

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 992 342 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(51) Int. Cl.⁷: **B41C 1/10**

(21) Anmeldenummer: **99116515.0**

(22) Anmeldetag: **24.08.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **29.08.1998 DE 19839454**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG
51373 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Brenk, Michael, Dr.
65199 Wiesbaden (DE)**
• **Allen, Eva Danuta
65207 Wiesbaden (DE)**

(74) Vertreter:
**Zounek, Nikolai, Dipl.-Ing. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle Albert,
Rheingastrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)**

(54) **Aufzeichnungsmaterial aus einem Träger und einer auf einer Oberfläche aufgetragenen
Keramikschrift**

(57) Auf einem Träger einer Druckplatte ist eine
Keramikschrift aufgetragen, die Aluminiumoxid und
eine Silikatverbindung enthält, wobei die Silikatverbin-
dung als Bindemittel für die Haftung der Keramikschrift
auf dem Träger sorgt.

EP 0 992 342 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial aus einem Träger und einer auf einer Oberfläche des Trägers aufgetragenen Keramikschicht sowie einer lichtempfindlichen Schicht und ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Aufzeichnungsmaterials.

[0002] Bei lithografischen Verfahren werden auf den lithografischen Druckplatten Bild- und Nichtbildflächen auf einem Träger hergestellt, wobei die Nichtbildflächen im allgemeinen hydrophil und die Bildflächen im allgemeinen oleophil sind. Dementsprechend werden Druckfarben, die auf Ölbasis hergestellt sind, von den Nichtbildflächen abgewiesen, nachdem auf das Substrat Wasser aufgebracht wurde. Sowohl die Nichtbild- als auch die Bildflächen werden durch Belichten einer lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht auf der Oberfläche des Trägers geschaffen. Die Belichtung bewirkt Unterschiede in der Löslichkeit entsprechend den Bild- und den Nichtbildflächen.

[0003] Die Präparation des Trägers vor dem Antragen der lichtempfindlichen Schicht muß sicherstellen, daß die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht fest auf dem Träger haftet, muß andererseits jedoch auch zulassen, daß das lösliche Bildmaterial nach der Entwicklung entfernt werden kann. Trägermaterialien für lithografische Druckplatten sind im allgemeinen Aluminium und Aluminiumlegierungen, die eine Schicht aus Aluminiumoxid auf ihrer Oberfläche aufweisen und eine darauf aufgetragene lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht. Die Aluminiumoxidschicht wird durch einen Oxidationsvorgang, der im allgemeinen elektrochemisch abläuft, hergestellt. Vor der Oxidation wird die Oberfläche des Aluminiumträgers gereinigt, danach erfolgt ein Ätzvorgang, der die Oberfläche des Aluminiumträgers mit einer texturierten Schicht versieht, wobei die Oberfläche des Trägers vergrößert wird, die ihrerseits die Stärke der Bindung zwischen Träger und der Aufzeichnungsschicht bestimmt. Des weiteren wird durch die texturierte Oberfläche die Wasserrückhaltung vergrößert.

[0004] Nachteilig ist bei den bekannten Verfahren zur Präparation der Träger von lithografischen Druckplatten, daß sehr viel elektrische Energie für die Aufräuhung und die Oxidation der Trägeroberfläche benötigt wird und die durch Ätzen erreichte Aufräuhung nur bei verhältnismäßig niedrigen Geschwindigkeiten erfolgen kann. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Aufbereitung der beim Anodisieren und beim Aufräumen des Trägers anfallenden Abfallprodukte kostenintensiv ist.

[0005] Zur Vermeidung dieser Nachteile ist es aus der DE-C 25 04 545 bekannt, ein Aluminiumsubstrat einer lithografischen Druckplatte durch in-situ gebildetes Aluminiumhydroxyoxid zu beschichten, wobei die Beschichtung aus teilchenförmigem Material einer mittleren Teilchengröße von 0,05 bis 3000 µm besteht und das teilchenförmige Material vor der in-situ-Bildung des Aluminiumhydroxyoxids auf das Substrat aufgebracht wird. Das teilchenförmige Material wird beispielsweise aus der Gruppe Titandioxid, Zinkoxid, γ-Eisen(III)oxid, Bariumtitanat, Aluminiumoxid, Ceroxid und Zirkonoxid ausgewählt. An der Oberfläche des Aluminiumsubstrats wird das teilchenförmige Material durch in-situ gebildetes Aluminiumhydroxyoxid gebunden. Das Aluminiumhydroxyoxid wird dadurch gebildet, daß die mit dem teilchenförmigen Material beschichtete Aluminiumoberfläche einer oxidierenden Umgebung ausgesetzt wird, die Wasser enthält, wodurch die Oberfläche des Aluminiumsubstrats unter Bildung von hydratisiertem Aluminiumoxid oxidiert wird, das in Form von Kristalliten um das teilchenförmige Material herum unter Bildung einer Matrix wächst, die das teilchenförmige Material fest an die Oberfläche des Aluminiumsubstrats bindet. Das teilchenförmige Material kann beispielsweise auf die Oberfläche des Aluminiumsubstrats aufgestäubt und anschließend einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt werden. Ebenso kann das teilchenförmige Material auf das Aluminiumsubstrat aus einer Dispersion des teilchenförmigen Materials in einem flüssigen Trägermittel aufgebracht und anschließend der größte Teil des flüssigen Trägermittels oder das gesamte flüssige Trägermittel verdampft werden. Geeignete flüssige Trägermittel sind Wasser, niedere aliphatische Alkohole wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol und Isobutanol, niedere aliphatische Keton, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, aromatische Kohlenwasserstoffe und Gemische dieser Trägermittel.

[0006] Aus dieser Druckschrift ist es auch bekannt, den Wirkungsgrad des Bindeprozesses durch Zusätze u.a. aus Natriumhydroxid, Natriumdicarbonat, Natriumacetat, Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Kalziumcarbonat, Bariumcarbonat, Magnesiumnitrat, Kalziumnitrat, Kalziumfluorid, Bariumnitrat und Kalziumacetat zu erhöhen. Zur Herstellung der Beschichtung wird der beschichtete Aluminiumträger im allgemeinen zuerst mit Wasser befeuchtet und anschließend in einen offenen Kessel gebracht, in den Dampf unter Druck eingeleitet wird. Der Aluminiumträger wird dem Dampf bei 100 °C beispielsweise 15 min ausgesetzt und dann getrocknet.

[0007] Aus der Druckschrift WO 94/05507 ist ein Verfahren bekannt, bei dem auf der Oberfläche eines Trägers durch eine thermische Sprühtechnik oder durch Plasmasprühen Teilchen aufgebracht werden, deren Partikelgröße von 2 µm bis 15 µm reicht. Bei dem aufzubringenden Material handelt es sich beispielsweise um Aluminiumoxid Al_2O_3 . Die thermische Sprühtechnik basiert auf einer Flammgesprühung. Insbesondere wird ein Verfahren unter Einsatz einer Plasmasprühtechnik bevorzugt, bei der in einer Atmosphäre aus einem Inertgas, beispielsweise Wasserstoff, Stickstoff oder Argon, oder Mischungen dieser oder anderer Gase, das Pulver aufgesprüht wird. Das Gas wird durch einen elektrischen Lichtbogen erhitzt, beispielsweise auf zumindest 10^4 °C, insbesondere $2 \cdot 10^4$ °C. Insofern ist der Energieaufwand bei dieser Technik sehr hoch. Das gleiche gilt für eine Flammgesprühung, bei der das Trägermaterial im dichten

Kontakt mit einem Materialblock steht, der eine hohe thermische Masse hat und dementsprechend auf einer vorgegebenen Temperatur gehalten wird.

[0008] Die EP-B-0 087 469 beschreibt ein Verfahren, bei dem auf einem Aluminiumsubstrat eine Keramikschicht gebildet wird, indem eine Aufschlammung mindestens eines einbasischen Phosphats und von nichtmetallischen anorganischen Teilchen auf der Oberfläche des Aluminiumsubstrats aufgetragen wird und durch Brennen der Aufschlammung bei einer Temperatur von mindestens 230 °C auf dem Aluminiumsubstrat ein Keramiküberzug gebildet wird. Danach wird die Keramikschicht mit einer lichtempfindlichen lithografischen Schicht überzogen. Die Teilchen für die Aufschlammung bestehen teilweise aus Metalloxidteilchen mit durchschnittlichen Korngrößen von 0,001 bis 45 µm, wobei die Metalloxidteilchen Aluminiumoxidteilchen sind. Die Keramikschicht enthält ein Reaktionsprodukt von Aluminiumoxid mit einem einbasischen Phosphat und ein Reaktionsprodukt eines Metalloxids, das nicht Aluminiumoxid ist, mit einem einbasischen Phosphat. Das ortho-Phosphat des Metalloxids ist in einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 6 bis 12 unlöslich.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Keramikschicht zu schaffen und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Aufzeichnungsmaterials anzugeben, das ohne großen Energieaufwand zu einer sehr guten und beständigen Haftung der Keramikschicht auf dem Träger führt und darüber hinaus aus dem Aufzeichnungsmaterial eine lithografische Druckplatte herzustellen, die eine hohe Druckauflage bei weitgehend fehlendem Farbschleier sicherstellt.

[0010] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß in der Weise gelöst, daß die Keramikschicht aus einer Silikatverbindung und aus Aluminiumoxid mit zumindest 99,6 Gew.-% Aluminium besteht, und daß die Keramikschicht mittels der Silikatverbindung als Bindemittel auf dem Träger haftet.

[0011] In Ausgestaltung der Erfindung liegt die Teilchengröße des pulverisierten Aluminiumoxids Al_2O_3 im Bereich von 0,20 bis 3 µm und ist das Aluminiumoxid zusammen mit dem Bindemittel und Wasser als wäßrige Dispersion auf den Träger aufgebracht und mittels Wärme mit diesem verbunden. In der Dispersion liegt die Partikelgrößen-Verteilung im Bereich von 0,5 bis 15 µm, mit einer mittleren Partikelgröße von 4,5 µm.

[0012] Zweckmäßigerweise enthält das Aluminiumoxid neben 99,6 bis 99,8 Gew.-% Aluminium 0,2 bis 0,4 Gew.-% Na-, Si-, Fe-, Ca- und Mg-oxid.

[0013] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung besteht die Keramikschicht aus Aluminiumoxid, einer Titan- und einer Silikatverbindung. Die Titanverbindung ist bevorzugt TiO_2 und ihr Anteil beträgt 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% der Keramikschicht. Ebenso ist es möglich, daß die Keramikschicht aus Aluminiumoxid, einer Silizium- und einer Silikatverbindung besteht. Geeignete weitere Verbindungen anstelle einer Titanverbindung sind Zirkoniumoxid oder -hydroxid, Bor- oder Germaniumoxid.

[0014] Eine erfindungsgemäß geeignete Silikatverbindung ist ein Natriumsilikat in Form von Natronwasserglas als Bindemittel, wobei der Feststoffgehalt einer wäßrigen Lösung des Natronwasserglases 30 Gew.-% beträgt und 2 bis 4 Mol SiO_2 auf 1 Mol Natriumoxid Na_2O kommen.

[0015] Diese Siliziumverbindung ist zweckmäßigerweise SiO_2 , ihr Anteil beträgt zusammen mit dem Anteil SiO_2 der Silikatverbindung 25 bis 80 Gew.-% und der Anteil von Na_2O aus der Silikatverbindung 5 bis 10 Gew.-% der Keramikschicht und der prozentuale Anteil des Aluminiumoxids Al_2O_3 ergänzt die Gew.-% der Keramikschicht auf 100 Gew.-%. Andere geeignete Siliziumverbindungen sind Alkylsilane, die während der Trocknung hydrolysiert werden, wodurch das Verfahren schwieriger zu steuern ist.

[0016] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung besteht die Keramikschicht aus Aluminiumoxid, Titan-, Siliziumdioxid und einer Silikatverbindung, wobei die Gewichtsanteile des Aluminiumoxids 35 bis 55 %, des Titan- als auch des Siliziumdioxids jeweils 15 bis 25 % der Keramikschicht betragen.

[0017] Das Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials zeichnet sich dadurch aus, daß die wäßrige Dispersion aus Aluminiumoxid und einer Silikatverbindung allein oder zusammen mit Titan- und/oder Siliziumdioxid über einen Fließler, eine Walze oder eine Rakel auf den Träger angetragen wird und bei einer Temperatur von 150 bis 220 °C für 50 bis 80 sec getrocknet wird. Die Trocknungstemperatur kann auch schon bei 140 °C beginnen und bis 220 °C reichen. Die Trocknungszeit kann dann von 50 sec bis 120 sec dauern. Ein zweiter Trocknungsschritt kann sich anschließen.

[0018] Die Keramikschicht hat in einigen Fällen eine Dicke von 0,6 bis 10 µm und insbesondere von 3,2 bis 20 µm.

[0019] Mit der Erfindung wird in überraschend einfacher Weise ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Keramiküberzug beschichtet, ohne daß ein hoher elektrischer Energieeinsatz wie beim Plasmaspritzen, der thermischen Flamm-sprühung oder bei der Behandlung eines Aufzeichnungsmaterials, das mit einer Titandioxiddispersion beschichtet ist, mit Dampf unter Druck, erforderlich ist.

[0020] Bei der Erfindung erfolgt das Beschichten des Trägers mit einer Metalloxiddispersion durch Fließler-, Walzen- oder Rakelbeschichtung, d.h. durch sehr energiearme konventionelle Antragsverfahren. Auch die Temperaturen zum Trocknen der aufgetragenen Dispersionsschicht im Bereich von 140 °C bis 220 °C erfordern relativ wenig elektrische Heizenergie. Dies gilt auch für eine eventuelle Nachtrocknung bei einer Temperatur von 190 bis 280 °C

[0021] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial besitzt eine hydrophile Keramikschicht, die eine texturierte

Oberfläche aufweist. Diese Keramikschicht ersetzt somit bei den herkömmlichen Verfahren zur Herstellung eines für Druckplatten geeigneten Aufzeichnungsmaterials die Verfahrensschritte des üblichen elektrochemischen Aufrauens und der anschließenden Anodisierung der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials. Diese beiden Verfahrensschritte sind sehr energieintensiv und verursachen darüber hinaus noch Abfallprodukte, die entsprechend aufgearbeitet werden müssen, bevor sie deponiert werden können.

[0022] Die Erfindung wird im folgenden näher beschrieben:

[0023] Die Träger aus Metall wie Aluminium, Stahl, Messing oder Kupfer können vor der Beschichtung im allgemeinen bei Zimmertemperatur über 60 bis 120 sec mit einer Mischung aus Natriumhydroxid als Hauptbestandteil, Natriumphosphat und einem Netzmittel gebeizt (Produktbezeichnung GRISAL der Fa. Messer-Griesheim) und anschließend mit vollentsalztem Wasser gespült werden. Danach werden die Träger mit einer wäßrigen Dispersion aus Aluminiumoxid Al_2O_3 und einer Silikatverbindung, wie z. B. Wasserglas, beschichtet. Bei Wasserglas handelt es sich um wasserlösliche Kalium- und Natriumsilikate, d.h. Salze von Kieselsäuren, oder deren viskosewäßrigen Lösungen. Bei Wasserglas kommen 2 bis 4 Mole SiO_2 auf 1 Mol Alkalioxid, so daß die Natron- und Kaliwassergläser üblicherweise durch das Masse- oder Molverhältnis SiO_2 zu Alkalioxid sowie die Dichte der wäßrigen Lösung charakterisiert werden. Bevorzugt liegt das Molverhältnis SiO_2 zu Na_2O des Natronwasserglases im Bereich von 3,0 zu 3,5 und beträgt insbesondere 3,4. Wegen der Hydrolyse enthalten sie in der Hauptsache hydrogene Salze wie M_3HSiO_4 , $\text{M}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ und MH_3SiO_4 mit M = Kalium oder Natrium. Bei der Erfindung werden bevorzugt Träger aus Aluminium und als Bindemittel für die Keramikschicht in der wäßrigen Dispersion Natronwasserglas verwendet. Der Anteil des Aluminiumoxids Al_2O_3 in der wäßrigen Dispersion liegt bei 19 bis 28 Gew.-%, insbesondere bei 26 %. Die Teilchengröße des pulverisierten Aluminiumoxids Al_2O_3 liegt im Bereich von 0,20 bis 3 μm und die wäßrige Dispersion aus dem Aluminiumoxid, dem Wasserglas und vollentsalztem Wasser wird mittels Wärme mit dem Träger verbunden. In einem ersten Trocknungsschritt beträgt die Temperatur 140 bis 220 °C, wobei die Dauer der Trocknung zwischen 50 bis 120 sec liegt. Der Auftrag der wäßrigen Dispersion erfolgt mit Hilfe eines Fließers, einer Walze oder einer Rakel. Nach dem möglichen zweiten Trocknungsschritt mit Temperaturen von 190 °C bis 280 °C wird eine abriebfeste Keramikschicht erhalten, die eine Struktur mit Partikelgrößen von 0,5 bis 15 μm Durchmesser, insbesondere 4,5 μm aufweist und eine Dicke von etwa 3,20 bis 20 μm besitzt. Auf diese Keramikschicht aus Al_2O_3 und einer Silikatverbindung wird eine lichtempfindliche Schicht aufgetragen.

Beispiele 1 - 10

[0024] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Bestandteile der wäßrigen Dispersion aus Aluminiumoxid, Natronwasserglas, VE-Wasser gewichtsmäßig für verschiedene Beispiele zusammengestellt. Die Tabelle 1 enthält des weiteren Angaben zur Druckauflage, dem Farbschleier und den Temperaturen bei dem 1. und 2. Trocknungsschritt der Druckplatten, die mit einer Keramikschicht beschichtet sind, die mittels der angeführten Dispersionen hergestellt wurden. Der Feststoffgehalt des Natronwasserglases beträgt 30 %, d.h. 100 g Natronwasserglas enthalten 30 g Feststoff Natronwasserglas. Das Molverhältnis der Oxidanteile des Natronwasserglases betrug bei den Dispersionen 3,4, d.h. von 30 g Feststoffanteil sind 23,2 g SiO_2 und 6,8 g Na_2O , wie aus der Beziehung $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,4 : 1$ folgt.

[0025] Aus den Beispielen 1 und 2 einerseits und 3 bis 10 andererseits wurde die prozentuale Zusammensetzung der Bestandteile der Keramikschicht berechnet, mit der Annahme, daß nach dem 2. Trocknungsschritt nur noch die Feststoffanteile des Natronwasserglases, nämlich SiO_2 und Na_2O und das Aluminiumoxid Al_2O_3 in der Keramikschicht enthalten sind. Mit einem Feststoffanteil von 30 g an Natronwasserglas und einem Al_2O_3 -Anteil von 43,5 g bis 58,8 g ergibt sich eine prozentuale Zusammensetzung der Keramikschicht mit SiO_2 im Bereich von 59,2 bis 66,2 Gew.-%, Na_2O im Bereich von 7,7 bis 9,5 Gew.-% und Al_2O_3 im Bereich von 59,2 bis 66,2 Gew.-%. Weiterführende Untersuchungen mit einem höheren Anteil an Natronwasserglas, bei gleichem Anteil an Al_2O_3 in den Beispielen 1 bis 10 zeigen, daß ein Al_2O_3 -Anteil von 45 Gew.-% an der Keramikschicht deren Druckqualitäten weitgehend unverändert lassen.

Tabelle 1

Dispersions- bestandteile	Produkt- name	Beispiele									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Natronwas- serglas		100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
Aluminium- oxid	P807 ALCOA	43,5 g		58,8 g	58,8 g						
Aluminium- oxid	P808 ALCOA		43,5 g			58,8 g	58,8 g			58,8 g	58,8 g
Aluminium- oxid	P172SB PECHINEY							58,8 g	58,5 g		
VE-Wasser		78,9 g	78,9 g	67,1 g	67,1 g	67,1 g	67,1 g	67,1 g	67,1 g		67,1 g
Druckauflage		5 000	5 000	150 000	100 000	190 000	100 000	150 000	100 000	150 000	150 000
Farbschleier		keiner	keiner	keiner	sehr gering	keiner	gering	keiner	sehr gering	keiner	keiner
1. Trocknung, 60 s		190 °	190 °	190 °	190 °	190 °	190 °	190 °	190 °	145 ° 148 ° (120s)	145 °
2. Trocknung, 60 s		270 °	270 °	230 °	270 °	230 °	270 °	230 °	270 °		190 °

[0026] Das Aluminiumoxid Al_2O_3 besteht zu 99,6 bis 99,8 Gew.-% aus reinem Aluminium und enthält daneben noch Na-, Si-, Fe-, Ca- und Mg-oxide, die insgesamt 0,20 bis 0,4 Gew.-% ausmachen. Die wäßrige Dispersion aus Aluminiumoxid Al_2O_3 wird durch Vermahlen eines Gemisches aus pulverisiertem Aluminiumoxid, Natronwasserglas und

vollentsalztem Wasser in einer Kugelmühle oder mittels Dispergierscheiben erhalten.

[0027] Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Keramikschicht aus Siliziumdioxid und einer Titanverbindung, bei der es sich beispielsweise um TiO_2 handelt. Der Anteil von Titandioxid liegt im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 30 Gew.-% der Keramikschicht.

5 **[0028]** Zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials mit einem niedrigen Titandioxidanteil wird eine wäßrige Dispersion verwendet, die beispielsweise 18 Gew.-% SiO_2 , 6 Gew.-% TiO_2 , 50 Gew.-% Wasserglas, 25 Gew.-% vollentsalztes Wasser und 1 Gew.-% Zusätze enthält. Durch das Einarbeiten verschiedener Zusätze in die Dispersion kann der Wirkungsgrad des Bindeprozesses auf dem Träger erhöht werden. Diese Zusätze sind dann von Vorteil, wenn die
10 Keramikschicht eine größere Dicke bis zu 20 μm haben soll. Derartige Zusätze sind jedoch keineswegs zwingend erforderlich, da die Haftung der Keramikschicht auch ohne derartige Zusätze voll ausreichend ist. Bei diesen Zusätzen handelt es sich beispielsweise um Fluorkohlenwasserstoff-Verbindungen wie Polyvinylidenfluorid oder um ein Copolymer aus Vinylchlorid-Vinyl-iso-butylether. In dem voranstehend angeführten Beispiel erhöht sich der Anteil des Wassers in der Dispersion um 1 %, falls ohne Zusätze die Dispersion aufbereitet wird.

15 **[0029]** In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die Keramikschicht aus Aluminiumoxid, einer Siliziumverbindung, bei der es sich beispielsweise um SiO_2 handelt, und einer Silikatverbindung. Der Anteil der Siliziumverbindung an der Keramikschicht zusammen mit dem Anteil SiO_2 der Silikatverbindung beträgt 25 bis 80 Gew.-%. Der Anteil von Natriumoxid Na_2O an der Silikatverbindung macht 5 bis 10 Gew.-% der Keramikschicht aus. Der Anteil des Aluminiumoxids bildet den Rest der Keramikschicht. Zur Herstellung einer derartigen Keramikschicht wird eine Dispersion beispielsweise aus 35 bis 48 Gew.-% Natronwasserglas, 14 bis 17 Gew.-% Aluminiumoxid Al_2O_3 , 6 Gew.-%
20 Siliziumdioxid SiO_2 und 32 bis 42 Gew.-% vollentsalztes Wasser auf den Träger aufgetragen.

Beispiele 11 bis 25

[0030] In Tabelle 2 sind die Bestandteile der wäßrigen Dispersion aus Titandioxid TiO_2 , Siliziumdioxid SiO_2 ,
25 Natronwasserglas, VE-Wasser und verschiedener Zusätze wie Phosphorsäure, Polyvinylidenfluorid, Vinylchlorid-Vinylisobutylether, Hydroxymethylcellulose zusammengestellt. Tabelle 2 enthält des weiteren Angaben zur Druckauflage, dem Farbschleier und den Temperaturen bei dem 1. und 2. Trocknungsschritt. Ansonsten gelten die im Zusammenhang mit den Beispielen 1 bis 10 gemachten Ausführungen zu dem Feststoffanteil des Natronwasserglases und dem Molverhältnis von SiO_2 zu Na_2O des Natronwasserglases.

30 **[0031]** Aus den Beispielen 12 bis 14 einerseits und dem Beispiel 16 andererseits wurde die prozentuale Zusammensetzung der Bestandteile der Keramikschicht bestimmt, mit der Annahme, daß nach dem 2. Trocknungsschritt folgende Bestandteile in der Keramikschicht enthalten sind: SiO_2 und Na_2O als Feststoffanteile des Natronwasserglases, SiO_2 , das als Kieselsäure und Diatomeen in der Dispersion vorhanden war und Titandioxid. Mit einem Feststoffanteil von 50 g an Natronwasserglas, 48 bis 72,7 g SiO_2 und 18 bis 27,3 g Titandioxid TiO_2 lautet die prozen-
35 tuale Zusammensetzung: Fluorad 0,1 bis 0,2 Gew.-%, SiO_2 74 bis 75 Gew.-%, Na_2O 7,6 bis 9,8 Gew.-%, TiO_2 15,5 bis 18,2 Gew.-%.

40

45

50

55

Tabelle 2a

(Beispiele 11 bis 18)									
5	Dispersionsbestandteile (g)	Produktname	Beispiele						
			11	12	13	14	15	16	17
10	Phosphorsäure								
15	Netzmittel	Fluorad FC98	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	
	Natronwasserglas		150	150	150	150	150	150	150
20	Kieselsäure SiO ₂	Cab-O-Sil M5	3	3				4,5	
	Kieselsäure SiO ₂	Gasil 114			3				65,1
25	Kieselsäure SiO ₂	HP 250				3			
	Titandioxid TiO ₂		18	18	18	18	18	27,3	
30	Diatomeen SiO ₂	Celite White Snow Floss	45	45	45	45	45	68,2	65,25
	Polyvinylidenfluorid	Vidar 1002	3						
35	Copolymer Vinylchlorid/-Vinylisobutylether	Hostaflex CM620							
40	Hydroxymethylcellulose	Tylose C10000							
45	VE-Wasser		120	120	120	120	100	179,6	118,35
	Gesamt		339	336	336	336	313	429,6	333,6
	Druckauflage		190 000	5 000	10 000	10 000	20 000	13 000	40 000
50	Farbschleier		O	O	+	O	O	O	O
	1. Trocknung 60 s		190°	190°	190°	190°	190°	190°	190°
55	2. Trocknung 60 s (max. 280 °C)		270°	270°	270°	270°	270°	270°	270

O = kein Farbschleier,

+ = sehr geringer Farbschleier

Tabelle 2b

5	(Beispiele 19 - 25)								
	Dispersions- bestandteile (g)	Produktname	Beispiele						
10			19	20	21	22	23	24	25
	Phosphorsäure			3,85	6	6	6	6	6
	Netzmittel	Fluorad FC98	0,167	0,167	0,167		0,167	0,167	0,167
15	Natronwasser- glas		150	150	150	150	150	150	150
	Kieselsäure SiO ₂	Cab-O-Sil M5	3	3	3	3,15	3,15		3
20	Kieselsäure SiO ₂	Gasil 114							
	Kieselsäure SiO ₂	HP 250							
25	Titandioxid TiO ₂		18	18	18	18,81	18,81	18,81	18
	Diatomeen SiO ₂	Celite White Snow Floss	45	45	45	47,04	47,04	47,04	45
30	Polyvinyliden- fluorid	Vidar 1002	3		3			3,15	
	Copolymer Vinylchlorid/- Vinylisobutyle- ther	Hostaflex CM620							3
35	Hydroxymethyl- cellulose	Tylose C10000	2,4						
	VE-Wasser		255	182,5	210	185,1	185,1	185,1	185,1
40	Gesamt		476,4	398,5	429	404,1	404,1	404,1	404,1
	Druckauflage		22 500	10 000	130 000	50 000	40 000	80 000	110 000
	Farbschleier		+	+	O	+	O	O	+
45	1. Trocknung 60 s		190°	220°	190°	190°	190°	190°	190°
	2. Trocknung 60 s (max. 280 °C)		270°	270°	270°	270°	270°	270°	270°

O = kein Farbschleier,

+ = sehr geringer Farbschleier

[0032] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Keramikschicht des Aufzeichnungsmaterials aus Aluminiumoxid, Titan- und Siliziumdioxid und einer Silikatverbindung. Dabei betragen die Anteile des Aluminiumoxids 35 bis 55 Gew.-%, die des Titandioxids als auch des Siliziumdioxids 15 bis 25 Gew.-% und der Anteil des Natriumoxids Na₂O aus der Silikatverbindung 5 bis 8 Gew.-%.

[0033] Wie schon erwähnt, kann durch Einarbeiten verschiedener Zusätze in die Dispersion bzw. in das Natron-

wasserglas die Bindungswirkung der Dispersion auf dem Träger erhöht werden. Zu diesen Zusätzen gehören u.a. Celluloseverbindungen wie Hydroxymethylcellulose (Produktname Tylose C10000), die als Stabilisator wirken. Im allgemeinen liegt das Verhältnis zwischen der Menge an Natronwasserglas und dem Stabilisator im Bereich von 1,5 : 1 bis 4 : 1.

[0034] Ein anderer Stabilisator, der dem Natronwasserglas hinzugefügt werden kann, wird aus der Gruppe Silikonharz-Emulsionen, Phenylmethylpolysiloxanharzlösungen, modifizierte Acrylpolymer, Xylol, Propylenglykol, Entschäumer auf der Basis von Mineralölen und Polysiloxanen ausgewählt.

[0035] Ebenso können Tenside und Netzmittel den Dispersionen hinzugefügt werden. Die Netzmittel sind beispielsweise auf Basis perfluorierter Carbonsäuren aufgebaut (Fluorad® FC98).

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial aus einem Träger und einer auf einer Oberfläche des Trägers aufgetragenen Keramikschicht sowie einer lichtempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht aus einer Silikatverbindung und Aluminiumoxid mit zumindest 99,6 Gew.-% Aluminium besteht, und daß die Keramikschicht mittels der Silikatverbindung als Bindemittel auf dem Träger haftet.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße des pulverisierten Aluminiumoxids Al_2O_3 im Bereich von 0,20 bis 3 μm liegt und daß das Aluminiumoxid zusammen mit dem Bindemittel und Wasser als wäßrige Dispersion auf dem Träger aufgebracht und mittels Wärme mit diesem verbunden ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxid neben 99,6 bis 99,8 Gew.-% Aluminium Na-, Si-, Fe-, Ca- und Mg-oxid enthält.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht aus Aluminiumoxid, einer Titan- und einer Silikatverbindung besteht.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Titanverbindung TiO_2 ist und ihr Anteil 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-% der Keramikschicht beträgt.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht aus Aluminiumoxid, einer Silizium- und einer Silikatverbindung besteht.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Silikatverbindung ein Natriumsilikat in Form von Natronwasserglas als Bindemittel ist, wobei der Feststoffanteil einer wäßrigen Lösung des Natronwasserglases 30 Gew.-% beträgt und daß 2 bis 4 Mol SiO_2 auf 1 Mol Natriumoxid Na_2O kommen.
8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis SiO_2 zu Na_2O 3,0 bis 3,5, insbesondere 3,4 beträgt.
9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Siliziumverbindung SiO_2 ist, daß ihr Anteil zusammen mit dem Anteil SiO_2 der Silikatverbindung 25 bis 80 Gew.-% und der Anteil von Na_2O aus der Silikatverbindung 5 bis 10 Gew.-% der Keramikschicht betragen und daß der prozentuale Anteil des Aluminiumoxids Al_2O_3 diese Gew.-% der Keramikschicht auf 100 Gew.-% ergänzt.
10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht eine Fluorkohlenwasserstoff-Verbindung mit einem Anteil von bis zu 1 Gew.-% enthält.
11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorkohlenwasserstoff-Verbindung Polyvinylidenfluorid ist.
12. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht ein Copolymer des Vinylchlorid-vinylisobutylether enthält.
13. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikschicht aus Aluminiumoxid-, Titan-, Siliziumdioxid und einer Silikatverbindung besteht.
14. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Gewichtsanteile des Aluminiumoxids

35 bis 55 %, des Titan- als auch des Siliziumdioxids jeweils 15 bis 25 % und der Anteil des Natriumoxids Na_2O aus der Silikatverbindung 5 bis 8 % der Keramikschicht betragen.

- 5 **15.** Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator dem Natronwasserglas eine Celluloseverbindung wie Hydroxymethylcellulose im Verhältnis 1,5 : 1 bis 4 : 1 zugesetzt ist.
- 10 **16.** Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion 0,25 bis 5 Gew.-% Zusätze, ausgewählt aus der Gruppe Silikonharz-Emulsionen, Phenylmethylpolysiloxanharz-Lösungen, modifizierte Acrylcopolymere, Xylol, Propylenglykol, Entschäumer auf der Basis von Mineralölen und Polysiloxanen, enthält.
- 15 **17.** Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein Metall oder dessen Legierungen aus der Gruppe Aluminium, Stahl, Messing, Kupfer ist.
- 20 **18.** Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Keramikschicht 3,2 bis 20 μm beträgt.
- 25 **19.** Verfahren zur Herstellung eines Aufzeichnungsmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion aus Aluminiumoxid und einer Silikatverbindung allein oder zusammen mit Titan- und/oder Siliziumdioxid über einen Fließler, eine Walze oder eine Rakel auf dem Träger aufgetragen wird und bei einer Temperatur von 150 °C bis 220 °C für 50 bis 80 s getrocknet wird.
- 30 **20.** Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur von 140 ° bis 220 °C für 50 bis 120 s getrocknet wird.
- 35 **21.** Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß eine Nachtrocknung bei einer Temperatur von 190 bis 280 °C stattfindet.
- 40 **22.** Verwendung des Aufzeichnungsmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 zur Herstellung einer lithografischen Druckplatte.
- 45
- 50
- 55