



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 075 963 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.02.2001 Patentblatt 2001/07

(51) Int. Cl.⁷: **B41M 5/38, B41C 1/10**

(21) Anmeldenummer: **00116753.5**

(22) Anmeldetag: **03.08.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **07.08.1999 DE 19937478**

(71) Anmelder:
**MAN Roland Druckmaschinen AG
63012 Offenbach (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schneider, Josef, Dr.
86420 Diedorf (DE)**

• **Hartmann, Thomas, Dr.
86356 Neusäss-Westheim (DE)**
• **Fuchs, Andrea, Dr.
86159 Augsburg (DE)**
• **Beltle, Hans-Christoph
86169 Augsburg (DE)**

(74) Vertreter:
**Schober, Stefan, Dipl.-Ing.
MAN Roland Druckmaschinen AG,
Postfach 10 00 96
86135 Augsburg (DE)**

(54) **Thermotransferfolie zur laserinduzierten Bebilderung eines lithographischen Druckformzylinders**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Thermo-transferfolie bzw. ein Thermo-transferband, umfassend eine Substratschicht und darauf aufgetragen eine Donorschicht, wobei die Substratschicht aus mindestens einer Polymermasse besteht, die mindestens die nachstehenden Eigenschaften aufweist: mechanische Stabilität bei einer Temperatur >150°C; Transmission > 70 % für Licht der Wellenlänge von 700 bis 1600 nm; die Donorschicht mindestens folgende Komponenten umfaßt: einen Stoff, der die Strahlungsenergie von auftreffendem Laserlicht in Wärmeenergie umwandeln kann, ein Polymer, das saure Gruppen und/oder deren gegebenenfalls substituierte Amidgruppen umfaßt und gegebenenfalls eine Benetzungshilfe.

EP 1 075 963 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine gattungsgemäße Thermotransferfolie, die als Donorelement zur Bebilderung eines lithographischen Druckformzylinders, insbesondere zum Offsetdruck, durch laserinduzierte Übertragung geeignet ist. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung der Folie sowie Zwischenprodukte dafür.

[0002] Bekannt ist ein Druckverfahren, bei dem ein Druckformzylinder punktförmig und bildmäßig mit Kunststoff versehen wird. Dieser Druckformzylinder wird dann für ein Offset-Verfahren mit Druckfarben beschichtet und die Druckfarbe der farbführenden Bereiche wird von einer Gummiwalze aufgenommen und auf das zu bedruckende Substrat übertragen. Für einen raschen Wechsel der Druckmotive, insbesondere für Kleinauflagen, ist es erwünscht, den Vorgang innerhalb einer Vorrichtung zum einen möglichst rechnergesteuert und zum anderen ohne Wechsel beweglicher Teile aufzuführen. Die in EP-B-0 698 488 vorgestellte Druckvorrichtung erfüllt diesen Bedarf.

[0003] Der in der vorstehend genannten Vorrichtung verwendete Druckformzylinder wird mit einem Polymer, das von einem Thermotransferband stammt, punktförmig und bildmäßig belegt. Zur Gewinnung einer für den Offsetdruck geeigneten lithographischen Druckform - das bedeutet auf dem Druckformzylinder deutliche Trennung der hydrophilen Bereiche (die nicht mit Polymer belegten Teile auf dem Druckformzylinder) und hydrophoben Bereiche (die mit Polymer belegten Teile auf dem Druckformzylinder, die später beim Druckvorgang die farbführenden Bereiche darstellen) - müssen bestimmte physikalische und chemische Parameter der Thermotransferfolie, insbesondere für ein Thermotransferband, eingestellt und optimiert werden. Es hat sich gezeigt, daß übliche Thermotransferfolien und -bänder den Erfordernissen nicht oder nur zum Teil gerecht werden.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine verbesserte Thermotransferfolie zur Bebilderung eines Druckformzylinders durch eine laserinduzierte Übertragung eines Polymers aus einer Donorschicht der Thermotransferfolie bereitzustellen, wobei die nachstehenden Erfordernisse zu beachten sind:

1. der Träger muß den mechanischen Anforderungen des Transports, den optischen Anforderungen des Durchtritts eines Laserstrahls und den thermischen Anforderungen bei der Erwärmung der aufgetragenen Beschichtung genügen;
2. die auf der Folie befindliche, punktwise und bildmäßig zu übertragende Beschichtung soll fest an der Metalltrommel haften und eine für eine möglichst hohe Auflage ausreichende Standzeit bei gleichbleibender Druckqualität bieten; und
3. die aufgetragene Polymerschicht auf dem Druckformzylinder sollte nach dem Druckvorgang in einfacher Weise umweitschonend und schnell entfernt werden können, damit alsbald ein neuer Druckvorgang beginnen kann.

[0005] Die vorstehende Aufgabe und weitere der nachstehenden Beschreibung zu entnehmende Aufgaben wurden durch den Gegenstand des Hauptanspruchs gelöst. Weitere besondere Ausführungsformen werden in den Unteransprüchen definiert.

[0006] Die erfindungsgemäße Thermotransferfolie besteht aus einer Substratschicht 1, z.B. eine Trägerfolie oder ein Trägerband, aus einem möglichst wärmebeständigen Kunststoff und darauf aufgetragen eine Donorschicht 2, d.h. die wärmeempfindliche übertragbare Schicht, wie im Hauptanspruch definiert. Durch Einwirkung des Laserstrahls 3 von der Rückseite des Thermotransferbands, d.h. von der im Sinne einer Donorschicht unbeschichteten Seite der Substratschicht 1 wird in der Donorschicht Wärme induziert, die zum Erweichen und schließlich zum Ablösen von Kunststoffteilchen führt. Aufgrund von gasförmigen Stoffen, die insbesondere an der Grenzschicht 5 zwischen der Substratschicht 1 und der darauf aufgetragenen Donorschicht 2 entstehen, wird die wärmeempfindliche Donorschicht im weichen bis halbfesten Zustand bildmäßig aus dem Verbund der Substrat/Donorschicht herausgelöst und auf den Formzylinder übertragen. Die dabei entstehenden Gase verstärken die Vorzugsrichtung hin zum Formzylinder. Zusätzlich wird durch die Art der Antragung des Bandes (siehe EP-B-0 698 488) der Transfervorgang unumkehrbar und gerichtet. Der Kunststoff kühlt aufgrund der hohen Wärmekapazität des z.B. aus Metall bestehenden Zylinders sofort ab und haftet am Druckformzylinder. Nachdem der gesamte Druckformzylinder durch einen spiralförmigen Auftragungsvorgang in hoher Geschwindigkeit punktförmig und bildmäßig mit einer Kunststoffschicht versehen wurde, wird die übertragene Schicht im wesentlichen in zwei Schritten nachbehandelt, nämlich in einem ersten Schritt wird ein Fixierschritt vorgenommen, bei dem durch die Wärmeeinwirkung u.a. die Kunststoffschicht besser an dem Material der Druckform haftet und in einem zweiten Schritt, in dem hydrophiliert wird, d.h. es werden die auf dem Druckformzylinder freiliegenden Bereiche durchgehend hydrophiler gestaltet (hydrophiliert) und gleichzeitig wird das Profil, d.h. die Randschärfe, des übertragenen Polymers schärfer gestaltet. Hydrophilie bedeutet in dieser Anmeldung die Wasserfreundlichkeit als ein Maß für die Benetzung mit Wasser unter dynamischen Bedingungen.

[0007] Der Druckformzylinder weist in unbedrucktem Zustand eine Oberfläche mit durchgehend hydrophilen Eigenschaften auf. Hierfür eignen sich beispielsweise plasma- oder flammgespritzte Keramiken bzw. Metalloberflächen, wie Chrom, Messing (Cu52-65% Zn48-35%, z.B. Boltomet L[®] Cu63Zn37) und Edelstähle im Sinne von hochlegierten Stählen (nach DIN17440: 1.43xx (xx=01, 10, ...), 1.4568, 1.44xx (xx=04, 35, 01 ...)) etc.

Figur 1 erläutert den Druckvorgang. Ein Laserstrahl 3 trifft auf die Rückseite 1 eines Thermotransferbandes oder einer Thermotransferfolie 1,2. Der Druckformzylinder dreht sich in der angegebenen Richtung. Der Druckformzylinder 4 wird spiralförmig mit Material der Donorschicht 2 bebildert.

Figur 2 erläutert den Übertragungsvorgang genauer. Aus dem Verbund der Donorschicht 2 werden nach Auftreffen des Laserstrahls 3 auf die Rückseite 1 des Thermotransferbandes (oder der Thermotransferfolie) Polymerteilchen 7 herausgelöst und haften auf dem Druckformzylinder 4. Die Vorgänge an der Grenzschicht 5 bzw. 6 werden in der Beschreibung genauer erläutert.

Die Substratschicht

[0008] Die Substratschicht muß gegen mechanische Spannungen während des Laufes der Transportvorrichtung, z.B. der Bandstation und unter örtlichem Wärmeeinfluß beständig sein. Die Substratschicht muß darüber hinaus in bezug auf die bei der Herstellung des Thermotransferbands verwendeten Chemikalien chemisch inert sein. Vorzugsweise ist das Substrat für die zur Bilderzeugung verwendete Wellenlänge optisch durchlässig. Das Substrat sollte auch gegen elektrostatische Aufladung neutral sein, aber ein elektrischer Isolator sein.

[0009] Die Dicke der Substratschicht beträgt 50 µm bis 4µm oder bis 5 µm, insbesondere 12 bis 6 µm. Ein Optimum liegt bei 7,5 µm. Die die Dicke bestimmenden Parameter sind im wesentlichen die optische Transmission (Durchlässigkeit), die mechanische Festigkeit auch bei höherer Temperatur, die Wärmeleitfähigkeit und die thermische Stabilität und Maßhaltigkeit bei höherer Temperatur, wobei zwischen diesen Parametern ein Kompromiß zu suchen ist. Die optische Transmission steigt mit abnehmender Dicke der Substratschicht. Die mechanische Festigkeit wiederum verbessert sich mit steigender Dicke der Substratschicht. Der Wärmedurchtritt nimmt einerseits mit abnehmender Dicke zu. Andererseits erhöht sich die mechanische Stabilität mit zunehmender Dicke der Substratschicht.

[0010] Zum anderen sollte die Dicke der Substratschicht ausreichen, damit die bei Einwirkung eines Lasers mit einer Leistung von 300 mJ zur Übertragung von Material der Donorschicht notwendige Wärme erzeugt wird und somit eine wirksame Übertragung von Material der Donorschicht stattfindet.

[0011] Neben der Dicke spielt die Zugfestigkeit beim Bruch ebenfalls eine Rolle. Insbesondere sollte die Zugfestigkeit beim Bruch in Maschinenrichtung größer 200 N/mm², vorzugsweise größer 250 N/mm², besonders bevorzugt größer 270 N/mm², sein. Für die Querrichtung gilt größer 180 N/mm², bevorzugt größer 220 N/mm², insbesondere größer 270 N/mm². Die Zugfestigkeit wird im wesentlichen durch die mechanischen Beanspruchungen durch die Bandstation und - in Abhängigkeit von der Breite des Bandes - durch die örtliche Wärmeeinwirkung bestimmt.

[0012] Für die Genauigkeit der Erzeugung des Bildes auf dem Druckformzylinder ist unter anderem auch die Formstabilität der Substratschicht unter thermischer Belastung von Bedeutung. Bei einer thermischen Belastung von 150°C sollte die Schrumpfung kleiner 8 %, insbesondere kleiner 6,5 %, besonders bevorzugt kleiner 5 %, sein.

[0013] Thermische Formstabilität der Substratschicht wird vor allem bei den nachstehenden Vorgängen gefordert:

- a) bei der Herstellung, Lagerung und beim Transport,
- b) bei der Haftung der Donorschicht auf der Substratschicht im Falle unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten und Schichtdicken,
- c) bei der Mehrfachnutzung des Bandes und der dabei geforderten räumlichen Präzision; darunter ist die Anordnung von mehreren dicht benachbarten Schreibspuren zu verstehen, wobei eine Schreibspur für den bildmäßigen Transfer benötigt wird. Die thermische Stabilität des Substrats garantiert im Falle der Mehrfachnutzung die Maßhaltigkeit des Bandes auch nach bereits erfolgten Transfervorgängen.

[0014] Das Substrat besteht vorzugsweise aus einem Kunststoff, der die vorstehend genannten mechanischen Eigenschaften auch bei einer Temperatur von 150°C oder größer noch aufweist. Daher kommen insbesondere optisch durchsichtige, wärmebeständige und hochfeste Kunststoffe in Betracht. Polypropylen sowie PVCP sind verwendbar. Insbesondere sind die verwendbaren Kunststoffe aber Polyester, Polyaryletheretherketone (PEEK), Polyphenylenether (PPE) und/oder Polycarbonate. Bevorzugt sind Polyester, unter ihnen sind Polyester bevorzugt, die von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen abgeleitet sind, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat und Polyhydroxybenzoate sowie Block-Copolyether-Ester, abgeleitet von Polyethern mit Hydroxyendgruppen und auch Polyester, modifiziert mit Polycarbonaten. Geeignet sind auch Polyethylenaphthalindicarboxylate. Handelsübliche PET-Produkte sind z.B. Hostaphan® und Mylar®.

[0015] Vorzugsweise sollte der Kunststoff für die Substratschicht wenig, vorzugsweise keinen Weichmacher enthalten. Weichmacher sind im wesentlichen von niedermolekularer Natur und können daher bei der Umwandlung der Energie des Laserlichts in Wärme verdampfen und zu einem Plasmaeffekt führen. Auftretendes Plasma reflektiert den eindringenden Laserstrahl, so daß in der Donorschicht die zum Erweichen und Ausstoßen des zu übertragenden Materials erforderliche Wärme nicht mehr erreicht wird. Weichmacher, die bei Einwirkung eines Lasers mit einer Leistung

von 300 mJ mit den vorstehend genannten Folien oder Bändern keinen Plasmaeffekt erzeugen, können toleriert werden. Das Gleiche gilt für Konzentrationen üblicher Weichmacher.

[0016] Für den als Substratschicht zu verwendenden Kunststoff ist eine möglichst hohe optische Transmission erwünscht. Die optische Transmission wird in der Regel durch die Dicke des Bandes und die Auswahl des Materials bestimmt. Außerdem ist die optische Transmission von der Wellenlänge abhängig. Im allgemeinen liegt der Wellenlängenbereich für IR-Halbleiterlaser zwischen 700 und 1600 nm. Vorzugsweise liegen die Bereiche bei 800 bis 900 nm, insbesondere 850 bis 820 nm einerseits und 1000 bis 1200 nm bzw. 1070 bis 1030 nm andererseits. Für einen Nd:YAG-Laser beträgt die Wellenlänge etwa 1064 nm. Erwünscht ist eine Transmission für die Substratschicht von >70% von IR-Licht im Wellenlängenbereich von 700 bis 1600 nm, bevorzugter >85%. Besonders bevorzugt ist eine Transmission von IR-Licht im Wellenlängenbereich von 800 bis 1100 nm von > 85%. Als Laser kann ein punktförmiger Laser verwendet werden. Bevorzugt sind allerdings IR-Halbleiterlaser-Diodenarrays.

[0017] Wie vorstehend erwähnt, muß das Substrat chemisch inert sein, d.h. die Chemikalien, die beim Herstellungsverfahren des Thermotransferbandes eingesetzt werden, dürfen das Substrat nicht nachteilig beeinflussen. Insbesondere sind dies organische Lösemittel, vorzugsweise Ketone, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe sowie Säuren und Basen.

[0018] Wird eine Folie in Bandform verwendet, so beläuft sich die Breite des Bandes auf 3 mm bis 50 mm, vorzugsweise 8 mm bis 30 mm, bevorzugt 10 mm bis 15 mm.

Der wärmeempfindliche und/oder laserempfindliche Stoff

[0019] Nachdem der Laserstrahl die Substratschicht durchdrungen hat, trifft er auf die Donorschicht, d.h. die Schicht mit der zu übertragenden Masse. An der Grenzschicht zwischen der Substratschicht und der Donorschicht soll in möglichst kurzer Zeit Lichtenergie in Wärmeenergie umgewandelt werden. Dazu ist es erforderlich, daß das zu übertragende Polymer einen Hilfsstoff enthält, der diesen Vorgang unterstützt. Insbesondere sind dies Stoffe, die die Energie der Lichtstrahlung insbesondere der vorgenannten Wellenlängenbereiche besonders gut absorbieren und in Wärmeenergie umwandeln. Diese Stoffe können organische Farbstoffe oder organische Färbemittel sein, unter der Maßgabe, daß sie sich bei Umwandlung von Lichtenergie in Wärmeenergie nicht zersetzen. Beispiele besonders stabiler organischer Farbstoffe oder Pigmente sind Benzothiazole, Chinoline, Cyaninfarbstoffe oder -pigmente, Perylenfarbstoffe oder -pigmente, Polymethinfarbstoffe und -pigmente, wie Oxonolfarbstoffe und -pigmente und Merocyaninfarbstoffe und -pigmente. Handelsübliche organische Farbstoffe oder Pigmente sind: KF 805 PINA von Riedl de Haen (eine Benzothiazolverbindung), KF 810 PINA von Riedl de Haen (eine Chinolinverbindung), ADS840MI, ADS840MT, ADS840AT, ADS890MC, ADS956BI, ADS800WS, ADS96HO von American Dye Source Inc., 3,3'-Diethylthiatricarbocyanin-p-toluolsulfonat (Cyaninfarbstoffverbindungen), Perylen-3,4,8,10-tetracarbonsäureanhydrid (eine Perylenverbindung) sowie Epolite V-63 und Epolite III-178 von Epolin Inc., Newmark. Die organischen Farbstoffe oder Pigmente werden in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Trockenmasse der Donorschicht eingesetzt. Diese Farbstoffe können einzeln oder im Gemisch angewendet werden, um das Absorptionsmaximum in den Wellenlängenbereich des eingesetzten Lasers zu verschieben.

[0020] Neben organischen Farbstoffen oder organischen Färbemitteln sind anorganische Stoffe von Interesse, insbesondere jene, die sich bei der Umwandlung von Lichtenergie in Wärmeenergie nicht zersetzen. Derartige Stoffe sind beispielsweise Titandioxid, Aluminiumoxid und weitere Metalloxide und anorganische Farbpigmente. Zu nennen sind hier Magnetit: Fe_3O_4 ; Spinellschwarz: $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$ Manganferrit: MnFe_2O_4 . Diese Stoffe werden in einer Menge bis zu 20 Gew.-% eingesetzt.

[0021] Eine Sonderstellung für Stoffe, die effektiv Lichtenergie in Wärmeenergie umwandeln können, spielt Ruß. Durch das Herstellungsverfahren läßt sich Ruß besonders günstig beeinflussen. Insbesondere fein verteilter Ruß mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 10 und 50 nm, insbesondere zwischen 13 und 30 nm und/oder mit einer Schwarzzahl nach DIN 55979 zwischen 200 und 290, insbesondere von 250, kann vorteilhaft eingesetzt werden. Ruße werden in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, eingesetzt. Die vorstehend genannten Stoffe, nämlich organische Farbstoffe oder Färbemittel, anorganischer Stoff, der sich bei der Umwandlung von Lichtenergie in Wärmeenergie nicht zersetzt, und Ruß können einzeln oder im Gemisch verwendet werden. Die Menge des wärmeempfindlichen und/oder laserlichtempfindlichen Stoffes hängt von der Fähigkeit der Umwandlung von Lichtenergie in ausreichend Wärmeenergie zur Übertragung des auf der Substratschicht befindlichen zu übertragenden Stoffes ab.

Das Polymer der Donorschicht

[0022] Das Polymer der Donorschicht übt insbesondere folgende Funktionen aus. Zum einen wird es unter Einwirkung des Laserstrahls rasch erweichen, an der Grenzfläche der Substratschicht den erforderlichen Druck entwickeln und als halbfester Pfropf auf den Druckformzylinder übertragen. Dort haftet der so übertragene Kunststoff aufgrund

hydrophiler Gruppen an der hydrophilen Oberfläche des Druckformzylinders. Schließlich sollte das Polymer zunächst einen Fixierschritt durch Erwärmen und dann einen Hydrophilierungsschritt des fertigen Druckformzylinders überstehen. Bei diesem Schritt werden die freien Metallflächen des Druckformzylinders hydrophiliert und die Kunststoffbereiche auf dem Druckformzylinder profiliert. Außerdem sollte der nun auf dem Druckformzylinder befindliche Kunststoff, Druckfarbe annehmen können und eine möglichst hohe Standzeit aufweisen. Schließlich soll nach erfolgtem Druckvorgang in einfacher Weise umweitschonend, d.h. möglichst mit einer wässrigen nichttoxischen Lösung, die übertragene Masse von dem Druckformzylinder abgespült werden, so daß diese für den nächsten Vorgang in sehr kurzer Zeit wieder zur Verfügung steht. Aufgrund dieser Erfordernisse ergeben sich für das Polymer folgende bevorzugte Anforderungen. Die Polymere sind in wäßriger Lösung löslich, aber unlöslich in dem Feuchtwasser, das normalerweise beim Offset-Papierdruck verwendet wird. Dies wird am besten dadurch erreicht, daß man das Polymer für einen vom Feuchtwasser abweichenden pH-Wert wasserlöslich gestaltet. Bevorzugt ist ein alkalischer Bereich mit einem pH-Wert größer 10, vorzugsweise 10,5, insbesondere größer 11.

[0023] Damit das Polymer von dem Substrat oder Träger 1 abgelöst werden kann, sollte sein Zahlenmittel des Molekulargewichts vorzugsweise 20000 nicht übersteigen. Andererseits sollte sein Zahlenmittel des Molekulargewichts vorzugsweise 1000 nicht unterschreiten, da sonst keine ausreichende Wasserbeständigkeit erreicht wird. Vorzugsweise liegt der Bereich zwischen 1000 und 15000, insbesondere zwischen 1000 und 10000.

[0024] Die Polymere müssen Druckfarbe annehmen. Hierfür ist eine Oberflächenspannung vorzugsweise zwischen 50 und 10 mN/m, insbesondere zwischen 40 und 23 mN/m, besonders bevorzugt im Bereich von 28 und 32 mN/m, von Bedeutung. Die Messung der Oberflächenspannung erfolgt über Randwinkelmessung mit 3 + n Testflüssigkeiten und wird nach Wendt, Own und Rabel ausgewertet.

[0025] Damit das übertragene Polymer an dem hydrophilen Druckformzylinder ausreichend haftet, weist es vorzugsweise saure Gruppen auf. Diese Gruppen können ausgewählt sein aus den Gruppen -COOH, -SO₃H, -OSO₃H und -OPO₃H₂ sowie den gegebenenfalls Alkyl- oder Aryl-substituierten Amiden davon. Die Alkylgruppe kann 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4, Kohlenstoffatome aufweisen, die Arylgruppe kann 6 bis 10, vorzugsweise 6, Kohlenstoffatome aufweisen. Vorzugsweise enthält das Polymer außerdem eine aromatische Gruppe. Bevorzugt sind Phenylgruppen. Das Polymer stammt vorzugsweise aus der Polymerisation von α,β -ungesättigten Carbon-, Sulfon-, Schwefel- und Phosphorsäuren oder -estern oder deren vorstehend definierten Amiden und Styrol sowie dessen Derivaten und gegebenenfalls α,β -ungesättigten Carbonsäureestern. Die Auswahl der sauren Monomere sowie der aromatisch vinyllischen Monomere sollte so erfolgen, daß das Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g zwischen 30 und 100°C, insbesondere 30 und 90°C, vorzugsweise zwischen 55 und 65°C, aufweist. Das Polymer weist vorzugsweise eine Ceiling-Temperatur im Bereich des Schmelzpunkts auf, wobei der Schmelzbereich zwischen 80 und 150, insbesondere 90 und 140, vorzugsweise 105 bis 115°C, besonders bevorzugt um 110°C, liegt. Als wenig vorteilhaft erwiesen sich Copolymerisate, die wesentliche Anteile an α -Methylstyrol enthielten.

[0026] Geeignete Polymere findet man in US-A-4 013 607, US-A-4 414 370 sowie in US-A-4 529 787. Dort offenbarte Harze können z.B. im wesentlichen vollständig gelöst werden, wenn ein ausreichender Teil, beispielsweise 80-90 %, dieser Gruppen mit einer wäßrigen Lösung basischer Stoffe, wie Borax, Amine, Ammoniumhydroxid, NaOH und/oder KOH neutralisiert wird. Z.B. würde ein Styrol-Acrylsäure-Harz mit einer Säurezahl von etwa 190 nicht weniger als etwa 0,0034 Äquivalente -COOH - Gruppen pro Gramm Harz enthalten und würde im wesentlichen vollständig gelöst werden, wenn ein Minimum von etwa 80-90 % der -COOH - Gruppen durch eine wäßrige alkalische Lösung neutralisiert werden. Die Säurezahl kann im Bereich zwischen 120 und 550, 150 und 300, z.B. 150 bis 250 liegen. Die nachstehend angeführten Kombinationen von Monomeren sind bevorzugt: Styrol-Acrylsäure, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Methylmethacrylat-Butylacrylat-Methacrylsäure, α -Methylstyrol/Styrol-Ethylacrylat-Acrylsäure, Styrol-Butylacrylat-Acrylsäure, Styrol-Methylacrylat-Butylacrylat-Methylacrylsäure. Ein alkalilösliches Harz mit 68 % Styrol/ 32 % Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 500-10000 kann erwähnt werden. Andere Harze weisen eine Säurezahl von etwa 200 und ein Molekulargewicht von etwa 1400 auf. Im allgemeinen weisen Styrol(α -Methylstyrol)-Acrylsäure-(Acrylsäureester)-Harze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2500-4500 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 6500-9500 auf. Die Säurezahl liegt bei 170-200. Beispielhafte Polymere weisen 60-80 Gew.-% aromatische Monoalkenylmonomere und 40-20 Gew.-% (Meth)acrylsäuremonomere und gegebenenfalls 0-20 Gew.-% keine Carboxylgruppen enthaltendes Acrylmonomer auf. Gemische von 10:1 bis 1:2 oder 1:1, vorzugsweise 8:1 bis 1:2, zum Beispiel 2:1 bis 1:2 Styrol/ α -Methylstyrol können eingesetzt werden. Als wenig vorteilhaft erwiesen sich allerdings Copolymerisate, die wesentliche Anteile an α -Methylstyrol enthielten.

[0027] Das für das Verfahren verwendete Thermotransferband weist ein Beschichtungsgewicht im Bereich von 0,8 bis 5 g/m² +/- 0,2 auf und bevorzugt liegt dieses im Bereich von 1,6 bis 2,0 g/m².

55 Die Benetzungshilfe

[0028] Der Benetzungshilfe kommen verschiedene Funktionen zu. Die Benetzungshilfe liegt nach dem Übertragen auch am Grenzbereich zwischen Metalloberfläche und übertragenem Polymer vor, so daß dort die Haftung erhöht wird.

Schließlich glättet sie beim Fixieren, d.h. bei einem nachträglichen Erwärmen des übertragenen Polymers, die Oberfläche des übertragenen Polymers, so daß die Struktur des Bildpunktes verbessert wird. Die Benetzungshilfe wird ausgewählt aus Lösemitteln, wie Alkohole, Ketone, Ester der Phosphorsäure, Glykolether und anionische Tenside, insbesondere Alkohole und Ketone, bevorzugt Ketone, besonders bevorzugt Methylethylketon. Handelsprodukte der vorgenannten Lösemittel sind DEGDEE, DEGBBE von BASF als Vertreter der Glykolether und Arylalkylsulfonsäuren als Vertreter der anionischen Tenside oder aliphatische Ester von Orthophosphorsäure, wie Etingal. Vorzugsweise stammen die als Benetzungshilfe dienenden Lösemittel aus dem Herstellungsschritt des Thermotransferbandes.

[0029] Benetzungshilfen können in geringen Mengen (z.B. 0,05-8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-5 Gew.-% der Trockenmasse der Donorschicht) durch den Herstellungsvorgang eingebracht werden. Ein weiterer Vorteil des Vorliegens einer Benetzungshilfe ist eine intrinsische Temperaturregelung beim Transfervorgang und bei der thermischen Nachbehandlung. Über die Eigenschaften Siedepunkt, -bereich, Verdampfungsenthalpie und Wärmekapazität wird bei beiden Vorgängen für das nötige Zeitfenster eine maximale obere Grenztemperatur definiert. Beispielsweise können mikroskopische Desorptionsvorgänge im Falle einer auf Ruß basierenden Formulierung eine obere Grenztemperatur vorgeben. Eine Überhitzung der übertragenen Masse kann sowohl durch die externe Regelung der Wärmequellen als auch durch die Zusammensetzung der Masse selbst beeinflußt werden und schafft damit eine hohe Sicherheit bei der Verfahrensführung.

Das Verfahren

[0030] Die Herstellung des Thermotransferbandes erfolgt in üblicher Weise. Insbesondere werden der wärmeempfindliche oder laserlichtempfindliche Stoff, das Polymer und gegebenenfalls eine Benetzungshilfe sowie ein Lösemittel, wobei letztere identisch sein können, sorgfältig und homogen vermischt. Die Masse wird dann mit einem Meyer-Bar oder nach dem Gravurverfahren aufgetragen. Die Dicke der Übertragungsschicht beträgt 0,5 bis 5 µm, vorzugsweise 0,8 bis 4 µm, insbesondere 1 bis 3 µm, bevorzugt 1,5 bis 2,5 µm, Trockenschichtdicke. Nach dem Verdampfen des Lösemittels wird das Band auf eine Spule gewickelt und in eine Bandstation eingesetzt.

Die Funktion der erfindungsgemäßen Thermotransferfolie

[0031] Die Bildpunktübertragungseinheit (ein punktförmiger Laser oder ein Halbleiterlaserdiodenarray) empfängt von einem Datenspeicher Daten für die Bebilderung des Druckformzylinders. Das Thermotransferband bewegt sich mit Hilfe einer Bandstation relativ zu einem während des Übergangsvorgangs sich selbst aber unabhängig bewegenden Druckzylinder. Diese Relativgeschwindigkeit und die zeitliche Abfolge der Daten steuert die Abbildung auf dem Druckzylinder. Die eingestrahlte Lichtenergie wird in Wärmeenergie umgewandelt, welche an der Grenzschicht zwischen Substratschicht und Donorschicht des Thermotransferbandes einen besonders starken Temperaturanstieg verursacht. Durch diesen Temperaturanstieg werden an der vorstehend genannten Grenzschicht Gase erzeugt, die das nun erweichte Material der Donorschicht gegen das Metall des Druckformzylinders schleudern. Die Substansteile des übertragenen Materials markieren auf der Oberfläche des Druckformzylinders aufgrund ihrer oleophilen Eigenschaft beim späteren Druck die farbführenden Bereiche.

Meßverfahren

[0032]

a) Das Verhalten eines Polymers der Donorschicht in wässriger alkalischer Lösung wird durch nachstehendes Untersuchungsverfahren charakterisiert:

1g Polymer wird in einer wässrigen alkalischen Lösung gelöst. Zum Lösen werden die in der Tabelle aufgeführten Mengen an Lauge benötigt:

	Lauge in g bis zum vollständigen Auflösen	pH-Wert
Polymer in 0,5 mol/l KOH	10	13
Polymer in 0,1 mol/l NaOH	50	11
Polymer in 0,3 mol/l NaOH	20	13

In der vorliegenden Tabelle wurde das Polymer J682 der Fa. Johnson S.A. Polymer eingesetzt.

b) Die Randwinkelmessung erfolgt mit 3+n Testflüssigkeiten. Die Auswertung wird dann nach Wendt, Own und Rabel vorgenommen. Erhalten wird die statische Oberflächenspannung.

c) Die Messung der Glasübergangstemperatur, des Schmelzbereichs und die Bestimmung der Ceiling-Temperatur wurde mit einem DSC-Gerät der Fa. Mettler Toledo, DSC30/TSC10A/TC15 mit einem 150 µl-Aluminiumbecher, der 20-30 mg Polymer enthält, ausgeführt. Eine Temperaturrate von 10-20°C/min wurde verwendet. Folgendes Temperaturprogramm wurde genutzt: Beginn bei mindestens 70 Grad unter der zu erwartenden Tg und Ende bei etwa 50 Grad oberhalb der zu erwartenden Tg oder bei 180°C, um Zersetzung zu verhindern.

[0033] Die vorliegende Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel genauer erläutert. Prozent-, Verhältnis- und Teilangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen.

Beispiel

[0034] Eine Polyethylenterephthalatfolie (PET) Hostaphan® der Fa. Hoechst mit einer Dicke von 7,5 µm wird mit einem Meyer-Bar mit einer Masse nachstehender Zusammensetzung zu einem Trockenschichtgewicht von 1,8 g/m² beschichtet.

[0035] 20 % Ruß mit einer Schwarzzahl nach DIN 55797 von 250 und 80 % Polymer J682 von Johnson S.A. Polymer und eine zur Herstellung einer streichfähigen Masse ausreichende Menge Methylethylketon werden angemischt. Die Masse wird mit einem Meyer-Bar zu dem vorstehend genannten Trockenschichtgewicht auf die Polyesterfolie aufgetragen. Nach dem Auftragen wird die Folie getrocknet. Im Falle eines Bandes mit einer Breite von beispielsweise 12 mm wird dieses auf eine Spule gewickelt und in eine Bandstation, z.B. eine Vorrichtung wie in EP-B-0 698 488 beschrieben, eingesetzt. Mit einem IR-Halbleiterlaserarray wird die Rückseite des so hergestellten Thermotransferbandes bestrahlt. Dabei werden gleichzeitig mehrere Kunststoffteilchen von dem Thermotransferband auf den Druckformzylinder bildmäßig übertragen. Mit dem so bebilderten Druckzylinder konnten 20 000 Exemplare bedruckt werden.

Patentansprüche

1. Thermotransferfolie, umfassend eine Substratschicht und darauf aufgetragen eine Donorschicht, dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Substratschicht aus mindestens einer Polymermasse besteht, die mindestens die nachstehenden Eigenschaften aufweist: mechanische Stabilität bei einer Temperatur >150°C; Transmission > 70 % für Licht der Wellenlänge von 700 bis 1600 nm;

b) die Donorschicht mindestens folgende Komponenten umfaßt:

- i) einen Stoff, der die Strahlungsenergie von auftreffendem Laserlicht in Wärmeenergie umwandeln kann,
- ii) ein Polymer, das saure Gruppen und/oder deren gegebenenfalls substituierte Amidgruppen umfaßt und
- iii) gegebenenfalls eine Benetzungshilfe.

2. Thermotransferfolie nach Anspruch 1, wobei die Substratschicht eine Dicke von 50 µm bis 4 µm, eine Zugfestigkeit beim Bruch größer 270 N/mm² in Maschinenrichtung und größer 180 N/mm² in Querrichtung und eine thermische Schrumpfung bei 150°C kleiner 5 % aufweist.

3. Thermotransferfolie nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Polymermasse ein Polyester, Polyaryletheretherketon, Polyphenylenether und/oder ein Polycarbonat ist.

4. Thermotransferfolie nach Anspruch 3, wobei der Polyester aus Polyestern, die von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen abgeleitet sind; wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate und Polyethylen-naphthalindicarboxylate; sowie Block-Copolyether-Estern, abgeleitet von Polyethern mit Hydroxylendgruppen und Polyestern, modifiziert mit Polycarbonaten, ausgewählt ist.

5. Thermotransferfolie nach Anspruch 4, wobei der Polyester ein Polyethylenterephthalat ist.

6. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Komponente i)

a) ein organischer Farbstoff oder ein organisches Färbemittel mit mindestens den nachstehenden Eigenschaften

ten ist:

- aa) Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von 700 bis 1600 nm,
- ab) eine Wärmebeständigkeit größer 150°C und/oder

5

- b) ein anorganischer Stoff ist, der Strahlungsenergie in Wärmeenergie umwandeln kann, ohne sich zu zersetzen, und/oder
- c) eine Kohlenstoffart ist.

- 10 7. Thermotransferfolie nach Anspruch 6, wobei der organische Farbstoff oder das organische Färbemittel wärmestabile organische Farbstoffe oder Pigmente umfaßt, ausgewählt aus Benzothiazolen, Chinolinen, Cyaninfarbstoffen oder -pigmenten, Perylenfarbstoffen oder -pigmenten und Polymethinfarbstoffen oder -pigmenten, wie Oxonolfarbstoffe und -pigmente oder Merocyaninfarbstoffe und -pigmente.
- 15 8. Thermotransferfolie nach Anspruch 6, wobei der anorganische Farbstoff oder das anorganische Pigment ausgewählt ist aus TiO_2 , Al_2O_3 , Magnetit Fe_3O_4 ; Spinellschwarz: $\text{Cu}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ und Manganferrit MnFe_2O_4 .
- 20 9. Thermotransferfolie nach Anspruch 6, wobei der Kohlenstoff ausgewählt ist aus einem Ruß mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 100 nm.
10. Thermotransferfolie nach Anspruch 9, wobei der Ruß eine Schwarzzahl nach DIN 55979 zwischen 200 und 290 aufweist.
- 25 11. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Polymer ii) saure Gruppen, ausgewählt aus -COOH, -SO₃H, -OSO₃H und -OPO₃H₂ und/oder gegebenenfalls den mit C₁-C₆-Alkyl- oder C₆-C₁₀-Arylresten substituierten Amidgruppen davon, aufweist.
- 30 12. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Polymer sich bei einem pH-Wert größer 10 in Wasser löst.
13. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei das Polymer ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 20000 aufweist.
- 35 14. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das aufgetragene Polymer eine Oberflächenspannung von 50 bis 20 mN/m, ermittelt durch Randwinkelmessung, aufweist.
15. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei das Polymer eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 30 bis 100°C aufweist.
- 40 16. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das Polymer eine Ceiling-Temperatur im Schmelzbereich für alle Komponenten zwischen 80 und 150°C aufweist.
- 45 17. Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die gegebenenfalls vorliegende Benetzungshilfe iii) ausgewählt ist aus organischen Lösemitteln, die in der Lage sind, die Komponente ii) zu lösen.
18. Thermotransferfolie nach Anspruch 17, wobei das Lösemittel ein Keton, insbesondere Methylethylketon, ist.
- 50 19. Thermotransferfolie nach Anspruch 17 oder 18, wobei das Lösemittel in einer Menge enthalten ist, die ausreicht, damit nach Übertragung des Polymers der Donorschicht auf die Druckform bei einem Fixierschritt unter Wärmeeinwirkung über den Zeitraum der Wärmeeinwirkung die Verdampfung des Lösemittels zu einer intrinsischen Temperaturregelung führt.
- 55 20. Thermotransferband nach einem der Ansprüche 1 bis 19.
21. Verfahren zur Herstellung einer Thermotransferfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 18 oder eines Thermotransferbandes nach Anspruch 19, wobei ein Stoff i) der die Strahlungsenergie von auftreffendem Laserlicht in Wärmeenergie umwandeln kann, ein Polymer ii), das saure Gruppen und/oder deren gegebenenfalls substituierte

Amidgruppen umfaßt und gegebenenfalls eine Benetzungshilfe iii) sowie ein Lösemittel, wobei letztere identisch sein können, sorgfältig und homogen vermischt werden, die Masse dann mit einem Meyer-Bar oder nach dem Gravurverfahren auf eine Substratschicht aufgetragen wird, wobei die Dicke der Übertragungsschicht 0,5 bis 5 µm Trockendicke beträgt, und danach das Lösemittel bis zur wesentlichen Verfestigung der aufgetragenen Masse verdampft wird.

5

22. Masse gemäß Komponente b) nach einem der Ansprüche 1, 6 bis 19.

23. Druckform, die durch laserinduzierte Übertragung mit einer Masse nach Anspruch 22 bebildert ist.

10

24. Druckform nach Anspruch 23, die aus plasma- oder flammgespritzten Keramiken und/oder Metalloberflächen, wie Chrom, Messing (Cu52-65% Zn48-35%, z.B. Boltomet L[®] Cu63Zn37) und/oder Edelstählen im Sinne von hochlegierten Stählen (nach DIN17440: 1.43xx (xx=01, 10, ...), 1.4568, 1.44xx (xx=04, 35, 01 ...)) gefertigt ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

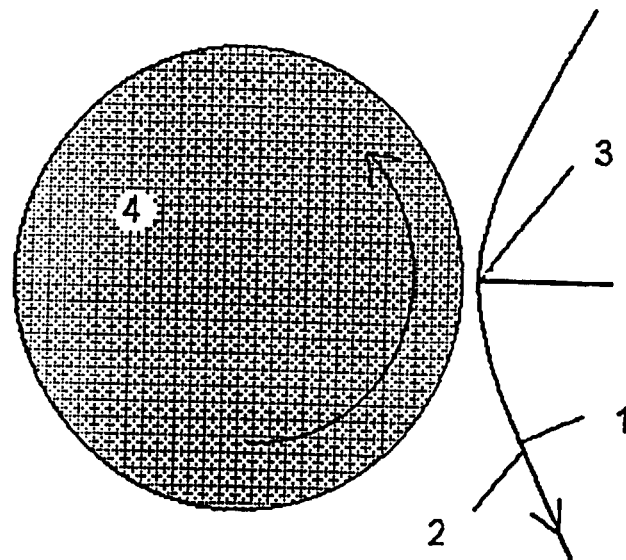


Fig. 1

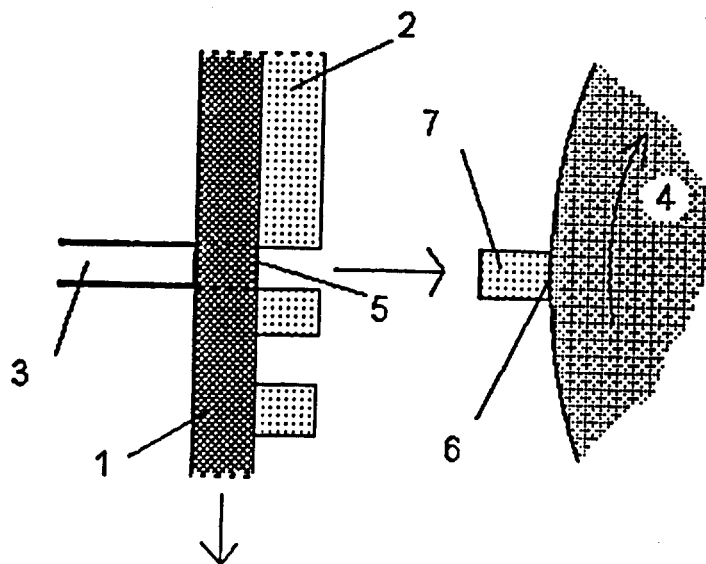


Fig. 2