

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 069 320

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82105718.9

(51) Int. Cl.³: B 41 N 1/08

(22) Anmeldetag: 28.06.82

(30) Priorität: 06.07.81 DE 3126636

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.01.83 Patentblatt 83:2(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)(72) Erfinder: Mohr, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.
Breitenweg 36
D-6725 Römerborg 2(DE)(72) Erfinder: Frass, Werner, Dr. Dipl.-Chem.
Erbsenacker 37
D-6200 Wiesbaden(DE)

(54) Hydrophilisierte Trägermaterialien für Offsetdruckplatten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Die platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten sind auf der Basis von chemisch, mechanisch und oder elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen aufgebaut, wobei das Aluminium auch eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht aufweisen kann. Auf einer der beiden Oberflächen trägt das Trägermaterial 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 (z. B. Polyvinylphosphon- oder Polyvinylsulfonsäure) und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations ist.

In einem Verfahren zur Herstellung dieses Trägermaterials wird das komplexartige Umsetzungsprodukt in wäßrigen Säuren gelöst auf mindestens eine Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht und das so modifizierte Trägermaterial getrocknet; das komplexartige Umsetzungsprodukt kann aber auch aus den Komponenten a) und b) erst auf dem Trägermaterial erzeugt werden. Das Trägermaterial findet bei der Herstellung von eine lichtempfindliche Schicht aufweisenden Offsetdruckplatten Verwendung.

0069320

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 81/K 036

- 1 -

25. Juni 1982
WLK-Dr.I.-wf

Hydrophilierte Trägermaterialien für Offsetdruckplatten,
ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

- 5 Die Erfindung betrifft platten-, folien- oder bandförmige
Trägermaterialien für Offsetdruckplatten auf der Basis
von Aluminium mit einer hydrophilen Beschichtung, ein
Verfahren zur Herstellung dieser Materialien und die Ver-
wendung der Materialien bei der Herstellung von Offset-
10 druckplatten.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder
vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichte-
ter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer licht-
15 empfindlichen Schicht (Kopierschicht) versehen, mit deren
Hilfe ein druckendes Bild auf photomechanischem Wege
erzeugt wird. Nach Herstellung des druckenden Bildes
trägt der Schichtträger die druckenden Bildstellen und
bildet zugleich an den bildfreien Stellen (Nichtbildstel-
20 len) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithogra-
phischen Druckvorgang.

An einen Schichtträger für lichtempfindliches Material
zum Herstellen von lithographischen Platten sind deshalb
25 folgende Anforderungen zu stellen:

- Die nach der Belichtung relativ löslicher gewordenen
Teile der lichtempfindlichen Schicht müssen durch eine
Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nicht-
30 bildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen
sein.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

- Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber
5 der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.

- Die Haftung der lichtempfindlichen Schicht vor, bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.

10

Als Basismaterial für derartige Schichtträger können Aluminium-, Stahl-, Kupfer-, Messing- oder Zink-, aber auch Kunststoff-Folien oder Papier verwendet werden. Diese Rohmaterialien werden durch geeignete Operationen wie
15 z. B. Körnung, Mattverchromung, oberflächliche Oxidation und/oder Aufbringen einer Zwischenschicht in Schichtträger für Offsetdruckplatten überführt. Aluminium, das heute wohl am häufigsten verwendete Basismaterial für Offsetdruckplatten, wird nach bekannten Methoden durch
20 Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgerauht. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit kann das aufgerauhte Substrat noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen werden.

25

In der Praxis werden die Trägermaterialien oftmals, insbesondere anodisch oxidierte Trägermaterialien auf der Basis von Aluminium, zur Verbesserung der Schichthaftung, zur Steigerung der Hydrophilie und/oder zur Erleichterung
30 der Entwickelbarkeit der lichtempfindlichen Schichten vor

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

dem Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht einem weiteren Behandlungsschritt unterzogen, dazu zählen beispielsweise die folgenden Methoden:

- 5 In der DE-PS 907 147 (= US-PS 2 714 066), der DE-AS 14 71 707 (= US-PS 3 181 461 und US-PS 3 280 734) oder der DE-OS 25 32 769 (= US-PS 3 902 976) werden Verfahren zur Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien auf der Basis von gegebenenfalls anodisch oxidiertem Aluminium
10 beschrieben, in denen diese Materialien ohne oder mit Einsatz von elektrischem Strom mit wäßriger Natriumsilikat-Lösung behandelt werden.

- Aus der DE-PS 11 34 093 (= US-PS 3 276 868) und der DE-PS
15 16 21 478 (= US-PS 4 153 461) ist es bekannt, Polyvinylphosphonsäure oder Mischpolymerisate auf der Basis von Vinylphosphonsäure, Acrylsäure und Vinylacetat zur Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien auf der Basis von gegebenenfalls anodisch oxidiertem Aluminium
20 einzusetzen. Es wird auch der Einsatz von Salzen dieser Verbindungen erwähnt, aber nicht näher spezifiziert.

- Der Einsatz komplexer Fluoride des Titans, Zirkons oder Hafniums gemäß der DE-AS 13 00 415 (= US-PS 3 440 050)
25 führt ebenfalls zu einer zusätzlichen Hydrophilierung von Aluminiumoxidschichten auf Druckplattenträgermaterialien.

- Neben diesen besonders bekanntgewordenen Hydrophilierungsmethoden ist beispielsweise auch noch der Einsatz
30 folgender Polymerer auf diesem Anwendungsgebiet beschrieben worden:

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

In der DE-AS 10 56 931 wird der Einsatz von wasserlöslichen, linearen Mischpolymeren auf der Basis von Alkylvinylethern und Maleinsäureanhydriden in lichtempfindlichen Schichten für Druckplatten beschrieben. Besonders hydrophil sind von diesen Mischpolymeren solche, bei denen die Maleinsäureanhydridkomponente nicht oder mehr oder weniger vollständig mit Ammoniak, einem Alkalihydroxid oder einem Alkohol zur Reaktion gebracht wurde.

10 Aus der DE-AS 10 91 433 ist die Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien auf der Basis von Metallen mit filmbildenden organischen Polymeren wie Polymethacrylsäure oder Natriumcarboxymethylcellulose oder -hydroxyethylcellulose bei Aluminiumträgern oder einem
15 Mischpolymeren aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid bei Magnesiumträgern bekannt.

Zur Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien aus Metallen gemäß der DE-AS 11 73 917 (= GB-PS 907 718) werden
20 zunächst wasserlösliche polyfunktionelle Amino-Harnstoff-Aldehyd-Kunstharze oder sulfonierte Harnstoff-Aldehyd-Kunstharze verwendet, die auf dem Metallträger in einem wasserunlöslichen Zustand ausgehärtet werden.

25 Zur Herstellung einer hydrophilen Schicht auf Druckplattenträgermaterialien wird nach der DE-AS 12 00 847 (= US-PS 3 232 783) auf dem Träger zunächst a) eine wässrige Dispersion eines modifizierten Harnstoff-Formaldehyd-Harzes eines alkylierten Methylol-Melamin-Harzes oder

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

eines Melamin-Formaldehyd-Polyalkylenpolyamin-Harzes
aufgebracht, darauf b) eine wäßrige Dispersion einer
Polyhydroxy- oder Polycarboxyverbindung wie Natriumcarb-
oxymethylcellulose, und abschließend wird die so überzo-
5 gene Unterlage c) mit einer wäßrigen Lösung eines Zr-,
Hf-, Ti- oder Th-Salzes behandelt.

In der DE-AS 12 57 170 (= US-PS 2 991 204) wird ein
Mischpolymeres als Hydrophilierungsmittel für Druckplat-
10 tenträgermaterialien beschrieben, das neben Acrylsäure-,
Acrylat-, Acrylamid- oder Methacrylamid-Einheiten noch
Si-trisubstituierte Vinylsilan-Einheiten enthält.

Aus der DE-OS 14 71 706 (= US-PS 3 298 852) ist der Ein-
15 satz von Polyacrylsäure als Hydrophilierungsmittel für
Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium, Kupfer oder
Zink bekannt.

Die hydrophile Schicht auf einem Druckplattenträgermate-
20 rial gemäß der DE-PS 21 07 901 (= US-PS 3 733 200) wird
aus einem wasserunlöslichen hydrophilen Acrylat- oder
Methacrylat-Homopolymeren oder -Copolymeren mit einer
Wasserabsorption von mindestens 20 Gew.-% gebildet.

25 Zur Verdichtung anodisch oxidierter Aluminiumoberflächen
wird nach der DE-OS 22 11 553 (= US-PS 3 900 370) ein
Verfahren angewendet, in dem bei einer Temperatur von
mindestens 90°C und einem pH-Wert von 5 bis 6,5 eine Lö-
sung aufgebracht wird, die wasserlösliche, mit zweiwertigen
30 Metallen Komplexe bildende Phosphonsäuren oder deren

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

Salze (wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder Amino-trimethylenphosphonsäure) und Ca^{2+} -Ionen enthält; diese Lösungen können auch noch Dextrine enthalten.

5 In der DE-AS 23 05 231 (= GB-PS 1 414 575) wird eine Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien beschrieben, bei der auf den Träger eine Lösung oder Dispersion eines Gemisches aus einem Aldehyd und einem synthetischen Polyacrylamid aufgebracht wird.

10 Aus der DE-OS 23 08 196 (= US-PS 3 861 917) ist eine Hydrophilierung von aufgerauhten und anodisch oxidierten Aluminium-Druckplattenträgern mit Ethylen- oder Methylvinylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Polyacryl-
15 säure, Carboxymethylcellulose, Natrium-poly(vinylbenzol-2,4-disulfonsäure) oder Polyacrylamid bekannt.

In der DE-AS 23 64 177 (= US-PS 3 860 426) wird eine hydrophile Haftschrift für Aluminium-Offsetdruckplatten
20 beschrieben, die zwischen der anodisch oxidierten Oberfläche des Druckplattenträgers und der lichtempfindlichen Schicht angeordnet ist und neben einem Celluloseether noch ein wasserlösliches Zn-, Ca-, Mg-, Ba-, Sr-, Co- oder Mn-Salz enthält. Das Schichtgewicht der hydrophilen
25 Haftschrift an Celluloseether beträgt 0,2 bis 1,1 mg/dm^2 , ein gleiches Schichtgewicht wird auch für die wasserlöslichen Salze angegeben. Das Gemisch aus Celluloseether und Salz wird in wässriger Lösung, gegebenenfalls unter Zusatz eines organischen Lösemittels und/oder eines Ten-
30 sids auf den Träger aufgetragen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

Zur Verdichtung anodisch oxidierter Aluminiumoberflächen gemäß der US-PS 3 572 266 werden nach ihrer Versiegelung wäßrige Lösungen von Acrylsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polymaleinsäure oder Copolymeren von
5 Maleinsäure mit Ethylen oder Vinylalkohol eingesetzt.

Die Hydrophilierungsmittel für Druckplattenträgermaterialien nach der US-PS 4 049 746 enthalten salzartige Reaktionsprodukte aus wasserlöslichen Polyacrylharzen mit
10 Carboxylgruppen und Polyalkylenimin-Harnstoff-Aldehyd-Harzen.

In der GB-PS 1 246 696 werden als Hydrophilierungsmittel für anodisch oxidierte Aluminium-Druckplattenträger
15 hydrophile Kolloide wie Hydroxyethylcellulose, Polyacrylamid, Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Gummi arabicum beschrieben.

Aus der JP-OS 64/23 982 ist eine Hydrophilierung von
20 Metall-Druckplattenträgern mit Polyvinylbenzolsulfonsäure bekannt.

Aus dem Stand der Technik ist auch der Einsatz von solchen Metallkomplexen zur Hydrophilierung von Druck-
25 plattenträgermaterialien bekanntgeworden, die niedermolekulare Liganden aufweisen, dazu zählen beispielsweise:

- Komplexionen aus zwei- oder mehrwertigen Metallkationen und Liganden wie Ammoniak, Wasser, Ethylendiamin,
30 Stickstoffoxid, Harnstoff oder Ethylendiamintetraacetat nach der DE-OS 23 07 396 (= US-PS 4 278 212),

- Eisencyanid-Komplexe wie $K_4[Fe(CN)_6]$ oder $Na_3[Fe(CN)_6]$ in Anwesenheit von Heteropolysäuren wie Phosphormolybdänsäure oder ihren Salzen und von Phosphaten nach der US-PS 3 769 043 oder

5

- Eisencyanid-Komplexe in Anwesenheit von Phosphaten und Komplexbildnern wie Ethylendiamintetraessigsäure für elektrofotografische Druckplatten mit Zinkoxidoberfläche nach der NL-CS 63 09 658 (= US-PS 3 672 365).

10

Alle die oben beschriebenen Methoden sind jedoch mit mehr oder weniger großen Nachteilen behaftet, so daß die so hergestellten Trägermaterialien oft nicht mehr den heutigen Erfordernissen des Offsetdrucks genügen:

15

- So muß nach der Behandlung mit Alkalisilikaten, die zu guter Entwickelbarkeit und Hydrophilie führen, eine gewisse Verschlechterung der Lagerfähigkeit von darauf aufgetragten lichtempfindlichen Schichten hingenommen werden.

20

- Die Komplexe der Übergangsmetalle begünstigen zwar prinzipiell die Hydrophilie von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen, sie haben jedoch den Nachteil, sehr leicht in Wasser löslich zu sein, so daß sie beim Entwickeln der Schicht mit wässrigen Entwicklersystemen, die neuerdings in zunehmendem Maße Tenside und/oder Chelatbildner enthalten, die eine große Affinität zu diesen Metallen besitzen, leicht entfernt werden können. Dadurch wird die Konzentration der Übergangs-

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

metallkomplexe auf der Oberfläche mehr oder weniger stark reduziert, was zu einer Abschwächung der hydrophilen Wirkung führen kann.

- 5 - Bei der Behandlung von Trägern mit wasserlöslichen Polymeren führt deren gute Löslichkeit besonders in wäBrig-alkalischen Entwicklern, wie sie überwiegend zum Entwickeln von positiv arbeitenden lichtempfindlichen Schichten verwendet werden, ebenfalls zur deutlichen
- 10 Abschwächung der hydrophilisierenden Wirkung.
- 15 - Bei Carbonsäuregruppen enthaltenden Polymeren macht sich negativ bemerkbar, daß freie Carboxylatfunktionen mit den Diazokationen von negativ arbeitenden lichtempfindlichen Schichten in Wechselwirkung treten können, so daß nach dem Entwickeln mit organische Lösemittel enthaltenden Entwicklern auf den Nichtbildstellen ein deutlicher Gelbschleier durch zurückgehaltene Diazoverbindungen zurückbleibt.
- 20 - Auch die Kombination eines Gemisches aus einem wasserlöslichen Polymeren wie einem Celluloseether und einem wasserlöslichen Metallsalz führt, da die Schichtgewichte und damit die Schichtstärke relativ hoch gewählt
- 25 wird (s. DE-AS 23 64 177), zu einer verminderten Schichthftung, die sich beispielsweise darin äußern kann, daß beim Entwickeln Teile der Entwicklerflüssigkeit Bildstellen unterwandern.

H O C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Trägermaterialien für Offsetdruckplatten so in ihrer Hydrophilie zu modifizieren, daß diese als Träger für positiv, negativ oder elektrophotographisch arbeitende lichtempfindliche Schichten gleichermaßen geeignet sind, ohne daß dabei die vorgenannten Nachteile bekannter Modifizierungsmethoden auftreten.

Die Erfindung geht aus von den bekannten platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem, gegebenenfalls eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht aufweisendem Aluminium oder einer seiner Legierungen mit einer hydrophilen Beschichtung aus mindestens einem salzartigen hydrophilen organischen Polymeren auf mindestens einer Oberfläche des Trägermaterials. Die erfindungsgemäßen Trägermaterialien sind dann dadurch gekennzeichnet, daß das salzartige hydrophile organische Polymere ein komplexartiges Umsetzungsprodukt aus a) einem wasserlöslichen organischen Polymeren mit sauren, Phosphor oder Schwefel enthaltenden funktionellen Gruppen und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations ist. In den komplexartigen Umsetzungsprodukten sind 1 bis 3, bevorzugt 2, Koordinationsstellen des Metallkations durch die funktionellen Gruppen des Polymeren besetzt, wobei dieses wahrscheinlich als Chelatligand fungiert.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Die zur Herstellung der komplexartigen Umsetzungsprodukte eingesetzten wasserlöslichen Polymeren sind insbesondere Polvinylphosphonsäure, Polyvinylmethylphosphinsäure, ein Phosphorsäureester von Polyvinylalkohol, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylbenzolsulfonsäure, ein Schwefelsäureester von Polyvinylalkohol oder ein Acetal aus Polyvinylalkohol und einem sulfonierten aliphatischen Aldehyd. Diese Verbindungen sind bis auf die Polyvinylmethylphosphinsäure literaturbekannt. Die Polyvinylmethylphosphinsäure wird erstmals in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung P 31 26 627.4 (interne Bezeichnung Hoe 81/K 038) mit dem Titel "Polyvinylmethylphosphinsäure, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung" beschrieben; sie wird hergestellt durch Polymerisation von Vinylmethylphosphinsäure oder deren Salzen in Anwesenheit von Radikalen, durch Einwirkung elektromagnetischer Strahlung oder durch Erwärmung.

Zur Herstellung der komplexartigen Umsetzungsprodukte werden die Metallkationen im allgemeinen in Form ihrer Salze mit Mineralsäure-Anionen oder als Acetate eingesetzt; dabei werden die zwei-, drei- oder vierwertigen, insbesondere die zweiwertigen, bevorzugt. Die Kationen sind insbesondere V^{5+} -, Bi^{3+} -, Al^{3+} -, Fe^{3+} -, Zr^{4+} -, Sn^{4+} -, Ca^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ti^{3+} -, Co^{2+} -, Fe^{2+} -, Mn^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Zn^{2+} - oder Mg^{2+} -Ionen.

In den erfindungsgemäßen komplexartigen Umsetzungsprodukten liegt das Metallkation sowohl in wäßriger Lösung als auch in festem Zustand in der Regel als oktaedrischer Komplex vor, wobei bevorzugt zwei der sechs Koordinations-

stellen von den funktionellen Gruppen des Polymeren besetzt werden und die vier restlichen Koordinationsstellen von Anionen des eingesetzten Salzes, Hydroxylionen, Aminliganden und in Überwiegendem Maße von Wasser oder vollständig mit Wasser besetzt werden. Diese Produkte sind in Abhängigkeit vom Metallkation in mehr oder weniger sauren Medien löslich und werden bei der Neutralisation der sauren Lösung mit Alkalihydroxid oder Ammoniak quantitativ ausgefällt; sie sind in neutralen oder alkalisch-wässrigen und in den üblichen organischen Lösemitteln unlöslich.

Die Herstellung dieser komplexartigen Umsetzungsprodukte kann auf einfache Weise in wässriger Lösung bei Temperaturen von 20° bis 100°C, vorzugsweise bei 25° bis 40°C erfolgen. Zu der wässrigen Polymerlösung wird das Metallsalz gelöst in Wasser, bzw. falls notwendig gelöst in verdünnter Mineralsäure, langsam zugetropft. Dabei tritt die sofortige Umsetzung der Reaktionskomponenten zu den vorher beschriebenen Produkten ein. Der schnelle Reaktionseintritt zeigt sich - in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallkation - in sofort eintretender Farbänderung der Lösung oder durch Niederschlagsbildung. Die treibende Kraft dieser Reaktionen ist vermutlich der Chelateffekt (s. beispielsweise F. A. Cotton und G. Wilkinson, "Anorganische Chemie" 3. Auflage, Verlag Chemie - Weinheim, 1974, Seiten 689/690). Zur Reinigung können die Produkte durch Neutralisieren der Reaktionslösung mit verdünnten Alkalihydroxid- oder Ammoniaklösungen ausgefällt werden, wobei die nicht-umgesetzten Ausgangspro-

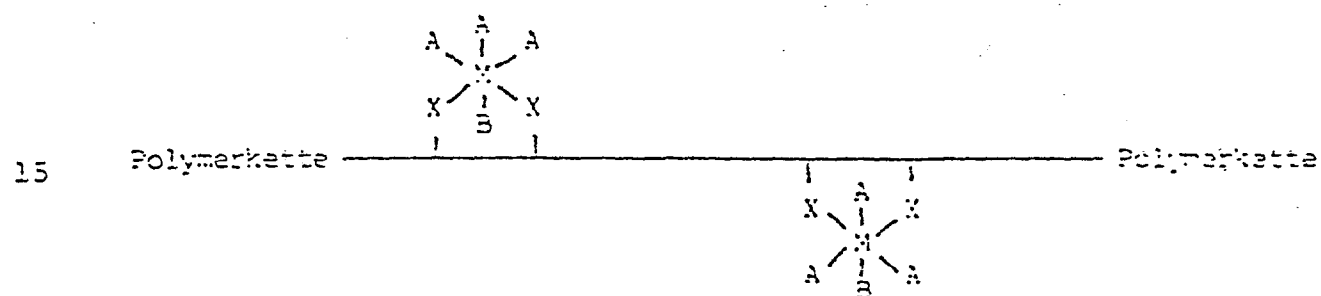
HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
 KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

5 dukte in der Lösung zurückbleiben. Die Ausbeuten dieser Reaktionen liegen über 90 %. Es ist auch möglich, statt der beschriebenen Säureformen der Polymeren deren Salzformen mit einem einwertigen Kation wie Natrium- oder Ammoniumsalz einzusetzen.

Der chemische Aufbau der erfindungsgemäßen Polymer-Metall-Komplexe kann folgendermaßen dargestellt werden:

10



20

wobei insbesondere

M = Zentralion,

X = PO_3H , SO_3 , PCH_3O_2 , OPO_3H oder OSO_3H ,

25

im Falle von 2-wertigen Metallkationen

A = B = H_2O oder

im Falle von 3-wertigen Metallkationen

30 A = H_2O und

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

$B = \text{NO}_3^-$, Cl^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , CH_3COO^- , OH^- oder ähnliche Anionen

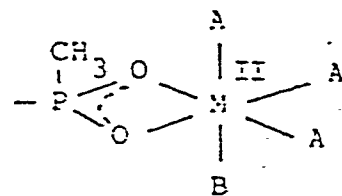
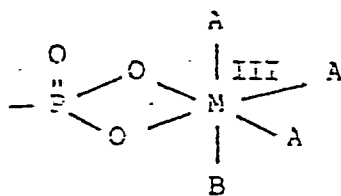
bedeuten.

5

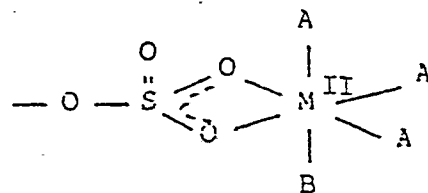
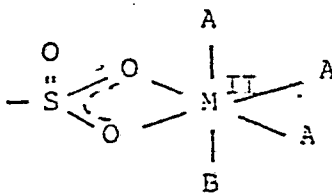
Die angegebene Struktur dürfte vornehmlich in sauren Lösungen vorliegen, bei der Zugabe von wäßrigen Alkalihydroxid- oder Ammoniaklösungen sind an solchen Komplexen eine Vielzahl von Ligandenaustauschreaktionen möglich. Da die funktionellen Gruppen der zur Synthese der komplexartigen Umsetzungsprodukte eingesetzten Polymeren auch selbst als zweizählige Liganden mit dem Metallkation in Wechselwirkung treten können, sind auch folgende Komplexstrukturen als Reaktionsprodukte möglich:

15

20



25



30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Derartige Chelatkomplexe entstehen insbesondere, wenn man die Polymerlösung zu einem Überschuß des Metallsalzes langsam zugibt.

- 5 Zur Behandlung der Substrate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden bevorzugt die isolierten und getrockneten komplexartigen Umsetzungsprodukte in 0,1 bis 10 %igen, insbesondere 0,5 bis 3 %igen Mineralsäuren, vorzugsweise Phosphor-
10 säure, in Konzentrationen von 0,05 bis 5 %, insbesondere in Konzentrationen von 0,1 bis 1 %, gelöst.

- Die Behandlung dieser Substrate mit den Lösungen der komplexartigen Umsetzungsprodukte wird zweckmäßigerweise
15 durch Tauchen von Formaten oder durch Durchführen des Substratbandes durch ein Bad dieser Lösungen durchgeführt. Dabei erweisen sich Temperaturen von 20° bis 95°C, vorzugsweise von 25° bis 60°C und Verweilzeiten von 2 sec bis 10 min, vorzugsweise von 10 sec bis 3 min, für den
20 praktischen Einsatz am günstigsten. Eine Steigerung der Badtemperatur begünstigt die Chemisorption der Polymer-Metall-Komplexe auf dem Substrat. Dadurch ist es möglich, insbesondere bei einer kontinuierlichen Bandbehandlung, die Verweilzeiten erheblich zu reduzieren. An die Tauch-
25 behandlung schließt sich dann zweckmäßig ein Spülschritt mit Wasser, vornehmlich mit Leitungswasser, an. Dieser Spülvorgang kann einerseits dazu dienen, überschüssige Behandlungslösung vom Träger zu entfernen, andererseits wird die auf dem Träger befindliche saure Behandlungs-
30 lösung durch Verdünnung mit Wasser so stark in Richtung

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

des Neutralpunktes verschoben, daß die gelösten Komplexe in den Poren des Substrates ausfallen können und somit auf dem Träger fest fixiert sind. Das derart behandelte Substrat wird anschließend zweckmäßig bei Temperaturen
5 von 110° bis 130°C getrocknet.

Die Behandlung des Aluminiumsubstrats kann auch als Zweistufen-Prozeß durchgeführt werden. Dabei wird das Substrat im ersten Schritt beispielsweise in eine 0,2 bis
10 10 %ige, vorzugsweise 0,5 bis 5 %ige wäßrige Lösung des Ausgangspolymeren getaucht. Danach kann das Substrat ohne vorherige Spülung oder Trocknung in ein zweites Bad überführt werden, das eine 0,1 %ige bis gesättigte, vorzugsweise 0,5 bis 10 %ige wäßrige Salzlösung mit den
15 weiter oben aufgeführten mehrwertigen Metallionen enthält. Die Spülung und Trocknung wird wie beim Ein-Stufen-Verfahren durchgeführt. Bei der Zwei-Stufen-Behandlung werden die oben beschriebenen komplexartigen Umsetzungsprodukte auf dem Substrat während der Behandlung gebil-
20 det. Durch diese Verfahrensvariante können auch die in stark sauren Medien schwer löslichen komplexartigen Umsetzungsprodukte von dreiwertigen Metallionen auf das Substrat aufgebracht werden.

25 Eine Bestimmung des Gewichts der aufgetragenen hydrophilen Beschichtung aus dem komplexartigen Umsetzungsprodukt ist problematisch, da bereits geringe Mengen des aufgetragenen Produkts deutliche Effekte zeigen und verhältnismäßig stark in und an der Oberfläche des Träger-
30 materials verankert sind. Es kann jedoch davon ausgegan-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

gen werden, daß die aufgebrachte Menge deutlich unter $0,1 \text{ mg/dm}^2$ liegt, insbesondere unter $0,08 \text{ mg/dm}^2$.

Die so hergestellten erfindungsgemäßen Trägermaterialien
5 können dann mit verschiedenen lichtempfindlichen Schichten zur Herstellung von Offsetdruckplatten beschichtet werden.

Als geeignete Substrate zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trägermaterialien zählen solche aus Aluminium oder
10 einer seiner Legierungen. Dazu gehören beispielsweise:

- "Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h. bestehend aus $\geq 99,5 \%$ Al und den folgenden zulässigen Beimengungen von (maximale Summe von $0,5 \%$)
15 $0,3 \%$ Si, $0,4 \%$ Fe, $0,03 \%$ Ti, $0,02 \%$ Cu, $0,07 \%$ Zn und $0,03 \%$ Sonstigem, oder
- "Al-Legierung 3003" (vergleichbar mit DIN-Werkstoff
20 Nr. 3.0515), d. h. bestehend aus $\geq 98,5 \%$ Al, den Legierungsbestandteilen 0 bis $0,3 \%$ Mg und $0,8$ bis $1,5 \%$ Mn und den folgenden zulässigen Beimengungen von $0,5 \%$ Si, $0,5 \%$ Fe, $0,2 \%$ Ti, $0,2 \%$ Zn, $0,1 \%$ Cu und $0,15 \%$ Sonstigem.

25

Die in der Praxis sehr häufig anzutreffenden Aluminium-trägermaterialien für Druckplatten werden im allgemeinen vor Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht noch mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-
30 Behandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) oder

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wäßrigen HCl- oder HNO₃-Lösungen) aufgerauht. Für die vorliegende Erfindung werden insbesondere Aluminium-Druckplatten mit elektrochemischer Aufrauung eingesetzt.

5

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter in der Aufrauhestufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die Wirkstoff-(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen 5 und 100 g/l, die Stromdichte zwischen 15 und 130 A/dm², die Verweilzeit zwischen 10 und 100 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des zu behandelnden Werkstücks zwischen 5 und 100 cm/sec; als Stromart wird meistens Wechselstrom eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom möglich.

15

Die mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 4 bis 8 µm.

20

Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe R_z ist dann das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken. Die Einzelrauhtiefe ist definiert als der Abstand zweier Parallelen zur mittleren Linie, die innerhalb der Einzelmeßstrecken das Rauheitsprofil am höchsten bzw. am tiefsten Punkt berühren. Die Einzelmeßstrecke ist der fünfte Teil der

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

senkrecht auf die mittlere Linie projizierten Länge des unmittelbar zur Auswertung benutzten Teils des Rauheitsprofils. Die mittlere Linie ist die Linie parallel zur allgemeinen Richtung des Rauheitsprofils von der Form
5 des geometrisch-idealen Profils, die das Rauheitsprofil so teilt, daß die Summe der werkstoffgefüllten Flächen über ihr und der werkstofffreien Flächen unter ihr gleich sind.

10 Nach dem elektrochemischen Aufrauhverfahren schließt sich dann in einer weiteren, gegebenenfalls anzuwendenden Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums an, um beispielsweise die Abriebs- und Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu verbessern. Zur
15 anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von H_2SO_4 enthaltenden wäßrigen
20 Elektrolyten für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (s. dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Francke Verlag - Bern, 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, Seite 395 ff und Seiten
25 518/519; W. Hübner und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3. Auflage, Seiten 137 ff):

- Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in
30 einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

230 g H_2SO_4 pro 1 l Lösung bei 10° bis 22°C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm² während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann
5 dabei auch bis auf 8 bis 10 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 100 g H_2SO_4 /l) verringert oder auch auf 30 Gew.-% (365 g H_2SO_4 /l) und mehr erhöht werden.

- Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen,
10 H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von 166 g H_2SO_4 /l (oder ca. 230 g H_2SO_4 /l) bei einer Betriebstemperatur von 0° bis 5°C, bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm², einer steigenden Spannung von etwa 25 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V
15 gegen Ende der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

Neben den im vorhergehenden Absatz bereits genannten Verfahren zur anodischen Oxidation von Druckplatten-Trägermaterialien können beispielsweise noch die folgenden
20 Verfahren zum Einsatz kommen: die anodische Oxidation von Aluminium in einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten, dessen Al^{3+} -Ionengehalt auf Werte von mehr als 12 g/l eingestellt wird (nach der DE-OS 28 11 396 = US-PS
25 4 211 619), in einem wäßrigen, H_2SO_4 und H_3PO_4 enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-OS 27 07 810 = US-PS 4 049 504) oder in einem wäßrigen, H_2SO_4 , H_3PO_4 und Al^{3+} -Ionen enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-OS 28 36 803 = US-PS 4 229 226). Zur anodischen Oxidation
30 wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1 bis 10 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,0 µm.

Als lichtempfindliche Schichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Belichten, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann. Sie werden entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder direkt vom Verbraucher auf eines der üblichen Trägermaterialien aufgebracht.

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbst-
5 verständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:
10

Positiv arbeitende o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphthochinondiazid-Verbindungen, die beispielsweise in den DE-PSen 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233,
15 1 109 521, 1 144 705, 1 118 606, 1 120 273 und 1 124 817 beschrieben werden.

Negativ arbeitende Kondensationsprodukte aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamindiazoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise
20 in den DE-PSen 596 731, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401, 1 142 871, 1 154 123, den US-PSen 2 679 498 und 3 050 502 und der GB-PS 712 606 beschrieben werden.

Negativ arbeitende Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der DE-OS 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen Typen A(-D)_n und B verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer mindestens zwei aromatische carbo- und/oder heterocyclische Kerne enthaltenden Verbindung, die in saurem Medium an
5 mindestens einer Position zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist. D ist eine an ein aromatisches Kohlenstoffatom von A gebundene Diazoniumsalzgruppe; n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10; und B
10 der Rest einer von Diazoniumgruppen freien Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position des Moleküls zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist.

Positiv arbeitende Schichten nach der DE-OS 26 10 842,
15 die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäure-estergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten.

20 Negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in
25 den US-PSen 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-OSen 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird. Als Photoinitiatoren eignen sich u. a. Benzoin, Benzoinether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chin-
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

oxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Poly-
5 vinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether.

Negativ arbeitende Schichten gemäß der DE-OS 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-
10 Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cycloalkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

15 Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z. B. in den DE-PSen 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische
20 Druckplatten entstehen.

Die aus den erfindungsgemäßen Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und
25 Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt. Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Basisträgermaterialien erfindungsgemäß mit den komplexartigen Umsetzungsproduk-
30 ten behandelt wurden, gegenüber solchen Platten, bei

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 25 -

denen das gleiche Basismaterial mit den entsprechenden Polymeren ohne durchgeführte Umsetzung mit Metallkationen behandelt wurde, durch eine erheblich verbesserte Hydrophilie der Nichtbildbereiche sowie durch eine erhöhte
5 praktische Lichtempfindlichkeit (bessere Schichthaftung) aus.

Es zeigt sich, daß durch die in das Polymer eingebrachten Metallfunktionen folgende vorteilhafte Auswirkungen auf
10 die Eigenschaften von lithographischen Platten erzielt werden:

- 15 - Durch die auch im getrockneten Zustand an das Metallion der Polymer-Metall-Komplexe gebundenen Wassermoleküle besitzen die erfindungsgemäß behandelten Druckformen in den Nichtbildstellen eine sehr gute Affinität zu Wasser (Hydrophilie). Daraus resultiert beim Druckvorgang eine gute farbabstoßende Wirkung, was zum schnellen Freilaufen der Platten in der Druckmaschine führt.
- 20 - Aufgrund der Verankerung der Polymerketten in Kanälen und Poren des Aluminiumoxids sowie der zusätzlichen Wechselwirkung der Metallfunktionen mit dem Aluminiumoxid und der Unlöslichkeit der Polymer-Metall-Komplexe
25 in organischen Lösemitteln, sowie in neutralen und alkalisch-wäßrigen Medien haften die erfindungsgemäß auf den Basisträger aufgebrachten Substanzen sehr gut auf dem Träger, so daß die ursprüngliche Polymer-Metall-Komplex-Konzentration auf dem Träger und somit
30 die Hydrophilie des Trägers auch nach dem Entwicklungs-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

vorgang und während des Druckvorgangs weitgehend erhalten bleibt. Dadurch wird das Auftreten von Tonerscheinungen während des Druckvorgangs und nach Maschinenstillständen weitgehend vermieden.

5

- Durch Wechselwirkungen der Metallfunktionen der erfindungsgemäß auf den Basisträger aufgetragenen Polymer-Metall-Komplexe mit funktionellen Gruppen der anschließend aufgetragenen lichtempfindlichen Schichten wird eine erhöhte Haftung dieser Schichten auf dem Träger erzielt. Dies zeigt sich in der erhöhten praktischen Lichtempfindlichkeit von negativ arbeitenden Schichten, sowie in Steigerungen der Druckauflage bei allen Arten von verwendeten lichtempfindlichen Schichten.

15

In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes bemerkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Teilen im Verhältnis von g zu cm³. Im übrigen wurden folgende Methoden zur Parameterbestimmung in den Beispielen angewandt:

Die Prüfung der Hydrophilie der erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien wird anhand von Randwinkelmessungen gegenüber einem aufgesetzten Wassertropfen durchgeführt, dabei wird der Winkel bestimmt zwischen der Trägersoberfläche und einer durch den Berührungspunkt des Tropfens gelegten Tangente, er liegt im allgemeinen zwischen 0 und 90 Grad. Die Benetzung ist umso besser, je

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 27 -

kleiner der Winkel ist.

Prüfung der Alkaliresistenz der Oberfläche (nach US-PS
3 940 321, Spalten 3 und 4, Zeilen 29 bis 68 und Zeilen 1
5 bis 8):

Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxid-
schicht gilt die Auflösengeschwindigkeit der Schicht in
sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist
umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung
10 braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar
sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auf-
lösegeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen
einer Lösung aus 500 ml H₂O dest., 480 g KOH und 80 g
Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt
15 die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink,
was an einer Schwarzfärbung der Untersuchungsstelle zu
erkennen ist.

Herstellung der komplexartigen Umsetzungsprodukte (Poly-
20 mer-Metall-Komplexe)

Beispiel 1

Es werden 0,2 Mol, bezogen auf eine Vinylphosphonsäure-
einheit, der Polyvinylphosphonsäure in 600 ml Wasser bei
25 25°C gelöst. Zu dieser Lösung werden dann 0,2 Mol
Co(NO₃)₂ gelöst in 200 ml Wasser langsam zugetropft; nach
Beendigung der Zugabe wird eine weitere Stunde gerührt.
Anschließend wird die Reaktionslösung durch langsame Zu-
gabe verdünnter wäßriger NaOH-Lösung neutralisiert, dabei
30 fällt der Kobalt-Komplex als zäher gummiartiger violett-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 28 -

gefärbter Niederschlag quantitativ aus. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet, die überschüssigen Co^{2+} -Ionen verbleiben im
5 Filtrat. Auf die gleiche Weise können auch die anderen Polymeren mit mindestens zweiwertigen Metallkationen umgesetzt werden.

Herstellung von Offsetdruckplatten

10

Beispiel 2

Ein walzblankes Aluminiumband der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrig-alkalischen 2 %igen Beizlösung bei erhöhter Temperatur von etwa 50° bis 70°C entfettet. Die elektro-
15 chemische Aufrauung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom und in einem HNO_3 enthaltenden Elektrolyten, dabei wird eine Oberflächenrauigkeit mit einem R_z -Wert von 6 μm erhalten. Die anschließende anodische Oxidation wird entsprechend dem in der DE-OS 28 11 396 beschriebenen Verfahren in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten
20 durchgeführt, das Oxidgewicht beträgt 3,0 g/m^2 .

Das derart vorbereitete Aluminiumband wird anschließend durch ein 25°C warmes Bad aus einer 0,5 %igen Lösung (in
25 2 %iger H_3PO_4) des Polymer-Metall-Komplexes aus Polyvinylphosphonsäure und Co^{2+} -Ionen geführt. Die Verweilzeit im Bad beträgt 30 sec. Danach wird in einem Spülschritt die überschüssige Lösung mit Leitungswasser entfernt und das Band mit Heißluft bei Temperaturen
30 zwischen 100° und 130°C getrocknet.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 29 -

Zur Herstellung von lithographischen Druckplatten wird dieser Träger mit der folgenden Lösung beschichtet und getrocknet:

- 5 0,7 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol
 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat
 und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphe-
 nylether, ausgefällt als Mesitylensulfo-
 nat,
- 10 3,4 Gew.-Teile 85 %ige Phosphorsäure,
 3,0 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhal-
 ten durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen
 eines Epoxidharzes mit einem Molgewicht
 unterhalb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Ben-
15 zoesäure in Ethylenglykolmonomethylether
 in Gegenwart von Benzyltrimethylammo-
 niumhydroxid,
 0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C. I.
 74 100),
- 20 62,0 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
 30,6 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
 8,0 Vol.-Teile Ethylenglykolmethyletheracetat.

25 Nach dem Belichten durch eine Negativmaske wird mit einer
Lösung von

- 2,8 Gew.-Teile $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$,
 2,8 Gew.-Teile $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$,
 0,9 Gew.-Teile Orthophosphorsäure (85 %ig),
30 0,08 Gew.-Teile phosphoriger Säure,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 30 -

1,6 Gew.-Teile nichtionischem Netzmittel,
10,0 Gew.-Teile Benzylalkohol,
20,0 Gew.-Teile n-Propanol,
60,0 Gew.-Teile Wasser

5
entwickelt.

Die so hergestellte Druckplatte ist zügig und schleierfrei zu entwickeln. Die Nichtbildbereiche zeichnen sich
10 durch eine sehr gute farbabstoßende Wirkung aus. Die Randwinkelmessung gegenüber einem Wassertropfen ergab beim entschichteten Material einen Wert von 18 °, die Druckauflage beträgt 200 000.

15 Beispiel 3

Ein entsprechend dem Beispiel 2 behandeltes Aluminiumband wird mit folgender Lösung beschichtet:

20 6,6 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105° - 120°C nach DIN 53 181),

1,1 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),

25 0,6 Gew.-Teile 2,2'-Bis-(naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5))-dinaphthyl-(1,1')-methan,

0,24 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonchlorid-(4),
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 31 -

0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,
91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen
Ethylenglykolmonomethylether , 5 Vol.-
Teilen Tetrahydrofuran und 1 Vol.-Teil
5 Butylacetat.

Das beschichtete Band wird im Trockenkanal bei Tempera-
turen bis 120°C getrocknet. Die so hergestellten Druck-
platten werden unter einer Positivvorlage belichtet und
10 mit einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung ent-
wickelt:

5,3 Gew.-Teile Natriummetasilikat · 9 H₂O
3,4 Gew.-Teile Trinatriumphosphat · 12 H₂O
15 0,3 Gew.-Teile Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei),
91,0 Gew.-Teile Wasser.

Die erhaltenen Druckformen sind kopier- und drucktech-
nisch fehlerfrei. Die Nichtbildbereiche besitzen eine
20 sehr gute farbabstoßende Wirkung, was sich im schnellen
Freilaufen der Druckform in der Druckmaschine mani-
festiert. Die Druckauflage beträgt 120 000.

Beispiele 4 bis 25 und Vergleichsbeispiele V 1 bis V 6

25 Ein gemäß Beispiel 2 elektrochemisch aufgerauhtes und
anodisiertes Aluminiumblech wird 30 sec bei Raumtempera-
tur in eine der unten angeführten phosphorsauren Polymer-
Metall-Komplexlösungen (0,5 %ig) getaucht, getrocknet und
je ein Muster mit der lichtempfindlichen Schicht aus Bei-
30 spiel 2 sowie je ein Muster mit der lichtempfindlichen

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 32 -

Schicht aus Beispiel 3 beschichtet. Die Ergebnisse der
Trägeruntersuchungen (Randwinkelmessung gegen Wasser,
Zinkattest) sowie der Kopie sind im Vergleich zu Mustern,
welche mit den nicht umgesetzten Ausgangspolymeren behan-
5 delt wurden, in der folgenden Tabelle zusammengestellt.
Die Druckauflagen der nach den erfindungsgemäßen Bei-
spielen hergestellten Platten entsprechen den Auflagen
von Vergleichsbeispiel V 1. In der Tabelle sind auch die
Werte für die Beispiele 2 und 3 aufgenommen worden. In
10 der Tabelle bedeuten:

- 1) Die Ausprüfung der Entwickelbarkeit wurde anhand der
in den Beispielen 2 und 3 eingesetzten lichtempfind-
lichen Schichten (B 2 bzw. B 3) durchgeführt.
- 15 2) Die Auswertung der Spalten "Entwickelbarkeit" und
"farbabstoßende Wirkung" wurde im Vergleich zu dem als
Stand der Technik geltenden Beispiel V 1 (gemäß DE-PS
16 21 478) durchgeführt. Dabei bedeuten:
- 20 --: sehr viel schlechter als der Vergleich V 1
-: schlechter als der Vergleich V 1
o: entspricht dem Vergleich V 1
+: besser als der Vergleich V 1
++: sehr viel besser als der Vergleich V 1
- 25 3) Polyvinylphosphonsäure (PVPS)
- 4) Polyvinylmethylphosphinsäure (PVMPS)
- 30 5) Phosphorsäureester von Polyvinylalkohol (PVA-PE)

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 33 -

6) Polyvinylsulfonsäure (PVSS)

7) Acetal von Polyvinylalkohl mit Butyraldehyd-4-Sulfon-
säure (PVA-AS)

5 8) Polyvinylbenzolsulfonsäure (PVBSS)

10

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 34 -

Beispiel	Umsetzungsprodukt Polymer Kation		Randwinkel (Grad)	Entwickelbarkeit		Farbabweichende Wirkung	2)	Zinkverlust (%)
				B 2	B 3			
2, 3	PVPS	Co ²⁺	14	+	+	+		41
4	PVPS	Ni ²⁺	16	+	+	+		45
5	PVPS	Mn ²⁺	9	+	++	+		46
6	PVPS	Cu ²⁺	14	+	++	+		37
7	PVPS	Zn ²⁺	9	+	++	+		39
8	PVPS	Hg ²⁺	10	+	++	+		42
9	PVPS	Ca ²⁺	9	+	++	+		44
10	PVPS	Sr ²⁺	9	0	+	+		43
11	PVPS	Ba ²⁺	9	0	+	+		46
12	PVPS	V ⁵⁺	11	+	+	+		42
V 1	PVPS	-	47	0	0	0		38
13	PVIPS	Mn ²⁺	25	+	+	++		46
14	PVIPS	Mg ²⁺	21	+	0	+		43
15	PVIPS	Co ²⁺	27	0	0	+		44
V 2	PVIPS	-	53	0	0	-		34
16	PVA-PE ⁵⁾	Al ³⁺	24	0	0	+		45
17	PVA-PE	Co ²⁺	30	0	0	+		43
18	PVA-PE	-	48	0	-	-		38
19	PVSS ⁶⁾	Al ³⁺	18	0	0	+		41
20	PVSS	Fe ³⁺	15	0	+	+		48

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 35 -

Beispiel	Umsetzungsprodukt		Randwinkel (Grad)	(Fortsetzung)			Farbstoffeinde- Wirkung	Zinkattest (Sec)
	Polymer	Metallion		Entwickelbarkeit	1,2)			
					B 2	B 3		
1	PVSS	Zn ²⁺	20	+	+	+	39	
2	PVSS	Co ²⁺	14	0	+	+	41	
3	PVSS	-	53	0	-	-	38	
4	PVA-AS ⁷⁾	Al ³⁺	18	+	+	+	43	
5	PVA-AS	-	61	-	0	-	40	
6	PVSS ⁸⁾	Zn ²⁺	20	0	+	+	40	
7	PVSS	Al ³⁺	17	+	+	++	41	
8	PVSS	-	30	0	0	0	40	
9	unbehandelt	-	81	--	--	--	35	

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E Niederlassung der Hoechst AG

- 36 -

Beispiel 26

Ein elektrochemisch flach aufgerauhtes ($R_z = 3 \mu m$) und anodisiertes Aluminiumblech wird gemäß Beispiel 5 nachbehandelt und beschichtet. Die so hergestellten Druckplatten zeichnen sich durch die gleichen Vorteile, wie in Beispiel 5 angegeben, aus.

Beispiel 27

Ein Aluminiumträger, der durch Bürsten mit einer wäßrigen Schleifmittelsuspension aufgeraut wird, wird gemäß Beispiel 23 nachbehandelt und mit folgender Lösung beschichtet:

0,6 Gew.-Teile des in Beispiel 2 angegebenen Diazonium-
salz-Kondensationsproduktes,

0,06 Gew.-Teile Phosphorsäure (85 %ig)

1,7 Gew.-Teile Polyvinylformal (Molgewicht 30 000, 7 % Hydroxygruppen, 20 bis 27 % Acetatgruppen),

20 2,7 Gew.-Teile einer Dispersion eines Kupfernaphthalocyaninpigments (C. I. 74 160) in Ethylenglykolmethyletheracetat,

95 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether.

25 Die Entwicklung erfolgt mit der folgenden Lösung:

5,7 Gew.-Teile $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,

25,5 Gew.-Teile n-Propanol,

1,1 Gew.-Teile Ethylenglykolmono-n-butylester,

30 0,7 Gew.-Teile Alkyl-polyethoxy-ethanol,

67,0 Vol.-Teile Wasser.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 37 -

Bei gleichen kopiertechnischen Eigenschaften, wie auf
einem gemäß der DE-PS 11 34 093 mit Polyvinylphosphonsäure
behandelten Träger, zeichnet sich die so hergestellte
Druckform durch eine deutlich verbesserte farbabstoßende
5 Wirkung der Nichtbildstellen aus.

Beispiel 28

Ein gemäß Beispiel 13 behandeltes Aluminiumblech wird mit
folgender Lösung beschichtet:

10

10 Gew.-Teile 2,5-Bis-(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-
oxdiazol,

10 Gew.-Teile eines Mischpolymerisats aus Styrol und
Maleinsäureanhydrid mit dem mittleren
15 Molekulargewicht 20 000 und der Säure-
zahl 180,

0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB (C. I. 45 170) in

300 Gew.-Teile eines Gemisches aus 3 Vol.-Teilen

20

Tetrahydrofuran, 2 Vol.-Teilen Ethylen-
glykolmonomethylether und 1 Vol.-Teil
Butylacetat.

Die Schicht wird im Dunklen mittels einer Corona auf etwa
400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wird in
25 einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend
mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler
entwickelt, der durch Dispergieren von 3,0 Gew.-Teilen
Magnesiumsulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pen-
taerythritharzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaf-
30 fingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210°C

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 38 -

erhalten worden war. Nach Entfernen der überschüssigen
Entwicklerflüssigkeit wird die Platte 60 sec in eine
Lösung aus

- 5 35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat $\cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$,
140 Vol.-Teilen Glycerin,
550 Vol.-Teilen Ethylenglykol und
140 Vol.-Teilen Ethanol

- 10 getaucht. Die Platte wird dann mit einem kräftigen Was-
serstrahl abgespült, wobei die nicht mit Toner bedeckten
Stellen der Photoleiterschicht entfernt werden. Die
Platte ist dann druckfertig. Die so hergestellte Flach-
druckform besitzt in den Nichtbildbereichen eine sehr
15 gute farbabstoßende Wirkung.

Beispiel 29

Ein gemäß Beispiel 10 hergestelltes Aluminiumband wird mit
einer Lösung aus

- 20 26,75 Gew.-Teilen einer 8 %igen Lösung des Umsetzungspro-
duktes eines Polyvinylbutyrals mit
einem Molekulargewicht von 70 000 bis
80 000, bestehend aus 71 Gew.-% Vinyl-
25 butyral-, 2 Gew.-% Vinylacetat- und 27
Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, mit Pro-
penylsulfonylisocyanat.
2,14 Gew.-Teilen 2,6-Bis-(4-azido-benzol)-4-methyl-
cyclohexanon,
30 0,23 Gew.-Teilen Rhodamin 6 GDN extra und

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 39 -

0,21 Gew.-Teilen 2-Benzoylmethylen-1-methyl- β -naphtho-
thiazin in

100 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und

50 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran

5

beschichtet. Das Trockengewicht beträgt 0,75 g/m².

Die lichtempfindliche Schicht wird unter einer Negativ-
vorlage 35 sec lang mit einer Metallhalogenid-Lampe von
10 5 kW Leistung belichtet. Die belichtete Schicht wird mit-
tels eines Plüschtampons mit einer Entwicklerlösung fol-
gender Zusammensetzung

5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat

15 1 Gew.-Teil Natriummetasilikat \cdot 5 H₂O

94 Vol.-Teile Wasser

behandelt, wobei die Nichtbildstellen entfernt werden.
Die freigelegten Trägerflächen besitzen eine sehr gute
20 farbabstoßende Wirkung, was sich im schnellen Freilaufen
der Druckplatte in der Druckmaschine manifestiert. Die
Auflagenleistung der Platte in einer Bogenoffsetmaschine
beträgt 170 000 Bogen.

25 Beispiel 30

Ein gemäß Beispiel 2 elektrochemisch aufgerauhtes und
anodisch oxidiertes Aluminiumblech wird während 30 sec
bei 50° C in eine 1 %ige wäßrige Lösung von Polyvinyl-
phosphonsäure getaucht. Beim Herausnehmen des Substrats
30 aus dem Bad wird die überschüssige Lösung oberflächlich

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 40 -

abgerakelt. Anschließend wird das noch feuchte Substrat
in eine 2 %ige wäßrige Lösung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wäh-
rend 30 sec bei Raumtemperatur getaucht, es wird mit
Leitungswasser gespült und mit Heißluft (100 bis 130°C)

5 getrocknet. Das derart behandelte Substrat wird anschlie-
ßend mit der in Beispiel 3 beschriebenen lichtempfindli-
chen Lösung beschichtet, belichtet und entwickelt. Die
so hergestellte Druckplatte ist zügig und schleierfrei
zu entwickeln, die Nichtbildbereiche zeichnen sich durch
10 eine sehr gute farbabstoßende Wirkung aus. Die Rand-
winkelmessung gegenüber einem Wassertropfen ergab auf den
Nichtbildstellen einen Wert von 10°.

15

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 81/K 036

- 41 -

25. Juni 1982

WLK-Dr.I.-wf

Patentansprüche

1. Platten-, folien- oder bandförmige Trägermaterialien für Offsetdruckplatten auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem, gegebenenfalls eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht aufweisendem Aluminium oder einer seiner Legierungen mit einer hydrophilen Beschichtung aus mindestens einem salzartigen hydrophilen organischen Polymeren auf mindestens einer Oberfläche des Trägermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß das salzartige hydrophile organische Polymere ein komplexartiges Umsetzungsprodukt aus a) einem wasserlöslichen organischen Polymeren mit sauren, Phosphor oder Schwefel enthaltenden funktionellen Gruppen und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations ist.

2. Trägermaterialien für Offsetdruckplatten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein bis drei Koordinationsstellen des Metallkations durch die funktionellen Gruppen des Polymeren besetzt sind.

3. Trägermaterialien für Offsetdruckplatten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche organische Polymere Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylmethylphosphinsäure, ein Phosphorsäureester von Polyvinylalkohol, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylbenzolsulfonsäure, ein Schwefelsäureester von Polyvinylalkohol, ein Acetal von Polyvinylalkohol und einem sulfonierten aliphatischen Aldehyd oder eines der Salze dieser Polymeren mit einem einwertigen Kation ist.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 42 -

4. Trägermaterialien für Offsetdruckplatten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkation zwei-, drei- oder vierwertig ist.

5 5. Trägermaterialien für Offsetdruckplatten nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkation ein Bi^{3+} -, Al^{3+} -, Fe^{3+} -, Zr^{4+} -, Sn^{4+} -, Ca^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ti^{3+} -, Co^{2+} -, Fe^{2+} -, Mn^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Zn^{2+} - oder Mg^{2+} -Ion ist.

10 6. Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials für Offsetdruckplatten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das komplexartige Umsetzungsprodukt in wäßrigen Säuren gelöst auf mindestens eine
15 Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht und das so modifizierte Trägermaterial getrocknet wird.

20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das komplexartige Umsetzungsprodukt in einer Konzentration von 0,05 bis 5 Gew.-% in 0,1 bis 10 gew.-%igen wäßrigen Säuren gelöst wird.

25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das komplexartige Umsetzungsprodukt in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew.-% in 0,5 bis 3 gew.-%igen wäßrigen Säuren gelöst wird.

30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure Phosphorsäure eingesetzt wird.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 43 -

10. Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials für
Druckplatten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß das komplexartige Umsetzungsprodukt
aus den Komponenten a) und b) auf dem Trägermaterial er-
5 zeugt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,
daß das Trägermaterial nacheinander in eine wäßrige Lö-
sung der Komponente a) und eine wäßrige Lösung der Kom-
10 ponente b) getaucht wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
daß die erste wäßrige Lösung 0,2 bis 10 Gew.-% der Kom-
ponente a) und die zweite Lösung 0,1 Gew.-% bis zu ihrer
15 Sättigung der Komponente b) enthalten.

13. Verwendung des Trägermaterials nach einem der An-
sprüche 1 bis 5 bei der Herstellung von eine lichtem-
pfindliche Schicht aufweisenden Offsetdruckplatten.

20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 5718

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Y	US-A-4 153 461 (G. BERGHÄUSER) * Ansprüche *	1-6	B 41 N 1/08
Y	US-A-3 468 725 (F. UHLIG) * Ansprüche; Spalte 3, Zeilen 50-67 *	1-6	
Y	FR-A-1 260 899 (GESTETNER) * Zusammenfassung * & GB - A - 895 276 & DE - B - 1 202 293	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			B 41 N 1/08
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-09-1982	Prüfer VANHECKE H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	