

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
11.06.86

⑤① Int. Cl.⁴: **B 41 N 1/08**

④⑦ Anmeldenummer: **82105718.9**

④② Anmeldetag: **28.06.82**

⑤④ **Hydrophillierte Trägermaterialien für Offsetdruckplatten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.**

③⑩ Priorität: **06.07.81 DE 3126636**

⑦③ Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.01.83 Patentblatt 83/2

⑦② Erfinder: **Mohr, Dieter, Dr. Dipl.-Chem., Breitenweg 36,**
D-6725 Römerberg 2 (DE)
Erfinder: **Frass, Werner, Dr. Dipl.-Chem.,**
Erbsenacker 37, D-6200 Wiesbaden (DE)

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.06.86 Patentblatt 86/24

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
FR - A - 1 260 899
US - A - 3 468 725
US - A - 4 153 461

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 069 320 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

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 Verwendung der Materialien bei der Herstellung von Offsetdruckplatten.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer lichtempfindlichen 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 (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.

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

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

- 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 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.

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 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 Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgeraut. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit kann das aufgeraute Substrat noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen werden.

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

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 Basis von gegebenenfalls anodisch oxidiertem Aluminium 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 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 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) führt ebenfalls zu einer zusätzlichen Hydrophilierung von Aluminiumoxidschichten auf Druckplattenträgermaterialien.

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

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.

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 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 zunächst wasserlösliche polyfunktionelle Amino-Harnstoff-Aldehyd-Kunstharze oder sulfonierte Harnstoff-Aldehyd-Kunstharze verwendet, die auf dem Metallträger in einem wasserunlöslichen Zustand ausgehärtet werden.

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 eines Melamin-Formaldehyd-Polyalkylenpolyamin-Harzes aufgebracht, darauf b) eine wäßrige Dispersion einer Polyhydroxy- oder

Polycarboxyverbindung wie Natriumcarboxymethylcellulose, und abschließend wird die so überzogene 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 Mischpolymere als Hydrophilierungsmittel für Druckplattenträgermaterialien beschrieben, das neben Acrylsäure-, Acrylat-, Acrylamid- oder Methacrylamid-Einheiten noch Si-trisubstituierte Vinylsifan-Einheiten enthält.

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

Die hydrophile Schicht auf einem Druckplattenträgermaterial 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 Wasserabworption von mindestens 20 Gew.-% gebildet.

Zur Verdichtung anodisch oxidiertes 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 Lösung aufgebracht wird, die wasserlösliche, mit zweiwertigen Metallen Komplexe bildende Phosphonsäuren oder deren Salze (wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder

Aminotrimethylenphosphonsäure) und Ca^{2+} -Ionen enthält; diese Lösungen können auch noch Dextrine enthalten.

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.

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, Polyacrylsäure, 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 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 Haftschrift an Celluloseether beträgt 0,2 bis 1,1 mg/dm², 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 Tensids auf den Träger aufgetragen.

Zur Verdichtung anodisch oxidiertes Aluminiumoberflächen gemäß der US-PS 3 672 966 werden nach ihrer Versiegelung wäßrige Lösungen von Acrylsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polymaleinsäure oder Copolymeren von Maleinsäure mit Ethylen oder Vinylalkohol eingesetzt.

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

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

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

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

- Komplexionen aus zwei- oder mehrwertigen Metallkationen und Liganden wie Ammoniak, Wasser, Ethylendiamin, Stickstoffoxid, Harnstoff oder Ethylendiamintetraacetat nach der DE-OS 28 07 396 (= US-PS 4 208 212),

- 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

- Eisencyanid-Komplexe in Anwesenheit von Phosphaten und Komplexbildnern wie Ethylendiamintetraessigsäure für elektrofotografische Druckplatten mit Zinkoxidoberfläche nach der NL-OS 68 09 658 (= US-PS 3 672 885).

All 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:

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

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

- Bei der Behandlung von Trägern mit wasserlöslichen Polymeren führt deren gute Löslichkeit besonders in

wäßrig-alkalischen Entwicklern, wie sie überwiegend zum Entwickeln von positiv arbeitenden lichtempfindlichen Schichten verwendet werden, ebenfalls zur deutlichen Abschwächung der hydrophilierenden Wirkung.

- 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.

- 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 wird (s. DE-AS 23 64 177), zu einer verminderten Schichthaftung, die sich beispielsweise darin äußern kann, daß beim Entwickeln Teile der Entwicklerflüssigkeit Bildstellen unterwandern.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Trägermaterialien für Offsetdruckplatten so in ihrer Hydrophilie zu modifizieren, das diese als Träger für positiv, negativ oder elektrographisch 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 hydrophilen organischen Polymeren auf mindestens einer Oberfläche des Trägermaterials. Die erfindungsgemäßen Trägermaterialien sind dann dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile organische Polymere ein komplexen 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 komplexen Umsetzungsprodukten sind 1 bis 3, bevorzugt 2, Koordinationsstellen des Metallkations durch die funktionellen Gruppen des Polymeren besetzt, wobei dieses wahrscheinlich als Chelatligand fungiert.

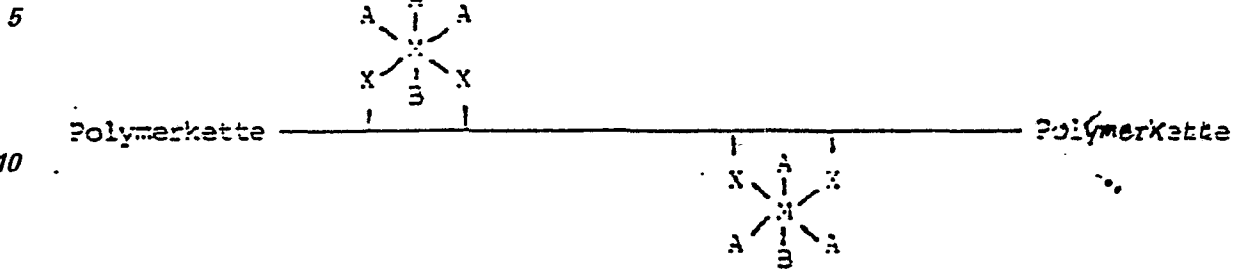
Die zur Herstellung der komplexen Umsetzungsprodukte eingesetzten wasserlöslichen Polymeren sind insbesondere Polvinylphosphonsäure, Polyvinylmethylphosphinsäure, ein Phosphorsäureester von Polyvinylalkohol, Polyvinylsulfonsäure, Polyvinylbenzolsulfonsäure, ein Schwefelsäureester von Polyvinylalkohol 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 komplexen 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 komplexen 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 Koordinationsstellen von den funktionellen Gruppen des Polymeren besetzt werden und die vier restlichen Koordinationsstellen von Anionen des eingesetzten Salzes, Hydroxylionen, Aminliganden und in überliegendem 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 alkalischwäßrigen und in den üblichen organischen Lösemitteln unlöslich.

Die Herstellung dieser komplexen Umsetzungsprodukte kann bei einfache Weise in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20° bis 100°C, vorzugsweise bei 5° 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 Ausgangsprodukte 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:



wobei insbesondere

M = Zentralion,

X = PO₃H, SO₃, PCH₃O₂, OPO₃H oder OSO₃H,

im Falle von 2-wertigen Metallkationen

A = B = H₂O oder

im Falle von 3-wertigen Metallkationen

A = H₂O und

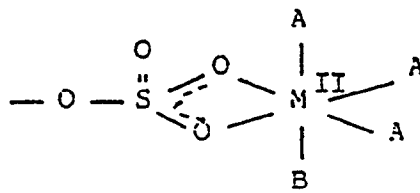
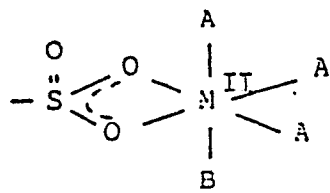
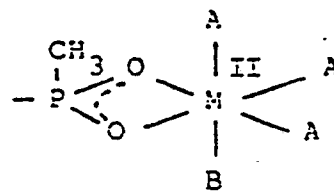
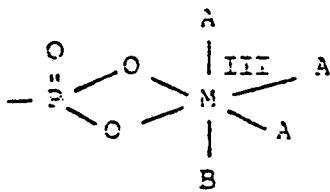
B = NO₃⁻, Cl⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, CH₃COO⁻, OH⁻ oder ähnliche Anionen

bedeuten.

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 komplexen

Umsetzungsprodukte eingesetzten Polymeren auch selbst als zweizählige Liganden mit dem Metallkation in Wechselwirkung treten können, sind auch folgende Komplexstrukturen als Reaktionsprodukte möglich:



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

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

Die Behandlung dieser Substrate mit den Lösungen der komplexen Umsetzungsprodukte wird zweckmäßigerweise 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 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 Tauchbehandlung 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 Behandlungslösung durch Verdünnung mit Wasser so stark in Richtung 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 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 %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 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 komplexen Umsetzungsprodukte auf dem Substrat während der Behandlung gebildet. Durch diese Verfahrensvariante können auch die in stark sauren Medien schwer löslichen komplexen Umsetzungsprodukte von dreiwertigen Metallionen auf das Substrat aufgebracht werden.

Eine Bestimmung des Gewichts der aufgetragenen hydrophilen Beschichtung aus dem komplexen Umsetzungsprodukt ist problematisch, da bereits geringe Mengen des aufgetragenen Produkts deutliche Effekte zeigen und verhältnismäßig stark in und an der Oberfläche des Trägermaterials verankert sind. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die aufgetragene Menge deutlich unter 0,1 mg/dm² liegt, insbesondere unter 0,08 mg/dm².

Die so hergestellten erfindungsgemäßen Trägermaterialien 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 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 %) 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 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.

Die in der Praxis sehr häufig anzutreffenden Aluminiumträgermaterialien für Druckplatten werden im allgemeinen vor Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht noch mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) oder elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wäßrigen HCl- oder HNO₃-Lösungen) aufgeraut. Für die vorliegende Erfindung werden insbesondere Aluminium-Druckplatten mit elektrochemischer Aufrauung eingesetzt.

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.

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

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 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 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.

Nach dem elektrochemischen Aufrauverfahren 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 anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie H₂SO₄, H₃PO₄, H₂C₂O₄, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von H₂SO₄ enthaltenden wäßrigen Elektrolyten für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (s. dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxidation, Francke Verlag - Bern, 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, Seite 395 ff und Seiten 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 einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca. 230 g H₂SO₄ pro 1 l Lösung bei 10° bis 22° C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis 10 Gew.-% H₂SO₄ (ca. 100 g H₂SO₄/l) verringert oder auch auf 30 Gew.-% (365 g H₂SO₄/l) und mehr erhöht werden.

- Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen, H₂SO₄ enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von 166 g H₂SO₄/l (oder ca. 230 g H₂SO₄/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 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 Verfahren zum Einsatz kommen: die anodische Oxidation von Aluminium in einem wäßrigen H₂SO₄ enthaltenden Elektrolyten, dessen Al³⁺-Ionengehalt auf Werte von mehr als 12 g/l eingestellt wird (nach der DE-OS 28 11 396 = US-PS 4 211 619), in einem wäßrigen, H₂SO₄ und H₃PO₄ enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-OS 27 07 810 = US-PS 4 049 504) oder in einem wäßrigen, H₂SO₄, H₃PO₄ und Al³⁺-Ionen enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-OS 28 36 803 = US-PS 4 229 226). Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch 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 geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich 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:

Positiv arbeitende o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphthochinondiazid-Verbindungen, die beispielsweise in den DE-PSen 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233, 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 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 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 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 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, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten.

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 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, Chinoxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether.

Negativ arbeitende Schichten gemäß der DE-OS 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein

Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cycloalkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

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 Druckplatten entstehen.

Die aus den erfindungsgemäßen Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt. Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Basisträgermaterialien erfindungsgemäß mit den komplexen Umsetzungsprodukten behandelt wurden, gegenüber solchen Platten, bei 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 praktische Lichtempfindlichkeit (bessere Schichthaftung) aus.

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

- 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.

- 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 in organischen Lösemitteln, sowie in neutralen und alkalisch-wäßrigen Medien haften die erfindungsgemäß auf den Basisträger aufgetragenen Substanzen sehr gut auf dem Träger, so daß die ursprüngliche Polymer-Metall-Komplex-Konzentration auf dem Träger und somit die Hydrophilie des Trägers auch nach dem Entwicklungsvorgang und während des Druckvorgangs weitgehend erhalten bleibt. Dadurch wird das Auftreten von Tonerscheinungen während des Druckvorgangs und nach Maschinenstillständen weitgehend vermieden.

- 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.

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 Trägeroberfläche und einer durch den Berührungspunkt des Tropfens gelegten Tangente, er liegt im allgemeinen zwischen 0 und 90 Grad. Die Benetzung ist umso besser, je kleiner der Winkel ist.

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

Als Maß für die Alkali-resistenz einer Aluminiumoxidschicht gilt die Auflösengeschwindigkeit der Schicht in sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösengeschwindigkeit 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 die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink, was an einer Schwarzfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist.

Herstellung der komplexen Umsetzungsprodukte (Polymer-Metall-Komplexe)

Beispiel 1 Es werden 0,2 M 1, bezogen auf eine Vinylphosphonsäureeinheit, der Polyvinylphosphonsäure in 600 ml Wasser bei 25°C gelöst. Zu dieser Lösung werden dann 0,2 M 1 CO(NO₃)₂ gelöst in 200 ml Wasser langsam zugegeben; nach Beendigung der Zugabe wird eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung durch langsame Zugabe verdünnter wäßriger NaOH-Lösung neutralisiert, dabei fällt der Kobalt-Komplex als zäher gummiartiger violettgefärbter Niederschlag quantitativ aus. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und bei 60°C im Trockenschrank getrocknet, die überschüssigen Co²⁺-Ionen verbleiben im Filtrat. Auf die gleiche Weise können auch die anderen Polymeren mit mindestens zweiwertigen Metallkationen umgesetzt werden.

Herstellung von Offsetdruckplatten

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 elektrochemische Aufrauung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom und in einem HNO₃ 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 durchgeführt, das

Oxydgewicht beträgt 3,0 g/m².

Das derart vorbereitete Aluminiumband wird anschließend durch ein 25°C warmes Bad aus einer 0,5 %igen Lösung (in 2 %iger H₃PO₄) des Polymer-Metall-Komplexes aus Polyvinylphosphonsäure und CO²⁺-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 zwischen 100° und 130°C getrocknet.

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

0,7 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,

3,4 Gew.-Teile 85 %ige Phosphorsäure,

3,0 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen eines Epoxidharzes mit einem Molgewicht unterhalb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Benzoesäure in Ethylenglykolmonomethylether in Gegenwart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid,

0,44 Gew.-Teile feingemahlene Heliogenblau G (C. I. 74 100),

62,0 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,

30,6 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und

8,0 Vol.-Teile Ethylenglykolmethyletheracetat.

Nach dem Belichten durch eine Negativmaske wird mit einer Lösung von

2,8 Gew.-Teile Na₂SO₄ - 10 H₂O,

2,8 Gew.-Teile MgSO₄ - 7 H₂O,

0,9 Gew.-Teile Orthophosphorsäure (85 %ig),

0,08 Gew.-Teile phosphoriger Säure,

1,6 Gew.-Teile nichtionischem Netzmittel,

10,0 Gew.-Teile Benzylalkohol,

20,0 Gew.-Teile n-Propanol,

60,0 Gew.-Teile Wasser

entwickelt.

Die so hergestellte Druckplatte ist zügig und schleierfrei zu entwickeln. Die Nichtbildbereiche zeichnen sich 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.

Beispiel 3

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

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),

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)-sulfo-chlorid-(4),

0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,

91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vo1.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether, 5 Vo1.-Teilen Tetrahydrofuran und 1 Vo1.-Teil Butylacetat.

Das beschichtete Band wird im Trockenkanal bei Temperaturen bis 120°C getrocknet. Die so hergestellten Druckplatten werden unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

5,3 Gew.-Teile Natriummetasilikat - 9 H₂O

3,4 Gew.-Teile Trinatriumphosphat - 12 H₂O

0,3 Gew.-Teile Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei),

91,0 Gew.-Teile Wasser.

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

Beispiele 4 bis 25 und Vergleichsbeispiele V 1 bis V 6

Ein gemäß Beispiel 2 elektrochemisch aufgerautes und anodisiertes Aluminiumblech wird 30 sec bei Raumtemperatur in eine der unten angeführten phosphorsauren Polymer-Metall-Komplexlösungen (0,5 %ig) getaucht, getrocknet und je ein Muster mit der lichtempfindlichen Schicht aus Beispiel 2 sowie je ein Muster mit der lichtempfindlichen 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 behandelt wurden, in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Druckauflagen der nach den erfindungsgemäßen Beispielen 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 der Tabelle bedeuten:

1) Die Ausprüfung der Entwickelbarkeit wurde anhand der in den Beispielen 2 und 3 eingesetzten lichtempfindlichen Schichten (B 2 bzw. B 3) durchgeführt.

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:

—: 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

3) Polyvinylphosphonsäure (PVPS)

5 4) Polyvinylmethylphosphinsäure (PVMPS)

5) Phosphorsäureester von Polyvinylalkohol (PVA-PE)

6) Polyvinylsulfonsäure (PVSS)

7) Acetal von Polyvinylalkohol mit Butyraldehyd-4-Sulfonsäure (PVA-AS)

8) Polyvinylbenzolsulfonsäure (PVBSS)

10

	Beispiel	Umsetzungsprodukt		Randwinkel (Grad)	Entwickelbarkeit ^{1,2)}		farbabstoßende ²⁾ Wirkung	Zinkattest (sec)
		Polymer	Metallion		B 2	B 3		
15	2,3	PVPS ³⁾	Co ²⁺	14	+	+	++	41
	4	PVPS	Ni ²⁺	16	+	+	++	45
	5	PVPS	Mn ²⁺	9	+	++	++	46
	6	PVPS	Cu ²⁺	14	+	++	++	39
20	7	PVPS	Zn ²⁺	9	+	++	++	39
	8	PVPS	Mg ²⁺	10	+	++	++	42
	9	PVPS	Ca ²⁺	9	+	++	++	44
	10	PVPS	Sr ²⁺	9	o	+	++	43
	11	PVPS	Ba ²⁺	9	o	+	+	46
25	12	PVPS	V ⁵⁺	11	+	+	+	42
	V 1	PVPS	—	47	o	o	o	38
	13	PVMPS ⁴⁾	Mn ²⁺	25	+	+	++	46
	14	PVMPS	Mg ²⁺	21	+	o	+	43
	15	PVMPS	Co ²⁺	27	o	o	+	44
30	V 2	PVMPS	—	53	o	o	—	34
	16	PVA-PE ⁵⁾	Al ³⁺	24	o	o	+	45
	17	PVA-PE	Co ²⁺	30	o	o	+	43
	18	PVA-PE	—	48	o	—	—	38
	19	PVSS ⁶⁾	Al ³⁺	18	o	o	+	41
35	20	PVSS	Fe ³⁺	15	o	+	+	48

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

(Fortsetzung)

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

Beispiel 26

Ein elektrochemisch flach aufgerauhtes ($R_z = 3\mu\text{m}$) 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.

5 Beispiel 27

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

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

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

10 1,7 Gew.-Teile Polyvinylformal (M Igewicht 30 000, 7 % Hydroxygruppen, 20 bis 27 % Acetatgruppen),

2,7 Gew.-Teile einer Dispersion eines Kupfer-naphthalocyaninpigments (C. I. 74 160) in

Ethylenglykoldimethyletheracetat,

95 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether.

Die Entwicklung erfolgt mit der folgenden Lösung:

15 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,

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

67,0 Vol.-Teile Wasser.

20 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 Wirkung der Nichtbildstellen aus.

Beispiel 28

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

25 10 Gew.-Teile 2,5-Bis-(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol,

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

0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB (C. I. 45 170) in 300 Gew.-Teile eines Gemisches aus 3 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran, 2 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und 1 Vol.-Teil Butylacetat.

30 Die Schicht wird im Dunklen mittels einer Corona auf etwa 400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wird in 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 Pentaerythritarzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210°C erhalten worden war. Nach Entfernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit

35 wird die Platte 60 sec in eine Lösung aus

35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat - 9 H_2O ,

140 Vol.-Teilen Glycerin,

550 Vol.-Teilen Ethylenglykol und

140 Vol.-Teilen Ethanol

40 getaucht. Die Platte wird dann mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespült, wobei die nicht mit Toner bedeckten Stellen der Photoleiterschicht entfernt werden. Die Platte ist dann druckfertig. Die so hergestellte Flachdruckform besitzt in den Nichtbildbereichen eine sehr gute farbabstoßende Wirkung.

Beispiel 29

Ein gemäß Beispiel 10 hergestelltes Aluminiumband wird mit einer Lösung aus

45 26,75 Gew.-Teilen einer 8 %igen Lösung des Umsetzungsproduktes eines Polyvinylbutyrals mit einem Molekulargewicht von 70 000 bis 80 000, bestehend aus 71 Gew.-% Vinylbutyral-, 2 Gew.-% Vinylacetat- und 27 Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, mit Propenylsulfonylisocyanat.

2,14 Gew.-Teilen 2,6-Bis-(4-azido-benzol)-4-methyl-cyclohexanon,

0,23 Gew.-Teilen Rhodamin 6 GDN extra und

50 0,21 Gew.-Teilen 2-Benzoylmethylen-1-methyl- β -naphtho-thiazin in

100 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und

50 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran

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

55 Die lichtempfindliche Schicht wird unter einer Negativvorlage 35 sec lang mit einer Metallhalogenid-Lampe von 5 kW Leistung belichtet. Die belichtete Schicht wird mittels eines Plüschtampons mit einer Entwicklerlösung folgender Zusammensetzung

5 Gew.-Teile Matriumlaurylsulfat

1 Gew.-Teil Natriummetasilikat - 5 H_2O

94 Vol.-Teile Wasser

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

Beispiel 30

65 Ein gemäß Beispiel 2 elektrochemisch aufgerauhtes und anodisch oxidiertes Aluminiumblech wird während 30 sec bei 50° C in eine 1 %ige wäßrige Lösung von Polyvinylphosphonsäure getaucht. Beim Herausnehmen des

Substrats aus dem Bad wird die überschüssige Lösung oberflächlich abgerakelt. Anschließend wird das noch feuchte Substrat in eine 2 %ige wäßrige Lösung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ während 30 sec bei Raumtemperatur getaucht, es wird mit Leitungswasser gespült und mit Heißluft (100 bis 130° C) getrocknet. Das derart behandelte Substrat wird anschließend mit der in Beispiel 3 beschriebenen lichtempfindlichen Lösung beschichtet, belichtet und entwickelt. Die so hergestellte Druckplatte ist zügig und schleierfrei zu entwickeln, die Nichtbildbereiche zeichnen sich durch eine sehr gute farbabstoßende Wirkung aus. Die Randwinkelmessung gegenüber einem Wassertropfen ergab auf den Nichtbildstellen einen Wert von 10°.

10

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 hydrophilen organischen Polymeren auf mindestens einer Oberfläche des Trägermaterials, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile organische Polymere ein komplexes 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.

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

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.

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

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

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

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

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

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

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

13. Verwendung des Trägermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bei der Herstellung von eine lichtempfindliche Schicht aufweisenden Offsetdruckplatten.

Claims

1. A plate-, foil- or strip-shaped support material for offset printing plates, which material is based on chemically, mechanically and/or electrochemically grained aluminum which optionally has an aluminum oxide layer produced by anodic oxidation, or on one of its alloys, and which material has a hydrophilic coating of at least one hydrophilic organic polymer on at least one surface of the support material, wherein the hydrophilic organic polymer is a complex product from reacting a) a water-soluble organic polymer having acid functional groups containing phosphorus or sulfur with b) a salt of an at least divalent metal cation.

2. The support material for offset printing plates as claimed in claim 1, wherein one to three coordination sites of the metal cation are occupied by the functional groups of the polymer.

3. The support material for offset printing plates, as claimed in claim 1 or 2, wherein the water-soluble organic polymer is polyvinylphosphonic acid, polyvinylmethylphosphinic acid, a phosphoric acid ester of polyvinyl alcohol, polyvinylsulfonic acid, polyvinylbenzenesulfonic acid, a sulfuric acid ester of polyvinyl alcohol, an acetal of

polyvinyl alcohol and a sulfonated aliphatic aldehyde or one of the salts of these polymers with a monovalent cation.

4. The support material for offset printing plates, as claimed in any of claim 1 to 3, wherein the metal cation is di-, tri- or tetravalent.

5 5. The support material for offset printing plates as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the metal cation is a 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+} or Mg^{2+} ion.

6. A process for manufacturing the support material for offset printing plates, as claimed in any of claims 1 to 5, which comprises applying a solution of the complex reaction product in aqueous acids to at least one surface of the support material and drying the support material thus modified.

10 7. The process as claimed in claim 6, wherein the complex reaction product is dissolved in a concentration of 0.05 to 5% by weight in 0.1 to 10% by weight strength aqueous acids.

8. The process as claimed in claim 6 or 7, wherein the complex reaction product is dissolved in a concentration of 0.1 to 1% by weight in 0.5 to 3% by weight strength aqueous acids.

9. The process as claimed in any of claims 6 to 8, wherein the acid used is phosphoric acid.

15 10. A process for manufacturing the support material for printing plat as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the complex reaction product of the components a) and b) is formed on the support material.

11. The process as claimed in claim 10, which comprises dipping the support material in subsequent steps in an aqueous solution of component a) and an aqueous solution of component b).

20 12. The process as claimed in claim 11, wherein the first aqueous solution contains from 0.2 to 10% by weight of component a) and the second aqueous solution contains from 0.1% by weight to the point of saturation of component b).

13. The use of the support material as claimed in any of claims 1 to 5, in the preparation of offset printing plates having a light-sensitive layer.

25

Revendications

30 1. Matériaux de support sous forme de plaques, de feuilles ou de bandes pour plaques d'impression offset à base d'aluminium ou d'un de ses alliages grainé chimiquement, mécaniquement et/ou électrochimiquement, présentant le cas échéant une couche d'oxyde d'aluminium produite par oxydation anodique, avec un revêtement hydrophile constitué d'au moins un polymère organique hydrophile sur au moins une face des matériaux de support, caractérisés en ce que le polymère organique hydrophile est un produit de réaction complexe a) d'un polymère organique soluble dans l'eau portant des groupes fonctionnels acides, contenant du phosphore ou du soufre, et b) d'un sel d'un cation métallique au moins divalent.

35 2. Matériaux de support pour plaques d'impression offset suivant la revendication 1, caractérisés en ce qu'un à trois emplacements de coordination du cation métallique sont occupés par les groupes fonctionnels du polymère.

40 3. Matériaux de support pour plaques d'impression offset suivant les revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que le polymère organique soluble dans l'eau est de l'acide polyvinylphosphonique, de l'acide polyvinylméthylphosphinique, un ester phosphorique de l'alcool polyvinylique, de l'acide polyvinylsulfonique, de l'acide polyvinylbenzènesulfonique, un ester sulfurique d'alcool polyvinylique, un acétal d'alcool polyvinylique et d'un aldéhyde aliphatique sulfoné ou un des sels de ces polymères avec un cation monovalent.

45 4. Matériaux de support pour plaques d'impression offset suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le cation métallique est un cation di-, tri- ou tétravalent.

5. Matériaux de support pour plaques d'impression offset suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisés en ce que le cation métallique est un ion 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+} ou Mg^{2+} .

50 6. Procédé de fabrication du matériau de support pour plaques d'impression offset suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le produit de réaction complexe est appliqué à l'état dissous dans des acides aqueux sur au moins une face du matériau de support et en ce que le matériau de support ainsi modifié est séché.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que le produit de réaction complexe est dissous à une concentration de 0,05 à 5 % en poids dans des acides aqueux à 0,1 à 10 % en poids.

55 8. Procédé suivant les revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le produit de réaction complexe est dissous à une concentration de 0,1 à 1 % en poids dans des acides aqueux à 0,5 à 3 % en poids.

9. Procédé suivant l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise comme acide l'acide phosphorique.

60 10. Procédé de fabrication du matériau de support pour plaques d'impression suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le produit de réaction complexe des constituants a) et b) est formé sur le matériau de support.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le matériau de support est plongé successivement dans une solution aqueuse du constituant a) et dans une solution aqueuse du constituant b).

65 12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la première solution aqueuse contient 0,2 à 10 % en poids du constituant a) et la seconde solution 0,1 % en poids jusqu'à la saturation du constituant b).

13. Utilisation du matériau de support suivant l'une des revendications 1 à 5 dans la fabrication de plaques d'impression offset présentant une couche photosensible.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65