



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 12 871 T2** 2004.02.26

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 931 647 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 12 871.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 200 187.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.07.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B41C 1/10**

**B41M 5/36, B41M 5/40**

(73) Patentinhaber:

**Agfa-Gevaert, Mortsel, BE**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, FR, GB**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(72) Erfinder:

**Vermeersch, Joan, 2640 Mortsel, BE; Van Damme, Marc, 2640 Mortsel, BE; Kokkelenberg, Dirk, 2640 Mortsel, BE**

(54) Bezeichnung: **Wärmeempfindliches Aufzeichnungselement und Verfahren um damit Flachdruckplatten herzustellen**

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 wärmeempfindliches Material zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte: Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Druckplatte unter Verwendung dieses wärmeempfindlichen Materials.

## ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Lithografischer Druck ist das Verfahren, bei dem das Drucken von speziell hergestellten Oberflächen her erfolgt, von denen bestimmte Bereiche lithografische Farbe anziehen und andere Bereiche nach Benetzung mit Wasser die Farbe abstoßen werden. Die farbanziehenden Bereiche bilden die druckenden Bildbereiche, die farbabstoßenden Bereiche die Hintergrundbereiche.

[0003] Im Bereich der Fotolithografie wird ein fotografisches Material in den fotobelichteten Bereichen (negativarbeitend) oder in den nicht-belichteten Bereichen (positivarbeitend) auf einem hydrophilen Hintergrund bildmäßig ölige oder fette Farben anziehend gemacht.

[0004] Bei der Herstellung üblicher lithografischer Druckplatten, ebenfalls als Oberflächenlithoplaten oder Flachdruckplatten bezeichnet, wird ein Träger, der eine Affinität zu Wasser aufweist oder solche Affinität durch eine chemische Verarbeitung erhalten hat, mit einer dünnen Schicht mit einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung überzogen. Als Schichten mit einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung eignen sich lichtempfindliche polymere Schichten, die Diazoverbindungen, dichromatsensibilisierte hydrophile Kolloide und eine Vielzahl synthetischer Fotopolymere enthalten. Insbesondere diazosensibilisierte Schichtverbände werden weitverbreitet eingesetzt.

[0005] Während der bildmäßigen Belichtung der lichtempfindlichen Schicht werden die belichteten Bildbereiche unlöslich und bleiben die nicht-belichteten Bereiche löslich. Die Druckplatte wird anschließend mit einer geeigneten Flüssigkeit entwickelt, um das in den nicht-belichteten Bereichen enthaltene Diazoniumsalz oder Diazoharz zu entfernen.

[0006] Andererseits gibt es ebenfalls Verfahren, bei denen zur Herstellung von Druckplatten Bilderzeugungselemente verwendet werden, die vielmehr wärmeempfindlich als strahlungsempfindlich sind. Mit den wie oben beschrieben zur Herstellung einer Druckplatte benutzten strahlungsempfindlichen Bilderzeugungselementen ist der besondere Nachteil verbunden, daß sie vor Licht geschützt werden müssen. Fernerhin weisen sie eine problematische Empfindlichkeit hinsichtlich der Lagerbeständigkeit und ein niedrigeres Auflösungsvermögen auf. Im Markt zeichnet sich deutlich eine Tendenz zu wärmeempfindlichen Druckplattenvorläufern ab.

[0007] So beschreibt zum Beispiel Research Disclosure Nr. 33303, Januar 1992, ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement, das auf einem Träger eine vernetzte hydrophile Schicht mit thermoplastischen polymeren Teilchen und einem infrarotabsorbierenden Pigment wie z. B. Gasruß enthält. Bei bildmäßiger Belichtung mit einem Infrarotlaser koagulieren die thermoplastischen polymeren Teilchen bildmäßig, wodurch die Oberfläche des Bilderzeugungselements an diesen Bereichen ohne weitere Entwicklung farbanziehend gemacht wird. Als Nachteil dieses Verfahrens gilt die hohe Beschädigungsanfälligkeit der erhaltenen Druckplatte, denn die nicht-druckenden Bereiche können bei Ausübung eines leichten Drucks auf diese Bereiche farbanziehend werden. Außerdem kann die lithografische Leistung einer solchen Druckplatte unter kritischen Bedingungen schwach sein und wird eine solche Druckplatte demnach einen beschränkten lithografischen Druckspielraum aufweisen.

[0008] In EP-A 514 145 wird ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement offenbart, das eine Schicht mit Teilchen des Kern/Hüllentyps mit einer wasserunlöslichen thermisch erweichbaren Kernkomponente und einer in einem wäßrig-alkalischen Medium löslichen oder quellbaren Hüllkomponente enthält. Durch direkte bildmäßige Belichtung des bilderzeugenden Elements mit Rot- oder Infrarotlaserlicht werden ausgewählte Teilchen zumindest teilweise koaleszieren und ein Bild erzeugen, wonach die nicht-koaleszierten Teilchen in selektiver Weise mittels eines wäßrig-alkalischen Entwicklers entfernt werden. Nachher wird das bilderzeugende Element einer Einbrennstufe unterzogen. Allerdings weist eine so erhaltene Druckplatte eine niedrige Auflagenfestigkeit auf.

[0009] In EP-A 599 510 wird ein wärmeempfindliches bilderzeugendes Element mit einem Substrat offenbart, das (i) mit einer Schicht überzogen ist, die (1) eine disperse Phase mit einer wasserunlöslichen thermisch erweichbaren Komponente A und (2) ein aus einer in einem wäßrigen, vorzugsweise wäßrig-alkalischen Medium löslichen oder quellbaren Komponente B bestehendes Bindemittel oder Dispersionsmittel enthält, wobei wenigstens eine der Komponenten A und B eine reaktionsfähige Gruppe oder einen Vorläufer davon enthält, wodurch die Schicht bei erhöhter Temperatur und/oder bei Belichtung mit aktinischer Strahlung unlöslich gemacht wird, und (ii) das eine Substanz enthält, die sehr strahlungsabsorbierend ist und die so erhaltene Energie als Wärme zur dispersen Phase überträgt, wodurch eine zumindest partielle Koaleszierung der Schicht ausgelöst

wird. Nach der bildmäßigen Bestrahlung des bilderzeugenden Elements und der Entwicklung der bildmäßig bestrahlten Platte wird die Platte erhitzt und/oder mit aktinischer Strahlung bestrahlt, um sie unlöslich zu machen. Die Auflagenfestigkeit einer so erhaltenen Druckplatte ist aber niedrig.

[0010] Die EP-A 625 728 offenbart ein Bilderzeugungselement mit einer Schicht, die gegenüber UV- und IR-Strahlung empfindlich ist und sowohl positivarbeitend als auch negativarbeitend sein kann. Diese Schicht enthält ein Resolharz, ein Novolakharz, eine latente Brönsted-Säure und eine Infrarotstrahlung absorbierende Substanz. Die Druckergebnisse einer durch Bestrahlung und Entwicklung dieses Bilderzeugungselements erhaltenen lithografischen Druckplatte sind schwach.

[0011] Die US-P 5 340 699 ist nahezu identisch zu der EP-A 625 728, jedoch mit dem Unterschied, daß sie ein Verfahren zum Erhalt eines negativarbeitenden, gegenüber Infrarotlaserlicht empfindlichen Bilderzeugungselements offenbart. Die IR-empfindliche Schicht enthält ein Resolharz, ein Novolakharz, eine latente Brönsted-Säure und eine Infrarotstrahlung absorbierende Substanz. Die Druckergebnisse einer durch Bestrahlung und Entwicklung dieses Bilderzeugungselements erhaltenen lithografischen Druckplatte sind schwach.

[0012] Die US-P 4 708 925 offenbart ein positivarbeitendes Bild-erzeugungselement mit einer strahlungsempfindlichen Zusammensetzung, die ein alkalilösliches Novolakharz und ein Oniumsalz und wahlweise einen IR-Sensibilisator enthält. Nach bildmäßiger Bestrahlung dieses Bilderzeugungselements mit UV-Licht – sichtbarem Licht – oder wahlweise IR-Strahlung und einer anschließenden Entwicklungsstufe mit einer wäßrig-alkalischen Flüssigkeit wird eine positivarbeitende Druckplatte erhalten. Die Druckergebnisse einer durch Bestrahlung und Entwicklung dieses Bilderzeugungselements erhaltenen lithografischen Druckplatte sind schwach.

[0013] In EP-A 0 800 928 wird ein wärmeempfindliches Bilderzeugungs-element offenbart, das auf einer hydrophilen Oberfläche einer litho-grafischen Unterlage eine bilderzeugende Schicht mit hydrophoben thermoplastischen, in einem wasserunlöslichen, alkalilöslichen oder alkaliquellbaren Harz dispergierten Polymerteilchen und eine Verbindung enthält, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag und in der bilderzeugenden Schicht oder einer daran grenzenden Schicht enthalten ist, wobei das alkaliquellbare oder alkalilösliche Harz phenolische Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen enthält. Bei Belichtung mit kurzen Pixelzeiten des wärmeempfindlichen Bilderzeugungselements tritt aber auf den belichteten Bereichen Ablation auf, was zu einer unzureichenden Farbanziehung führt.

[0014] Analoge Bilderzeugungselemente, die auf einer hydrophilen Oberfläche eines lithografischen Trägers eine bilderzeugende Schicht mit hydrophoben thermoplastischen polymeren, in einem wasser- oder alkal löslichen oder wasser- oder alkaliquellbaren Harz dispergierten Teilchen und eine Verbindung enthalten, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag und in der bilderzeugenden Schicht oder einer daran grenzenden Schicht enthalten ist, sind beschrieben in z. B. EP-A 770 494, EP-A 770 495, EP-A 770 496, EP-A 770 497, EP-A 773 112, EP-A 773 113, EP-A 774 364, EP-A 800 928, EP-A 0 832 739, EP-A 0 839 648, EP-A 0 839 647 und EP-A 0 849 091. EP-A 0 832 739, EP-A 0 839 648, EP-A 0 839 647 und EP-A 0 849 091 stellen den aktuellen Stand der Technik gemäß Artikel 54 (3)(4) EPC dar. In den meisten dieser Patentanmeldungen werden als thermoplastische polymere Teilchen Poly(meth)acrylatlatices benutzt und wird kein spezifisches hydrophiles Harz erwähnt. Als Verbindung, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, werden meistens Gasruß oder ein IR-absorbierender Farbstoff erwähnt.

[0015] Zur Herstellung eines obenbeschriebenen Bilderzeugungselements, das auf der Presse entwickelbar ist, sollen vorzugsweise Infrarotlicht absorbierende Farbstoffe benutzt werden. Gasruß ist ja pressenverschmutzend beim Entfernen der unbelichteten Bereiche. Tatsache ist andererseits, daß bei Verwendung von Infrarotlicht absorbierenden Farbstoffen während der Entwicklung auf der Presse keine vollständige Entfernung der unbelichteten Bereiche erzielt wird, was zu Schaumbildung führt.

[0016] Des weiteren ist eine Verbesserung der Farbanziehung und der Empfindlichkeit der Bilderzeugungselemente willkommen .

#### AUFGABEN DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0017] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement mit höherer Empfindlichkeit bereitzustellen, das auf der Presse entwickelbar ist.

[0018] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement zur praktischen Herstellung einer lithografischen Druckplatte mit hervorragender Farbanziehung bereitzustellen.

[0019] Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement zur praktischen Herstellung einer lithografischen Druckplatte mit guter Entwickelbarkeit bereitzustellen.

[0020] Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement zur praktischen Herstellung einer lithografischen Druckplatte ohne Schaumbildung bereitzustellen.

len.

[0021] Noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, in dem unter Verwendung des Bilderzeugungselements in praktischer Weise eine negativarbeitende lithografische Druckplatte, die Abzüge mit hervorragenden Druckeigenschaften ergibt, hergestellt werden kann.

[0022] Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

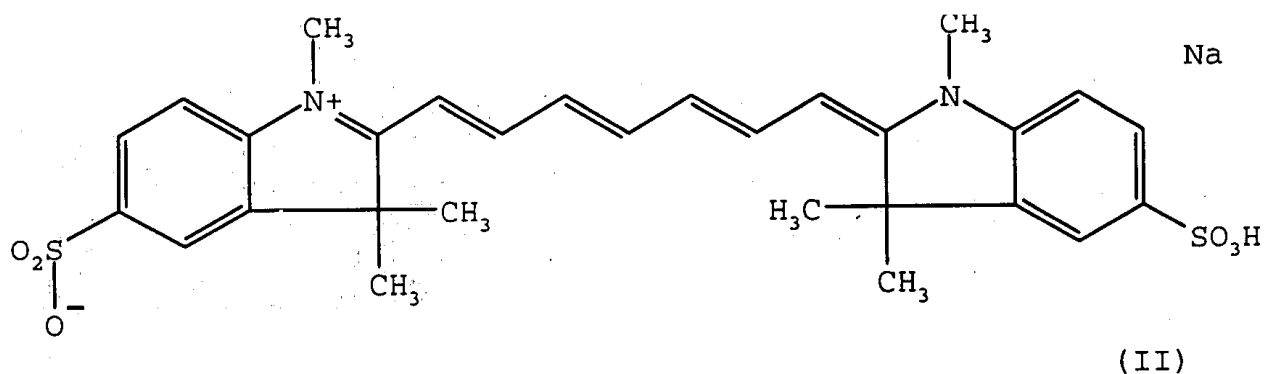
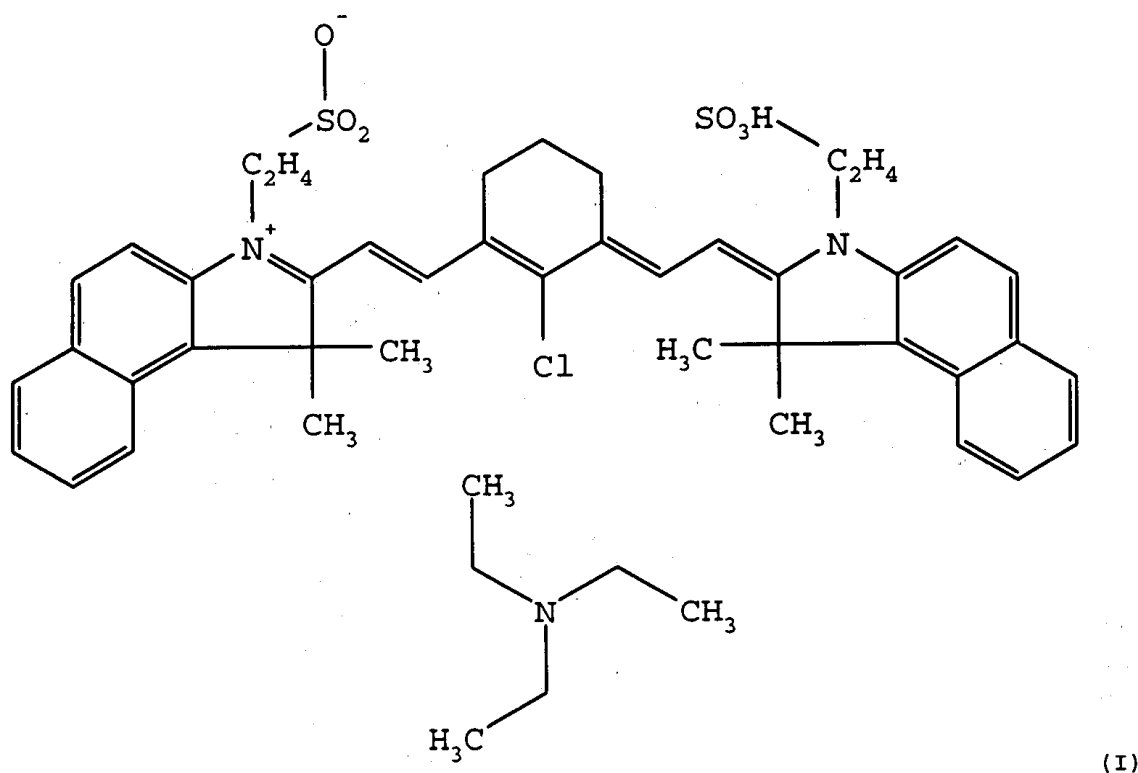
#### KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0023] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben durch ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement, das auf einer lithografischen Unterlage mit einer hydrophilen Oberfläche eine bilderzeugende Schicht mit thermoplastischen Teilchen eines Homopolymers oder eines Copolymers von Styrol und einem carboxylhaltigen hydrophilen Polymer enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bilderzeugungselement des weiteren einen anionischen IR-absorbierenden Cyaninfarbstoff in der bilderzeugenden Schicht oder einer daran grenzenden Schicht enthält.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0024] Wir haben gefunden, daß unter Verwendung eines obenbeschriebenen Bilderzeugungselements nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hochqualitative lithografische Druckplatten erhältlich sind, mit denen Abzüge mit hervorragender Farbanziehung hergestellt werden können. Wir haben im besonderen gefunden, daß die Druckplatten hochqualitativ sind und in praktischer Weise hergestellt werden, was wirtschaftliche und ökologische Vorteile erbringt.

[0025] Die erfindungsgemäße bilderzeugende Schicht oder eine daran grenzende Schicht enthält einen anionischen IR-Cyaninfarbstoff, der als Licht in Wärme umwandelnde Verbindung dient. Es kann zwar ein Gemisch aus anionischen IR-Cyaninfarbstoffen benutzt werden, bevorzugt wird aber der Einsatz eines einzelnen anionischen IR-Cyaninfarbstoffes. Besonders nutzbare anionische IR-Cyaninfarbstoffe sind IR-Cyaninfarbstoffe mit zumindest zwei Sulfonsäuregruppen. Besonders bevorzugt werden IR-Cyaninfarbstoffe mit zwei Indole- nin- und zumindest zwei Sulfonsäuregruppen. Ganz besonders bevorzugt wird Verbindung I der nachstehenden Struktur. Mit Verbindung II der nachstehenden Struktur sind ebenfalls sehr gute Ergebnisse erzielbar.



[0026] Die Menge des anionischen IR-Cyaninfarbstoffes in der bilderzeugenden Schicht liegt vorzugsweise zwischen 1 Gew.-% und 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 Gew.-% und 30 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 5 Gew.-% und 20 Gew.-%, bezogen auf die bilderzeugende Schicht.

[0027] Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die lithografische Unterlage mit einer hydrophilen Oberfläche ein eloxierter Aluminiumträger sein. Besonders bevorzugt ist die lithografische Unterlage mit einer hydrophilen Oberfläche ein elektrochemisch gekörnter und eloxierter Aluminiumträger. Ganz besonders bevorzugt ist der Aluminiumträger ein in Salpetersäure gekörnter Träger, wodurch Bilderzeugungselemente mit höherer Empfindlichkeit erhalten werden. Ein erfindungsgemäßer eloxierter 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 Natriumsilikatierung bei erhöhter Temperatur, z. B. 95°C, silikatiert werden. Als Alternative kann eine Phosphatverarbeitung vorgenommen werden, wobei die Aluminiumoxidoberfläche mit einer wahlweise fernerhin ein anorganisches Fluorid enthaltenden Phosphatlösung verarbeitet wird. Ferner kann die Aluminiumoxidoberfläche mit einer Zitronensäure- oder Citratlösung gespült werden. Diese Behandlung kann bei Zimmertemperatur oder bei leicht erhöhter Temperatur zwischen 30°C und 50°C erfolgen. Eine andere interessante Methode besteht in einer Spülung der Aluminiumoxidoberfläche mit einer Bicarbonatlösung. Fernerhin kann die Aluminiumoxidoberfläche mit Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylmethylphosphonsäure, Phosphorsäureestern von Polyvinylalkohol, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylbenzolsulfonsäure, Schwefelsäureestern von Polyvinylalkohol und Acetalen von Polyvinylalkoholen, die durch Reaktion mit einem sulfonierten alifatischen Aldehyd gebildet sind, verarbei-

tet werden. Des weiteren liegt es nahe, daß eine oder mehrere dieser Nachbehandlungen separat oder kombiniert vorgenommen werden können.

[0028] Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die lithografische Unterlage mit einer hydrophilen Oberfläche einen biegsamen Träger, wie z. B. einen Papierträger oder eine Kunststoffolie, der (die) mit einer vernetzten hydrophilen Schicht überzogen ist. Eine besonders geeignete vernetzte hydrophile Schicht kann aus einem hydrophilen, mit einem Vernetzungsmittel wie Formaldehyd, Glyoxal, Polysocyanat oder einem hydrolysierten Tetraalkylorthosilikat vernetzten Bindemittel erhalten werden. Letzteres Bindemittel wird besonders bevorzugt.

[0029] Als hydrophiles Bindemittel kommen hydrophile (Co)polymere wie zum Beispiel Homopolymere und Copolymere von Vinylalkohol, Acrylamid, Methylolacrylamid, Methylolmethacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Maleinsäureanhydrid-Vinylmethylether-Copolymere in Frage. Die Hydrophilie des benutzten (Co)polymers oder (Co)polymergemisches ist vorzugsweise höher oder gleich der Hydrophilie von zu wenigstens 60 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% hydrolysiertem Polyvinylacetat.

[0030] Die Menge Vernetzungsmittel, insbesondere Tetraalkylortho-silikat, beträgt vorzugsweise wenigstens 0,2 Gewichtsteil je Gewichtsteil hydrophiles Bindemittel, liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt zwischen 1,0 Gewichtsteil und 3 Gewichtsteilen je Gewichtsteil hydrophiles Bindemittel.

[0031] Eine vernetzte hydrophile Schicht in einer nach dieser Ausführungsform benutzten lithografischen Unterlage enthält vorzugsweise ebenfalls Substanzen, die die mechanische Festigkeit und Porosität der Schicht verbessern. Zu diesem Zweck kann kolloidale Kieselsäure benutzt werden. Die kolloidale Kieselsäure kann in Form einer beliebigen handelsüblichen Wasserdispersion von kolloidaler Kieselsäure mit zum Beispiel einer mittleren Teilchengröße bis zu 40 nm, z. B. 20 nm, benutzt werden. Daneben können inerte Teilchen mit einer größeren Korngröße als die kolloidale Kieselsäure zugesetzt werden, z. B. Kieselsäure, die wie in J. Colloid and Interface Sci., Band 26, 1968, Seiten 62 bis 69, von Stöber beschrieben angefertigt ist, oder Tonerdeteilchen oder Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von wenigstens 100 nm, wobei es sich um Teilchen von Titandioxid oder anderen Schwermetalloxiden handelt. Durch Einbettung dieser Teilchen erhält die Oberfläche der vernetzten hydrophilen Schicht eine gleichmäßige rauhe Beschaffenheit mit mikroskopischen Spitzen und Tälern, die als Lagerstellen für Wasser in Hintergrundbereichen dienen.

[0032] Die Stärke einer vernetzten hydrophilen Schicht in einer nach dieser Ausführungsform benutzten lithografischen Unterlage kann zwischen 0,2 µm und 25 µm variieren und liegt vorzugsweise zwischen 1 µm und 10 µm.

[0033] Besondere Beispiele für erfindungsgemäß nutzbare geeignete vernetzte hydrophile Schichten sind in EP-A 601 240, GB-P 1 419 512, FR-P 2 300 354, US-P 3 971 660; US-P 4 284 705 und EP-A 514 490 beschrieben.

[0034] Als biegsamer Träger einer lithografischen Unterlage nach dieser Ausführungsform bevorzugt man insbesondere eine Kunststoffolie, z. B. eine substrierte Polyethylenterephthalatfolie, eine Celluloseacetatfolie, eine Polystyrolfolie, eine Polycarbonatfolie usw. Der Kunststoffolienträger kann lichtundurchlässig oder lichtdurchlässig sein.

[0035] Besonders bevorzugt ist ein mit einer haftungsverbessernden Schicht beschichteter Polyesterfilmträger. Zur erfindungsgemäßen Verwendung, besonders geeignete haftungsverbessernde Schichten enthalten ein hydrophiles Bindemittel und kolloidale Kieselsäure, wie in EP-A 619 524, EP-A 620 502 und EP-A 619,525 beschrieben. Die Menge Kieselsäure in der haftungsverbessernden Schicht, liegt vorzugsweise zwischen 200 mg/m<sup>2</sup> und 750, mg/m<sup>2</sup>. Weiterhin liegt das Verhältnis von Kieselsäure zu hydrophilem Bindemittel vorzugsweise über 1 und beträgt die spezifische Oberfläche der kolloidalen Kieselsäure vorzugsweise wenigstens 300 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt wenigstens 500 m<sup>2</sup>/g.

[0036] Die erfindungsgemäß benutzten hydrophoben thermoplastischen polymeren Latices sind Copolymere oder vorzugsweise Homopolymere von Styrol und weisen vorzugsweise eine Koagulationstemperatur über 50°C und besonders bevorzugt über 70°C auf. Koagulation kann infolge Erweichen oder Schmelzen der thermoplastischen polymeren Latices unter Einwirkung von Wärme eintreten. Die Koagulationstemperatur der thermoplastischen hydrophoben polymeren Latices unterliegt zwar keiner spezifischen oberen Grenze, jedoch soll sie genügend unter der Zersetzungstemperatur der polymeren Latices liegen. Die Koagulationstemperatur liegt vorzugsweise zumindest 10°C unter der Temperatur, bei der Zersetzung der polymeren Latices eintritt. Werden die polymeren Latices einer Temperatur über der Koagulationstemperatur ausgesetzt, so koagulieren sie und bilden ein hydrophobes Agglomerat, wodurch die hydrophoben Latices an diesen Stellen unlöslich in Leitungswasser oder einer wäßrigen Flüssigkeit werden.

[0037] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des hydrophoben thermoplastischen Polymers kann zwischen 5.000 und 1.000.000 g/Mol variieren.

[0038] Die Teilchengröße der Teilchen des hydrophoben thermoplastischen polymeren Latex kann zwischen 0,01 µm und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,01 µm und 1 mm und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,02 µm und 0,15 µm variieren.

[0039] Der hydrophobe thermoplastische polymere Latex ist als eine Dispersion in der wäßrigen Gießflüssigkeit der bilderzeugenden Schicht enthalten und kann nach den in US-P 3 476 937 beschriebenen Verfahren angefertigt werden. In einem weiteren, für die Anfertigung einer wäßrigen Dispersion des thermoplastischen polymeren Latex 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.

[0040] Die Menge in der bilderzeugenden Schicht enthaltener hydrophober thermoplastischer polymerer Latexteilchen liegt vorzugsweise zwischen 20 Gew.-% und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 Gew.-% und 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 50 Gew.-% und 85 Gew.-%.

[0041] Als Bindemittel enthält die bilderzeugende Schicht des weiteren ein carboxylhaltiges hydrophiles Polymer. Ein bevorzugtes carboxyl-haltiges Polymer ist ein Homo- oder Copolymer von Poly(meth)acrylat.

[0042] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des hydrophilen Polymers kann zwischen 2.000 und 1.000.000 g/Mol variieren, besonders bevorzugt zwischen 5.000 und 500.000 g/Mol, ganz besonders bevorzugt zwischen 10.000 und 100.000 g/Mol.

[0043] Obgleich nicht erforderlich, können der bilderzeugenden Schicht ebenfalls Vernetzungsmittel einverleibt werden. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind niedermolekulare Substanzen, die eine Methylolgruppe enthalten., wie zum Beispiel Melamin-Formaldehydharze, Glycoluril-Formaldehydharze, Thioharnstoff-Formaldehydharze, Guanamin-Formaldehydharze und Benzoguanamin-Formaldehydharze. Bestimmte Melamin-Formaldehydharze und Glycoluril-Formaldehydharze werden unter den Handelsnamen CYMEL (Dyno Cyanamid Co., Ltd.) und NIKALAC (Sanwa Chemical Co., Ltd.) vertrieben.

[0044] Ein erfindungsgemäßer anionscher IR-Cyaninfarbstoff wird zwar ganz besonders bevorzugt in die bilderzeugende Schicht eingebettet, jedoch kann zumindest ein Teil des anionischen IR-Cyaninfarbstoffes ebenfalls in eine angrenzende Schicht eingearbeitet werden. Solch eine Schicht kann zum Beispiel, die vernetzte hydrophile Schicht der lithografischen Unterlage nach der zweiten oben erläuterten Ausführungsform von lithografischen Unterlagen sein.

[0045] Nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Druckplatte wird das Bilderzeugungselement bildmäßig mit Infrarotlicht belichtet und anschließend mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH zwischen 3,5 und 13, ganz besonders bevorzugt zwischen 4 und 8, entwickelt.

[0046] Die erfindungsgemäße bildmäßige Belichtung ist vorzugsweise eine bildmäßige Abtastbelichtung unter Verwendung eines Lasers oder eines LED-Diodenlasers. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz eines im Infrarotbereich (IR) und/oder nahen Infrarotbereich, d. h. im Wellenlängenbereich zwischen 700 und 1.500 nm, emittierenden Lasers. Besonders bevorzugt zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind im nahen Infrarotbereich emittierende Laserdioden.

[0047] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die Belichtung des Bilderzeugungselements mit dem schon in die Druckpresse eingespannten Bilderzeugungselement durchgeführt werden. Ein Rechner oder eine andere Informationsquelle führt einer LED oder einem Laser dann über eine Leitung grafische und Textinformation zu.

[0048] Nach der Entwicklung eines bildmäßig belichteten Bilderzeugungselements mit einer wäßrigen Lösung und Trocknung kann die so erhaltene Platte ohne weitere Verarbeitung als Druckplatte eingesetzt werden.

[0049] Nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Druckplatte wird das Bilderzeugungselement bildmäßig belichtet und anschließend auf eine Drucktrommel einer Druckpresse aufgespannt. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird dann die Druckpresse gestartet und unter dem Drehen der Drucktrommel mit dem darauf aufgespannten Bilderzeugungselement werden zunächst die Feuchtwasser zuführenden Feuchtwalzen und anschließend die Farbauftragwalzen auf das Bilderzeugungselement heruntergelassen. In der Regel werden nach einigen Umdrehungen der Drucktrommel die ersten klaren und nutzbaren Abzüge erhalten., Nach einem bevorzugten Verfahren können die Farbauftragwalzen und Feuchtwalzen gleichzeitig heruntergelassen werden. Nach einem alternativen Verfahren können die Farbauftragwalzen zuerst heruntergelassen werden.

[0050] Erfindungsgemäß nutzbare Feuchtwasser sind wäßrige Flüssigkeiten mit in der Regel einem sauren pH-Wert, die einen Alkohol wie Isopropanol enthalten. Die erfindungsgemäß nutzbaren Feuchtwasser unterliegen keiner besonderen Beschränkung und es können handelsübliche Feuchtwasser verwendet werden.

[0051] Es kann vorteilhaft sein, die bilderzeugende Schicht eines bildmäßig belichteten bilderzeugenden Elements mit z. B. einem wasserdurchtränkten Wattebausch oder Schwamm zu wischen, ehe das bilderzeugende Element in die Druckpresse einzuspannen oder zumindest ehe die Druckpresse zu starten. Dadurch werden zwar gewisse Nicht-Bildbereiche entfernt, die eigentliche Entwicklung des bilderzeugenden Elements jedoch wird dabei nicht ausgelöst. Diese Vorgehensweise bietet aber den Vorteil, daß das Risiko einer merklichen Ver-

schmutzung durch das Feuchtwerk der Druckpresse und die verwendete Druckfarbe vermieden wird.

#### BEISPIEL 1 (vergleichendes Beispiel)

##### Herstellung der lithografischen Unterlage

[0052] Eine 0,30 mm starke Aluminiumfolie wird durch Eintauchen der Folie in einer wäßrigen, 5 g/l Natriumhydroxid enthaltenden Lösung bei 50°C entfettet und mit entmineralisiertem Wasser gespült. Die Folie wird dann bei einer Temperatur von 35°C und einer Stromdichte von 1.200 A/m<sup>2</sup> in einer wäßrigen Lösung, die 4 g/l Chlorwasserstoffsäure, 4 g/l Borwasserstoffsäure und 5 g/l Aluminiumionen enthält, mit Wechselstrom elektrochemisch gekörnt, um eine Oberflächentopografie mit einem arithmetischen Mittenrauhwert Ra von 0,5 mm zu erhalten.

[0053] Nach Spülung mit entmineralisiertem Wasser wird die Aluminiumfolie mit einer wäßrigen, 300 g/l Schwefelsäure enthaltenden Lösung 180 s bei 60°C geätzt und anschließend 30 s bei 25°C mit entmineralisiertem Wasser gespült.

[0054] Anschließend wird die Folie bei einer Temperatur von 45°C, einer Spannung von etwa 10 V und einer Stromdichte von etwa 150 A/m<sup>2</sup> 300 s in einer wäßrigen, 200 g/l Schwefelsäure enthaltenden Lösung eloxiert, um eine anodische, 3,00 g/m<sup>2</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltende Oxidationsfolie zu erhalten, dann mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und mit einer Polyvinylphosphonsäurelösung nachverarbeitet, mit entmineralisiertem Wasser 120 s bei 20°C gespült und getrocknet.

##### Herstellung der Bilderzeugungselemente

[0055] Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen bilderzeugenden Elements wird die nachstehende Gießzusammensetzung 1 angefertigt, in einer Menge von 30 g/m<sup>2</sup> (Naßschichtmenge) auf die obenbeschriebene lithografische Unterlage vergossen und bei 35°C getrocknet.

[0056] Für die Herstellung der Bilderzeugungselemente 2–3–4 werden die Gießzusammensetzungen 2–3–4 angefertigt, in einer Menge von 30 g/m<sup>2</sup> (Naßschichtmenge) auf die obenbeschriebene lithografische Unterlage vergossen und bei 35°C getrocknet.

##### Ansetzen der Gießzusammensetzung 1

[0057] Zu 7,5 g einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße, von 60 nm in entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung I.

[0058] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 6 g einer 5 gew.-%igen Lösung von CARBOPOL WS801 (Polyacrylsäure, erhältlich von Goodrich)

##### Ansetzen der Gießzusammensetzung 2

[0059] Zu 7,5 g einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße von 60 nm in entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung F.

[0060] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 6 g einer 5 gew.-%igen Lösung von MOWIOL 56 98 (Polyvinylalkohol, erhältlich von Hoechst;

##### Ansetzen der Gießzusammensetzung 3

[0061] Zu 7,5 g einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße von 60 nm in entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung II.

[0062] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 6 g einer 5 gew.-%igen Lösung von CARBOPOL WS801 (Polyacrylsäure, erhältlich von Goodrich)

##### Ansetzen der Gießzusammensetzung 4

[0063] Zu 7,5 g einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße von 60 nm in , entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung II.

[0064] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 6 g einer 5



gew.-%igen Lösung von MOWIOL 56 98 (Polyvinylalkohol, erhältlich von Hoechst)

[0065] Herstellung einer Druckplatte und Drucken von Abzügen der Vorlage

[0066] Jedes der obenbeschriebenen Bilderzeugungselemente 1–4 wird durch Abtastung mit einem bei 830 nm emittierenden Diodenlaser (Abtastgeschwindigkeit 1 m/s, Auflösung 2540 dp und Leistung auf der Plattenoberfläche 44 mW) belichtet.

[0067] Nach der Belichtung verarbeitet man die Platte auf einer Heidelberg GTO46-Presse, wobei als Druckfarbe Van Son Rubberbase VS2329 und als Feuchtwasser Rotamatic benutzt werden. Bei der Verarbeitung werden die nicht-belichteten Bereiche entfernt und wird so eine negativarbeitende lithografische Druckplatte erhalten.

[0068] In Tabelle 1 sind die Ergebnisse aufgelistet : ein Druck ohne sichtbare Schaumbildung in den nicht-belichteten Bereichen kann nur bei den erfindungsgemäßen Bilderzeugungselementen erzielt werden.

Tabelle 1

Gießzusammensetzung	lithografisches Ergebnis	Entfernung	Auflagenhöhe
1	keine Schaumbildung	1	15.000
2	Schaumbildung	> 250	-
3	leichte Schaumbildung	1	-
4	Schaumbildung	> 100	-

[0069] Entfernung : erforderliche Anzahl von Bogen, ehe die nichtbelichteten Bereiche entfernt sind.

#### BEISPIEL 2 (vergleichendes Beispiel)

[0070] Herstellung der lithografischen Unterlage Die lithografische Unterlage wird analog Beispiel 1 hergestellt.

#### Herstellung der Bilderzeugungselemente

[0071] Ein erfindungsgemäßes Bilderzeugungselement 5 wird hergestellt, indem Gießzusammensetzung 5 angesetzt, in einer Menge von 30 g/m<sup>2</sup> (Naßschichtmenge) auf die obenbeschriebene lithografische Unterlage vergossen und bei 35°C getrocknet wird.

[0072] Für die Herstellung der Bilderzeugungselemente 6–7–8 werden die Gießzusammensetzungen 6–7–8 angefertigt, in einer Menge von 30 g/m<sup>2</sup> (Naßschichtmenge) auf die obenbeschriebene lithografische Unterlage vergossen und bei 35°C getrocknet.

#### Ansetzen der Gießzusammensetzung 5

[0073] Zu 7,5 g einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße von 60 nm in entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung I.

[0074] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 5 g einer 5 gew.-%igen Lösung eines Copolymers von Acrylamid und Acrylsäure.

#### Ansetzen der Gießzusammensetzung 6

[0075] Zu 7,5 g einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße von 60 nm in entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung I.

[0076] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 6 g einer 5 gew.-%igen Lösung eines Copolymers von Acrylsäure, Vinylalkohol und Vinylacetat.

## Ansetzen der Gießzusammensetzung 7

[0077] Zu 7,5 g einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße von 60 nm in entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung I.

[0078] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 6 g einer 5 gew.-%igen Lösung eines Polyacrylamidhomopolymers.

## Ansetzen der Gießzusammensetzung 8

[0079] Zu 7,5 a einer 20 gew.-%igen Dispersion von mit einem Tensid (1,5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer) stabilisiertem Polystyrol mit einer Teilchengröße von 60 nm in entmineralisiertem Wasser gibt man 20 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Verbindung I.

[0080] Zu der so erhaltenen Lösung gibt man anschließend 66,5 g entmineralisiertes Wasser und 6 g einer 5 gew.-%igen Lösung von CARBOPOL WS801 (Polyacrylsäure, erhältlich von Goodrich)

[0081] Herstellung einer Druckplatte und Drucken von Abzügen der Vorlage

[0082] Jedes der oberbeschriebenen Bilderzeugungselemente 5–8 wird mit einem mit bei 830 nm emittierenden Laserdioden (Abtastgeschwindigkeit 75 Tpm bei 2.540 dpi und Gesamtleistung auf der Plattenoberfläche 11 W) ausgestatteten Creo 3244T-Thermobelichter bebildert.

[0083] Nach der Belichtung verarbeitet man die Platte auf einer Heidelberg GT046-Presse, wobei als Druckfarbe Van Son Rubberbase VS2329 und als Feuchtwasser Rotamatic benutzt werden. Bei der Verarbeitung werden die nicht-belichteten Bereiche entfernt und wird so eine negativarbeitende lithografische Druckplatte erhalten.

[0084] In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aufgelistet: ein Druck ohne Schaumbildung in den nicht-belichteten Bereichen kann nur bei den erfindungsgemäßen Bilderzeugungselementen erzielt werden.

[0085]

Tabelle 2

Gießzusammensetzung	lithografische Leistung	Entfernung
5	keine Schaumbildung	1
6	keine Schaumbildung	1
7	Schaumbildung	5
8	keine Schaumbildung	1

[0086] Entfernung : erforderliche Anzahl von Bogen, ehe die nichtbelichteten Bereiche entfernt sind.

## Patentansprüche

1. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement, das auf einer lithografischen Unterlage mit einer hydrophilen Oberfläche eine bilderzeugende Schicht mit thermoplastischen Teilchen eines Homopolymers oder eines Copolymers von Styrol und einem carboxylhaltigen hydrophilen Polymer enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bilderzeugungselement des weiteren einen anionischen IR-absorbierenden Cyaninfarbstoff in der bilderzeugenden Schicht oder einer daran grenzenden Schicht enthält.

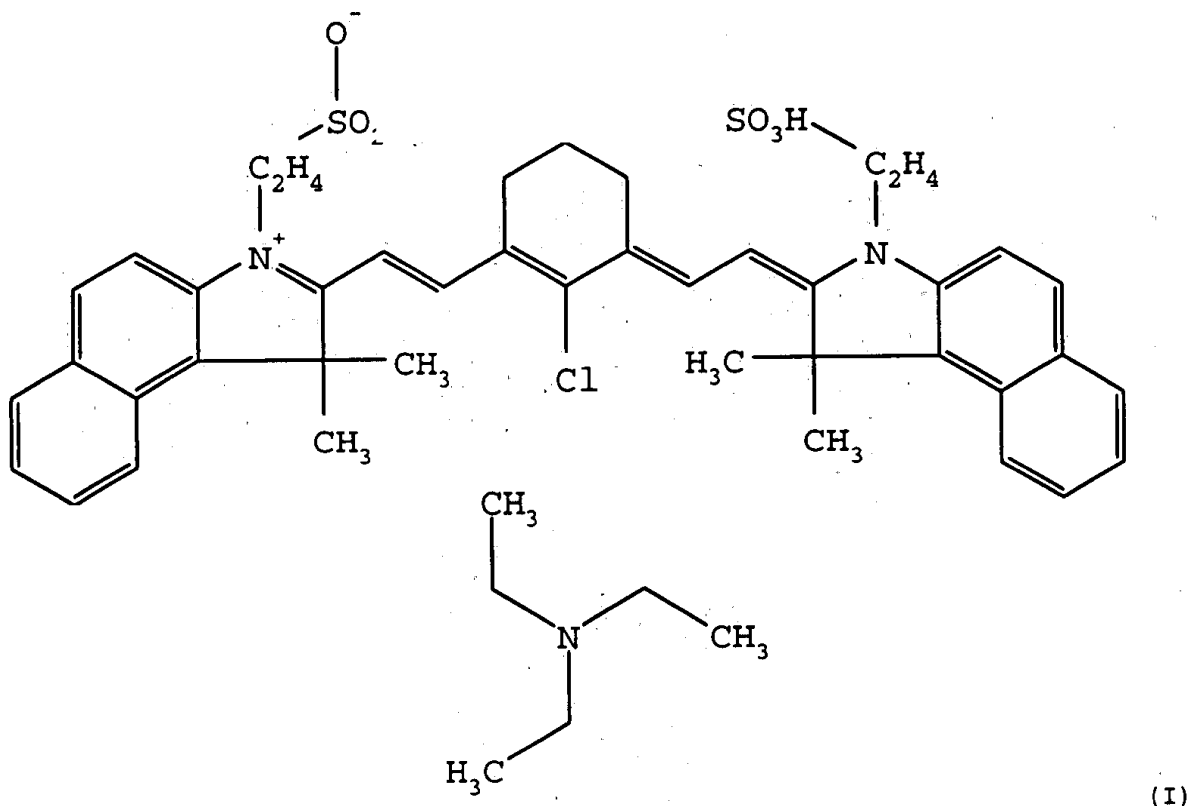
2. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylhaltige hydrophile Polymer ein Polymer von Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

3. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische IR-absorbierende Cyaninfarbstoff ein IRabsorbierender Cyaninfarbstoff mit zumindest zwei Sulfonsäuregruppen ist.

4. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der

anionische IR-absorbierende Cyaninfarbstoff ein IR-absorbierender Cyaninfarbstoff mit zwei Indoleningruppen und zumindest zwei Sulfonsäuregruppen ist.

5. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der anionische IR-absorbierende Cyaninfarbstoff folgende Struktur aufweist



6. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement nach einen der Ansprüche I bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des anionischen IR-Cyaninfarbstoffes in der bilderzeugenden Schicht zwischen 1 Gew.-% und 40 Gew.-%, bezogen auf die bilderzeugende Schicht, liegt.

7. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement nach einem der Ansprüche I bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die lithografische Unterlage mit einem hydrophilen Substrat Pin gekörnter und eloxierter Aluminiumträger ist.

8. Ein wärmeempfindliches Bilderzeugungselement nach Anspruch 7; dadurch gekennzeichnet, daß der eloxierte Aluminiumträger mit einem Polymer aus der Gruppe bestehend aus 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 ist.

9. Ein durch die nachstehenden Schritt gekennzeichnetes Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte

(1) bildmäßige Belichtung mit Infrarotlicht von einem wärmeempfindlichen Bilderzeugungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

(2) und die Entwicklung eines so erhaltenen bildmäßig belichteten Bilderzeugungselements, indem es auf eine Drucktrommel einer Druckpresse aufgespannt wird und bei drehender Drucktrommel der bilderzeugenden Schicht Feuchtwasser und/oder Druckfarbe zugeführt werden.

10. Ein Verfahren zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das wärmeempfindliche Bilderzeugungselement vor der bildmäßigen Belichtung in die Druckpresse eingespannt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen