



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **225 670 A1**4(51) **B 41 C 1/10**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 41 C / 264 274 0

(22) 26.03.84

(44) 07.08.85

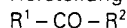
(71) Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 4200 Merseburg, Otto-Nuschke-Straße, DD
 (72) Wagner, Roland, Dipl.-Chem.; Timpe, Hans-Joachim, Prof. Dr. sc. nat.; Baumann, Harald, Dr. Dipl.-Chem.;
 Schlimper, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hermanies, Erich, Prof. Dr. sc. tech.; Rösler, Harald, Dr. rer. nat.
 Dipl.-Chem., DD

(54) **Fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzung für die Herstellung von Flachdruckplatten**

(57) Die Erfindung betrifft fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzungen, die sich zur Herstellung von Flachdruckplatten eignen. Es wird zusätzlich die Aufgabe gestellt, daß ein Drucken ohne Feuchtmittel erfolgen kann. Diese Aufgabenstellungen werden dadurch gelöst, daß Polydialkylsiloxandiole in Gegenwart von monomeren Tetraalkoxysilanen mit Hilfe von Fotoinitiatoren in hochmolekulare Silicone verwandelt werden. Bei den verwendeten Fotoinitiatoren handelt es sich um Kombinationen von aromatischen Ketoverbindungen der allgemeinen Struktur R^1-CO-R^2 und Oniumverbindungen oder halogenhaltigen organischen Verbindungen. Als Oniumverbindungen eignen sich Aryldiazoniumsalze und organische Kationen der VI. und VII. Hauptgruppe. Das Fotoinitiatorsystem gestattet es, radikalisch und säurekatalysiert vernetzbare Silicone einzusetzen. Damit ist es möglich, in einem technologischen Schritt die Fotopolymerschicht auf einer Aluminiumunterlage aufzubringen. Die unvernetzten Bezirke können nach der bildmäßigen Belichtung mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt werden. Die erhaltene Platte gestattet einen Flachdruck mit entsprechender Druckfarbe ohne zusätzliches Feuchtmittel.

Erfindungsanspruch:

1. Fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzung für die Herstellung von Flachdruckplatten, bestehend aus Fotoinitiatoren, Coinitiatoren, vernetzbaren Siliconen, gegebenenfalls Vernetzern sowie gegebenenfalls ein oder mehreren Zusätzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzung für die Herstellung von Flachdruckplatten einen Fotoinitiator der allgemeinen Struktur



enthalten, in der

R^1 aromatische Reste wie substituierte Arylreste, vorzugsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracylreste darstellen, wobei Substituenten wie Halogene, Alkylgruppen, Alkoxyreste oder Arylreste geeignet sind,

R^2 aromatische Reste wie R^1 , wobei R^2 und R^1 nicht identisch sein müssen, oder einer Gruppierung $-CR^3R^4R^5$ mit R^3 , R^4 , R^5 = Wasserstoff, Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Aryloxygruppen, Acyloxyresten, Cycloalkylresten, Hydroxygruppen oder Arylresten wie R^1 bedeuten und als Coinitiatoren Oniumverbindungen der allgemeinen Struktur On^+X^-

in der

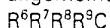
On^+ Alkoxy, Acylamide, Sulfonylamido, Halogen, Acyloxy, Carbalkoxy, Aryl, Alkyl und Aryloxy substituierte

Aryldiazoniumverbindungen, deren summarische Hammett-Substituentenkonstante positiver als $-0,0$ ist, organische

Oniumkationen der VI. Hauptgruppe (vorzugsweise S, Se, Te) mit organischen Resten, wie substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Benzyl, Phenacyl, Pyridyl, Furfuryl, Alkyl und Acyl und

organische Oniumkationen der VII. Hauptgruppe, vorzugsweise organische Iodoniumverbindungen mit organischen Resten wie gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Benzyl, Phenacyl, Pyridyl und Furfuryl sowie

X^- BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , HSO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- oder I^- bedeuten und halogenhaltige organische Verbindungen der allgemeinen Struktur



mit R^6 , R^7 , R^8 , R^9 = Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Carboxyl, Carbaryloxy, wobei einer der Reste, vorzugsweise mehrere, ein Halogen darstellen sowie als polymerisierbare bzw. vernetzbare Verbindungen radikalisch und säurekatalysiert vernetzbare Silicone und als Vernetzer Tetraalkoxysilane enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzungen, die sich zur Herstellung von Flachdruckplatten eignen, die ohne Feuchtmittel zum Drucken eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Im Gegensatz zum Hochdruck- und Tiefdruckverfahren liegen beim Flachdruck druckende und nichtdruckende Bereiche der Druckform im wesentlichen in einer Ebene. Zur Entstehung einer der Vorlage entsprechenden Benetzung der Druckplatte mit der Druckfarbe können also nicht Höhen- bzw. Tiefenunterschiede beitragen, sondern es werden spezifische Wechselwirkungen ausgenutzt, die mit der chemischen Struktur zusammenhängen. Bei konventionellen Flachdruckverfahren wird die Druckform so präpariert, daß die nichtdruckenden Bereiche starke Wechselwirkungen mit Wasser aufweisen (hydrophile Bereiche) und die druckenden Bereiche druckfarbeannehmend (oleophil) sind. Bevor der eigentliche Druckvorgang ablaufen kann, ist es deshalb nötig, die Druckform mit einem Feuchtmittel (in der Regel Wasser) anzufeuchten, um eine genügend hohe Differenzierung in druckende und nichtdruckende Bereiche beim anschließenden Aufbringen der wasserunlöslichen Druckfarbe zu erreichen. Dem Fachmann sind die vielen vorgeschlagenen und praktizierten Lösungen derartiger Verfahren hinreichend gut bekannt. Die konventionellen Flachdruckverfahren weisen jedoch spezifische Nachteile auf, die sich vor allem aus der notwendigen Anwendung des Feuchtmittels ergeben. Ein wesentliches Problem besteht darin, daß die Anwendung des Feuchtmittels die geometrischen Abmessungen des zum Drucken verwendeten Papiers durch unübersichtliche Quellvorgänge beeinflusst. Dadurch ist insbesondere beim Mehrfarbendruck die paßgenaue Überdeckung der Einzelbilder nicht gewährleistet und Unschärfen entstehen. Des weiteren tritt Schaumbildung durch Emulgieren von Druckfarbe und Feuchtmittel auf, die die Bildqualität verschlechtert. Die Abstimmung von Farbe und Feuchtmittel verkompliziert den Druckprozeß und führt zu erhöhten Papierverbrauch. Die genannten Nachteile führten dazu, daß eine Reihe von Anstrengungen unternommen wurden, Verfahren zur Herstellung von Flachdruckformen zu finden, die einen Druckprozeß ohne Anwendung eines Feuchtmittels gestatten. Alle bisher aufgefundenen Lösungsvarianten nutzen die farbstoffabweisende Wirkung von Polysiliconverbindungen aus, die mit photographischen Verfahren auf eine Aluminiumunterlage gebracht werden, die ihrerseits oleophile Eigenschaften aufweist. Die Art der photographischen Druckformherstellung und die Qualität der resultierenden Flachdruckplatten ist unterschiedlich. Ein Grundprinzip besteht darin, auf die Aluminiumplatte zunächst eine lichtempfindliche Klebschicht aufzubringen, die mit einer Polysilicondeckschicht versehen wird. Die lichtempfindlichen Klebschichten enthalten Photoinitiatoren wie Kentone, Diazoverbindungen, Chinondiazide, Chinone oder Azide (US-PS 3677 178, US-PS 3511 178, GB-PS 1 146618, UdSSR-PS 472 820), die bei Belichtung eine Vernetzung der Klebschicht auslösen. Nach Entwicklung in einem geeigneten Lösungsmittel bleiben die vernetzten Bereiche einschließlich ihrer farbabweisenden Polysilicondeckschicht zurück und die erhaltene Flachdruckplatte läßt sich zum feuchtungslosen Flachdruck einsetzen. Derartige Materialien weisen jedoch einige spezifische Nachteile auf, die insbesondere in der Festigkeit der zum Druck verbleibenden Doppelschicht, der schlechten Konturschärfe und technologischer Schwierigkeiten bei Mehrfachsichtsystemen liegen.

Diese Nachteile lassen sich durch Anwendung von Siliconschichten umgehen, die in Kombination mit einem Fotoinitiator bei der photographischen Druckformherstellung zu unlöslichen Polysiliconen vernetzt werden (Jpn.-OS 21 202/72, Jpn.-OS 68 803/74, DT-OS 2 207 495, DT-PS 2 422 428, DT-OS 2 417 944). Alle derartigen Materialien enthalten als vernetzende Stellen radikalisch polymerisierbare Vinylgruppen, die mit unterschiedlicher Konzentration in die Silikonketten eingebaut sind. Eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit läßt sich noch dadurch erzielen, daß zusätzlich radikalisch vernetzende polyfunktionelle Vinylderivate z. B. Pentaerythritetraacrylat hinzugesetzt werden. Es zeigten sich aber bei derartigen Materialien schlechte Druckeigenschaften, die aus dem Gehalt olefinischer Doppelbindungen resultieren (die zumeist in Form von Acryl- oder Methacrylresten eingebracht wurden), die die druckfarbenabweisende Wirkung der Polysilicone herabsetzen und damit unerwünschte Neigung zum Tonen ergaben. Des weiteren erfordert die Herstellung derartiger Materialien einen hohen Aufwand und sie weisen eine geringe thermische Stabilität und damit Lagerfähigkeit auf.

Versuche der Kombination lichtempfindlicher Klebschichten mit lichtempfindlichen Siliconschichten (DT-OS 2 747 231) brachten ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg, denn je nach Komposition dieser Doppelschichtsysteme überwiegt die jeweilige

nachteilige Komponente und außerdem ist es schwierig, die lichtempfindliche Klebschicht zu härten, wenn eine ebenfalls lichtabsorbierende Silicondeckschicht als Filter wirkt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist das Auffinden von fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von Druckplatten für den feuchtungslosen Flachdruck mit verbesserten Druckeigenschaften und einfacher Technologie.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzungen zur Herstellung von feuchtungslosen Druckplatten für den Flachdruck zu finden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzungen, bestehend aus Fotoinitiatoren, Coinitiatoren, vernetzbaren Siliconen, gegebenenfalls Bindemitteln und gegebenenfalls Zusätzen, dadurch charakterisiert sind, daß sie Fotoinitiatoren der allgemeinen Struktur



enthalten, in der

R^1 aromatische Reste wie substituierte Arylreste, vorzugsweise Phenyl-, Naphthyl- oder Anthracylreste darstellen, wobei Substituenten wie Halogene, Alkylgruppen, Alkoxyreste oder Arylreste geeignet sind,

R^2 aromatische Reste wie R^1 darstellen, wobei R^2 und R^1 nicht identisch sein müssen, oder einer Gruppierung $-CR^3R^4R^5$ mit R^3 , R^4 , R^5 = Wasserstoff, Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Aryloxygruppen, Acyloxyresten, Cycloalkylresten, Hydroxygruppen oder Arylresten wie R^1 entsprechen.

Die Fotoinitiatoren bilden bei Belichtung Radikale, die zum einen radikalische Vernetzungsreaktionen auslösen können und zum anderen mit Coinitiatoren chemische Reaktionen eingehen können, in deren Verlauf sich Protonensäuren bilden, die wiederum Vernetzungsreaktionen von Siliconen gegebenenfalls unter Mitwirkung von vernetzenden Zusätzen, wie Tetraalkoxysilanen, ermöglichen.

Als Coinitiatoren eignen sich:

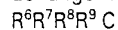
Oniumverbindungen wie

- Alkoxy, Acylamido, Sulfonylamide, Halogen, Acyloxy, Carbalkoxy, Aryl, Alkyl und Aryloxy substituierte Aryldiazoniumverbindungen, deren summarische Hammett-Substituentenkonstante positiver als $-0,8$ ist.
- Organische Oniumsalze der VI. Hauptgruppe (vorzugsweise S, Se, Te) mit organischen Resten, wie gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Benzyl, Phenacyl, Pyridyl, Furfuryl, Alkyl und Acyl.
- Organische Oniumverbindungen der VII. Hauptgruppe, vorzugsweise organische Iodoniumverbindungen mit organischen Resten, wie gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthracyl, Benzyl, Phenacyl, Pyridyl und Furfuryl.

Als Anionen der genannten Oniumverbindungen werden solche eingesetzt, die die Oniumverbindungen einerseits stabilisieren und andererseits günstige Eigenschaften bei der säurekatalysierten Vernetzung der Silicone aufweisen. Geeignet sind: BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , HSO_4^- , F^- , I^- , Cl^- oder Br^- .

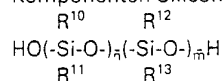
Halogenhaltige organische Verbindungen

der allgemeinen Struktur



mit R^6 , R^7 , R^8 , R^9 = Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Aryl, Carbalkoxy, Carbaryloxy, wobei einer der Reste, vorzugsweise mehrere, ein Halogen darstellen.

Erfindungsgemäß hergestellte fotopolymerisierbare bzw. fotovernetzbare Zusammensetzungen enthalten als weitere Komponenten Silicone der allgemeinen Struktur



mit $n = 0$, $m = 0$, R^{10} , R^{11} , R^{12} = Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Cycloalkenyl und R^{13} = OH, wobei der Verzicht auf ethylenisch ungesättigte Strukturen, die über polare Gruppen mit den Siliconen verknüpft sind, besonders günstigen Einfluß auf die drucktechnischen Eigenschaften ausübt.

Als empfindlichkeitsfördernder Zusatz wirken sich Tetraalkoxysilane, vorzugsweise Tetraethoxysilan aus, da sie als Zentren der radikalischen und säurekatalysierten Vernetzung der Silicone wirksam sind.

Die fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzungen können des weiteren Bindemittel oder Füllstoffe enthalten, die insbesondere die Klebrigkeit der Materialien herabsetzen.

Die Anwendung erfindungsgemäßer fotopolymerisierbarer bzw. fotovernetzbarer Zusammensetzungen erfolgt so, daß die im folgenden angegebenen vorzugsweisen Gemischkompositionen in einem Lösungsmittel gelöst werden und auf die Aluminiumunterlage mit Hilfe der bekannten Techniken aufgetragen werden:

Fotoinitiator:	0,5 bis 10 %
Coinitiator:	1,0 bis 12 %
Silicon:	50 bis 95 %
Vernetzer:	0 bis 40 %
Bindemittel:	0 bis 50 %
Füllstoffe:	0 bis 30 %

Als Lösungsmittel für die Gemischbestandteile eignen sich Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Benzen, Toluol, Ethylbenzen, Formamid, Dimethylformamid und andere bzw. Mischungen mehrerer dieser Lösungsmittel untereinander.

Die Anwendung der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzung für den feuchtungslosen Flachdruck ist in Schichtdicken von 1 nm bis 80 nm, vorzugsweise 1 nm bis 5 nm möglich.

Die Belichtung der erfindungsgemäß hergestellten Druckformen ist mit den in der Fotografie üblichen Lichtquellen möglich, wobei solche bevorzugt eingesetzt werden können, die einen hohen ultravioletten Anteil emittieren, wie Quecksilberstrahler.

Nach erfolgter bildmäßiger Belichtung schließt sich die Entwicklung mit einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch an. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Benzen, Toluol, Ethylbenzen, Formamid, Dimethylformamid und flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe. Die Entwicklung kann durch mechanische Behandlung, wie Reiben oder Bürsten unterstützt werden. Die so hergestellte Druckform kann mit einem geeigneten Medium trocken gerieben werden oder mit einem weiteren leichtflüchtigen Lösungsmittel, in dem das

vernetztes Silicon unlöslich ist, nachbehandelt werden. Günstig erwiesen sich außerdem thermische Nachbehandlungen um eindiffundierte Lösungsmittel zu entfernen und damit die Druckeigenschaften zu verbessern.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an 6 Beispielen näher erläutert werden. Die Lösungen der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzungen wurden auf 0,3 mm dicke Aluminiumplatten mit Hilfe von Auftragewalzen aufgebracht und kurz getrocknet. Die bildmäßige Belichtung erfolgte mit einer entsprechenden Positivvorlage unter Verwendung einer 500 Watt Quecksilberhochdrucklampe mit einem Abstand von 40 cm. Anschließend wird die Entwicklung der Druckform mit einem entwicklergetränkten Wattebausch (hochsiedende Kohlenwasserstoffe) und gleichmäßigem Reiben vorgenommen. Dabei entsteht ein Bild der Vorlage, das aus den vernetzten Siliconen an den belichteten Bereichen besteht. Die in dieser Weise hergestellte Flachdruckform wird in eine Offset-Druckmaschine eingespannt, aus der die Feuchtwalze entfernt wurde. 5000 Papierbogen wurden mit einer blauen Druckfarbe (UNISSET BLAU A 158 des VEB Druckfarben und Lederfarbenfabrik Halle) bedruckt.

Beispiel 1

Die Herstellung der Lösung der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzung erfolgte durch Auflösen folgender Bestandteile in 50 ml Chloroform:

Benzoinisobutylether	1,5 g
Triphenylsulfoniumhydrogensulfat	2,1 g
Tetraethoxysilan	13,7 g
Polydimethylsiloxandiol mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 40 000 des VEB Chemiewerk Nünchritz	34,2 g.

Die notwendige Belichtungszeit betrug 35 Minuten. Hierbei haftete keine Druckfarbe an den bildfreien Stellen, d. h. die bildfreien Stellen waren nicht mit Druckfarbe verschmiert. Eine Veränderung feiner Strukturen auf den Bildstellen im Vergleich zum Zustand zu Beginn des Druckens trat nicht ein. Die Druckform konnte für den weiteren Druck weiterverwendet werden.

Beispiel 2

Die Herstellung der Lösung der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzung erfolgte durch Auflösen folgender Bestandteile in 50 ml Chloroform:

Benzoinisobutylether	1,5 g
Triphenylsulfoniumtetrafluoroborat	1,9 g
Tetraethoxysilan	7,0 g
Polydimethylsiloxandiol	34,2 g.

Die notwendige Belichtungszeit betrug 50 Minuten. Die Druckform wies die gleichen Eigenschaften wie im Beispiel 1 dargestellt auf.

Beispiel 3

Die Herstellung der Lösung der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzung erfolgte durch Auflösen folgender Bestandteile in 50 ml Chloroform:

Benzoin- β -chloroethylether	1,7 g
Ditolyliodoniumchlorid	2,4 g
Tetraethoxysilan	13,7 g
Polydimethylsiloxandiol	34,2 g.

Die notwendige Belichtungszeit betrug 45 Minuten. Die Druckform wies die gleichen Eigenschaften wie im Beispiel 1 dargestellt auf.

Beispiel 4

Die Herstellung der Lösung der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzung erfolgte durch Auflösen folgender Bestandteile in 50 ml Chloroform:

Benzophenon	1,5 g
-Chlor-tetrafluorpropionsäurecyclohexylester	1,5 g
Tetraethoxysilan	14,3 g
Polydimethylsiloxandiol	35,6 g.

Die notwendige Belichtungszeit betrug 35 Minuten. Die Druckform wies die gleichen Eigenschaften wie im Beispiel 1 dargestellt auf.

Beispiel 5

Die Herstellung der Lösung der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzung erfolgte durch Auflösen folgender Bestandteile in 50 ml Chloroform:

-Phenylbenzoin	1,8 g
-Chlor-tetrafluorpropionsäurecyclohexylester	1,5 g
Tetraethoxysilan	14,3 g
Polydimethylsiloxandiol	35,6 g.

Die notwendige Belichtungszeit betrug 45 Minuten. Die Druckform wies die gleichen Eigenschaften wie im Beispiel 1 dargestellt auf.

Beispiel 6

Die Herstellung der Lösung der fotopolymerisierbaren bzw. fotovernetzbaren Zusammensetzung erfolgte durch Auflösen folgender Bestandteile in 50 ml Chloroform:

Benzoinisobutylether	1,6 g
Dimesityliodoniumhydrogensulfat	2,4 g
Tetraethoxysilan	11,0 g
Polydimethylsiloxandiol	35,6 g.

Die notwendige Belichtungszeit betrug 45 Minuten. Die Druckform wies die gleichen Eigenschaften wie im Beispiel 1 dargestellt auf.