



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 24 114 T2** 2008.12.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 586 448 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 24 114.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 104 140.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **06.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.10.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B41C 1/10** (2006.01)
B41M 5/36 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

Agfa Graphics N.V., Mortsel, BE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, NL

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

Van Der Aa, Joseph, 2640 Mortsel, BE;

Verrmeersch, Joan, 2640 Mortsel, BE;

Kokkelenberg, Dirk, 2640 Mortsel, BE

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Entwickeln eines wärmeempfindlichen lithographischen Druckplattenvorläufers mit einer Gummilösung**

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 Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte, in dem eine wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe in einem einzelnen Schritt entwickelt und gummiert wird.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Bei lithografischem Druck 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 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 (CtF-Verfahren, datengesteuerte Filmherstellung) erhalten, wo verschiedene Druckvorstufen wie die Wahl der Schrifttype, Abtasten, Herstellung von Farbauszügen, Aufrastern; Überfüllen, Layout und Ausschneiden digital erfolgen und jeder Farbauszug über einen Filmbelichter 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. Seit etwa 1995 hat das sogenannte Computer-to-Plate-Verfahren (CtP-Verfahren, direkte digitale Druckplattenbebilderung) in merklichem Maße an Bedeutung gewonnen. Bei diesem Verfahren, ebenfalls als 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.

[0004] Aufgrund ihrer Tageslichtbeständigkeit finden insbesondere Thermoplatten, die empfindlich gegenüber Wärme oder Infrarotlicht sind, weit verbreitete Anwendung in Computer-to-Plate-Verfahren. Solche Thermomaterialien können zwar direkt mit Wärme beaufschlagt werden, zum Beispiel mittels eines Thermokopfes, enthalten aber vorzugsweise eine Verbindung, die absorbiertes Licht in Wärme umwandelt, wodurch sie für Belichtung mit einem Laser, insbesondere Infrarotlaserdioden, geeignet sind. Die bei der bildmäßigen Belichtung erzeugte Wärme löst einen (physikalisch)-chemischen Prozess wie Ablation, Polymerisation, Insolubilisierung durch Vernetzung eines Polymers, Zersetzung oder Koagulation von Teilchen eines thermoplastischen polymeren Latex aus und nach eventueller Entwicklung wird ein lithografisches Bild erhalten. Viele Thermoplatenmaterialien basieren auf thermisch induzierter Ablation. Ein Problem bei ablativen Platten liegt aber darin, dass bei der Ablation Abfall anfällt, der schwierig zu entfernen ist und den Druckprozess zu beeinträchtigen oder die Belichtungsoptik des Plattenbelichters zu verschmutzen vermag. Aus diesem Grund erfordern solche ablativen Platten einen Behandlungsschritt, in dem der Abfall vom belichteten Material entfernt wird.

[0005] In EP 770 494 wird ein Verfahren offenbart, in dem ein Bilderzeugungsmaterial bildmäßig belichtet wird. Das Bilderzeugungsmaterial enthält eine Bildaufzeichnungsschicht, die ein hydrophiles Bindemittel, eine Verbindung, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, und hydrophobe thermoplastische Polymerteilchen enthält. Bei der Belichtung fließen die Polymerteilchen zusammen (koaleszieren) und werden die belichteten Bereiche in eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche des Druckmasters bildet, umgewandelt. Der Druckzyklus kann sofort nach beendeter Belichtung ohne irgendwelche zusätzliche Behandlung gestartet werden und zwar weil die Schicht durch die Wechselwirkung zwischen dem Feuchtwasser und der Drucktinte, die während des Druckzyklus auf den Druckzylinder angebracht werden, entwickelt wird. Während der ersten Umdrehungen der Druckpresse werden die nicht-belichteten Bereiche vom Träger entfernt und bilden die nicht-druckenden Bereiche der Platte. Die chemische Nassentwicklung dieser Materialien erfolgt also „unsichtbar“ für den Benutzer während der Anlaufstufe der Druckpresse. In US 6 001 536 wird die (Off Press)-Entwicklung ähnlicher Materialien mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit beschrieben.

[0006] In EP 770 497 wird ein durch die nachstehenden Schritte gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte offenbart: (1) bildmäßige Belichtung eines Bilderzeugungselements, das (i)

auf einer hydrophilen Oberfläche eines lithografischen Schichtträgers eine bilderzeugende Schicht, die in einem hydrophilen Bindemittel dispergierte hydrophobe thermoplastische Partikel aus zum Beispiel Polyacrylnitril und/oder Copolymeren von Polyacrylnitril enthält, und (ii) in der bilderzeugenden Schicht oder einer daran angrenzenden Schicht eine Verbindung enthält, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, (2) und Entwicklung eines so erhaltenen bildmäßig belichteten Bilderzeugungselements durch Spülung mit Leitungswasser oder einer wässrigen Flüssigkeit.

[0007] Sowohl bei CtF-Verfahren als CtP-Verfahren wird die entwickelte Druckplatte üblicherweise mit einer sogenannten Gummierlösung verarbeitet. Eine Gummierlösung ist eine wässrige Flüssigkeit, die die Platte vor Tönen oder Fleckenbildung, d. h. Farbannahme in den nicht-druckenden Bereichen infolge Verschmutzung durch Fingerabdrücke, Fett, Öl oder Staub, schützt. Oft schützt die Gummierlösung die Platte ebenfalls vor oxidativer Verschmutzung oder Kratzerbildung während der Handhabung der Platte, z. B. während einer Bildkorrektur, beim Lagern oder beim Aufspannen der Platte auf den Plattenzylinder einer Presse. Ein Sondertyp von Gummierlösung, Einbrenngummierlösung genannt, wird dazu benutzt, um die Platte während des Einbrennschritts zu schützen. Im Einbrennschritt wird die Platte erhitzt, um deren Auflagenfestigkeit beim Druck zu steigern.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0008] Aus vorstehender Beschreibung ist eindeutig ersichtlich, dass ein typisches Plattenherstellungsverfahren viele Schritte umfasst: die bildmäßige Belichtung, die Entwicklung, die Gummierung und das Einbrennen der Platte. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist deshalb das Bereitstellen eines Plattenherstellungsverfahrens, in dem gewisse dieser Schritte in einem einzelnen Vorgang kombiniert werden können. Das in Anspruch 1 beanspruchte Verfahren verschafft eine Plattenherstellungsmethode, in der der Entwicklungsschritt und der Gummierschritt in einem einzelnen Verarbeitungsschritt kombiniert werden. In der vorliegenden Erfindung wird eine wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe, die gemäß dem Mechanismus des thermisch induzierten Zusammenfließens eines thermoplastischen Polymers arbeitet, mittels einer Gummierlösung entwickelt. Spezifische Kennzeichen für bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben. Weitere Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0009] Eine Gummierlösung ist in der Regel eine wässrige Flüssigkeit, die eine oder mehrere Oberflächenschutzverbindungen enthält, die das lithografische Bild einer Druckplatte vor Verschmutzung oder Beschädigung schützen. Geeignete Beispiele für solche Verbindungen sind filmbildende hydrophile Polymere oder Tenside. Die nach Behandlung mit der Gummierlösung auf der Platte verbleibende Schicht enthält vorzugsweise zwischen 0,1 und 20 g/m² der oberflächenschützenden Verbindung.

[0010] Eine Gummierlösung wird in der Regel in Form einer konzentrierten, vor Gebrauch vom Endbenutzer mit Wasser verdünnten Lösung angebracht. In der vorliegenden Beschreibung sind alle Verhältnisse von in der Gummierlösung enthaltenen Verbindungen in Gewichtsprozent (Gew.-%), bezogen auf die unverdünnte Gummierlösung, ausgedrückt, wenn nichts anders vermerkt ist.

[0011] Bevorzugte Polymere zur Verwendung als Schutzverbindung in der Gummierlösung sind Gummiarabicum, Pullulan, Cellulose-Derivate, wie Carboxymethylcellulose, Carboxyethylcellulose oder Methylcellulose, (Cyclo)dextrin, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylpyrrolidon), Polysaccharid, Homo- und Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Acrylamid, ein Copolymer von Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid, ein Copolymer von Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid oder ein Copolymer von Styrol und Maleinsäureanhydrid. Ganz besonders bevorzugte Polymere sind Homo- oder Copolymere von Monomeren mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen oder deren Salzen, z. B. (Meth)acrylsäure, Vinylacetat, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder Acrylamidpropansulfonsäure.

[0012] Als Beispiele für Tenside zur Verwendung als Oberflächenschutzmittel sind anionische oder nicht-ionische Tenside zu nennen. Die Gummierlösung kann ebenfalls eines oder mehrere der obigen hydrophilen Polymere als Oberflächenschutzmittel und daneben ein oder mehrere Tenside zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der Beschichtung enthalten. Die Oberflächenspannung der Gummierlösung liegt vorzugsweise zwischen 40 und 50 mN/m.

[0013] Beispiele für das anionische Tensid sind u. a. Alifate, Abietate, Hydroxyalkansulfonate, Alkansulfonate,

Dialkylsulfosuccinate, geradkettige Alkylbenzolsulfonate, verzweigtkettige Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenoxypolyoxyethylenpropylsulfonate, Salze von Polyoxyethylenalkylsulfophenylethern, Natrium-N-methyl-N-oleyltaurate, Monoamiddinatrium-N-alkylsulfosuccinate, Petrolsulfonate, sulfatiertes Ricinusöl, sulfatiertes Talgöl, Salze von Schwefelsäureestern von alifatischen Alkylestern, Salze von Alkylschwefelsäureestern, Schwefelsäureester von Polyoxyethylenalkylethern, Salze von Schwefelsäureestern von alifatischen Monoglyceriden, Salze von Schwefelsäureestern von Polyoxyethylenalkylphenylethern, Salze von Schwefelsäureestern von Polyoxyethylenstyrylphenylethern, Salze von Alkylphosphorsäureestern, Salze von Phosphorsäureestern von Polyoxyethylenalkylethern, Salze von Phosphorsäureestern von Polyoxyethylenalkylphenylethern, teilweise verseifte Verbindungen von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, teilweise verseifte Verbindungen von Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und Naphthalinsulfonatformalin-Kondensate. Von diesen anionischen Tensiden werden Dialkylsulfosuccinate, Salze von Alkylschwefelsäureestern und Alkyl-naphthalinsulfonate besonders bevorzugt.

[0014] Spezifische Beispiele für geeignete anionische Tenside sind u. a. Natriumdodecylphenoxybenzoldisulfonat, das Natriumsalz von alkyliertem Naphthalinsulfonat, Dinatriummethylendinaphthalindisulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, sulfoniertes Alkyldiphenyloxid, Ammonium- oder Kaliumperfluoralkylsulfonat und Natriumdioctylsulfosuccinat.

[0015] Geeignete Beispiele für die nicht-ionischen Tenside sind u. a. Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenpolystyrylphenylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylenalkylether, Polyoxyethylenpolyoxypropylen-Blockpolymere, Teilester von alifatischen Glycerinsäuren, Teilester von alifatischer Sorbitansäure, Teilester von alifatischer Pentaerythritsäure, alifatische Propylenglycolmonoester, Teilester von alifatischen Saccharosesäuren, Teilester von alifatischer Polyoxyethylensorbitansäure, Teilester von alifatischen Polyoxyethylensorbitensäuren, alifatische Polyethylenglycolester, Teilester von alifatischen Polyglycerinsäuren, polyoxyethylierte Ricinusöle, Teilester von alifatischen Polyoxyethylenglycerinsäuren, alifatische Diethanolamide, N,N-bis-2-hydroxyalkylamine, Polyoxyethylenalkylamine, alifatische Triethanolaminester und Trialkylaminoxide. Von diesen nicht-ionischen Tensiden werden Polyoxyethylenalkylphenylether und Poloxyethylenpolyoxypropylen-Blockpolymere besonders bevorzugt. Ferner sind auch anionische und nicht-ionische Fluor- und Silikontenside geeignet.

[0016] Es können zwei oder mehr der obigen Tenside kombiniert werden. So kann zum Beispiel eine Kombination von zwei oder mehr unterschiedlichen anionischen Tensiden oder eine Kombination eines anionischen Tensids und eines nicht-ionischen Tensids bevorzugt werden. Die Menge eines solchen Tensids unterliegt zwar keiner spezifischen Grenze, liegt jedoch vorzugsweise zwischen 0,01 und 20 Gew.-%.

[0017] Der pH der Gummierlösung liegt vorzugsweise zwischen 3 und 8, besonders bevorzugt zwischen 5 und 8. Der pH der Gummierlösung wird in der Regel mit Hilfe einer Mineralsäure, einer organischen Säure oder einem anorganischen Salz in einer Menge zwischen 0,01 und 2 Gew.-% eingestellt. Beispiele für die Mineralsäuren sind u. a. Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Metaphosphorsäure.

[0018] Als pH-Regler und Desensibilisierungsmittel werden insbesondere organische Säuren verwendet. Als Beispiele für die organischen Säuren sind Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren oder deren Salze, z. B. Succinate, Phosphate, Phosphonate, Sulfate und Sulfonate, zu nennen. Als typische Beispiele für die organische Säure sind Zitronensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Milchsäure, Levulinsäure, Phytinsäure und organische Phosphonsäure zu nennen. Als Beispiele für das anorganische Salz sind Magnesiumnitrat, einbasisches Natriumphosphat, zweibasisches Natriumphosphat, Nickelsulfat, Natriumhexametaphosphat und Natriumtripolyphosphat zu nennen. Weitere anorganische Salze können als Korrosionshemmer benutzt werden, z. B. Magnesiumsulfat oder Zinknitrat. Die Mineralsäure, die organische Säure und das anorganische Salz können gesondert oder kombiniert verwendet werden.

[0019] Außer den obigen Komponenten kann die Gummierlösung ferner ein Netzmittel, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Triethylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan und Diglycerin enthalten. Das Netzmittel kann einzeln oder kombiniert verwendet werden. Im Allgemeinen wird das obige Netzmittel vorzugsweise in einer Menge zwischen 1 und 25 Gew.-% verwendet.

[0020] Ferner kann die Gummierlösung ebenfalls eine Chelatverbindung enthalten. Calciumionen und andere Verunreinigungen im Verdünnungswasser können den Druck beeinträchtigen und dabei die Drucksache verschmutzen. Dieses Problem kann durch Zugabe einer Chelatverbindung im Verdünnungswasser bewältigt werden. Bevorzugte Beispiele für eine solche Chelatverbindung sind u. a. organische Phosphonsäuren oder Phosphonalkantricarbonsäuren. Typische Beispiele sind Kalium- oder Natriumsalze von Ethylendiamintetraes-

sigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Triethylentetraminhexaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Nitriltriessigsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Amintri(methylenphosphonsäure). Außer diesen Natrium- oder Kaliumsalzen dieser Chelatbildner sind auch organische Aminsalze nutzbar. Der Chelatbildner wird vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,001 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf die verdünnte Gummierlösung, zugesetzt.

[0021] Ferner kann die Gummierlösung ein Antiseptikum und ein Entschäumungsmittel enthalten. Als Beispiele für ein solches Antiseptikum sind Phenol, Phenol-Derivate, Formalin, Imidazol-Derivate, Natriumdehydroacetat, 4-Isotiazolin-3-on-Derivate, Benzoisotiazolin-3-on, Benzotriazol-Derivate, Amidoguanidin-Derivate, quaternäre Ammoniumsalze, Pyridin-Derivate, Chinolin-Derivate, Guanidin-Derivate, Diazin, Triazol-Derivate, Oxazol- und Oxazin-Derivate zu nennen. Das Antiseptikum wird vorzugsweise in einer solchen Menge zugesetzt, dass es eine stabile Einwirkung auf Bakterien, Schimmel, Hefe oder dergleichen aufweist. Obgleich sich die Menge nach der Art der Bakterien, Schimmel und Hefe richtet, liegt sie vorzugsweise zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, bezogen auf die Gummierlösung in verdünnter Form. Ferner können vorzugsweise zwei oder mehr Antiseptika kombiniert werden, damit ein effizienter aseptischer Effekt auf eine Verschiedenheit von Schimmel und Bakterien erzielt wird. Als Entschäumungsmittel werden Silikon-Entschäumungsmittel bevorzugt. Von diesen Entschäumungsmitteln kann entweder ein Entschäumungsmittel des Emulsion/Dispersionstyps oder des solubilisierten (löslich gemachten) Typs verwendet werden. Eine geeignete Menge eines solchen Entschäumungsmittels liegt zwischen 0,001 und 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gummierlösung in verdünnter Form.

[0022] Außer den obigen Bestandteilen kann wahlweise ferner ein Farbanziehungsmittel in die Gummierlösung eingearbeitet werden. Beispiele für ein solches Farbanziehungsmittel sind u. a. Terpentinöl, Xylol, Toluol, Heptan, Solvent Naphtha (auch Lösungsbenzol oder Schwerbenzol genannt), Leuchtöl, Lackbenzin, Kohlenwasserstoffe, wie Erdölfraction mit einem Siedepunkt zwischen etwa 120°C und etwa 250°C, Diesterphthalate (z. B. Dibutylphthalat, Diheptylphthalat, Di-n-octylphthalat, Di-(2-ethylhexyl)-phthalat, Dinonylphthalat, Didecylphthalat, Dilaurylphthalat und Butylbenzylphthalat), alifatische dibasische Ester (z. B. Dioctyladipat, Butylglycoladipat, Dioctylazelat, Dibutylsebacat und Di-(2-ethylhexyl)-sebacatdioctylsebacat), epoxidierte Triglyceride (z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl), Esterphosphate (z. B. Tricresylphosphat, Trioctylphosphat und Trischlorethylphosphat) und Weichmacher mit einem Erstarrungspunkt von höchstens 15°C und einem Siedepunkt von mindestens 300°C bei 1 Atmosphärendruck, wie Ester von Benzoaten (z. B. Benzylbenzoat). Beispiele für andere Lösungsmittel, die mit diesen Lösungsmitteln kombiniert werden können, sind u. a. Ketone (z. B. Cyclohexanon), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Ethylendichlorid), Ethylenglycolether (z. B. Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonophenylether und Ethylenglycolmonobutylether), alifatische Säuren (z. B. Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecylsäure, Laurinsäure, Tridecylsäure, Myristinsäure, Pentadecylsäure, Palmitinsäure, Heptadecylsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Heptacosansäure, Montansäure, Melissinsäure, Dotriacontansäure und Isovaleriansäure) und ungesättigte alifatische Säuren (z. B. Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Undecylsäure, Oleinsäure, Elaidinsäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Butecidinsäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Propiolsäure, Stearolsäure, Clupanodonsäure, Tarir-säure und Licansäure). Vorzugsweise ist das Lösungsmittel eine alifatische Säure, die bei einer Temperatur von 50°C flüssig ist und vorzugsweise zwischen 5 und 25 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt zwischen 8 und 21 Kohlenstoffatomen hat. Das Farbanziehungsmittel kann einzeln oder kombiniert eingesetzt werden. Die Menge Farbanziehungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 5 Gew.-%. Das obengenannte Farbanziehungsmittel kann als Öl-in-Wasser-Emulsion verwendet oder mittels eines Solubilisierungsmittels löslich gemacht werden.

[0023] Die Viskosität der Gummierlösung kann durch Zugabe einer viskositätssteigernden Verbindung, wie Poly(ethylenoxid), das z. B. ein Molekulargewicht zwischen 10^5 und 10^7 aufweist, auf einen Wert zwischen z. B. 1,7 mPa·s (cP) und 5 mPa·s (cP) eingestellt werden. Solche Verbindungen können in einem Verhältnis zwischen 0,01 und 10 g/l verwendet werden.

[0024] Eine Einbrenngummierlösung hat eine ähnliche Zusammensetzung wie oben beschrieben, wobei zusätzlich Verbindungen vorgezogen werden, die bei üblichen Einbrenntemperaturen nicht verdampfen. Typische Beispiele für geeignete Einbrenngummierlösungen sind beschrieben in z. B. EP-A 222 297, EP-A 1 025 992, DE-A 2 626 473 und US 4 786 581.

[0025] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete lithografische Druckplattenvorstufe ist negativarbeitend und ergibt bei Entwicklung ein aus hydrophoben belichteten Bereichen und hydrophilen nicht-belichteten Bereichen aufgebautes lithografisches Bild. Die hydrophilen Bereiche werden ausgebildet durch den Träger, der eine hydrophile Oberfläche aufweist oder mit einer hydrophilen Schicht versehen ist. Der Schichtträger

kann ein blattartiges Material, wie eine Platte, sein oder aber ein zylindrisches Element, wie eine hülsenförmige Platte, die um eine Drucktrommel einer Druckpresse geschoben werden kann. Bevorzugt wird ein Metallträger, wie ein Träger aus Aluminium oder rostfreiem Stahl.

[0026] Ein besonders bevorzugter lithografischer Träger ist ein elektrochemisch angerauter 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 ferner ein anorganisches Fluorid enthaltenden Phosphatlösung verarbeitet wird. Ferner kann die Aluminiumoxidoberfläche mit einer Zitronensäure- oder Citratlösung gespült werden. Diese Behandlung kann bei Zimmertemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen etwa 30°C und 50°C erfolgen. Eine andere interessante Methode besteht in einer Spülung der Aluminiumoxidoberfläche mit einer Bicarbonatlösung. Ferner 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.

[0027] Nach einer weiteren Ausführungsform kann der Träger ebenfalls ein biegsamer Träger sein, der gegebenenfalls mit einer hydrophilen Schicht, im Folgenden als „Grundierschicht“ bezeichnet, überzogen ist. Der biegsame Träger ist z. B. Papier, eine Kunststoffolie oder ein Aluminiumträger. Bevorzugte Beispiele für Kunststoffolien sind eine Folie aus Polyethylenterephthalat, Polyethylen-naphthalat, Celluloseacetat, Polystyrol, Polycarbonat usw. Der Kunststoffolienträger kann lichtundurchlässig oder lichtdurchlässig sein.

[0028] Die Grundierschicht ist vorzugsweise eine vernetzte hydrophile Schicht, die aus einem hydrophilen, mit einem Härter wie Formaldehyd, Glyoxal, Polyisocyanat oder hydrolysierten Tetraalkylorthosilikat vernetzten Bindemittel erhalten ist. Letzteres Vernetzungsmittel wird besonders bevorzugt. Die Stärke der hydrophilen Grundierschicht kann zwischen 0,2 und 25 µm variieren und liegt vorzugsweise zwischen 1 und 10 µm. Genaueres über bevorzugte Ausführungsformen der Grundierschicht findet sich zum Beispiel in EP-A 1 025 992.

[0029] Die auf den Träger aufgetragene Beschichtung umfasst eine Bildaufzeichnungsschicht, die hydrophobe thermoplastische Polymerteilchen enthält. Spezifische Beispiele für geeignete hydrophobe Polymere sind Copolymere aus z. B. Polyethylen, Poly(vinylchlorid), Poly(methyl(meth)acrylat), Poly(ethyl(meth)acrylat), Poly(vinylidenchlorid), Poly(meth)acrylnitril, Poly(vinylcarbazol) und Polystyrol. Copolymere aus Polystyrol und Poly(meth)acrylnitril oder deren Derivaten sind ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen. Nach solchen bevorzugten Ausführungsformen enthält das thermoplastische Polymer zumindest 50 Gew.-% Polystyrol, besonders bevorzugt zumindest 60 Gew.-% Polystyrol. Zum Erzielen einer zulänglichen Beständigkeit gegen organische Chemikalien, wie die in Plattenreinigern verwendeten Kohlenwasserstoffe, enthält das thermoplastische Copolymer zumindest 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 30 Gew.-% Einheiten eines stickstoffhaltigen Monomers, wie (Meth)acrylnitril. Geeignete Beispiele für solche Einheiten eines stickstoffhaltigen Monomers sind beschrieben in EP-A 1 219 416, die gemäß Art. 54 (3) EPC zum Stand der Technik gehört.

[0030] Nach der meist bevorzugten Ausführungsform ist das thermoplastische Polymer ein Copolymer aus Styrol- und Acrylnitrileinheiten in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1:1 und 5:1 (Styrol:Acrylnitril), z. B. in einem Verhältnis von 2:1.

[0031] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts der thermoplastischen Polymerteilchen kann zwischen 5.000 und 1.000.000 g/Mol variieren. Das Zahlenmittel des Teilchendurchmessers der hydrophoben Teilchen liegt vorzugsweise unter 200 nm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 nm. Die Menge hydrophober thermoplastischer Polymerteilchen in der Bildaufzeichnungsschicht liegt vorzugsweise zwischen 20 Gew.-% und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 25 Gew.-% und 55 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 30 Gew.-% und 45 Gew.-%.

[0032] Die hydrophoben thermoplastischen Polymerteilchen sind als Dispersion in einer wässrigen Beschichtungsflüssigkeit der Bildaufzeichnungsschicht enthalten und können nach den in US 3 476 937 beschriebenen Verfahren angefertigt werden. In einem weiteren, für die Anfertigung einer wässrigen Dispersion der thermoplastischen Polymerteilchen besonders geeigneten Verfahren:

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

[0033] Die Bildaufzeichnungsschicht enthält vorzugsweise ein hydrophiles Bindemittel, z. B. 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 80 Gew.-% hydrolysiertem Polyvinylacetat.

[0034] Die Bildaufzeichnungsschicht kann noch andere Inhaltsstoffe enthalten, wie zusätzliche Bindemittel, Tenside, Farbmittel und Entwicklungshemmer oder Entwicklungsbeschleuniger, und insbesondere eine oder mehrere Verbindungen, die Infrarotlicht in Wärme umzuwandeln vermögen. Besonders nutzbare Licht in Wärme umwandelnde Verbindungen sind zum Beispiel Infrarot-Farbstoffe, Russ, Metallcarbide, Metallboride, Metallnitride, Metallcarbonitride, Oxide mit einer Bronzestruktur und leitfähige polymere Dispersionen, wie Dispersionen auf der Basis von Polypyrrol, Polyanilin oder Polythiophen. Die Farbmittel sind bevorzugt Farbstoffe oder Pigmente, die nach Entwicklung ein sichtbares Bild ergeben.

[0035] Die Beschichtung kann ferner eine oder mehrere zusätzliche, an die Bildaufzeichnungsschicht grenzende Schichten enthalten. Eine solche zusätzliche Schicht kann z. B. eine haftungsverbessernde Schicht zwischen der Bildaufzeichnungsschicht und dem Träger, eine Licht absorbierende Schicht mit einer oder mehreren der obigen Verbindungen, die Infrarotlicht in Wärme umzuwandeln vermögen, oder eine während der Entwicklung mit der Gummierlösung entfernte Deckschicht sein.

[0036] Die erfindungsgemäß verwendeten Druckplattenvorstufen werden entweder erwärmt oder mit Infrarotlicht belichtet, zum Beispiel mittels eines Thermokopfes, einer LED oder eines Infrarotlasers. Bevorzugt wird ein nahes Infrarotlicht mit einer Wellenlänge zwischen etwa 700 und etwa 1.500 nm emittierender Laser, z. B. eine Halbleiterlaserdiode, ein Nd:YAG-Laser oder ein Nd:YLF-Laser. Die benötigte 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 Plattenbelichtern zwischen 10 und 25 μm), der Abtastgeschwindigkeit und der Auflösung des Gelichters (d. h. der Anzahl adressierbarer Pixel pro Längeneinheit, oft ausgedrückt in Punkten pro Zoll oder dpi/typische Werte liegen zwischen 1.000 und 4.000 dpi). Es gibt zwei Typen üblicher Laserbelichter, d. h. ein Innentrommelplattenbelichter (ITD Plattenbelichter) und ein Außentrommelplattenbelichter (XTD-Plattenbelichter). ITD-Plattenbelichter für Thermoplatten kennzeichnen sich in der Regel durch sehr hohe Abtastgeschwindigkeiten bis 500 m/s und können eine Laserleistung von mehreren Watt benötigen. XTD-Plattenbelichter für Thermoplatten arbeiten bei einer niedrigeren Abtastgeschwindigkeit, z. B. zwischen 0,1 m/s und 10 m/s, und einer typischen Laserleistung zwischen etwa 200 mW und etwa 1 W.

[0037] Unter Einwirkung der während des Belichtungsschritts erzeugten Wärme schmelzen oder koagulieren die hydrophoben thermoplastischen Polymerteilchen und bilden dadurch eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche der Druckplatte bilden wird. Koagulation kann infolge Zusammenfließen (Koaleszieren), Erweichen oder Schmelzen der thermoplastischen Polymerteilchen unter Einwirkung von Wärme eintreten. Die Koagulationstemperatur der hydrophoben thermoplastischen Polymerteilchen unterliegt zwar keiner spezifischen oberen Grenze, soll jedoch genügend unter der Zersetzungstemperatur der Polymerteilchen liegen. Die Koagulationstemperatur liegt vorzugsweise zumindest 10°C unter der Temperatur, bei der Zersetzung der Polymerteilchen eintritt. Die Koagulationstemperatur beträgt vorzugsweise mehr als 50°C , besonders bevorzugt mehr als 100°C .

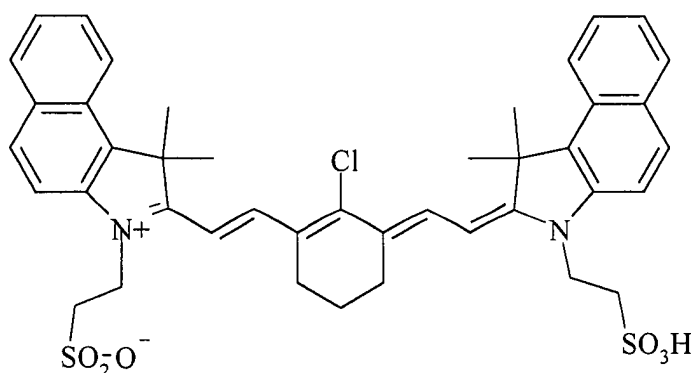
[0038] Im Entwicklungsschritt werden die nicht-belichteten Bereiche der Bildaufzeichnungsschicht durch Anbringen einer Gummierlösung oder Einbrenngummierlösung entfernt, ohne dass dabei im Wesentlichen eine Entfernung belichteter Bereiche ausgelöst wird, d. h. ohne dass die Behandlung solchermaßen auf die belichteten Bereiche einwirkt, dass das Farbanziehungsvermögen der belichteten Bereiche inakzeptabel wird. Die Entwicklung durch Auftrag einer Gummierlösung oder einer Einbrenngummierlösung kann mit mechanischem Wischen, z. B. mittels einer Bürstenwalze, kombiniert werden. Die Gummier- oder Einbrenngummierlösung kann entweder manuell oder in einem Entwicklungsautomaten durch z. B. Wischen mit einem durchtränkten Tupfer, Eintauchen, Beschichten, Aufschleudern, Aufsprühen oder Aufgießen angebracht werden. Nach Auftrag der Einbrenngummierlösung kann die Platte entweder vor dem Einbrennvorgang oder aber während des

Einbrennvorgangs getrocknet werden. Das Einbrennen kann bei einer Temperatur über der Koagulationstemperatur der thermoplastischen Polymerteilchen, z. B. bei einer Temperatur zwischen 100°C und 230°C, über einen Zeitraum von 5 bis 40 Minuten erfolgen. So können zum Beispiel die belichteten und entwickelten Platten 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 230°C, 10 Minuten lang bei einer Temperatur von 150°C oder 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 120°C eingebrannt werden. Das Einbrennen kann in herkömmlichen Heißluftöfen oder durch Bestrahlung mit im spektralen Infrarot- oder Ultraviolettbereich emittierenden Lampen vorgenommen werden.

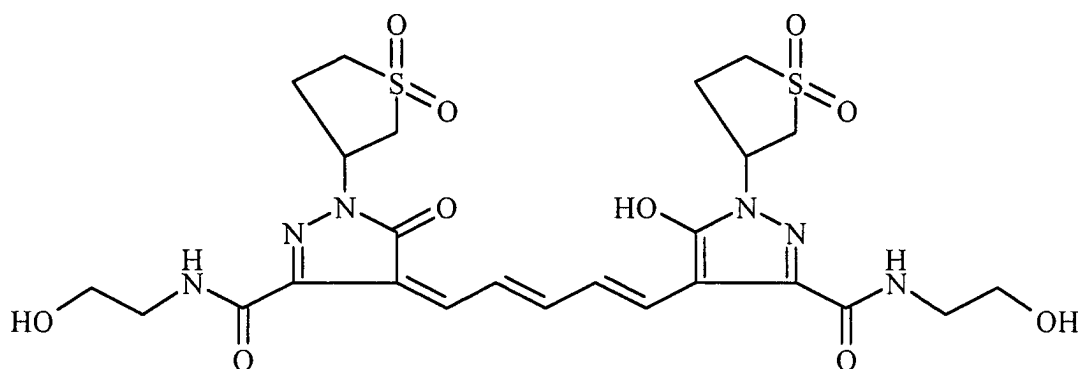
BEISPIELE

Vergleichendes Beispiel

[0039] Auf ein elektrochemisch angerautes und anodisiertes Aluminiumsubstrat wird aus einer wässrigen Beschichtungslösung in einer Nassschichtstärke von 30 g/m² eine Bildaufzeichnungsschicht aufgetragen. Nach Trocknung weist die Bildaufzeichnungsschicht folgende Zusammensetzung auf: 600 mg/m² von mit einem anionischen Netzmittel stabilisierten Polystyrolteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 70 nm, 60 mg/m² des Infrarot-Farbstoffes I, 120 mg/m² Polyacrylsäure (Glascol D15 von Allied Colloids, Molekulargewicht $2,7 \times 10^7$ g/Mol) und 80 mg/m² des Blaukontrastfarbstoffes II.



Farbstoff 1



Farbstoff 2

[0040] Die so erhaltene Druckplattenvorstufe wird auf einem CREO TRENDSETTER (ein durch CreoScitex, Burnaby, Kanada, erhältlicher Plattenbelichter) bei 300 mJ/cm² und 150 TpM belichtet. Anschließend wird das Material mit Wasser in einem von der Agfa-Gevaert N.V., Mortsel, Belgien, vertriebenen HWP450-Entwicklungsgerät entwickelt, wonach die Platte 2 Minuten lang bei einer Temperatur von 270°C in einem Ofen eingebrannt wird.

[0041] Die Platte wird dann in eine durch Heidelberger Druckmaschinen AG, Heidelberg, Deutschland, erhältliche GTO46-Druckpresse eingespannt. Gedruckt wird mit K&E800-Druckfarbe und 4% Combifix XL und 10% Isopropanol als Feuchtwasser. Dies resultiert in starkem Tonen (Farbannahme in Nicht-Bildbereichen) auf dem Druckbogen. Der gleiche Test wird wiederholt, jedoch diesmal ohne dass die Platte eingebrannt wird. Dies resultiert in nur leichtem Tonen und leichter Farbablagerung auf das Gummituch.

Beispiel 1

[0042] Es wird das gleiche, wie oben beschriebene Material hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, dass die thermoplastischen Polymerteilchen in einem Molverhältnis von 60:40 aus Styrol und Acrylnitril zusammengesetzt sind und einen mittleren Durchmesser von 65 nm aufweisen. Das Material wird mit einer Gummierlösung, die 77 ml/l einer Lösung von (durch Dow Chemical erhältlichem) DOWFAX 3B2-Tensid, 10 g/l Zitronensäure (1 aqua) und 33 g/l Trinatriumcitrat (2 aqua) enthält, in einem HWP450-Entwicklungsgerät entwickelt. Der pH der Gummierlösung beträgt 5,0, die Oberflächenspannung 45 mN/m. Danach wird ebenfalls ein wie oben beschriebener Einbrennschritt durchgeführt. Mit dieser Platte wird eine Auflagenhöhe von 100.000 gedruckten Kopien ohne Tönen erhalten. Mit dem nicht-eingebrannten Material wird ein ähnliches Ergebnis ohne Farbablagerung auf das Gummituch erhalten.

Beispiel 2

[0043] Es werden analog Beispiel 1 Druckplattenvorstufen hergestellt und belichtet, wonach für die Entwicklung in einem HWP450-Entwicklungsgerät folgende Lösungen verwendet werden:

- (i) ein wässriger Puffer, bestehend aus 400 ml einer 1-molaren KH_2PO_4 -Lösung und 600 ml einer 1-molaren Na_2HPO_4 -Lösung (pH = 7,0).
- (ii) ein wässriger Puffer, bestehend aus 467 ml einer 0,1-molaren NaOH-Lösung und 500 ml einer 1-molaren Monokaliumcitratlösung, verdünnt auf 1 Liter (pH = 5,0).
- (iii) eine wässrige Lösung aus 7 Gew.-% Natriumsilikat,
- (iv) EN232-Entwickler der Agfa-Gevaert, Mortsel, Belgien, ein typischer Entwickler für herkömmliche UV-empfindliche Negativplatten.
- (v) eine wässrige Gummierlösung, die 8 ml/l DOWFAX 3B2 (ein wie oben definiertes Tensid), 1 g/l Zitronensäure (1 aqua) und 3 g/l Trinatriumcitrat (2 aqua) enthält und einen pH von 5,25 und eine Oberflächenspannung von 41 mN/m aufweist. Das Einbrennen und der Druck erfolgen wie oben beschrieben. Die

nach den Entwicklungsverfahren (i), (ii), (iii) und (iv) erzeugten Platten ergeben schwache Abzüge mit starkem Tönen, während mit der mit Lösung (v) erzeugten Platte hochqualitative Abzüge ohne Tönen erhalten werden.

Patentansprüche

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

- Bereitstellen einer lithografischen Druckplattenvorstufe, die (i) einen Träger, die eine hydrophile Oberfläche aufweist oder mit einer hydrophilen Schicht versehen ist, und (ii) eine auf den Träger angebrachte, hydrophobe thermoplastische Polymerteilchen enthaltende Beschichtung enthält, wobei das Polymer ein aus zumindest 5 Gew.-% Einheiten eines stickstoffhaltigen Monomers zusammengesetztes Copolymer ist,
- Erwärmung der Beschichtung, wodurch die thermoplastischen Polymerteilchen in den erwärmten Bereichen der Beschichtung zusammenfließen, und
- Entwicklung der Vorstufe durch Auftrag einer Gummierlösung auf die Beschichtung, wobei nicht-erwärmte Bereiche der Beschichtung vom Träger entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ferner eine Verbindung, die Infrarotlicht in Wärme umzuwandeln vermag, enthält und der Erwärmungsschritt durch Belichtung der Beschichtung mit Infrarotlicht erfolgt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ferner einen Kontrastfarbstoff oder ein Kontrastpigment, der bzw. das nach Entwicklung ein sichtbares Bild ergibt, enthält.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gummierlösung eine Einbrenngummierlösung ist und das Verfahren einen zusätzlichen Einbrennschritt, in dem die entwickelte Plattenvorstufe bei einer Temperatur von zumindest 60°C erhitzt wird, umfasst.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gummierlösung ein hydrophiles filmbildendes Polymer und/oder ein Tensid enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile filmbildende Polymer ein Sulfonsäuregruppen enthaltendes Polymer ist.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gummierlösung eine organische Säure oder ein Salz einer solchen Säure enthält.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenspannung der Gummierlösung unter 50 mN/m und der pH der Gummierlösung zwischen 5 und 8 liegt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer aus Styrol und zumindest 30 Gew.-% Einheiten eines stickstoffhaltigen Monomers zusammengesetzt ist.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheit eines stickstoffhaltigen Monomers (Meth)acrylnitril ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen