

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 468 313 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91111643.2**

51 Int. Cl.⁵: **B41N 3/03**

22 Anmeldetag: **12.07.91**

30 Priorität: **21.07.90 DE 4023267**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.01.92 Patentblatt 92/05

72 Erfinder: **Pliefke, Engelbert, Dr. Dipl.-Chem.**
Drususstrasse 52
W-6200 Wiesbaden(DE)
Erfinder: **Faust, Raimund-Josef, Dr.**
Dipl.-Chem.
Adolf-Todt-Strasse 5
W-6200 Wiesbaden(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

54 **Platten-, folien- oder bandförmiges Trägermaterial für Offsetdruckplatten, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.**

57 Die Erfindung betrifft ein Trägermaterial auf der Basis von Aluminium, das eine hydrophile Beschichtung trägt, die aus einem Mischpolymerisat aus einem basische Gruppen tragenden Monomeren mit einem Monomeren, das saure Gruppen trägt und gegebenenfalls einem Monomeren mit neutralen Gruppen oder Salzen des Mischpolymeren mit einem mindestens zweiwertigen Metallkation besteht. Das hydrophilierte Material dient als Träger für lichtempfindliche Substanzen zur Herstellung von Druckplatten.

EP 0 468 313 A1

Die Erfindung betrifft platten-, folien- oder bandförmiges Trägermaterial für Offsetdruckplatten, bestehend aus vorbehandeltem Aluminium oder einer seiner Legierungen, das auf wenigstens einer Seite eine hydrophile Beschichtung aus einem saure Seitengruppen enthaltenden Polymeren trägt, ein verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials sowie die Verwendung eines Trägermaterials.

5 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.

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

- Die nach der Belichtung relativ löslicheren Teile der lichtempfindlichen Schicht müssen durch eine Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein.
- 15 - Der an 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 druckende Teil der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein, um eine hohe Druckauflage zu garantieren.

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

25 In der Praxis werden die Trägermaterialien, insbesondere anodisch oxidierte Trägermaterialien auf der Basis von Aluminium, oftmals 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:

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

35 Aus der DE-A 11 34 093 (= US-A 3,276,868) und der DE-C 16 21 478 (= US-A 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.

40 Der Einsatz komplexer Fluoride des Titans, Zirkons oder Hafniums gemäß der DE-B 13 00 415 (= US-A 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 Polymeren auf diesem Anwendungsgebiet beschrieben worden:

45 In der DE-B 10 56 931 wird der Einsatz von wasserlöslichen, linearen Mischpolymeren auf der Basis von Alkyl-vinylethern 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.

50 Aus der DE-B 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-B 11 73 917 (=

GB-A 907,718) werden zunächst wasserlösliche polyfunktionelle Amino-Harnstoff-Aldehyd-Kunstharze oder sulfonierte Harnstoff-Aldehyd-Kunstharze verwendet, die auf dem Metallträger in einen wasserunlöslichen Zustand ausgehärtet werden.

Zur Herstellung einer hydrophilen Schicht auf Druckplattenträgermaterialien werden gemäß der DE-B 12 00 847 (= US-A 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-B 12 57 170 (= US-A 2,991,204) wird ein Mischpolymeres als Hydrophilierungsmittel für Druckplattenträgermaterialien beschrieben, das neben Acrylsäure-, Acrylat-, Acrylamid- oder Methacrylamid-Einheiten noch Si-trisubstituierte Vinylsilan-Einheiten enthält.

Aus der DE-A 14 71 706 (= US-A 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-C 21 07 901 (= US-A 3,733,200) wird aus einem wasserunlöslichen hydrophilen Acrylat- oder Methacrylat-Homopolymeren oder -Copolymeren mit einer Wasserabsorption von mindestens 20 Gew.-% gebildet.

In der DE-B 23 05 231 (= GB-A 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-A 23 08 196 (= US-A 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-B 23 64 177 (= US-A 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 oxidierter Aluminiumoberflächen gemäß der US-A 3,672,966 werden nach ihrer Versiegelung zur Vermeidung von Sealbelägen wässrige Lösungen von Acrylsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polymaleinsäure oder Copolymeren von Maleinsäure mit Ethylen oder Vinylalkohol eingesetzt.

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

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

Die EP-B 0 149 490 beschreibt zur Hydrophilierung Verbindungen, die neben Aminogruppen zusätzlich Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen, Sulfogruppen oder Hydroxylgruppen enthalten, geht aber von Monomeren aus und beschreibt ein Molekulargewicht von 1000 als Obergrenze.

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-A 28 07 396 (= US-A 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-A 3,769,043 oder und US-A 4,420,549 oder
- Eisencyanid-Komplexe in Anwesenheit von Phosphaten und Komplexbildnern wie Ethylendiamintetraessigsäure für elektrographische Druckplatten mit Zinkoxidoberfläche nach der US-A 3,672,885.

In der EP-A 0 069 320 (= US-A 4,427,765) wird ein Verfahren beschrieben, in dem Salze von Polyvinylphosphonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, Polyvinylmethylphosphinsäuren und anderen Polyvinylverbindungen als Nachbehandlungsmittel eingesetzt werden.

In der DE-A 26 15 075 (= GB-A 1,495,895) wird ein Verfahren zur Behandlung bildtragender Offsetdruckplatten mit Polyacrylamid oder einer Mischung von Polyacrylamid und Polyacrylsäure benutzt.

In der SU-A 647 142 wird ein Copolymeres aus Acrylamid und Vinyl-Monomeren zur Hydrophilierung von Offsetdruckplatten eingesetzt.

5 Die DE-C 10 91 433 beschreibt ein Verfahren zur Nachbehandlung von Offsetdruckplattenträgern mit Polymeren von Methacrylsäure, Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid.

Acrylamid zur Behandlung von Druckplattenträgern wird auch in der DE-A 25 40 561 erwähnt.

10 Zum gleichen Zweck, insbesondere zur Verbesserung der Lagerfähigkeit von Druckplatten, beschreibt die DE-A 29 47 708 u.a. Ni-Salzlösungen von Acrylamid und Acrylsäure sowie Acrylamid und Vinylpyrrolidon.

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 hinsichtlich Entwicklerfestigkeit, Wasserführung, Freilaufverhalten und Auflagebeständigkeit genügen:

- 15 - So muß nach der Behandlung mit Alkalisilikaten, die zu guter Entwickelbarkeit und Hydrophilie führen, eine gewisse Verschlechterung der Lagerfähigkeit von darauf aufgetragenen lichtempfindlichen Schichten hingenommen werden, und die Auflage einer so nachbehandelten Druckplatte sinkt drastisch.
- 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 Übergangsmetallkomplexe auf der Oberfläche mehr oder weniger stark reduziert, was zu einer Abschwächung der hydrophilen Wirkung führen kann.
- 25 - Bei der Behandlung von Trägern mit wasserlöslichen Polymeren ohne Verankerungsmöglichkeiten 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.
- 30 - Monomere, hydrophile Verbindungen, wie z.B. in der EP-B 149 490 beschrieben, haben ganz allgemein den Nachteil, daß sie während des Entwicklungs- bzw. Druckprozesses relativ schnell von der freigelegten Nichtbildstellenoberfläche weggewaschen werden und ihre hydrophile Wirkung verlieren, da nicht genügend Verankerungsstellen in der Oberfläche gegeben sind.
- 35 - 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 werden (siehe DE-B 23 64 177), zu einer verminderten Kopierschichthaftung, die sich beispielsweise darin äußern kann, daß beim Entwickeln Teile der Entwicklerflüssigkeit Bildstellen unterwandern.

40 Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Trägermaterialien für Offsetdruckplatten mit guten Hydrophilierungseigenschaften herzustellen, die als Träger für positiv, negativ oder elektrographisch arbeitende lichtempfindliche Schichten geeignet sind, ohne daß ihre Lagerfähigkeit vermindert wird, Reaktionen zwischen dem Hydrophilierungsmittel und der lichtempfindlichen Schicht auftreten oder die Schichthaftung verringert wird.

45 Die Erfindung geht aus von einem platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterial für Offsetdruckplatten, bestehend aus mechanisch, chemisch oder elektrochemisch aufgerauhtem und gegebenenfalls anodisiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, das auf wenigstens einer Seite eine hydrophile Beschichtung aus einem saure Seitengruppen enthaltenden Polymeren trägt.

Die Lösung der Aufgabe besteht darin, daß das hydrophile Polymere mit wiederkehrenden Einheiten zusätzlich zu den sauren Seitengruppen noch basische, zu einer Protonierung befähigte Gruppen enthält.

Die Weiterbildung des Trägermaterials ergibt sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 19.

50 Das Mischpolymere besteht zu mindestens 2 Mol% aus Einheiten mit einer basischen Seitengruppe, gegebenenfalls nichtionischen Einheiten, und zu mindestens 2 Mol% aus Einheiten mit einer sauren, zur Salzbildung - vorzugsweise mit einem zwei- oder höherwertigen Metallkation - befähigten Seitengruppe.

55 Als Monomereinheiten mit basischen Seitengruppen kommen Verbindungen, die aliphatische oder aromatische Aminogruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen, enthalten, in Betracht, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylpyridin.

Als nicht-ionische Komponenten können Vinylverbindungen eingesetzt werden, z.B. Acrylsäureester, wie Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Decylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylsäureester und Styrol, Isopren und Butadien.

Als saure Komponenten kommen u.a. Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren in Betracht, z.B. Acryl-, Methacryl-, Vinylphosphon-, Vinylsulfon-, Malein-, Itacon-, Vinylbenzoe-, Vinylnaphthoe-, Vinylphenylsulfon-, Vinylphenylphosphon- und Zimtsäure.

Das Verhältnis der Monomereinheiten kann in weiten Bereichen variiert werden. So können z.B. die Molverhältnisse der sauren zu den basischen Monomereinheiten von 2:98 bis 98:2 variiert werden. Besonders bevorzugt ist jedoch ein Verhältnis von etwa 1:1 (äquimolar). Dazu können im Mischpolymerisat noch nicht-ionische, neutrale Gruppen zur Löslichkeitseinstellung zum Einsatz kommen.

Die sauren Gruppen bewirken eine gute Haftung auf dem (anodisierten) Aluminiumsubstrat; die basischen Gruppen bewirken im sauren Wischwasser eine zusätzliche Hydrophilierung der Nichtbildstellen sowie eine Haftverbesserung durch Wechselwirkung mit Schichtbestandteilen in den Bildstellen. Dadurch, daß die Gruppen an einem Polymerengerüst verankert sind, sind zahlreiche Verankerungsstellen zur Schicht und zum Träger gegeben, und die Gefahr eines Wirkungsverlustes während des Druckprozesses verringert sich sehr stark. Das mittlere Molekulargewicht liegt bei mindestens 1.000, bevorzugt zwischen 5.000 und 50.000. Doch können auch Polymere mit noch höherem mittleren Molekulargewicht als 50.000 mit technischem Vorteil verwendet werden. Die Mischpolymeren werden bevorzugt in Wasser unter Zusatz von Säuren oder Laugen gelöst, so daß ein pH-Wert zwischen 1 und 13, bevorzugt zwischen 3 und 10 eingestellt wird. Die beschriebenen Verbindungen können auch in Form ihrer Metall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, besonders bevorzugt sind dabei die Salze zwei- und höherwertiger Metalle.

Zur Herstellung von Metallsalzen der Mischpolymeren 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 der Beschichtung 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+} -, Ce^{4+} -, Zn^{2+} - oder Mg^{2+} -Ionen.

Die Herstellung dieser 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 Polymerenlösung wird das Metallsalz, gelöst in Wasser, bzw., falls notwendig, gelöst in verdünnter Mineralsäure, langsam zugegeben. Dabei tritt die sofortige Umsetzung der Reaktionskomponenten zu den vorher beschriebenen Produkten ein. Der schnelle Reaktionseintritt kann sich - in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallkation - in sofort eintretender Farbänderung der Lösung oder durch Niederschlagsbildung zeigen.

Zur Reinigung können die Produkte durch Neutralisieren der Reaktionslösung mit verdünnten Alkalihydroxid- oder Ammoniaklösungen ausgefällt werden, wobei die nichtumgesetzten 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.

Zur Behandlung der Aluminiumoberfläche zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden die wäßrigen Lösungen der Mischpolymeren mit Konzentrationen von 0,001 bis 10 %, vorzugsweise mit Konzentrationen von 0,1 bis 1 %, eingesetzt.

Die Behandlung dieser Substrate mit den Lösungen erfolgt zweckmäßigerweise durch Tauchen von Formaten oder durch Durchführen des Substratbandes durch ein Bad dieser Lösungen. Dabei erweisen sich Temperaturen von 20 bis 95 °C, vorzugsweise von 40 bis 80 °C, und Verweilzeiten von 1 s bis 10 min, vorzugsweise von 2 s bis 1 min, für den praktischen Einsatz am günstigsten. Eine Steigerung der Badtemperatur beschleunigt die Chemisorption der Mischpolymeren und 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 an. Das derart behandelte Substrat wird anschließend zweckmäßig bei Temperaturen von 110 bis 130 °C getrocknet. Der pH-Wert wird zwischen 1 bis 13, bevorzugt auf einen pH-Wert von 3 bis 10, und insbesondere auf einen Wert von 4 bis 8, eingestellt.

Die Behandlung des Aluminiumsubstrates mit den Salzen der Copolymeren kann auch als Zweistufen-Prozeß durchgeführt werden. Dabei wird das Substrat im ersten Schritt beispielsweise in eine 0,01- bis 10%ige, vorzugsweise 0,1- 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 Umsetzungsprodukte auf dem Substrat während der Behandlung gebildet. Durch diese Verfahrensvariante können auch die in stark sauren Medien schwer löslichen Umsetzungsprodukte von dreiwertigen Metallionen auf das Substrat aufgebracht werden.

Eine Bestimmung des Gewichts der aufgetragenen hydrophilen Beschichtung 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 1 mg/dm^2 liegt, insbesondere unter $0,8 \text{ mg/dm}^2$.

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 Hr. 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, $0,02 \%$ Zn, $0,1 \%$ Cu und $0,15 \%$ Sonstigem.

Jedoch ist das erfindungsgemäße Verfahren auch auf andere Aluminiumlegierungen anwendbar.

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 HNO_3 -Lösungen) aufgeraut. Für die vorliegende Erfindung werden insbesondere Aluminium-Druckplatten mit elektrochemischer Aufrauhung eingesetzt.

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter in der Aufrauhstufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und $60 \text{ }^\circ\text{C}$, die Wirkstoff-(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen 5 und 100 g/l , die Stromdichte zwischen 15 und 130 A/dm^2 , die Verweilzeit zwischen 10 und 100 s und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des zu behandelnden Werkstücks zwischen 5 und 100 cm/s ; 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 $15 \text{ } \mu\text{m}$, insbesondere im Bereich von 2 bis $7 \text{ } \mu\text{m}$.

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 Aufrauhverfahren schließt sich dann in einer weiteren, gegebenenfalls anzuwendenden Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums an, um beispielsweise die Abrieb- und Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte, wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen, eingesetzt werden. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von H_2SO_4 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. $230 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ pro 1 Liter Lösung bei 10 bis $22 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Stromdichte von $0,5$ bis $2,5 \text{ A/dm}^2$ während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis $10 \text{ Gew.-% H}_2\text{SO}_4$ (ca. $100 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$) verringert oder auch auf 30 Gew.-% ($365 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$) und mehr erhöht werden.
- Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von $166 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ (oder ca. $230 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$) bei einer Betriebstemperatur von 0 bis $5 \text{ }^\circ\text{C}$, bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm^2 , 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 Druckplattenträgermaterialien können beispielsweise noch die folgenden 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-A 28 11 396 = US-A 4,211,619), in einem wäßrigen, H₂SO₄ und H₃PO₄ enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 27 07 810 = US-A 4,049,504) oder in einem wäßrigen, H₂SO₄ und Al³⁺-Ionen enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 28 36 803 = US-A 4,229,226).

5 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.

10 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.

15 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 Monomeren oder Präpolymeren
20 gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo- chinone, wie Naphthochinondiazide, p-Diazoquinone 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
25 eingesetzt werden:

positiv arbeitende, o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphthochinondiazid-Verbindungen, die beispielsweise in den DE-C 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;

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

35 negativ arbeitende, Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der DE-A 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
40 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, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z.B. eine Orthocarbonsäureestergruppe,
45 eine Carbonsäureamidacetalgruppe oder eine Acetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten;

negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Als Monomeren werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Di-isocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in den US-A 2,670,863 und 3,060,023 und den DE-A 20 64 079 und 23 61 041
50 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 Polymeren Einsatz finden, z.B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether;

55 negativ arbeitende Schichten gemäß der DE-A 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-C 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische Schichten 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 zeigen Offsetdruckplatten, deren Basisträgermaterialien erfindungsgemäß behandelt wurden, gegenüber solchen Platten, die zum Vergleich mit hochpolymerer Acrylsäure, mit polymerer Vinylphosphonsäure oder nur mit heißem Wasser behandelt wurden, einen deutlich geringeren Farbschleier und eine verbesserte Hydrophilie. Auch die Haftung der lichtempfindlichen Schicht auf der Oberfläche des Trägers war bei den erfindungsgemäß behandelten Mustern besser als bei den Vergleichsproben.

Beispiele zur Herstellung eines aufgerauhten und anodisierten Druckplattenträgers

15 A1: Ein walzblankes Aluminiumband (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrigalkalischen 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
20 von 6 µm erhalten. Die anschließende anodische Oxidation wird entsprechend dem in der DE-A 28 11 396 beschriebenen Verfahren in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt; das Oxidgewicht beträgt etwa 3,0 g/m².

Ein so hergestellter Träger ist in den Tabellen 2 und 3 mit der Nummer 1 bezeichnet. Das derart vorbereitete Aluminiumband wird anschließend durch ein 60 °C warmes Bad aus einer 0,5%igen Lösung geführt, die eines der erfindungsgemäßen Polymeren oder eine der Vergleichssubstanzen (A bis C), die mit H₃PO₄ oder NaOH auf einen pH-Wert von 5 bis 6
25 eingestellt wurden, enthält. Die Zusammensetzungen dieser Lösungen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Verweilzeit im Bad beträgt 30 s. Danach wird in einem Spülschritt die überschüssige Lösung mit Leitungswasser entfernt und das Band mit Heißluft bei Temperaturen zwischen 100 und 130 °C getrocknet.

30 A2: Ein walzblankes Aluminiumband (DIN-Werkstoff Nr. 3.0515) der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrigalkalischen 2%igen Beizlösung bei erhöhter Temperatur von etwa 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Aufrauung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom und in einem Salzsäure enthaltenden Elektrolyten; dabei wird eine Oberflächenrauigkeit mit einem R_z-
35 Wert von 6 µm erhalten. Die anschließende anodische Oxidation wird entsprechend dem in der DE-A 28 11 396 beschriebenen Verfahren in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt; das Oxidgewicht beträgt etwa 3,0 g/m².

Ein so hergestellter Träger ist in den Tabellen 2 und 3 mit der Nummer 2 bezeichnet. Das derart vorbereitete Aluminiumband wird anschließend durch ein 50 °C warmes Bad aus einer 0,5%igen Lösung geführt, die eines der erfindungsgemäßen Polymeren oder eine der Vergleichssubstanzen (A bis C), die mit H₃PO₄ oder NaOH auf einen pH-Wert zwischen 5 und 6
40 eingestellt wurden, enthält. Die Zusammensetzungen dieser Lösungen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

45 A3: Ein walzblankes Aluminiumband (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) der Dicke 0,2 mm wird mit einer wäßrigalkalischen 2%igen Beizlösung bei erhöhter Temperatur von etwa 50 bis 70 °C entfettet. Anschließend wird der Träger unter Anwendung schneidender Körnmittel gebürstet. Dabei wird eine Oberflächenrauigkeit mit einem R_z-Wert von 4 µm erhalten. Die anschließende anodische Oxidation erfolgt nach dem in der DE-C 16 71 614 (=US-A 3,511,661) beschriebenen Verfahren in einem Phosphorsäure enthaltenden Elektrolyten. Das Oxidgewicht beträgt 0,9 g/m². Das
50 derartig bearbeitete Aluminiumband wird in Bleche der Größe 50 x 45 cm geschnitten.

Ein so hergestellter Träger ist in Tabelle 2 mit der Nummer 3 bezeichnet. Die derartig vorbereiteten Träger werden in ein 60 °C warmes Bad einer wäßrigen Lösung von 0,4 % eines der in Tabelle 1 unter A bis N angeführten Nachbehandlungsmittel, das mit H₃PO₄ oder NaOH auf einen pH-Wert zwischen 5 und 6 eingestellt wurde, getaucht. Die Verweilzeit im
55 Bad beträgt 60 s. Danach wird in einem Spülschritt die überschüssige Lösung mit entsalztem Wasser entfernt und der Träger an der Luft getrocknet.

Tabelle 1

Eingesetzte Reagenzien zur Nachbehandlung:

5

A: Polyvinylphosphonsäure

B: Polyacrylsäure

10

C: Heißes Wasser

D: Dimethylaminoethylmethacrylat 33,3 Mol%

Ethylacrylat 33,3 Mol%

15

Methacrylsäure 33,3 Mol%

E: Dimethylaminoethylmethacrylat 50 Mol%

Methacrylsäure 50 Mol%

20

F: Dimethylaminoethylmethacrylat 10 Mol%

Butylmethacrylat 80 Mol%

Methacrylsäure 10 Mol%

25

G: Dimethylaminoethylmethacrylat 20 Mol%

Ethylacrylat 10 Mol%

Vinylphosphonsäure 70 Mol%

30

H: Dimethylaminoethylmethacrylat 33,3 Mol%

Ethylacrylat 33,3 Mol%

Vinylphosphonsäure 33,3 Mol%

35

40

45

50

55

	I:	Dimethylaminoethylmethacrylat	20	Mol%
		Ethylacrylat	10	Mol%
5		Vinylsulfonsäure	70	Mol%
	K:	Vinylpyridin	40	Mol%
		Ethylacrylat	20	Mol%
		Methacrylsäure	40	Mol%
10	L:	Dimethylaminoethylmethacrylat	40	Mol%
		Methylmethacrylat	20	Mol%
		Acrylsäure	40	Mol%
15	M:	Vinylpyridin	40	Mol%
		Ethylacrylat	15	Mol%
		Vinylphosphonsäure	45	Mol%
20	N:	Dimethylaminoethylmethacrylat	70	Mol%
		Styrol	10	Mol%
		Methacrylsäure	20	Mol%

25

Die unter A1 bis A3 beschriebenen Trägermaterialien, die jeweils mit 13 verschiedenen Lösungen behandelt wurden, ergaben insgesamt 39 nachbehandelte Träger. Sie sind zusammen mit den weiter unten erläuterten Meßergebnissen in Tabelle 2 aufgeführt.

30 Anstelle der unter A1 bis A3 beschriebenen Tauchbehandlung wurden einige Träger einer elektrochemischen Nachbehandlung unterworfen, die im folgenden beschrieben wird.

Elektrochemische Behandlung

35 Träger aus dem Beispiel A2 werden in eine 0,2%ige Lösung der Präparate A bis N (Tabelle 1) bei 40 ° C getaucht. Die Träger werden als Anode geschaltet und mit 10 Volt Gleichstrom 20 s behandelt. Danach wird in einem Spülschritt die überschüssige Lösung mit entsalztem Wasser entfernt, und die Träger werden an der Luft getrocknet. In Tabelle 3 sind die so hergestellten Träger und die Ergebnisse der unten beschriebenen Messungen zusammengestellt.

40 Mit jedem der nach den Beispielen gewonnenen Trägermaterialien wurden folgende Messungen durchgeführt:

Prüfung der Alkaliresistenz der Oberfläche

45 Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxidschicht gilt die Auflösengeschwindigkeit der Schicht in Sekunden 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 50 zu erkennen ist. Dieser "Zinkattest" ist in der Spalte 4 der Tabelle 2 erwähnt. Diese Methode ist beispielsweise in der US-A 3,940,321, Spalten 3 und 4, Zeilen 29 bis 68 und Zeilen 1 bis 8 beschrieben.

Prüfung der Hydrophilie der Trägermaterialien

55 Die Prüfung wird anhand von Randwinkelmessungen gegenüber einem aufgesetzten Wassertropfen durchgeführt. Dabei wird der Winkel bestimmt zwischen der Trägeroberfläche unter dem Tropfen und einer durch den Berührungspunkt des Tropfens gelegten Tangente; er liegt im allgemeinen zwischen 0 ° und 90 °. Die Benetzung ist umso besser je kleiner der Winkel ist.

Auf diese Randwinkelmessungen beziehen sich die Angaben in Spalte 5 der Tabelle 2.

Beschichtung der Träger mit lichtempfindlichen Materialien:

- 5 D1: Ein Stück eines jeden der in den Träger-Beispielen A1 bis A3 beschriebenen Träger wird mit folgender Lösung beschichtet:
- | | |
|-------------------|--|
| 6,6 Gew.-Teile | Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 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), |
| 10 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)-sulfochlorid-(4), |
| 0,08 Gew.-Teile | Kristallviolett, |
| 91,36 Gew.-Teile | Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und 1 Vol.-Teil Butylacetat. |

15 Die beschichteten Träger werden im Trockner 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 x 9 H ₂ O |
| 20 3,4 Gew.-Teile | Trinatriumphosphat x 12 H ₂ O |
| 0,3 Gew.-Teile | Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei) |
| 91,0 Gew.-Teile | Wasser. |

Die erhaltenen Druckformen werden optisch im Hinblick auf evtl. in den Nichtbildstellen noch vorhandene Farbstoffreste (Blauschleier) beurteilt. Das Ergebnis ist in Spalte 6 der Tabelle 2 aufgeführt.

- 25 D2: Ein Stück eines jeden der in den Träger-Beispielen A1 bis A3 beschriebenen Träger wird mit der folgenden negativ arbeitenden lichtempfindlichen Schicht versehen:
- | | |
|--------------------|--|
| 16,75 Gew.-Teile | 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 Propenylsulfonylsocyanat. |
| 30 2,14 Gew.-Teile | 2,6-Bis-(4-azido-benzal)-4-methylcyclohexanon, |
| 0,23 Gew.-Teile | ^(R) Rhodamin 6 GDN extra und |
| 0,21 Gew.-Teile | 2-Benzoylmethylen-1-methyl-β-naphthothiazolin in |
| 100 Vol.-Teile | Ethylenglykolmonomethylether und |
| 35 50 Vol.-Teile | Tetrahydrofuran |

Die Träger werden getrocknet, wie unter dem Punkt D1 beschrieben.

Das Trockenschichtgewicht beträgt 0,75 g/m². Die Reproduktionsschicht wird unter einer Negativvorlage 35 s lang mit einer Metallhalogenid-Lampe von 5 kW Leistung belichtet. Die belichtete Schicht wird mittels eines Plüschtampons mit einer Entwicklerlösung folgender Zusammensetzung

- | | |
|-----------------|---|
| 40 5 Gew.-Teile | Natriumlaurylsulfat |
| 1 Gew.-Teil | Natriummetasilikat x 5 H ₂ O |
| 94 Vol.-Teile | Wasser |
- entwickelt.

45 Die Nichtbildstellen der erhaltenen Druckformen werden optisch im Hinblick auf evtl. noch vorhandene Schichtreste beurteilt. Das Ergebnis dieser Beurteilung im Vergleich zum Stand der Technik (A) steht in Spalte 7 der Tabelle 2.

In der Tabelle 2 bedeuten die Zeichen

- | | |
|------|--|
| - | schlechter als der Stand der Technik gemäß dem Vergleichsbeispiel der Lösung A |
| o | gleich gut wie der Stand der Technik gemäß dem Vergleichsbeispiel der Lösung A |
| 50 + | besser als der Stand der Technik gemäß dem Vergleichsbeispiel der Lösung A. |

D3: Ein gemäß Beispiel 15 der Tabelle 2 hergestellter, anodisch oxidierter Träger wird zur Herstellung einer elektrographisch arbeitenden Offsetdruckplatte mit folgender Lösung beschichtet:

- | | |
|------------------|---|
| 10 Gew.-Teile | 2,5-Bis-(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazol, |
| 55 10 Gew.-Teile | eines Mischpolymerisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210 °C, |
| 0,02 Gew.-Teile | ^(R) Rhodamin FB (C.I.45 170), |
| 300 Gew.-Teile | Ethylenglykolmonomethylether |

EP 0 468 313 A1

Die Träger werden getrocknet, wie unter dem Punkt D1 beschrieben.

Die Schicht wird im Dunkeln 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 eine Dispersion von 3,0 Gew.-Teilen Magnesiumsulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythritharzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210 °C darstellt. Nach Entfernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wird der Entwickler fixiert und die Platte während 60 s in eine Lösung aus

35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat x 9 H₂O,

140 Gew.-Teilen Glycerin,

550 Vol.-Teilen Ethylenglykol und

140 Vol.-Teilen Ethanol

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 Nichtbildstellen der Platte zeigen eine gute Hydrophilie und lassen auch nach der Einwirkung alkalischer Lösungen keine Zeichen eines Angriffs erkennen. Es lassen sich mit der Druckform mehrere zehntausend Drucke erzielen.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	2 Trä- ger	3 Nachbe- handlungs- mittel	4 Zinkat- test- zeit (s)	5 Rand- win- kel	6 Farb- schleier 1)*	7 Schicht- reste 2)*
1	1	D	o	+	+	+
2	1	F	o	+	+	+
3	1	E	o	+	+	+
4	1	G	o	+	+	+
5	1	L	o	+	+	+
6	1	H	o	+	+	o
7	1	K	o	+	+	o
8	1	M	o	+	+	o
9	1	I	o	+	+	o
10	1	N	o	+	+	o
V11	1	B	o	-	+	-
V12	1	A	o	o	o	o
V13	1	C	-	-	-	-
14	2	D	+	o	+	+
15	2	F	o	o	+	+
16	2	E	o	o	+	+
17	2	G	o	+	+	+
18	2	L	o	+	+	+
19	2	H	o	+	+	o
20	2	K	o	+	+	+
21	2	M	o	+	+	o
22	2	I	o	+	+	o
23	2	N	o	o	+	o
V24	2	B	o	-	+	-
V25	2	A	o	o	o	o
V26	2	C	-	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	2 Trä- ger	3 Nachbe- handlungs- mittel	4 Zinkat- test- zeit (s)	5 Rand- win- kel	6 Farb- schlei- er 1)*	7 Schicht- reste 2)*
27	3	D	+	+	+	+
28	3	F	+	+	+	+
29	3	E	+	+	+	+
30	3	G	o	+	+	+
31	3	L	o	+	+	+
32	3	H	o	+	+	o
33	3	K	o	+	+	o
34	3	M	o	+	+	o
35	3	I	o	+	+	o
36	3	N	o	+	+	o
V37	3	B	o	-	+	-
V38	3	A	o	o	o	o
V39	33	C	o	-	-	-

1*) für Positivschichten

2*) für Negativschichten

Die Tabelle 2 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Produkte in vielen Eigenschaften besser sind als der Stand der Technik, in keiner jedoch schlechter als dieser.

Tabelle 3

5

10

15

20

25

Bei- spiel Nr.	Trä- ger	Nachbe- handlungs- mittel	Zinkat- test- zeit (s)	Rand- win- kel	Farb- schlei- er 1)*	Schicht- reste 2)*
40	2	D	+	+	+	+
41	2	F	+	+	+	+
42	2	E	+	o	+	+
43	2	G	+	o	+	+
44	2	L	+	o	+	+
45	2	H	+	o	+	o
46	2	K	+	o	+	+
47	2	M	+	o	+	+
48	2	I	+	o	+	+
49	2	N	+	o	+	o
50	2	B	-	-	+	-
51	2	A	o	o	o	o

30

1*) für Positivschichten

2*) für Negativschichten

Die Tabelle 3 zeigt, daß bei den elektrochemisch nachbehandelten Trägern entsprechend gute Werte wie in Tabelle 2 erhalten werden, wobei insbesondere die Werte für den Zinkatstest noch verbessert sind.

35

Außer den vorbeschriebenen Tests, die mit allen Trägern durchgeführt wurden, wurden Träger, die nach den Beispielen 1 bis 3 der Tabelle 2 hergestellt worden waren, wie im Beispiel D1 beschrieben, mit einer positiv arbeitenden lichtempfindlichen Schicht beschichtet und durch Belichten und Entwickeln Druckformen hergestellt. Damit wurden Druckversuche unternommen, die einwandfreie Drucke bis zu einer Druckauflage von 210.000 lieferten. Eine Druckform, die mit einem Träger des Vergleichsbeispiels A (Tabelle 2) in analoger Weise hergestellt wurde, zeigte ein schlechteres Freilaufverhalten. Nach 170.000 Drucken wurden feine Rasterpunkte nicht mehr richtig wiedergegeben.

40

Patentansprüche

45

1. Platten-, folien- oder bandförmiges Trägermaterial für Offsetdruckplatten, bestehend aus mechanisch, chemisch oder elektrochemisch aufgerauhtem und gegebenenfalls anodisiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, das auf wenigstens einer Seite eine hydrophile Beschichtung aus einem saure Seitengruppen enthaltenden Polymeren trägt, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymere mindestens 2 Mol% Einheiten mit sauren Seitengruppen und zusätzlich zu den sauren Seitengruppen noch mindestens 2 Mol% Einheiten mit basischen, zu einer Protonierung befähigten Gruppen enthält.

50

2. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymere ein Mischpolymeres aus einer mit basischen Gruppen versehenen Monomereinheit und einer saure Gruppen tragenden Monomereinheit ist.

55

3. Trägermaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das basische Gruppen tragende Monomere eine Aminogruppe enthält.

4. Trägermaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminogruppe mindestens eine Alkyl- oder Arylgruppe enthält
- 5 5. Trägermaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Gruppen tragende Monomere eine Carboxylgruppe enthält.
6. Trägermaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Gruppen tragende Monomere eine Sulfonsäuregruppe enthält.
- 10 7. Trägermaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das saure Gruppen tragende Monomere eine Phosphonsäuregruppe enthält.
8. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymere neben den sauren und basischen Seitengruppen noch zusätzliche Einheiten ohne Säure/Base-Wirkung enthält.
- 15 9. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymere ein mittleres Molekulargewicht von mindestens 1.000 hat.
- 20 10. Trägermaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymere ein mittleres Molekulargewicht von 5.000 bis 50.000 hat.
11. Trägermaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymere ein Molekulargewicht von mehr als 50.000 hat.
- 25 12. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerenverhältnis der im Mischpolymeren vorhandenen basischen Monomereinheiten zu den sauren Monomereinheiten im Bereich von 2:98 bis 98:2 liegt.
- 30 13. Trägermaterial nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der basischen zu den sauren Monomereinheiten äquimolar ist.
14. Trägermaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis der ionischen zu den nicht-ionischen Monomereinheiten von 4:96 bis zu 100:0 reicht.
- 35 15. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Seitengruppen als Metallsalze mit Metallkationen vorliegen.
- 40 16. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkation der Beschichtung ein V^{5+} -, Bi^{3+} -, Al^{3+} -, Fe^{3+} -, Zr^{4+} -, Sn^{4+} -, Ca^{2+} -, Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ti^{3+} -, Co^{2+} -, Fe^{2+} -, Ce^{4+} -, Mn^{2+} -, Ni^{2+} -, Cu^{2+} -, Zn^{2+} - oder Mg^{2+} -Ion ist.
- 45 17. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials für Offsetdruckplatten nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium oder eine seiner Legierungen mit den gelösten Mischpolymeren in einer Konzentration von 0,02 bis 5,0 Gew.-% in wäßriger, gegebenenfalls saurer Lösung durch Tauch- oder elektrochemische Behandlung beschichtet und die Schicht anschließend getrocknet wird.
- 50 18. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium oder eine seiner Legierungen zuerst mit einer 0,01- bis 10,0%igen Lösung der erfindungsgemäßen Polymeren und anschließend mit einer 0,1 %igen bis gesättigten, vorzugsweise wäßrigen Lösung eines Salzes mit den Kationen 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+} , Ce^{4+} , Zn^{2+} oder Mg^{2+} behandelt und die aus den Umsetzungsprodukten erzeugte Schicht getrocknet wird.
- 55 19. Verwendung eines Trägermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 16 für die Beschichtung mit lichtempfindlichen Substanzen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 356 (M-745)(3203) 26. September 1988 & JP-A-63 112 193 (NIPPON PARKERIZING CO LTD) 17. Mai 1988 * das ganze Dokument ** - - - -	1-19	B 41 N 3/03
Y,D	EP-A-0 149 490 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) * Zusammenfassung ** - - - -	1-19	
Y,D	EP-A-0 069 320 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * Zusammenfassung ** - - - -	1-19	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 378 (M-751)(3225) 11. Oktober 1988 & JP-A-63 130 391 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2. Juni 1988 * das ganze Dokument ** - - - -	1	
A	EP-A-0 132 379 (POLYCHROME CORPORATION) * Zusammenfassung *** Ansprüche 1,3,4,8,9 ** - - - -	1	
A	EP-A-0 110 417 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) * Zusammenfassung ** - - - -	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	US-A-3 258 339 (D.N.ADAMS ET AL) * Anspruch 1 ** - - - - -	1	B 41 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 08 Oktober 91	Prüfer MARKHAM R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	