(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 06 894 T2** 2005.11.10

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 270 215 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 06 894.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 000 247.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **21.06.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **03.11.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.11.2005**

(51) Int Cl.[7]: **B41C 1/10**
G03F 7/075

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

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
Verschueren, Eric, Septestraat 27, 2640, Mortsel, BE; Goedeweeck, Rudi, 2640 Mortsel, BE; Vermeesch, Joan, 2640 Mortsel, BE

(54) Bezeichnung: **Flachdruckverfahren**

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 eingelegt, 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 lithografisches Druckverfahren, bei dem eine lithografische Druckplattenvorstufe mit einer Verarbeitungsflüssigkeit entwickelt wird, während sie in einer Druckpresse eingespannt ist.

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 sogenanntem lithografischem Nassdruck 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 nach dem sogenannten Computer-to-Film-Verfahren erhalten, wo verschiedene Druckvorstufen wie die Wahl der Schrifttype, Abtasten, Herstellung von Farbauszügen, Aufrastern, 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 bilderzeugenden Materials, als Druckplattenvorstufe bezeichnet, benutzt werden und nach der Entwicklung der Platte wird eine Druckplatte erhalten, die als Master einsetzbar ist.

[0004] In den letzten Jahren hat das sogenannte Computer-to-Plate-Verfahren (CTP-verfahren) in merklichem Maße an Bedeutung gewonnen.

[0005] Bei diesem Verfahren, ebenfalls als direkte digitale Druckplattenbebilderung (Direct-to-Plate-Verfahren) bezeichnet, wird auf die Herstellung eines Films verzichtet und zwar weil das digitale Dokument über einen sogenannten Plattenbelichter direkt auf eine Druckplattenvorstufe übertragen wird. Bei einem besonderen Typ eines CTP-Verfahrens wird eine auf eine Plattentrommel einer Druckpresse aufgespannte Druckplattenvorstufe über einen in der Presse eingebauten Belichter belichtet. Dieses Verfahren kann als "Computer-to-Press"-Verfahren bezeichnet werden und Druckpressen mit eingebautem Belichter werden manchmal Digitalpressen genannt. Ein Überblick von Digitalpressen findet sich in "Proceedings of the Imaging Science & Technology's 1997 International Conference on Digital Printing Technologies (Non-Impact Printing 13)". Computer-to-Press-Verfahren sind beschrieben in z.B. EP-A 770 495, EP-A 770 496, WO 94001280, EP-A 580 394 und EP-A 774 364. Außer der sofortigen registerhaltigen Einpassung der Platten in eine Mehrfarbenpresse beinhalten Computer-to-Press-Verfahren den zusätzlichen Vorteil, dass sie nach Belichtung und Entwicklung keine Handhabung erfordern und demzufolge keine sogenannte desensibilisierende Schicht (Gummierschicht) aufgetragen werden muss, um die entwickelte Platte vor Fingerabdrücken oder anderen Verschmutzungen zu schützen.

[0006] Aufgrund ihrer Tageslichtbeständigkeit finden insbesondere Thermoplatten, die empfindlich gegenüber Wärme oder Infrarotlicht sind, weit verbreitete Anwendung in Computer-to-Plate- und Computer-to-Press-Verfahren. Solche Thermomaterialien enthalten vorzugsweise eine Verbindung, die absorbiertes Licht in Wärme umwandelt. Die bei der bildmäßigen Belichtung erzeugte Wärme löst eine (physikalisch)-chemische Reaktion wie Ablation, Polymerisation, Insolubilisierung durch Vernetzung eines Polymers, Zersetzung oder Koagulation von Teilchen eines thermoplastischen polymeren Latex aus und nach eventueller Verarbeitung wird ein lithografisches Bild erhalten. Thermoplattenmaterialien, die oft in Computer-to-Press-Verfahren verwendet werden, basieren auf thermisch induzierter Ablation. Ein mit ablativen Platten verbundenes Problem ist die Herstellung von Abfall, der schwierig zu entfernen ist und den Druckvorgang stören oder die Belichtungsoptik des eingebauten Belichters verschmutzen kann. Deshalb erfordern solche ablativen Platten einen Verarbeitungsschritt zur Entfernung des Abfalls vom belichteten Material.

[0007] EP 1 022 133 beschreibt ein lithografisches Druckelement mit einem festen Substrat, einer ersten bilderzeugenden Schicht, die eine thermisch aktivierte gasbildende Zusammensetzung enthält, einer zweiten bilderzeugenden Schicht, die bei Belichtung erwärmt wird, und einer Außenschicht mit einer unterschiedlichen Affinität zu Druckfarbe als das Substrat. Durch bildmäßige Belichtung des Druckelements werden die erste und zweite bilderzeugende Schicht zerstört und die Außenschicht abgelöst und entsteht ein Bildpunkt mit einer den Durchmesser des einfallenden Strahls übersteigenden Größe.

[0008] Aus EP 0 993 945 ist eine wärmeempfindliche driografische Druckplattenvorstufe bekannt, die einen Träger, eine Silikonschicht und eine im Wesentlichen aus Gasruß, Ruß oder Grafit bestehende

Oberflächenschicht enthält. Nach bildmäßiger Belichtung sind die belichteten Bereiche farbanziehend und wird die Oberflächenschicht während des Druckanlaufs in den nicht-belichteten Bereichen entfernt, wodurch die Silikonschicht freizuliegen kommt.

[0009] In EP 0 832 739 wird ein wärmeempfindliches Druckelement zur Herstellung einer driografischen Druckplatte offenbart, das einen farbanziehenden Träger, eine bilderzeugende Schicht mit hydrophoben thermoplastischen Teilchen und einem IR-Absorber und eine gehärtete farbabstoßende Oberflächenschicht enthält. Das Verfahren umfasst einen bildmäßigen Belichtungsschritt und einen Entwicklungsschritt, in dem die Platte vor oder nach Aufspannen auf den Druckzylinder der Druckpresse mit Wasser gewischt wird.

[0010] In WO 01/19613 wird ein Drucksystem beschrieben, das keine Druckplatte erfordert, sondern bei dem die bilderzeugende Schicht direkt auf einen Druckzylinder aufgetragen wird.

[0011] Eine nicht-ablative, mit Feuchtwasser und Druckfarbe entwickelbare Platte wird in EP-B 770 494 beschrieben. In dieser Patentschrift wird ein Verfahren offenbart, in dem ein Bilderzeugungsmaterial mit einer Bildaufzeichnungsschicht, die ein hydrophiles Bindemittel, eine Verbindung, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, und hydrophobe thermoplastische polymere Teilchen enthält, bildmäßig belichtet wird, wobei die belichteten Bereiche in eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche des Druckmasters bildet, umgewandelt werden. Der Druckzyklus auf der Presse kann sofort nach Belichtung ohne zusätzliche Verarbeitung gestartet werden und zwar weil die Schicht durch Wechselwirkung mit dem Feuchtwasser und der Druckfarbe, die während des Druckvorgangs der Trommel zugeführt werden, entwickelt wird. Auf diese Weise wird die chemische Nassentwicklung dieser Materialien dem Benutzer "verborgen" und während der ersten Durchgänge der Druckpresse vorgenommen. Solche nicht-ablativen Platten mit „verborgener" Entwicklung beinhalten aber den Nachteil einer niedrigen Auflagenhöhe.

[0012] Aus US 6 242 159 ist ein Verfahren zur Herstellung einer wasserfreien lithografischen Druckplattenvorstufe bekannt, deren Träger mit einer Schicht versehen ist, die ein aus einem Diazoniumsalz und einer abhäsiven Gegenaniongruppe gebildetes Diazoharz enthält. Als Schritte umfasst dieses Verfahren die thermische Bebilderung und anschließend die On-Press-Verarbeitung durch Auftrag von Druckfarbe, um die abhäsiven Produkte zu entfernen und dabei die bebilderten Teile farbanziehend zu machen.

[0013] Andere Thermoplatten, z.B. der Thermostar™ von Agfa und der Electra™ von Kodak Polychrome Graphics, bieten zwar eine höhere Auflagenhöhe, erfordern aber eine Nassentwicklung mit alkalischen Flüssigkeiten, die die elektronischen und optischen Komponenten des eingebauten Belichters und andere Vorrichtungen einer digitalen Druckpresse beschädigen können. Aufgrund ihrer potentiellen Beständigkeit gegen sichtbares Licht oder Gelblicht wären auch UV-empfindliche Platten für CTP geeignet. Zudem ist bei der Mehrzahl der konventionellen UV-empfindlichen, sogenannten vorsensibilisierten Platten (PS-Platten), die in der Regel für Kontaktbelichtung durch eine Filmmaske eingesetzt werden, eine sehr hohe Auflagenhöhe erzielbar und bieten sie im Vergleich zu typischen Thermoplatten viele andere Vorteile wie eine hohe Empfindlichkeit, eine Beständigkeit gegen Druckchemikalien und eine bessere physikalische Beständigkeit, z.B. gegen Kratzerbildung. Solche PS-Platten erfordern aber eine alkalische Verarbeitung, wodurch sie weniger geeignet sind für eine On-Press-Verarbeitung, wie das bei Computer-to-Press-Verfahren erforderlich ist. Deshalb werden solche Platten in der Regel in einem geeigneten Entwicklungsgerät entwickelt und dann in die Presse eingespannt. Infolge der aufwendigen Plattenhandhabung während des Einspannens und der registerhaltigen Einpassung der Platten besteht das Risiko von Kratzern, Fingerabdrücken oder anderen Beschädigungen oder Verschmutzung des lithografischen Bildes.

[0014] Es gibt also einen Bedarf an einem Nassentwicklungsverfahren, das ohne Risiko von Beschädigung oder Verschmutzung von in der Nähe der Druckpresse angeordneten elektro-optischen Komponenten mit dem in einer Druckpresse eingespannten Bilderzeugungsmaterial durchgeführt werden kann. Dank solchem Entwicklungsverfahren können bei Computer-to-Press-Systemen ebenfalls Platten verwendet werden, die eine Nassentwicklung erfordern und zugleich mit Vorteilen wie einer hohen Auflagenhöhe oder Tageslichtbeständigkeit aufwarten.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitzustellen eines Nassentwicklungsverfahrens, das unter Minimierung des Risikos von Beschädigung oder Verschmutzung von in der Nähe der Druckpresse angeordneten elektronischen und optischen Komponenten auf einer lithografischen Druckplattenvorstufe durchgeführt werden kann. Gelöst wird diese Aufgabe durch das in Anspruch 1 definierte Verfahren, wobei bevorzugte Ausführungsformen in den Unteransprüchen definiert sind. Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Entwicklung einer lithografischen Druckplattenvorstufe auf der Presse durch Zufuhr einer Verarbeitungsflüssigkeit über das in jeder lithografischen Nassdruckpresse befindliche Feuchtwerk. Anschließend an die Entwicklung startet üblicherweise der Druck, sondern statt die Platte mit

öliger Druckfarbe und Feuchtwasser zu versehen, wird die Platte über das Farbwerk mit einer driografischen Druckfarbe oder einer Single-Fluid-Druckfarbe versehen. Bei Verwendung von driografischer Druckfarbe oder Single-Fluid-Druckfarbe während des Drucks können die Feuchtwalze als Entwicklungssystem für die On-Press-Entwicklung von eine Nassentwicklung oder sogar eine alkalische Entwicklung erfordernden Plattenmaterialien dienen. Dieses Verfahren beinhaltet den zusätzlichen Vorteil, dass die Verarbeitungsflüssigkeit während des Drucks die Druckfarbe nicht verunreinigen kann und zwar weil zum Drucken kein Feuchtwerk erforderlich ist.

[0016] Driografische Druckfarbe ist im Besonderen optimiert zum Drucken mit Druckplatten, bei denen die Nicht-Bildbereiche durch eine ein Silikon- oder Fluorpolymer enthaltende Oberfläche definiert werden. Dadurch, dass solche Bereiche sehr oleophob sind, kann der Druck von den oleophilen Bildbereichen ohne Feuchtwasser erfolgen. Driografische Druckfarben sind sehr klebrig und viskos, vorzugsweise über einen weiten Temperaturbereich.

[0017] Unter Single-Fluid-Druckfarbe versteht sich in der Regel eine Emulsion einer Druckfarbenphase in einer polaren Phase oder umgekehrt eine Emulsion einer polaren Phase in einer Druckfarbenphase. Single-Fluid-Druckfarbe erlaubt den Druck mit einem herkömmlichen Druckmaster für lithografischen Nassdruck ohne Verwendung von Feuchtwasser. Die Druckfarbenphase adsorbiert auf den hydrophoben Bereichen des Druckmasters, während die polare Phase die hydrophilen Bereiche anfeuchtet und dadurch Adsorption der Druckfarbenkomponente auf den nicht-druckenden Bereichen des lithografischen Bildes verhütet, ohne dass dabei eine gesonderte Feuchtlösung verwendet werden muss.

[0018] Die erfindungsgemäße lithografische Druckplattenvorstufe kann „on press" (auf der Presse) oder „off press" (nicht auf der Presse) entwickelt werden. In letzterer Ausführungsform wird die Druckplattenvorstufe in einem Plattenbelichter belichtet, danach in eine Druckpresse eingespannt und anschließend durch Zufuhr einer Verarbeitungsflüssigkeit über das Feuchtwerk entwickelt. Besonders bevorzugt wird die nicht-belichtete Druckplattenvorstufe in die Druckpresse eingespannt und anschließend mittels eines eingebauten Plattenbelichters belichtet und durch Zufuhr einer Verarbeitungsflüssigkeit über das Feuchtwerk entwickelt.

[0019] Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung und Ausführungsformen werden im Nachstehenden erläutert.

KURZBESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0020] Fig. 1 zeigt eine schematische Seitenansicht einer Druckeinheit einer Rotationsdruckpresse für lithografischen Nassdruck.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0021] Lithografische Druckplattenvorstufe Die erfindungsgemäß verwendete lithografische Druckplattenvorstufe ist ein Bilderzeugungsmaterial, das einen Träger und eine aus einer oder mehreren auf den Träger angebrachten Schichten bestehende wärmeempfindliche oder lichtempfindliche Schicht enthält. Bei bildmäßiger Belichtung entsteht ein latentes Bild auf dem Material, vorzugsweise ohne wesentliches Ablösen der Beschichtung, d.h. ohne dass während der Belichtung durch Ablation eine Menge Substanzen aus der Beschichtung entfernt wird, die zum Erzeugen eines nutzbaren Bildes vor dem Nassentwicklungsschritt reichen würde. Das latente Bild ist zusammengesetzt aus Bereichen in der Beschichtung, aus denen Substanzen durch die Verarbeitungsflüssigkeit entfernt werden können, und anderen Bereichen, aus denen diese Substanzen während des Entwicklungsschritts nicht entfernt werden.

[0022] Ein bevorzugtes Bilderzeugungsmaterial ist eine lithografische Druckplattenvorstufe, auf der ein lithografisches Bild erzeugt werden kann, das aus zwei Sätzen von Bereichen, die eine entgegengesetzte Affinität zu Druckfarbe oder einer farbabstoßenden Flüssigkeit aufweisen, zusammengesetzt ist (d.h. hydrophile und hydrophobe oder oleophile und oleophobe Bereiche). Ein solches lithografisches Bild kann nach einem Nassentwicklungsschritt erhalten werden, in dem eine Schicht mit einer ersten Affinität zu Druckfarbe oder einer farbabstoßenden Flüssigkeit vom Material entfernt und dabei eine andere Schicht, oder der Träger, die bzw. der eine entgegengesetzte Affinität zu Druckfarbe oder einer farbabstoßenden Flüssigkeit aufweist, freigelegt wird. Die erfindungsgemäßen Verfahren sind geeignet zur Entfernung von Ablationsabfall von der belichteten Druckplattenvorstufe, wobei Wasser als Verarbeitungsflüssigkeit genügen kann. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Druckplattenvorstufe nicht-ablativ, d.h. während der Belichtung weist das Material keine weitgehende Ablation einer oder mehrerer Schichten auf. "Keine weitgehende Ablation" bedeutet, dass nach Belichtung durch ablative Entfernung einer Schicht kein nutzbares lithografisches Bild erhalten wird. Ein nutzbares lithografisches Bild auf den erfindungsgemäß verwendeten bevorzugten Druckplattenvorstufen wird ja nur nach Entfernung von belichteten oder nicht-belichteten Bereichen der Beschichtung über einen Nassentwicklungsschritt erhalten.

[0023] Das Bilderzeugungsmaterial enthält zumindest eine auf einen Träger aufgetragene Bildaufzeichnungsschicht. Vorzugsweise wird der Träger mit

nur einer einzelnen bilderzeugenden Schicht beschichtet. Das Material kann negativ oder positiv arbeitend sein, d.h. die farbanziehenden Bereiche werden in belichteten Bereichen bzw. nicht-belichteten Bereichen gebildet. In einer bevorzugten positiv arbeitenden Ausführungsform enthält das Material eine Schicht, die farbanziehend ist und vor Belichtung nicht durch die Verarbeitungsflüssigkeit enternt werden kann und bei Belichtung entfernbar gemacht wird, wobei nach Entwicklung in den belichteten Bereichen eine unterliegende hydrophile Schicht oder ein unterliegender hydrophiler Träger freigelegt wird. In einer bevorzugten negativ arbeitenden Ausführungsform enthält das Material eine Schicht, deren nicht-belichtete Bereiche im Entwicklungsschritt entfernbar sind und die bei der Belichtung nicht-entfernbar gemacht wird, wobei in den nicht-belichteten Bereichen im Entwicklungsschritt eine unterliegende hydrophile Schicht oder ein unterliegender hydrophiler Träger freigelegt wird und nach Entwicklung eine farbanziehende Schicht in den belichteten Bereichen verbleibt. Unter dem Begriff „entfernt" oder „entfernbar" versteht sich, dass Substanzen durch Zufuhr der Verarbeitungsflüssigkeit aus der Beschichtung entfernt werden bzw. werden können und zwar indem sie in der Flüssigkeit gelöst, suspendiert, dispergiert oder emulgiert werden.

[0024] Ganz besonders bevorzugte, jedoch nicht-beschränkende Ausführungsformen geeigneter Bilderzeugungsmaterialien enthalten einen hydrophilen Träger und eine darüber angebrachte Beschichtung, die hydrophob ist oder bei Belichtung hydrophob gemacht wird. Solche Materialien können durch Beschichtung, Aufsprühen oder Aufschleudern einer Bildaufzeichnungsschicht auf einen in eine Druckpresse eingespannten oder in einen Plattenbelichter eingelegten Träger erhalten werden. Oder der Endbenutzer kann ein von einem Plattenhersteller geliefertes fertiges Bilderzeugungsmaterial auf der Presse oder in einem Plattenbelichter anordnen und dann nach den erfindungsgemäßen Verfahren belichten und entwickeln.

[0025] Spezifischere Ausführungsformen solcher Bilderzeugungsmaterialien werden im Nachstehenden erläutert.

Träger

[0026] Der Träger der Druckplattenvorstufe kann ein blattartiges Material wie eine Platte sein oder ein zylindrisches Element wie eine hülsenförmige Platte, die um eine Drucktrommel einer Druckpresse geschoben werden kann. Der Träger kann auch selber die Drucktrommel sein. In letzterem Fall wird die Bildaufzeichnungsschicht auf den Druckzylinder angebracht, z.B. durch einen wie oben beschriebenen On-Press-Aufsprühprozess. Der Träger ist vorzugsweise ein hydrophiler Träger oder ein mit einer hydrophilen Schicht überzogener Träger. Vorzugsweise ist der Träger ein Metallträger wie ein Aluminiumträger oder ein Träger aus rostfreiem Stahl.

[0027] Ein besonders bevorzugter hydrophiler Träger ist ein elektrochemisch aufgerauter und anodisierter Aluminiumträger. Der anodisierte 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 30°C und 50°C erfolgen. Eine andere 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. Genauere 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.

[0028] Nach einer weiteren Ausführungsform kann der Träger 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 eine dünne Aluminiumfolie oder ein aus einer Kunststofffolie und einer Aluminiumfolie bestehender Verbundträger. Bevorzugte Beispiele für Kunststofffolien sind eine Folie aus Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat, Celluloseacetat, Polystyrol, Polycarbonat usw. Die Kunststofffolie kann lichtundurchlässig oder lichtdurchlässig sein.

[0029] 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 vorzugswei-

se zwischen 1 und 10 µm.

[0030] 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.

[0031] Die Menge Härter, insbesondere Tetraalkylorthosilikat, beträgt vorzugsweise wenigstens 0,2 Gewichtsteile je Gewichtsteil hydrophiles Bindemittel, liegt besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gewichtsteilen, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 Gewichtsteil und 3 Gewichtsteilen je Gewichtsteil hydrophiles Bindemittel.

[0032] 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 können 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 raue Beschaffenheit mit mikroskopischen Spitzen und Tälern, die als Lagerstellen für Wasser in Hintergrundbereichen dienen.

[0033] 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.

[0034] Besonders bevorzugt wird der Einsatz eines Filmträgers, der mit einer haftungsfördernden Schicht, ebenfalls Haftschicht 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/m^2 und 750 mg/m^2. 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 m^2/g.

