Druckplatte und anschließender Besprühung mit Druckfarbe wird der Nicht-Bildbereich das Wasser zurückhalten und die Druckfarbe abstoßen, während der Bildbereich dagegen die Druckfarbe anzieht und das Wasser abstoßt. Die Druckfarbe wird dann vom Bildbereich auf die Oberfläche eines Materials, wie zum Beispiel Papier, Textil und Ähnliches, auf dem man das Bild zu reproduzieren wünscht, übertragen.

[0005] In der Regel bestehen die in Druckprozessen verwendeten lithografischen Druckplatten aus einem mit einer strahlungsempfindlichen und/oder wärmeempfindlichen Zusammensetzung beschichteten Aluminiumsubstrat.

[0006] Bei Platten des herkömmlichen Typs schließt an den Schritt der Bestrahlung und/oder Erwärmung ein Entwicklungsschritt in einem wässrig-alkalischen Bad an. Ist der bestrahlte und/oder erwärmte Teil der Zusammensetzung löslich im Entwicklerbad, so wird der Druckprozess als "positiv" bezeichnet. Ist dagegen der bestrahlte und/oder erwärmte Teil der Zusammensetzung unlöslich im Entwicklerbad, so wird der Druckprozess als "negativ" bezeichnet. In beiden Fällen ist der zurückbleibende Bildbereich lipophil und also farbanziehend, während der Nicht-Bildbereich hydrophil, d.h. wasseranziehend, ist.

[0007] In EP-A 0 911 153 wird ein Bilderzeugungsverfahren offenbart, in dem ein bilderzeugendes Material mit einem Laser mit einer Wellenlänge zwischen 700 und 1.200 nm bildmäßig erwärmt oder belichtet wird und das belichtete oder erwärmte Material unter Nachfüllung mit einer Entwicklernachfülllösung ununterbrochen in einem Entwickler entwickelt wird, wobei das bilderzeugende Material einen Träger und eine auf den Träger aufgetragene strahlungsempfindliche Schicht enthält, die einen Farbstoff mit einer Absorptionsbande im Wellenlängenbereich zwischen 700 nm und 1.200 nm, eine säurebildende Verbindung, die bei Erwärmung oder Belichtung mit aktinischem Licht eine Säure zu erzeugen vermag, und eine säurespaltbare Verbindung mit einer Bindung, die durch eine Säure gespalten werden kann, enthält. Die Schicht enthält ferner eine Verbindung, die mittels einer Säure (oder einer sauren unlöslich machenden Verbindung) alkaliunlöslich gemacht werden kann, und ein Bindemittel, das durch Erwärmung oder Belichtung mit Laserlicht von alkalilöslich in alkaliunlöslich umgewandelt wird. In diesem Dokument ist keine Rede von einer Verbindung, die eine Affinität zu hydrophilen oder lipophilen Materialien erhalten kann, oder bilderzeugenden Materialien, die zwecks der Bilderzeugung keine Entfernung von Material oder eine Nachbehandlung in alkalischen Entwicklerbädern erfordern.

[0008] EP-A 0 924 065 beschreibt ein wärmeempfindliches Element zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte, das ohne Ablation von Material ein Bild erzeugt und als Deckschicht auf einem Substrat eine bilderzeugende, ein thermisch schaltbares Bindemittel enthaltende Schicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die bilderzeugende Schicht unter der Einwirkung von Wärme hydrophob wird und das thermisch schaltbare Bindemittel gebundene hydrophile Gruppen enthält und ein (Co)polymer mit Monomereinheiten aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure, Itakonsäure, 3- oder 4-Vinylphthalsäure, Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure, Cis-norbenendo-2,3-dicarbonsäure und deren Halbestern ist.

[0009] Die zur Erzeugung des Bildes erforderliche Wärme wird durch Infrarotstrahlung geliefert und vorzugsweise enthält die bilderzeugende Beschichtung ebenfalls einen Farbstoff (Absorber), der Infrarotstrahlung zu absorbieren und zumindest zum Teil in Wärme umzuwandeln vermag.

[0010] Die in EP-A 0 924 065 beschriebene Platte beinhaltet den Vorteil, nach der Erwärmung keine Entwicklungsbehandlung zu erfordern. Außerdem erfordert die Plattenerwärmungseinrichtung keine Sondersysteme für die Sammlung entfernen Abfalls, die normalerweise bei Ablationsplatten, bei denen das Bild durch Entfernung der erwärmten Teile der Beschichtung erzeugt wird, erfordert werden.

[0011] Nachteil dieser Verfahrensweise ist aber, dass mit der Bilderzeugung ein hoher Energieaufwand einhergeht. Die Beispiele 1 und 2 in EP-A 0 924 065 geben tatsächlich an, dass zur Bilderzeugung mittels eines bei einer Leistung von 11 Watt arbeitenden Lasers eine Trommelgeschwindigkeit von 40 TpM erfordert wird, was einer Energie von etwa 710 mJoule/cm² entspricht. Abgesehen vom Energieaufwand bedeutet dies, dass die Maschine bei niedriger Geschwindigkeit arbeiten muss, was wiederum zu einer niedrigen Produktivität führt.

[0012] Aus diesem Grund kommt solche Platte nicht zum Einsatz in der grafischen Industrie in Frage.

[0013] Daneben haben vom Anmelder ausgeführte Versuche unter Beweis gestellt, dass eine mit der in Beispiel 1 der genannten Anmeldung beschriebenen Zusammensetzung beschichtete lithografische Druckplatte sogar in den nicht-erwärmteten Bereichen eine gewisse Affinität zu Druckfarbe aufweist. Folglich werden die mit solcher Platte gedruckten Bilder keinen weißen Hintergrund aufweisen (vergleichendes Beispiel 1).

[0014] Ein weiterer Nachteil der genannten Zusammensetzung besteht darin, dass die Stabilität des in der Zusammensetzung enthaltenen thermisch schaltbaren Bindemittels im Laufe der Zeit variiert. Außer einer Anzahl von gebundenen Carboxylgruppen enthält ja das Bindemittel ebenfalls einen gewissen Prozentsatz von Maleinsäureanhydridringen, die im Zeitablauf allmählich dazu neigen, sich zu öffnen und dadurch die Eigenschaften des thermisch schaltbaren Bindemittels ändern.

[0015] Das thermisch schaltbare Bindemittel ist nur dann stabil in der Zeit, wenn sich einmal alle Maleinsäureanhydridringe geöffnet haben und gebundene Carboxylgruppen bilden. Deswegen hat der Anmelder eine der in Beispiel 1 der genannten Patentanmeldung beschriebenen Zusammensetzung ähnliche Zusammensetzung geprüft, jedoch dabei ein thermisch schaltbares Bindemittel verwendet, in dem die Maleinsäureanhydridringe durch Säurehydrolyse geöffnet worden sind. Mit dieser Platte wird allerdings kein Bild mit Druckfarbenaffinität erhalten.

[0016] In der grafischen Industrie besteht also nach wie vor ein starker Bedarf an einer negativarbeitenden lithografischen Druckplatte ohne die Nachteile der in EP-A 0 924 065 beschriebenen Platte.

AUFGABEN DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0017] Eine erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen einer wärmeempfindlichen Zusammensetzung, die einen Bilderzeugungsschritt mit niedrigem Energieaufwand und ohne Entfernung von Material ermöglicht und keine Entwicklungsbehandlung nach der Belichtung mit Infrarotstrahlung erfordert.

[0018] Eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, dass die Zusammensetzung ein Bild mit optimaler Affinität zu Wasser in den nicht-erwärmteten Bereichen erzeugen soll.

[0019] Eine dritte Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen einer negativarbeitenden lithografischen Druckplatte mit einer die genannte Zusammensetzung enthaltenden Beschichtung.

[0020] Eine vierte Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen eines Verfahrens zur Erzeugung eines Negativbildes mit optimaler Affinität zu Wasser in den nicht-erwärmteten Bereichen und optimaler Affinität zu Druckfarbe in den erwärmten Bereichen, wobei das Negativbild in einer Beschichtung auf einem Substrat erhalten wird, die eine schaltbare Zusammensetzung enthält, eine Bilderzeugung ohne Entfernung von Material erlaubt und keine Entwicklungsbehandlung nach der Erwärmung erfordert, wobei das Verfahren einen Schritt umfasst, in dem die Beschichtung mit niedrigem Energieaufwand erwärmt wird.

DEFINITIONEN

[0021] In dieser Patentbeschreibung und den Ansprüchen haben die nachstehenden Begriffe folgende Bedeutungen.

[0022] Unter dem Begriff "lithografische Platte" versteht sich ein mit einer empfindlichen Beschichtung beschichtetes Substrat, wobei die Beschichtung bei Bestrahlung und/oder Erwärmung lipophile Bildbereiche und hydrophile Nicht-Bildbereiche bildet, wodurch das Substrat als Flachdruckmatrix in Druckprozessen auf der Basis eines Unterschieds in Verteilung zwischen fetten Substanzen und Wasser verwendet werden kann. Herkömmliche lithografische Druckplatten erfordern ebenfalls einen Entwicklungsschritt nach der Bestrahlung und/oder Erwärmung, in dem die Beschichtung in einem wässrig-alkalischen Entwicklerbad aus den Nicht-Bildbereichen entfernt wird. Typische Beispiele für Substratmaterialien sind Aluminium, Zink und Kupfer, polymere Substrate wie Polyester, und polymerbeschichtetes Papier. Ein ganz typisches Substrat ist eine Metallfolie, vorzugsweise eine Aluminiumfolie. Die Oberfläche der Folie, auf die die strahlungsempfindliche und/oder wärmeempfindliche Beschichtung aufgetragen wird, kann elektrochemisch gekörnt, anodisiert und geeignet vorbehandelt sein.

[0023] Unter dem Begriff "negativarbeitend" versteht sich, dass das lipophile Bild in den bestrahlten und/oder erwärmten Bereichen der empfindlichen Beschichtung gebildet wird.

[0024] Unter dem Begriff "Feuchtwasser" versteht sich eine wässrige Lösung, die Wasser (80-95%), Isopropylalkohol (5-20%) und ein pH-stabilisierendes Mittel (2-5%) enthält. Wie Fachleuten bekannt kann Isopropylalkohol durch andere organische Substanzen, die Vermischen von Druckfarbe mit Wasser zu beschränken oder verhüten vermögen, ersetzt oder damit kombiniert werden. Zu solchen organischen Substanzen zählen zum Beispiel Ethylenglycolmonobutylether, Ethylenglycolmono-t-butylether, Propylenglycolmonopropylether, Propylenglycolmonobutylether und dergleichen.

[0025] Unter dem Begriff "prozesslos" versteht sich eine Zusammensetzung, die zwischen einerseits dem Bestrahlungs- und/oder Erwärmungsschritt und andererseits dem Druckschritt keinen Entwicklungsschritt erfordert.

[0026] Unter dem Begriff "schaltbar" im Kontext einer Verbindung oder Zusammensetzung versteht sich, dass die Verbindung oder Zusammensetzung in der Lage ist, ihre Affinität zu einer der beim Druck verwendeten Substanzen (Wasser und fette Substanzen) durch Bestrahlung oder Erwärmung umzukehren. Beispielhaft wird eine hydrophile Zusammensetzung, die durch Bestrahlung und/oder Erwärmung lipophil gemacht wird, als schaltbar betrachtet.

[0027] Unter dem Begriff "Infrarotstrahlung" versteht sich Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 650 nm und 1.300 nm. Ein typisches Beispiel für eine zur Erzeugung von Infrarotstrahlung verwendete Einrichtung ist eine bei etwa 830 nm emittierende Laserdiode.

[0028] Unter den Begriffen "hochenergetisch" und "mit hohem Energieaufwand" versteht sich eine Energie von mindestens 350 mJoule/cm².

[0029] Unter den Begriffen "niederenergetisch" und „mit niedrigem Energieaufwand“ versteht sich eine Energie von höchstens 250 mJoule/cm².

[0030] Unter dem Begriff "IR-Absorber" versteht sich eine Verbindung, die in der Lage ist, Infrarotstrahlung zu absorbieren, zumindest einen Teil der absorbierten Strahlung in Wärme umzuwandeln und diese Wärme der unmittelbar benachbarten Umgebung abzugeben. Typische Beispiele für IR-Absorber sind Russ und viele organische Farbstoffe, insbesondere Cyaninfarbstoffe.

[0031] Unter dem Begriff "Wärme" versteht sich die durch einen Thermokopf oder Infrarotstrahlung in Gegenwart eines IR-Absorbers gelieferte Wärme.

[0032] Unter dem Begriff "Novolakharz" versteht sich ein durch Reaktion zwischen Formaldehyd und Phenol in einem Molverhältnis von weniger als 1, zum Beispiel in einem Molverhältnis von Formaldehyd zu Phenol von 1:2, durch Säurekatalyse erhaltenes Polymer. Als Phenol werden Phenol, m-Kresol, p-Kresol, symmetrisches Xylenol und deren Gemische bevorzugt.

[0033] Unter dem Begriff "Triazinverbindung" versteht sich eine durch Kondensation von Formaldehyd mit einem Amintriazin und anschließende Reaktion des so erhaltenen Produkts mit einem alifatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen erhaltene Verbindung.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0034] Der Anmelder hat gefunden, das alle Aufgaben der vorliegenden Erfindung durch eine Zusammensetzung, die (a) ein schaltbares Polymer, (b) einen IR-Absorber, (c) eine Triazinverbindung und (d) ein Novolakharz enthält, gelöst werden.

[0035] Unerwartet weist die Verbindung vor ihrer Erwärmung eine optimale Affinität zu Wasser und nach ihrer Erwärmung eine optimale Affinität zu Druckfarbe auf.

[0036] Genauso unerwartet ist die Feststellung, dass die zum Erzielen der Affinitätsänderung erforderliche Energiemenge niedrig ist.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0037] Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wärmeempfindliche Zusammensetzung, die ohne Entfernung von Material ein Bild erzeugt, keine Entwicklungsbehandlung nach der Erwärmung erfordert und

- a) ein schaltbares Polymer und
- b) einen IR-Absorber enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ferner
- c) eine Triazinverbindung und
- d) ein Novolakharz enthält.

[0038] Vorzugsweise enthält das Polymer gebundene hydrophile Gruppen und wird es unter der Einwirkung von Infrarotstrahlung lipophil.

[0039] Zweckmäßigerweise handelt es sich bei den gebundenen hydrophilen Gruppen um Carboxylgruppen.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich beim schaltbaren Polymer um ein (Co)polymer mit Monomereinheiten aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure, Itakonsäure, 3- oder 4-Vinylphthalsäure, Cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure, Cis-norbenendo-2,3-dicarbonsäure und deren Halbestern.

[0041] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das schaltbare Polymer durch Säurehydrolyse eines Copolymers aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid erhalten, wobei die Hydrolyse solchermaßen vorgenommen wird, dass die Maleinsäureanhydridringe geöffnet werden und dabei ein Paar benachbarter gebundener Carboxylgruppen erhalten wird. Zweckmäßigerweise erfolgt diese Säurehydrolyse in solcher Weise, dass alle Ringe im Anhydrid geöffnet werden.

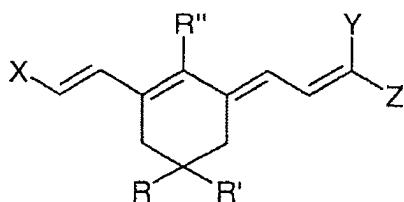
[0042] Vorzugsweise beträgt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des erfindungsgemäßen schaltbaren (Co)polymers 100.000 bis 2.000.000. Typische Beispiele für erfindungsgemäße schaltbare handelsübliche Polymere sind die durch Säurehydrolyse eines Copolymers aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid erhaltenen Polymere, wie die durch die Firma ISP Chemicals unter folgenden Handelsnamen erhältlichen GantrezTM-Produkte

- S 95 BF (Gewichtsmittel des Molekulargewichts = 200.000 – 300.000),
- S 96 BF (Gewichtsmittel des Molekulargewichts = 700.000 – 800.000) und
- S 97 BF (Gewichtsmittel des Molekulargewichts = 1.500.000 – 1.900.000).

[0043] Die Menge schaltbares Polymer in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegt vorzugsweise zwischen 50 Gew.-% und 75 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 55 Gew.-% und 70 Gew.-%.

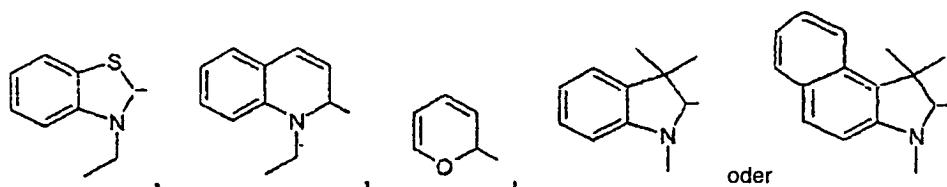
[0044] Der Typ des in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendeten IR-Absorbers ist kein kritischer Parameter. Geeignet sind zum Beispiel Russ oder einer der vielen organischen Farbstoffe, die bekannt sind wegen ihrer Fähigkeit, Infrarotstrahlung zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln, zum Beispiel Cyanin.

[0045] Eine besonders nutzbare Klasse von Absorbern entspricht folgendem Gerüst



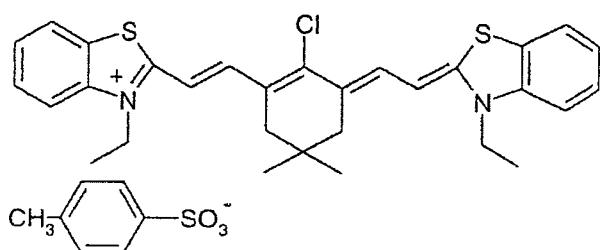
in der X, Y, Z, R, R' und R" viele Bedeutungen aufweisen können. Typische Beispiele für solche Bedeutungen sind : X bedeutet einen einzelnen oder anellierten heterocyclischen Ring, Z und Y bilden zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen einzelnen oder anellierten heterocyclischen Ring, R und R' bedeuten unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine C₁₋₃-Alkylgruppe, eine SO₃⁻-Gruppe oder eine COO⁻-Gruppe und R" bedeutet H oder Cl.

[0046] Bestimmte Beispiele für die heterocyclischen Ringe sind

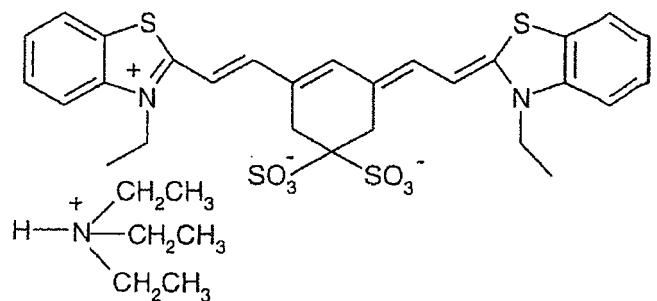


[0047] Als vermutliche Strukturen gewisser spezifischer Absorber sind folgende zu nennen

KF 646



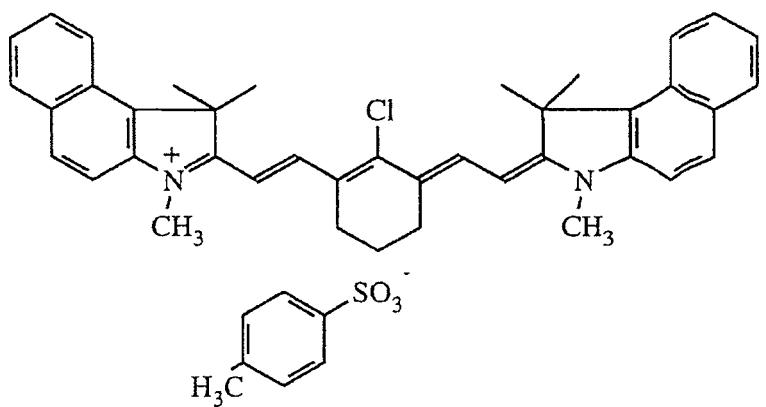
KF 645

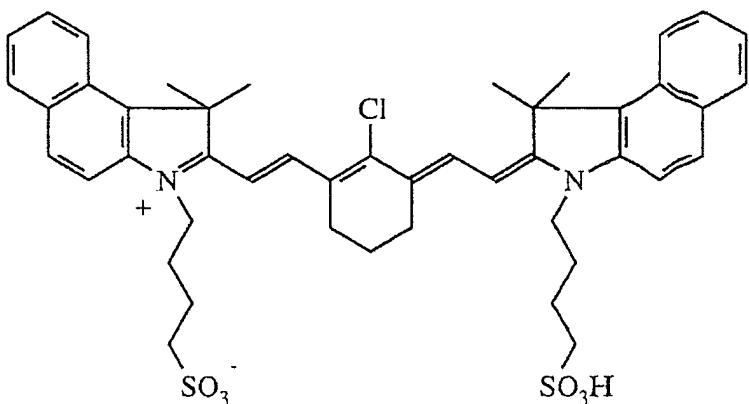


JR HBB 812

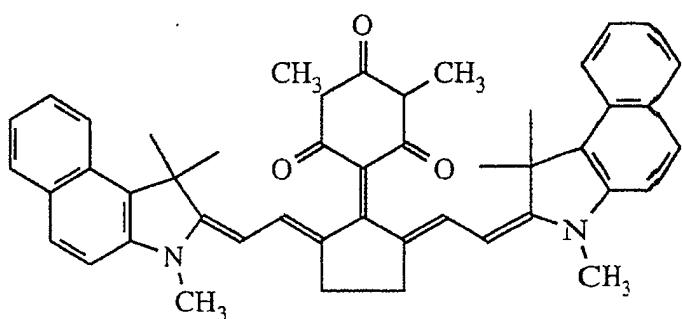


ADS830AT





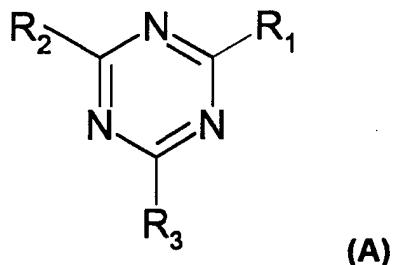
S0325



[0048] Typische Beispiele für handelsübliche Produkte sind die Absorber KF 646, KF 645, KF 810, KF 1003, KF 1002, IR HBB 812 und KF 818 der Firma Honeywell (Seelze, Deutschland), die Absorber ADS830AT und ADS830WS der Firma American Dye Source Company (Varennes, Quebec, Kanada), die Absorber PROJET 830 NP und PROJECT 825 LDI der Firma Avecia Company (Manchester, England) und der Absorber 50325 der Firma FEW Chemicals GmbH (Wolfen, Deutschland).

[0049] Vorzugsweise liegt die Menge IR-Absorber in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zwischen 1 Gew.-% und 12 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-%.

[0050] Zweckmäßigerweise entspricht die erfindungsgemäße Triazinverbindung folgender Strukturformel



in der zumindest einer der Substituenten R_1 , R_2 und R_3 $NR'R''$ bedeutet und die anderen Substituenten H oder $NR'R''$ bedeuten und zumindest einer der Substituenten R' und R'' $-CH_2-O-Alk_{1-4c}$ bedeutet und die anderen Substituenten R' und R'' , die gleich oder verschieden sind, H oder $-CH_2-O-Alk_{1-4c}$ bedeuten.

[0051] Vorzugsweise bedeuten zwei dieser Substituenten R_1 , R_2 und R_3 $NR'R''$. Besonders bevorzugt bedeuten alle drei Substituenten R_1 , R_2 und R_3 $NR'R''$.

[0052] Wie ausführlich in der Literatur beschrieben, erfolgt die Herstellung der Triazinverbindung der Formel (A) in der Regel durch Kondensation eines Amintriazins der Formel A, in der alle Substituenten R' und R'' H bedeuten, mit einer geeigneten Menge Formaldehyd und anschließende Reaktion der Methyolgruppen

(-CH₂OH-Gruppen) mit einem Alk_{1-4c}-OH-Alkohol, um -CH₂-O-Alk_{1-4c}-Gruppen zu erhalten.

[0053] Als Triazinverbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung werden folgende bevorzugt

- Maprenal™ VMF 3935 [Tri-(methoxy/n-butoxy)-methylmelamin (60/40)] der Firma Vianova Resins,
- Maprenal™ MF 927 [Tri-(methoxy/n-butoxy)-methylmelamin (90/10)] der Firma Vianova Resins,
- Resimene™ CE 7103 [Hexa-(methoxy/n-butoxy)-methylmelamin (90/10)] der Firma Solutia S.p.A.,
- Maprenal™ VMF 3924 [Tetra-(methoxy/n-butoxy)-methylmelamin (50/50)] der Firma Vianova Resins,
- Resimene™ CE 6517 [Tetra-(methoxy/n-butoxy)-methylmelamin (70/30)] der Firma Solutia S.p.A.

[0054] Die Menge Triazinverbindung in der erfindungsgemäßen

[0055] Zusammensetzung liegt zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 15 Gew.-% und 25 Gew.-%.

[0056] Zweckmäßigerweise weist das in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltene Novolakharz ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 2.000 und 14.000 auf.

[0057] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorzugsweise zumindest zwei Novolakharze, d.h. ein erstes Novolakharz mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 3.000 und 5.000 und ein zweites Novolakharz mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 6.000 und 11.000.

[0058] In der Regel liegt die Menge Novolakharz in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zwischen 1 Gew.-% und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-%.

[0059] Typische Beispiele für nutzbare handelsübliche Novolakharze zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind

- LB 6564 (Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 6.000 und 10.000) der Firma Bakelite (Deutschland),
- LB 744 (Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 8.000 und 13.000) der Firma Bakelite (Deutschland),
- R 7100 (Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 9.500 und 10.500) der Firma Rohner (Schweiz), das durch Entfernung von Monomeren aus Harz LB 744 erhalten wird,
- PN 430 (Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 5.000 und 9.500) der Firma Clariant (Deutschland) und
- PN 320 (Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 3.000 und 5.000) der Firma Clariant (Deutschland).

[0060] Ein wichtiges Kennzeichen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung besteht darin, dass deren hydrophile Bereiche (nicht-druckende Bereiche) nicht alkalilöslich oder löslich im Wachwasser sind, zugleich aber eine hohe Affinität zum Waschwasser aufweisen.

[0061] Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine negative lithografische Druckplatte mit einem mit einer oberbeschriebenen erfindungsgemäßen Zusammensetzung beschichteten Substrat.

[0062] Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Negativbildes auf einem Substrat, das mit einer Zusammensetzung beschichtet ist, deren Hydrophilie durch Erwärmung ohne Entfernung von Material in Lipophilie umgewandelt wird, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass das Negativbild durch Beaufschlagung der Zusammensetzungen mit einer niedrigen Energiemenge erzeugt wird.

[0063] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der nachstehenden erläuternden Beispiele und Prüfungen im Einzelnen beschrieben, ohne sie darauf zu beschränken.

VERSUCHSTEIL

Beispiele 1-15

Zusammensetzungen

[0064] Jeweils 7 g der fünfzehn Gemische aus den in den Tabellen 1 bis 4 angegebenen Komponenten wer-

den bei Umgebungstemperatur (etwa 25°C) unter mechanischem Rühren in 93 g eines Gemisches aus N-Methylpyrrolidinon und Methoxypropanol (Gewichtsverhältnis 90:10) gelöst, bis eine vollständige Auflösung erreicht wird.

[0065] Das Gemisch wird dann unter Vakuum auf einem Perfecte®-Papier Modell 2 ($\varnothing = 15$ cm) der Firma Superfilto, Mailand, Italien, filtriert.

Tabelle 1

Zusammensetzung Nr.	1	2	3	4
Komponente	Gew. - %	Gew. - %	Gew. - %	Gew. - %
Gantrez™ S 97 BF	54,32			59,26
Gantrez™ S 95 BF		54,32		
Gantrez™ S 96 BF			54,32	
MaprenaI™ VMF 3935 [70 gew.-%ige Lösung in Butylalkohol]	19,75	19,75	19,75	19,75
R 7100	18,52	18,52	18,52	13,58
ADS 830AT	7,408	7,408	7,408	7,408

Tabelle 2

Zusammensetzung Nr.	5	6	7	8
Komponente	Gew. - %	Gew. - %	Gew. - %	Gew. - %
Gantrez™ S 97 BF	57,28	66,17	57,28	57,28
MaprenaI™ VMF 3935/70 B	23,7	18,76	23,7	23,7
R 7100	11,61	7,66	11,61	11,61
ADS 830AT	7,408	7,408	5,408	
S0325			2	7,408

Tabelle 3

Zusammensetzung Nr.	9	10	11	12
Komponente	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Gantrez™ S 97 BF	64,2	64,2	64,2	58,27
MaprenaI™ VMF 3935/70 B	19,75			21,73
MaprenaI™ MF 904		19,75		
MaprenaI™ MF 927			19,75	
R 7100	8,64	8,64	8,64	12,59
ADS 830AT	7,408	7,408	7,408	7,408

Tabelle 4

Zusammensetzung Nr.	13	14	15
Komponente	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
Gantrez™ S 97 BF	69,17	69,17	69,17
MaprenaI™ VMF 3935/70 B	17,26	17,26	17,26
R 7100	6,16		
LB 6564		6,16	
PN 430			6,16
ADS 830AT	7,408	7,408	7,408

Beispiele 16-46

Lithografische Druckplatten

[0066] Die Zusammensetzungen in den obigen Beispielen 1 bis 15 werden auf A) einen entfetteten Aluminiumträger und B) einen elektrochemisch aufgerauten, anodisierten und mit einer Polyvinylphosphonsäurelösung behandelten Aluminiumträger aufgetragen.

[0067] Die so beschichteten Platten werden 8 Minuten lang bei 85°C in einem Heißluftofen (PID System M80-VF der Firma MPM Instruments s.r.l., Bernareggio, Mailand, Italien) getrocknet. Das Gewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung liegt zwischen 2,5 und 4,0 g/m².

[0068] Die so erhaltenen Platten sind in nachstehender Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5

Zusammensetzung	Substrat	Plattencode
1	A	A1
1	B	B1
2	A	A2
2	B	B2
3	A	A3
3	B	B3
4	A	A4
4	B	B4
5	A	A5
5	B	B5
6	A	A6
6	B	B6
7	A	A7
7	B	B7
8	A	A8
8	B	B8
9	A	A9
9	B	B9

10	A	A10
10	B	B10
11	A	A11
11	B	B11
12	A	A12
12	B	B12
13	A	A13
13	B	B13
14	A	A14
14	B	B14
15	A	A15
15	B	B15

[0069] Man lässt die Platten zumindest 24 Stunden stehen, wonach sie folgenden Prüfungen unterzogen werden.

Prüfungen

Eigenschaften

[0070] Die lithografischen Druckplatten in Tabelle 5 werden mit Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von 830 nm (Plattenbelichter LOTEM™ 800 V der Firma Scitex Co., Herzlia, Israel) bei einer Auflösung von 2.540 dpi belichtet. Bei der Belichtung wird ein UGRA/FOGRA PostScript-Kontrollstreifen mit Digitaldruck-Skala bei einer zwischen 180 mW und 300 mW variierenden Stärke und konstanter Trommelgeschwindigkeit (700 TpM), was einem im Wesentlichen zwischen 150 mJ/cm² und 250 mJ/cm² liegenden Energiewert entspricht, belichtet.

[0071] Nach Belichtung weisen die Platten eine vorteilhafte Änderung der Farbe in den belichteten Bereichen auf im Vergleich zu den nicht-belichteten Bereichen, wodurch sogar in dieser Phase die Qualität des erzeugten Negativbildes ausgewertet werden kann.

[0072] Die Platten werden dann unter Verwendung von Waschwasser, das 2% Isopropylalkohol und 2% des Waschadditivs JOLLY FOUNT™ LAB 55 von Lastra S.p.a. enthält, und dem Druckfarbentyp HARD CLIPPER BLACK OFFSET™ der Firma Mander-Kidd, England, in Druckversuchen auf einer Speedmaster™-Druckpresse der Heidelberg Company eingesetzt. Die Druckgeschwindigkeit beträgt 5.000 Bogen/Stunde und als Papier wird Patinato-Papier mit einer Grammatur von 80 g/m² verwendet.

[0073] Die Messung der Empfindlichkeit erfolgt dadurch, dass man für jede Platte die Belichtungsbedingungen bestimmt, die zum Erhalten einer Kopie erforderlich sind, auf der der UGRA/FOGRA PostScript-Kontrollstreifen mit Digitaldruck-Skala getreu wiedergegeben ist.

[0074] Die Ergebnisse dieser Messungen sind in nachstehender Tabelle 6 aufgelistet.

[0075] Die nachstehenden Parameter werden gleichzeitig bestimmt

- Anzahl bedruckter Bogen, ehe ein sauberer Hintergrund erhalten wird,
- Anzahl bedruckter Bogen, ehe die korrekte Farbdichte im Druckbereich erhalten wird, und
- maximal erzielbare Kopienanzahl (Stärke der Druckbereiche).

[0076] In einer bestimmten Anzahl von Fällen beträgt die Anzahl zu druckender Kopien, ehe ein sauberer Hintergrund und eine korrekte Farbdichte im Druckbereich erhalten werden, nur einige Einheiten (5-10).

[0077] Die erreichte Anzahl gedruckter Kopien beträgt 40.000 Kopien oder sogar mehr bei einer bestimmten Anzahl von Druckplatten.

Tabelle 6

Druckplatte	Empfindlichkeit
A1	300 mW, 700 TpM
B1	300 mW, 700 TpM
A2	300 mW, 700 TpM

B2	300 mW, 700 TpM
A3	300 mW, 700 TpM
B3	300 mW, 700 TpM
A4	260 mW, 700 TpM
B4	240 mW, 700 TpM
A5	280 mW, 700 TpM
B5	260 mW, 700 TpM
A6	260 mW, 700 TpM
B6	240 mW, 700 TpM
A7	280 mW, 700 TpM
B7	260 mW, 700 TpM
A8	280 mW, 700 TpM
B8	260 mW, 700 TpM
A9	260 mW, 700 TpM
B9	240 mW, 700 TpM
A10	280 mW, 700 TpM
B10	260 mW, 700 TpM
A11	260 mW, 700 TpM
B11	240 mW, 700 TpM
A12	260 mW, 700 TpM
B12	240 mW, 700 TpM
A13	280 mW, 700 TpM
B13	260 mW, 700 TpM
A14	300 mW, 700 TpM
B14	300 mW, 700 TpM
A15	300 mW, 700 TpM
B15	300 mW, 700 TpM

VERGLEICHENDES BEISPIEL 1

[0078] Die Zusammensetzung in Beispiel 1 in EP-A 0 924 065 wird hergestellt.

[0079] 7,73 g der Zusammensetzung werden in 90 g eines Gemisches aus Tetrahydrofuran (44 Gew.-%), 1-Methoxy-2-propanol (34 Gew.-%) und 2-Butanon (22 Gew.-%) gelöst.

[0080] Das so erhaltene Gemisch wird auf elektrochemisch aufgerautete, anodisierte und mit einer Polyvinylsulfonsäurelösung behandelte Aluminiumplatten aufgetragen. Die so beschichteten Platten werden dann in einem wie für die Beispiele 16 bis 46 beschriebenen Ofen getrocknet.

[0081] Bei drei aufeinander folgenden Herstellungen beträgt die Menge der getrockneten Beschichtung auf der Platte 0,9 g/m², 1,59 g/m² und 2,57 g/m².

[0082] Die so erhaltenen Platten werden wie in Beispiel 1 der EP-A 0 924.065 beschrieben erwärmt und anschließend den wie in den obigen Versuchen beschriebenen Drucktests unterzogen.

[0083] In allen Fällen kann erst ab etwa 1.000 gedruckten Seiten ein akzeptabel sauberer Hintergrund erhalten werden.

Patentansprüche

1. Eine wärmeempfindliche Zusammensetzung, die ohne Entfernung von Material ein Bild erzeugt, keine Entwicklungsbehandlung nach der Erwärmung erfordert und

- a) ein schaltbares Polymer und
- b) einen IR-Absorber enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ferner

c) eine Triazinverbindung, die eine durch Kondensation von Formaldehyd mit einem Amintriazin und anschließende Reaktion des so erhaltenen Produkts mit einem alifatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen erhaltene Verbindung ist, und

- d) ein Novolakharz enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das schaltbare Polymer gebundene hydrophile Gruppen enthält und unter der Einwirkung von Infrarotstrahlung lipophil gemacht wird.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die gebundenen hydrophilen Gruppen Carboxylgruppen sind.

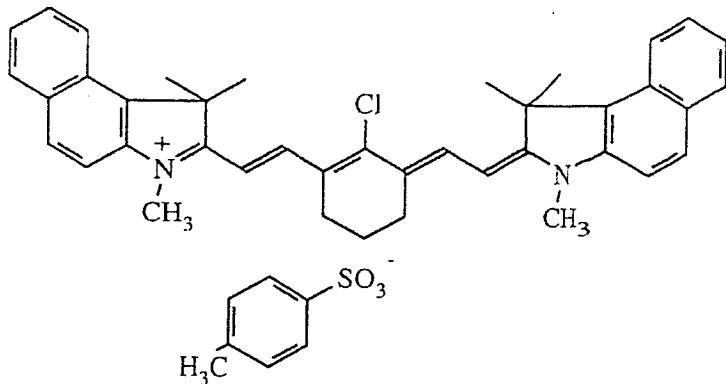
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das schaltbare Polymer eine durch Säurehydrolyse eines Copolymers aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid erhaltene Verbindung ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge schaltbares Polymer zwischen 50 Gew.-% und 75 Gew.-% liegt.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge schaltbares Polymer zwischen 55 Gew.-% und 70 Gew.-% liegt.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der IR-Absorber ein Cyaninfarbstoff ist.

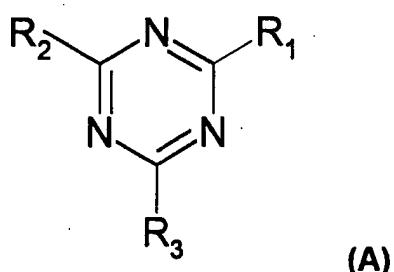
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der IR-Absorber folgender Formel entspricht



9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge IR-Absorber zwischen 1 Gew.-% und 12 Gew.-% liegt.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge IR-Absorber zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-% liegt.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Triazinverbindung folgender Strukturformel entspricht



in der zumindest einer der Substituenten R_1 , R_2 und R_3 $NR'R''$ bedeutet und die anderen Substituenten H oder $NR'R''$ bedeuten und zumindest einer der Substituenten R' und R'' $-CH_2-O-Alk_{1-4c}$ bedeutet und die anderen Substituenten R' und R'' , die gleich oder verschieden sind, H oder $-CH_2-O-Alk_{1-4c}$ bedeuten.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass zwei der Substituenten R_1 , R_2 und R_3 $NR'R''$ bedeuten.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass alle drei Substituenten R_1 , R_2 und R_3 $NR'R''$ bedeuten.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die drei R' -Substituenten H bedeuten, zwei der R'' -Substituenten $-CH_2-O-CH_3$ bedeuten und der dritte R'' -Substituent $CH_2-O-C_4H_9$ bedeutet.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die drei R' -Substituenten $-CH_2-O-CH_3$ bedeuten und die drei R'' -Substituenten $-CH_2-O-CH_3$ bedeuten.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die drei R' -Substituenten $-CH_2-O-CH_3$ bedeuten und die drei R'' -Substituenten $-CH_2-O-C_4H_9$ bedeuten.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die zwei R' -Substituenten $-CH_2-O-CH_3$ bedeuten und die zwei R'' -Substituenten $-CH_2-O-C_4H_9$ bedeuten.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge Triazinverbindung zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-% liegt.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge Triazinverbindung zwischen 15 Gew.-% und 25 Gew.-% liegt.

20. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Novolakharz ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 2.000 und 14.000 aufweist.

21. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung zumindest zwei Novolakharze enthält, wobei ein erstes Novolakharz ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 3.000 und 5.000 und ein zweites Novolakharz ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen 6.000 und 11.000 aufweist.

22. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge Novolakharz zwischen 1 Gew.-% und 20 Gew.-% liegt.

23. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge Novolakharz zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-% liegt.

24. Negativarbeitende lithografische Druckplatte mit einem Substrat, das mit einer Zusammensetzung nach irgendwelchem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 23 beschichtet ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen