



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 06 593 T2** 2006.06.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 342 568 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 06 593.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 100 226.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **06.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.09.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.06.2006**

(73) Patentinhaber:

Agfa-Gevaert N.V., Mortsel, BE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, FR, GB, NL

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

Vermeersch, Joan, 2640, BE; Vander Aa, Joseph, 2640, BE; Kokkelenberg Dirk, 2640, 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, wobei eine wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe entwickelt und in einem einzelnen Schritt 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 sogenanntem 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) erhalten, wo verschiedene Druckvorstufen wie die Wahl der Schrifttype, Abtasten, Herstellung von Farbauszügen, Aufrastern, Überfüllen, Layout und Ausschießen digital erfolgen und jeder Farbauszug über einen Belichter 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) in merklichem Maße an Bedeutung gewonnen. Bei diesem Verfahren, ebenfalls als direkte digitale Druckplattenbebilderung (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 Thermoplaten, 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 eine (physikalisch)-chemische Reaktion 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 mit ablativen Platten verbundenes Problem ist die Herstellung von Abfall, der schwierig zu entfernen ist und den Druckvorgang stören oder die Belichtungsoptik des Plattenbelichters verschmutzen kann. Deshalb erfordern solche ablativen Platten einen Verarbeitungsschritt zur Entfernung des Abfalls vom belichteten Material.

[0005] In EP-A 770 494 wird ein Verfahren offenbart, in dem ein Bilderzeugungsmaterial mit einer Bildaufzeichnungsschicht, die ein hydrophiles Bindemittel, eine Verbindung, die Licht in Wärme umzuwandeln vermag, und hydrophobe thermoplastische polymere Teilchen enthält, bildmäßig belichtet wird, wobei die polymeren Teilchen zusammenfließen (koaleszieren) und die belichteten Bereiche in eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche des Druckmasters bildet, umgewandelt werden. Der Druckzyklus auf der Presse kann sofort nach Belichtung ohne zusätzliche Verarbeitung gestartet werden und zwar weil die Schicht durch Wechselwirkung mit dem Feuchtwasser und der Druckfarbe, die während des Druckvorgangs der Trommel zugeführt werden, entwickelt wird. Während der ersten Durchgänge der Druckpresse werden die nicht-belichteten Bereiche vom Träger entfernt und bilden dabei die nicht-druckenden Bereiche der Platte. Auf diese Weise wird die chemische Nassentwicklung dieser Materialien dem Benutzer "verborgen" und während der Druckanlaufphase vorgenommen. Weitere aus dem aktuellen Stand der Technik bekannte Dokumente wie EP-A 770 497 und US 6 001 536 beschreiben die (Off-Press)-Entwicklung ähnlicher Materialien mit Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit.

[0006] Sowohl bei CtF- als CtP-Verfahren wird die entwickelte Druckplatte in der Regel mit einer sogenannten

Gummierlösung verarbeitet. Eine Gummierlösung ist eine wässrige Flüssigkeit, die die Platte vor Tonen, d.h. Farbanziehung in den nicht-druckenden Bereichen infolge Verschmutzung durch Fingerabdrücke, Fette, Öle oder Staub, schützt. Oft schützt die Gummierlösung die Platte auch vor oxidativer Verschmutzung oder Kratzerbildung während der Handhabung der Platte, z.B. bei der Bildkorrektur oder Lagerung oder beim Aufspannen der Platte auf die Plattentrommel einer Druckpresse. Ein Sondertyp von Gummierlösung, als Einbrenngummierung bezeichnet, schützt die Platte während des Einbrennschritts. Im Einbrennschritt wird die Platte dermaßen erhitzt, dass eine höhere Auflagenhöhe während des Druckzyklus erhalten wird.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0007] Aus Vorstehendem ist eindeutig ersichtlich, dass ein typisches Plattenherstellungsverfahren viele Schritte umfasst: bildmäßige Belichtung, Entwicklung, Gummieren und Einbrennen. 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 definierte Verfahren verschafft ein Plattenherstellungsverfahren, in dem der Entwicklungs- und Gummierschritt in einer einzelnen Behandlung kombiniert werden. In der vorliegenden Erfindung wird eine wärmeempfindliche lithografische Druckplattenvorstufe, die nach dem Mechanismus der thermisch induzierten Teilchenkoaleszierung eines thermoplastischen Polymers arbeitet, mittels einer Gummierlösung entwickelt. Spezifische Kennzeichen für bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden in den Unteransprüchen beschrieben. Weitere Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0008] Eine Gummierlösung ist in der Regel eine wässrige Flüssigkeit, die eine oder mehrere Oberflächenschutzverbindungen, die das lithografische Bild einer Druckplatte vor Verschmutzung oder Beschädigung zu schützen vermögen, enthält. 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 Oberflächenschutzverbindung.

[0009] 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 Gewichtsprozentatz (Gew.-%), bezogen auf die unverdünnte Gummierlösung, ausgedrückt, wenn nichts anders vermerkt ist.

[0010] 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 Salze, z.B. (Meth)acrylsäure, Vinylacetat, Styrolsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder Acrylamidpropansulfonsäure.

[0011] Als Beispiele für Tenside zur Verwendung als Oberflächenschutzmittel sind anionische oder nicht-ionische Tenside zu nennen. Die Gummierlösung kann ebenfalls ein 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 to 50 mN/m.

[0012] Beispiele für das anionische Tensid sind u.a. Alifate, Abietate, Hydroxyalkansulfonate, Alkansulfonate, Dialkylsulfosuccinate, geradkettige Alkylbenzolsulfonate, verzweigte 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, Salze von Schwefelsäureestern 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 Naphthalinsulfonatforma-

lin-Kondensate. Von diesen anionischen Tensiden werden Dialkylsulfosuccinate, Salze von Alkylschwefelsäureestern und Alkyl-naphthalinsulfonate besonders bevorzugt.

[0013] Typische Beispiele für geeignete anionische Tenside sind u.a. Natriumdodecylphenoxybenzoldisulfonat, das Natriumsalz von alkyliertem Naphthalinsulfonat, Dinatriummethylendinaphthalindisulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, sulfoniertes Alkyldiphenyloxid, Ammonium- oder Kaliumperfluoralkylsulfonat und Natriumdioctylsulfosuccinat.

[0014] 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 Öle, Teilester von alifatischen Polyoxyethylenglycerinsäuren, alifatische Diethanolamide, N,N-bis-2-Hydroxyalkylamine, Polyoxyethylenalkylamine, alifatische Triethanolaminester und Trialkylaminoxide. von diesen anionischen Tensiden werden Polyoxyethylenalkylphenylether und Poloxyethylenpolyoxypropylen-Blockpolymere besonders bevorzugt. Ferner sind auch anionische und nicht-ionische Fluor- und Silikontenside geeignet.

[0015] 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.-%.

[0016] 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 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. 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. Andere anorganische Salze können als Korrosionshemmer benutzt werden, z.B. Magnesiumsulfat oder Zinknitrat. Die Mineralsäure, die organische Säure oder das anorganische Salz können gesondert oder kombiniert verwendet werden.

[0017] 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 in einer Menge zwischen 1 und 25 Gew.-% verwendet.

[0018] 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 Ethylendiamintetraessigsäure, 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 Gummierlösung, in verdünnter Form zugesetzt.

[0019] 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-Isothiazolin-3-on-Derivate, Benzoisothiazolin-3-on, Benzotriazol-Derivate, Amidinguanidin-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 zuge-

setzt, dass es eine stabile Einwirkung auf Bakterien, Fungi, Hefe oder dergleichen aufweist. Obgleich sich die Menge nach der Art der Bakterien, Fungi und Hefe richtet, liegt sie vorzugsweise zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, bezogen auf die Gummierlösung in verdünnter Form. Bevorzugt wird eine Kombination von zwei oder mehr Antiseptika und zwar weil dadurch ein aseptischer Effekt auf eine Verschiedenheit von Fungi und Bakterien erhalten wird. Als Entschäumungsmittel werden Silikon-Entschäumungsmittel bevorzugt. Von diesen Entschäumungsmitteln kann entweder ein Entschäumungsmittel des Emulsionsdispersionstyps oder des solubilierten (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.

[0020] 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), Kerosin, Lackbenzin, Kohlenwasserstoffe wie Erdölfraktion 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, Butylbenzylphthalat), alifatische dibasische Ester (z.B. Dioctyladipat, Butylglycoladipat, Dioctylazelat, Dibutylsebacat, Di-(2-ethylhexyl)-sebacatdioctylsebacat), epoxidierte Triglyceride (z.B. Epoxysojaöl), Esterphosphate (z.B. Tricresylphosphat, Trioctylphosphat, 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, Ethylenglycolmonobutylether), alifatische Säuren (z.B. Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecylsäure, Laurinsäure, Tridecylsäure, Myristinsäure, Pentadecylsäure, Palmitinsäure, Heptadecylsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerin-säure, Cerotinsäure, Heptacosansäure, Montansäure, Melissinsäure, Laccersäure, Isovalerinsäure) und ungesättigte alifatische Säuren (z.B. Acrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Undecylsäure, Oleinsäure, Elaidinsäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure, Propiolsäure, Stearolsäure, Clupanodonsäure, Tarirsäure, 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.

[0021] Die Viskosität der Gummierlösung kann durch Zugabe einer viskositätssteigernden Verbindung, wie Poly(ethylenoxid), das z.B. ein Molekulargewicht zwischen 105 und 107 aufweist, auf einen Wert zwischen z.B. 1,7 und 5 mPa·s (cP) eingestellt werden. Solche Verbindungen können in einem Verhältnis zwischen 0,01 und 10 g/l verwendet werden.

[0022] Eine Einbrenngummierung hat eine ähnliche Zusammensetzung wie oben beschrieben, wobei zusätzlich Verbindungen vorgezogen werden, die bei den 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.

[0023] Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete lithografische Druckplattenvorstufe ist negativarbeitend und entwickelt ein lithografisches Bild, das aus hydrophoben belichteten Bereichen und hydrophilen nicht-belichteten Bereichen aufgebaut ist. Die hydrophilen Bereiche werden durch den Träger, der eine hydrophile Oberfläche aufweist oder mit einer hydrophilen Schicht versehen ist, gebildet. Der Träger kann ein blattartiges Material wie eine Platte oder aber ein zylindrisches Element wie eine hülsenförmige Platte sein, die um die Drucktrommel einer Druckpresse geschoben werden kann. Vorzugsweise ist der Träger ein Metallträger wie ein Aluminiumträger oder ein Träger aus rostfreiem Stahl.

[0024] Ein besonders bevorzugter hydrophiler Träger ist ein elektrochemisch aufgerauter 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 Raumtemperatur 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.

[0025] Nach einer weiteren Ausführungsform kann der Träger ebenfalls ein biegsamer Träger sein, der 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, Polyethylenaphthalat, Celluloseacetat, Polystyrol, Polycarbonat usw. Der Kunststoffolienträger kann lichtundurchlässig oder lichtdurchlässig sein.

[0026] Die Grundierschicht ist vorzugsweise eine vernetzte hydrophile Schicht, die aus einem hydrophilen, mit einem Härter wie Formaldehyd, Glyoxal, Polyisocyanat oder einem 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. Genauere Angaben über bevorzugte Ausführungsformen finden sich z.B. in EP-A 1 025 992.

[0027] Die Trägerbeschichtung enthält eine Bildaufzeichnungsschicht mit hydrophoben thermoplastischen Polymerteilchen und einem Kontrastfarbstoff oder Kontrastpigment, der bzw. das nach Entwicklung ein sichtbares Bild ergibt. Typische Beispiele für geeignete hydrophobe Polymere sind z.B. Polyethylen, Poly(vinylchlorid), Poly(methyl(meth)acrylat), Poly(ethyl(meth)acrylat), Poly(vinylidenchlorid), Poly(meth)acrylnitril, Poly(vinylcarbazol), Polystyrol oder Copolymere derselben. Polystyrol und Poly(meth)acrylnitril oder deren Derivate werden ganz besonders bevorzugt. 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 Polymer vorzugsweise zumindest 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 30 Gew.-% stickstoffhaltige Monomereinheiten oder Einheiten, die als Monomere mit einem Löslichkeitsparameter von mehr als 20 gekennzeichnet sind, wie (Meth)acrylnitril. Geeignete Beispiele für solche stickstoffhaltigen Monomereinheiten sind in der am 23.11.2001 eingereichten europäischen Patentanmeldung Nr. 01000657 beschrieben.

[0028] Nach der ganz besonders 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.

[0029] 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 polymerer Teilchen 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.-%.

[0030] Die Teilchen der hydrophoben thermoplastischen Polymerteilchen sind als eine 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 polymeren Teilchen 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.

[0031] 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 wenigstens 80 Gew.-% hydroly-

siertem Polyvinylacetat.

[0032] Die Bildaufzeichnungsschicht kann ferner andere Ingredienzien enthalten, wie zusätzliche Bindemittel, Tenside, Entwicklungshemmer, 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, Metallocarbonitride, Oxide mit einer Bronzestruktur und leitfähige polymere Dispersionen wie Dispersionen auf der Basis von Polypyrrol, Polyanilin oder Polythiophen.

[0033] Die Beschichtung kann 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 Verarbeitung mit der Gummierlösung entfernte Deckschicht sein.

[0034] Die erfindungsgemäß benutzten Druckplattenvorstufen werden erwärmt oder mit Infrarotlicht belichtet, z.B. mittels eines Thermokopfes, lichtemittierender Dioden oder eines Infrarotlasers. Bevorzugt wird ein nahes Infrarotlicht im Wellenlängenbereich zwischen etwa 700 und etwa 1.500 nm emittierender Laser, z.B. eine Halbleiterlaserdioden, ein Nd:YAG-Laser oder ein Nd:YLF-Laser. Die erforderliche Laserleistung ist abhängig von der Empfindlichkeit der Bildaufzeichnungsschicht, der Pixelverweilzeit des Laserstrahls, die durch die Strahlbreite (dieser Wert liegt bei modernen Belichtern bei $1/e^2$ der maximalen Leistung in der Regel zwischen 10 und 25 μm) bestimmt wird, der Abtastgeschwindigkeit und der Auflösung des Belichters (d.h. der Anzahl adressierbarer Bildelemente pro Längeneinheit, oft in Punkte pro Zoll oder dpi, d.h. "Dots per Inch", ausgedrückt/ein typischer Wert liegt 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 benötigen manchmal eine Laserleistung von mehreren Watt. XTD-Plattenbelichter für Thermoplatten mit einer typischen Laserleistung zwischen etwa 200 mW und etwa 1 W arbeiten bei einer niedrigeren Abtastgeschwindigkeit zwischen z.B. 0,1 und 10 m/s.

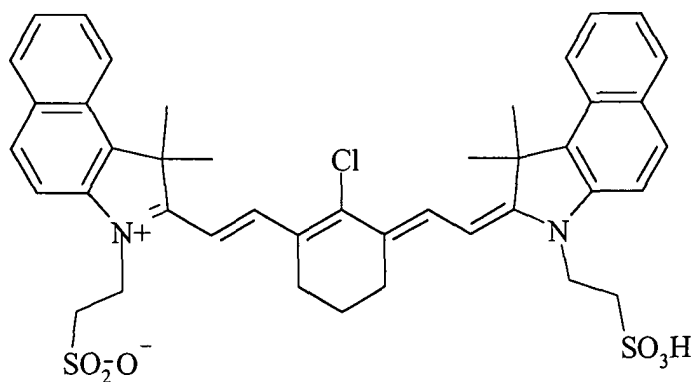
[0035] Infolge der während des Belichtungsschritts erzeugten Wärme schmelzen oder koagulieren die hydrophoben thermoplastischen Polymerteilchen und bilden dadurch eine hydrophobe Phase, die die druckenden Bereiche der Druckplatte bilden wird. Koagulation kann infolge Zusammenfließen (Koaleszieren), Erweichen oder Schmelzen der thermoplastischen polymeren Teilchen unter Einwirkung von Wärme eintreten. Die Koagulationstemperatur der thermoplastischen hydrophoben polymeren Teilchen unterliegt zwar keiner spezifischen oberen Grenze, soll jedoch genügend unter der Zersetzungstemperatur der polymeren Teilchen liegen. Die Koagulationstemperatur liegt vorzugsweise zumindest 10°C unter der Temperatur, bei der Zersetzung der polymeren Teilchen eintritt. Die Koagulationstemperatur beträgt vorzugsweise mehr als 50°C, besonders bevorzugt mehr als 100°C.

[0036] Im Entwicklungsschritt werden die nicht-belichteten Bereiche der Bildaufzeichnungsschicht durch Anbringen einer Gummierlösung oder Einbrenngummierung entfernt, ohne dass dabei eine wesentliche Entfernung belichteter Bereiche auftritt, 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 Einbrenngummierung kann mit mechanischem Wischen, z.B. mittels einer Drehbürste, kombiniert werden. Die Gummier- oder Einbrenngummierungslösung kann entweder manuell oder in einem Verarbeitungsautomaten durch z.B. Wischen mit einem durchtränkten Tupfer, Eintauchen, Beschichten, Aufschleudern, Aufsprühen oder Aufgießen angebracht werden. Nach Auftrag der Einbrenngummierungslösung kann die Platte entweder vor dem Einbrennvorgang oder während des Einbrennvorgangs selbst getrocknet werden. Der Einbrennprozess 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.

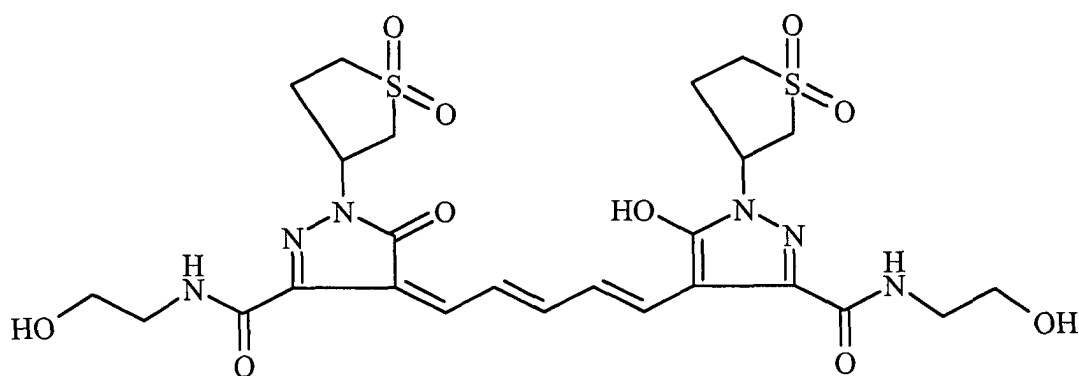
BEISPIELE

Vergleichendes Beispiel

[0037] Auf ein elektrochemisch aufgerautes und anodisiertes Aluminiumsubstrat wird aus einer wässrigen Beschichtungslösung in einer Nassschichtstärke von 30 g/m² eine Bildaufzeichnungsschicht aufgetragen. Nach Trocknung besteht die Bildaufzeichnungsschicht aus 600 mg/m² Polystyrolteilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 70 nm, die mit einem anionischen Netzmittel stabilisiert sind, 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 I



Farbstoff II

[0038] Die so erhaltene Druckplattenvorstufe wird mit einem bei 330 mJ/cm² und 150 TpM arbeitenden Creo Trendsetter (Plattenbelichter von CreoScitex, Burnaby, Kanada) belichtet. Anschließend wird das Material in einem durch Agfa-Gevaert N.V., Mortsel, Belgien, erhältlichen HWP450-Entwicklungsgerät mit Wasser entwickelt. Nach Entwicklung wird die Platte 2 Minuten lang bei einer Temperatur von 270°C in einem Ofen eingebrannt.

[0039] Anschließend wird die Platte in eine durch Heidelberger Druckmaschinen AG, Heidelberg, Deutschland, vertriebene GT046-Druckpresse eingespannt. Beim Druck mit K&E 800-Druckfarbe und einer Lösung mit 4% Combifix XL und 10% Isopropanol als Feuchtwasser ist auf dem Druckbogen ein starkes Tonen (Farbanziehung in Nicht-Bildbereichen) zu beobachten. Der gleiche Test wird wiederholt, jedoch ohne Einbrennen der Platte. Beim anschließenden Druck sind ein leichtes Tonen und eine schwache Druckfarbenabsetzung auf dem Gummituchzylinder zu beobachten.

Beispiel 1

[0040] Das gleiche Material wie oben beschrieben wird mit einer Gummierlösung, die 77 ml/l einer Tensidlösung DOWFAX 3B2 (erhältlich durch Dow Chemical), 10 g/l Zitronensäure (1 Kristallwasser) und 33 g/l Trinatriumcitrat (2 Kristallwasser) enthält, in einem HWP450-Entwicklungsgerät entwickelt. Der pH der Gummierlösung beträgt 5,0 und die Oberflächenspannung 45 mN/m. Es wird ebenfalls ein wie oben beschriebener Einbrennschritt durchgeführt.

[0041] Beim gleichen Test wie oben beschrieben werden hochqualitative Abzüge ohne Tönen erhalten. Mit dem nicht-eingebrannten Material wird ein ähnliches Ergebnis, jedoch ohne Absetzung von Druckfarbe auf dem Gummituchzylinder, erhalten.

Beispiel 2

[0042] Es wird das gleiche Material wie oben beschrieben hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, dass die thermoplastischen Polymerteilchen aus Styrol und Acrylnitril (Molverhältnis 60:40) bestehen und einen mittleren Durchmesser von 65 nm aufweisen. Es werden die gleichen Belichtungs-, Entwicklungs-, Einbrenn- und Druckschritte wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, wonach ohne Tönen eine Auflagenhöhe von 100.000 gedruckten Kopien erreicht wird. Mit dem nicht-eingebrannten Material wird ein ähnliches Ergebnis, jedoch ohne Absetzung von Druckfarbe auf dem Gummituchzylinder, erhalten.

Beispiel 3

[0043] Es werden Druckplattenvorstufen hergestellt und belichtet wie in Beispiel 2 beschrieben und anschließend mit den nachstehenden Lösungen in einem HWP450-Gerät entwickelt:

- (i) einem wässrigen Puffer, der aus 400 ml einer 1-molaren KH_2PO_4 -Lösung und 600 ml einer 1-molaren Na_2HPO_4 -Lösung besteht (pH = 7,0).
- (ii) einem wässrigen Puffer, der aus 467 ml einer 1-molaren NaOH-Lösung und 500 ml einer 1-molaren Monokaliumcitratlösung besteht und auf 1 Liter verdünnt ist (pH = 5,0).
- (iii) einer wässrigen 7 gew.-%igen Natriumsilikatlösung.
- (iv) Entwickler EN232 von Agfa-Gevaert, Mortsel, Belgien, der ein typischer Entwickler für herkömmliche UV-empfindliche negativarbeitende Platten ist.
- (v) einer wässrigen Gummierlösung, die 8 ml/l DOWFAX 3B2 (siehe oben), 1 g/l Zitronensäure (1 Kristallwasser) und 3 g/l Trinatriumcitrat (2 Kristallwasser) enthält und einen pH von 5,25 und eine Oberflächenspannung von 41 mN/m aufweist.

[0044] Das Einbrennen und Drucken erfolgt wie oben beschrieben. Die nach den Entwicklungsverfahren (i), (ii), (iii) und (iv) hergestellten Platten ergeben schwache Kopien mit merklichem Tönen, während mit der nach Entwicklungsverfahren (v) hergestellten Platte hochqualitative Kopien ohne Tönen erhalten werden.

Patentansprüche

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

- Bereitstellen einer lithografischen Druckplattenvorstufe mit (i) einem Träger, der eine hydrophile Oberfläche aufweist oder mit einer hydrophilen Schicht versehen ist, und (ii) einer darüber aufgetragenen Beschichtung, die hydrophobe thermoplastische Polymerteilchen und einen Kontrastfarbstoff oder ein Kontrastpigment, der bzw. das nach Entwicklung ein sichtbares Bild ergibt, enthält,
- Erwärmen der Beschichtung, wobei eine Koaleszierung der thermoplastischen Polymerteilchen in belichteten Bereichen der Beschichtung ausgelöst wird,
- Entwicklung der Vorstufe durch Auftrag einer Gummierlösung auf die Beschichtung, wobei nicht-belichtete 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 Belichtungsschritt durch Belichtung der Beschichtung mit Infrarotlicht erfolgt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polymer ein Copolymer von Styrol und zumindest 5 mol-% eines stickstoffhaltigen Monomers ist.

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 Druckplattenvorstufe 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 5, 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 organischen Säure enthält.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gummierlösung eine Oberflächenspannung von weniger als 50 mN/m und einen pH zwischen 5 und 8 aufweist.

9. Verwendung einer Gummierlösung zur Entwicklung der in Anspruch 1 definierten wärmeempfindlichen lithografischen Druckplattenvorstufe.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen