



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 136525

(51) Int. Cl.² B 41 N 3/00

(21) Patentsøknad nr. 3083/71

(22) Inngitt 18.08.71

(23) Løpedag 18.08.71

(41) Alment tilgjengelig fra 22.02.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.06.77

(30) Prioritet begjært 19.08.70, Storbritannia, nr. 40015/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Trykkplate med et oleofilt epoksy-/resol-harpiksbelegg og lakk for fremstilling av et slikt belegg.

(71)(73) Søker/Patenthaver
HOWSON-ALGRAPHY LIMITED,
Murray Road,
Orpington, Kent,
England.

(72) Oppfinner
LESLIE EDWARD LAWSON, Orpington, Kent,
PETER JOHN SMITH, Orpington, Kent,
England.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
US patent nr. 3514288 (96-33), 3455688 (96-33),
3459128 (96-33), 2521912 (260-831)
Lee and Neville: Epoxy Resin Handbook, Mc Graw Hill
1967, 24-25

Nærværende oppfinnelse vedrører litografiske trykkplater med forbedrede trykkbilder.

Ofte vil de trykksverte-opptagende områder, som utgjør trykkbildet til den moderne litografiske eller planografiske trykkplate, bestå av et tynt sjikt av vann-uløselig polymer eller annet materiale. Dette sjikt bæres oppe av et underlag, f.eks. en tynn aluminiumsfolie, hvis overflate kan være spesielt behandlet for å få den egnet for nevnte formål.

Det har tidligere blitt foretatt mange modifikasjoner med slike litografiske plater, og disse har resultert i forbedrede trykk-

bilder. Det er imidlertid fremdeles vanlig at man ikke får skikkelige bilder ved fremstilling av mange utgaver, som f.eks. når det kreves 100.000 eller flere tilfredsstillende kopier. Billedfeil kan også forårsakes av trykkeren når denne anvender uegnet papir- eller trykkfarge-kvalitet, eller når trykkeren anvender dårlig innstilt maskin. Billedfeil kan også fås når de nevnte og andre uheldige faktorer virker samtidig.

Aktuelle tendenser innen trykkeri-industrien har resultert i et behov for ytterligere forbedring. En av disse tendenser har vært en økning av anvendelsen av "rotasjons-offset" for trykking av aviser, og da ofte på dårlig papir og under ugunstige betingelser. En annen tendens har vært en tilbakegang til den gamle metoden med "direkte" litografisk trykking, som ikke anvender en offset-trykkduk, og som forårsaker en direkte kontakt med papiret som skal trykkes med den litografiske trykk-platen. En tredje tendens er ønskeligheten av å anvende spesielle trykkfarger for trykking på materialer på "plast". Lignende krav foreligger ved teknikken som består av trykking under anvendelse av en alkoholisk fukteoppløsning som består av f.eks. mellom 8 og 30% isopropylalkohol. En ytterligere fare som de trykkede bildene er utsatt for er når man anvender kraftige løsningsmidler for å rense trykkplatene ved fjerning av trykkfarge som uforvarende har fått tørke på platen.

Litografiske trykkplater kan fremstilles ved den kjente omvenderprosess. En vanlig form for denne prosess er den såkalte "dyp-etsnings"-prosessen. Et eksempel på en slik dyp-etsnings-prosess omfatter rensing av en på mekanisk måte ruggjort aluminiumsbære-plate med en 5%ig løsning av eddiksyre i ca. 2 minutter, omhyggelig vasking av platen og derefter overtrekking av platen med kommersielt tilgjengelig lys-sensibel dikromatholdig polyvinylalkoholløsning med hjelp av en oppvarmet roterende sentrifugalmaskin med 110 til 120 o.p.m. Etter 5 minutters tørking i sentrifugalmaskinen ble den resulterende lys-sensible platen fjernet, og det lys-sensible sjiktet på denne ble utsatt for aktinisk lys mens det var i kontakt med en linje- og punkt-strukturert fotografisk positivt transparent-bilde. Som et resultat av denne billed-lignende eksponering ble de

områder av sjiktet, som ble truffet av lyset, gjort uløselige. Etter at den eksponerte platen ikke lenger sto i kontakt med det transparente bilde, ble de ikke-lys-truffede områder av sjiktet fullstendig fjernet fra platen ved å utsette denne for rent rennende vann i flere minutter. Den fremkalte platen blir derefter tørket i sentrifugalmaskinen. De underliggende områder av platen som fremkommer ved fjerning av de ikke-lys-truffede områder av sjiktet blir derefter "dyp-etset" i tre minutter ved romtemperatur med en egnet løsning. Dette etsetrinnet fordyper bildet ca. 0.0051 mm. Platen blir derefter godt vasket igjen under rennende vann og tørket. På dette trinn påføres platen et tynt sjikt av en "billed-base" ("image-base") eller en "dyp-etsnings-lakk" ("deep-etch lacquer"), som den ofte kalles, og derefter tørkes det hele. Formuleringen til en typisk dyp-etsningslakk er

Bakelite (handelsmerke) VMCH-harpiks 100 g

di-isobutylketon 900 ml

Valget av løsningsmiddel og eventuelt fortynningsmiddel avhenger av størrelsen på platearealet som skal belegges og den anvendte temperatur. Etter påføringen av lakk blir et tynt sjikt av fet svart trykkfarge påført og tørket. De uløselige lys-truffede områder av sjiktet blir derefter fjernet sammen med overliggende trykkfarge, og de underliggende områder av platen som derved blottlegges blir desensibilisert med en egnet løsning som kan inneholde fosforsyre og gummi arabicum. Områdene som er dekket med lakk utgjør trykkbildet til platen.

Senere tids forbedringer på området har vist at den reversible prosess kan utføres ved å utelate etsetrinnet under egnede forhold, for derved å tillate en mer økonomisk og rask fremstilling av egnede trykkplater av positiver. Selv om en slik omvenderprosess er noe forskjellig så er den stort sett lik ovenstående. Selv om et poly-(vinyl-alkohol)-belegg anvendes i ovenstående eksempel, alternativt lys-sensible, f.eks. basert på gummi arabicum, så kan dette også anvendes ved den reversible prosess.

En annen lakk enn den oven beskrevne vinyl-harpiks-baserte lakken kan anvendes for dannelsen av trykkbildet, og tryknings-

varigheten til den erholdte plate avhenger av den anvendte lakk. Hvis ved tilvirkning av en dypetset kornet aluminiumplate ifølge ovennevnte metode, trykkbildet er dannet ved påføring av en lakk som består av en novalac-harpiks i et løsningsmiddel, så er bildet mykt og svekkes kraftig efter at platen har blitt anvendt for fremstilling av ca. 25.000 kopier. Erfaringen har vist at en dyp-etset plate, som består av en kornet aluminiumplate med et trykkbilde dannet av en lakk basert på en vinylharpiks (f.eks. Bakelite VMCH), er i stand til å gi gjennomsnittlig 70.000 kopier før den blir ubrukbar. Under ugunstige omstendigheter kan betydelig lavere antall trykkes for kopiens kvalitet forringes. Mens derimot under gunstige omstendigheter kan mer enn 70.000 gode kopier erholdes. Hvis et tynt sjikt kobber avsettes på de etsede områder av aluminiumplaten for påføringen av vinyl-lakk, så kan betydelig mer enn 70.000 kopier erholdes. Trykkforsøk har vist at et novolac-trykkbilde er mekanisk svakt, og sjiktet må derfor være 4 ganger så tykt som vinyltrykkbildet for at det skal kunne vare like lenge på pressen. Videre er et novolac-trykkbilde kjent for å forringes når det blir gjenstand for sterke alkohol-løsninger og det er også kjent at vinyl-trykk-bilder kan bli myke og svake ved påvirkning av løsningsmidler fra ikke egnede trykkfarger og platerenseløsninger, f.eks. løsninger som inneholder metyl-etyl-keton.

En annen type litografisk trykkplate, som har et polymertrykkbilde, kan fremstilles av presensibiliserte lys-sensible plater, hvilke består av en bæreplate som er forsynt med et sjikt av fotofølsomt materiale. Ved bruk blir sjiktet av det fotofølsomme materiale billedaktig eksponert, og derefter fremkalt for å fjerne fra bæreplaten de relativt mer løselige områder av det billedlike eksponerte sjiktet, hvorved det gjenstår et bilde som består av relativt mindre løselige områder av det billedaktige eksponerte sjiktet. Billedforsterkende lakker (også kjent som fremkallende eller forsterkende lakker) anvendes i forbindelse med slike pre-sensibiliserte plater basert på negativt arbeidende materialer, såsom diazo-harpikser. I dette tilfelle blir den presensibiliserte negativt-fungerende lys-sensible platen billedaktig eksponert og derefter gnidd med

en emulsjons-lakk som består av en løsningsmiddelfase som inneholder en harpiks. Som et resultat av dette gnidningstrinn, som kan utgjøre hele prosessen med den billedaktige eksponerte platen, så mottar billedområdene harpiks fra løsningsmiddelfasen av emulsjonen. Den utfelte harpiks på bildet utgjør platens trykkbilde. Løsningsfasen til en typisk emulsjonslakk kan bestå av en oppløsning av en epoksy-harpiks eller en novolac i et vannløselig oppløsningsmiddel.

Når en epoksy-harpiks anvendes som harpikskomponent i en slik emulsjonslakk, så er det resulterende trykkbilde av epoksy-harpiks, selv om det har høy slitestyrke, ikke slitesterkt nok for utstrakt bruk uten at det blir gjenstand for varmebehandling, og er lite villig til å oppta trykkfarge når det fuktes med fuktemiddel på vanlig måte. Trykkbildet av epoksyharpiks er heller ikke spesielt resistent overfor angrep av sure rense- og fukte-løsninger som det utsettes for under trykkingen. Når man anvender en novolac-harpiks i emulsjons-lakken så blir trykkbildet oppmykt av løsningsmidlene, og er betydelig mykere når det blir gjenstand for mekanisk slitasje under trykking, sammenlignet med et trykkbilde av epoksyharpiks, men det er mer resistent enn sistnevnte overfor angrep fra sure materialer.

Blandinger av epoksy- og novolac-harpikser (f.eks. ekvivalente vektsdeler) har blitt brukt i emulsjonslakker. Selv om et potensielt anvendelig produkt for korte serier kan fremstilles på denne måte, så oppdager man vanskeligheter såsnart forsøk gjøres for ytterligere forbedring av trykkingens livslengde ved oppvarming (eller brenning) av bildet. Velkjente fenomener som "kryping" ("crawling") og "blæredannelse" ("cissing") av harpiksen som utgjør trykkbildet, inntreffer ved oppnådd herde-temperatur.

Det er også kjent å anvende lakker inneholdende varme-reaktive fenol/formaldehyd-resoler som eneste harpikskomponent for fremstilling av litografiske trykkplater. De resulterende trykk-bildene har god trykkfarge-mottaglighet men kan ikke anvendes for store trykkserier uten oppvarming.

En ytterligere type av litografisk trykkplate fremstilles ved "sølv-diffusjons-overføringsprosessen" ("silver diffusion transfer process"). Lakk anvendes også for forsterkning av trykkbildene til slike plater.

Den tidligere fagkunnskap vedrørende billedlakker er sammenfattet i beslutningen til U.S. Court of Customs and Patent Appeals, datert 10. april 1969 i In re. John V. Harrington and Henning H. Borchers (161 U5PQ 290).

Det har nå overraskende blitt funnet at ved fremstilling av en billedlakk, hvilken som harpiks-komponent inneholder en blanding bestående av en resol-harpiks og en epoksyharpiks i passende forhold, så kan de foran nevnte ulemper avhjelpes, og da spesielt det erholdte trykkbilde, om enten dette oppvarmes eller ikke, lett mottar trykkfarge og er resistent mot slitasje og kjemikalier som forekommer i forbindelse med trykkingen.

Ifølge et aspekt ved nærværende oppfinnelse fremskaffes en lakk som er egnet til bruk ved fremstilling av litografiske trykkplater, hvorved denne lakk består av et organisk løsningsmiddel av en resolharpiks/epoksyharpiks-blanding, hvorved mengden av nærværende resolharpiks er lik eller større enn det ekvivalente forhold.

Ifølge et annet aspekt ved nærværende oppfinnelse er det fremskaffet en litografisk trykkplate med optimalt varmeherdet trykkbilde som omfatter en resolharpiks/epoksy-harpiks-blanding, hvorved mengden resolharpiks er lik eller større enn det ekvivalente forhold.

Hvis ønsket kan mindre mengder av andre harpikser, såsom novolac-harpikser, være nærværende i lakken.

Denne kan også inneholde vanlige fargestoffer eller pigmenter.

Lakkene ifølge nærværende oppfinnelse er anvendbare som lakker i de reversible prosesser (såsom dyp-etsningsprosessen) som

emulsjonslakker, og som lakker ved sølv-diffusjons-prosessen. Ved å anvende billedlakker i henhold til nærværende oppfinnelse er det mulig å løse de foran nevnte ulemper med konvensjonelle dypetsningslakker og emulsjonslakker.

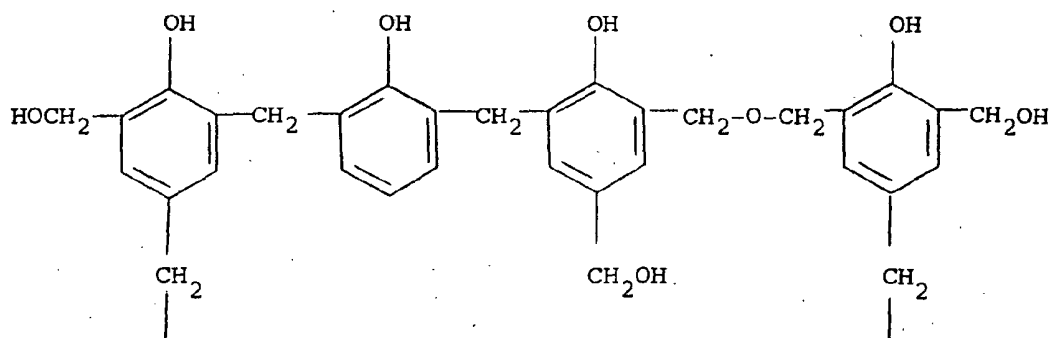
Når billedlakkene ifølge nærværende oppfinnelse anvendes som dypetsningslakker, så erholdes mekanisk sterkere og mer kjemisk inerte trykkbilder fra begynnelsen av. Når billed-lakkene anvendes som emulsjons-lakker i forbindelse med litografiske plater av presensibilisert type, så blir de opprinnelige bildene på platen forsterket. I ethvert tilfelle er de endelige trykkbildene mer resistente overfor strenge betingelser som vil forekomme ved forskjellige trykkerier.

Det anvendte løsningsmidlet for fremstilling av lakkene ifølge nærværende oppfinnelse kan være et hvilket som helst organisk egnet løsningsmiddel eller blanding av organiske løsningsmidler. Generelt vil løsningsmidlet eller løsningsmiddelblanding være ikke-blandbar med vann. Dette er spesielt tilfelle når lakken skal anvendes som en emulsjonslakk i forbindelse med en vandig fase. Harpiksinholdet i lakken bør være så høyt som mulig. Generelt, men avhengig av løseligheten, vil harpiksinholdet være fra 10 til 50 % selv om harpiksinholdet utenfor dette område kan være nyttig under visse omstendigheter.

