

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 246 538
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **87106849.0**

51

Int. Cl. 4: **G03G 13/28**

22

Anmeldetag: **12.05.87**

30

Priorität: **21.05.86 DE 3617077**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.87 Patentblatt 87/48

84

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL

71

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

72

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

54

Emulsion zur Nachbehandlung von elektrophotographisch hergestellten Flachdruckformen und Verfahren zur Herstellung der Flachdruckplatten.

57

Die Erfindung betrifft eine Emulsion zur Nachbehandlung von elektrophotographisch hergestellten Flachdruckformen zur Verbesserung der Druckqualität, die aus 25 bis 60 Gew.-% einer wäßrigen Phase, die eine Phosphonsäureverbindung und ein wasserlösliches hydrophilierendes Polymeres enthält, und aus 40 bis 75 Gew.-% einer organischen Lösemittelphase, die ein Kohlenwasserstoffgemisch mit mindestens 20 Gew.-% an aromatischen Verbindungen ist, besteht.

Weiterhin betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplatten unter Verwendung der Emulsion.

EP 0 246 538 A1

Emulsion zur Nachbehandlung von elektrophotographisch hergestellten Flachdruckformen und Verfahren zur Herstellung der Flachdruckplatten

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Emulsion zur Nachbehandlung von auf elektrophotographischem Weg hergestellten Flachdruckplatten zur Verbesserung der Druckqualität.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplatten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Emulsion.

5 Elektrophotographische Verfahren zur Herstellung von Druckformen gehören allgemein zum Stand der Technik und sind beispielsweise in der DE-B 11 17 391 (= GB-A 944 126), der DE-B 23 22 047 (= GB-A 1 465 927) und der DE-C 25 26 720 (= US-A 4 063 948) beschrieben.

Das Grundprinzip dieser elektrophotographischen Verfahren besteht darin, daß eine Photoleiterschicht, die sich auf einem elektrisch leitfähigen Schichtträger befindet, aufgeladen, bildmäßig belichtet, mit Flüssig- oder Trockentoner zum Bild entwickelt, das Tonerbild durch Erhitzen fixiert und die Druckplatte durch
10 Ablösen der ungeschützten bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht entschichtet wird. Die erhaltene Offsetdruckform nimmt an den Tonerbildbereichen Druckfarbe und an den freigelegten Bereichen der Schichtträgeroberfläche Wasser an.

Es hat sich nun gezeigt, daß in dieser Weise hergestellte Druckformen dazu neigen, insbesondere in
15 größeren zusammenhängenden Volltonbereichen, aber auch in Rasterpartien, Stellen aufweisen, von denen die Druckfarbe ungleichmäßig übertragen wird.

Bei der Untersuchung der Ursache wurde gefunden, daß vermutlich der Toner, der normalerweise ein in organischen Lösemitteln lösliches Harz enthält, bei längerem Kontakt mit Druckfarbe quillt, dadurch klebrig wird und Schmutzteilchen festzuhalten vermag oder auch eine ungleichmäßige gerunzelte Oberfläche
20 bilden kann.

Es ist auch ein Verfahren zur Verbesserung der Druckauflage fixierter, in den bildfreien Bereichen wasserführender, elektrophotographischer Druckformen bekannt (US-A 3 158 476), bei dem man die bildfreien, entschichteten Bereiche mit wäßrigen, kolloidalen Mitteln überzieht und nach dem Trocknen des Überzugs die Druckformoberfläche mit organische Lösemittel enthaltendem Lack behandelt, der das fixierte
25 Tonerbild und die darunterliegende Photoleiterschicht löst und sich nur an diesen Bildstellen mit der Schichtträgeroberfläche fest verbindet. Anschließend behandelt man mit Wasser, wodurch sich der Überzug an den bildfreien Bereichen wieder ablöst. Hierdurch kann jedoch keine Druckform zur Verfügung gestellt werden, die den heutigen Ansprüchen gerecht wird, da der aufgebrachte Lack den Rasterpunkt vergrößert und daher kein tonwertgerechtes Abbild der Vorlage gedruckt werden kann. Dieses Verfahren ist zudem
30 sehr aufwendig.

Ferner ist bekannt, daß man nach dem Entschichten die freigelegten Bereiche des Schichtträgers mit der Lösung eines wasserlöslichen, in Kohlenwasserstofflösemitteln unlöslichen filmbildenden Polymeren und einer Vinylphosphonsäureverbindung überzieht, die Lösung zu einem gleichmäßigen Überzug trocknet und danach den Toner durch Auswaschen mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, das mindestens 20 %
35 aromatische Anteile enthält, von der Photoleiterschicht entfernt.

Bei diesem Verfahren müssen jedoch sehr viele Verfahrensschritte zur Herstellung der druckfertigen Platte durchlaufen werden. So muß z.B. nach dem Entschichten gespült, konserviert und getrocknet, danach die Enttonerungslösung aufgegossen, verrieben und abgerakelt werden, wonach mit Wasser gespült, noch einmal Konservierungslösung aufgebracht und wiederum getrocknet wird. Insgesamt werden für ein solches
40 Verfahren sieben Arbeitsgänge benötigt, was die Druckplattenherstellung technisch aufwendig und damit zeitraubend und kostenintensiv macht.

Es stellte sich somit die Aufgabe, eine Emulsion zur Nachbehandlung von elektrophotographisch hergestellten Flachdruckplatten zu schaffen, um Fehlstellen im Vollton beim Druckbeginn durch Quellung und Beschädigung des Toners mit Druckfarbe zu verhindern. Insgesamt bestand die Aufgabe darin, den
45 Toner vor Druckbeginn im Verarbeitungsprozeß der Druckplatte abzulösen. Gleichzeitig bestand die Aufgabe auch darin, auf die Herstellung der bekannten Überzüge aus filmbildenden wasserlöslichen Polymeren vor dem Enttonern verzichten zu können.

Gelöst wird die vorstehend genannte Aufgabe durch eine Emulsion zur Nachbehandlung von elektrophotographisch hergestellten Flachdruckformen, deren kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß
50 sie aus 25 bis 60 % einer wäßrigen Phase, die eine Phosphonsäureverbindung und ein wasserlösliches hydrophilisierendes Polymeres enthält, und aus 40 bis 75 % einer organischen Lösemittelphase, die ein Kohlenwasserstoffgemisch mit mindestens 20 % an aromatischen Verbindungen ist, besteht.

Ein weiterer erheblicher Vorteil, der sich neben der Lösung der gestellten Aufgabe ergibt, besteht darin, daß man mit der erfindungsgemäßen Emulsion nur etwa 50 % der Lösemittel einsetzt, die sonst bei den genannten Ablöseverfahren mit Lösemitteln notwendig sind.

Hierdurch ergeben sich erhebliche Einsparungen bei der Druckplattenproduktion, und außerdem ist die Emulsion wesentlich umweltfreundlicher. Die Emulsion enthält normalerweise 25 bis 60 % an wäßriger Phase. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn 30 bis 50 % an wäßriger Phase vorhanden sind.

Es stellte sich weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplatten auf elektrophotographischem Wege zu schaffen, das mit wesentlich weniger Verfahrensschritten auskommt, somit zeit- und kostengünstiger ist und bei dem die Umweltprobleme durch Verwendung von weniger organischen Lösemitteln verringert sind.

Gelöst wird die vorstehend genannte Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplatten auf elektrophotographischem Wege, wobei man die sich auf einem Träger befindliche, elektrisch leitfähige Schicht auflädt, bildmäßig belichtet und mit Flüssig- oder Trockentoner entwickelt, das Tonerbild durch Erhitzen fixiert und die Platte durch Ablösen der ungeschützten bildfreien Bereiche der Photoleitschicht entschichtet, dessen kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß man nach dem Entschichten mit einer Emulsion behandelt, die aus 25 bis 60 % einer wäßrigen Phase, die eine Phosphonsäureverbindung und ein wasserlösliches hydrophilisierendes Polymeres und 40 bis 75 % einer organischen Lösemittelphase, die ein Kohlenwasserstoffgemisch mit mindestens 20 % an aromatischen Verbindungen ist, besteht.

Als in der Emulsion verwendbare Phosphonsäureverbindungen sind z.B. Vinylphosphonsäure, Polyvinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäuremonomethylester, Aminotris-methylenphosphonsäure und Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonsäure) zu nennen. Weitere geeignete Verbindungen sind in der DE-C 11 34 093 beschrieben. Polyvinylphosphonsäure und Aminomethylenphosphonsäuren werden bevorzugt. Die Phosphonsäureverbindung kann in einer Konzentration von 0,05 bis 10, vorzugsweise von 0,2 bis 4 %, in der Emulsion angewendet werden.

Weitere Bestandteile der Emulsion sind wasserlösliche filmbildende Polymere. Beispiele für geeignete Substanzen sind Gummi arabicum, Dextrin und Polyvinylalkohol. Die Konzentration des Polymeren liegt allgemein bei 5 bis 30 % in der wäßrigen Phase, bevorzugt bei 10 bis 20 %.

Als Kohlenwasserstoffgemische, die in der organischen Phase der Emulsion verwendbar sind, sind handelsübliche technische Gemische geeignet, die mindestens 20, vorzugsweise 70 bis 100 %, aromatische Anteile enthalten. Insbesondere höhersiedende Benzolhomologe, d.h. alkylsubstituierte Benzole mit etwa 8 bis 15, insbesondere 9 bis 13, Kohlenstoffatomen sowie höhere Naphthaverbindungen 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 Kohlenwasserstoffe, insbesondere Naphthene, verwendet werden.

Die Dichte des Kohlenwasserstoffgemisches kann zwischen 0,85 und 0,95 g/cm³ bei 12 °C, gemessen nach DIN 51 757, der Siedebereich zwischen etwa 150 und 280 °C liegen. Der Kauributanolwert gemäß ASTM D-1133 liegt im allgemeinen zwischen 70 und 100.

Weiter können in der Emulsion Emulgatoren, Antischaummittel und sonstige bei der Druckplattenbehandlung verwendete Substanzen vorhanden sein. Als Emulgatoren sind Polyglykolether besonders gut geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne jedoch auf die aufgeführten Ausführungsformen beschränkt zu sein.

In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben, wenn nichts anderes bemerkt wird, immer Gewichtsprozent (Gew.-%). Gt wird als Abkürzung für Gewichtsteil(e) verwendet.

Beispiel 1

Auf einen 300 µm dicken Schichtträger aus elektrolytisch aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium, der mit einer 0,1%igen wäßrigen Polyvinylphosphonsäurelösung behandelt wurde, wird eine Lösung aus

40 Gt 2-Vinyl-4-(2-chlor-phenyl)-5-(4-diethylaminophenyl)-oxazol,
47 Gt eines Mischpolymerisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid,
10 Gt eines Chlorkautschuks und
0,2 Gt Rhodamin FB (C.I. 45 170) in

510 Gt Tetrahydrofuran,
330 Gt Ethylenglykolmonomethylether und
150 Gt Butylacetat

- 5 aufgebracht und zu einer gleichmäßigen Photoleiterschicht mit einem Gewicht von 5 g/m² getrocknet.
Die Platte wird mit einer Corona auf etwa -450 V aufgeladen und in einer Reprokamera mit 8
Autophotlampen von je 500 W 25 Sekunden lang bildmäßig belichtet.
Das entstandene Ladungsbild wird mit einem Tonerpulver aus

- 10 18 Gt eines Mischpolymerisats aus 35 % n-Butyl-methacrylat und 65 % Styrol und
2 Gt Rußpigment

entwickelt und das Tonerbild durch kurzes Erwärmen auf etwa 170 bis 180 °C fixiert. An den Nichtbildstel-
len wird die Photoleiterschicht durch Behandeln mit einer Lösung aus

- 15 12 Gt Diethylenglykolmonoethylether,
10 Gt n-Propanol,
1,4 Gt Natriummetasilikat-Nonahydrat und
76,6 Gt Wasser

- 20 und Abspülen mit Wasser entfernt.
Daran anschließend wird eine Emulsion aufgetragen, die aus

- 5,9 % Gummi arabicum,
25 2,0 % Polyvinylphosphonsäure,
31,4 % Wasser,
0,7 % Emulgator WS der Firma Bayer AG = Arylpolyglykoether,
60 % eines Kohlenwasserstoffgemisches aus 2 Gt BP-Supersol M und 1 Gt Testbenzin vom Siedebereich
180 bis 210 °C

- 30 bereitet wird, indem man die wäßrige Phase vorlegt, den Emulgator darin auflöst und das
Kohlenwasserstoffgemisch sehr langsam unter starkem Rühren bei ca. 1000 U/m hinzufügt. Die Emulsion
wird über die Druckplatte gerieben (auch maschinell). Bei diesem Vorgang löst sich der Toner auf und wird
mittels Rakel und Walzen von der Platte entfernt.

- 35 Die verbliebene dünne Gummi-arabicum-Schicht kann als Schutzfilm auf der Druckplatte bleiben, wenn
der Druck in Kürze erfolgt.

Beispiel 2

- 40 Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch zur Entfernung des Toners eine Emulsion aus

- 7,9 % Gummi arabicum,
3,0 % Aminotris-methylenphosphonsäure und
45 28,4 % Wasser,
0,7 % Emulgator WS,
60 % eines Kohlenwasserstoffgemisches aus 2 Gt eines aromatenreichen Kohlenwasserstoffs A* und 1 Gt
Testbenzin vom Siedebereich 180 bis 210 °C.

- Anstelle dieses Kohlenwasserstoffgemisches kann auch ein aromatenreicher Kohlenwasserstoff B**
50 eingesetzt werden.

*

Die Kohlenwasserstoffe A und B haben folgende

5 ** Kennzahlen:

	A	B
10		
	Dichte bei 15 °C 0,868	bei 12 °C 0,933
15	Brechzahl 1.495	1.549
	Siedebereich 162 bis 172	193 bis 276
	DIN 51751	
20	Verdunstungszahl 31	1000
	Flammpunkt 45	78
	DIN 51755	
25	Aromatengehalt 99	84
	Kauributanolzahl 92	78
	Viskosität 0,79	1,66
30		

Die erfindungsgemäß behandelten Druckformen zeigen eine sehr gute Druckqualität auch in größeren zusammenhängenden Volltonbereichen.

35 Ansprüche

1. Emulsion zur Nachbehandlung von elektrophotographisch hergestellten Flachdruckformen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 25 bis 60 Gew.-% einer wäßrigen Phase, die eine Phosphonsäureverbindung und ein wasserlösliches hydrophilisierendes Polymeres enthält, und aus 40 bis 75 Gew.-% einer organischen Lösemittelphase, die ein Kohlenwasserstoffgemisch mit mindestens 20 Gew.-% an aromatischen Verbindungen ist, besteht.
2. Emulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an wäßriger Phase 30 bis 50 Gew.-% und der der organischen Lösemittelphase 70 bis 50 Gew.-% beträgt.
3. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an der Phosphonsäureverbindung in der Emulsion 0,05 bis 10,0 Gew.-% beträgt.
4. Emulsion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Phosphonsäureverbindung 0,2 bis 4,0 Gew.-% beträgt.
5. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des wasserlöslichen hydrophilisierenden Polymeren in der wäßrigen Phase 5 bis 30 Gew.-% beträgt.
6. Emulsion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des hydrophilisierenden Polymeren in der wäßrigen Phase 10 bis 20 Gew.-% beträgt.
7. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösemittelgemisch aromatische Anteile enthält, die höhersiedende Benzolhomologe, insbesondere alkylsubstituierte Benzole mit 8 bis 15 C-Atomen, und höhere Naphthaverbindungen sind.
8. Emulsion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Flammpunkt des Lösemittelgemisches oberhalb von 40 °C und der Siedebereich zwischen 150 und 280 °C liegt.

9. Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie Emulgatoren und/oder Antischaummittel enthält.

10. Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckplatte auf elektrophotographischem Wege, wobei man die sich auf einem Träger befindliche, elektrisch leitfähige Schicht auflädt, bildmäßig belichtet, mit Flüssig-oder
5 Trockentoner entwickelt, das Tonerbild durch Erhitzen fixiert und die Platte durch Ablösen der ungeschützten bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht entschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Entschichten mit einer Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flachdruckplatte mit einem Träger aus Aluminium behandelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Flachdruckplatte mit einem
10 Träger aus einem elektrolytisch aufgerauten und anodisch oxidierten Aluminium behandelt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 87106849.0														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
X	US - A - 4 388 391 (SCHELL) * Ansprüche 1,3-9; Beispiel 1; Spalte 2, Zeilen 44-60 * --	1-8,10-12	G 03 G 13/28														
A	DE - A1 - 3 127 668 (HÖCHST) * Seite 6, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 31 * --	1,5,6,9-12															
D,A	DE - C - 1 117 391 (KALLE) * Ansprüche; Spalte 4, Zeilen 13-16; Spalte 7, Zeilen 11,12 * ----	1,10-12															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			G 03 G G 03 F B 41 N														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 27-08-1987	Prüfer BÖHM														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	