(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 537 633 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.12.1996 Patentblatt 1996/50

(51) Int. Cl.[6]: **B41N 3/03**

(21) Anmeldenummer: **92117258.1**

(22) Anmeldetag: **09.10.1992**

(54) **Verfahren zur Behandlung von aufgerauhten und anodisierten Flachdruckplatten und danach hergestellte Flachdruckplatten**

Method for treatment of grained and anodised lithographic printing plates and lithographic printing plates produced according to this method

Procédé pour le traitement de plaques lithographiques rendues rugueuses et anodisées et plaques lithographiques produites selon ce procédé

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **16.10.1991 DE 4134143**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.04.1993 Patentblatt 1993/16

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
D-51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Elsässer, Andreas, Dr.**
  W-6270 Idstein (DE)
- **Brenk, Michael, Dr.**
  W-6200 Wiesbaden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 069 320
EP-A- 0 154 200
EP-A- 0 218 160

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).

EP 0 537 633 B1

Printed by Rank Xerox (UK) Business Services
2.13.9/3.4

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von aufgerauhten und anodisierten Flachdruckplatten zur Reduktion des Abbaus der Metalloxidschicht, die sich während der Anodisierung ausbildet, und danach hergestellte Flachdruckplatten.

Aus der EP-A 0 069 320 ist ein Verfahren zur Herstellung von Offset-Druckplatten bekannt, deren Trägermaterial chemisch-mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes Aluminium oder eine seiner Legierungen ist, wobei das Aluminium eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht aufweist. Auf einer der beider Oberflächen des Trägermaterials befindet sich eine hydrophile Beschichtung aus mindestens einem salzartigen hydrophilen organischen Polymeren, das ein komplexartiges Umsetzungsprodukt aus a) einem wasserlöslichen organischen Polymeren mit sauren Phosphor oder Schwefel enthaltenden funktionellen Gruppen, wie z.B. Polyvinylphosphon- oder Polyvinylsulfonsäure und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations ist. Die Hydrophilierung durch ein derartiges komplexartiges Umsetzungsprodukt aus den Komponenten a) und b) kann auch unmittelbar auf dem Trägermaterial erfolgen, indem dieses nacheinander in eine wäßrige Lösung der Komponente a) und eine-wäßrige Lösung der Komponente b) getaucht wird. Nach der Hydrophilierung erfolgt bei diesem Verfahren das Aufbringen einer strahlungs- bzw. fotoempfindlichen Schicht.

In der EP-A 0 218 160 ist ein Trägermaterial für eine lithografische Druckplatte aus anodisiertem Aluminium beschrieben, die eine Anodisierschicht, eine Silikatschicht in Kontakt mit der Anodisierschicht und eine Metallsalzschicht trägt, die wiederum in Kontakt mit der Silikatschicht ist. Die Metallsalzschicht besteht aus einem Metallsalz der Formel MX, in der M ein Metall ist, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Zink, Magnesium, Nickel und Chrom besteht, und X ein Anion ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Acetat, Chlorid und Borat. Das Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials umfaßt die Schritte des Kontaktierens einer anodisierten Aluminiumplatte mit einem Silikatmaterial und die Kontaktierung der silikatisierten Platte mit dem voranstehend erwähnten Metallsalz.

Für die Aluminiumträger der vorsensibilisierten Flachdruckplatten können Bänder, Platten oder Folien verwendet werden, die mit positiv oder negativ arbeitenden strahlungsempfindlichen Beschichtungen versehen sind.

Folgende strahlungsempfindliche Beschichtungen werden üblicherweise hierfür eingesetzt:

- positiv oder negativ arbeitende Diazoverbindungen,
- negativ arbeitende Mischungen aus olefinisch ungesättigten Verbindungen und Photoinitiatoren und
- positiv arbeitende Mischungen mit Fotohalbleitern.

Als Filmbildner enthalten diese Beschichtungen Polymere mit funktionellen Einheiten, die die Entwicklung der Beschichtungen nach der bildmäßigen Belichtung und gegebenenfalls weiteren Verarbeitungsschritten, wie Temperung oder Betonerung, in den wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen sicherstellen. Beispiele solcher funktioneller Einheiten sind -COOH, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, -SH, -OH und $-NH_2$.

Als alkalische Komponenten enthalten die Entwicklerlösungen neben weiteren Inhaltsstoffen, wie Tensiden, Hydrotropen, Lösemitteln, Komplexbildnern etc., in der Regel Alkalisilikate. Silikate besitzen den Vorteil, daß sie die im Eloxierschritt aufgebaute Al_2O_3-Schicht der Trägeroberfläche deutlich weniger als andere alkalische Agenzien angreifen.

Dennoch treten in der Praxis Probleme auf, und zwar insbesondere derart, daß das auf der Vorder- und Rückseite des Aluminiumträgers gebildete Al_2O_3 im Entwicklungsprozeß einem zum Teil starken Abbau unterliegt. Dabei entsteht insbesondere auf der Rückseite des Aluminiumträgers, die nur einen relativ dünnen Oxidbelag aufweist, ein gelartiger Belag, der sich auf den Abquetschwalzen der Entwicklungsgeräte ansammelt und von dort auf die entwickelten Flachdruckformen rückübertragen werden kann. Um die hieraus resultierenden Störungen im Druckprozeß zu vermeiden, ist es daher unvermeidlich, dieser Verschmutzung durch regelmäßige Reinigung der Entwicklungsgeräte vorzubeugen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, daß der Abbau des Oxidbelags auf der Vorder- und Rückseite des Aluminiumträgers und die dadurch bedingten Verschmutzungen der Druckformen sowie der Entwicklungsgeräte vermieden bzw. wirksam reduziert werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Behandlung von aufgerauhten und anodisierten Flachdruckplatten zur Reduktion des Abbaus der Metalloxidschicht, die sich während der Anodisierung ausbildet, in der Weise gelöst, daß das Verfahren die aufeinanderfolgenden Schritte Hydrophilierung der Flachdruckplatte mit Polyvinylphosphonsäure und Behandlung der hydrophilierten Flachdruckplatte mit einer Salzlösung aus zwei- oder mehrwertigen Kationen umfaßt, die eine Konzentration von mindestens 0,02 Mol/l aufweist, wobei die Salzlösung ein Salz aus der Gruppe $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, Ca-Acetat, $SrCl_2$, Sr-Lävulinat, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $ScCl_3$, $Sc_2(SO_4)_3$, $LaCl_3$, $La(NO_{3)3}$, $TiCl_3$, VSO_4, $CrCl_2$, $MnBr_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $SnCl_2$ oder Pb-Acetat enthält.

Die weitere Ausgestaltung der Erfindung geschieht durch die Verfahrensschritte Beschichten der Flachdruckplatte mit einer strahlungsempfindlichen Schicht, Belichten dieser Schicht und Entwickeln der belichteten Schicht mit einer wäßrig-alkalischen Lösung.

Kationenkonzentrationen unterhalb von 0,02 mol/l - wie sie beispielsweise in hartem Wasser vorliegen - zeigen keine hinreichende Wirksamkeit in der Verbesserung der Alkalistabilität der Eloxalschicht. Der bevorzugte Konzentrati-

onsbereich liegt zwischen 0,04 und 0,4 mol/l.

Als besonders geeignete Kationen sind die zwei- bzw. dreiwertigen Ionen der Elemente der 2. und 3. Hauptgruppe und der 3. Nebengruppe des Periodensystems zu nennen. Jedoch zeigen auch die zwei- bzw. dreiwertigen Kationen von V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn und Pb eine gute Wirksamkeit.

Als Anionen eignen sich grundsätzlich sowohl anorganische als auch organische, mono- wie polyvalente Anionen, wobei die Auswahl insbesondere von der Löslichkeit der entsprechenden Salze bestimmt wird.

Die Behandlung der Rückseite des Aluminiumträgers mit der Salzlösung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 20 und 90 °C in Zeiten zwischen einer Sekunde und einer Minute.

Die Applizierung der Salzlösung erfolgt mittels der üblichen Techniken, z.B. Sprühen, Spülen oder Tauchen, am einfachsten nach der Hydrophilierung der Vorderseite und vor Aufbringung der lichtempfindlichen Beschichtung. Die Spülung der Rpückseite kann auch nach dem Aufbringen der lichtempfindlichen Beschichtung vorgenommen werden. Eine Trocknung nach der Behandlung mit der Salzlösung bei Temperaturen zwischen 50 und 250 °C kann vorteilhaft sein.

Die weitere Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich aus den Verfahrensmaßnahmen der Ansprüche 11 bis 15.

Für die sonstigen Behandlungsschritte der Trägeroberfläche, wie Beizung, Aufrauhung, Zwischenbeizung und Eloxierung, ergeben sich in bezug auf den Stand der Technik keine weiteren Besonderheiten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Flachdruckplatten zeichnen sich dadurch aus, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm beschichtet ist und daS der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung gebildet wird. Die Ausgestaltung weiterer Flachdruckplatten nach der Erfindung ergibt sich aus den Ansprüchen 16 bis 19.

Der Vorteil des Verfahrens und der danach hergestellten Flachdruckformen liegt darin, daß durch die Behandlung mit der Salzlösung der Angriff der wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung auf die Oxidschicht auf der Vorder- und Rückseite des Trägermaterials unterbunden, wird.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern im Detail den Gegenstand der Erfindung und sind den Verglelchsbeispielen gegenübergestellt.

1. Beispiele für die Behandlung der Oxidschicht nach der Hydrophilierung mit unterschiedlichen Salzlösungen bei gleicher Temperatur

Ein walzblankes Aluminiumband der Stärke 0,3 mm wird in NaOH gebeizt, in Salzsäure elektrolytisch aufgerauht (Rz-Wert nach DIN 4768: 5,0 µm), in Schwefelsäure eloxiert (Oxidgewicht auf der Vorderseite 4,0 g/m^2, am Rand der Rückseite 1,7 g/m^2, in der Mitte der Rückseite 0,3 g/m^2) und mit Polyvinylphosphonsäurelösung entsprechend der DE-B 16 21 478 hydrophiliert. Danach wird das Aluminiumband mit verschiedenen 0,02 bis 0,4 molaren Salzlösungen (siehe Tabelle 1) 1 bis 60 s bei 20 bis 90 °C besprüht und dann mit einer Kopierlacklösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,
b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder - 5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,
c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildendende Verbindung,
d) ein kationischer Farbstoff und
e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Kopierlacklösung folgende Bestandteile:

5,00 Gew.-%	Kresol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem Molekulargewicht (Mw) nach GPC von 10000 (Polystyrol-Standard),
1,20 Gew.-%	Veresterungsprodukt von 3 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonyl-chlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,
0,15 Gew.-%	1.2-Naphthochinon -2-dazid-4-sulfo-nylchlorid,
0,05 Gew.-%	Victoriareinblau (C.I. 44045) und
ad 100 Gew.-%	eines Lösemittelgemisches aus Methylethylketon und Propylenglykolmonomethylether (40/60).

Der Kopierlackfilm wird eine Minute lang bei 125 °C getrocknet. Das Filmgewicht beträgt 1 bis 3 g/m^2, insbesondere 2,4 g/m^2.

Die vorsensibilisierten Flachdruckplatten werden zu Druckformen verarbeitet. Die Platten werden in einem Vakuum-Kontaktkopierrahmen durch Evakuieren mit einem Testbild kontaktiert, mit einer 5-kW-metallhalogeniddotierten Quecksilberdampflampe im Abstand von 110 cm so belichtet, daß nach Entwicklung eine offene Stufe 4 im UGRA-Offset-Testkeil resultiert, was einer Hochbelichtung zur Filmkanteneliminierung entspricht.

Danach wird eine Minute lang bei 25 °C in einem Entwicklungsgerät (VA 86 der Hoechst AG) mit einem Kaliumsi-

likat-Entwickler, der einen Gesamtalkaligehalt von 0,95 mol/l aufweist, entwickelt.

Es erfolgt eine Beurteilung durch Augenscheinnahme, inwieweit es beim Entwicklungsprozeß zu einem Abbau der Oxidschicht des Trägermaterials kommt. Visuell macht sich der Abbau in Form eines weißen, streifigen Belags auf der Rückseite des Trägermaterials bemerkbar.

Das Bewertungsschema in der nachfolgenden Tabelle 1 lautet wie folgt:

(+) = starker Oxidabbau
(0) = leichter Oxidabbau (d.h. vor allem im Randbereich der Rückseite)
(-) = Oxidabbau nicht feststellbar

Tabelle 1

Beispiele	Salz	Bewertung
1- 1	$MgCl_2$	-
1- 2	$Mg(NO_3)_2$	-
1- 3	$CaCl_2$	-
1- 4	$Ca(NO_3)_2$	-
1- 5	Ca-Acetat	-
1- 6	$SrCl_2$	-
1- 7	Sr-Lävulinat	-
1- 8	$BaCl_2$	-
1- 9	$Ba(NO_3)_2$	-
1-10	$ScCl_3$	-
1-11	$Sc_2(SO_4)_3$	-
1-12	$LaCl_3$	-
1-13	$La(NO_3)_3$	-
1-14	$TiCl_3$	-
1-15	VSO_4	-
1-16	$CrCl_2$	-
1-17	$MnBr_2$	-
1-18	$NiCl_2$	-
1-19	$CuCl_2$	-
1-20	$ZnSO_4$	-
1-21	$AlCl_3$	-
1-22	$SnCl_2$	-
1-23	Pb-Acetat	-
Vergleichsbeispiele	Salz	Bewertung
1-24	ohne Spülung	+
1-25	nur VE-Wasser	+

2. Beispiele für die Behandlung der Oxidschicht nach der Hydrophilierung mit der gleichen Salzlösung bei unterschiedlichen Temperaturen

Eine in Salpetersäure elektrolytisch aufgerauhte (Rz-Wert nach DIN 4768: 3,2 µm), in Schwefelsäure eloxierte (Oxidgewicht auf der Vorderseite 2,0 g/m^2, am Rand der Rückseite 1,2 g/m^2, in der Mitte der Rückseite 0,2 g/m^2) Aluminiumfolie der Stärke 0,3 mm wird mit Polyvinylphosphonsäure entsprechend der DE-B 16 21 478 hydrophiliert, 1 bis 60 s bei verschiedenen Temperaturen (siehe Tabelle 2) in eine Ca-Salzlösung mit mehr als 0,02 mol/l, z. B. in 0,15 molare $CaCl_2$-Lösung, getaucht, 15 s bei 120 °C getrocknet und dann mit einer Kopierlacklösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,
b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,
c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildendende Verbindung,
d) einen kationischen Farbstoff und
e) einen Kieselsäurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3 bis 5 µm,
f) ein Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten und
g) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Kopierlacklösung folgende Bestandteile:

4,80 Gew.-%	Kresol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem Molekulargewicht (Mw) nach GPC von 10000 (Polystyrol-Standard),
1,05 Gew.-%	Veresterungsprodukt von 3 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon,
0,05 Gew.-%	2-(4-Styrylphenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin,
0,10 Gew.-%	Kristallviolett (C.I. 42555) und
1,00 Gew.-%	Kieselsäurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3,9 µm,
0,10 Gew.-%	Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten,
ad 100 Gew.-%	eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran und Propylenglykolmonomethylether (55/45).

Der Kopierlackfilm wird 1 Minute bei 125 °C getrocknet. Das Filmgewicht beträgt 1,8 g/m^2.

Die Verarbeitung der gefertigten Flachdruckplatten mit einer umkehrbaren Positivschicht geschieht folgendermaßen:

- Belichtung in einem Kopierrahmen wie in den Beispielen unter Punkt 1) durch eine Testvorlage, 60 s lang,
- 1-minütige Temperung bei 135 °C in einem Durchlaufofen,
- Abkühlung durch Umluftkühlung, 10 s lang,
- Ausbelichtung ohne Vorlage mit UV-A-Leuchtstofflampen einer Strahlungsleistung von 240 Watt, 30 s lang in einem Durchlaufgerät,
- Entwicklung in einem Gerät wie in den Beispielen unter Punkt 1) bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit der Druckplatten von 0,5 m/min.

Zur Entwicklung wird ein Kaliumsilikat-Entwickler entsprechend der DE-A 40 27 299 mit einem Gesamtalkaligehalt von 1,3 mol/l und einem Gehalt an Polyglykol-1000-dicarbonsäure von 0,6 Gew.-% eingesetzt.

Untersucht wird neben dem Kriterium Oxidabbau, der wie in den Beispielen unter Punkt 1) bewertet wird, das kopiertechnische Verhalten, d.h. Lichtempfindlichkeit, Wiedergabe, Farbschleier, Unterstrahlungsanfälligkeit, und das drucktechnische Verhalten, d.h. Freilaufen, Wasserbedarf, Auflage, der so gefertigten Flachdruckplatten.

Tabelle 2

Beispiele	Temperatur in °C	Oxidabbau	Verhalten Kopie/Druck
2- 1	20	-	keine Nachteile gegenüber Standard
2- 2	30	-	"
2- 3	40	-	"
2- 4	50	-	"
2- 5	60	-	"
2- 6	70	-	"
2- 7	80	-	"
2- 8	90	-	"
Vergleichsbeispiel			
2- 9	ohne Spülung	+	Standard

3. Beispiele für die Behandlung der Oxidschicht nach dem Aufbringen der strahlungsempfindlichen Schicht mit unterschiedlichen Konzentrationen der gleichen Salzlösung

Ein gemäß den Beispielen unter Punkt 1) gefertigter Flachdruckplattenträger wird nach der Hydrophilierung mit einer Lösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

a) eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,
b) ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel mit einer Säurezahl größer 10,
c) einen Photoinitiator,
d) einen Farbstoff und
e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Lösung folgende Bestandteile:

3,00 Gew.-%	Trimethylolpropantriacrylat,
10,00 Gew.-%	Copolymer aus Mehylmethacrylat und Methacrylsäure mit einer Säurezahl von 190 und einem Molekulargewicht (Mw) nach GPC von 50000 (Polystyrol-Standard),
0,05 Gew.-%	Dibenzalaceton,
0,05 Gew.-%	9-Phenylacridin,
0,10 Gew.-%	eines Azofarbstoffs aus 2,4-Dinitro-6-Chlor-Benzoldiazoniumchlorid und 2-Methoxy-5-Acetylamino-N-Cyanoethyl-N-Hydroxyethyl-Anilin und
ad 100 Gew.-%	Ethylenglykolmonomethylether.

Der Kopierlackfilm wird zwei Minuten lang bei 125 °C getrocknet und besitzt ein Schichtgewicht von 3,0 g/m^2.
Danach wird die Rückseite der Trägerfolie mit Ca-Salzlösungen, z. B. $Ca(NO_3)_2$-Lösungen verschiedener Konzentrationen (Tabelle 3), bei 20 bis 90 °C zwischen 1 und 60 s besprüht und dann auf die Vorderseite als SauerstoffNachdiffusionssperrschicht folgende Lösung aufgebracht:

2,20 Gew.-%	Polyvinylalkohol mit einem Restacetylgruppengehalt von 10,7 %, dessen 4%ige wäßrige Lösung eine Viskosität von 8 mPas besitzt (Mowiol 8-88 der Hoechst AG),
0,02 Gew.-%	sec. -Natrium-Alkansulfonat (Hostapur SAS der Hoechst AG),
0,02 Gew.-%	Chloracetamid und
ad 100 Gew.-%	VE-Wasser.

Nach 1-minütiger Trocknung bei 125 °C besitzt die Sperrschicht ein Schichtgewicht von 2,0 g/m^2.

Die so erhaltenen vorsensibilisierten Flachdruckplatten werden wie in den Beispielen unter Punkt 1) 35 s belichtet und dann in einem Entwicklungsgerät wie in den Beispielen unter Punkt 1) mit einer vorgeschalteten VE-Wasser-Spülung der Vorderseite zur Entfernung der PVAl-Deckschicht bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 0,6 m/min in einem Kaliumsilikat-Entwickler mit einem Gesamtalkaligehalt von 0,55 mol/l und einem Gehalt an nichtionischem Netzmittel (Kokosfettalkohol-Polyoxyethylenether mit ca. 8 Oxyethyleneinheiten (Genapol C080 der Hoechst AG)) von 1 g/l entwickelt.

Der Oxidabbau wird wiederum wie in den Beispielen unter Punkt 1) bewertet.

Tabelle 3

Beispiele	Salzkonzentration	Oxidabbau
3-1	0,02 mol/l	-
3-2	0,04 mol/l	-
3-3	0,10 mol/1	-
3-4	0,20 mol/l	-
3-5	0,40 mol/l	-
Vergleichsbeispiele		
3-6	ohne Spülung	+
3-7	0 mol/l	+
3-8	0,001 mol/l	0
3-9	0,01 mol/l	0

Mit einer Reihe von Einstellungen wird ein Entwicklererschöpfungstest bis zu einer Beladung von 3 m^2 Druckplatten/1 l Entwickler durchgeführt. Bei Vergleichsbeispiel 3-7 zeigt sich danach ein starker und bei 3-8 ein leichter Belag auf den Abquetschwalzen, während bei Beispiel 3-3 kein Belag sichtbar ist.

4. Beispiele von elektrophotographischen Druckformen für die unterschiedlich lange Behandlung der Oxidschicht nach der Hydrophilierung mit der gleichen Salzlösung

Ein wie in den Beispielen unter Punkt 1) bearbeiteter Flachdruckplattenträger wird nach der Hydrophilierung verschieden lang (Tabelle 4) in 0,02 bis 0,4 molare Sr-Salzlösung getaucht und dann mit einer Lösung beschichtet, die folgende Bestandteile enthält:

a) einen organischen Photoleiter,
b) ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel,
c) einen Farbstoff und
d) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 100 °C.

In einem speziellen Ausführungsbeispiel enthält die Beschichtungslösung folgende Bestandteile:

5,00 Gew.-%	2,5-Bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol,
5,00 Gew.-%	Kresol-Formaldehyd-Novolakharz (entsprechend den Beispielen 1),
0,01 Gew.-%	Rhodamin FB (C.I. 45170) und
ad 100 Gew.-%	Ethylenglykolmonomethylether.

Die Schichten werden zwei Minuten lang bei 125 °C getrocknet und haben ein Schichtgewicht von 5 g/m^2.

Die so gefertigten, nach dem elektrophotographischen Prinzip arbeitenden Flachdruckplatten werden im Dunkeln mit einer Corona auf -500 V aufgeladen, in Projektion mit 8 Halogenlampen mit je 500 Watt 30 s lang belichtet. Das entstandene latente Ladungsbild wird mit Hilfe einer Magnetwalze mit einem handelsüblichen Toner/Carrier-Gemisch betonert. Nach Wärmefixierung des Toners werden die Nichtbildstellen mit folgender Lösung entfernt:

Na_2SiO_3	2,0 Gew.-%
NaOH	0,2 Gew.-%
Ethylenglykol	15,0 Gew.-%
n-Propanol	10,0 Gew.-%

Untersucht wird, inwieweit es beim 5 Minuten erfordernden Entschichtungsvorgang zu einem Angriff auf die Oxidschicht des Trägers kommt.

Tabelle 4

Tauchzeit in Sekunden	Oxidabbau
0	+
1	-
2	-
5	-
10	-
60	-

Wie der Tabelle 4 zu entnehmen ist, kommt es nur beim Unterlassen einer Behandlung mit der Salzlösung zu einem erheblichen oxidabbau, während schon ein sehr kurzes Eintauchen in die Salzlösung (1 s) den Oxidabbau unterbindet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von aufgerauhten und anodisierten Flachdruckplatten zur Reduktion des Abbaus der Metalloxidschicht, die sich während der Anodisierung ausbildet, umfassend die aufeinanderfolgenden Schritte Hydrophilierung der Flachdruckplatte mit Polyvinylphosphonsäure und Behandlung der hydrophilierten Flachdruckplatte mit einer Salzlösung aus zwei- oder mehrwertigen Kationen, die eine Konzentration von mindestens 0,02 mol/l aufweist, wobei die Salzlösung ein Salz aus der Gruppe $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, Ca-Acetat, $SrCl_2$, Sr-Lävulinat, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $ScCl_3$, $Sc_2(SO_4)_3$, $LaCl_3$, $La(NO_{3)3}$, $TiCl_3$, VSO_4, $CrCl_2$, $MnBr_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $SnCl_2$ oder Pb-Acetat enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte Beschichten der Flachdruckplatte mit einer strahlungsempfindlichen Schicht, Belichten dieser Schicht und Entwickeln der belichteten Schicht mit einer wäßrig-alkalischen Lösung.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Applizierung der Salzlösung durch Sprühen, Tauchen oder Spülen nach der Hydrophilierung der Vorderseite und vor dem Aufbringen der strahlungsempfindlichen Beschichtung auf die Flachdruckplatte erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseite der Flachdruckplatte zugleich mit der Vorderseite mit der Salzlösung gespült wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Spülung der Rückseite der Flachdruckplatte mit der Salzlösung nach der Hydrophilierung und nach dem Aufbringen der strahlungsempfindlichen Beschichtung erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salzlösung im Bereich von 0,04 bis 0,4 mol/l liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Salzlösung 20 bis 90 °C beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einwirkzeit der Salzlösung zwischen einer Sekunde und einer Minute liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation der Salzlösung ein Ion eines Elements der 2. oder 3. Hauptgruppe oder der 3. Nebengruppe des Periodensystems ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation Calcium ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kation der Salzlösung ein Ion eines Elements aus der Gruppe V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn und Pb ist.

12. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrig-alkalische Lösung Silikat enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flachdruckplatte vor dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Beschichtung zwischen 1 und 60 s in eine mehr als 0,02 molare Ca-Salzlösung bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 90 °C eingetaucht wird.

14. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseite der Flachdruckplatte nach dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Beschichtung zwischen 1 und 60 s bei 20 bis 90 °C mit einer Ca-Salzlösung im Konzentrationsbereich vom 0,02 bis 0,40 mol/l besprüht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Flachdruckplatte nach der Hydrophilierung und vor dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Beschichtung 1 bis 60 s lang in eine 0,02 bis 0,4 molare Sr-Salzlösung eingetaucht wird.

16. Flachdruckplatte, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm mit einem Filmgewicht von 1 bis 3 g/m^2 beschichtet ist und daß der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:

a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,
b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,
c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildendende Verbindung,
d) einen kationischen Farbstoff und
e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

17. Flachdruckplatte, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm mit einem Filmgewicht von 1 bis 3 g/m^2 beschichtet ist und daß der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:

a) ein Kresol-Formaldehyd-Novolakharz,
b) ein Veresterungsprodukt eines 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonylchlorids mit einem Phenolderivat,
c) eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildendende Verbindung,
d) einen kationischen Farbstoff und
e) einen Kieselsäurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3 bis 5 µm,
f) ein Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten und
g) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

18. Flachdruckplatte, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einem Kopierlackfilm, dessen Filmgewicht 1 bis 5 g/m^2 beträgt, beschichtet ist und daß der Kopierlackfilm durch Trocknen einer Kopierlacklösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:

a) eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Doppelbindung,

b) ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel mit einer Säurezahl größer 10,
c) einen Photoinitiator,
d) einen Farbstoff und
e) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 200 °C.

19. Flachdruckplatte, hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumträger der Flachdruckplatte mit einer strahlungsempfindlichen elektrophotographischen Schicht, deren Schichtgewicht 3 bis 8 g/m^2 beträgt, beschichtet ist und daß diese Schicht durch Trocknen einer Beschichtungslösung, die folgende Bestandteile enthält, gebildet ist:

a) einen organischen Photoleiter,
b) ein polymeres, alkalilösliches Bindemittel,
c) einen Farbstoff und
d) ein Lösemittel oder Lösemittelgemisch mit einem Siedepunkt kleiner 100 °C.

Claims

1. Process for the treatment of grained and anodized litho printing plates for reducing the decomposition of the metal oxide layer which forms during the anodizing, comprising the successive steps of making the litho printing plate hydrophilic with polyvinylphosphonic acid and treating the litho printing plate made hydrophilic with a salt solution of divalent or polyvalent cations which has a concentration of at least 0.02 mol/l, in which the salt solution contains a salt from the group $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(N)_3)_2$, calcium acetate, $SrCl_2$, strontium laevulinate, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $ScCl_3$, $Sc_2(SO_4)_3$, $LaCl_3$, $La(NO_{3)3}$, $TiCl_3$, VSO_4, $CrCl_2$, $MnBr_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $SnCl_2$ or lead acetate.

2. Process according to claim 1, characterised by the process steps of coating the litho printing plate with a photo-sensitive layer, exposing this layer and developing the exposed layer with an aqueous-alkaline solution.

3. Process according to claim 2, characterised in that the application of the salt solution takes place by spraying, dipping or washing after the making of the front side hydrophilic and prior to the application of the photo-sensitive coating to the litho printing plate.

4. Process according to claim 3, characterised in that the rear side of the litho printing plate is washed with the salt solution simultaneously with the front side.

5. Process according to claim 2, characterised in that the washing of the rear side of the litho printing plate with the salt solution takes place after the making hydrophilic and after the application of the photo-sensitive coating.

6. Process according to claim 1, characterised in that the concentration of the salt solution lies in the range from 0.04 to 0.4 mol/l.

7. Process according to claim 1, characterised in that the temperature of the salt solution comes to 20 to 90 °C.

8. Process according to claim 1, characterised in that the exposure time of the salt solution is between one second and one minute.

9. Process according to claim 1, characterised in that the cation of the salt solution is an ion of an element of the 2nd or 3rd main group or of the 3rd sub-group of the periodic system.

10. Process according to claim 1, characterised in that the cation is calcium.

11. Process according to claim 1, characterised in that the cation of the salt solution is an ion of an element from the group V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn and Pb.

12. Process according to claim 2, characterised in that the aqueous-alkaline solution contains silicate.

13. Process according to claim 1, characterised in that the litho printing plate is prior to the application of a photo-sensitive coating dipped for between 1 and 60 s in a more than 0.02 mol calcium salt solution at a temperature in the range from 20 to 90 °C.

14. Process according to claim 2, characterised in that the rear side of the litho printing plate is after the application of a photo-sensitive coats sprayed for between 1 and 60 s at 20 to 90 °C with a calcium salt solution in the concentration range from 0.02 to 0.40 mol/l.

15. Process according to claim 1, characterised in that a litho printing plate is after the making hydrophilic and prior to the application of a photo-sensitive coating dipped for 1 to 60 s in a 0.02 to 0.4 mol strontium salt solution.

16. Litho printing plate manufactured by the method according to claims 1 and 2, characterised in that the aluminium support of the litho printing plate is coated with a copying varnish film with a film weight of 1 to 3 g/m^2 and that the copying varnish film is formed by drying of a copying varnish solution which contains the following components:

a) a cresol-formaldehyde-novolak resin,
b) an esterification product of a 1,2-naphthoquinone-2-diazide-4- or -5-sulfonyl chloride with a phenol derivative,
c) a compound forming a strong acid on irradiation,
d) a cationic pigment and
e) a solvent or solvent mixture with a boiling point of less than 200 °C.

17. Litho printing plate manufactured by the method according to claims 1 and 2, characterised in that the aluminium support of the litho printing plate is coated with a copying varnish film with a film weight of 1 to 3 g/m^2 and that the copying varnish film is formed by drying of a copying varnish solution which contains the following components:

a) a cresol-formaldehyde-novolak resin,
b) an esterification product of a 1,2-naphthoquinone-2-diazide-4- or -5-sulfonyl chloride with a phenol derivative,
c) a compound forming a strong acid on irradiation,
d) a cationic pigment and
e) a silica filler with a mean particle size of 3 to 5 μm,
f) a surfactant based on dimethyl siloxane and ethylene oxide units and
g) a solvent or solvent mixture with a boiling point of less than 200 °C.

18. Litho printing plate manufactured by the method according to claims 1 and 2, characterised in that the aluminium support of the litho printing plate is coated with a copying varnish film whose film weight comes to 1 to 5 g/m^2 and that the copying varnish film is formed by drying of a copying varnish solution which contains the following components:

a) a compound with at least one olefinically unsaturated double bond,
b) a polymeric, alkali-soluble binder with an acid number of more than 10,
c) a photoinitiator,
d) a pigment and
e) a solvent or solvent mixture with a boiling point of less than 200 °C.

19. Litho printing plate manufactured by the method according to claims 1 and 2, characterised in that the aluminium support of the litho printing plate is coated with a photo-sensitive electrophotographic layer whose layer weight comes to 3 to 8 g/m^2 and that this layer is formed by drying of a coating solution which contains the following components:

a) an organic photo-conductor,
b) a polymeric, alkali-soluble binder,
c) a pigment and
d) a solvent or solvent mixture with a boiling point of less than 100 °C.

Revendications

1. Procédé de traitement de plaques lithographiques rendues rugueuses et anodisées pour réduire la dégradation de la couche d'oxyde de métal qui se forme pendant l'anodisation, qui comprend successivement les étapes d'hydrophilisation de la plaque lithographique avec de l'acide polyvinylphosphonique et de traitement de la plaque lithographique hydrophilisée avec une solution saline de cations bi-ou polyvalents, qui présente une concentration d'au moins 0,02 mol par litre, où la solution saline contient un sel du groupe $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, acé-

tate de Ca, $SrCl_2$, lévulinate de Sr, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $ScCl_3$, $Sc_2(SO_4)_3$, $LaCl_3$, $La(NO_3)_3$, $TiCl_3$, VSO_4, $CrCl_2$, $MnBr_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $SnCl_2$, ou acétate de Pb.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par les étapes de procédé suivantes : revêtement de la plaque lithographique avec une couche sensible au rayonnement, irradiation de cette couche et développement de la couche irradiée avec une solution aqueuse alcaline.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on réalise l'application de la solution saline par pulvérisation, trempage ou rinçage après l'hydiophilisation de la lace antérieure et avant le dépôt du revêtement sensible au rayonnement sur la plaque lithograhique.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé a ce qu'on rince la face dorsale de la plaque lithographique en même temps que la face antérieure avec la solution saline.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rinçage de la face dorsale de la plaque lithographique avec la solution saline a lieu après l'hydrophilisation et après le dépôt du revêtement sensible au rayonnement.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration de la solution saline est dans le domaine de 0,04 à 0,4 mol/l.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de la solution saline est comprise entre 20 et 90°C.

8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé eu ce qu'on laisse agir la solution saline entre 1 seconde et 1 minute.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cation de la solution saline est un ion d'un élément du deuxième ou troisième groupe principal, ou du troisième sous-groupe du tableau périodique.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cation est le calcium.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cation de la solution saline est un ion d'un élément du groupe V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn et Pb.

12. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution aqueuse alcaline contient du silicate.

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on plonge la plaque lithographique avant le dépôt d'une couche sensible au rayonnement entre 1 et 60 secondes dans une solution saline de Ca plus que 0,02 molaire, à une température dans l'intervalle de 20 à 90°C.

14. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on pulvérise la face dorsale de la plaque lithographique après le dépôt d'une couche sensible au rayonnement entre 1 et 60 secondes entre 20 et 90°C avec une solution saline de Ca dans le domaine de concentration de 0,02 à 0,40 mol/l.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé a ce qu'on plonge une plaque lithographique après l'hydrophilisation et avant le dépôt d'une couche sensible au rayonnement pendant 1 à 60 secondes dans une solution saline de Sr de 0,02 à 0,4 molaire.

16. Plaque lithographique produite par le procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'on recouvre le support d'aluminium de la plaque lithographique d'a film de vernis copiant avec un grammage de film de 1 à 3 g/m^2 et qu'on forme le film de vernis copiant par séchage d'une solution de vernis copiant qui contient les composants suivants :

a) une résine novolaque crésol - formaldéhyde,
b) un produit d'estérification d'un chlorure de 1,2-naphtoquinone-2-diazide-4- ou -5-sulfonyle avec un dérivé de phénol,
c) un composé formant on acide fort par irradiation,
d) un colorant cationique, et
e) un solvant ou un mélange de solvants ayant un point d'ébullition inférieur à 200°C.

17. Plaque lithographique produite par le procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on recouvre le support d'aluminium de la plaque lithographique d'un film de vernis copiant avec un poids de film de 1 à 3 g/m^2 et qu'on forme le film de vernis copiant par séchage d'une solution de vernis copiant, qui contient les composants suivants :

a) une résine novolaque crésol - formaldéhyde,
b) un produit d'estérification d'un chlorure de 1,2-naphtoquinone-2-diazide-4- ou -5-sulfonyle avec a dérivé de phénol,
c) un composé formant par irradiation un acide fort,
d) un colorant cationique, et
e) une charge de silice avec une granulométrie moyenne de 3 à 5, µm,
f) un tensio-actif à base d'unités diméthylsiloxane et oxyde d'éthylène, et
g) un solvant ou un mélange de solvants avec un point d'ébullition inférieur à 200°C.

18. Plaque lithographique produite par le procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le support d'aluminium de la plaque lithographique est revêtu d'un film de venus copiant, dont le poids de film est 1 à 5 g/m^2, et que le film de vernis copiant est obtenu par séchage d'une solution de venus copiant, qui contient les composants suivants :

a) un composé ayant au moins une double liaison oléfinique insaturée,
b) un liant polymère soluble dans les alcalis, avec un indice d'acide supérieur à 10,
c) un photoinitiateur,
d) un colorant, et
e) un solvant ou un mélange de solvants ayant un point d'ébullition inférieur à 200°C.

19. Plaque lithographique produite par le procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le support d'aluminium de la plaque lithographique est revêtu d'une couche électrophotographique sensible au rayonnement, dont le poids de couche est 3 à 8 g/m^2, et qu'on obtient cette couche par séchage d'une solution de revêtement qui contient les composants suivants :

a) un photoconducteur organique,
b) un liant polymère soluble dans les alcalis,
c) un colorant, et
d) un solvant ou un mélange de solvants ayant un point d'ébullition inférieur à 100°C.