Uttrykket "resol-harpiks" anvendes i beskrivelsen i konvensjonell mening for å uttrykke en varmeherdende harpiks som består av en kompleks blanding av mono- og poly-kjerne-molekyler som er sammenbundet via metylen- eller dimetylenoksy-bindinger, og som inneholder frie metylolgrupper, hvilke erholdes ved å kondensere sammen fenol og overskudd av aldehyd (i praksis formaldehyd) i nærvær av alkali. Resol-harpikser er definert i Britisk Standard 1755 1951, og en mulig typisk strukturformel for en resolharpiks er følgende:

136525

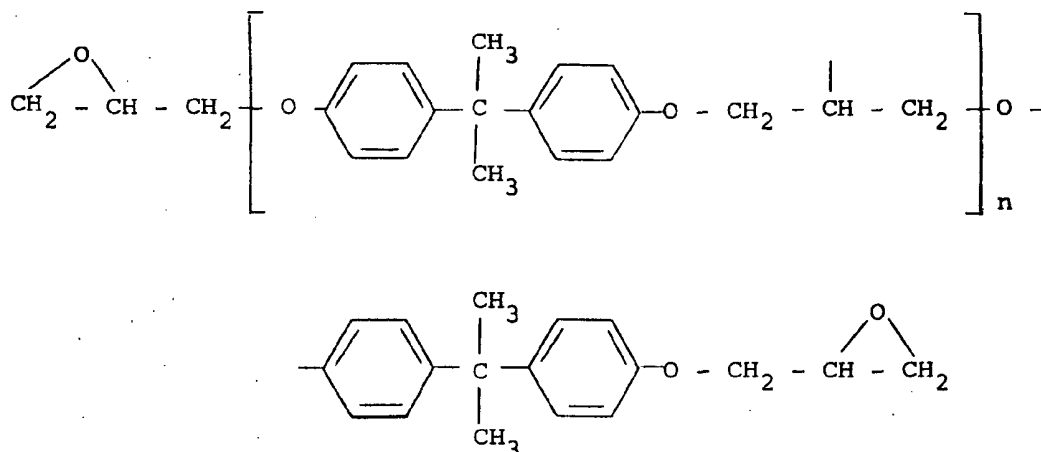
8



De frie metylolgruppene tillater selvherdning under påvirkning av varme og/eller en syrekatalysator. Resolharpikser fremstilles ved reaksjon mellom formaldehyd og en fenol i et molart forhold som er større enn 1:1, ofte så høyt som 1.5:1, i nærvær av en alkalisk katalysator, og resolharpiksene er løselige i organiske løsningsmidler. Resol-harpiksene, som anvendes i overensstemmelse med nærværende oppfinnelse, er helt konvensjonelle og tilsvarer A-stadiums-harpiksen som er beskrevet på side 295 i "Preparative Method of Polymer Chemistry" 1961, av Sorenson and Campbell. En kommersielt tilgjengelig resolharpiks som kan anvendes er "Phenodur 897 U".

Uttrykket "epoksyharpiks" anvendes i denne beskrivelse i sin konvensjonelle betydning, og uttrykker produktet som inneholder mer enn en $\text{-CH-CH}_2\text{-}$ gruppe pr. molekyl. Konvensjonelle

epoksyharpikser med strukturformel,



kan fremstilles ved reaksjon av difenylolpropan og overskudd av epiklorhydrin i nærvær av natriumhydroksyd. Desto større overskuddet av epiklorhydrin er, desto mindre blir molekylvekten til epoksyharpiksen. De ifølge nærværende oppfinnelse anvendte epoksyharpikser er helt konvensjonelle, og et eksempel på en slik harpiks er kondensasjonsproduktet av difenylolpropan og epiklorhydrin, som har en molekylvekt på fra ca. 2.000 til 5.000. Kommersielt tilgjengelige epoksyharpikser, som kan anvendes, er de normalt faste "Epikotes" (handelsnavn) fra Shell Limited, såsom "Epikote 1001", "Epikote 1007", og "Epikote 1009". Disse harpikser er kondensasjonsprodukter av epiklorhydrin og dihydroksydifenylpropan. "Epikote 1007" har en spesifikk vekt ved 20°C på 1.147, en brytningsindeks ved 20°C på 1.598, en ekvivalentvekt (dvs. gram harpiks som kreves for en fullstendig esterifisering av 1 g mol av en monobasisk syre) på 190, en molekylvekt på 2900, en verdi for n i ovennevnte formel på 8.8, og en viskositet på 17.5 til 27.0 pois (40% løsning i butyl "Dioxitol" ved 25°C). De tilsvarende egenskapene til "Epikote 1001 og 1009" er: spesifikk vekt 1.206 og 1.190, brytningsindeks 1.595 og 1.601, ekvivalentvekt 130 og 200, molekylvekt 900 og 3750, verdi for n 2.0 og 12.0, og viskositet 0.8 til 1.7 hhv. 36.2 til 98.5.

Uttrykket "novolac" anvendes i beskrivelsen i sin konvensjonelle

mening og som definert i Britisk Standard 1755 1951. Novolac som kan være nærværende i lakken er helt konvensjonell.

I en blanding som inneholder ekvivalente deler resolharpiks og epoksyharpiks vil antallet hydroksylgrupper i resolharpiksen være lik antallet epoksygrupper i epoksyharpiksen. Resolharpiksen og epoksyharpiksen er nærværende i minst ca. ekvivalent forhold, f.eks. minst 30% resolharpiks og ikke mer enn 70% epoksyharpiks. Med hensyn til denne begrensning kan de relative deler resolharpiks og epoksyharpiks variere efter ønske og avhengig av det som er nødvendig i hvert enkelt tilfelle. Følgelig vil på vektsbasis de optimale andeler resolharpiks og epoksyharpiks være ca. 67% resolharpiks og ca. 33% epoksyharpiks. Det har imidlertid blitt funnet at gode resultater kan oppnås med harpiksblanding som inneholder opptil 80 vekts-% resolharpiks. Vesentlig ytterligere økning av resolharpiksinholdet fører til utilfredsstillende resultater ved at den fremstilte platen ikke egner seg for lang drift uten oppvarming. Større mengder resol i harpiksblandingen forbedrer trykkfargeopptagelsen til lakken uten hensyn til om bildet er oppvarmet eller ikke.

Epoksyharpiksen og en del eller all resolharpiks kan være prekondensert sammen med oppvarming, f.eks. ca. 2 timer ved 135°C, etterfulgt av en tilsetning av resten av resolharpiksen. På denne måte forbedres lakkens lagringsegenskaper. Prekondenserings-trinnet kan utføres på samme måte som beskrevet i appendixet til Shell Chemical Bulletin TB/Res/162/1. Alternativt kan epoksyharpiksen og resolharpiksen være nærværende utelukkende som en jevn blanding.

Lakkene ifølge nærværende oppfinnelse gir trykkbilder som vanligvis har noe resistens overfor vandige og sure løsninger, løsninger som anvendes som renseløsninger og alkoholiske fuktemidler, og uten å gripe til et oppvarmings- eller herdetrinn. Imidlertid, selv om det ikke er nødvendig å oppvarme eller herde trykkbildene som er fremstilt ved å anvende lakkene ifølge nærværende oppfinnelse, så har man funnet at ettersom novolac-harpikser bare kan anvendes i for-

bindelse med en epoksyharpiks, og som tidligere nevnt under forutsetning av at ingen oppvarming eller herding utføres, så er det når en resolharpiks inkorporeres i en slik blanding av novolac og epoksyharpiks mulig med en efterfølgende herding på konvensjonell måte, f.eks. ved 200°C, over en lengre tidsperiode uten tap av kvalitet. Følgelig kan lakken ifølge nærværende oppfinnelse også inneholde en mindre mengde novolac for å forbedre trykkfarge-resiptiviteten uten å påvirke ovnsbehandlingen. Skjønt en slik ovnsbehandling er valgfri så gir den en betydelig forbedring. Imidlertid har trykkbilder ifølge nærværende oppfinnelse en livslengde som er fire eller fem ganger den som fås med konvensjonell lakk. Dessuten er det ikke nødvendig først å utfelle et sjikt av kobber på billed-områdene for derved å få en kommersielt tilfredsstillende trykk-livslengde.

I tilfelle lakken anvendes som en "reversibel" (innbefattet dyp-etsing) lakk, ("reversal"), så vil den vanligvis bestå av en enkel væskefase som består av organisk oppløsning av de blandede eller prekondenserte resol- og epoksyharpikser.

Like vektsdeler av de to harpikser under dannelse av en 12 vekts-%ig løsning i det organiske løsningsmidlet er egnet. Man oppnår forbedret stabilitet av løsningen når de to harpikser er prekondenserte i en løsning ved oppvarming f.eks. 2 timer ved 135°C. I tilfelle lakken anvendes som en emulsjonslakk for fremkalling, intensivering eller forsterkning av billedområdene, så bør det organiske løsningsmidlet være vannuløslig og den andre fasen til emulsjonen bør hensiktsmessig være en vandig fase. F.eks. kan den organiske løsningsfasen inneholde 150 g resolharpiks, 150 g epoksyharpiks, 700 ml butoksy-(3-metoksy-butylacetat) som løsningsmiddel og et egnet fargestoff, hvorved denne fase blir emulgert med 1 1/2 volum vann for dannelse av en olje-i-vann-emulsjon. Vanligvis inneholder den vandige fasen en eller flere litografiske desensibiliserende materialer såsom gummi arabicum og andre materialer som også virker fortykkende og derved forbedrer emulsjonens stabilitet. Følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

En konvensjonell, kornet, aluminium-dypetsset, litografisk trykkplate ble fremstilt. En plate av kornet aluminium ble rensset med en 5%ig vandig løsning av eddiksyre i 2 minutter, hvorefter den ble vasket godt og belagt med en kommersielt tilgjengelig dikromatholdig polyvinylalkohol-dypetsnings-løsning ved hjelp av en oppvarmet roterende sentrifugal-maskin som kjøres med 120 o.p.m.. Etter 6 minutter ble den belagte plate tatt ut og eksponert i aktinisk lys mens den sto i kontakt med et fotografisk halvtonepositiv unødvendig ved anvendelse av en åpen kullbuelampe i 2 1/2 minutt som var plassert 124 cm fra platen. Platen ble derefter fullt fremkalt med rent rennende vann i 3 minutter, og derefter tørket i sentrifugal-maskinen. Billedområdene ble dypetsset på vanlig måte i 4 minutter ved romtemperatur, og derefter godt vasket under rennende vann for tørking.

Halvparten av bildet ble derefter omdannet til et trykkbilde ved å påføre en kommersiell dypetsnings-base eller lakk, som inneholder 11 vekts-% "VMCH Vinylharpiks" i et løsningsmiddel sammen med et egnet fargestoff. ("VMCH Vinylharpiks" er en kopolymer av vinylklorid og vinylacetat som inneholder 1% maleinanhydrid). Den andre halvparten av bildet ble omdannet til et trykkbilde med en resol-epoksyharpiks-lakk med følgende sammensetning:

"Shell Epikote resin 1007"	70 g
"Phenodur 897 U"	45 g
butoksyl	200 cm ³
"Waxoline violet dye"	
(I.C.I. Ltd.)	1.15 g
di-isobutyl-keton	50 cm ³

Lakken ble fremstilt ved å røre sammen de finfordelte harpikser, fargestoffet og løsningsmidlene ved romtemperatur inntil man fikk en oppløsning.

