

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 776 770 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.06.1997 Patentblatt 1997/23

(51) Int. Cl.⁶: **B41N 3/03**

(21) Anmeldenummer: **96118352.2**

(22) Anmeldetag: **15.11.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **25.11.1995 DE 19543934**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESellschaft**
65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Riedel, Werner**
65205 Wiesbaden (DE)
• **Brenk, Michael**
65197 Wiesbaden (DE)

(54) **Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, mit einer hydrophilierenden Schicht, und Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials**

(57) Ein mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen wird in einem einstufigen Verfahren mit einer hydrophilierenden Schicht in wässriger Lösung beschichtet. Die hydrophilierende Schicht umfaßt zwei Komponenten, von denen die eine zu den Polymeren mit basischen und sauren Zentren und die andere zur Gruppe der Aminosäuren gehört. Aus dem hydrophilierten Trägermaterial wird durch Auftragen einer strahlungsempfindlichen Schicht ein Aufzeichnungsmaterial, von dem Offsetdruckplatten hergestellt werden.

EP 0 776 770 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, mit einer hydrophilierenden Schicht aus mindestens einem Polymer mit basischen und sauren Zentren und ein Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden mit einer lichtempfindlichen Schicht (Kopierschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach der 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.

Als Basismaterial für derartige Schichtträger kommen Aluminium, Stahl, Kupfer, Messing oder Zink, aber auch Kunststofffolien oder Papier in Frage. Auf dem Druckplattengebiet haben sich Aluminium und seine Legierungen durchgesetzt. Die Oberfläche des Rohmaterials wird nach bekannten Methoden mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch aufgerauht und gegebenenfalls anodisch oxidiert. Solche Vorbehandlungen reichen jedoch für Schichtträger nicht aus, um folgenden Anforderungen gerecht zu werden:

- Die nach der Belichtung relativ löslichen Teile der lichtempfindlichen Schicht müssen während des Entwickelns leicht und rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein, um die hydrophilen Nichtbildstellen zu erzeugen. Eventuell auf dem Träger noch anhaftende Reste der Schicht sind als Farbschleier zu erkennen, da lichtempfindliche Schichten im allgemeinen intensiv gefärbt sind. Die Folge davon ist, daß die Druckplatte an diesen Stellen "tonen" kann.

- Die Druckplatten sind nach dem Belichten und Entwickeln häufig noch zu korrigieren, wobei unerwünschte Bildanteile abgelöst werden. Die dabei freigelegten Nichtbildbereiche sollen sich in Farbe und Helligkeit nicht von den durch den Entwickler freigelegten Nichtbildbereichen unterscheiden. Die gleichmäßige Helligkeit ist notwendig, um Meßgeräte einsetzen zu können, mit denen der Anteil der Fläche der Bildbereiche über den Helligkeitsunterschied zwischen Bild- und Nichtbildbereichen ermittelt wird.

Die unerwünschte Helligkeitsdifferenz zwischen einer durch Korrektur und einer während des normalen Entwicklungsvorgangs entstandenen Nichtbildstelle wird als Korrekturkontrast bezeichnet.

- Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß ausreichend hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser anzunehmen, das die fette Druckfarbe abstößt.

- Die lichtempfindliche Schicht vor bzw. der druckende Teil der Schicht nach der Belichtung darf sich nicht vom Trägermaterial ablösen.

Üblicherweise wird das Trägermaterial zusätzlich hydrophiliert, weil es sonst nicht genügend Wasser annimmt. Das Hydrophilierungsmittel muß auf die jeweilige lichtempfindliche Schicht abgestimmt sein, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden und die Haftung nicht zu beeinträchtigen.

Die bekannten Hydrophilierungsmethoden sind - abhängig von der lichtempfindlichen Schicht, den Entwicklerlösungen oder Korrekturmitteln - mit mehr oder weniger großen Nachteilen behaftet. So muß nach der Behandlung mit Alkalisilikaten, die zu guter Entwickelbarkeit und Hydrophilie führen, eine Verschlechterung der lichtempfindlichen Schichten nach längerer Lagerzeit hingenommen werden. Bei der Behandlung von Trägermaterialien mit wasserlöslichen Polieren führt deren gute Löslichkeit - besonders in wäßrig-alkalischen Entwicklern, wie sie überwiegend zum Entwickeln von positiv arbeitenden Schichten verwendet werden - zur deutlichen Abschwächung der hydrophilierenden Wirkung. Bei Polymeren, die Sulfonsäuregruppen enthalten, macht sich negativ bemerkbar, daß freie anionische Säurefunktionen mit den Diazokationen von negativ arbeitenden lichtempfindlichen Schichten in Wechselwirkung treten können, so daß nach dem Entwickeln auf den Nichtbildstellen ein deutlicher Farbschleier durch zurückgehaltene Diazoverbindungen erkennbar ist. Bei der Behandlung mit polymeren Acrylsäurederivaten macht sich nachteilig bemerkbar, daß diese in der Applikationsform, in der sie Farbschleier verhindern können, d.h. in einer Lösung von 0,1 bis 10 g/l, sehr viskos sind und ein Überschuß nur unter großen Anstrengungen von der Oberfläche des Trägers zu entfernen ist. Besonders anfällig für Farbschleierbildung sind hochlichtempfindliche Schichten, die für die Bilderzeugung mit Lasern eingesetzt werden (EP-A 0 364 735) und die ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und einem fotoreduzierbaren Farbstoff, eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung und eine Metallocenverbindung als Fotoinitiatoren enthalten. Es werden daher besonders hohe Anforderungen an das hydrophile Trägermaterial in der Weise gestellt, daß an den Nichtbildstellen keine Bestandteile der Schicht zurückbleiben dürfen.

Aus der DE-C 11 34 093 (= US-A 3,276,868) und der US-A 4,153,461 ist es bekannt, das Trägermaterial mit Phosphonsäuren, insbesondere mit Polyvinylphosphonsäure oder Mischpolymeren von Vinylphosphonsäure mit Acrylsäure und Vinylacetat zu hydrophilieren. Erwähnt wird auch, daß Salze der Phosphonsäuren geeignet sind. Dies ist jedoch nicht näher spezifiziert.

In der EP-A 0 069 320 (= US-A 4,427,765) ist ein Verfahren zum Hydrophilieren eines Aluminiumträgermaterials für Flachdruckplatten beschrieben, in dem Salze von Polyvinylphosphonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, Polyvinylmethyolphosphonsäuren und anderen Polyvinylverbindungen mit mindestens zweiwertigen Metallkationen eingesetzt werden.

5 Gemäß der EP-A 0 190 643 wird das Trägermaterial mit einem Homopolymer aus Acrylamidoisobutylenphosphonsäure oder einem Copolymer aus Acrylamidoisobutylenphosphonsäure und Acrylamid oder mit einem Salz dieses Homo- oder Copolymers mit einem mindestens zweiwertigen Metallkation beschichtet. Die Beschichtung hat den Vorteil, daß die fertigen Druckplatten an den Nichtbildstellen eine gute Hydrophilie zeigen und einen verminderten Farbschleier aufweisen.

10 Die EP-A 0 490 231 beschreibt die Behandlung von Druckplattenträgern mit Polyethylenimin, die Strukturelemente vom Typ $-(CH_2-CH_2-N(X)-)_n-$ enthalten oder mit Polyvinylaminen, die Strukturelemente vom Typ $-(CH_2-CH(NY^1Y^2)-)_n-$ enthalten, wobei X, Y¹ und Y² gegebenenfalls C-substituierte Sulfomethylgruppen oder Phosphonomethylgruppen sind. Aber auch mit diesem Verfahren werden noch keine optimalen Ergebnisse erreicht.

Die nicht vorveröffentlichte DE 44 23 140.7 beschreibt ein Verfahren, das mit den in der EP-A 0 490 231 aufgezählten Substanzen in einem ersten Schritt und mit anderen Phosphonsäureverbindungen in einem zweiten Schritt arbeitet. Das Verfahren hat den Nachteil, daß es aufwendig in zwei Stufen durchgeführt werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Trägermaterialien für Offsetdruckplatten herzustellen, die

- sehr gute Hydrophilierungseigenschaften aufweisen,
- 20 - für alle lichtempfindliche Schichten gleichermaßen geeignet sind, ohne daß die lichtempfindliche Schicht bei längerer Lagerung durch Reaktionen zwischen Hydrophilierungsmittel und lichtempfindlicher Schicht beeinträchtigt wird,
- eine sehr gute Haftung zu den druckenden Teilen der lichtempfindlichen Schicht besitzen und
- technisch einfach herzustellen sind.

25 Gelöst wird die Aufgabe durch ein mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, mit einer hydrophilierenden Schicht aus mindestens einem Polymer mit basischen und sauren Zentren in der Weise, daß die hydrophilierende Schicht aus einem Gemisch zweier Komponenten besteht, von denen die eine Komponente zur Gruppe der Aminosäuren und die andere Komponente zu den Polymeren mit basischen und sauren Zentren gehört.

30 Die weitere Ausgestaltung des Trägermaterials ist in den Ansprüchen 2 bis 7 beschrieben.

Das Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials zeichnet sich dadurch aus, daß in einem einstufigen Verfahren auf das mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhte und gegebenenfalls anodisch oxidierte Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen eine zwei Komponenten enthaltende hydrophilierende Schicht in wäßriger Lösung 35 aufgebracht wird. Weitere Verfahrensschritte sind in den Ansprüchen 9 bis 13 beschrieben.

Die hydrophilierende Schicht kann durch Aufsprühen einer entsprechenden Lösung aufgebracht werden. Die Konzentration der hydrophilierenden Verbindungen in dieser Lösung kann dabei in weiten Grenzen variieren, jedoch haben sich Lösungen mit einer Konzentration von 0,1 bis 20 g/l, bevorzugt von 0,3 bis 5 g/l, als besonders vorteilhaft erwiesen. Diese Mengenangaben gelten für beide Komponenten.

40 Nach dem Auftragen der hydrophilierenden Schicht kann das Material zur Entfernung des überflüssigen Hydrophilierungsmittels abgespült werden. Die Hydrophilierung kann bei Temperaturen von 20 bis 95 °C geschehen, doch werden Temperaturen von 30 bis 65 °C bevorzugt. Das zu beschichtende Material wird im allgemeinen 1 s bis 5 min lang besprüht oder eingetaucht. Es ist nachteilig, wenn die Behandlungszeit kürzer als 1 s ist, aber nicht, wenn sie mehr als 5 min beträgt.

45 Nach dem Hydrophilierungsschritt wird der beschichtete Träger zweckmäßig bei Temperaturen von 100 bis 130 °C getrocknet.

Mit oberflächensensitiven Meßmethoden, wie EDX (Energydispersive Xray), Auger-Elektronenspektroskopie, ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis), SIMS (secondary ion mass spectroscopy) etc. läßt sich nachweisen, daß die zur Hydrophilierung zugegebenen Substanzen tatsächlich auf die Trägeroberfläche aufziehen. Die 50 Bestimmung des Gewichts der aufgetragenen hydrophilen Beschichtung ist jedoch problematisch, da bereits geringe Mengen des Produkts einen deutlichen hydrophilierenden Effekt zeigen. Die hydrophilierenden Mittel haften zudem relativ stark an der Oberfläche des Trägermaterials. Die aufgetragene Menge liegt jedoch in jedem Fall unter 0,5 mg/dm², wahrscheinlich sogar unter 0,25 mg/dm². Die Mindestmenge beträgt etwa 0,02 mg/dm².

Das modifizierte Polyethylenimin und das modifizierte Polyvinylamin sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in der EP-A 0 490 231 beschrieben. Sie werden in der Regel aus den entsprechenden nicht-modifizierten Vorprodukten durch Phosphonomethylierung und/oder Sulfonomethylierung hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Trägermaterialien können anschließend mit verschiedenen lichtempfindlichen Gemischen beschichtet werden. Grundsätzlich sind alle Gemische geeignet, die Schichten ergeben, die nach bildmäßigem Belichten, nachfolgendem Entwickeln und/oder Fixieren ein positives oder negatives Bild ergeben. An den Nichtbildstellen

behält das als Druckplatte geeignete Material seine ausgezeichnete Hydrophilie und läßt praktisch keine Farbschleier mehr erkennen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, das hydrophiliert und mit einer strahlungsempfindlichen Schicht beschichtet ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie in irgendeiner Weise einzuschränken. Dazu werden die folgenden aufgerauhten und anodisch oxidierten Druckplattenträger verwendet.

Typ 1

0,3 mm starkes walzblankes Aluminium (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) wurde mit einer 2%igen wäßrigen NaOH-Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Aufrauung der Oberfläche erfolgte dann mit Wechselstrom in einem HNO₃ enthaltenden Elektrolyten. Der R_z-Wert der Oberflächenrauigkeit betrug danach 6 µm. Die anschließende anodische Oxidation wurde in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt. Das Oxidschichtgewicht betrug etwa 3,0 g/m².

Typ 2

0,3 mm starkes walzblankes Aluminium (DIN-Werkstoff Nr. 3.0515) wurde mit einer 2%igen wäßrigen NaOH-Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Aufrauung der Oberfläche erfolgte mit Wechselstrom in einem Salzsäure enthaltenden Elektrolyten. Der R_z-Wert der Oberflächenrauigkeit betrug danach 6 µm. Die anschließende anodische Oxidation wurde in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt. Das Oxidschichtgewicht betrug etwa 2,0 g/m².

Typ 3

0,2 mm dickes walzblankes Aluminium (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) wurde mit einer 2 %igen wäßrigen NaOH-Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C entfettet und anschließend mit schneidenden Körnmitteln (z.B. Quarzmehl oder Aluminiumoxid) mechanisch aufgerauht. Der R_z-Wert der Oberflächenrauigkeit betrug danach 4 µm. Die anschließende anodische Oxidation wurde in einem phosphorsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt. Das Oxidschichtgewicht betrug etwa 0,9 g/m².

Typ 4

Ein Träger wird, wie unter Typ 2 beschrieben, behandelt, jedoch bis zu einem Oxidschichtgewicht von 1,5 g/m² anodisiert.

Die folgenden Beispiele zeigen die Vorteile des erfindungsgemäßen Trägermaterials. Die Hydrophilierungen A* bis D* gemäß Tabelle 1 wurden für die Vergleichsversuche verwendet, während das erfindungsgemäße Trägermaterial nach E hydrophiliert wurde.

Die basischen Zentren in dem Polymer, das basische und saure Zentren enthält, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, während die sauren Zentren Carboxy-, Phosphono- oder Sulfogruppen sind. Der pH-Wert des Polymers liegt im Bereich von 4 bis 9, insbesondere von 4,5 bis 7,5. Die eine Komponente der hydrophilierenden Schicht ist beispielsweise aus der Gruppe sulfo- oder phosphonomethyliertes Polyethylenimin und Polyvinylamin ausgewählt. Ebenso kann diese Komponente ein Co- oder Terpolymer aus der Gruppe substituierte Aminoacrylate, Vinylpyrrolidone, Vinylimidazole sein. Die andere Komponente der hydrophilierenden Schicht ist z.B. aus der Gruppe der einbasischen Aminosäuren, wie Glycin, Aminohexansäure, Aminobenzosäure, Diaminobenzosäure, Leucin ausgewählt. Weitere Zusätze sind bei den Beispielen 6 bis 34 unter den Buchstaben N bis S angeführt.

Tabelle 1

Hydrophilierung	
A*	Keine
B*	mit Polyvinylphosphonsäure (2 g/l bei 75 °C, pH 2)
C*	mit N-Phosphonomethyl-Polyethylenimin (1 g/l bei 65 °C, pH 4,5)
D*	zuerst C), dann B)
E	erfindungsgemäß wie C*, zusätzlich 1 g/l Glycin in der Lösung

Beispiel 1

5 Ein Träger vom Typ 2 wurde entsprechend Tabelle 1 hydrophiliert und mit einer positiv arbeitenden Diazoschicht bestehend aus

- | | | |
|----|---------------|--|
| 10 | 5,00 Gew.-% | Kresol-Xylenol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem Gewichtsmittelwert nach GPC von 6000 (Polystyrol-Standard), |
| | 1,20 Gew.-% | Ester aus 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon, |
| | 0,15 Gew.-% | 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid, |
| | 0,05 Gew.-% | Victoriareinblau (C.I. 44045) und |
| | ad 100 Gew.-% | eines Lösemittelgemisches aus Methylethylketon und Propylenglykolmonomethylether (40/60) |

15 beschichtet. Der beschichtete Träger wurde 1 min bei 125 °C getrocknet. Das Filmgewicht betrug 2,4 g/m². Auf die strahlungsempfindliche Schicht wurde dann eine Mattierungslösung (eine 20%-ige wäßrige Lösung eines Terpolymers aus Vinylsulfonsäure, Ethylacrylat und Styrol) elektrostatisch so aufgesprüht, daß die mittlere Höhe der Erhebungen 4 µm betrug.

20 Die Platten wurden in einem Vakuum-Kontaktkopierrahmen durch Evakuieren mit einer Testmontage kontaktiert, mit einer metallhalogenid-dotierten 5 kW-Quecksilberdampfampe im Abstand von 110 cm so belichtet, daß nach Entwicklung eine offene Stufe 4 im UGRA-Offset-Testkeil resultierte, was einer Hochbelichtung zur Filmkanteneliminierung entspricht.

25 Entwickelt wurde bei 20 °C in einem Entwicklungsgerät (VA86 der Hoechst AG) mit einem Kaliumsilikat-Entwickler (Gesamtalkaligehalt 0,5 mol/l, Verhältnis K₂O:SiO₂ = 1:1,2, später als "Entwickler Typ 1" bezeichnet) bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,4 m/min.

Untersucht wurde das Auftreten von Restschichtschleiern nach einer Entwicklerbelastung von 4 m² Aufzeichnungsmaterial (Bildanteil 25%) pro Liter Entwickler. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

30 Beispiel 2

Ein Träger vom Typ 1 wurde gemäß Tabelle 1 hydrophiliert und mit einer umkehrbaren Positivschicht, bestehend aus

- | | | |
|----|---------------|---|
| 35 | 4,80 Gew.-% | Kresol-Xylenol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem Gewichtsmittelwert nach GPC von 6000 |
| | 1,05 Gew.-% | Ester aus 3,4 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4,2',3',4'-Hexahydroxy-5,5'-dibenzoyldiphenylmethan, |
| | 0,05 Gew.-% | 2-(4-Styryl-phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, |
| 40 | 0,10 Gew.-% | Kristallviolett (C.I. 42555), |
| | 1,00 Gew.-% | Kieselsäurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3,9 µm, |
| | 0,10 Gew.-% | Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten und |
| | ad 100 Gew.-% | eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran und Propylenglykolmonomethylether (55/45). |

45 versehen. Der beschichtete Träger wurde 1 min bei 125 °C getrocknet. Das Filmgewicht betrug 1,8 g/m². Danach wurde er wie folgt weiterverarbeitet:

1. Belichten an einem Kopierrahmen wie in Beispiel 1 durch eine Testvorlage, 60 s,
2. Tempern bei 135 °C in einem Durchlaufofen, 60 s
- 50 3. Abkühlen mit Umluft, 10 s,
4. Ausbelichten ohne Vorlage mit UV-A-Leuchtstofflampen einer Strahlungsleistung von 240 Watt, 30 s in einem Durchlaufgerät,
5. Entwickeln in einem Gerät wie in Beispiel 1 bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,2 m/min.

55 Es wurde mit einem Natriumsilikatentwickler gemäß der DE-A 40 27 299 mit einem Gesamtalkaligehalt von 0,8 mol/l (Na₂O:SiO₂ = 1:1) und einem Gehalt an Polyglykol-1000-dicarbonsäure von 0,6 Gew.-% (im folgenden als "Entwickler Typ 2" bezeichnet) entwickelt.

Untersucht wurde das Auftreten von Restschichtschleiern nach einer Entwicklerbelastung von 2 m² Aufzeichnungsmaterial (Bildanteil 25%) pro Liter Entwickler. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Beispiel 3

Ein Druckplattenträger des Typs 4 wurde den in der Tabelle 1 erwähnten fünf verschiedenen Nachbehandlungen unterworfen und mit einer negativ arbeitenden Schicht folgender Zusammensetzung versehen:

- 5
- | | |
|----------------|---|
| 2,5 Gew.-% | eines Copolymeren aus Methacrylsäure (20 Gew.%), Methylmethacrylat (30 Gew.%) und Glycerinmonomethacrylat (50 Gew.%) mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 24.000 (GPC), |
| 0,5 Gew.-% | eines Diazoniumsalz-Polykondensationsproduktes aus 1 mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat, |
| 10 0,09 Gew.-% | Viktoriereinblau FGA (Basic Blue 81), |
| 0,07 Gew.-% | Phenylphosphonsäure, |
| 0,1 Gew.-% | eines Kieselgelfüllstoffes mit einer mittleren Korngröße von $3\mu\text{m}$ und |
| ad 100 Gew.-% | eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran und Ethylenglykol-monomethylether (40/60). |

- 15 Die beschichteten Träger wurden im Trockenkanal bei 120 °C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht betrug 1,4 g/m². Die Reproduktionsschicht wurde 35 s lang unter einer Negativvorlage mit einer 5-kW-Metallhalogenidlampe belichtet und mit folgender Lösung bei 23 °C in einer Entwicklungsmaschine mit Ausreibeelement bei 1,4 m/min entwickelt:

- 20
- | | |
|-----------|--|
| 5 Gew.-% | Natriumlaurylsulfat, |
| 2 Gew.-% | Phenoxyethanol, |
| 1 Gew.-% | Natriummetasilikat x 5H ₂ O und |
| 92 Gew.-% | Wasser |

- 25 Untersucht wird das Auftreten von Restschichtschleier nach einer Entwicklerbelastung von 4m² pro Liter Entwickler.

Auch hier erwies sich die Hydrophilierung gemäß Schritt E des erfindungsgemäßen Trägers als vorteilhafter und einfacher durchzuführen.

30 Beispiel 4

Ein Träger vom Typ 3 wurde gemäß der Tabelle 1 hydrophiliert und mit folgender Lösung beschichtet:

- 3,1 Gew.-% 2,5-Bis-(4-diethylamino-phenyl)-1,3,4-oxadiazol,
- 35 3,1 Gew.-% eines Copolymers aus Styrol und Maleinsäureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210 °C,
- 0,02 Gew.-% Rhodamin ^(R) FB (C.I. 45 170),
- ad 100 Gew.-% Ethylenglykol-monomethylether

- und anschließend in einem Durchlauf -Trockenofen bei 120 °C getrocknet. Die Schicht wurde im Dunkeln mit einer
- 40 Corona auf 450 V negativ aufgeladen, die aufgeladene Platte in einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler aus einer Dispersion von 0,6 Gew.-% Magnesiumsulfat und einer Lösung von 1,4 Gew.-% Pentaerythritarzester in 98 Gew.-% eines Isoparaaffingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210 °C entwickelt. Nach dem Entfernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wurde der Toner fixiert und die Platte bei 24°C in einer Lösung aus

- 45
- | | |
|---------------|-----------------------------------|
| 10 Gew.-% | Ethanolamin, |
| 10 Gew.-% | Propylenglykol-monophenylether, |
| 2 Gew.-% | K ₂ HPO ₄ , |
| ad 100 Gew.-% | Wasser |

- 50 bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,4 m/min entschichtet. Danach wurde die Platte mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespült, um die Entschichterreste zu entfernen. Untersucht wurde das Auftreten von Restschichtschleier nach einer Entschichterbelastung von 10 m² pro Liter Entschichter bei einem Bildanteil von 25%.

55 Beispiel 5

Ein Träger vom Typ 1 wurde gemäß der Tabelle 1 hydrophiliert und eine Lösung der folgenden Zusammensetzung so aufgeschleudert, daß jeweils ein Schichtgewicht von 2,5 g/m² erhalten wurde:

10,7 Gew.-% der in Beispiel 3 angegebenen Terpolymerlösung,
 5,3 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat,
 0,15 Gew.-% Orasolblau (C.I. 50 315),
 0,15 Gew.-% Eosin, alkohollöslich (C.I. 46 386),
 0,11 Gew.-% 2,4-Bis-trichlormethyl-6-(4-styrylphenyl)-s-triazin,
 0,23 Gew.-% Dicyclopentadienyl-titan-bis-pentafluorphenyl,
 42 Gew.-% Butanon und
 ad 100 Gew.-% Butylacetat.

Die Platte wurde dann nach dem Trocknen mit einer Polyvinylalkoholschicht überzogen, belichtet und entwickelt.
 Die Aufzeichnungsmaterialien der Beispiele 1 bis 5 wurden densitometrisch (Auflichtdensitometer, Magenta bzw. Cyan-Filter) wie folgt bewertet:

+ kein Restschichtschleier, Densitometermeßwert < 0,01
 0 leichter Restschichtschleier, Densitometermeßwert 0,01-0,02
 - Restschichtschleier vorhanden, Densitometermeßwert > 0,02

Tabelle 2

Hydrophilierung	Bewertung der Beispiele				
	1	2	3	4	5
A*	-	-	-	-	-
B*	0	0	0	0	0
C*	0	0	0	0	0
D*	0	0	0	0	0
E	+	+	+	+	+

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Mit den Beispielen 6 bis 34 (Tabelle 5/6) soll die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Träger über die gemäß Tabelle 1, A bis D, hydrophilierten Träger der Vergleichsbeispiele V6 bis V37 gezeigt werden. Die Aufzeichnungsmaterialien, hergestellt nach den in den Tabellen angegebenen Bedingungen, wurden wie folgt untersucht:

1. Messung des Farbschleiers:

Sowohl bei einer Probe des unbeschichteten Trägers als auch in den Nichtbildstellen nach der Beschichtung, Belichtung und Entwicklung wurde im Bereich des sichtbaren Lichtes die Reflexion der Nichtbildstellen gemessen. Dazu wurde das Zweikanalsimultanspektrometer MCS512 der Firma Datacolor benutzt. Mit den Meßergebnissen wurde nach CIE (Commission International de l'Eclairage, Publikation Nr 15) die Helligkeit L^* der Trägeroberfläche berechnet. Einzelheiten dieser Rechnungen sind in den DIN-Normen 6174 (1979) und 5033 (1970) beschrieben. Im vorliegenden Falle wurde die Lichtart D65 verwendet und bei den Rechnungen abweichend von der Empfehlung durch CIE ein 2°-Beobachter zugrunde gelegt. Diese Helligkeit L^* des unbeschichteten Trägermaterials ist in der Spalte 6 der folgenden Tabellen 5 und 6 angegeben. In der Praxis fallen bei diesen Berechnungen automatisch auch die Farbmaßzahlen a^* und b^* an, die jedoch bei den hier relevanten Untersuchungen an Druckplattenträgern den Werten der Helligkeitsmaßzahl L^* parallel laufen und deshalb unberücksichtigt blieben. Nach diesen Berechnungen wurde die Differenz dL^* der Helligkeit vor der Beschichtung und in den Nichtbildstellen nach der Beschichtung, Belichtung und Entwicklung berechnet. Da die lichtempfindlichen Schichten in der Praxis dunkel eingefärbt sind (verglichen mit den hellgrauen Trägeroberflächen), würden sich unerwünschte Schichtreste als dunkler Schleier in den Nichtbildstellen bemerkbar machen. Die Helligkeit der Nichtbildstellen nach der Beschichtung, Belichtung und Entwicklung wäre geringer als die vor der Beschichtung. Bei der Differenzbildung resultierte ein positiver Zahlenwert dL^* , der umso größer wäre, je ausgeprägter der unerwünschte Farbschleier ist. Dieser Wert dL^* ist in Spalte 7 der Tabellen 5 und 6 ange-

geben.

Je nach der Übung des Beobachters und dessen Augenempfindlichkeit sind Farbschleier etwa ab einem Meßwert von 0,8 sichtbar. Sie stellen auf jeden Fall einen kosmetischen Fehler der Druckplatte dar und können schon deshalb zu Reklamationen durch die Käufer führen. Sollte der Farbschleier sehr intensiv werden, ist das ein Anzeichen für eine große Menge von Schichtresten in den Nichtbildstellen, die unter Umständen zum unerwünschten Mitdrucken (Tonen) führen können, besonders wenn, wie häufig erwünscht, wenig Feuchtmittel dosiert wird. Ein exakter Wert des Farbschleiers für diesen Fall läßt sich nicht angeben.

2. Messung des Korrekturkontrastes:

Die Nichtbildstelle einer Druckplatte wurde mit einem handelsüblichen Korrekturmittel behandelt. Danach wurden die Helligkeiten gemessen, und zwar einmal im korrigierten und einmal im nicht korrigierten Bereich. Auch hier wurde die Differenz dL^*2 gebildet. Ist sie wesentlich verschieden von 0, d.h. im Bereich von 0,5 bis 1, hat das Korrekturmittel entweder noch Schichtreste von der Oberfläche ablösen können oder aber sogar die Oberfläche der Nichtbildstelle selbst angegriffen und beschädigt.

3. Bestimmung der Hydrophilie:

Die Nichtbildstelle einer Druckplatte wurde über eine Handwalze aus Gummi mit Druckfarbe belegt, in verdünnte Phosphorsäure gebracht und die Zeit gemessen, die die verdünnte Phosphorsäure benötigte, um die Farbe von der Nichtbildstelle abzulösen. Diese Zeit darf bei einem gut hydrophilen Träger nicht über 30 s liegen.

Mit der verdünnten Phosphorsäure wird das im Druckvorgang verwendete, in der Regel saure Feuchtmittel simuliert.

Vergleichsbeispiele V6 bis V37

Träger der Typen 1 und 2 wurden anodisiert und 5 s lang in einem Tauchbad einer hydrophilierenden Behandlung unterzogen. Die Bedingungen sind in der Tabelle 3 angegeben. Der Typ der hydrophilierenden Behandlung ist in Spalte 2 der nachfolgenden Tabellen 3 bis 6 angegeben. Die dort angegebene Bezeichnung entspricht der in Tabelle 1. Nach der hydrophilierenden Behandlung wurden die Platten mit der in Beispiel 1 angegebenen Lösung beschichtet, belichtet und mit einem Entwickler der Typen 1 und 2 in dem genannten Entwicklungsgerät VA86 entwickelt.

Tabelle 3

Nr.	Hydrophil. Behandl.	Träger	Entwickler	Helligkeit	Farbschleier	Korrekturkontrast	Hydrophilie
	Typ	Typ	Typ	L^*	dL^*1	dL^*2	s
V6	B*	1	1	78,33	1,33	1,39	15
V7	C*	1	1	78,33	1,02	1,13	15
V8	D*	1	1	78,28	0,33	0,17	5
V9	B*	1	1	78,25	2,15	2,02	15
V10	C*	1	1	78,37	1,24	1,34	5
V11	D*	1	1	78,37	0,24	0,54	5
V12	B*	1	2	78,33	2,24	1,83	5
V13	C*	1	2	78,00	1,92	2,12	5
V14	D*	1	2	78,39	0,43	0,41	15
V15	B*	2	1	79,10	3,01	1,72	15
V16	C*	2	1	79,03	1,75	1,43	15
V17	D*	2	1	79,04	0,30	0,54	5

Tabelle 3 zeigt, daß die nicht erfindungsgemäß hergestellten Druckplatten in den Nichtbildstellen zwar eine ausreichend gute Hydrophilie haben, aber entweder einen deutlichen Farbschleier aufweisen oder aber einen Angriff durch

EP 0 776 770 A1

das Korrekturmittel erleiden, der zu einer Verfärbung in den Nichtbildstellen führt, oder beide Erscheinungen. Obwohl zwei verschiedene Trägertypen zum Einsatz kamen und zwei verschiedene Entwickler benutzt wurden, ist keine der in der Tabelle genannten Kombinationen in der Lage, in allen Eigenschaften gute Ergebnisse zu erbringen. Lediglich die hydrophilisierende Behandlung bringt lediglich gute Ergebnisse, doch handelt es sich hier um einen zweistufigen Prozeß, was technische Nachteile hat.

Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß Tabelle 4 wurden mit einem Träger des Typs 2 produziert. Sie wurden einer nicht erfindungsgemäßen hydrophilisierenden Behandlung unterworfen, d.h. in eine wäßrige Lösung getaucht, die phosphomethyliertes Polyimin als eine Komponente und einen weiteren Zusatz enthielt. Die Konzentration des Polyimins betrug in allen Fällen 1 g/l. Der Typ der zweiten Komponente und die Behandlungstemperatur sind in der folgenden Liste angegeben.

Liste mit Beispielen geprüfter, nicht erfindungsgemäßer Zusätze:

- F Phthalsäure bei 60 °C
- G Maleinsäure bei 65 °C
- H Apfelsäure bei 65 °C
- I Dioxaoctansäure bei 55 °C
- J Apfelsäure bei 55 °C
- K Nikotinsäure bei 60 °C
- L Fumarsäure bei 60 °C
- M Milchsäure bei 55 °C.

Tabelle 4

Nr.	Hydrophil. Behandlung	Konzentration	Helligkeit	Farbschleier	Korrekturkontrast	Hydrophilie
	Typ	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
V18	F	2,0	77,83	1,08	1,64	5
V19	G	2,0	77,94	1,66	1,24	15
V20	H	2,0	77,95	0,96	1,32	5
V21	I	2,0	79,52	0,93	1,21	5
V22	J	2,0	79,60	0,81	0,44	5
V23	K	2,0	78,07	2,13	1,76	5
V24	L	2,0	79,41	0,88	1,69	5
V25	M	2,0	79,54	0,97	1,78	5
V26	F	5,0	79,60	0,55	0,95	15
V27	G	1,0	78,06	0,77	0,57	15
V28	H	5,0	78,95	1,56	1,01	5
V29	I	5,0	79,02	2,20	0,85	5
V30	J	5,0	79,10	2,09	0,63	5
V31	K	5,0	78,07	0,12	1,11	15
V32	L	5,0	77,83	0,12	1,41	5
V33	M	5,0	78,88	2,01	1,55	5
V34	M	1,0	78,27	2,53	1,34	5
V35	M	0,2	78,97	2,08	1,73	15
V36	M	10,0	79,01	2,42	1,75	5
V37	M	20,0	78,92	2,22	1,21	5

EP 0 776 770 A1

Bei diesen Druckplatten, die alle in den Nichtbildbereichen eine gute Hydrophilie zeigen, sind die Meßwerte für den Farbschleier und/oder den Korrekturkontrast unbefriedigend.

Beispiele 6 bis 34

5

Tabelle 5 zeigt Ergebnisse mit Trägern des Typs 2 und Tabelle 6 solche mit Trägern des Typs 4. Sie wurden einer erfindungsgemäßen hydrophilierenden Behandlung unterworfen, d.h. in eine wäßrige Lösung getaucht, die phosphonomethyliertes Polyimin als eine Komponente und eine Aminosäure als weiteren Zusatz enthielt. Die Konzentration des Polyimins ist mit "Konzentration 1" angegeben, die der zweiten Komponente "Konzentration 2". Der Typ der zweiten Komponente und die Behandlungstemperatur sind in der folgenden Liste angegeben. Die Tauchzeit betrug in den meisten Fällen 5 s. Tauchzeiten von 15 s bis zu einigen Minuten haben den gleichen Effekt. Die Tauchzeit sollte jedoch nicht kürzer als 1 s sein.

Liste mit Beispielen weiterer erfindungsgemäßer Zusätze:

- 15 N 2-Aminoadipinsäure
- O Aminopropionsäure
- P Phenylglycin
- Q Aminohexansäure
- R Diaminobenzosäure
- 20 S Methylglutaminsäure.

25

Tabelle 5

30

35

40

45

50

Versuche mit Trägern des Typs 2								
Nr.	Hydro phil. Behandl.	Temperatur	Konzentration 1	Konzentration 2	Helligkeit	Farbschleier	Korrekturkontrast	Hydrophilie
	Typ	°C	g/l	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
6	E	40	5,0	0,5	78,9	-0,20	0,00	15
7	E	50	5,0	0,5	78,5	-0,24	0,05	5
8	E	60	5,0	0,5	78,3	-0,51	0,06	15
9	E	40	2,0	0,5	78,4	-0,14	0,20	5
10	E	50	2,0	0,5	78,3	-0,46	0,24	5
11	E	60	2,0	0,5	77,9	0,55	0,01	5
12	E	40	1,0	1,0	77,7	0,22	0,06	5
13	E	50	1,0	1,0	78,1	0,23	0,15	5
14	E	60	1,0	1,0	77,6	-0,41	0,41	5
15	E	40	0,5	1,0	77,8	-0,16	0,55	5
16	E	50	0,5	1,0	78,9	-0,14	0,27	5
17	E	60	0,5	1,0	77,9	0,12	0,22	5
18	E	40	0,2	1,0	77,6	0,11	0,59	15
19	E	50	0,2	1,0	78,1	0,03	0,55	15
20	E	60	0,2	1,0	77,8	-0,07	0,61	15

55

Tabelle 6

Versuche mit Trägern des Typs 4								
Nr.	Hydrophil. Behandl.	Temperatur	Konzentration 1	Konzentration 2	Helligkeit	Farbschleier	Korrekturkontrast	Hydrophilie
	Typ	°C	g/l	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
21	E	40	2,0	4,0	78,5	0,09	0,45	5
22	E	50	2,0	4,0	78,5	0,65	0,32	5
23	E	60	2,0	4,0	78,4	0,45	0,30	5
24	E	0	1,0	2,0	78,0	0,50	0,32	5
25	E	50	1,0	2,0	78,7	0,24	0,16	5
26	E	60	1,0	2,0	78,7	0,37	0,07	5
27	E	40	1,0	1,0	78,3	0,21	0,50	5
28	E	50	1,0	1,0	78,3	0,19	0,49	5
29	E	60	1,0	1,0	78,4	0,34	0,50	15
30	E	40	0,5	1,0	78,4	0,27	0,43	5
31	E	50	0,5	1,0	78,4	0,23	0,43	5
32	E	60	0,5	1,0	78,9	0,43	0,40	5
33	E	50	0,5	1,0	78,3	0,50	0,34	5
34	E	60	0,5	1,0	78,9	0,45	0,32	5

Man erkennt, daß in allen Fällen gute Werte für Farbschleier und Korrekturkontrast erreicht werden. Negative Zahlenwerte bedeuten, daß beim Entwicklungsvorgang nicht nur die lichtempfindliche Schicht entfernt, sondern die Oberfläche des Trägers noch zusätzlich gereinigt wurde, was als positiv anzusehen ist. Die Hydrophilie ist so gut wie in den anderen Fällen auch.

Patentansprüche

1. Mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerautes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, mit einer hydrophilierenden Schicht aus mindestens einem Polymer mit basischen und sauren Zentren, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilierende Schicht aus einem Gemisch zweier Komponenten besteht, von denen die eine Komponente zur Gruppe der Aminosäuren und die andere Komponente zu den Polymeren mit basischen und sauren Zentren gehört.
2. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die basischen Zentren in dem Polymer, das basische und saure Zentren enthält, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen und die sauren Zentren Carboxy-, Phosphono- oder Sulfogruppen sind.
3. Trägermaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit basischen und sauren Zentren einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9 hat.
4. Trägermaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit basischen und sauren Zentren einen pH-Wert im Bereich von 4,5 bis 7,5 aufweist.
5. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente aus der Gruppe sulfo- oder phosphonomethyliertes Polyethylenimin und Polyvinylamin ausgewählt ist.
6. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente ein Co- oder Terpolymer aus der Gruppe substituierte Aminoacrylate, Vinylpyrrolidone, Vinylimidazolen ist.

7. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die andere Komponente aus der Gruppe der basischen Aminosäuren, wie Glycin, Aminohexansäure, Aminobenzosäure, Diaminobenzosäure, Leucin, ausgewählt ist.

5 8. Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einem einstufigen Verfahren auf das mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhte und gegebenenfalls anodisch oxidierte Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen eine zwei Komponenten enthaltende hydrophilisierende Schicht in wäßriger Lösung aufgebracht wird.

10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilisierende Schicht durch Aufsprühen der wäßrigen Lösung oder durch Eintauchen in die wäßrige Lösung aufgetragen wird.

10 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrophilisierung bei einer Temperatur von 20 bis 95 °C, insbesondere 30 bis 65 °C, der hydrophilisierenden Schicht stattfindet.

15 11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung der hydrophilisierenden Schicht eine Konzentration von 0,1 bis 50 g/l, insbesondere von 0,3 bis 5 g/l hat.

20 12. Verfahren nach den Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Auftragen der hydrophilisierenden Schicht der Überschuß an hydrophilisierender Schicht abgespült und anschließend bei Temperaturen von 100 bis 130 °C das beschichtete Trägermaterial getrocknet wird.

25 13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufsprüh- oder Eintauchzeit auf das bzw. des Trägermaterial(s) 1 s bis 5 min beträgt.

25 14. Aufzeichnungsmaterial mit einem Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, das gemäß den Ansprüchen 8 bis 13 hydrophiliert und mit einer strahlungsempfindlichen Schicht beschichtet ist.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 8352

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DE 44 06 279 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 1.September 1994 * Seite 4, Zeile 43 - Zeile 53; Beispiel 1 *	1	B41N3/03

D,A	EP 0 490 231 A (BASF AG) 17.Juni 1992 * das ganze Dokument *	1	

A	US 4 801 527 A (TAKAMIYA SHUITI ET AL) 31.Januar 1989 * das ganze Dokument * * Spalte 3, Zeile 57 - Spalte 4, Zeile 17 *	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7.März 1997	Prüfer Heywood, C
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 : mündliche 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P/MC03)