Wärmeempfindliche Bilderzeugungsmaterialien

[0035] Der Bilderzeugungsmechanismus von Thermomaterialien kann durch direkte Beaufschlagung mit Wärme ausgelöst werden, z.B. mittels eines Thermokopfes, oder durch Lichtabsorption einer oder mehrerer in der Beschichtung enthaltener Verbindungen, die zur Umwandlung von Licht, besonders bevorzugt Infrarotlicht, in Wärme befähigt sind. Besonders nutzbare Licht in Wärme umwandelnde Verbindungen sind zum Beispiel Farbstoffe, Pigmente, Gasruß, Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride, Metallcarbonitride, Oxide mit einer Bronzestruktur und leitfähige polymere Dispersionen, wie leitfähige polymere Dispersionen auf der Basis von Polypyrrol, Polyanilin oder Polythiophen. Infrarotlicht absorbierende Farbstoffe und Gasruß werden ganz besonders bevorzugt.

[0036] In einem ersten geeigneten Beispiel einer Thermodruckplattenvorstufe beruht der Arbeitsmechanismus der Beschichtung auf der thermisch induzierten Koaleszenz von hydrophoben thermoplastischen polymeren Teilchen, die vorzugsweise in einem hydrophilen Bindemittel dispergiert sind, wie beschrieben in z.B. EP 770 494, EP 770 495, EP 770 497, EP 773 112, EP 774 364 und EP 849 090. Ein solches Material wird von Agfa-Gevaert unter dem Handelsnamen Thermolite vertrieben.

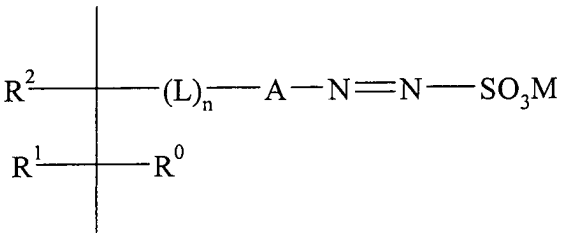
[0037] Die koaleszierten polymeren Teilchen bilden einen hydrophoben druckenden Bereich, der während des Entwicklungsschritts nicht einfach entfernt werden kann, während die nicht-belichtete Schicht einen nicht-druckenden, während des Entwicklungsschritts zügig entfernbaren Bereich bildet. Die hydrophoben thermoplastischen polymeren Teilchen weisen vorzugsweise eine Koagulationstemperatur über 35°C und besonders bevorzugt über 50°C auf. 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. Als spezifische Beispiele für hydrophobe polymere Teilchen sind z.B. Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polymethyl(meth)acrylat, Polyethyl(meth)acrylat, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril, Polyvinylcarbazol, Polysty-

rol oder Copolymere derselben zu nennen. Ganz besonders bevorzugt wird Polystyrol. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der Polymere kann zwischen 5.000 und 1.000.000 g/Mol variieren. Die Teilchengröße der hydrophoben Teilchen kann zwischen 0,01 µm und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,05 µm und 10 µm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,05 µm und 2 µm liegen. Die Menge an hydrophoben thermoplastischen polymeren Teilchen in der bilderzeugenden Schicht 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.-%.

[0038] Geeignete hydrophile Bindemittel sind zum Beispiel synthetische Homo- oder Copolymere wie ein Polyvinylalkohol, eine Poly(meth)acrylsäure, ein Poly(meth)acrylamid, ein Polyhydroxyethyl(meth)acrylat, ein Polyvinylmethylether oder natürliche Bindemittel wie Gelatine, ein Polysaccharid wie z.B. Dextran, Pullulan, Cellulose, Gummiarabicum und Alginsäure.

[0039] In einer zweiten geeigneten Ausführungsform enthält die Beschichtung ein Aryldiazosulfonat-Homopolymer oder -Copolymer, das vor Belichtung hydrophil und löslich in der Verarbeitungsflüssigkeit ist und durch die Belichtung hydrophob und weniger löslich gemacht wird. Für die Belichtung kommen die gleichen Mittel wie oben erwähnt in Frage. Als Alternative kann das Aryldiazosulfonatpolymer ebenfalls durch Belichtung mit UV-Licht, wie z.B. mit einem UV-Laser oder einer UV-Lampe, geschaltet werden.

[0040] Bevorzugte Beispiele für solche Aryldiazosulfonatpolymere sind die Verbindungen, die durch Homo- oder Copolymerisation von Aryldiazosulfonatmonomeren mit anderen Aryldiazosulfonatmonomeren und/oder mit Vinylmonomeren wie (Meth)acrylsäure oder Estern davon, (Meth)acrylamid, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Styrol, α-Methylstyrol usw. hergestellt werden können. Geeignete Aryldiazosulfonatpolymere zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung entsprechen folgender Formel



in der R^0, R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Nitrilgruppe oder ein Halogenatom, z.B. Cl, bedeuten, L eine zweiwertige Verbindungsgruppe bedeutet, n 0 oder 1 bedeutet, A eine Arylgruppe bedeutet und M ein Kation bedeutet. L bedeutet vorzugsweise eine zweiwertige Verbindungsgruppe aus der Gruppe bestehend aus $-(X)_t-CONR^3-$, $-(X)_t-COO-$, -X- und $-(X)_t-CO-$, wobei t 0 oder 1 bedeutet, R^3 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeutet und X eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Alkylenoxygruppe, eine Arylenoxygruppe, eine Alkylenthiogruppe, eine Arylenthiogruppe, eine Alkylenaminogruppe, eine Arylenaminogruppe, Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe bedeutet. A bedeutet vorzugsweise eine nicht-substituierte Arylgruppe, z.B. eine nicht-substituierte Phenylgruppe, oder eine Arylgruppe, z.B. eine Phenylgruppe, die mit einer oder mehreren Alkylgruppen, Arylgruppen, Alkoxygruppen, Aryloxygruppen oder Aminogruppen substituiert ist. M bedeutet vorzugsweise ein Kation wie NH_4+ oder ein Metallion wie ein Kation von Al, Cu, Zn, ein Erdalkalimetall oder ein Alkalimetall.

[0041] Geeignete Aryldiazosulfonatmonomere zur Herstellung der obigen Polymere sind beschrieben in EP-A 339 393, EP-A 507 008 und EP-A 771 645.

[0042] Eine dritte geeignete Ausführungsform von Thermodruckplatten ist positiv arbeitend und beruht auf der fotoinduzierten Solubilisierung einer Novolakschicht. Bekannte Beispiele sind die Thermostar™-Platten von Agfa und die Electra™-Platten von Kodak Polychrome Graphics, deren Zusammensetzung und Arbeitsmechanismus in z.B. EP-A 864 420, EP-A 908 305, EP-A 908 779, EP-A 908 784, EP-A 908 306, EP-A 908 307, EP-A 950 517, EP-A 950 518, EP-A 825 927, EP-A 823327 und WO99/21725 beschrieben ist.

Lichtempfindliche Bilderzeugungsmaterialien

[0043] Außer den obigen Thermomaterialien können in den erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls lichtempfindliche Beschichtungen verwendet werden. Typische Beispiele für Platten, die empfindlich sind gegenüber sichtbarem Licht, arbeiten nach dem Silbersalzdiffusionsübertragungsmechanismus, wie die Lithostar™-Plattenmaterialien von Agfa-Gevaert, oder basieren auf Fotopolymerisation, z.B. die N90™- und N91™-Plattenmaterialien, die beide von Agfa-Gevaert vertrieben werden.

[0044] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine konventionelle, UV-empfindliche "PS"-Platte verwendet. Geeignete Beispiele für solche Platten, die im Bereich zwischen 300 und 450 nm (nahes UV-Licht und Blaulicht) empfindlich sind, sind in EP 1 029 668 A2 besprochen worden. Genauere Angaben über positiv und negativ arbeitende Zusammensetzungen, die in der Regel in "PS"-Platten verwendet werden, werden nun im Einzelnen besprochen.

[0045] Die positiv arbeitende bilderzeugende

Schicht enthält vorzugsweise eine o-Naphtochinondiazid-Verbindung (NQD) und ein alkalilösliches Harz. Besonders bevorzugt werden o-Naphtochinondiazidsulfonsäureester oder o-Naphtochinondiazidcarbonsäureester von verschiedenen Hydroxylverbindungen und o-Naphtochinondiazidsulfonsäureamide oder o-Naphtochinondiazidcarbonsäureamide von verschiedenen aromatischen Aminverbindungen.

[0046] Es kommen zwei Varianten von NQD-Systemen in Frage : einkomponentige Systeme und zweikomponentige Systeme. Im letzteren Fall ist die Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe direkt an der phenolischen Hydroxylgruppe eines wasserunlöslichen, alkalilöslichen oder alkaliquellbaren Harzes mit einer phenolischen Hydroxylgruppe gebunden. Vorzugsweise bleiben gewisse phenolische Hydroxylgruppen nicht-substituiert. Als Beispiele für solche Verbindungen sind Phenol, Kresol, Resorcin und Pyrogallol zu nennen. Als Beispiele für bevorzugte wasserunlösliche, alkalilösliche oder alkaliquellbare Harze mit einer phenolischen Hydroxylgruppe sind ein Phenol-Formaldehydharz, ein Kresol-Formaldehydharz, ein Pyrogallol-Acetonharz und ein Resorcin-Benzaldehydharz zu nennen. Typische Beispiele sind u.a. Ester von Napthochinon-(1,2)-diazidosulfonsäure und ein Phenol-Formaldehydharz oder ein Kresol-Formaldehydharz, Ester von Napthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfonsäure und ein Pyrogallol-Acetonharz, wie beschrieben in US-P 3 635 709, sowie Ester von Napthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfonsäure und Resorcin-Pyrogallol-Aceton-Copolykondensate, wie beschrieben in JP KOKAI Nr. Sho 55-76346.

[0047] Beispiele für weitere nutzbare Verbindungen sind mit o-Napthochinondiazidsulfonylchlorid veresterte Polyester mit Hydroxylgruppen als Endgruppen, wie in JP KOKAI Nr. Sho 50/117503 beschrieben, Homopolymere von p-Hydroxystyrol oder Copolymere davon mit anderen copolymerisierbaren Monomeren, die mit o-Napthochinondiazidsulfonylchlorid verestert sind, wie in JP KOKAI Nr. Sho 50/113305 beschrieben, Kondensate von Alkylacrylatacryloyoxyalkylcarbonathydroxyalkylacrylat-Copolymeren mit o-Napthochinondiazidsulfonylchlorid, wie in US-P 3 859 099 beschrieben, Amide von Copolymeren von p-Aminostyrol und damit copolymerisierbaren Monomeren und o-Naphthochinondiazidsulfonsäure oder o-Naphthochinondiazidcarbonsäure, wie in US-P 3 759 711 beschrieben, und Esterverbindungen von Polyhydroxybenzophenon und o-Naphthochinondiazidsulfonylchlorid.

