



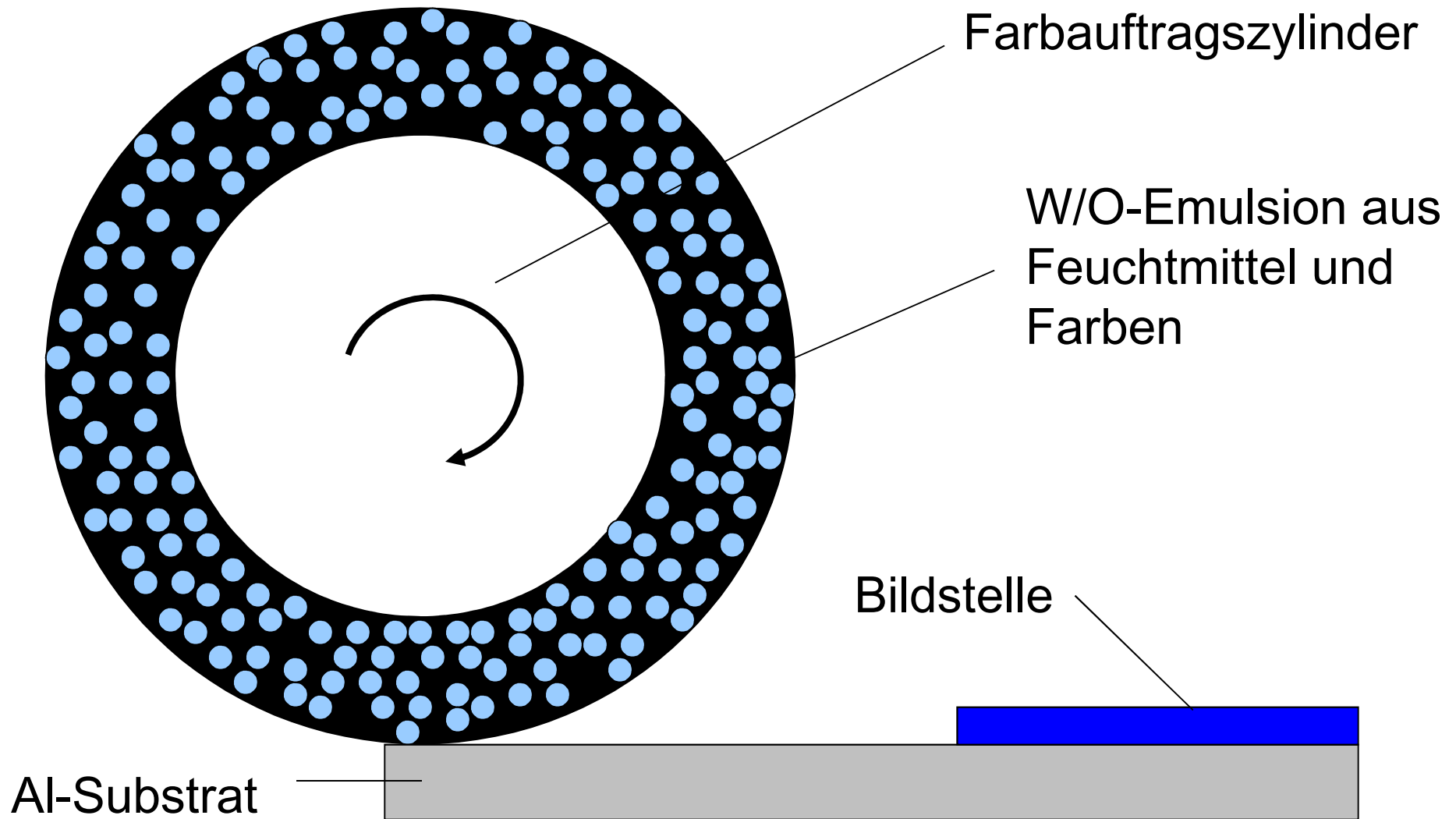
Farbstoffe in lithographischen Druckplatten

H. Baumann
Kodak, R&D Osterode

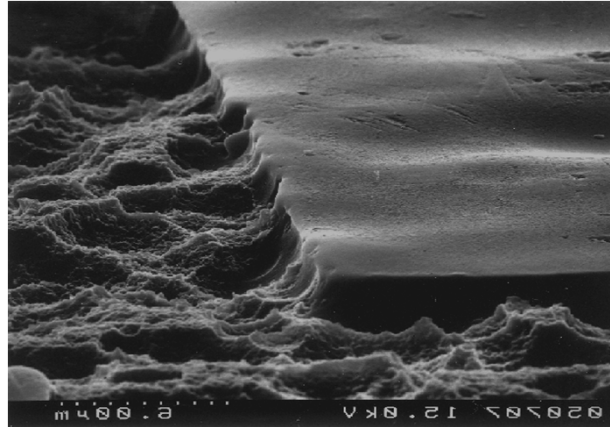
Innovationsforum Funktionelle Farbstoffe –
Innovationen in Medizin und Technik
Wolfen, 31.05. – 01.06 2012

Kodak

Lithographischer Druckprozess (1)



Lithographischer Druckprozess (2)

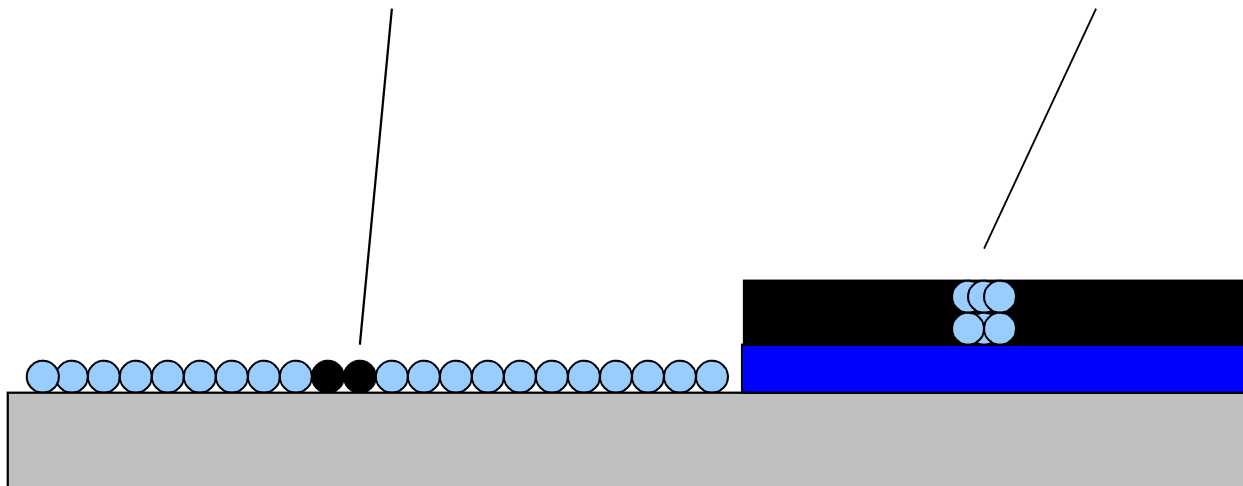


“Tonen“

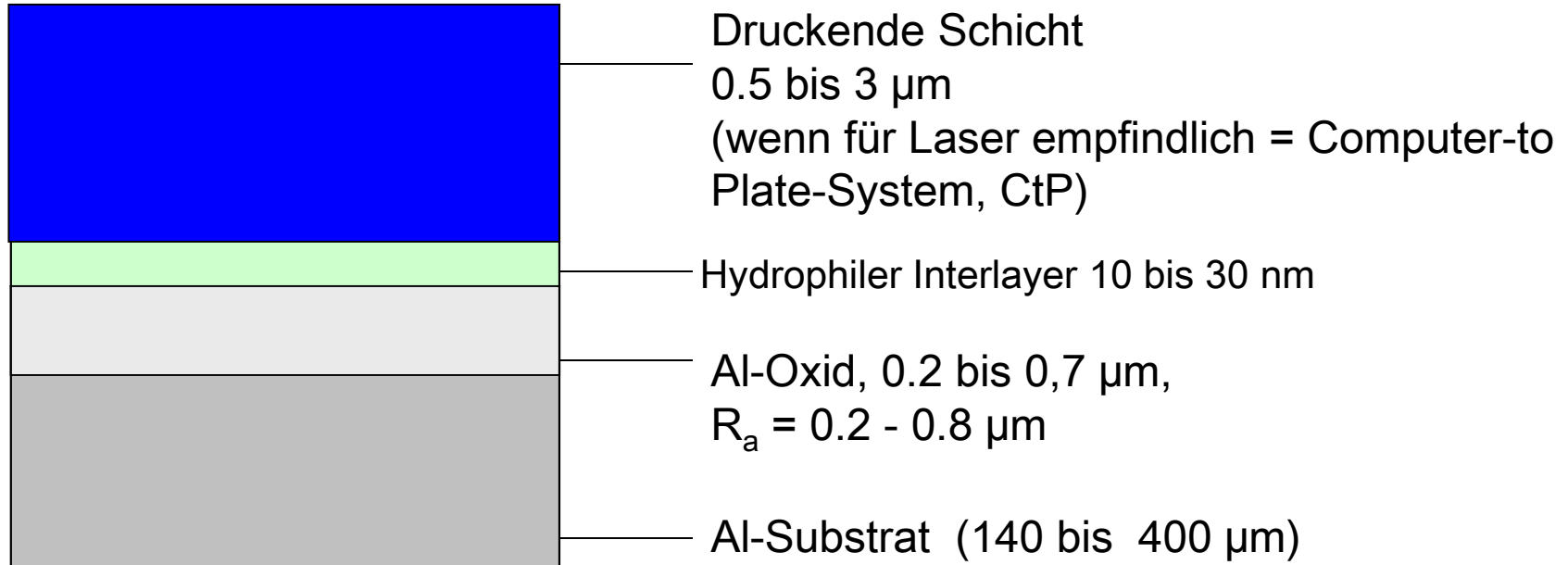
Farbannahme-
störung

Bildstelle

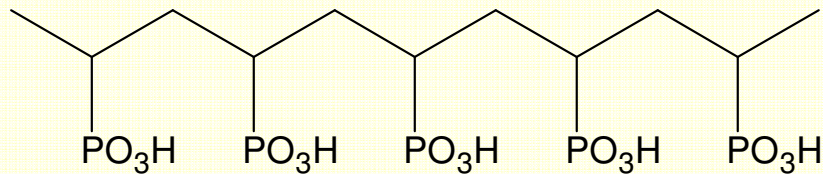
Al-Substrat



Aufbau einer Offsetdruckplatte



Am häufigsten verwendetes Interlayermaterial:



Polyvinylphosphonsäure

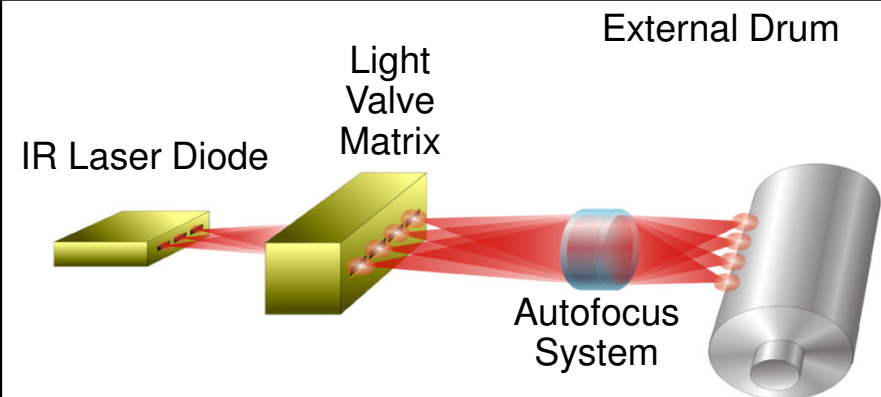
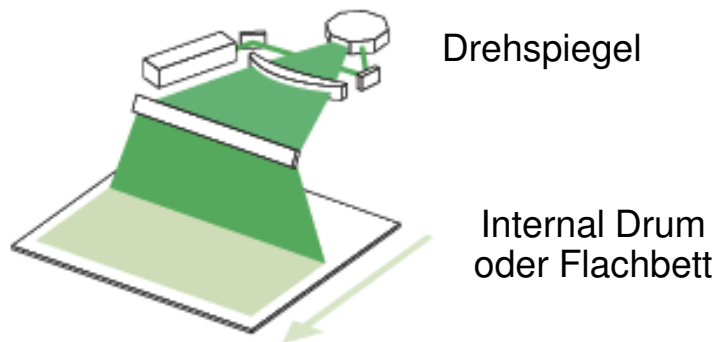
Halbleiterlaser 405 nm, 30 - 100 mW

- Single-Beam-Technologie
- Kostengünstig
- Erfordert Platten mit Lichtempfindlichkeiten $<100\mu\text{J}/\text{cm}^2$
- Deshalb Schichten auf Basis der radikalischen Photopolymerisation zwingend notwendig
- Gelblichtumgebung erforderlich
- Haupteinsatz: Zeitungsdruck
- Ältere Belichter mit 532 nm fd-Nd-YAG kaum noch vorhanden

Halbleiterlaser 810 - 830 nm, 10 - 40 W

- Multi-Beam-Technologie
- Hohe Auflösung
- Lichtempfindlichkeiten der Platten muss im Bereich 70 bis $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ liegen
- Tageslichtverarbeitung möglich
- Derzeit die am meisten genutzte Belichtungstechnologie für alle existierenden Anwendungen im Offsetdruck

405 nm Laserdiode mit Fixfokus



Funktionen von Farbstoffen in Druckplatten

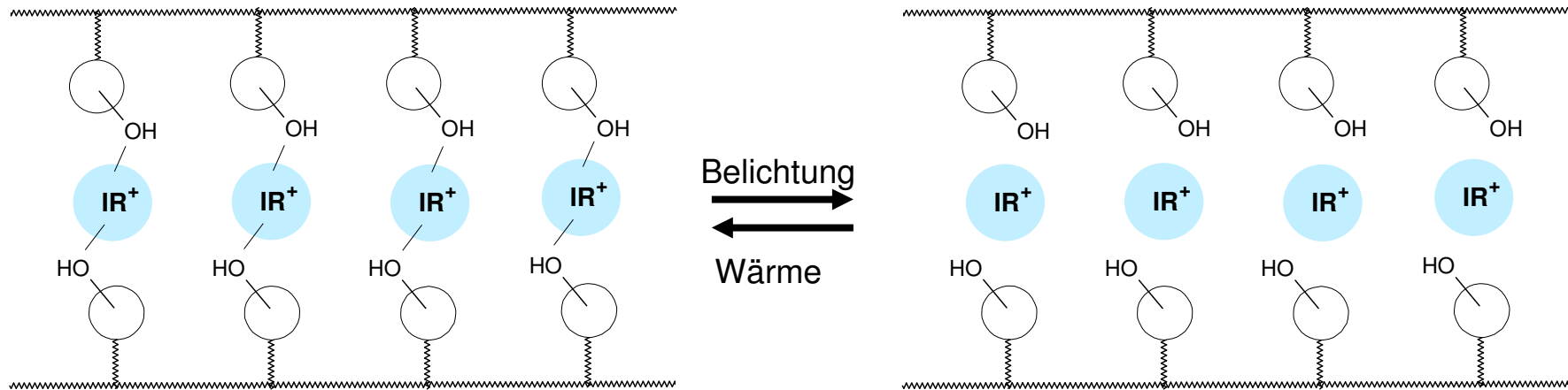
Bilderzeugung

- Initiierung chemischer Reaktionen
 - Radikalbildung
 - Säurebildung
- Auslösung physikalischer Änderungen durch Wärme
 - Organisation / Wasserstoffbrückenbildung
 - Koaleszenz von thermoplastischen Polymerpartikeln
 - Deformation
 - Ablation

Bildvisualisierung/-verbesserung

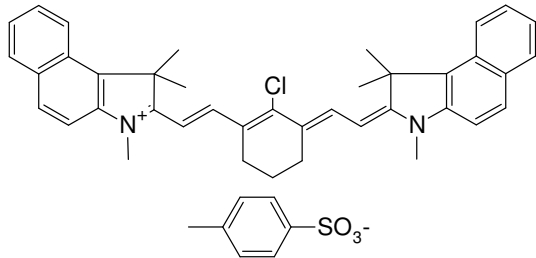
- Anfärben (keine Änderung bei der Belichtung)
 - Pigmente
 - Lösliche Farbstoffe
- Farbumschlag beim Belichten
 - Farblos → Blau
 - Blau → Farblos
- Filterfarbstoffe
 - Schärfe
 - Tageslichtstabilität

Positiv arbeitende Schichten (belichtete Stellen lösen sich im Entwickler)



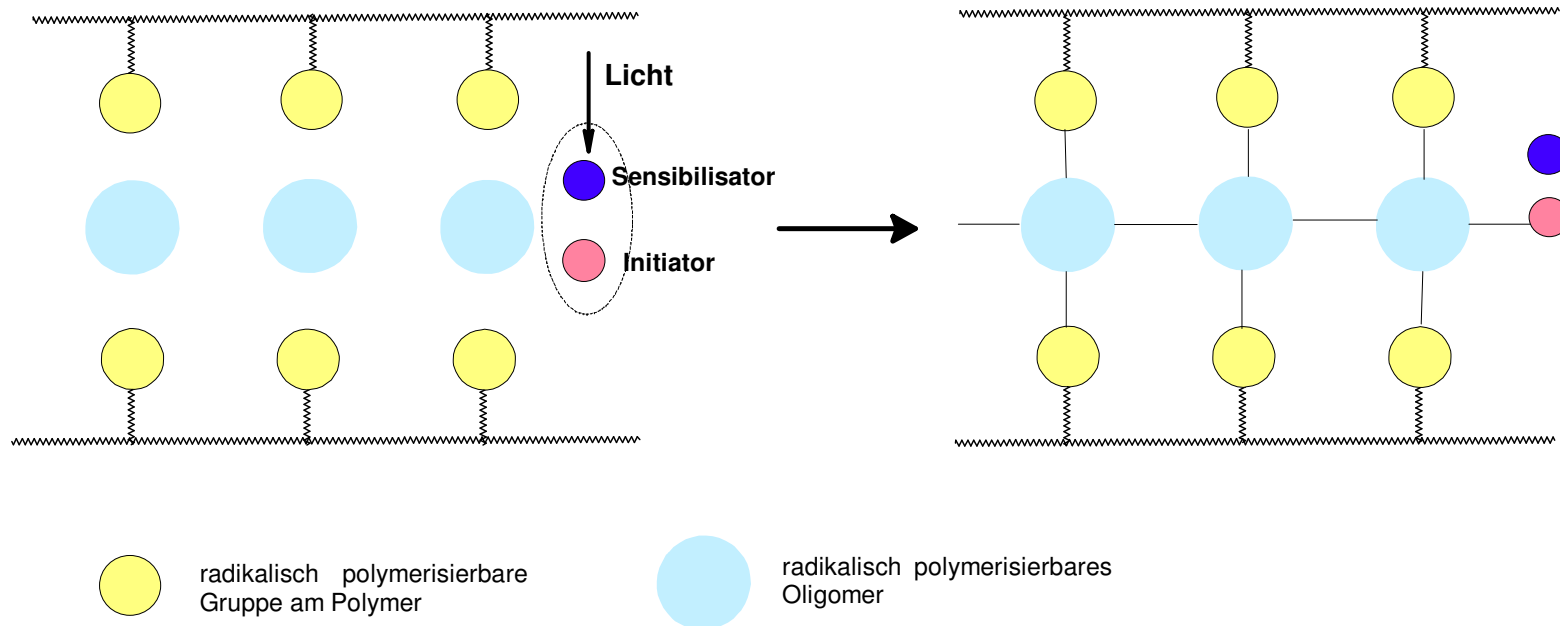
- Wasserstoffbrücken zwischen phenolischen OH-Gruppen der Matrix und IR-Farbstoff vor der Belichtung
- Dadurch schwerlöslich im alkalischen Entwickler

