



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer : **0 246 538 B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑮ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**09.01.91 Patentblatt 91/02**

⑯ Int. Cl.<sup>5</sup> : **G03G 13/28**

⑰ Anmeldenummer : **87106849.0**

⑱ Anmeldetag : **12.05.87**

⑲ **Emulsion zur Nachbehandlung von elektrophotographisch hergestellten Flachdruckformen und Verfahren zur Herstellung der Flachdruckplatten.**

⑳ Priorität : **21.05.86 DE 3617077**

㉑ Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 3 127 668**  
**DE-C- 1 117 391**  
**US-A- 4 388 391**

㉒ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**25.11.87 Patentblatt 87/48**

㉓ Patentinhaber : **HOECHST  
AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

㉔ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
**09.01.91 Patentblatt 91/02**

㉕ Erfinder : **Schell, Loni**  
**Erbacher Strasse 10**  
**D-6238 Hofheim (DE)**

㉖ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT CH DE FR GB IT LI NL**

**EP 0 246 538 B1**

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 eingegangen, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

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

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

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.

10 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 Ablösen der ungeschützten bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht entzichtet wird. Die erhaltene Offsetdruckform nimmt an den Tonerbildbereichen Druckfarbe und an den freigelegten Bereichen der Schichtträgeroberfläche Wasser an.

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

20 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 bilden kann.

25 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, entzichteten Bereiche mit wässrigen, kolloidalen Mitteln überzieht und nach dem Trocknen des Überzugs die Druckformoberfläche mit organische Lösemittel enthaltendem Lack behandelt, der das fixierte 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 sehr aufwendig.

30 Ferner ist aus der DE-A-3 005 695 bekannt, daß man nach dem Entzichten 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% aromatische Anteile enthält, von der Photoleiterschicht entfernt.

35 Bei diesem Verfahren müssen jedoch sehr viele Verfahrensschritte zur Herstellung der druckfertigen Platte durchlaufen werden. So muß z.B. nach dem Entzichten 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 Verfahren sieben Arbeitsgänge benötigt, was die Druckplattenherstellung technisch aufwendig und damit zeitraubend und kostenintensiv macht.

40 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 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.

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

50 Ein weiterer erheblicher Vorteil, der sich neben der Lösung der gestellten Aufgabe ergibt, besteht darin, daß man mit der erfundungsgemäßen 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 Photoleiterschicht entschichtet, dessen kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß man die Flachdruckplatte nach dem Entschichten mit einer Emulsion behandelt, die aus 25 bis 60% einer wässrigen Phase, die eine Phosphonsäureverbindung und ein wasserlösliches hydrophilierendes 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/cm<sup>3</sup> 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 aufgerauhitem 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-diethylamino-  
5 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 Ethylenglykolmonoethylether und  
150 Gt Butylacetat  
15

aufgebracht und zu einer gleichmäßigen Photoleiterschicht mit einem Gewicht von 5 g/m<sup>2</sup> getrocknet.  
Die Platte wird mit einer Corona auf etwa -450 V aufgeladen und in einer Reprokamera mit 8 Autophot-  
20 lampen von je 500 W 25 Sekunden lang bildmäßig belichtet.  
Das entstandene Ladungsbild wird mit einem Tonerpulver aus

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

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

35 12 Gt Diethylenglykolmonoethylether,  
10 Gt n-Propanol,  
1,4 Gt Natriummetasilikat-Nonahydrat und  
40 76,6 Gt Wasser

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

45 5,9 % Gummi arabicum,  
2,0 % Polyvinylphosphonsäure,  
50 31,4 % Wasser,  
0,7 % Emulgator WS der Firma Bayer AG - Arylpoly-  
glykolether,

5           **60 % eines Kohlenwasserstoffgemisches aus 2 Gt BP-Supersol M und 1 Gt Testbenzin vom Siedebereich 180 bis 210 °C**

10 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.  
15 Die verbliebene dünne Gummi-arabicum-Schicht kann als Schutzfilm auf der Druckplatte bleiben, wenn der Druck in Kürze erfolgt.

Beispiel 2

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

25           **7,9 % Gummi arabicum,**  
              **3,0 % Aminotris-methylenphosphonsäure und**  
              **28,4 % Wasser,**  
              **0,7 % Emulgator WS,**  
              **60 % eines Kohlenwasserstoffgemisches aus 2 Gt eines aromatenreichen Kohlenwasserstoffs A**  
30           **und 1 Gt Testbenzin vom Siedebereich 180 bis 210 °C.**

35           Anstelle dieses Kohlenwasserstoffgemisches kann auch ein aromatenreicher Kohlenwasserstoff B eingesetzt werden.

40           Hierbei haben die Kohlenwasserstoffe A und B folgende Kennzahlen :

45

50

55

	A	B
5		
	Dichte bei 15 °C 0,868	bei 12 °C 0,933
10	Brechzahl 1.495	1.549
	Siedebereich 162 bis 172	193 bis 276
	DIN 51751	
15	Verdunstungszahl 31	1000
	Flammpunkt 45	78
	DIN 51755	
	Aromatengehalt 99	84
20	Kauributanolzahl 92	78
	Viskosität 0,79	1,66

25

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

30

### 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 hydrophilierendes 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 hydrophilierenden Polymeren in der wäßrigen Phase 5 bis 30 Gew.-% beträgt.
6. Emulsion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des hydrophilierenden 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.
- 55 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 Trockentoner entwickelt, das Tonerbild durch Erhitzen fixiert und die Platte durch Ablösen der ungeschützten bildfreien Bereiche der Photoleiterschicht entschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß man die

Flachdruckplatte 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 Träger aus einem elektrolytisch aufgerauhten und anodisch oxidierten Aluminium behandelt.

### Claims

- 10 1. Emulsion for post-treating planographic printing plates prepared by electrophotographic means, characterized in that said emulsion consists of 25 to 60% by weight of an aqueous phase comprising a phosphonic acid compound and a water-soluble hydrophilizing polymer, and of 40 to 75% by weight of an organic solvent phase comprising a hydrocarbon mixture with a content of aromatic components of at least 20% by weight.
- 15 2. Emulsion as claimed in claim 1, wherein the aqueous phase is present in an amount of 30 to 50% by weight and the organic solvent phase is present in an amount of 70 to 50% by weight.
- 3. Emulsion as claimed in claim 1 or 2, wherein the phosphonic acid compound is present in an amount of 0.05 to 10.0% by weight.
- 4. Emulsion as claimed in claim 3, wherein the phosphonic acid compound is present in an amount of 20 0.2 to 4.0% by weight.
- 5. Emulsion as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the water-soluble, hydrophilizing polymer is present in the aqueous phase in an amount of 5 to 30% by weight.
- 6. Emulsion as claimed in claim 5, wherein the water-soluble, hydrophilizing polymer is present in the aqueous phase in an amount of 10 to 20% by weight.
- 25 7. Emulsion as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the solvent mixture contains aromatic components which are higher-boiling benzene homologues, in particular alkyl-substituted benzenes having 8 to 15 carbon atoms, and higher naphtha compounds.
- 8. Emulsion as claimed in claim 7, wherein the flashpoint of the solvent mixture is higher than 40°C and the boiling range is between 150 and 280°C.
- 30 9. Emulsion as claimed in any of claims 1 to 8, wherein emulsifiers and/or anti-foam agents are contained.
- 10. Process for producing a planographic printing plate by electrophotographic means, in which the electrically conductive layer present on a support is charged, imagewise exposed and developed with liquid or dry toner, the toner image is fixed by heating, and the plate is decoated by removing the unprotected, 35 image-free areas of the photoconductor layer, said process being characterized in that the decoating step is followed by treatment of the planographic printing plate with an emulsion as claimed in any of claims 1 to 9.
- 11. Process as claimed in claim 10, wherein a planographic printing plate comprising an aluminum support is treated.
- 40 12. Process as claimed in claim 11, wherein a planographic printing plate comprising a support of electrolytically grained and anodically oxidized aluminum is treated.

### Revendications

- 45 1. Emulsion pour le post-traitement de formes d'impression à plat produites par un moyen électrophotographique, caractérisée en ce qu'elle est constituée de 25 à 60% en poids d'une phase aqueuse qui contient un composé de type acide phosphonique et un polymère hydrophilisant soluble dans l'eau, et de 50 à 75% en poids d'une phase de solvant organique qui est un mélange d'hydrocarbures comportant au moins 20% de composés aromatiques.
- 2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion de la phase aqueuse va de 30 à 50% en poids et celle de la phase de solvant organique va de 70 à 50% en poids.
- 3. Emulsion selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la quantité du composé de type acide phosphonique dans l'émulsion va de 0,05 à 10,0% en poids.
- 55 4. Emulsion selon la revendication 3, caractérisée en ce que la quantité de composé de type acide phosphonique va de 0,2 à 4,0% en poids.
- 5. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que, dans la phase aqueuse, la proportion du polymère hydrophilisant soluble dans l'eau va de 5 à 30% en poids.

6. Emulsion selon la revendication 5, caractérisée en ce que la proportion du polymère hydrophilisant dans la phase aqueuse va de 10 à 20% en poids.

7. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le mélange de solvants contient des composants aromatiques qui sont des homologues à hauts points d'ébullition du benzène, en particulier des benzènes alkylsubstitués ayant de 8 à 15 atomes de carbone, et des composés supérieurs de naphta.

8. Emulsion selon la revendication 7, caractérisée en ce que le point d'inflammation du mélange de solvants se situe au-dessus de 40°C et le domaine d'ébullition est compris entre 150 et 280°C.

9. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle contient des émulsifiants et/ou des agents antimousses.

10. Procédé pour la fabrication d'une plaque d'impression à plat par un moyen électrophotographique, dans lequel on charge la couche conductrice de l'électricité qui se trouve sur un support, on l'expose selon l'image, on la développe avec un toner liquide ou sec, on fixe par chauffage l'image de toner et on enlève la couche de la plaque par élimination des zones exemptes d'image, non protégées, de la couche photoconductrice, caractérisé en ce que, après l'enlèvement de la couche, on traite la plaque d'impression à plat par une émulsion selon l'une des revendications 1 à 9.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on traite une plaque d'impression à plat comportant un support en aluminium.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'on traite une plaque d'impression à plat comportant un support en aluminium grainé électrolytiquement et oxydé par anodisation.

20

25

30

35

40

45

50

55