[0048] Diese Verbindungen können zwar gesondert verwendet werden, werden jedoch vorzugsweise als ein Gemisch in Kombination mit einem alkalilöslichen Harz benutzt, um eine lichtempfindliche Schicht zu bilden.

[0049] Bei Verwendung von NQD als Zweikomponentensysteme werden verschiedene niedermolekulare NQD-Sulfonsäure- oder Carbonsäure-Derivate vorwiegend in bestimmten wasserunlöslichen, alkalilöslichen oder alkaliquellbaren Harzen gelöst. Die Harze dienen als polymeres Bindemittel für das NQD. Bei den 4- oder 5- sulfonyl- oder carboxylsubstituierten 1,2-Naphthochinondiaziden handelt es sich vorzugsweise um Ester von 1,2-Naphthochinondiazid-4- oder -5-sulfonsäure oder -carbonsäure mit einer Phenolverbindung mit zumindest zwei phenolischen Hydroxylgruppen, besonders bevorzugt mit einer Phenolverbindung mit zumindest drei phenolischen Hydroxylgruppen. Weitere geeignete 1,2-Naphthochinon-2-diazide sind in GB-A 739 654 und in US-A 4 266 001 beschrieben.

[0050] Bevorzugte wasserunlösliche, alkalilösliche oder alkaliquellbare Harze sind Harze mit phenolischen Hydroxylgruppen, Oximgruppen oder Sulfonamidgruppen. Besonders bevorzugt werden Harze mit phenolischen Hydroxylgruppen und Derivate von Poly(meth)acrylaten mit phenolischer Hydroxylgruppenfunktionalität, die durch Synthese aus z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat hergestellt werden können.

[0051] Ganz besonders bevorzugt werden synthetische Novolakharze und typische Beispiele dafür sind ein Phenolformaldehydharz, ein Kresol-Formaldehydharz und copolykondensierte Phenol-Kresol-Formaldehydharze, wie beschrieben in JP KOKAI Nr. Sho 55-57841.

[0052] Die negativ arbeitende Schicht einer "PS"-Platte enthält vorzugsweise ein Diazoniumsalz, ein Diazoniumharz oder ein Aryldiazosulfonat-Homopolymer oder -Copolymer. Beispiele für niedermolekulare Diazoniumsalze zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind u.a. Benzidintetrazoniumchlorid, 3,3'-Dimethylbenzidintetrazoniumchlorid, 3,3'-Dimethoxybenzidintetrazoniumchlorid, 4,4'-Diaminodiphenylamintetrazoniumchlorid, 3,3'-Diethylbenzidintetrazoniumsulfat, 4-Amindiphenylamindiazoniumsulfat, 4-Amindiphenylamindiazoniumchlorid, 4-Piperidinanilindiazoniumsulfat, 4-Di-ethylaminanilindiazoniumsulfat und oligomere Kondensationsprodukte von Diazodiphenylamin und Formaldehyd. Beispiele für erfindungsgemäß nutzbare Diazoharze sind u.a. Kondensationsprodukte eines aromatischen Diazoniumsalzes als lichtempfindliche Substanz. Solche Kondensationsprodukte sind zum Beispiel beschrieben in DE-P 1 214 086. Die lichtempfindliche oder wärmeempfindliche Schicht enthält vorzugsweise ebenfalls ein Bindemittel, z.B. Polyvinylalkohol.

[0053] Bei Belichtung werden die Diazoharze oder Diazoniumsalze infolge der Vernichtung der Diazoniumgruppen) von wasserlöslich in wasserunlöslich umgewandelt und daneben können die Fotolysepro-

dukte des Diazoharzes den Vernetzungsgrad des polymeren Bindemittels oder Diazoharzes steigern und dabei die Beschichtung selektiv entsprechend einem Bildmuster von wasserlöslich in wasserunlöslich umwandeln. Die nicht-belichteten Bereiche bleiben unverändert, d.h. wasserlöslich.

Belichtungsschritt

[0054] Da das erfindungsgemäße Verfahren sowohl für lichtempfindliche als wärmeempfindliche Materialien geeignet ist, kann als bildmäßige Belichtung sowohl eine Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung als eine Erwärmung vorgenommen werden. Bevorzugte lichtempfindliche Materialien sind UV-empfindliche Materialien, insbesondere UV-empfindliche Materialien, die eine Handhabung bei Tageslicht erlauben. Sehr geeignet, aus ähnlichen Gründen, sind ebenfalls wärmeempfindliche Materialien, die mit einem Thermokopf oder Infrarotstrahlung belichtbar sind. Ein bevorzugtes Belichtungsgerät enthält einen oder mehrere Laser wie ein He/Ne-Laser, ein Ar-Laser oder eine Violettlaserdiode. Ganz besonders bevorzugt ist das für die Belichtung verwendete Licht UV-Laserlicht oder ein nahes Infrarotlicht mit einer Wellenlänge zwischen 700 und 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 – typische Werte liegen zwischen 394 und 1.575 Punkte/cm, oft ausgedrückt in Punkten pro Zoll oder dpi : 1.000 und 4.000 dpi). Auch UV-Lampen, vorzugsweise eine z.B. mittels einer Lichtverstärkerröhre oder einer digitalen Spiegelvorrichtung digital modulierte UV-Lampe, kommt in Frage.

Entwicklungsschritt

[0055] Die Entwicklung einer bildmäßig belichteten erfindungsgemäßen lithografischen Druckplattenvorstufe erfolgt durch Zufuhr einer Verarbeitungsflüssigkeit über das in den bekannten Druckeinheiten einer lithografischen Druckpresse eingebaute Feuchtwerk. Fig. 1 zeigt ein typisches Beispiel für eine solche Einheit, die einen Plattenzylinder **1**, einen Gummituchzylinder **2**, einen Druckzylinder **3**, ein Farbsystem **5** und ein Feuchtsystem **6** umfasst. In der Ausgestaltung von Fig. 1 wird Verarbeitungsflüssigkeit **8** ohne Heranziehung des Farbsystems während einer oder mehrerer Umdrehungen des die (nicht gezeigte) Druckplattenvorstufe tragenden Plattenzylinders **1** mittels Feuchtwalzen auf die Beschichtung der Plattenvorstufe angebracht. Nach eventuellem Wischen oder anderen, im Nachstehenden erörterten Verarbeitungsschritten kann das Farbsystem **5** eingeschaltet und die driografische Druckfarbe oder Single-Fluid-Druckfarbe **9** aus Farbkasten **10** der Druckplatte zugeführt werden. Diese Druckfarbe wird anschließend bildmäßig über Gummituchzylinder **2** auf in Bogen- oder Bahnform durch die Presse gefördertes Papier **4** übertragen.

[0056] Der Entwicklungsschritt kann einen zusätzlichen Schritt, in dem die Platte mit einer Spülflüssigkeit, z.B. Wasser, gespült wird, und einen zusätzlichen Trocknungsschritt, z.B. Heißlufttrocknung oder Infrarotlampentrocknung, umfassen. An den Entwicklungsschritt kann ebenfalls eine Vorbehandlung vorangehen, wie eine Eintauchung der Schicht(en) des Bilderzeugungsmaterials in Wasser oder eine andere Flüssigkeit. Die Spülflüssigkeit und Vorbehandlungsflüssigkeit können Additive enthalten, z.B. Verbindungen zum Einstellen der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Diese Flüssigkeiten können über das gleiche Feuchtwerk wie die Verarbeitungsflüssigkeit zugeführt werden.

[0057] Die Verarbeitungsflüssigkeit und/oder die Spülflüssigkeit wird (werden) vorzugsweise mittels einer Absaugvorrichtung, die die Flüssigkeit zusammen mit aus der entwickelten Beschichtung gelösten Substanzen vom Material absaugt, gesammelt. Die Absaugvorrichtung kann gleichzeitig mit der Zufuhr von Verarbeitungsflüssigkeit oder vorzugsweise nach einem Zeitraum von zumindest 10 s, besonders bevorzugt zwischen 20 und 90 s, während dem die Verarbeitungsflüssigkeit die Beschichtung angreift, eingeschaltet werden. Die Absaugvorrichtung kann einfach ein poröses Material sein, z.B. ein Flüssigkeit absorbierendes Tuch oder Gewebe in Bogen- oder Bahnform. Solch poröses Material kann von einer Rolle abgewickelt und nach Kontakterhaltung mit der Beschichtung des Plattenmaterials auf eine andere Rolle aufgewickelt werden. Für das Sammeln von Verarbeitungsflüssigkeit und/oder Spülflüssigkeit kommt ebenfalls eine Vakuumvorrichtung in Frage. Eine solche Vorrichtung wird deshalb dem Einsatz von porösem Material vorgezogen, weil dadurch das Risiko von Linting (Stauben) von Tüchern sowie das Risiko von mechanischer Beschädigung oder Verschmutzung des lithografischen Trägers verringert wird. Eine geeignete Vakuumvorrichtung ist beschrieben in EP 01 228 871. Die gesammelte Verarbeitungsflüssigkeit und/oder Spülflüssigkeit kann (können) recycelt und zur Verarbeitung und Spülung eines nächsten Bilderzeugungsmaterials wieder verwendet werden.

[0058] Eine bevorzugte Verarbeitungsflüssigkeit ist eine wässrigalkalische Lösung mit einem pH zwischen 7,5 und 14. Die Verarbeitung kann sowohl chemischer als mechanischer Art sein. Bevorzugt wird eine Kombination beider Methoden, z.B. eine Verar-

beitung der Beschichtung mit einer Drehbürste während oder nach Auftrag von Verarbeitungsflüssigkeit. Weitere geeignete mechanische Behandlungen sind u.a. Wischen oder eine Ultraschallbehandlung. Eine mechanische Behandlung ist deshalb vorteilhaft, weil dadurch die chemische Reaktivität der Verarbeitungsflüssigkeit verringert wird, z.B. zum Erniedrigen des pH-Wertes oder der Temperatur der Flüssigkeit.

Single-Fluid-Druckfarbe

[0059] Zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Single-Fluid-Druckfarben sind beschrieben in US 4 045 232 und US 4 981 517. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Single-Fluid-Druckfarbe eine Druckfarbenphase, ebenfalls als hydrophobe oder oleophile Phase bezeichnet, und eine Polyolphase, wie beschrieben in WO 00/32705, deren relevanter Inhalt im Folgenden wiedergegeben wird.

[0060] Die hydrophobe Phase enthält vorzugsweise ein Vinylharz mit Carboxylfunktionalität. Der Begriff "Vinylharz" umfasst Polymere, die durch Kettenreaktionspolymerisation oder Additionspolymerisation über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aus Vinylmonomeren und mit Vinylmonomeren copolymerisierbaren Monomeren hergestellt werden. Typische Vinylmonomere umfassen in nicht-limitativer Weiser Vinylester, Acryl- und Methacrylmonomere und aromatische styrolhaltige Vinylmonomere. Die Vinylpolymere können verzweigt werden, indem in der Polymerisationsreaktion Monomere mit zwei Reaktionsstellen verwendet werden. Sogar ein verzweigtes Vinylpolymer weist noch eine nützliche Löslichkeit auf. Unter "löslich" versteht sich, dass das Polymer mit einem oder mehreren Lösungsmitteln verdünnt werden kann. (kontradiktorisch können Polymere zu unlöslichen dreidimensionalen Netzwerkstrukturen vernetzt werden, die nur in Lösungsmitteln quellbar sind). Trotz der weitgehenden Verzweigung bleiben die verzweigten Vinylharze verdünnbar mit Lösungsmitteln.

[0061] Die carboxylhaltigen Vinylpolymere können durch Polymerisation eines Monomergemisches, das zumindest ein Monomer mit einer Säurefunktion oder zumindest ein Monomer mit einer Gruppe, die infolge der Polymerisation in eine Säuregruppe wie eine Anhydridgruppe umgewandelt wird, enthält, hergestellt werden. Beispiele für Monomere mit einer Säurefunktion oder Anhydridfunktion sind u.a. in nicht-limitativer Weise α,β-ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure, α,β-ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und die Anhydride und Monoester dieser Säuren wie Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure und Derivate von copolymerisierbaren Monomeren mit einer Säurefunktion wie der Hydroxylethylacrylathalbester von Bernsteinsäure.

[0062] Vorzugsweise wird ein Monomer mit einer Säurefunktion wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure oder ein Anhydridmonomer wie Maleinsäureanhydrid oder Itakonsäureanhydrid, das nach der Polymerisation zur Bildung von Säuregruppen hydratiert werden kann, eingebettet. Das Vinylpolymer mit einer Säurefunktion hat vorzugsweise eine Säurezahl von zumindest 3 mg KOH pro Gramm nichtflüchtiges Material, vorzugsweise eine Säurezahl zwischen 6 und 30 mg KOH pro Gramm nicht-flüchtiges Material und ganz besonders bevorzugt eine Säurezahl zwischen 8 und 25 mg KOH pro Gramm nichtflüchtiges Material, bezogen auf das Gewicht an nicht-flüchtigem Material des Vinylpolymers.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Polymere mit einer Säurefunktion wesentlich verzweigt. Die erfindungsgemäß verwendeten Druckfarben enthalten vorzugsweise ein Vinylpolymer, das verzweigt, aber nützlich löslich ist. Die verzweigten Vinylpolymere können durch Zugabe eines Lösungsmittels verdünnt, vielmehr als gequollen, werden. Die Verzweigung kann nach zumindest zwei Verfahren vorgenommen werden. In einem ersten Verfahren wird ein Monomer mit zwei oder mehr polymerisierbaren Doppelbindungen in die Polymerisationsreaktion eingeführt. In einem zweiten Verfahren wird ein Paar von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die jeweils außer der polymerisierbaren Doppelbindung zumindest eine zusätzliche Funktionalität, die mit der zusätzlichen Funktionalität auf dem anderen Monomer zu reagieren vermag, enthalten, während der Polymerisation in das Monomergemisch eingeführt. Zwar tritt die Reaktion der zusätzlichen funktionellen Gruppen vorzugsweise während der Polymerisationsreaktion ein, doch dies gilt nicht als kritische Bedingung und die Reaktion der zusätzlichen funktionellen Gruppen kann ganz oder zum Teil vor oder nach der Polymerisation erfolgen. Eine Verschiedenheit solcher Paare von gegenseitig reaktiven Gruppen ist möglich. Als erläuternde Beispiele für solche Paare von reaktiven Gruppen sind in nicht-limitativer Weise Epoxid- und Carboxylgruppen, Amin- und Carboxylgruppen, Epoxid- und Aminogruppen, Epoxid- und Anhydridgruppen, Amino- und Anhydridgruppen, Hydroxyl- und Carboxyl- oder Anhydridgruppen, Amino- und Säurechloridgruppen, Alkylenimin- und Carboxylgruppen, Organoalkoxysilan- und Carboxylgruppen, Isocyanat- und Hydroxylgruppen, cyclische Carbonatgruppen und Aminogruppen, Isocyanat- und Aminogruppen usw. zu nennen. Ist eine der eingefügten reaktiven Gruppen eine Carboxylgruppe oder Anhydridgruppe, so werden sie in einem ausreichenden Überschuss verwendet, um die erforderliche Carboxylfunktionalität im Vinylharz zu ergeben. Zu spezifischen Beispielen für solche Monomere zählen in nicht-limitativer Weise Glyci-

dyl(Meth)acrylat mit (Meth)acrylsäure, N-alkoxymethylierte Acrylamide (die mit sich selbst reagieren) wie N-isobutoxymethyliertes Acrylamid, γ-Methacryloxytrialkoxysilan (das mit sich selbst reagiert) und Kombinationen derselben.

[0064] Vorzugsweise wird das Vinylharz mit zumindest einem Polymer mit zwei oder mehr polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Bindungen polymerisiert und besonders bevorzugt mit zwei bis etwa vier polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Bindungen. Erläuternde Beispiele für Monomere mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Gruppen sind in nicht-limitativer Weise u.a. (Meth)acrylatester von Polyolen wie 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Tetramethylolmethantetra(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat, Dipentaerythrithexa(meth)acrylat, Alkylenglycoldi(meth)acrylate und Polyalkylenglycoldi(meth)acrylate, wie Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Butylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat und Polyethylenglycoldi(meth)acrylat, Divinylbenzol, Allylmethacrylat, Diallylphthalat, Diallylterephthalat und dergleichen, die einzeln oder in Kombinationen von zwei oder mehr verwendet werden können. Aus obiger Reihe werden Divinylbenzol, Butylenglycoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Pentaerythrittetraacrylat besonders bevorzugt und wird Divinylbenzol ganz besonders bevorzugt.

[0065] Das verzweigte Vinylpolymer wird vorzugsweise polymerisiert mit zumindest 0,008 Äquivalenten von zumindest einem Monomer mit zumindest zwei ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Bindungen pro 100 g polymerisiertes Monomer oder 0,004 Äquivalenten pro 100 g polymerisiertes Monomer von jedem von zwei Monomeren, die außer einer ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Bindung gegenseitig reaktive Gruppen enthalten. Das verzweigte Vinylpolymer wird vorzugsweise mit 0,012 bis 0,08 Äquivalenten und besonders bevorzugt mit 0,016 bis 0,064 Äquivalenten des bzw. der polyfunktionellen Monomers bzw. Monomere mit zumindest zwei ethylenisch ungesättigten polymerisierbaren Bindungen oder des Paars von Monomeren mit einer Polymerisationsbindung und einer zusätzlichen, damit reaktiven Gruppe pro 100 g polymerisiertes Monomer polymerisiert.

[0066] Das polyfunktionelle Monomer oder die polyfunktionellen Monomere hat bzw. haben vorzugsweise zwischen zwei und vier ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Bindungen und besonders bevorzugt zwei ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Bindungen. In einer Ausführungsform erfolgt die Herstellung des verzweigten Vinylharzes vorzugsweise durch Polymerisation eines Gemisches aus Monomeren, das zwischen 0,5% und 6%, besonders bevorzugt zwischen 1,2% und 6%, ganz besonders bevorzugt zwischen 1,2% und 4%, und sogar noch mehr bevorzugt zwischen 1,5% und 3,25% Divinylbenzol, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierten Monomere, enthält. (handelsübliche Klassen von Divinylbenzol sind u.a. monofunktionelles und/oder nicht-funktionelles Material. Die zum Erhalten der angegebenen Prozentsätze benötigte Menge des handelsüblichen Materials muss berechnet werden. So würde zum Beispiel 5 Gew.-% eines Materials, das aus 80 Gew.-% Divinylbenzol und 20 Gew.-% monofunktionellen Monomeren besteht, 4 Gew.-% des Divinylbenzolanteils ergeben).

[0067] Die optimale Menge im Polymerisationsgemisch an (1) Divinylbenzol oder einem anderen Monomer mit zumindest zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Bindungen oder (2) eines Paars von Monomeren mit einer polymerisierbaren Gruppe und einer zusätzlichen damit reaktiven Gruppe hängt in bestimmtem Maße von den jeweiligen Reaktionsbedingungen wie der Geschwindigkeit der Zugabe der Monomere während der Polymerisation, der Löslichkeit des gebildeten Polymers im gewählten Reaktionsmedium, der Menge der Monomere, bezogen auf das Reaktionsmedium, der Halbwertszeit des gewählten Initiators bei Reaktionstemperatur und der Gewichtsmenge des Initiators, bezogen auf die Monomere, ab und kann durch einfache Prüfung ermittelt werden.

[0068] Weitere Monomere, die zusammen mit den polyfunktionellen Monomeren und den Monomeren mit einer Säurefunktion (oder Monomeren mit Gruppen, die nachher in Säuregruppen umgewandelt werden können) polymerisiert werden können, sind in nicht-limitativer Weise u.a.

[0069] Ester von α,β-ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Ester von Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure, α,β-ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und die Anhydride, Monoester und Diester dieser Säuren, Vinylester, Vinylether, Vinylketone und aromatische oder heterocyclische alifatische Vinylverbindungen. Typische Beispiele für geeignete Ester von Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure sind in nicht-limitativer Weise u.a. die Ester, die durch Reaktion mit gesättigten alifatischen und cycloalifatischen Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten werden, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Lauryl-, Stearyl-, Cyclohexyl-, Trimethylcyclohexyl-, Tetrahydrofurfuryl-, Stearyl-, Sulfoethyl- und Isobornylacrylate, -methacrylate und -crotonate und Polyalkylenglycolacrylate und -methacrylate. Zu typischen Beispielen für andere ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Monomere

zählen in nicht-limitativer Weise Verbindungen wie Fumarsäure-, Maleinsäure- und Itakonsäureanhydride, Monoester und Diester mit Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol und tert.-Butanol. Zu typischen Beispielen für polymerisierbare Vinylmonomere zählen in nicht-limitativer Weise Verbindungen wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylether wie Vinylethylether, Vinyl- und Vinylidenhalogenide und Vinylethylketon. Zu typischen Beispielen für aromatische oder heterocyclische alifatische Vinylverbindungen zählen in nicht-limitativer Weise Verbindungen wie Styrol, α-Methylstyrol, Vinyltoluol, tert.-Butylstyrol und 2-Vinylpyrrolidon. Bei der Auswahl der Monomere richtet man sich nach verschiedenen Faktoren, die in der Regel bei der Herstellung von Druckfarbenlacken berücksichtigt werden, wie dem erwünschten Einfrierpunkt und der erwünschten Verdünnbarkeit des erhaltenen Polymers im Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem der Druckfarbenzusammensetzung.

[0070] Die bevorzugten Vinylpolymere können nach herkömmlichen Techniken wie Radikalpolymerisation in einem Semi-Batch-Verfahren hergestellt werden. Die Monomere, der (die) Initiator(en) und das (die) eventuelle(n) Kettenübertragungsmittel können zum Beispiel bei gesteuerter Geschwindigkeit in einem Semi-Batch-Verfahren in einen geeigneten beheizten, mit Lösungsmittel beladenen Reaktor eingegeben werden. Typische Quellen von freien Radikalen sind organische Peroxide, wie u.a. Dialkylperoxide, wie Di-tert.-butylperoxid und Dicumylperoxid, Peroxyester, wie tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und tert.-Butyl-peroxypivalat, Peroxycarbonate und Peroxydicarbonate, wie tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat und Dicyclohexylperoxydicarbonat, Diacylperoxide, wie Dibenzoylperoxid und Dilauroylperoxid, Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid, Ketonperoxide, wie Cyclohexanonperoxid und Methylisobutylketonperoxid, und Peroxyketale, wie 1,1-bis-(tert.-Butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan und 1,1-bis-(tert.-Butylperoxy)-cyclohexan, sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis-(2-methylbutannitril), 2,2'-Azobis-(2-methyl)-propionitril und 1,1'-Azobis-(cyclohexancarbonitril). Organische Peroxide werden bevorzugt. Besonders bevorzugt wird tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat. Es können ebenfalls Kettenübertragungsmittel bei der Polymerisation benutzt werden. Typische Kettenübertragungsmittel sind Mercaptane wie Octylmercaptan, n- oder tert.-Dodecylmercaptan, Thiosalicylsäure, Mercaptocarbonsäuren wie Mercaptoessigsäure und Mercaptopropionsäure und deren Ester und Mercaptoethanol, halogenierte Verbindungen und dimeres α-Methylstyrol. Vorzugsweise wird wegen des Geruches und anderer Nachteile auf die Einbettung eines Kettenübertragungsmittels verzichtet. Die Wahl des Initiators und der Initiatormenge hängt von den Fachleuten bekannten Faktoren wie der Reaktionstemperatur, der Menge und dem Typ des Lösungsmittels (im Falle einer Lösungspolymerisation), der Halbwertszeit des Initiators usw. ab.

[0071] Die Additionspolymerisation wird in der Regel in einer Lösung bei einer Temperatur zwischen 20°C und 300°C, vorzugsweise zwischen 150°C und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 160°C und 165°C vorgenommen. Vorzugsweise erfolgt die Polymerisation bei etwa der gleichen Reaktionstemperatur und unter Verwendung des (der) gleichen Initiators (Initiatoren). Der Initiator soll so gewählt werden, dass dessen Halbwertszeit bei der Reaktionstemperatur vorzugsweise nicht mehr als dreißig Minuten, besonders bevorzugt nicht mehr als fünf Minuten und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als zwei Minuten beträgt. Besonders bevorzugt werden Initiatoren mit einer Halbwertszeit von weniger als eine Minute bei einer Temperatur zwischen 150°C und 200°C. In der Regel kann dann eine größere Menge des verzweigenden Monomers eingebettet werden, wenn die Halbwertszeit des Initiators kürzer und/oder die Initiatormenge höher ist. Die Bindemittel für das Vinylpolymer in der Druckfarbe weisen vorzugsweise keinen oder einen beschränkten Gehalt an restlichem (nicht-reagiertem) Monomer auf. Die Vinylbindemittel sind insbesondere wesentlich frei von restlichem Monomer, d.h. enthalten weniger als 0,5 Gew.-% restliches Monomer, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% restliches Monomer, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymerisierten Monomere.

[0072] In einem Semi-Batch-Verfahren werden das Monomer und der Initiator über einen bestimmten Zeitraum, vorzugsweise bei konstanter Geschwindigkeit, in den Polymerisationsreaktor eingegeben. Die Zugabegeschwindigkeit liegt in der Regel zwischen 1 und 10 h und Zugabegeschwindigkeiten zwischen 3 und 5 h sind üblich. Längere Zugabegeschwindigkeiten ergeben in der Regel niedrigere zahlendurchschnittliche Molekulargewichte. Niedrigere zahlendurchschnittliche Molekulargewichte sind ebenfalls erhältlich durch Steigerung des Verhältnisses von Lösungsmittel zu Monomer oder durch Verwendung eines stärkeren Lösungsmittels für das erhaltene Polymer.

[0073] In der Regel weist das in der Druckfarbe verwendete verzweigte Vinylpolymer ein niedriges Zahlenmittel des Molekulargewichts und eine breite Polydispersität auf. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts eines in der Druckfarbe verwendeten Vinylharzes können nach allgemein anerkannten Methoden durch Gelpermeationschromatografie auf der Basis einer Eichung mit Polystyrol-Standards, die für bis zu 6.000.000 gewichtsdurchschnittliche Molekulargewichte verfügbar sind, ermittelt werden. Die Polydispersität wird als das M_w/M_n-Verhältnis definiert. In ei-

ner bevorzugten Ausführungsform weist das Vinylpolymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von zumindest 1.000, besonders bevorzugt zumindest 2.000 auf. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts beträgt vorzugsweise ebenfalls weniger als 15.000, besonders bevorzugt weniger als 10.000 und ganz besonders bevorzugt weniger als 8.500. Vorzugsweise liegt M_n zwischen 1.000 und 10.000, besonders bevorzugt zwischen 2.000 und 8.500 und ganz besonders bevorzugt zwischen 4.000 und 8.000. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts soll zumindest 30.000, vorzugsweise zumindest 100.000 betragen. Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) beträgt vorzugsweise bis zu 60.000.000, wobei die Bestimmung durch GPC gegen einen verfügbaren Standard mit 6.000.000 gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewichten erfolgt. M_w liegt vorzugsweise zwischen 30.000 und 55.000.000, besonders bevorzugt zwischen 100.000 und 1.000.000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 100.000 und 300.000. Harze mit einer sehr hohen, durch GPC erkennbaren Schulter des Molekulargewichts in der Kurve (mehr als 45.000.000) werden aufgrund des M_w-Bereichs zwischen 100.000 und 300.000 vorzugsweise vermieden. Die Polydispersität – d.h. das M_w/M_n-Verhältnis – kann bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 1.000 betragen. Die Polydispersität beträgt vorzugsweise zumindest 15, besonders bevorzugt zumindest 50. Die Polydispersität liegt vorzugsweise zwischen 15 und 1.000, besonders bevorzugt zwischen 50 und 800.

[0074] Der theoretische Einfrierpunkt kann nach den Fachleuten allgemein bekannten Verfahren durch Auswahl und Aufteilung der üblichen Faktoren eingestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der theoretische T_g über Zimmertemperatur und vorzugsweise beträgt der theoretische T_g zumindest 60°C, besonders bevorzugt zumindest 70°C. In den erfindungsgemäßen Verfahren und Zusammensetzungen verwendet man vorzugsweise Vinylpolymere mit einem T_g von 50°C bis 125°C, besonders bevorzugt zwischen 60°C und 100°C, ganz besonders bevorzugt zwischen 70°C und 90°C.

[0075] In einer Ausführungsform der Single-Fluid-Druckfarbe wird das Vinylpolymer mit einer Säurefunktion, das ein verzweigtes Vinylpolymer sein kann, mit anderen Harzen in der Druckfarbenzusammensetzung kombiniert. Beispiele für geeignete andere Harze, die mit dem Vinylpolymer mit einer Säurefunktion kombiniert werden können, sind in nicht-limitativer Weise u.a. Polyester- und Alkydharze, Phenolharze, Kolofoniumharze, Celluloseharze und Derivate dieser Stoffe wie kolofoniummodifizierte Phenolharze, phenolmodifizierte Kolofoniumharze, kohlenwasserstoffmodifizierte Kolofoniumharze, ein maleinsäuremodifiziertes Kolofoniumharz, fumarsäuremodifizierte Kolofoniumharze, Kohlenwasserstoffharze, andere Acryl- oder Vinylharze, Polyamidharze usw. Diese Harze oder Polymere können in einer Menge zwischen etwa 6 Gewichtsteilen und etwa 1 Gewichtsteil, bezogen auf das Vinylpolymer mit einer Säurefunktion und auf der Basis des Gewichts von nicht-flüchtigem Material in den Harzen, verwendet werden.

[0076] Außer dem Vinylharz mit einer Säurefunktion und einem eventuellen zweiten Harz enthalten die Druckfarbenzusammensetzungen vorzugsweise ein oder mehrere Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Single-Fluid-Druckfarbe bildet das verzweigte Vinylharz eine Lösung oder Scheinlösung ohne sichtbare Trübung in dem Lösungsmittel oder den Lösungsmitteln der Druckfarbenzusammensetzung.

[0077] Der Lösungsmitteltyp und die Menge Lösungsmittel richten sich nach der erwünschten Viskosität, Konsistenz und Klebrigkeit der Druckfarbe. In der Regel verwendet man für Druckfarben, die während des lithografischen Druckvorgangs in Kontakt mit Gummiteilen wie Gummiwalzen kommen, nicht-oxygenierte Lösungsmittel oder Lösungsmittel mit niedrigen Kauri-Butanol-Werten (KB-Werten), die nicht auf das Gummi einwirken. Zu geeigneten Lösungsmitteln für in Kontakt mit Gummiteilen kommende Druckfarben zählen in nicht-limitativer Weise alifatische Kohlenwasserstoffe wie Erdöldestillatfraktionen und normale und Isoparaffin-Lösungsmittel mit beschränktem aromatischem Charakter. Geeignet sind zum Beispiel Erdölmitteldestillatfraktionen wie die unter dem Handelsnamen Magie Sol durch Magie Bros. Oil Company, eine Tochtergesellschaft der Pennsylvania Refining Company, Franklin Park, Ill., und unter dem Handelsnamen ExxPrint durch Exxon Chemical Co., Houston, Texas, und Golden Bear Oil Specialties, Oildale, Calif., Total Petroleum Inc., Denver, Colo., und Calumet Lubricants Co., Indianapolis, Ind. erhältlichen Erdölmitteldestillatfraktionen. Zusätzlich oder als Alternative können Sojaöl oder andere pflanzliche Öle verwendet werden.

[0078] Bei Verwendung von nicht-oxygenierten Lösungsmitteln wie den obengenannten muss in der Regel eine zulängliche Menge von zumindest einem Monomer mit einer wesentlichen Affinität zu alifatischen Lösungsmitteln eingebettet werden, um die erwünschte Löslichkeit des bevorzugten verzweigten Vinylpolymers zu erhalten. In der Regel können zu diesem Zweck Acrylsäureestermonomere mit zumindest sechs Kohlenstoffatomen im Alkoholanteil des Esters oder Styrols oder alkylierten Styrols wie tert.-Butylstyrol in die polymerisierten Monomere eingebettet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine Druckfarbenzusammensetzung mit nicht-oxygenierten Lösungsmitteln ein verzweigtes Vinylharz, das aus einem Monomergemisch, das zumindest 20%, vorzugsweise zwischen 20% und 40%, und besonders bevorzugt zwischen 20% und 25% ei-

nes die alifatische Löslichkeit fördernden Monomers wie Stearylmethacrylat oder t.-Butylstyrol und vorzugsweise Stearylmethacrylat enthält, polymerisiert ist. Vorzugsweise werden ebenfalls zumindest 55% Styrol, vorzugsweise zwischen 55% und 80% Styrol und besonders bevorzugt zwischen 60% und 70% Styrol zugegeben. Wenn verlangt können auch Methylmethacrylat oder andere Monomere zur Verringerung der Verträglichkeit in einem alifatischen Lösungsmittel verwendet werden. Alle Prozentsätze verstehen sich in Gewicht, bezogen auf das Gesamtgewicht des polymerisierten Monomergemisches. Zu bevorzugten Monomerzusammensetzungen für Vinylpolymere für lithografische Druckfarben zählen ein (Meth)acrylsäureester eines Alkohols mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Stearylmethacrylat, Styrol, Divinylbenzol und (Meth)acrylsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein verzweigtes Vinylpolymer für eine lithografische Druckfarbe hergestellt, das zwischen 15 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-%, und 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-%, eines (Meth)acrylsäureesters eines Alkohols mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere Stearylmethacrylat, und zwischen 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 Gew.-%, und 80 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-%, eines Styrolmonomers, insbesondere Styrol selbst, eine wie oben angegebene Menge Divinylbenzol und zwischen 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 Gew.-%, und 5 Gew.-%, vorzugsweise 4 Gew.-%, einer Acrylsäure oder besonders bevorzugt einer Methacrylsäure enthält.

[0079] Das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch weist vorzugsweise einen Siedepunkt von zumindest 100°C und vorzugsweise nicht mehr als 550°C auf. Bei Offsetdruckfarben können Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mehr als 200°C verwendet werden. Zusammensetzungen von neuen Druckfarben enthalten in der Regel zwischen 20 und 85 Gew.-% an Lösungsmitteln wie Mineralölen, pflanzlichen Ölen und hochsiedenden Erdöldestillaten. Die Menge Lösungsmittel variiert auch je nach Typ der Zusammensetzung der Druckfarbe (d.h. dient die Druckfarbe für Zeitungsdruck, Heatsetdruck, Bogendruck usw.?), Art des benutzten Lösungsmittels und anderen den Fachleuten bekannten Faktoren. Der Lösungsmittelgehalt für lithografische Druckfarben beträgt in der Regel bis zu 60%, wobei eventuelle Öle als Teil des Lösungsmittelsystems betrachtet werden. In der Regel enthält die lithografische Druckfarbe zumindest 35% Lösungsmittel. Beim Zusammensetzen der bevorzugten Single-Fluid-Druckfarbe sind diese Lacke oder Bindemittel, wozu die verzweigten Vinylharze gehören, in der Regel klare Scheinlösungen.

[0080] Die Zusammensetzungen der Druckfarbe enthalten in der Regel ein oder mehrere Pigmente. Die Anzahl und die Art der Pigmente werden durch die Art der zusammenzusetzenden Druckfarbe bestimmt. Druckfarbenzusammensetzungen für Zeitungsdruck enthalten in der Regel nur ein oder ein Paar Pigmente wie Russ, während Druckfarben für Tiefdruck ein mehr kompliziertes Pigmentsystem enthalten können und in vielen Farben, wie Farben mit Spezialeffekten wie einem Perlglanzeffekt oder Metalleffekt, zusammengesetzt werden können. Lithografische Druckfarben werden in der Regel in vier Farben (Magenta, Gelb, Schwarz und Cyan) verwendet und können so zusammengesetzt werden, dass ein Perlglanzeffekt oder Metalleffekt erzielt wird. Für die erfindungsgemäßen Druckfarbenzusammensetzungen kommen alle beliebigen handelsüblichen anorganischen und organischen Pigmente in Frage. Die Zusammensetzungen können ebenfalls als Überdrucklacke oder Überdruckfirnisse benutzt werden. Die Überdrucklacke (Lufttrocknung) oder Überdruckfirnisse (Härtung) sollen klar oder durchsichtig sein. Deshalb kommen undurchsichtige Pigmente nicht in Frage.

[0081] Erfindungsgemäß verwendete Zusammensetzungen von lithografischer Druckfarbe werden vorzugsweise als Single-Fluid-Druckfarben mit einem Dispersionsmittel auf Ölbasis, das das Vinylbindemittel mit einer Säurefunktion enthält, und einer dispersen, ein flüssiges Polyol enthaltenden Polyolphase zusammengesetzt. Die Vinylpolymerphase ist relativ stabil gegenüber der Polyolphase. Die Stabilität reicht, um eine Trennung der zwei Phasen im Feuchtwasser zu verhüten. Während des Auftrags der Druckfarbe bricht aber die Emulsion und gelangt das Polyol an die Oberfläche, wo es die Bereiche der Druckplatte, die keine Druckfarbe anziehen dürfen, benetzt. Druckfarben, die im Feuchtwasser stabil sind, aber schnell brechen und daraufhin getrennt auf die Platte gelangen, sichern einen sauberen Druck ohne Fleckenbildung und gleichmäßige Übertragungseigenschaften. Eine geeignete Stabilität kann ebenfalls von der Art des gewählten Vinylpolymers mit einer Säurefunktion und des gewählten Polyols abhängen. Die Säurezahl und das Molekulargewicht können so eingestellt werden, dass die erwünschte Stabilität erzielt wird.

[0082] Vinylharze mit höherer Säurezahl können in niedrigeren Mengen benutzt werden, allerdings darf die Säurezahl nicht übermäßig hoch sein, um zu vermeiden, dass das Vinylpolymer nicht genügend löslich im Kohlenwasserstofflösungsmittel ist. In der Regel wird davon ausgegangen, dass eine Zunahme der Säurezahl des Vinylharzes mit einer Säurefunktion mit einer Abnahme der Menge eines solchen Harzes in der hydrophoben Phase einhergehen soll.

[0083] Polyethylenglycololigomere wie Diethylenglycol, Triethylenglycol und Tetraethylenglycol sowie Ethylenglycol, Propylenglycol und Dipropylenglycol sind Beispiele für flüssige Polyole, die für die Polyolphase der erfindungsgemäß benutzten Single-Flu-

id-Druckfarbe bevorzugt werden. Selbstverständlich kann die Polyolphase aus einem Gemisch aus verschiedenen flüssigen Polyolen bestehen. In der Regel werden Vinyl- oder Acrylpolymere mit niedrigerer Säurezahl in Kombination mit Polyolen mit höherem Molekulargewicht verwendet. Die Polyolphase kann sonstige Materialien enthalten. Eine schwache Säure wie Zitronensäure, Weinsäure oder Gerbsäure oder eine schwache Base wie Triethanolamin kann in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% und 2 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung der Druckfarbe, verwendet werden. Gewisse Salze wie Magnesiumnitrat können in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,08 Gew.-% und 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung der Druckfarbe, verwendet werden, um zu dem Schutz der Platte und der Verlängerung der Lebensdauer der Platte beizutragen. Zwecks einer besseren Benetzung der Platte darf ein Netzmittel wie Polyvinylpyrrolidon zugesetzt werden. Die Menge Polyvinylpyrrolidon, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung der Druckfarbe, variiert zwischen 0,5 Gew.-% und 1,5 Gew.-%.

[0084] Es können Single-Fluid-Druckfarben zusammengesetzt werden, die zwischen 5 Gew.-% und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.-% und 35 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 20 Gew.-% und 30 Gew.-% Polyolphase, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung der Druckfarbe, enthalten. Wenn nicht ein anderes Kühlmittel vorgesehen wird, wird vorzugsweise eine solche Menge Polyol in der Druckfarbenzusammensetzung verwendet, dass die Druckplatte auf einer betriebsmäßig akzeptabel kühlen Temperatur gehalten wird. Die erforderliche Menge Polyolphase zum Erhalten guter Tönungs- und Druckergebnisse ist abhängig vom benutzten Plattentyp und kann durch einfache Prüfung ermittelt werden. Es kann bis zu 4 oder 5 Gew.-% Wasser im Polyolphasengemisch verwendet werden, um das Lösen oder Homogenisieren der Ingredienzien der Polyolphase zu unterstützen.

[0085] Fachleute sind sich bewusst, dass andere den Fachleuten bekannte Additive in den erfindungsgemäß verwendeten Druckfarbenzusammensetzungen verwendet werden können, solange solche Additive die Vorteile der vorliegenden Erfindung nicht in wesentlichem Maße beeinträchtigen. Erläuternde Beispiele für solche Additive sind in nicht-limitativer Weise Stockpunkterniedriger, Tenside, Netzmittel, Wachse, Emulgatoren und Dispersionsmittel, Entschäumungsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Trockenstoffe (z.B. für Zusammensetzungen mit pflanzlichen Ölen), Fließmittel und andere Modifikatoren der rheologischen Eigenschaften, Glanzverbesserer und Antiabsetzmittel. Eventuelle Additive werden in der Regel in einer Menge von zumindest 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Druckfarbenzusammensetzung, verwendet und können in einer Menge von 7 Gew.-% oder mehr, bezogen auf die Druckfarbenzusammensetzung, verwendet werden.

[0086] Die obenbeschriebenen Zusammensetzungen sind besonders geeignet zur Verwendung bei lithografischen Anwendungen, wie u.a. in nicht-limitativer Weise als Heatset-Farben, Zeitungsfarben und Bogenoffsetfarben. Offsetdruckverfahren, bei denen die Druckfarben eingesetzt werden können, sind den Fachleuten allgemein bekannt und sind in vielen Veröffentlichungen beschrieben.