Etter tørking og påføring av et tynt sjikt av fet trykksverte ble trykkplaten tatt ut, og de ikke trykkende områdene ble desensibilisert med gummi arabicum/fosforsyre-løsning.

Den resulterende trykkplaten ble derefter montert på en off-

set-trykkerimaskin eller presse. Man hadde tilfredsstillende trykninger inntil man fikk en samtidig kvalitetsforringelse av begge trykkbildene, hvilket inntraff efter 45.000 trykninger.

EKSEMPEL 2

En trykkplate ble fremstilt på samme måte som beskrevet i foregående eksempel, men trykkbildene ble ovnsbehandlet 2 minutter ved 200°C. Trykkbildet som besto av blå resol-"Epikote"-lakk vekslet til en grågrønn farge, og ble funnet å være upåvirket efter flere behandlinger med metyletylketon. Vinyl-trykkbildet ble funnet å kunne fjernes med dette løsningsmiddel i et lite prøveområde på samme måte som for varmebehandlingen. Trykkprøver ved anvendelse av den ovnsbehandlede platen og den samme maskin, papir og trykkfarge som ble anvendt i tidligere eksempel, viste at det ovnsbehandlede vinyl-lakk-trykk-bilde var kvalitetsforringet efter 45.000 trykninger, mens derimot det ovnsbehandlede epoksy-harpiks-resol-trykkbildet ikke var kvalitetsforringet i samme grad, og man fikk her 92.000 tilfredsstillende kopier.

EKSEMPEL 3

En negativt virkende presensibilisert plate som besto av kornet aluminium og overtrukket med poly(vinylcinnamat) ble eksponert i kontakt med to identiske fotografiske serienegativer. Platen ble derefter behandlet under anvendelse av en rødfarget fremkaller for fremstilling av et rødt bilde som beskrevet i britisk patent nr. 921.529.

Ett av bildene ble fuktet med en tynnvannfilm og gnidd med emulsjonslakk. Den dispergerte løsningsfasen til emulsjonslakken besto av en blanding av nedenstående harpikser i nedenstående løsningsmidler, hvorved blandingen ble behandlet 2 timer under tilbakelöp for å "prekondensere" harpiksene ved reaksjon mellom epoksygruppene til "Epikote-resin" og hydroksygruppene til resol:

"Epikote resin 1007"	70 g
"Phenodur 897 U"	30 g
isoforon	60 cm ³

136525

14

butoksyyl	180 cm ³
diisobutylketon	40 cm ³
"Waxoline Violet dye (I.C.I. Ltd)"	1 g

I denne blandingen er epoksyharpiks og resolharpiks nærværende i tilnærmelsesvis ekvivalente deler. Denne organiske løsningsmiddel-fasen ble anvendt i forholdet ett volum til 1 1/2

volum av en vandig fase som besto av:

vann	100 ml cm ³
glycerin	15 ml
etylenglykol	30 ml
konsentrert gummiarabicum-løsning	150 ml

Når bildet hadde inntatt en dyp fiolett farge, ble overskudd av løsning fjernet og platen preservert ved å anvende og gjennomtørke et tynt sjikt av gummi arabicum på vanlig måte. Det andre bildet ble ikke ytterligere behandlet.

Når platen ble anvendt på en offset-trykkerimaskin opptok det lakkbehandlede bildet til å begynne med trykkfargen langsomt.

Efter tilfredsstillende trykning i flere timer ble det funnet at det ubehandlede bilde viste tydelige tegn på slitasje efter at 55.000 kopier var fremstilt. Det lakkbehandlede bildet viste ingen kvalitetsforringelse i samme grad for 100.000 kopier var trykket.

EKSEMPEL 4

Eksempel 3 ble gjentatt men i dette tilfelle inneholdt løsningsfasen til emulsjonslakken resolharpiks og i tillegg til dette var den prekondensert med epoksy-harpiks. Løsningsfasen ble fremstilt ved å oppvarme og omrøre en blanding av:

100 g "Epikote 1007"

45 g "Phenodur 897 U"

300 ml butoksyyl

ved ca. 135°C i 2 timer. Derefter ble det tilsatt til det resulterende prekondensat:

25 g "Phenodur 897 U"
75.0 ml diisobutylketon
1.5 g "Waxoline Violet"-fargestoff

Platen ble til slutt desensibilisert og gummiert med en vandig løsning av fosforsyre og gummi arabicum.

Ved trykning ble det funnet at det lakkbehandlede trykkbildet opptok trykkfarge mye lettere enn før. Etter ytterligere trykning på samme måte som i tidligere eksempel ble det fremdeles funnet at det behandlede bildet ble mindre slitt enn det ubehandlede bildet.

EKSEMPEL 5

Eksempel 4 ble gjentatt med et ytterligere trinn som besto av oppvarming av platen ved 200°C i 2 minutter før desensibilisering og gummiering.