- IR-Farbstoff absorbiert Licht und wandelt es in Wärme um
- Dadurch lösen sich die Wasserstoffbrückenbindungen zeitweilig
- Matrix wird löslich im alkalischen Entwickler (pH > 13)



Negativ arbeitende Schichten

(unbelichtete Stellen lösen sich im Entwickler)

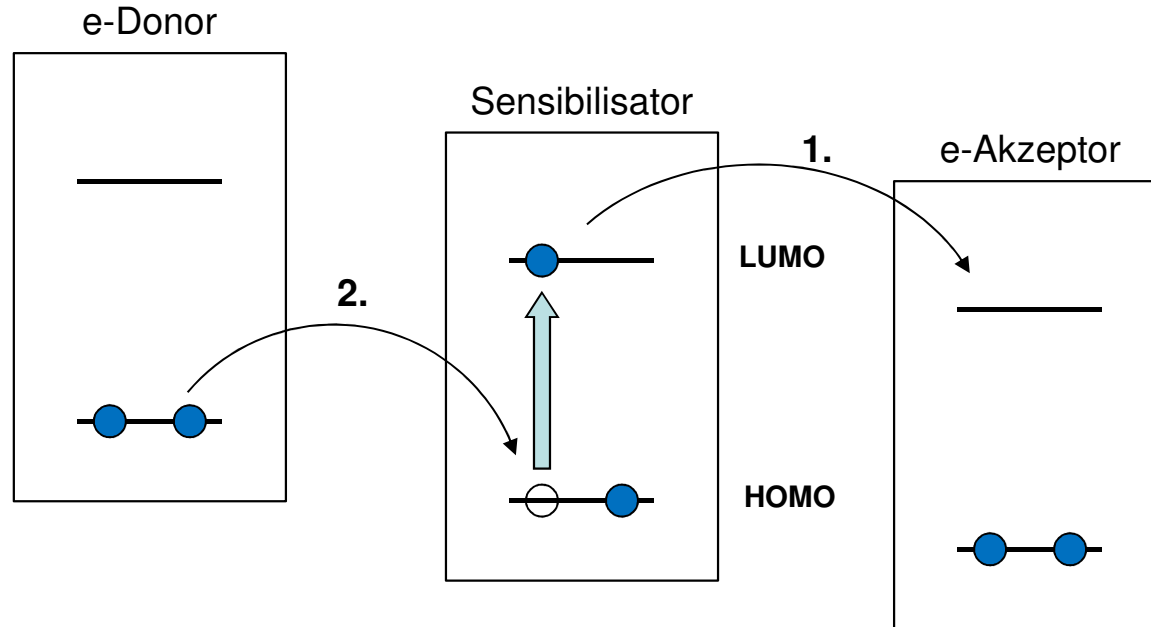


- Bindemittelmatrix mit reaktiven Gruppen
- Bewegliche, radikalisch polymerisierbare Oligomere

- Sensibilisator erzeugt in Wechselwirkung mit Initiatoren Startradikale
- Oligomere vernetzen mit der Matrix in einer Kettenreaktion



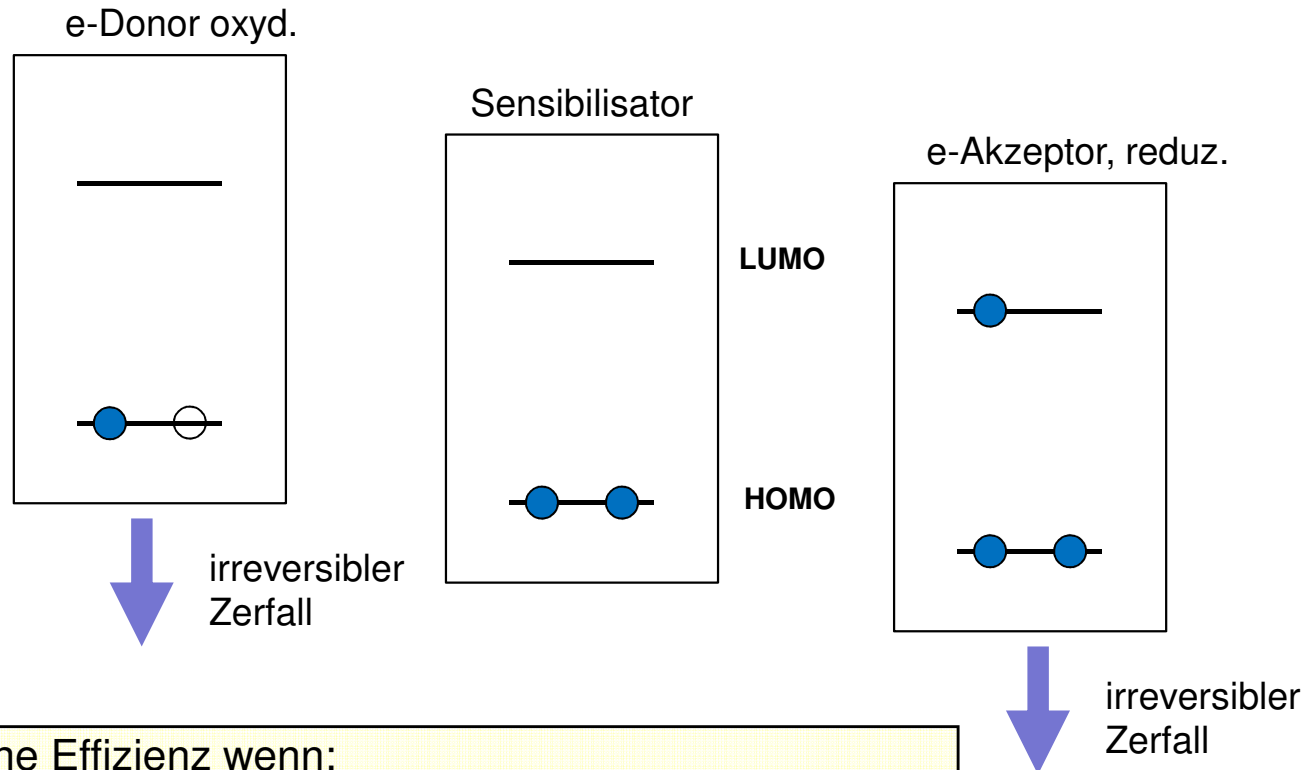
Photochemie im Dreikomponenten-System aus Donor/Sensibilisator/Akzeptor



Hohe Effizienz wenn:

- Thermodynamische Voraussetzung gegebene ist $\Delta G = F(E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}) - E_{h\nu} + E_C < 0$
- Donor nach Oxidation irreversibel zerfällt
- Akzeptor nach Reduktion irreversibel zerfällt

Photochemie im Dreikomponenten-System aus Donor/Sensibilisator/Akzeptor

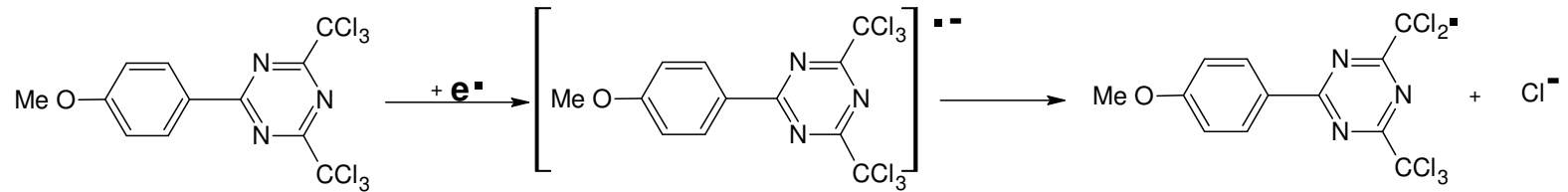


Hohe Effizienz wenn:

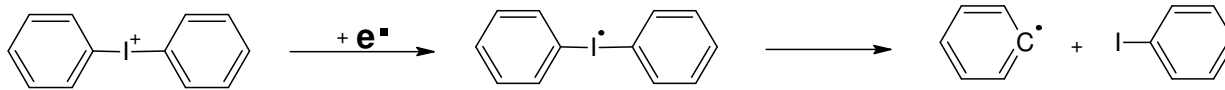
- Thermodynamische Voraussetzung gegebene ist $\Delta G = F(E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}}) - E_{h\nu} + E_C < 0$
- Donor nach Oxidation irreversibel zerfällt
- Akzeptor nach Reduktion irreversibel zerfällt

Irreversible Fragmentierungen reduzierter Akzeptoren

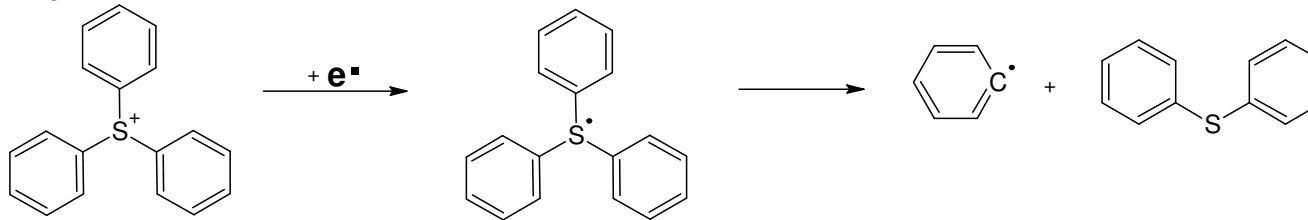
Triazine



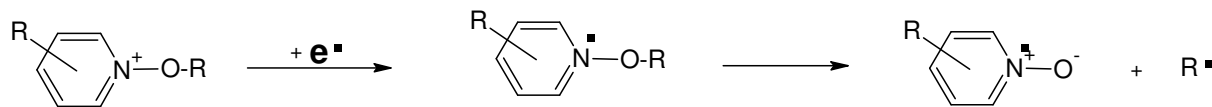
Diaryliodonium



Triarylsulfonium

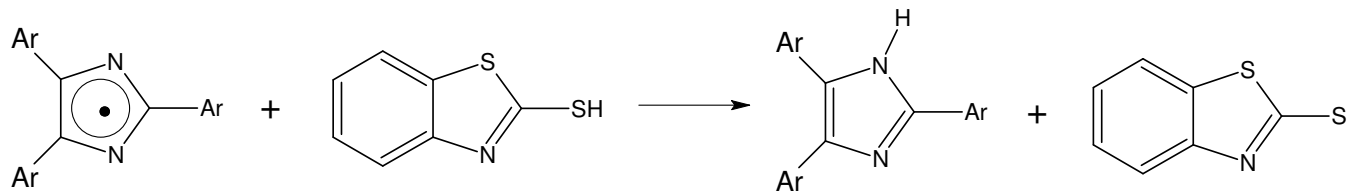
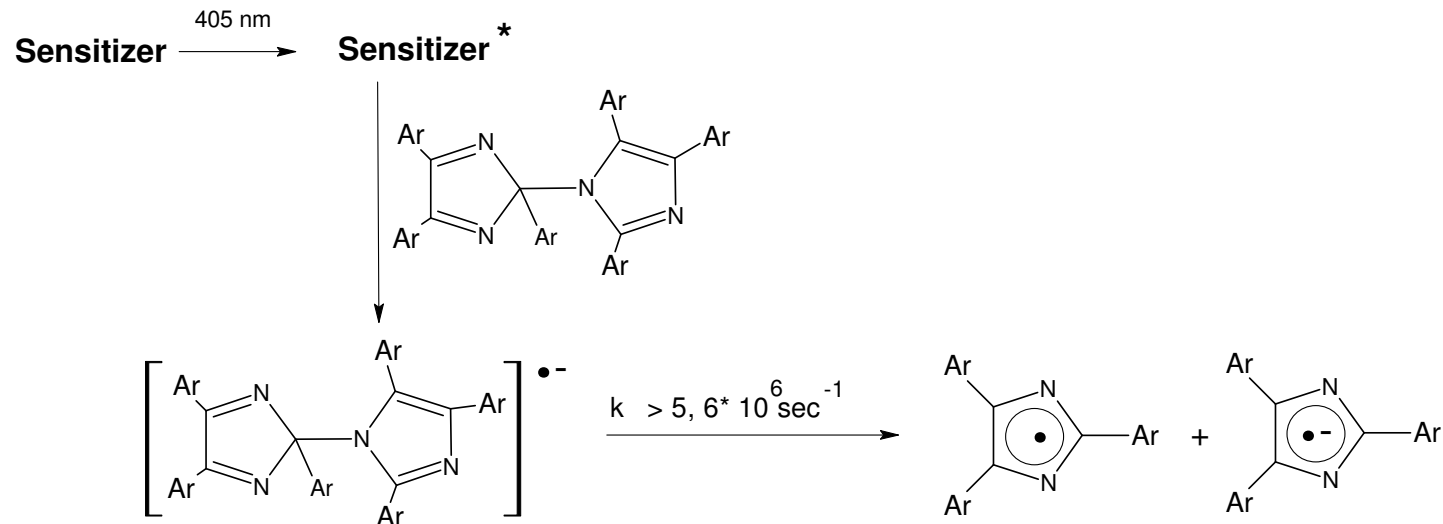


Alkoxy-pyridinium



Akzeptoren für 405 nm Systeme: Hexaarylbiimidazole

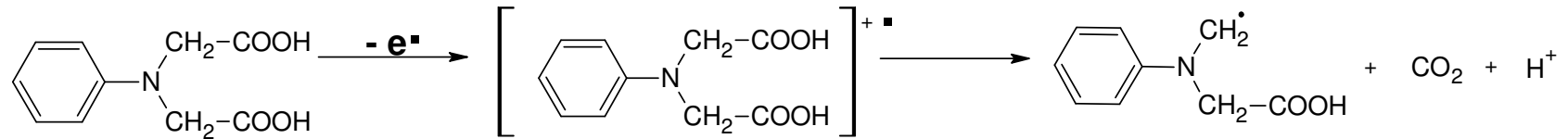
- Wirksamste Substanzklasse für Anwendungen im nahen UV
- Nur funktionsfähig zusammen mit heterozyklischen Mercaptoverbindungen



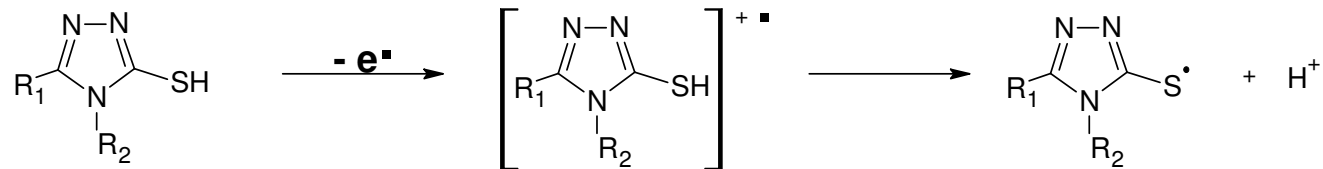


Irreversible Fragmentierungen von oxydierten Donatoren

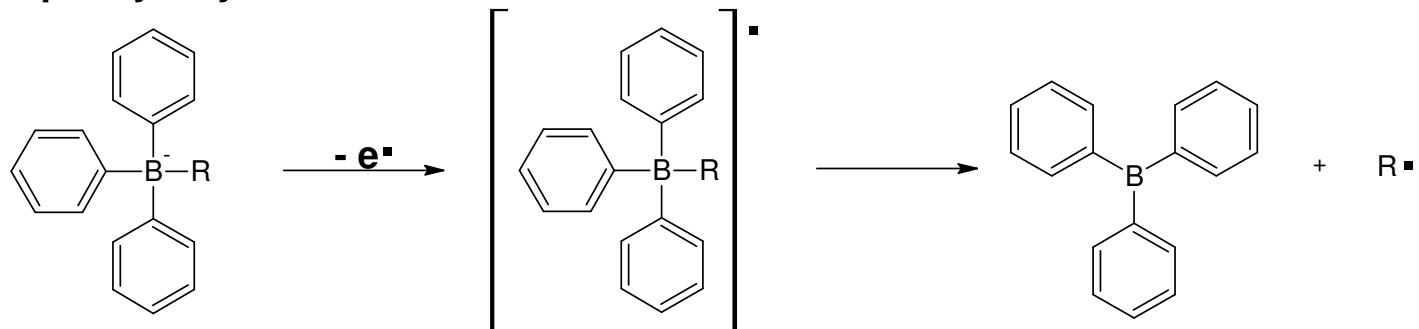
Anilindiessigsäure



Mercapto-Heterozyklen

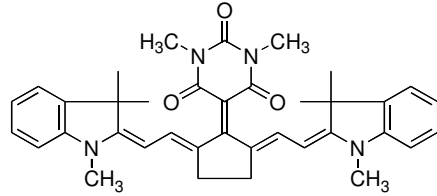


Triphenylalkylborate



Kodak

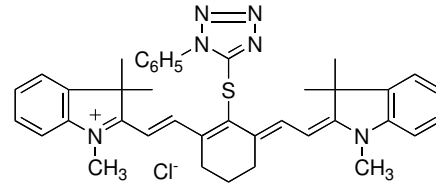
NIR Sensibilisatoren



S 0322 FEW

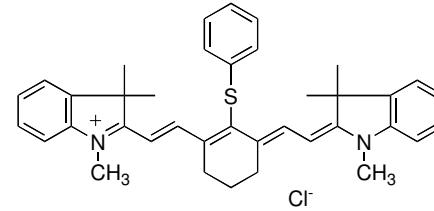
777 nm

λ_{\max}



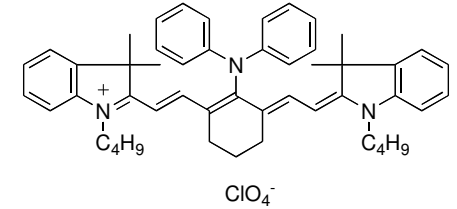
S 0507 FEW

798 nm



S 0750 FEW

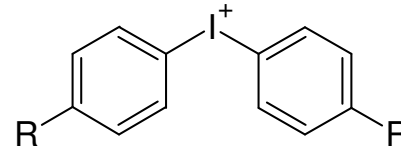
787 nm



S 0929 FEW

794 nm

Für den Fall Diarylodoniumsalz:



ΔG

-0.23 eV

+0.13 eV

+0.23 eV

-0.01 eV

Photo Speed

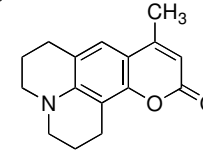
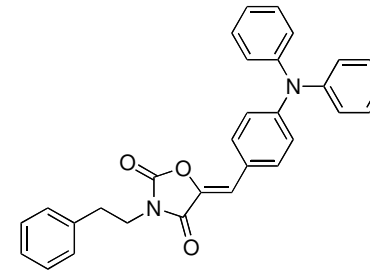
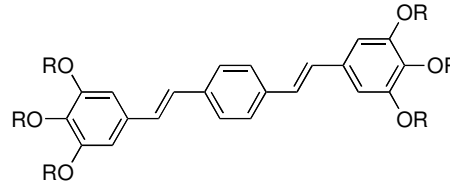
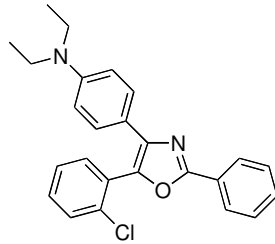
55 mJ/cm²

65 mJ/cm²

75 mJ/cm²

60 mJ/cm²

405 nm Sensibilisatoren

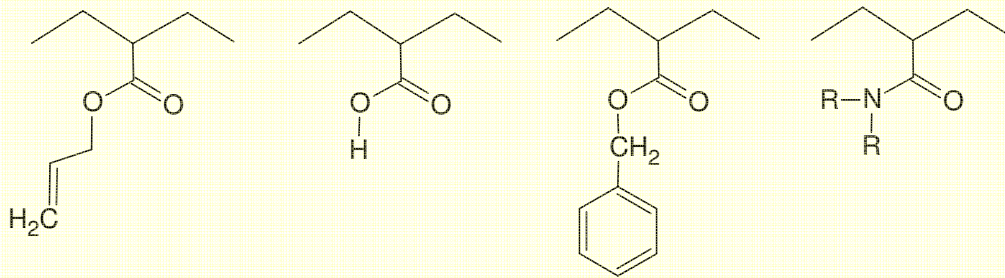


	1 (Kodak)	2 (Agfa)	3 (FUJI)	4
λ_{\max}	360 nm	367 nm	399 nm	390 nm
LUMO	-2.06 eV	-2.02 eV	-2.87 eV	-2.14 eV
HOMO	-5.11 eV	-5.07 eV	-5.38 eV	-5.09 eV
Speed	35 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	35 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	80 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	40 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$

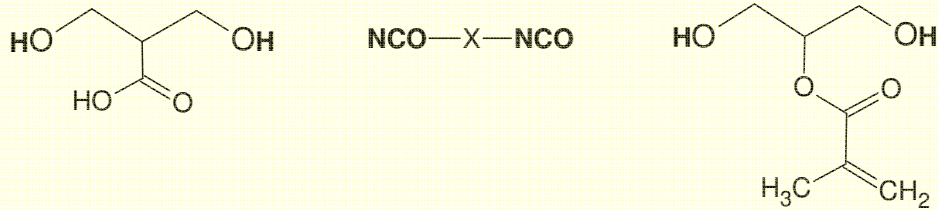
- LUMO-Energie beeinflusst die Fotoempfindlichkeit
- Je höher die LUMO-Energie desto höher die Fotoempfindlichkeit bei gegebenem Akzeptor

Bindemittel

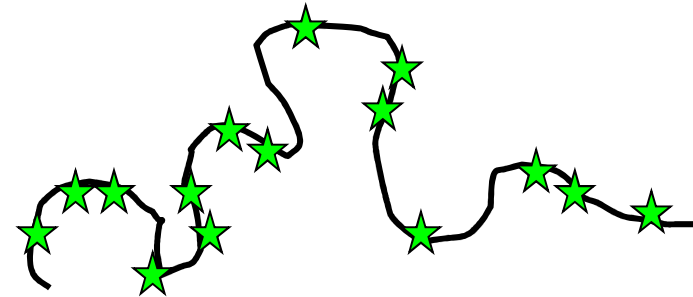
Acrylic Types



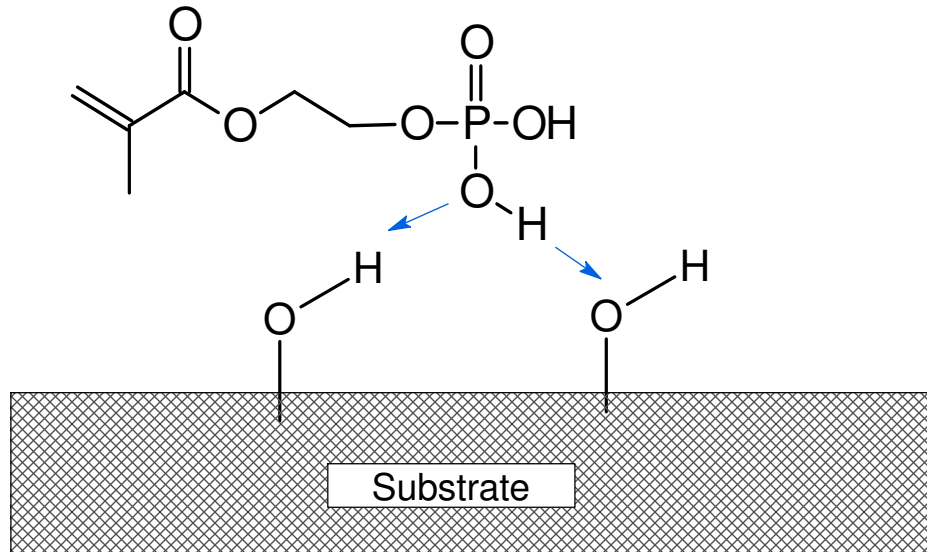
Polyurethane Types



Bindemittel mit reaktiven Seitengruppen haben sich gegenüber nicht-reaktiven durchgesetzt.



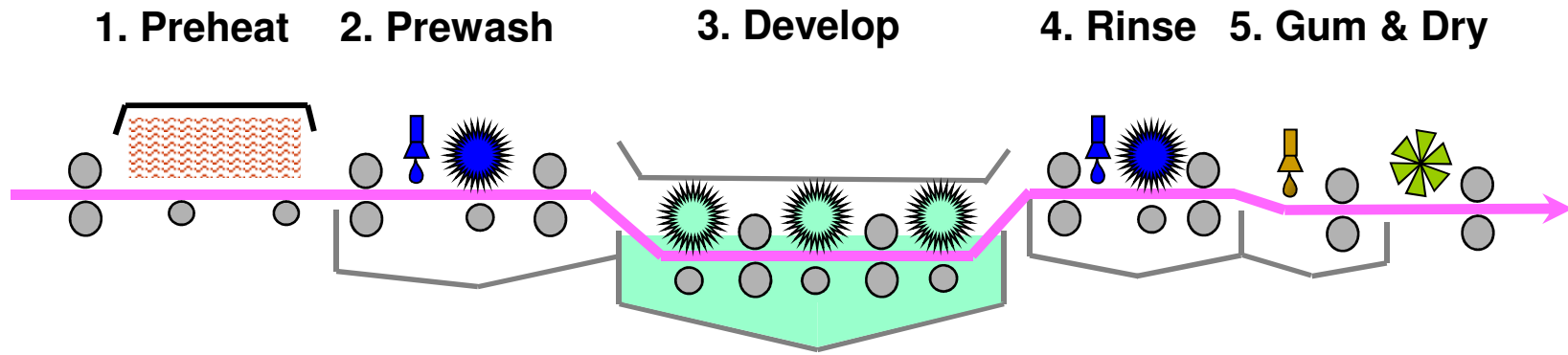
Haftvermittler



- Haftvermittler ist an der Al-Oxidoberfläche gebunden
- Er reagiert bei der Photopolymerisation



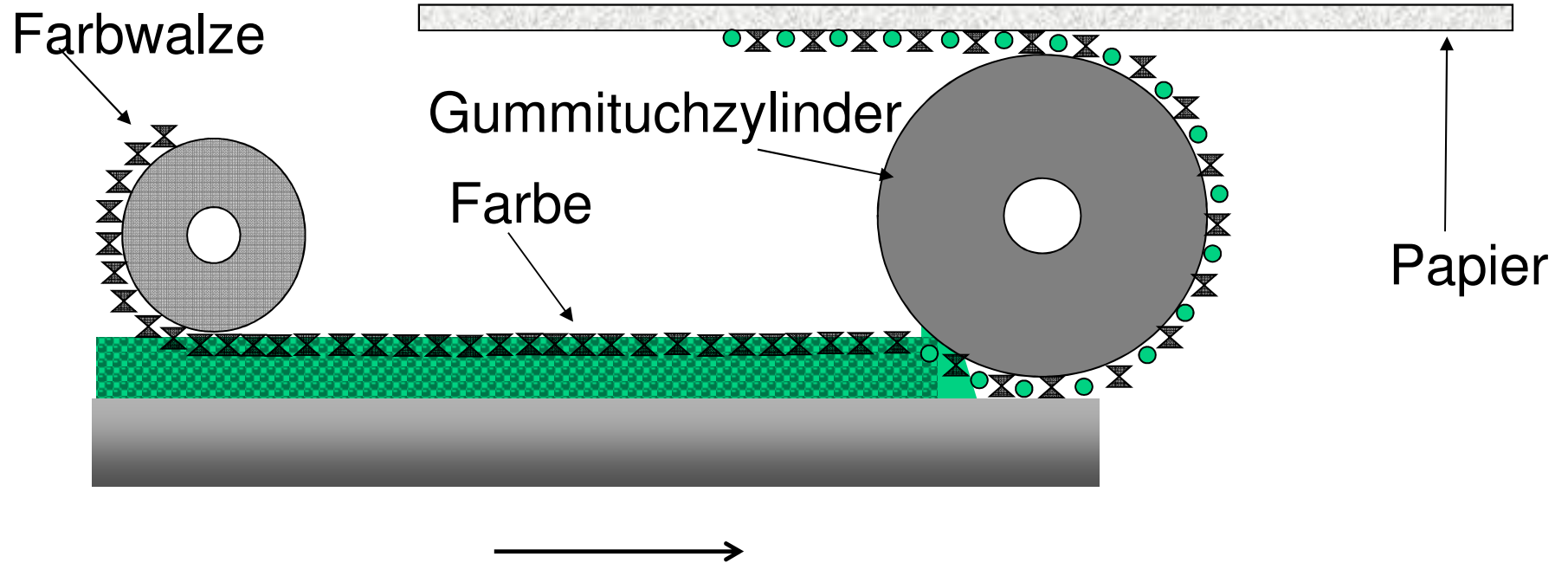
Verarbeitungsschritte





Entwicklung auf der Druckmaschine

Kodak Sonora XP



Kodak

- U. Dwars
- C. Simpson
- M. Flugel
- S. Werner
- B. Strehmel
- H.-J. Timpe

Industriepark Wolfen

- FEW Chemicals GmbH
- ORGANICA Feinchemie GmbH
- SYNTHON Chemicals GmbH & Co. KG