

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer :

0 034 317
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift :
16.11.83

(51)

Int. Cl.³ : **G 03 G 13/28**

(21)

Anmeldenummer : **81100886.1**

(22)

Anmeldetag : **09.02.81**

(54)

Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege.

(30)

Priorität : **15.02.80 DE 3005695**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.08.81 Patentblatt 81/34

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **16.11.83 Patentblatt 83/46**

(84)

Benannte Vertragsstaaten :
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(56)

Entgegenhaltungen :
GB A 2 020 228
US A 3 121 009
US A 3 158 476
US A 3 276 868

(73)

Patentinhaber : **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(72)

Erfinder : **Schell, Loni**
Erbacher Strasse 10
D-6238 Hofheim 4 (DE)

EP 0 034 317 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege.

Derartige Verfahren sind bekannt und zum Beispiel in der DE-C 11 17 391, der DE-A 23 22 047 und der DE-A 25 26 720 beschrieben. Bei einer üblichen Ausführungsform dieses Verfahrens wird eine Photoleiterschicht, die sich auf einem elektrisch leitfähigen Schichtträger befindet, aufgeladen, bildmäßig belichtet, mit Flüssig- oder Trockentoner zum Bild entwickelt, das Tonerbild durch Erhitzen fixiert und die Druckplatte durch Ablösen der ungeschützten bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht entschichtet. Die erhaltene Offsetdruckform nimmt an den Tonerbildbereichen Druckfarbe und an den freigelegten Bereichen der Schichtträgeroberfläche Wasser an.

Es hat sich gezeigt, daß in dieser Weise hergestellte Druckformen dazu neigen, insbesondere in größeren zusammenhängenden Volltonbereichen Fehlstellen aufzuweisen, an denen keine Druckfarbe übertragen wird.

Bei der Untersuchung der Ursachen wurde gefunden, daß vermutlich der Toner, der normalerweise ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Harz enthält, bei längerem Kontakt mit Druckfarbe quillt, dadurch klebrig wird und Schmutzteilechen festzuhalten vermag oder auch eine ungleichmäßige gerunzelte Oberfläche bilden kann.

Es ist auch ein Verfahren zur Verbesserung fixierter, in den bildfreien Bereichen wasserführender elektrophotographischer Druckformen bekannt (US-A-3,158,476), bei dem man die bildfreien Bereiche mit wäßrigen kolloidalen Mitteln überzieht und nach dem Trocknen des Überzugs die Druckformoberfläche mit organische Lösungsmittel enthaltendem Lack behandelt, der das fixierte Tonerbild und die darunter liegende Photoleiterschicht löst und sich mit der Schichtträgeroberfläche fest verbindet. Anschließend behandelt man mit Wasser, wodurch sich der Überzug an den bildfreien Bereichen wieder ablöst. Auch hierdurch kann noch nicht eine Druckform zur Verfügung gestellt werden, die höchsten Ansprüchen gerecht wird, da auch der aufgebrachte Lack anquillt, Fehlstellen in den Bildbereichen aufweist und die hergestellten Druckformen zum unerwünschten Tönen neigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Druckformen der oben angegebenen Gattung vorzuschlagen, bei dem die geschilderten Nachteile vermieden werden.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege, bei dem eine auf einem elektrisch leitfähigen hydrophilen Schichtträger befindliche oleophile Photoleiterschicht, die Photoleiter und Bindemittel enthält, gleichmäßig aufgeladen, bildmäßig belichtet, betonert und fixiert wird und die bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht mit einem Entschichtungsmittel entfernt und dann mit wäßrigen kolloidalen Mitteln überzogen werden und das fixierte Tonerbild entfernt wird, und gegebenenfalls durch Waschen mit Wasser die bildfreien Bereiche wieder freigelegt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Entschichten die freigelegten Bereiche des Schichtträgers mit der Lösung eines wasserlöslichen, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln unlöslichen filmbildenden Polymeren und einer Vinylphosphonsäureverbindung überzieht, die Lösung zu einem gleichmäßigen Überzug trocknet und danach den Toner durch Auswaschen mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, das mindestens etwa 20 Gewichtsprozent aromatische Anteile enthält, von der Photoleiterschicht entfernt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird erreicht, daß der Toner vollständig von der darunterliegenden bildmäßigen Photoleiterschicht abgelöst wird, ohne daß sich in den bildfreien Bereichen des Schichtträgers oleophile Substanzen niederschlagen, die zum Tönen der Druckform führen. Dadurch behält die Druckform eine fehlerlose Wiedergabe der Volltöne bei. Als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich eine verbesserte Tonwertwiedergabe, insbesondere bei Rasterbildern, da die durch den aufgeschmolzenen Toner etwas verbreiterten Bildelemente durch Ablösen des Toners wieder auf ihre ursprüngliche Größe zurückgeführt werden.

Als Kohlenwasserstoffgemische, in denen das geschmolzene Tonerbild löslich ist, sind handelsübliche technische Gemische geeignet, die mindestens 20, vorzugsweise 70-100 %, aromatische Anteile enthalten. Insbesondere höhersiedende Benzolhomologe, d. h. alkylsubstituierte Benzole, mit etwa 8 bis 15, insbesondere 9 bis 13 Kohlenstoffatomen, können verwendet werden. Der Anteil an gesundheitsschädlichen Komponenten wie Trimethylbenzol und Propylbenzol sollte möglichst niedrig gehalten werden und der Flammpunkt des Gemisches oberhalb 40 °C liegen. Als nichtaromatische Bestandteile können andere höhersiedende Kohlenwasserstoffe, insbesondere Naphthene, verwendet werden.

Die Dichte des Kohlenwasserstoffgemischs kann zwischen 0,85 und 0,95 g/ccm bei 12 °C, gemessen nach DIN 51 757, der Siedebereich zwischen etwa 150 und 280 °C liegen. Der Kauributanolwert gemäß ASTM D-1133 liegt im allgemeinen zwischen 70 und 100.

Derartige Gemische lassen sich in handelsüblichen Verarbeitungsgeräten ohne zusätzliche Vorkehrungen zum Explosionsschutz einsetzen.

Durch das Überziehen der beim Entschichten freigelegten Schichtträgeroberfläche mit der wäßrigen Lösung eines filmbildenden Polymeren und einer Vinylphosphonsäureverbindung wird die hydrophile Trägeroberfläche gegen Verunreinigung durch die organische Tonerlösung geschützt.

Als wasserlösliche filmbildende Polymere sind grundsätzlich alle derartigen Substanzen geeignet, die üblicherweise als Bestandteile von Konservierungslösungen für Flachdruckplatten verwendet werden. Beispiele für geeignete Substanzen sind Gummi arabicum, Dextrin und Polyvinylalkohol. Die Konzentration des Polymeren liegt allgemein zwischen 4 und 30, bevorzugt zwischen 5 und 15 %.

5 Als zusätzlich geeignete Vinylphosphonsäureverbindungen sind zum Beispiel Vinylphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure und Vinylphosphonsäuremonomethylester zu nennen. Weitere geeignete Verbindungen sind in der DE-C 11 34 093 beschrieben. Polyvinylphosphonsäure wird bevorzugt. Die Vinylphosphonsäureverbindung kann in einer Konzentration von 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-%, angewendet werden.

10 Nach dem Behandeln mit dem Kohlenwasserstofflösungsmittel wird normalerweise die Plattenoberfläche mit Wasser gespült, wobei der wasserlösliche Schutzüberzug zusammen mit noch anhaftenden Tonerresten entfernt wird und die Druckform ein sauberes Aussehen erhält. Wenn diese nicht sofort gedruckt werden soll, wird sie dann mit einer üblichen Konservierungslösung überzogen und getrocknet. Es ist aber auch möglich, insbesondere wenn die erfindungsgemäß vom Toner befreite Druckform nur
15 kurzzeitig gelagert werden soll, die Schutzschicht aus wasserlöslichen Polymeren und Vinylphosphonsäureverbindung in den bildfreien Bereichen zu belassen und erst zu Beginn des Druckvorgangs mit Wasser abzuwaschen.

Als Photoleiter werden bevorzugt organische Photoleiter verwendet, zum Beispiel solche, wie sie in der DE-C 11 20 875 oder der DE-B 25 26 720 beschrieben sind. Als Bindemittel in der Photoleiterschicht
20 sind vorzugsweise solche geeignet, die in Wasser unlöslich und in wäßrigalkalischen Lösungen löslich sind. Carboxylgruppen enthaltende Mischpolymerisate werden besonders bevorzugt. Die Herstellung von geeigneten elektrophotographischen Materialien und ihre Verarbeitung zu Druckformen ist in den vorstehend genannten Druckschriften beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Prozentzahlen und Verhältniszahlen sind, wenn nichts andere angegeben ist, in Gewichtseinheiten zu verstehen (GT sind Gewichtsteile).

Beispiel 1

30 Auf einen 300 µm dicken Schichtträger aus elektrolytisch aufgerauhtem und anodisch oxydiertem Aluminium wurde eine Lösung von

- 40 Gt 2-Vinyl-4-(2-chlor-phenyl)-5-(4-diethylaminophenyl)-oxazol,
- 47 Gt eines Mischpolymerisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid,
- 35 10 Gt eines Chlorkautschuks und
- 0,2 Gt Rhodamin FB (C.I. 45 170) in
- 510 Gt Tetrahydrofuran,
- 330 Gt Ethylenglykolmonomethylether und
- 150 Gt Butylacetat

40 aufgebracht und zu einer gleichmäßigen Photoleiterschicht mit einem Gewicht von 5 g/m² getrocknet.

Die Platte wurde mit einer Corona auf etwa - 450 V aufgeladen und in einer Reprokamera mit 8 Autophotlampen von je 500 W 25 Sekunden bildmäßig belichtet.

Das entstandene Ladungsbild wurde mit einem Tonerpulver aus

- 45 18 Gt eines Mischpolymerisats aus 35 % n-Butyl-methacrylat und 65 % Styrol und
- 2 Gt Rußpigment

entwickelt, und das Tonerbild wurde durch kurzes Erwärmen auf etwa 170-180 °C fixiert. In den bildfreien
50 Bereichen wurde die Photoleiterschicht durch Behandeln mit einer Lösung aus

- 12 Gt Diethylenglykolmonoethylether,
- 10 Gt n-Propanol,
- 1,4 Gt Natriummetasilikat-Nonahydrat und
- 55 76,6 Gt Wasser

und Abspülen mit Wasser entfernt.

Die Platte wurde abgerakelt und dann mit einer Lösung von

- 60 10 Gt Tapiokadextrin
- 1 Gt Glycerin
- 0,3 Gt Phosphorsäure (85 %ig)
- 2,5 Gt Natrium-n-octylsulfat und
- 2 Gt Polyvinylphosphonsäure in
- 65 84,2 Gt Wasser

gleichmäßig beschichtet und getrocknet. Danach wurde der Toner mit einem Gemisch aus Benzolhomologen mit 8 % C₉-Anteil, 72 % C₁₀-Anteil und 20 % C₁₁-Anteil unter leichtem Reiben abgewaschen. Die überschüssige Lösung wurde abgerakelt, die Platte mit Wasser gewaschen und in üblicher Weise mit einer Konservierungslösung konserviert. Es wurde eine tonfreie Druckform erhalten.

- 5 Der oben beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei eine sonst gleiche Dextrinlösung ohne Zusatz von Polyvinylphosphonsäure verwendet wurde. Die erhaltene Druckform neigte deutlich zum Tonen.

10

Beispiel 2

- 15 Ein Schichtträger aus mechanisch aufgerauhtem und anodisch oxydiertem Aluminium, dessen Oxidschicht mit einer 0,1 %igen wäßrigen Polyvinylphosphonsäurelösung behandelt worden war, wurde mit einer Lösung von

- 20 40 Gt 2,5-Bis-(4-diethylamino-phenyl)-oxdiazol,
40 Gt eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats und
2 Gt Astrazonorange R (C.I. 48 040) in
14 Gt Methanol,
105 Gt Butylacetat,
400 Gt Tetrahydrofuran und
300 Gt Ethylenglykolmonomethylether

- 25 beschichtet. Nach dem Trocknen wurde eine Photoleiterschicht von 5 g/m² erhalten.

Die Platte wurde wie in Beispiel 1 aufgeladen, bildmäßig belichtet, betonert, fixiert, entschichtet und dann mit einer Lösung von

- 30 7 Gt Gummi arabicum
0,3 Gt Formaldehyd und
1 Gt Polyvinylphosphonsäure in
91,7 Gt Wasser

- 35 überzogen und getrocknet. Dann wurde der Toner mit einem Gemisch aus 14 % Naphthenkohlenwasserstoffen und 20 % C₁₀-, 22 % C₁₁- und 44 % C₁₂₋₁₃-Benzolhomologen unter Reiben abgelöst, das überschüssige Lösungsmittel abgerakelt, die Platte mit Wasser gewaschen und mit einer handelsüblichen Konservierungslösung konserviert. Es wurde eine tonfreie Druckform erhalten.

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn als Schichtträger eine Platte aus elektrolytisch aufgerauhtem und anodisch oxydiertem Aluminium verwendet wurde.

40

Ansprüche

- 45 1. Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf electrophotographischem Wege, bei dem eine auf einem elektrisch leitfähigen hydrophilen Schichtträger befindliche oleophile Photoleiterschicht, die Photoleiter und Bindemittel enthält, gleichmäßig aufgeladen, bildmäßig belichtet, betonert und fixiert wird, die bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht mit einem Entschichtungsmittel entfernt und dann mit wäßrigen kolloidalen Mitteln überzogen werden und das fixierte Tonerbild entfernt wird, und
50 gegebenenfalls durch Waschen mit Wasser die bildfreien Bereiche wieder freigelegt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Entschichten die freigelegten Bereiche des Schichtträgers mit der Lösung eines wasserlöslichen, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln unlöslichen filmbildenden Polymeren und einer Vinylphosphonsäureverbindung überzieht, die Lösung zu einem gleichmäßigen Überzug trocknet und danach den Toner durch Auswaschen mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, das
55 mindestens etwa 20 Gewichtsprozent aromatische Anteile enthält, von der Photoleiterschicht entfernt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vinylphosphonsäureverbindung Polyvinylphosphonsäure verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vinylphosphonsäureverbindung in der Lösung in einer Konzentration von 0,05 bis 10 Gew.-% enthalten ist.

- 60 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als hydrophilen Schichtträger anodisch oxydiertes Aluminium verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Photoleiterschicht verwendet, die einen organischen Photoleiter enthält.

- 65 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Photoleiterschicht verwendet, die ein wasserunlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches Bindemittel enthält.

Claims

1. Process for the manufacture of a lithographic printing form by electrophotographic means, wherein an oleophilic photoconductive layer, present on an electrically conductive, hydrophilic layer support and comprising a photoconductor and a binder, is uniformly charged, exposed image-wise, developed with toner and fixed, the non-image areas of the photoconductive layer are removed by means of a decoating composition and are subsequently coated with aqueous, colloidal compositions, the fixed toner image is removed, and the non-image areas are optionally bared anew by washing with water, said process being characterized in that, after decoating, the bared areas of the layer support are coated with a solution of a water-soluble, but hydrocarbon-insoluble, film-forming polymer and a vinyl phosphonic acid compound, which solution is dried to give a uniform coating, and that thereafter the toner is removed from the photoconductive layer by washing-out with a hydrocarbon composition containing aromatic portions in an amount of at least about 20 % by weight.
2. Process as claimed in claim 1, wherein the vinyl phosphonic acid compound used is polyvinylphosphonic acid.
3. Process as claimed in claim 1, wherein the concentration of the vinylphosphonic acid compound in the solution is between 0.05 and 10 % by weight.
4. Process as claimed in claim 1, wherein anodically oxidized aluminum is used as the hydrophilic layer support.
5. Process as claimed in claim 1, wherein the photoconductive layer used contains an organic photoconductor.
6. Process as claimed in claim 1, wherein the photoconductive layer used contains a binder which is insoluble in water, but soluble in aqueous-alkaline solutions.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une forme d'impression à plat par voie électrophotographique, dans lequel on charge de manière homogène une couche photoconductrice, oléophile qui se trouve sur un support hydrophile, électroconducteur et qui contient un photoconducteur et un liant, on expose selon une image, on révèle et on fixe, on élimine les domaines exempts d'images de la couche photoconductrice avec un agent de dépouillement et on recouvre avec des agents colloïdaux aqueux, puis on élimine l'image révélée fixée et éventuellement on met de nouveau à nu les domaines exempts d'images par lavage à l'eau, lequel procédé est caractérisé en ce qu'après le dépouillement, on recouvre le domaine de la couche support mis à nu avec une solution d'un polymère filmogène soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants d'hydrocarbures et d'un composé d'acide vinylphosphonique, on sèche la solution en un revêtement homogène, puis on élimine le révélateur de la couche photoconductrice par lavage avec un mélange d'hydrocarbures qui contient au moins environ 20 % en poids de constituants aromatiques.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que comme composé d'acide vinylphosphonique, on utilise de l'acide polyvinylphosphonique.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'acide vinylphosphonique est contenu dans la solution à une concentration de 0,05 à 10 % en poids.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, comme support hydrophile, on utilise de l'aluminium oxydé anodiquement.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une couche photoconductrice qui contient un photoconducteur organique.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une couche photoconductrice qui contient un liant insoluble dans l'eau et soluble dans des solutions alcalines aqueuses.