Ved trykking var graden av trykkfarge-opptagelse til det lakkbehandlede bilde utmerket. Når platen ble gjenstand for ugunstige prøvetrykningsbetingelser, så var det tydelig at slitastjemotstanden til lakkbildet var meget markant. Det ble antatt at man kunne få fire eller fem ganger det normale antallet tilfredsstillende kopier, dvs. 200.000 under vanlige trykningsbetingelser.

EKSEMPEL 6

En presensibilisert negativ-virkende plate, som besto av en kornet og anodisert plate av aluminium som var overtrukket med et poly(vinylcinnamat)-materiale og uten-på dette overtrekk igjen overtrukket med et rødt fargestoff (som beskrevet i vårt britiske patent nr. 1.244.723), ble eksponert under et negativ i en lyskilde med ultrafiolett og blått lys. Platen ble fremkalt ved å gni med et organisk løsningsmiddel som beskrevet i samme britiske patent samt vasket. Det resulterende rødfargede bilde ble forsterket ved å anvende et emulsjonsbad av nylig tilvirket lakk samt gni den jevnt over platen.

Løsningsfasen til lakken besto av:

136525

16

butoksyyl	360 cm ³
isoforon	20 cm ³
"Phenodur 897 U"	140 g
"Epikote 1007"	70 g
"Waxoline Yellow I.S."	1 g
"Waxoline Blue"	0.5 g

Den vandige fasen var den samme som ble anvendt i eksempel 3 og utgjorde 70% av sluttvolumet til emulsjonen. Man var forsiktig med å unngå utfelling av harpiks på de ikke trykkede områdene. Platen ble spylt ren, tørket og derefter varmebehandlet ved 180°C i 6 minutter. Ingen forringelse av det forsterkede bildet fant sted under oppvarmingen, og etter desensibiliseringen var platen ferdig for bruk i en litografisk trykkeri-maskin. Bildets trykkfarge-opptagelse var hurtig og god, og bildet var resistent overfor gnidning med metyletylketon. Når man bruker en duk-offset-trykkeri-maskin erholdes 300.000 gode kopier.

EKSEMPEL 7

En kornet anodisert og presensibilisert negativ-virkende plate, ble på samme måte som i eksempel 3, eksponert under to like halvtone-negativer. Platen ble derefter automatisk fremstilt i en platefremstillings-anordning. Platen ble derefter kuttet i to halvdeler. En halvdel ble behandlet med en emulsjonslakk, hvorav en tredjedel besto av en dispergert løsningsfase bestående av:

"Epikote resin 1007"	200 g
"Alnovol 429K" (handelsmerke)	200 g
butoksyyl	550 ml
cykloheksanon	50 ml
"Oil Red dye 153038"	
Williams Ltd)	2 g

"Alnovol 429K" er en kresolformaldehyd-novolac-harpiks fra Chemische Werke Albert, og løsningsfasen ble fremstilt ved å omrøre de knuste harpiksene i løsningsmidler ved romtemperatur. Den vandige fasen til emulsjonen besto av 2 volumdelar vandig

lösning, som ble anvendt i eksempel 3.

Begge plate-halvdeler ble spylt, overtrukket med et tynt sjikt av gummi arabicum og tørket. Etter en dag ble de montert i en offset-trykkerimaskin, og man fant at de hadde en god trykkfarge-mottagelse. Den ubehandlede delen av platen ga ca. 55.000 gode kopier, mens den lakkerte delen ga 70.000 kopier for kvalitets-forringelse oppsto.

EKSEMPEL 8

Eksempel 7 ble gjentatt, men i dette tilfelle ble den lakk-behandlede platen ovnsbehandlet to minutter ved 200°C. Det ble funnet alvorlige blæredannelser på bildet som var blitt kopparret.

EKSEMPEL 9

En positiv virkende plate som hadde et kinondiazid-lyssensibelt overtrekk, ble billedaktig eksponert bak et raster og halvtonepositiv. Etter fremkalling for å fjerne de eksponerte områder og desensibilisering av de ikke-trykkende områdene, ble en halvdel av bildet behandlet med en emulsjonslakk i hvilken løsningsfasen besto av følgende:

"Epikote resin 1007"	50 g
"Phenodur 897 U"	60 g
butoksyl	150 ml
"Waxoline Victoria Blue"	0.25 g
"Oil Red 153038"	0.5 g
"Waxoline Yellow I.S."	0.5 g

Løsningsfasen ble fremstilt ved omrøring av harpiks-biter i løsningsmidlet ved romtemperatur. Ved å fjerne overskudd av lakk fra platen og fukte platen med et tynt sjikt av rent vann, så ble bildet farget ved å gni en myk fet trykksverte jevnt over hele bildet, hvorved de fargede billedområdene umiddelbart opptok en fullstendig sjikt av trykkfarge på noen få sekunder. Den halvdelen av bildet som ikke var behandlet med lakk, ble bare delvis farget under den samme tid.

EKSEMPEL 10

En kornet og anodisert aluminiumplate, som var fremstilt i henhold til vårt britiske patent nr. 31982/71 ble vasket og derefter sentrifugal-overtrukket ved 110 o.p.m. med en lyssensibel løsning av dikromatholdig polyvinylalkohol. Den resulterende lyssensible platen ble efter tørking plassert i kontakt med en positiv overtrekksreproduksjon av fin type i en vakuum-kontakt-ramme, samt eksponert i lyset til en "Addalus" kvikksølvhalogenid-lampe. Den eksponerte platen ble derefter nøyaktig fremkalt med rent vann og tørket. Etter å ha fjernet de uønskede områder ble trykkbildet dannet ved å anvende et tynt sjikt dypetsningslakk av resol/epoksyharpiks, og som anvendes i eksempel 1, hvorefter man tørker. Ingen dypetsning ble utført. Etter påføring av trykksverte for å forbedre billed-kvaliteten, ble stensilen, som besto av det lyssensible overtrekket, fjernet, og de gjenstående områder av den anodiserte aluminiumplaten ble desensibilisert på vanlig måte under dannelsen av ikke-trykk-områder. Den resulterende trykkplaten ble funnet å kunne produsere ca. 50.000 kopier for synlig kvalitetsforringelse viste seg.

Ved å gjenta ovennevnte fremgangsmåte med tilleggstrinnet som besto i ovnsbehandling av trykkbildet ved ca. 200°C i ca. 2 minutter og derefter rensing av bildet, ble det funnet at betydelig fler kopier kunne fremstilles. Efter fremstillingen av 200.000 kopier var det ingen indikasjon på kvalitetsforringelse av bildet.

EKSEMPEL 11

Dette eksempel illustrerer hvordan billedlakken ifølge oppfinnelsen kan anvendes i forbindelse med "sølvdiffusjons-overføringsprosessen" for tilvirkning av plater for små offset-trykkerimaskiner. Denne prosess er også kjent som "kjemisk overføringsprosess" og angis som "Instafax Process" når den selges av Kodak Limited London.

Et sølvklorid fotosensibelt sjikt på bariumoksydbelagt papir ble eksponert i et kamera i 18 sekunder. Det eksponerte nega-

tiv og en egnet plate av aluminium fikk passere gjennom et apparat som vanligvis brukes for sølvoverføringsprosess, og som inneholder den vanlige mono-bad-fremkaller. I apparaturen ble negativen og aluminiumsplatene presset mellom gummiruller. 2 minutter etter å ha blitt uttatt fra apparaturen ble negativen separert fra aluminiumsplatene. Den aktive overflaten til aluminiumsplatene ble derefter desensibilisert med en vanlig fikseringsløsning. Derefter ble en emulsjonslakk fra eksempel 6 påført den aktive overflaten og fordelt og gnidd jevnt over bildet med en klut inntil bildet var jevnt overtrukket med lakken. Trykkplaten ble fullstendig vasket, tørket, oppvarmet ved ca. 200°C i ca. 2 minutter og renses. Bildet til trykkplaten hadde en utmerket trykkfarge-reseptivitet og resistens mot slitasje. Mer enn 100.000 tilfredsstillende kopier ble fremstilt før merkbar kvalitetsforringelse kunne oppdages.

EKSEMPEL 12

Et antall lyssensible plater, som besto av aluminium overtrukket med dikromatholdig polyvinylalkohol, ble eksponert, fremkalt etset, vasket og tørket ifølge eksempel 1. Bildet til hver plate ble derefter omdannet til et trykkbilde med en resolharpiks/epoksy-lakk bestående av "Phenodur 897 U" og "Epikote 1007" i vektsforholdet 3:1. Platene ble derefter oppvarmet, og aktuelle oppvarmingstider og temperaturer angis i nedenstående tabell. Etter oppvarming ble en platerensevæske påført hver plate, og bildets resistens overfor væsken ble iaktatt. De erholdte resultater gjengis i nedenstående tabell.

136525

20

TABELL

Tid \ Temp.	Temp.			
	100°C	125°C	150°C	200°C
1 min.	ingen	ingen	ingen	ganske god
1 1/2 min.	"	"	"	god
2 min.	"	ubetydelig	god	god
2 1/2 min.	"	god	god	god
5 min.	helt ubetydelig	"	"	god

Det bör legges merke til at bildene var resistente overfor væsken etter ovnsbehandling ved temperaturer lavere enn de konvensjonelt anvendte (ca. 240°C i 10 minutter). Følgelig kan trykkplatene som omfatter lakkene ifølge nærværende oppfinnelse ovnbehandles ved temperaturer ved hvilke metallet ikke har tendens til å slå seg. Følgelig behøver man ikke å anvende spesielt varmebehandlet metall eller spesielle legeringer. Videre er det en mindre tendens for trykkfargen til å spre seg til ikke-tryknings-områder. Metyletylketon ble anvendt som rensevæske. Forsøkene ble gjentatt ved å anvende butoksyl som rensevæske, og lignende resultater ble oppnådd.

P a t e n t k r a v

1. Litografisk trykkplate med et trykkbilde som eventuelt er varmeherdet, karakterisert ved at trykkbildet omfatter et oleofilt sjikt fremstilt av en i og for seg kjent lysufølsom, ikke-sensibilisert resolharpiks/epoksyharpiksblanding som kan være partielt kondensert for belegning, hvor mengden av resolharpiks er slik at antall av hydroksylgrupper som stammer fra resolharpiksen, er minst lik antallet

epoksygrupper som stammer fra epoksyharpiksen.

2. Lakk for anvendelse ved fremstilling av den litografiske trykkplate ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at lakken er en emulsjonslakk omfattende et med vann ikke blandbart organisk oppløsningsmiddel inneholdende en resolharpiks/epoksyharpiks, hvori andelen av resolharpiks er slik at antallet hydroksylgrupper som stammer fra resolharpiksen, er minst lik antallet epoksygrupper som stammer fra epoksyharpiksen, og en vandig oppløsning av minst et litografisk desensibiliseringsmiddel.