



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 26 890 T2** 2006.03.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 037 110 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 26 890.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP98/05341**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 955 956.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/028788**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.11.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.09.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G03F 7/00** (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

34189897 **28.11.1997** **JP**

(73) Patentinhaber:

Asahi Kasei Chemicals Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, IT, LI

(72) Erfinder:

**HARAGUCHI, Keiichi, Fuji-shi, Shizuoka 416-0939,
JP; NAKANO, Katsuya, Fuji-shi, Shizuoka
416-0934, JP**

(54) Bezeichnung: **FOTOPOLYMERPLATTE FÜR DEN HOCHDRUCK**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche, eine einzigartige Schutzschicht aufweisende Harzplatte für den Buchdruck, die eine leichte Herstellung einer Druckplatte ermöglicht, eine gute Handhabbarkeit aufweist und in Wasser entwickelbar ist.

Stand der Technik

[0002] Der Begriff "lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck", auf den sich die vorliegende Erfindung bezieht (hiernach auch als "lichtempfindliche Harzplatte" bezeichnet) ist eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung, die zu einer Dicke von gewöhnlich 0,5 bis 10 mm geformt und zwischen zwei Folienschichten angeordnet wird. Bei einer solchen lichtempfindlichen Harzplatte wird eine Folie abgezogen, diejenige Seite der Platte, von der die Folie abgezogen wurde, wird mittels eines Negativfilms lichtempfindlich gemacht, und der nicht lichtempfindlich gemachte Teil wird entfernt, wodurch ein Relief gebildet wird.

[0003] Die Bildung des Reliefs (hiernach auch als Herstellung einer Druckplatte bezeichnet) wird gewöhnlich durchgeführt, indem ein Negativfilm an eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung geklebt wird, ein aktinischer Strahl über den Negativfilm einwirken gelassen wird, wodurch die Zusammensetzung selektiv dem aktinischen Strahl ausgesetzt wird, und dann der unbelichtete Teil entfernt wird, wodurch ein Relief gebildet wird.

[0004] Bei der Reliefbildung ist die Oberfläche der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung in vielen Fällen klebrig und weist gewöhnlich verschiedene Probleme auf. Wenn beispielsweise ein Negativfilm auf die lichtempfindliche Harzzusammensetzung geklebt und später abgezogen wird, ist das Abziehen aufgrund der Klebrigkeit der Zusammensetzung unzureichend, wodurch sowohl das gebildete Relief (Druckplatte) als auch der Negativfilm beschädigt und Blasen zum Zeitpunkt des Anklebens des Negativfilms eingeschlossen werden, wodurch der Erhalt einer gleichmäßigen Haftung unmöglich wird; somit ist die Reproduzierbarkeit des Bildes niedrig.

[0005] Die zur Verminderung der obigen Probleme am häufigsten verwendeten Verfahren umfassen ein Verfahren, das die Bedeckung der Oberfläche einer lichtempfindlichen Harzzusammensetzung mit einer dünnen, mit einer Entwicklungslösung entfernbaren Schutzschicht umfasst. Dieses Verfahren wird insbesondere z. B. in JP-A-51-49803 (ein Polyvinylalkohol mit einem Verseifungswert von 90% oder mehr), JP-A-54-68224 (ein wasserlösliches Polymer) und JP-A-56-110941 (ein lösliches Polyamid) beschrieben.

[0006] Wenn eine lichtempfindliche, mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbare Harzzusammensetzung verwendet wird, wird gewöhnlich eine Schutzschicht verwendet, die ein wasserlösliches Polymer (z. B. einen Polyvinylalkohol oder eine wasserlösliche Cellulose) enthält, sodass die Schutzschicht auch mit der wässrigen Behandlungslösung entwickelbar gemacht wird.

[0007] Wenn ein solches wasserlösliches Polymer verwendet wird, tritt jedoch Folgendes auf: Das resultierende lichtempfindliche Harz wird im Wesentlichen hydrophil und enthält daher absorbiertes Wasser, das lichtempfindliche Harz wird mit einem ultraviolett durchlässigen Film bedeckt und im Vakuumzustand verwendet, um für die Belichtung eine gleichmäßige Haftung eines Negativfilms an der Platte zu ermöglichen, das absorbierte Wasser im lichtempfindlichen Harz wird aufgrund der Belichtungswärme Wasserdampf und verdampft von der lichtempfindlichen Harzschicht. Als Folge tritt das Problem auf, dass der Wasserdampf die ein wasserlösliches Polymer enthaltende Schutzschicht erweicht, wodurch eine übermäßige Haftung der Schutzschicht an der lichtempfindlichen Harzzusammensetzung bewirkt wird. Weiterhin besteht das Problem, dass die übermäßige Haftung die Entfernung des Wasserdampfes unmöglich macht, was zur Bildung von Blasen zwischen dem Negativfilm und der Platte führt. Diese Probleme treten insbesondere dann auf, wenn eine große Druckplatte hergestellt wird, oder nach einer langen Belichtungszeit zum Erhalt eines präzisen Bildes. Wenn ein Teil des zu reproduzierenden Bildes sich zufällig an der Stelle (den Stellen) befindet, an der (den) sich Blasen gebildet haben, ist die Reproduzierbarkeit dieses Bildteils extrem niedrig.

[0008] Wenn das oben erwähnte wasserlösliche Polymer verwendet wird, tritt auch das folgende Problem auf. Bei der Herstellung der Druckplatte wird eine zum Schutz einer Schutzschicht verwendete Abdeckfolie (gewöhnlich eine PET-Folie) abgezogen, und die Schutzschicht absorbiert Wasser und erzeugt auf der Oberfläche kleine Knitter (hiernach auch als durch Wasserabsorption gebildete Knitter bezeichnet). Wenn das resultierende Plattenmaterial mit diesen kleinen Knittern einer Belichtung unterzogen wird, werden die kleinen Knitter im

Relief reproduziert. Die Größe dieser durch Wasserabsorption gebildeten Knitter ist in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schutzschicht verschieden, und ihre Höhe reicht von etwa 3 µm bis 20 µm. Dieses Problem ist ein großes Hindernis für die Verbreitung einer mit Wasser entwickelbaren lichtempfindlichen Harzplatte.

[0009] Zur Unterdrückung einer solchen übermäßigen Haftung und der Bildung von Knittern durch Wasserabsorption wurde vorgeschlagen, eine Abdeckfolie einer Mattierungsbehandlung zu unterziehen, um diejenige Seite einer Schutzschicht, die mit einem Negativfilm in Kontakt kommt, zu mattieren. Dieser Versuch weist jedoch dahingehend ein Problem auf, dass die Mattierungsbehandlung die gesamte Arbeitszeit verlängert, höhere Kosten verursacht und die Regelung der Oberflächenrauheit bei der Mattierungsbehandlung sehr schwierig ist, und es besteht auch das Problem, dass die Mattierungsbehandlung eine Lichtstreuung verursacht und das reproduzierte Bild eine niedrige Auflösung hat. Ein weiteres Problem besteht dahingehend, dass die Mattierungsbehandlung die Haftung der Schutzfolie an der Abdeckfolie verstärkt, wodurch die Abziehbarkeit der Abdeckfolie vermindert wird.

[0010] US-A-5 593 811 offenbart lichtempfindliche Druckplatten, bestehend aus einem Substrat (SU), (A) einer lichtempfindlichen Schicht, (B) einer Trennschicht und (C) einer Polyethylenterephthalat-(PET-)Folie, die durch wässrige, alkalische Entwickler entwickelbar sind. Die Trennschicht (B) enthält Polyvinylalkohol als Hauptkomponente, während die PET-Folie (C) nicht wasserquellfähig ist.

Offenbarung der Erfindung

[0011] Die vorliegende Erfindung zielt auf die Bereitstellung einer lichtempfindlichen Harzplatte für den Buchdruck ab, die mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist, eine übermäßige Haftung, durch Wasserabsorption gebildete Knitter und eine übermäßige, während der Herstellung der Druckplatte erzeugte Haftung unterdrücken kann, wodurch eine hervorragende Abziehbarkeit ermöglicht wird, und deren Auflösung überlegen ist.

[0012] Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat eine intensive Untersuchung unternommen, um die obigen Probleme zu lösen. Als Ergebnis hat der Erfinder der vorliegenden Erfindung gefunden, dass, wenn die lichtempfindliche Schicht von einer Schutzschicht geschützt wird, die eine mehrschichtige Struktur aufweist, umfassend eine Zwischenschicht und eine Oberflächenschicht, wobei die Zwischenschicht sich in Kontakt mit der lichtempfindlichen Schicht befindet und ein wasserlösliches Harz enthält und wobei die Oberflächenschicht ein Harz mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger enthält und im Wesentlichen keine Entwickelbarkeit in Wasser aufweist, die Oberflächenschicht überraschenderweise eine Entwickelbarkeit in Wasser aufweist. Die vorliegende Erfindung ist auf der Grundlage des obigen Befundes vervollständigt worden.

[0013] Die vorliegende Erfindung ist wie folgt.

- (1) In Wasser entwickelbare, lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck mit einer laminierten Struktur, umfassend wenigstens eine Trägerfolie, eine lichtempfindliche Harzschicht, eine Schutzfolie in dieser Reihenfolge, wobei die Schutzfolie aus wenigstens zwei Schichten besteht, von denen eine eine Oberflächenschicht ist, die ein Harz mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger enthält, und die andere eine Zwischenschicht ist, die ein wasserlösliches Harz enthält, das sich in Kontakt mit der lichtempfindlichen Harzschicht befindet, und wobei die Oberflächenschicht eine Dicke von 0,1 bis 10 µm aufweist.
- (2) Lichtempfindliche Harzplatte nach Punkt 1, wobei die Zwischenschicht weiterhin feine Teilchen aus einem hydrophoben Harz mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger enthält und das Gewichtsverhältnis der feinen Teilchen aus hydrophobem Harz zum wasserlöslichen Harz 95/5 oder weniger beträgt.
- (3) Lichtempfindliche Harzplatte nach Punkt 1 oder 2, wobei die Zwischenschicht und/oder die Oberflächenschicht ein Ultraviolett-Absorptionsmittel enthält.

Bester Modus zur Durchführung der Erfindung

[0014] Die in der vorliegenden Erfindung verwendete lichtempfindliche Platte für den Buchdruck hat gewöhnlich eine laminierte Struktur, bestehend aus einer Trägerfolie (gewöhnlich eine Polyethylenterephthalat-(PET-)Folie), die als Substrat zur Aufrechterhaltung der Dimensionsstabilität dient, eine Klebeschicht, eine Schicht aus einem lichtempfindlichen Harz (Zusammensetzung), eine Schutzschicht und eine Abdeckfolie (gewöhnlich eine PET-Folie) in dieser Reihenfolge.

