

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81100886.1

(51) Int. Cl.³: **G 03 G 13/28**

(22) Anmeldetag: 09.02.81

(30) Priorität: 15.02.80 DE 3005695

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.08.81 Patentblatt 81/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Schell, Loni**
Erbacher Strasse 10
D-6238 Hofheim 4(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege.

(57) Verfahren zum Herstellen einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege, bei dem man eine auf einem elektrisch leitfähigen hydrophilen Schichtträger befindliche oleophile Photoleiterschicht, die Photoleiter und Bindemittel enthält, gleichmäßig auflädt, bildmäßig belichtet, betonert, fixiert und die bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht mit einem Entschichtungsmittel entfernt, wobei man anschließend an das Entschichten die freigelegten Bereiche des Schichtträgers mit der Lösung eines wasserlöslichen, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln unlöslichen filmbildenden Polymeren wie Dextrin, Gummi arabicum oder Polyvinylalkohol und einer Vinylphosphonsäureverbindung überzeiht, die Lösung zu einem gleichmäßigen Überzug trocknet, und das Tonerbild durch Auswaschen mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, das mindestens etwa 20 Gewichtsprozent aromatische Anteile enthält, entfernt und dann gegebenenfalls die Hintergrundbereiche des Schichtträgers mit Wasser erneut freilegt.

EP 0 034 317 A2

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 80/K 001

- 1 -

5. Februar 1981
WLK-Dr.N-cb

Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege.

Derartige Verfahren sind bekannt und zum Beispiel in der DE-PS 11 17 391, der DE-OS 23 22 047 und der DE-OS
10 25 26 720 beschrieben. Bei einer üblichen Ausführungsform dieses Verfahrens wird eine Photoleiterschicht, die sich auf einem elektrisch leitfähigen Schichtträger befindet, aufgeladen, bildmäßig belichtet, mit Flüssig- oder Trockentoner zum Bild entwickelt, das Tonerbild durch Er-
15 hitzen fixiert und die Druckplatte durch Ablösen der ungeschützten Hintergrundbereiche der Photoleiterschicht entschichtet. Die erhaltene Offsetdruckform nimmt an den Tonerbildbereichen Druckfarbe und an den freigelegten Bereichen der Trägeroberfläche Wasser an.

20

Es hat sich gezeigt, daß in dieser Weise hergestellte Druckformen dazu neigen, insbesondere in größeren zusammenhängenden Volltonbereichen Fehlstellen aufzuweisen, an denen keine Druckfarbe übertragen wird.

25

Bei der Untersuchung der Ursachen wurde gefunden, daß vermutlich der Toner, der normalerweise ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Harz enthält, bei längerem Kontakt mit Druckfarbe quillt, dadurch klebrig

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

wird und Schmutzteilchen festzuhalten vermag oder auch eine ungleichmäßige gerunzelte Oberfläche bilden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
5 zur Herstellung von Druckformen der oben angegebenen Gattung vorzuschlagen, bei dem die geschilderten Nachteile vermieden werden.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung
10 einer Flachdruckform auf elektrophotographischem Wege, bei dem eine auf einem elektrisch leitfähigen hydrophilen Schichtträger befindliche oleophile Photoleiterschicht, die einen Photoleiter und ein Bindemittel enthält,
15 gleichmäßig aufgeladen, bildmäßig belichtet, betonert und fixiert wird und die bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht mit einem Entschichtungsmittel entfernt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Entschichten die freigelegten
20 Bereiche des Schichtträgers mit der Lösung eines wasserlöslichen, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln unlöslichen filmbildenden Polymeren und einer Vinylphosphonsäureverbindung überzieht, die Lösung zu einem gleichmäßigen Überzug trocknet, danach das Tonerbild durch Auswaschen
25 mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, das mindestens etwa 20 Gewichtsprozent aromatische Anteile enthält, entfernt und dann gegebenenfalls die Hintergrundbereiche des Schichtträgers durch Waschen mit Wasser erneut freilegt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird erreicht, daß das Tonerbild vollständig von der darunterliegenden bildmäßigen Photoleiterschicht abgelöst wird, ohne daß sich auf den Hintergrundstellen des Trägers oleophile Substanzen niederschlagen, die zum Tönen der Druckform führen. 5
Dadurch behält die Druckform eine fehlerlose Wiedergabe der Volltöne bei. Als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ergibt sich eine verbesserte Tonwertwiedergabe, insbesondere bei Rasterbildern, da die durch 10
den aufgeschmolzenen Toner etwas verbreiterten Bildelemente durch Ablösen des Toners wieder auf ihre ursprüngliche Größe zurückgeführt werden.

Als Kohlenwasserstoffgemische, in denen das geschmolzene 15
Tonerbild löslich ist, sind handelsübliche technische Gemische geeignet, die mindestens 20, vorzugsweise 70 - 100 %, aromatische Anteile enthalten. Insbesondere höhersiedende Benzolhomologe, d.h. alkylsubstituierte Benzole, mit etwa 8 bis 15, insbesondere 9 bis 13 Kohlenstoff- 20
atomen, können verwendet werden. Der Anteil an gesundheitsschädlichen Komponenten wie Trimethylbenzol und Propylbenzol sollte möglichst niedrig gehalten werden und der Flammpunkt des Gemisches oberhalb 40°C liegen. Als nichtaromatische Bestandteile können andere höhersiedende 25
Kohlenwasserstoffe, insbesondere Naphthene, verwendet werden.

Die Dichte des Kohlenwasserstoffgemischs kann zwischen 0,85 und 0,95 g/ccm bei 12°C, gemessen nach DIN 51 757, 30
der Siedebereich zwischen etwa 150 und 280°C liegen. Der

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

Kauributanolwert gemäß ASTM D-1133 liegt im allgemeinen zwischen 70 und 100.

Derartige Gemische lassen sich in handelsüblichen Verarbeitungsgeschäften ohne zusätzliche Vorkehrungen zum
5 Explosionsschutz einsetzen.

Durch das Überziehen der beim Entschichten freigelegten Trägeroberfläche mit der wäßrigen Lösung eines filmbildenden Polymeren und einer Vinylphosphonsäureverbindung
10 wird die hydrophile Trägeroberfläche gegen Verunreinigung durch die organische Tonerlösung geschützt.

Als wasserlösliche filmbildende Polymere sind grundsätzlich
15 alle derartigen Substanzen geeignet, die üblicherweise als Bestandteile von Konservierungslösungen für Flachdruckplatten verwendet werden. Beispiele für geeignete Substanzen sind Gummi arabicum, Dextrin und Polyvinylalkohol. Die Konzentration des Polymeren liegt
20 allgemein zwischen 4 und 30, bevorzugt zwischen 5 und 15 %.

Geeignete Vinylphosphonsäureverbindungen sind zum Beispiel Vinylphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure und Vinylphosphonsäuremonomethylester. Weitere geeignete Verbindungen sind in der DE-PS 11 34 093 beschrieben.
25

Polyvinylphosphonsäure wird bevorzugt. Die Vinylphosphonsäureverbindung kann in einer Konzentration von 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% angewendet werden.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

Nach dem Behandeln mit dem Kohlenwasserstofflösungsmittel wird normalerweise die Plattenoberfläche mit Wasser gespült, wobei der wasserlösliche Schutzüberzug zusammen mit noch anhaftenden Tonerresten entfernt wird und die Druckform ein sauberes Aussehen erhält. Wenn diese nicht sofort gedruckt werden soll, wird sie dann mit einer üblichen Konservierungslösung überzogen und getrocknet. Es ist aber auch möglich, insbesondere wenn die erfindungsgemäß vom Toner befreite Druckform nur kurzzeitig gelagert werden soll, die Schutzschicht aus wasserlöslichen Polymeren und Vinylphosphonsäureverbindung auf den Hintergrundstellen zu belassen und erst zu Beginn des Druckvorgangs mit Wasser abzuwaschen.

15 Als Photoleiter werden bevorzugt organische Photoleiter verwendet, zum Beispiel solche, wie sie in der DE-PS 11 20 875 oder der DE-AS 25 26 720 beschrieben sind. Als Bindemittel in der Photoleiterschicht sind vorzugsweise solche geeignet, die in Wasser unlöslich und in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich sind. Carboxylgruppen enthaltende Mischpolymerisate werden besonders bevorzugt. Die Herstellung von geeigneten elektrophotographischen Materialien und ihre Verarbeitung zu Druckformen ist in den vorstehend genannten Druckschriften beschrieben.

25 Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens. Prozentzahlen und Verhältniszahlen sind, wenn nichts anderes angegeben ist, in Gewichtseinheiten zu verstehen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

Beispiel 1

Auf einen 300 μ m dicken Schichtträger aus elektrolytisch aufgerauhtem und anodisch oxydiertem Aluminium wurde eine Lösung von

- 5 40 Gt 2-Vinyl-4-(2-chlor-phenyl)-5-(4-diethylamino-
 phenyl)-oxazol,
 47 Gt eines Mischpolymerisats aus Styrol und Malein-
 säureanhydrid,
 10 Gt eines Chlorkautschuks und
10 0,2 Gt Rhodamin FB (C.I. 45 170) in
 510 Gt Tetrahydrofuran,
 330 Gt Äthylenglykolmonomethyläther und
 150 Gt Butylacetat
- 15 aufgebracht und zu einer gleichmäßigen Photoleiterschicht
 mit einem Gewicht von 5 g/m² getrocknet.

Die Platte wurde mit einer Corona auf etwa -450 V aufgeladen und in einer Reprokamera mit 8 Autophotlampen von
20 je 500 W 25 Sekunden bildmäßig belichtet.

Das entstandene Ladungsbild wurde mit einem Tonerpulver aus

- 25 18 Gt eines Mischpolymerisats aus 35 % n-Butyl-meth-
 acrylat und 65 % Styrol und
 2 Gt Rußpigment

entwickelt, und das Tonerbild wurde durch kurzes Erwärmen
30 auf etwa 170 - 180°C fixiert. An den Nichtbildstellen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

wurde die Photoleiterschicht durch Behandeln mit einer
Lösung aus

12 Gt Diäthylenglykolmonoäthyläther,
5 10 Gt n-Propanol,
 1,4 Gt Natriummetasilikat-Nonahydrat und
 76,6 Gt Wasser

und Abspülen mit Wasser entfernt.

10

Die Platte wurde abgerakelt und dann mit einer Lösung von

10 Gt Tapiokadextrin
 1 Gt Glycerin
15 0,3 Gt Phosphorsäure (85 %ig)
 2,5 Gt Natrium-n-octylsulfat und
 2 Gt Polyvinylphosphonsäure in
 84,2 Gt Wasser

20 gleichmäßig beschichtet und getrocknet. Danach wurde der
 Toner mit einem Gemisch aus Benzolhomologen mit 8 %
 C₉-Anteil, 72 % C₁₀-Anteil und 20 % C₁₁-Anteil unter
 leichtem Reiben abgewaschen. die überschüssige Lösung
 wurde abgerakelt, die Platte mit Wasser gewaschen und in
25 üblicher Weise mit einer Konservierungslösung konser-
 viert. Es wurde eine tonfreie Druckform erhalten.

Der oben beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei
eine sonst gleiche Dextrinlösung ohne Zusatz von Poly-
30 vinylphosphonsäure verwendet wurde. Die erhaltene Druck-
 form neigte deutlich zum Tönen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

Beispiel 2

Ein Schichtträger aus mechanisch aufgerauhtem und anodisch oxydiertem Aluminium, dessen Oxidschicht mit einer
5 0,1 %igen wäßrigen Polyvinylphosphonsäurelösung behandelt worden war, wurde mit einer Lösung von

40 Gt 2,5-Bis-(4-diethylamino-phenyl)-oxdiazol,
40 Gt eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats
10 und
2 Gt Astrazonorange R (C.I. 48 040) in
14 Gt Methanol,
105 Gt Butylacetat,
400 Gt Tetrahydrofuran und
15 300 Gt Äthylenglykolmonomethyläther

beschichtet. Nach dem Trocknen wurde eine Photoleiter-
schicht von 5 g/m^2 erhalten.

20 Die Platte wurde wie in Beispiel 1 aufgeladen, bildmäßig belichtet, betonert, fixiert, entschichtet und dann mit einer Lösung von

7 Gt Gummi arabicum
25 0,3 Gt Formaldehyd und
1 Gt Polyvinylphosphonsäure in
91,7 Gt Wasser

überzogen und getrocknet. Dann wurde das Tonerbild mit
30 einem Gemisch aus 14 % Naphthenkohlenwasserstoffen und

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

20 % C₁₀-, 22 % C₁₁- und 44 % C₁₂₋₁₃-Benzolhomologen
unter Reiben abgelöst, das überschüssige Lösungsmittel
abgerakelt, die Platte mit Wasser gewaschen und einer
handelsüblichen Konservierungslösung konserviert. Es
5 wurde eine tonfreie Druckform erhalten.

Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn als Schicht-
träger eine Platte aus elektrolytisch aufgerauhtem und
anodisch oxydiertem Aluminium verwendet wurde.

10

46.

15

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 80/K 001

- 10 -

5. Februar 1981
WLK-Dr.N-cb

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform auf
elektrophotographischem Wege, bei dem eine auf einem
5 elektrisch leitfähigen hydrophilen Schichtträger befind-
liche oleophile Photoleiterschicht, die einen Photoleiter
und ein Bindemittel enthält, gleichmäßig aufgeladen,
bildmäßig belichtet, betonert und fixiert wird und die
bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht mit einem Ent-
10 schichtungsmittel entfernt werden, dadurch gekennzeich-
net, daß man nach dem Entschichten die freigelegten
Bereiche des Schichtträgers mit der Lösung eines wasser-
löslichen, in Kohlenwasserstofflösungsmitteln unlöslichen
filmbildenden Polymeren und einer Vinylphosphonsäurever-
15 bindung überzieht, die Lösung zu einem gleichmäßigen
Überzug trocknet, danach das Tonerbild durch Auswaschen
mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, das mindestens etwa 20
Gewichtsprozent aromatische Anteile enthält, entfernt und
dann gegebenenfalls die Hintergrundbereiche des Schicht-
20 trägers durch Waschen mit Wasser erneut freilegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als wasserlösliches, in Kohlenwasserstofflösungs-
mitteln unlösliches Polymeres Dextrin, Gummi arabicum oder
25 Polyvinylalkohol verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als Vinylphosphonsäureverbindung Polyvinylphos-
phonsäure verwendet.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Vinylphosphonsäureverbindung in der Lösung in
einer Konzentration von 0,05 bis 10 Gew.-% enthalten ist.

5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man als hydrophilen Schichtträger anodisch oxydiertes
Aluminium verwendet.

10 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Photoleiterschicht verwendet, die einen
organischen Photoleiter enthält.

15 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Photoleiterschicht verwendet, die ein was-
serunlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches
Bindemittel enthält.



20

25

30