BEISPIELE

Herstellung einer Heatset-Single-Fluid-Druckfarbe

1. Herstellung eines Vinyllacks

[0087] Eine Menge von 44,19 Gewichtsteilen Ketrul 220 (Erdölmitteldestillatfraktion, Warenzeichen von Total Petroleum, Inc.) wird in einen mit einem Rührer, einem Stickstoffeinlass, einem Rückflusskühler mit totalem Rückfluss und einem Monomereinlass bestückten Glasreaktor eingefüllt. Das Lösungsmittel wird unter Rühren unter Stickstoff-Schutzgas auf 160°C erhitzt. Ein Monomergemisch aus 36,01 Gewichtsteilen Styrol, 12,27 Gewichtsteilen Stearylmethacrylat, 2,62 Gewichtsteilen Divinylbenzol, 1,89 Gewichtsteilen Methacrylsäure und 2,79 Gewichtsteilen t.-Butylperoxyisopropylcarbonat (75%ige Lösung in Lackbenzinen) wird über 3 h hinweg dem Reaktor zugegeben. Nach beendeter Zugabe des Monomers werden 0,23 Gewichtsteile t.-Butyl-peroxyisopropylcarbonat über einen Zeitraum von 15 Minuten zugesetzt. Die Temperatur wird zusätzliche 2 h auf 160°C gehalten, um eine vollständige Umwandlung des Monomers in ein Polymer zu erhalten.

[0088] Die gemessene Menge nicht-flüssiges Material (NVM) beträgt 55%. Die %-Umsetzung, gemessen als NVM geteilt durch den Prozentsatz des Gesamtgewichtes an Monomeren, beträgt 100,1. Die Säurezahl der Lösung beträgt 12,0 mg KOH/g. Die Viskosität beträgt 30 Stoke (Blasenrohr, 54,4°C). Die Lösungsmitteltoleranz beträgt 230% und die NVM beim Trübungspunkt beträgt 16,7%.

2. Herstellung von Single-Fluid-Druckfarbe

[0089] 58,0 g des folgenden Gemisches A werden unter Rühren zu 142,0 g des folgenden Gemisches B gegeben. Die Druckfarbenzusammensetzung wird 20 Minuten lang bei konstant unter 60°C gehaltener Temperatur in einem Wirbel in einem Dispergiergerät gemischt. Die Druckfarbenzusammensetzung weist eine Laray-Einzelfallzeit zwischen 14 und 17 s für 500 g bei 30°C auf.

Gemisch A : Nach Vermischen von 181,0 g Diethylenglycol, 8,0 g Wasser, 0,4 g Zitronensäure und 0,4 g Magnesiumnitrat in einem Glasbecher,

bis eine klare Lösung erhalten wird, werden 191,2 g Diethylenglycol zugesetzt und vermischt, bis eine homogene Lösung erhalten wird.
Gemisch B : 46,0 g des obengenannten Vinyllacks, 4,0 g Blue Flush 12-FH-320 (Warenzeichen von CDR Corporation, Elizabethtown, Ky.), 1,0 g technisches Sojaöl (Warenzeichen von Cargill, Chicago, Ill.) und 0,6 g eines Antioxidans werden in einem Schnellrührer vermischt.

[0090] Unter Vermischen werden 34,4 g einer Kohlenwasserstoffharzlösung (60% LX-2600 in EXX-Print 283D, Warenzeichen von Neville), 27,0 g eines Russes (CSX-156, Warenzeichen von Cabot Corp.) und 1,0 g eines Polytetrafluorethylenwachses (Pinnacle 9500D, Warenzeichen von Carrol Scientific) zugegeben. Das Mischen erfolgt über 30 Minuten hinweg bei hoher Mischgeschwindigkeit bei 149°C. Danach wird die Mischgeschwindigkeit verringert und werden 27,0 g EXX-Print 588D (Warenzeichen von Exxon) zugegeben. Das Vorgemisch wird dann in einer Kugelmühle zu einem geeigneten Gemisch zermahlen.

[0091] Gemisch B weist eine Laray-Viskosität zwischen 180 und 240 Poise und eine Laray-Ausbeute zwischen 800 und 1.200 auf (Messung nach dem ASTM D4040-Testverfahren : Potenzgesetz –3 k, 1,5 k, 0,7 k, 0,3 k). Gemisch B wird 1 Minute bei 1.200 TpM auf dem Inkometer für ein Messergebnis von 25 bis 29 Einheiten geprüft.

Belichtung und Entwicklung von Plattenvorstufen

[0092] Als vergleichendes Beispiel werden zwei im Handel erhältliche lithografische Plattenmaterialien, die eine alkalische Entwicklung erfordern, bildmäßig belichtet und in einem herkömmlichen Entwicklungsgerät entwickelt

– Thermostar™ P970, ein positiv arbeitendes Thermomaterial (Warenzeichen von Agfa-Gevaert), wird bei 140 TpM und einer Leistung von 5,4 Watt in einem Creo Trendsetter™ 3244T belichtet und mit EP26 in einem Autolith™-Entwicklungsgerät (beide Produkte von Agfa-Gevaert) entwickelt.
– N61, eine negativ arbeitende UV-empfindliche "PS"-Platte (Warenzeichen von Agfa-Gevaert), wird in einem CDL1502i-UV-Kontaktkopiergerät bei einer Leistung von 600E Stand 3 belichtet und mit EN232-Entwickler in einem Autolith™-Entwicklungsgerät entwickelt (alle sind Materialien von Agfa-Gevaert).

[0093] In einem zweiten Satz von Experimenten werden diese beiden Materialien ebenfalls erfindungsgemäß entwickelt, wobei die wie oben beschrieben belichteten Plattenvorstufen auf einen Plattenzylinder einer Heidelberg GTO46-Druckpresse aufgespannt werden und dann der gleiche Entwickler wie in den vergleichenden Beispielen über das Feuchtwerk angebracht wird. Nach Entwicklung wird jede Platte ebenfalls durch Wischen mit Wasser gewässert.

Druck

[0094] Die vergleichenden, in herkömmlicher Weise entwickelten Platten werden in eine GTO46-Druckpresse eingespannt und unter Verwendung von K+E 800 Skinnex als Druckfarbe und einer 4%igen wässrigen, 10% Isopropanol enthaltenden Combifix-Lösung von Hostman Steinberg als Feuchtwasser wird ein Druckzyklus von 5.000 Kopien gestartet.

[0095] Auch mit den erfindungsgemäß über das Feuchtwerk auf der Presse (on press) entwickelten Druckplatten wird ein Druckzyklus von 5.000 Kopien gestartet. Während des Drucks wird die obenbeschriebene Single-Fluid-Druckfarbe ohne Feuchtwasser verwendet.

[0096] Die Druckqualität der Platten wird durch Messung des Punktzuwachses auf Rasterflächen mit einer Flächendeckung von 10%, 40% und 70% gemessen. Auch die Fleckenbildung (Farbanziehung in Nicht-Bildflächen) wird ausgewertet und es wird eine allgemeine visuelle Überprüfung der Qualität der Abzüge vorgenommen. Die erfindungsgemäßen Entwicklungsverfahren ergeben Platten mit einer Qualität, die sehr vergleichbar ist mit der Qualität der in herkömmlicher Weise hergestellten Platten.

Patentansprüche

1. Ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Druckverfahren:
(i) Bereitstellen einer lithografischen Druckplattenvorstufe, die einen Träger und eine wärmeempfindliche oder lichtempfindliche Beschichtung enthält,
(ii) bildmäßige Belichtung oder Erwärmung der Beschichtung,
(iii) vor Schritt (ii) oder (iv), das Einspannen der lithografischen Druckplattenvorstufe in eine Druckeinheit einer Druckpresse, wobei die Druckeinheit ein Feuchtwerk und ein Farbsystem umfasst,
(iv) Entwicklung durch Zufuhr einer Verarbeitungsflüssigkeit auf die Beschichtung über das Feuchtwerk, wobei eine lithografische Druckplatte erhalten wird, und
(v) Drucken durch Zufuhr von Single-Fluid-Druckfarbe oder driografischer Druckfarbe auf die lithografische Druckplatte über das Farbsystem.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lithografische Druckplattenvorstufe während Schritt (ii) mit Ultraviolettlicht oder Infrarotlicht belichtet wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Be-

schichtung während der bildmäßigen Belichtung nicht in weitgehendem Maße ablatiert wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger eine hydrophile Oberfläche aufweist oder mit einer hydrophilen Schicht beschichtet ist und die Beschichtung hydrophob ist oder durch die Belichtung hydrophob gemacht wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verarbeitungsflüssigkeit eine wässrigalkalische Lösung ist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung während oder nach dem Entwicklungsschritt mechanisch gewischt oder gebürstet wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die lithografische Druckplatte zwischen Schritt (iv) und Schritt (v) durch Zufuhr von Wasser oder einer wässrigen Lösung gewässert wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verarbeitungsflüssigkeit und alle aus der Beschichtung gelösten Substanzen durch eine Absaugvorrichtung gesammelt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Absaugvorrichtung ein Flüssigkeit absorbierendes Tuch oder Gewebe ist.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Single-Fluid-Druckfarbe eine Emulsion ist, die folgende Bestandteile enthält
– eine dispergierende Druckfarbenphase, die ein Vinylharz mit einer Säurefunktion enthält, und
– eine disperse Polyolphase, die ein flüssiges Polyol enthält.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

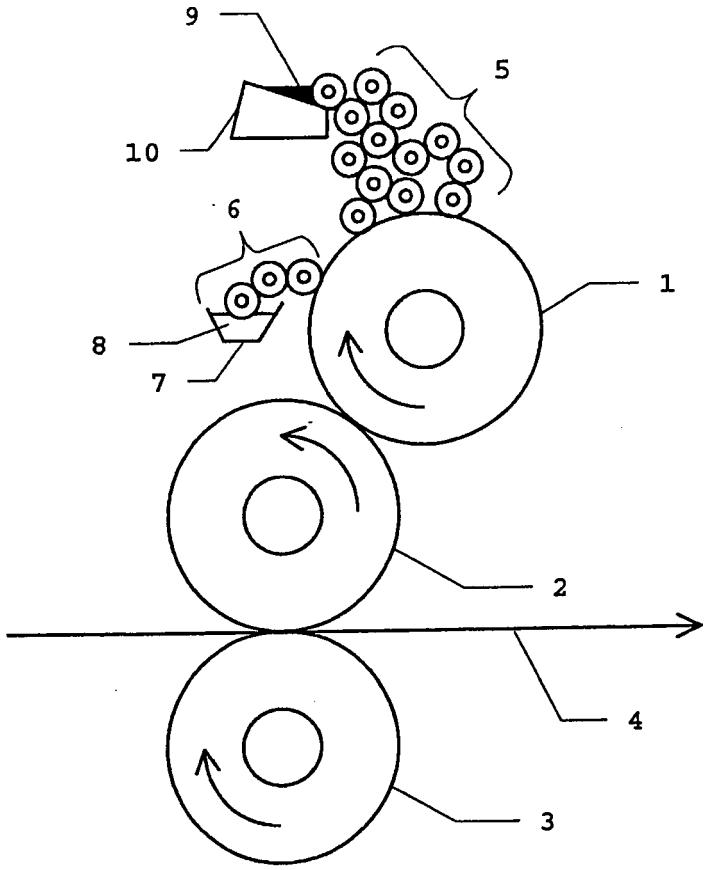


Fig. 1