[0015] Die Schutzschicht wird gewöhnlich auf der Rückseite der Abdeckfolie gebildet, und diejenige Seite der Schutzschicht, die sich nicht in Kontakt mit der Abdeckfolie befindet, wird an die lichtempfindliche Harzschicht

geklebt.

[0016] In der vorliegenden Erfindung besteht die Schutzschicht aus wenigstens zwei Schichten und weist eine Oberflächenschicht und eine Zwischenschicht auf. Die Oberflächenschicht befindet sich in Kontakt mit der Abdeckfolie, und die Zwischenschicht befindet sich in Kontakt mit der lichtempfindlichen Harzschicht.

[0017] Bei dem in der Zwischenschicht gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten wasserlöslichen Harz kann es sich um jedes Harz handeln, das in Wasser dispergierbar oder wasserlöslich ist. Insbesondere kann es sich beim wasserlöslichen Harz um jedes Harz handeln, das in einer wässrigen Waschlösung dispergierbar oder löslich ist. Für das Harz können zum Beispiel Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliches Nylon, Natriumpolyacrylat, Polyacrylamid, Polyethylenoxid, Polyethylenimin und ein wasserlösliches Cellulosederivat erwähnt werden. Die Verwendung eines Polyvinylalkohols ist mit Hinblick auf dessen Stabilität, wenn es in Wasser gelöst ist, und die mechanische Festigkeit der damit gebildeten Folie bevorzugt.

[0018] Die feinen Teilchen aus hydrophobem Harz, die in der Zwischenschicht gemäß der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, beziehen sich auf Teilchen, die aus einem Harz mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger aufweisen und die Teilchendurchmesser von 5 µm oder weniger aufweisen. Größere Teilchen bewirken leichter eine Lichtstreuung, weswegen die Teilchendurchmesser vorzugsweise 2 µm oder weniger, noch mehr bevorzugt 0,5 µm oder weniger betragen.

[0019] Als hydrophobes Harz können zum Beispiel Acrylharz, Harz auf der Grundlage von Styrol, Harz auf der Grundlage von Vinylchlorid, Harz auf der Grundlage von Vinylidenchlorid, Harz vom Polyolefintyp, Harz vom Polyamidtyp, Harz vom Polyacetaltyp, Harz vom Polycarbonattyp, Harz vom Polyestertyp, Harz vom Polyphenylsulfid-Typ, Harz vom Polysulfontyp, Harz vom Polyetherketontyp, Harz vom Polyimidtyp, Fluorharz, Harz auf der Grundlage von Silicium, Harz auf der Grundlage von Urethan, Harz auf der Grundlage von Harnstoff, Harz auf der Grundlage von Melamin, Harz auf der Grundlage von Guanamin, Harz auf der Grundlage von Epoxy und Phenolharz erwähnt werden. Diese Harze werden in Form von feinen Teilchen verwendet.

[0020] Als Verfahren zur Umwandlung des Harzes in feine Teilchen können zum Beispiel die Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, bei der eine Mikrogranulation erfolgt, und eine Mikrogranulation eines Harzes mittels Wärme, eines Lösungsmittels oder dergleichen erwähnt werden. Die Mikrogranulation durch Emulsionspolymerisation ist mit Hinblick darauf, dass die erhaltenen feinen Teilchen in Gegenwart von Wasser stabil sind, bevorzugt.

[0021] Die Wasserabsorption der feinen, hydrophoben Harzteilchen beträgt vorzugsweise 5 Gew.-% oder weniger, noch mehr bevorzugt 4 Gew.-% oder weniger, weil sie zugegeben werden, um die Wasserabsorption der gesamten wasserlöslichen Harzmischung zu vermindern.

[0022] Das wasserlösliche Harz und die feinen Teilchen aus hydrophobem Harz können leicht zu einer dünnen Folie gemacht werden, indem Wasser als Hauptlösungsmittel mit einem Alkohol der einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel vermischt wird, das zur Verbesserung der Benetzbarkeit, der Trocknungsgeschwindigkeit etc. verwendet wird, wodurch eine Lösung erzeugt wird, das Vermischen des Harzes und der feinen Teilchen in der Lösung, das Auftragen der resultierenden Mischung auf eine Folie (z. B. eine Polyesterfolie) in einem filmartigen Zustand, gefolgt vom Trocknen. Die erhaltene dünne Folie kann durch die Verwendung eines Weichmachers, eines Tensids etc. eine andere Biegsamkeit und Entwickelbarkeit in Wasser erhalten.

[0023] Wenn die Zwischenschicht in der vorliegenden Erfindung feine Teilchen aus einem hydrophoben Harz enthält, beträgt das Gewichtsverhältnis der feinen Teilchen aus hydrophobem Harz zum wasserlöslichen Harz 95/5 oder weniger, vorzugsweise 90/10 bis 5/95, noch mehr bevorzugt 85/15 bis 20/80. Wenn das Gewichtsverhältnis mehr als 95/5 beträgt, ist es schwierig, eine in Wasser entwickelbare Folie als Schutzschicht zu erhalten. Wenn der Gehalt an feinen Teilchen aus hydrophobem Harz klein ist, ist es insbesondere in einer hochgradig feuchten Umgebung schwierig, die durch die Absorption von Wasser bewirkte Bildung von Knittern beim Abziehen der Abdeckfolie zu unterdrücken.

[0024] Die Dicke der Zwischenschicht ist dahingehend ausgewählt, dass sie in einem Bereich von 0,1 bis 20 µm, vorzugsweise 1 bis 10 µm, liegt. Wenn die Dicke der Zwischenschicht weniger als 0,1 µm beträgt, ist die Entwickelbarkeit in Wasser der gesamten Schutzschicht bemerkenswert niedrig. Wenn die Dicke der Zwischenschicht 20 µm übersteigt, ist bei der Wirkung der Schutzschicht keine weitere Verbesserung zu erkennen, und die Auflösung des Reliefs ist niedrig.

[0025] Das die Oberflächenschicht darstellende Harz der vorliegenden Erfindung kann jedes Harz mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger sein, das Ultraviolettlicht durchlassen kann. Praktischerweise kann es sich um ein Harz handeln, das eine Entwickelbarkeit in Wasser aufweist, wenn es in Kombination mit der Zwischenschicht verwendet wird. Die Wasserabsorption beträgt vorzugsweise 4 Gew.-% oder weniger, noch mehr bevorzugt 3 Gew.-% oder weniger.

[0026] Der Gehalt in der Oberflächenschicht des Harzes mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger beträgt 30 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr, noch mehr bevorzugt 70 Gew.-% oder mehr, weiterhin vorzugsweise 90 Gew.-% oder mehr. Wenn der Gehalt weniger als 30 Gew.-% beträgt, weist die Oberflächenschicht eine niedrige Folienkontraktions- und Ausdehnungseigenschaft auf und neigt zur Bildung von Knittern sogar dann, wenn die resultierende lichtempfindliche Harzplatte während der Handhabung leicht verformt wird.

[0027] Als Harz können zum Beispiel Acrylharz, Harz auf der Grundlage von Styrol, Harz auf der Grundlage von Vinylchlorid, Harz auf der Grundlage von Vinylidenchlorid, Harz vom Polyolefintyp, Harz vom Polyamidtyp, Harz vom Polyacetaltyp, Harz vom Polycarbonattyp, Harz vom Polyestertyp, Harz vom Polyphenylsulfid-Typ, Harz vom Polysulfontyp, Harz vom Polyetherketontyp, Harz vom Polyimidtyp, Fluorharz, Harz auf der Grundlage von Silicium, Harz auf der Grundlage von Urethan, Harz auf der Grundlage von Harnstoff, Harz auf der Grundlage von Melamin, Harz auf der Grundlage von Guanamin, Harz auf der Grundlage von Epoxy, Phenolharz, Harz vom Cellulosestyp und ein Harz vom modifizierten Cellulosestyp erwähnt werden. Ein Harz vom modifizierten Cellulosestyp ist mit Hinblick auf die Entwickelbarkeit in Wasser, die Wasserabsorption, die Auflösung und die Abziehbarkeit der Deckfolie bevorzugt.

[0028] Die Dicke der Oberflächenschicht liegt in einem Bereich von 0,1 bis 10 µm, vorzugsweise 1 bis 5 µm. Wenn die Dicke der Oberflächenschicht kleiner als 0,1 µm ist, ist eine Verminderung bei der Verhinderbarkeit der Haftung oder der Unterdrückbarkeit der Bildung von Knittern durch absorbiertes Wasser zu erkennen. Wenn die Dicke 10 µm übersteigt, ist die Entwickelbarkeit in Wasser bemerkenswert vermindert.

[0029] Die Auflösung kann außerordentlich verbessert werden, indem man die Oberflächenschicht und/oder die Zwischenschicht ein Ultraviolett-Absorptionsmittel enthalten lässt. Es ist bevorzugt, die Zwischenschicht ein Ultraviolett-Absorptionsmittel enthalten zu lassen, sodass die Farbe des Ultraviolett-Absorptionsmittels kaum auf einen Negativfilm übertragen wird. Die Zugabemenge des Ultraviolett-Absorptionsmittels variiert in Abhängigkeit von der Adsorptionskonstante des Adsorptionsmittels, und es ist bevorzugt, die Zugabemenge so zu regeln, dass die Ultraviolettlicht-Durchlässigkeit der Folie 20 bis 70% beträgt. Wenn die Zugabemenge niedriger als 20 Gew.-% ist, ist keine Verbesserung der Auflösung zu erkennen, und die Empfindlichkeit ist niedrig. Wenn die Zugabemenge 70% übersteigt, ist die Verbesserung der Auflösung niedrig.

[0030] Als Material für die Abdeckfolie können Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol und andere Materialien erwähnt werden. Ein Polyethylenterephthalat (PET) ist mit Hinblick auf die Dimensionsstabilität, die Wärmebeständigkeit und mechanische Eigenschaften am meisten geeignet.

[0031] Die Abdeckfolie hat gewöhnlich eine Dicke von 50 bis 250 µm. Lösungen von Zusammensetzungen, aus denen die Schutzschicht gemäß der vorliegenden Erfindung besteht, werden jeweils darauf aufgetragen, gefolgt vom Trocknen, sodass die Dicke im getrockneten Zustand gewöhnlich 1 bis 10 µm betragen kann. In diesem Fall können ein Tensid, ein Schaumverhütungsmittel, ein Verlaufmittel, ein Eindringmittel etc. zu den Lösungen der Zusammensetzungen gegeben werden, um die Auftragbarkeit der Lösungen auf die Abdeckfolie zu verbessern. Eine Koronabehandlung kann zur Verbesserung der Haftung zwischen der Oberflächenschicht und der Zwischenschicht angewandt werden. Die so auf der Abdeckfolie gebildete dünne Folie klebt an einer lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, wodurch eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck erzeugt werden kann.

[0032] Eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck kann auch durch das Laminieren einer Klebeschicht, einer Schicht aus einem lichtempfindlichen Harz (einer lichtempfindlichen Zusammensetzung), einer Schutzschicht und einer Abdeckfolie auf einer Grundfolie erzeugt werden. Bei einer solchen lichtempfindlichen Harzplatte für den Buchdruck kann eine Schutzfolie gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0033] Die in Wasser entwickelbare lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck, auf die in der vorliegenden Erfindung Bezug genommen wird, bedeutet eine Harzplatte, die eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung enthält, die gewöhnlich aus einem hydrophilen Polymer, einem anderen Polymer und Additiven wie einem Weichmacher, einem vernetzbaren Monomer-Photoinitiator, einem Stabilisator, einem Sensibilisator, einem

Tensid, einem Geliermittel und dergleichen besteht, das mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist und für den Buchdruck verwendet werden kann. Als spezielle Beispiele der Harzplatte können eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck, bei der eine lichtempfindliche Harzzusammensetzung verwendet wird, die aus einem Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polyurethanharz als hydrophilem Polymer, einem Styrol-Isopren-Block-Copolymer als das andere Polymer und, als Additiven, Polybutadiendiacylat, einem aliphatischen Diacylat, Dioctylfumarat, maleinisiertem Polybutadien, N-Ethyltoluolsulfonamid, 2,2-Dimethoxyphenylacetophenon, 2,2-Di-*t*-butyl-*p*-cresol und Natriumlaurylbenzolsulfonat, besteht, eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck, bestehend aus einer lichtempfindlichen Harzzusammensetzung, die ein radikalisiertes, Phosphorsäureester-Gruppen enthaltendes, hydrophiles Copolymer (Zeoflex (Handelsbezeichnung), ein Produkt der Nippon Zeon Co., Ltd.) enthält, und eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck, bestehend aus einem lichtempfindlichen Harz, das feine, vernetzte Harzteilehen (FLEXCEED (Handelsbezeichnung), ein Produkt der Nippon Paint Co., Ltd.) enthält, erwähnt werden.

[0034] Als wässrige Behandlungslösung (Entwicklungslösung), die bei der Herstellung der Druckplatte verwendet wird, können Wasser oder eine Lösung, die durch die nach Bedarf erfolgende Zugabe eines Tensids, eines Schaumverhinderungsmittels, eines Dispergiermittels, eines Emulgators, eines Korrosionsinhibitors, eines Antiseptikums, eines Mittels zur Steuerung des pH-Werts etc. zu Wasser erhalten wird, verwendet werden.

[0035] Die vorliegende Erfindung wird unten ausführlicher durch Beispiele beschrieben. Die vorliegende Erfindung ist jedoch keinesfalls auf diese Beispiele beschränkt.

Auswertungstests

1) Wasserabsorption

[0036] Ein Harz wird zu einer Folie mit einer Dicke von 0,5 bis 5 µm verarbeitet, die bei einer Temperatur von 40°C und einer Feuchtigkeit von 0,1% für 7 Tage getrocknet wird, und ihr Gewicht x wird gemessen. Dann lässt man die Folie bei 40°C und 80% Feuchtigkeit für 7 Tage Wasser absorbieren, und man misst ihr Gewicht y . Die Wasserabsorption des Harzes wird aus der folgenden Gleichung bestimmt.

$$A = 100 \cdot (y - x) / x$$

2) Entwickelbarkeit in Wasser

[0037] Eine lichtempfindliche Harzplatte wurde unter Verwendung einer Mischung als wässrige Behandlungslösung entwickelt, die aus 2 Gew.-Teilen Natriumborat, 2 Gew.-Teilen Octylphenoxypolyoxyethylenether und 100 Gew.-Teilen Wasser bestand, und dann bei 40°C gewaschen, während mit einer Bürste gerieben wurde, die aus Nylonfaden mit einem Durchmesser 200 µm hergestellt wurde. Die Entwickelbarkeit in Wasser der lichtempfindlichen Harzplatte wurde als O bewertet, wenn die Entfernung des unbelichteten Teils gleichmäßig war, und als X, wenn die Entfernung des unbelichteten Teils ungleichmäßig war.

3) Auflösung

[0038] Unter Verwendung eines Negativfilms für Auflösungstests wurden Lichtpunkte mit 150 Zeilen/1% gebildet, und die Auflösung wurde unter Bezugnahme auf die Tiefe der Rillenlinie mit einer Breite von 500 µm bestimmt. Eine größere Tiefe bedeutet eine höhere Auflösung.

4) Haftung

[0039] Die Haftung zwischen einem Negativfilm und einer lichtempfindlichen Platte für den Buchdruck wurde bestimmt, indem Druckplatten bei einer konstanten Belichtungsintensität und bei einer mit einem Fehler von ±2% oder weniger innerhalb der Vorrichtung konstanten Temperatur viele Male mit einem Muster erzeugt wurden, das einen Bildteil (einen Lichtenwendungsteil) von 100 cm × 100 cm aufwies.

[0040] Der Fall, in dem eine gleichmäßige Haftung möglich war, nach der Belichtung keine Blasen zwischen dem Negativfilm und der Harzplatte vorhanden waren und der Negativfilm und die Harzplatte getrennt werden konnten, wurde als 5 bewertet; der Fall, in dem Blasen im unbelichteten Teil vorhanden waren, der Negativfilm und die Harzplatte jedoch getrennt werden konnten und die Blasen keine nachteilige Wirkung auf das gebildete Bild ergaben, wurde als 4 bewertet; der Fall, in dem die Anzahl der gebildeten Blasen 3 oder weniger betrug und die Blasen eine nachteilige Wirkung auf das gebildete Bild ergaben, wurde als 3 bewertet; der Fall, in dem

die Anzahl der auf dem Bildteil gebildeten Blasen nicht weniger als 4, aber nicht mehr als 10 oder der Bereich der gebildeten Blasen nicht weniger als 5%, aber nicht mehr als 10% des Bildteilbereichs betrug und eine exakte Reproduktion des Bildes unmöglich war, wurde als 2 bewertet, und der Fall, in dem die Anzahl der gebildeten Blasen mehr als 10 oder der Blasenbildungsbereich größer als 10% des Bildteilbereichs war, wurde als 1 bewertet.

5) Beständigkeit gegenüber einer Knitterbildung durch absorbiertes Wasser

[0041] Eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck wurde zu einem Stück von 10 cm × 20 cm geschnitten, das Stück wurde bei einer Temperatur von 50°C und einer Feuchtigkeit von 1% oder weniger 24 h lang stehen gelassen und dann für 2 h bei 20°C in einen trockenen Zustand verbracht. Danach wurde die Abdeckfolie der Harzplatte in einer Kammer von 20°C × 50% RH (relative Feuchtigkeit) oder 20°C × 70% RH abgezogen, und es wurde untersucht, ob in einem begrenzten Zeitraum von 5 min streifenartige Knitter mit einer Höhe von 5 µm oder mehr durch die Absorption von Wasser an der Oberfläche der Schutzschicht gebildet wurden oder nicht. Ein Fall, in dem weniger als 3 streifenartige Knitter auf 200 cm² erschienen, wurde als "bestanden" bewertet, und ein Fall, in dem 3 oder mehr streifenartige Knitter auf 200 cm² erschienen, wurde als "durchgefallen" bewertet. Der Fall eines Bestehens nur in der Atmosphäre von 20°C × 50% RH wurde als O bewertet, der Fall eines Bestehens sowohl in der Atmosphäre von 20°C × 50% RH und der Atmosphäre von 20°C × 70% RH wurde als © bewertet, und der Fall eines Versagens in beiden Atmosphären wurde als X bewertet.

Bezugsbeispiel 1

(1) Synthese eines Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polyesterdiols

[0042] In einen zerlegbaren 1000-ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Destillationsrohr ausgestattet war, wurden 296 g des Dimethylesters von Natriumsulfoisophthalat, 310 g Ethylenglycol, 0,43 g N,N'-Hexamethylenbis(3,5-di-t-butyl-4-hydrozimtsäureamid (IRGANOX 1098, ein Produkt von Ciba Geigy) und 0,43 g Zinkacetat gegeben. Die Mischung wurde für 5 h in einer Stickstoffatmosphäre einer Reaktion bei 200°C unterzogen, wonach eine Vakuumdestillation durchgeführt wurde, wodurch nicht umgesetztes Ethylenglycol entfernt und ein hellgelbes, Sulfonsäuregruppen enthaltendes Polyesterdiol mit einer Hydroxylgruppe an einem Ende erhalten wurde. Das Produkt wies ein Zahlenmittel der Molmasse von 492, bezogen auf die Messung der Hydroxylzahl, auf.

(2) Synthese eines Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polyurethans

[0043] In einen zerlegbaren 3000-ml-Kolben, der mit einem Rührer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr und einem Destillationsrohr ausgestattet war, wurden 39,9 g des in obigem (1) erhaltenen Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polyesterdiols, 377,7 g eines Polyisoprendiols mit einer Hydroxylgruppe an jedem Ende (Zahlenmittel der Molmasse: 2439) (Poly IP, ein Produkt der Idemitsu Petrochemical Company Limited) und 1,4 g octyliertes Diphenylamin (NOCRAC AD, ein Produkt der Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.) gegeben. Dazu wurden 1000 g Dimethylacetamid und 1000 g 2-Chlortoluol gegeben, und die Mischung wurde bei 110°C zu einer gleichmäßigen Lösung gemacht.

[0044] Dann wurden 0,11 g Dibutylzinndilaurat und 0,34 g Zinn(II)-octoat zugegeben. Während 43,1 g Xylylendiisocyanat tropfenweise zugegeben wurden, wurde für 3 h eine Reaktion bei 110°C ablaufen gelassen. Dann wurde zur Entfernung von Dimethylacetamid und 2-Chlortoluol eine Vakuumdestillation durchgeführt und ein gleichmäßiges, transparentes, Sulfonsäuregruppen enthaltendes Polyurethan erhalten.

(3) Herstellung einer lichtempfindlichen Harzzusammensetzung

[0045] 49,5 g des Sulfonsäuregruppen enthaltenden Polyurethans wurden mittels eines Druckkneters in einer Stickstoffatmosphäre bei 150°C mit 20 g eines Styrol-Isopren-Block-Copolymers (Cariflex TR 1107, ein Produkt der Shell Chemical Ltd.), 2 g Natriumlaurylbenzolsulfonat, 5 g eines Polybutadiendiacylats (BAC-45, ein Produkt der Osaka Organic Chemical Ind., Ltd.), 1 g eines aliphatischen Diacylats (C-2000, ein Produkt von THERTOMER), 2 g Dioctylfumarat, 2 g 2,2-Dimethoxyphenylacetophenon, 10 g eines maleinisierten Polybutadiens (ME-1000-80, ein Produkt der Nippon Petrochemical Co., Ltd.), 7,5 g N-Ethyltoluolsulfonamid und 0,1 g 2,2-Di-t-butyl-p-cresol verknetet, wodurch eine gleichmäßige, transparente, lichtempfindliche Harzzusammensetzung gebildet wurde.

[0046] Diese lichtempfindliche Harzzusammensetzung wurde zwischen einer PET-Folie mit einer Klebe-

schicht und einer mit einem Trennmittel auf der Grundlage von Silicium beschichteten PET-Folie angeordnet, gefolgt von einem Pressen, wodurch eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck mit einer gegebenen Dicke gebildet wurde. Die mit einem Trennmittel auf der Grundlage von Silicium beschichtete PET-Folie wurde zur späteren Kaschierung einer Schutzschicht abgeschält.

Beispiel 1

[0047] Als Beschichtungslösung einer Zusammensetzung, die als Oberflächenschicht zu verwenden war, wurde eine Lösung aus 9,5 Gew.-Teilen Celluloseacetatbutyrat (hiernach als CAB abgekürzt) (CAB-5530-0.4, ein Produkt von Eastman Kodak Ltd.) und 0,5 Gew.-Teilen eines Polyoxammoniumsalzes, das in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus 65 Gew.-Teilen Toluol, 7 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen Cellosolveacetat und 18 Gew.-Teilen Ethanol gelöst war, verwendet. Die Lösung wurde mittels einer Tiefdruckwalze auf Folie aus Polyethylenterephthalat (hiernach als PET abgekürzt) mit einer Dicke von 100 µm zu einer Dicke im getrockneten Zustand von 1,5 µm aufgetragen, gefolgt von einem Trocknen. Die Folie mit einer Dicke von 1,5 µm wurde auf die Wasserabsorption gemessen, die 1,5% betrug.

[0048] Als nächstes wurde als Beschichtungslösung einer als Zwischenschicht zu verwendenden Zusammensetzung eine Lösung eines Feststoffs, der aus 20 Gew.-Teilen eines Polyvinylalkohols (hiernach als PVA abgekürzt) (GH-23, ein Produkt der The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd), 76 Gew.-Teile (als Feststoffgehalt) einer Acrylharz-Emulsion (TA-523, ein Produkt von Harima Chemicals, Inc.) (diese Emulsion wies Teilchendurchmesser von etwa 0,06 µm und im getrockneten Zustand eine Wasserabsorption von 2% auf) und 4 Gew.-Teile eines Ultraviolett-Absorptionsmittels (VF-Y4126, ein Produkt von Orient Chemical Industries Limited) enthielt, gelöst in einem Lösungsmittelgemisch aus 0,5 Gew.-Teilen eines Tensids (Phthagent FT-251, ein Produkt von NEOS Company Limited), 700 Gew.-Teilen Wasser und 300 Gew.-Teilen Ethanol, hergestellt. Die Lösung wurde mittels einer Tiefdruckwalze auf die Oberflächenschicht des oben erhaltenen Materials aufgetragen, wodurch ein neuer Film mit einer Dicke von 3,5 µm gebildet wurde.

[0049] Der oben erhaltene Film wurde bei 130°C so an die in Bezugsbeispiel 1 erhaltene lichtempfindliche Harzzusammensetzung geklebt, dass die Zwischenschicht die lichtempfindliche Harzschicht berührte, wodurch eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck gebildet wurde. Die Harzplatte wurde ausgewertet, und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bestätigte sich, dass die Schutzschicht keine Knitter durch absorbiertes Wasser bildete, mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist und eine hohe Auflösung aufweist.

Beispiel 2

[0050] Ein Verfahren wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass das in Beispiel 1 verwendete PVA durch Hydroxypropylcellulose (hiernach als HPC abgekürzt) (HPC-L, ein Produkt der Nippon Soda Co., Ltd.) ersetzt wurde. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bestätigte sich, dass die Schutzschicht keine Knitter durch absorbiertes Wasser bildete, mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist und eine hohe Auflösung aufweist.

Beispiel 3

[0051] Eine Folie wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt mit der Ausnahme, dass das in Beispiel 1 verwendete CAB durch ein Polystyrolharz (hiernach als PS abgekürzt) (Styron 666, ein Produkt der Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) wurde und das Lösungsmittel zu Ethylacetat geändert wurde, und sie wurde untersucht. Die Abziehbarkeit war unterlegen, aber es bestätigte sich, dass die Schutzschicht keine Knitter durch absorbiertes Wasser bildete, mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist und eine hohe Auflösung aufweist. Die Polystyrolfolie wies eine Wasserabsorption von 0,1 Gew.-% auf.

Beispiel 4

[0052] Ein Verfahren wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt mit der Ausnahme, dass die Zwischenschicht kein Ultraviolett-Absorptionsmittel enthielt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bestätigte sich, dass die Schutzschicht keine Knitter durch absorbiertes Wasser bildete, mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist und überlegen ist, obwohl die Auflösung geringfügig niedrig war.

Beispiel 5

[0053] Ein Verfahren wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt mit der Ausnahme, dass die Zwischenschicht keine Acrylharz-Emulsion enthielt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bestätigte sich, dass die Schutzschicht mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist und überlegen ist, obwohl sie aufgrund von absorbiertem Wasser leichte Knitter bildete.

Beispiel 6

[0054] Ein Verfahren wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt mit der Ausnahme, dass die in der Zwischenschicht von Beispiel 1 enthaltene Acrylharz-Emulsion zu einer Polyvinylidenchloridharzemulsion (hiernach als PVDC abgekürzt) (L-509, ein Produkt der Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) geändert wurde. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bestätigte sich, dass die Schutzschicht mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist und überlegen war. Die PVDC-Emulsion hatte einen Teilchendurchmesser von 0,15 µm, und die Wasserabsorption betrug 0,9 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel 1

[0055] Eine Harzplatte wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass nur die in Beispiel 1 verwendete Acrylharzemulsion statt des in Beispiel 1 verwendeten PVA als Beschichtungslösung für die Zwischenschicht verwendet wurde, und ausgewertet. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, war keine Entwickelbarkeit in Wasser zu sehen, und eine Auswertung der Auflösung war unmöglich.

Vergleichsbeispiel 2

[0056] Eine Harzplatte wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass in der Oberflächenschicht das in Beispiel 1 verwendete CAB zum selben PVA geändert wurde, das in der Zwischenschicht von Beispiel 1 verwendet wurde, und dass 70 Teile Wasser und 30 Teile Ethanol als Lösungsmittel für das PVA verwendet wurden, und ausgewertet. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wurden Knitter durch absorbiertes Wasser gebildet, und eine Auswertung der Auflösung etc. war unmöglich. Das PVA wies eine Wasserabsorption von 10 Gew.-% auf.

Vergleichsbeispiel 3

[0057] Eine Harzplatte wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass keine Zwischenschicht gebildet wurde und dass eine Oberflächenschicht direkt mit einer lichtempfindlichen Harzschicht in Kontakt gebracht wurde, und wurde ausgewertet. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, war keine Entwickelbarkeit in Wasser zu sehen, und eine Auswertung der Auflösung etc. war unmöglich.

Vergleichsbeispiel 4

[0058] Eine Harzplatte wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass keine Oberflächenschicht gebildet wurde, eine einer Zwischenschicht entsprechende Schicht auf der Grundlage von PVA direkt mit einer lichtempfindlichen Harzschicht in Kontakt gebracht wurde und kein Ultraviolett-Absorptionsmittel verwendet wurde, und wurde ausgewertet. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wurden Knitter durch absorbiertes Wasser gebildet, und eine Auswertung der Auflösung etc. war unmöglich.

Tabelle 1

	Zusammensetzung der Oberflächenschicht	Zusammensetzung der Zwischenschicht	Ultraviolet-Absorptionsmittel	Beständigkeit gegenüber einer Bildung von Knittern durch absorbiertes Wasser	Entwickelbarkeit in Wasser	Haftung am Negativfilm	Auflösung (μm)
Beispiel 1	CAB	PVA/Acrylharz	Ja	⊙	○	4	120
Beispiel 2	CAB	HPC/Acrylharz	Ja	⊙	○	4	120
Beispiel 3	PS	PVA/Acrylharz	Ja	⊙	○	3	120
Beispiel 4	CAB	PVA/Acrylharz	Nein	⊙	○	4	80
Beispiel 5	CAB	PVA	Ja	○	○	4	120
Beispiel 6	CAB	PVA/PVDC	Ja	⊙	○	5	100
Vergleichsbeispiel 1	CAB	Acrylharz	Ja	⊙	X	4	*A
Vergleichsbeispiel 2	PVA	PVA/Acrylharz	Ja	X	○	2	*B
Vergleichsbeispiel 3	CAB	Keine Zwischenschicht	Nein	⊙	X	4	*A
Vergleichsbeispiel 4	Keine Oberflächenschicht	PVA	Nein	X	○	1	*B

*A: Die fehlende Entwickelbarkeit in Wasser machte die Messung der Auflösung unmöglich.

*B: Die Knitterbildung ergab verschiedene Auflösungen, und die Bestimmung der Auflösung war unmöglich.

Industrielle Anwendbarkeit

[0059] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck verfügbar

gemacht, die mit einer wässrigen Behandlungslösung entwickelbar ist, die Bildung kleiner Knitter durch absorbiertes Wasser während der Bildung einer Druckplatte unterdrücken kann, eine übermäßige Haftung an einem Negativfilm verhindern kann und eine hohe Auflösung aufweist.

Patentansprüche

1. In Wasser entwickelbare, lichtempfindliche Harzplatte für den Buchdruck mit einer laminierten Struktur, umfassend wenigstens eine Trägerfolie, eine lichtempfindliche Harzschicht, eine Schutzfolie in dieser Reihenfolge, wobei die Schutzfolie aus wenigstens zwei Schichten besteht, von denen eine eine Oberflächenschicht ist, die ein Harz mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger enthält, und die andere eine Zwischenschicht ist, die ein wasserlösliches Harz enthält, das sich in Kontakt mit der lichtempfindlichen Harzschicht befindet, und wobei die Oberflächenschicht eine Dicke von 0,1 bis 10 µm aufweist.

2. Lichtempfindliche Harzplatte nach Anspruch 1, wobei die Zwischenschicht weiterhin feine Teilchen aus einem hydrophoben Harz mit einer Wasserabsorption von 5 Gew.-% oder weniger enthält und das Gewichtsverhältnis der feinen Teilchen aus hydrophobem Harz zum wasserlöslichen Harz 95/5 oder weniger beträgt.

3. Lichtempfindliche Harzplatte nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Zwischenschicht und/oder die Oberflächenschicht ein Ultraviolett-Absorptionsmittel enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen