



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 190 643 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**02.05.90**

51 Int. Cl.4: **B41N 1/08**

21 Anmeldenummer: **86101090.8**

22 Anmeldetag: **28.01.86**

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

30 Priorität: **08.02.85 DE 3504331**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.08.86 Patentblatt 86/33**

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**02.05.90 Patentblatt 90/18**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB IT LI NL**

56 Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 069 319**  
**EP-A- 0 069 320**

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

72 Erfinder: **Brenk, Michael, Dr. Dipl.-Chem.,**  
**Weinbergstrasse 2a, D-6200 Wiesbaden(DE)**  
Erfinder: **Ernst, Renate, Albert-Schweitzer-Allee 39,**  
**D-6200 Wiesbaden(DE)**

**EP 0 190 643 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

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

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer lichtempfindlichen Schicht (Kopierschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild auf photomechanischem Wege erzeugt  
 10 wird. Nach Herstellung des druckenden Bildes trägt der Schichtträger die druckenden Bildstellen und bildet zugleich an den bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.

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

15 -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.

-Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.  
 20

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

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

In der Praxis werden die Trägermaterialien, 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  
 35 einer lichtempfindlichen Schicht einem weiteren Behandlungsschritt unterzogen, dazu zählen beispielsweise die folgenden Methoden:

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 Druckplatten-  
 40 trägermaterialien 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.

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  
 45 anodisch oxidiertem Aluminium einzusetzen. Es wird auch der Einsatz von Salzen dieser Verbindungen erwähnt, aber nicht näher spezifiziert.

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

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

In der DE-B 10 56 931 wird der Einsatz von wasserlöslichen, linearen Mischpolymeren auf der Basis von Alkylvinylethern und Maleinsäureanhydriden in lichtempfindlichen Schichten für Druckplatten beschrieben. Besonders hydrophil sind von diesen Mischpolymeren solche, bei denen die Maleinsäureanhydridkomponente nicht oder mehr oder weniger vollständig mit Ammoniak, einem Alkalihydroxid oder einem Alkohol zur Reaktion gebracht wurde.  
 55

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.  
 60

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 einem wasserunlöslichen Zustand ausgehärtet werden.

65 Zur Herstellung einer hydrophilen Schicht auf Druckplattenträgermaterialien wird nach 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/dm<sup>2</sup>, 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.

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

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

-Komplexionen aus zwei- oder mehrwertigen Metallkationen und Liganden wie Ammoniak, Wasser, Ethylendiamin, Stickstoffoxid, Harnstoff oder Ethylendiamintetraacetat nach der DE-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 elektrophotographische Druckplatten mit Zinkoxidoberfläche nach der NL-A 68 09 658 (= 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 US-A 4 214 531 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 Copolymer von Acrylamid und Vinyl-Monomeren zur Hydrophilierung von Offsetdruckplatten eingesetzt.

In der DE-C 26 15 075 (= GB-A 1 495 895) wird ein Polyacrylamid zu dem gleichen Zweck benutzt.

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.

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.

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

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

10 -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.

15 -Bei der Behandlung von Trägern mit wasserlöslichen Polymeren führt deren gute Löslichkeit besonders in wäßrig-alkalischen Entwicklern, wie sie überwiegend zum Entwickeln von positiv arbeitenden lichtempfindlichen Schichten verwendet werden, ebenfalls zur deutlichen Abschwächung der hydrophilisierenden Wirkung.

20 -Bei Säuregruppen enthaltenden Polymeren 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 zurückbleibt.

25 -Auch die Kombination eines Gemisches aus einem wasserlöslichen Polymeren wie einem Celluloseether und einem wasserlöslichen Metallsalz führt, da die Schichtgewichte und damit die Schichtstärke relativ hoch gewählt wird (siehe DE-B 23 64 177), zu einer verminderten Schichthaftung, die sich beispielsweise darin äußern kann, daß beim Entwickeln Teile der Entwicklerflüssigkeit Bildstellen unterwandern.

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

35 Die Erfindung geht aus von einem platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterial für Offsetdruckplatten bestehend aus gegebenenfalls vorbehandeltem Aluminium oder einer seiner Legierungen, das auf wenigstens einer Seite eine hydrophile Beschichtung aus einer Phosphonsäureverbindung aufweist.

40 Das kennzeichnende Merkmal besteht darin, daß die hydrophile Beschichtung aus a) einem Polymerisat der Acrylamidoisobutylenphosphonsäure oder b) einem Copolymerisat aus Acrylamid und der Acrylamidoisobutylenphosphonsäure oder c) einem Salz von a) oder b) mit mindestens einem zweiwertigen Metallkation besteht.

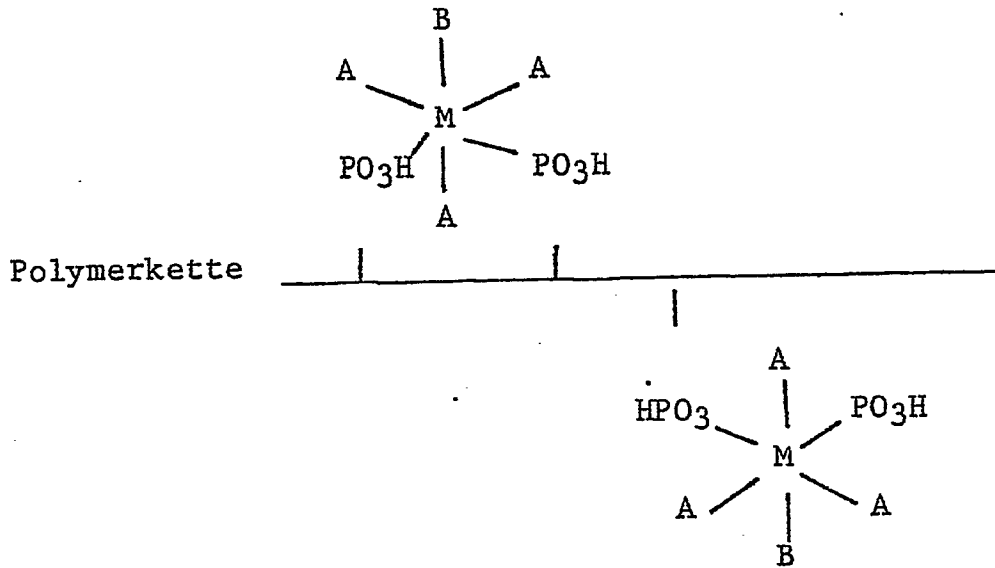
45 In den copolymeren Salzen sind 1 bis 3, bevorzugt 2, Koordinationsstellen des Metallkations durch die funktionellen Gruppen des Polymeren besetzt.

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

55 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 Polymerlösung wird das Metallsalz gelöst in Wasser, bzw. falls notwendig gelöst in verdünnter Mineralsäure, langsam zugepfropft. Dabei tritt die sofortige Umsetzung der Reaktionskomponenten zu den vorher beschriebenen Produkten ein. Der schnelle Reaktionseintritt zeigt sich - in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallkation - in sofort eintretender Farbänderung der Lösung oder durch Niederschlagsbildung.

60 Zur Reinigung können die Produkte durch Neutralisieren der Reaktionslösung mit verdünnten Alkalihydroxid- oder Ammoniaklösungen ausgefällt werden, wobei die nicht-umgesetzten Ausgangsprodukte in der Lösung zurückbleiben. Die Ausbeuten dieser Reaktionen liegen über 90 %. Es ist auch möglich, statt der beschriebenen Säureformen der Polymeren deren Salzformen mit einem einwertigen Kation wie Natrium- oder Ammoniumsalz einzusetzen.

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



wobei insbesondere

M = Zentralion

im Falle von 2-wertigen Metallkationen A = B = H<sub>2</sub>O oder im Falle von 3-wertigen Metallkationen A = H<sub>2</sub>O und B = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> oder ähnliche Anionen bedeuten.

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

Zur Behandlung der Aluminiumoberfläche zur Herstellung der erfindungsgemäßen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden die wäßrigen Lösungen der Copolymeren mit Konzentrationen von 0,02 bis 5 %, vorzugsweise mit Konzentrationen von 0,1 bis 1 % eingesetzt.

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

Die Behandlung dieser Substrate mit den Lösungen wird zweckmäßigerweise durch Tauchen von Formaten oder durch Durchführen des Substratbandes durch ein Bad dieser Lösungen durchgeführt. Dabei erweisen sich Temperaturen von 20 bis 95 °C, vorzugsweise von 25 bis 60 °C und Verweilzeiten von 2 sec bis 10 min, vorzugsweise von 10 sec bis 3 min, für den praktischen Einsatz am günstigsten. Eine Steigerung der Badtemperatur beschleunigt die Chemisorption der Copolymeren 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.

Die Behandlung des Aluminiumsubstrats 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 0,1 mg/dm<sup>2</sup> liegt, insbesondere unter 0,08 mg/dm<sup>2</sup>.

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

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

"Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h. bestehend aus  $\geq 99,5\%$  Al und den folgenden zulässigen Beimengungen von (maximale Summe von  $0,5\%$ )  $0,3\%$  Si,  $0,4\%$  Fe,  $0,03\%$  Ti,  $0,02\%$  Cu,  $0,07\%$  Zn und  $0,03\%$  Sonstigem, oder

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

Jedoch läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch auf andere Aluminiumlegierungen übertragen.

10   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<sub>3</sub>-Lösungen) aufgeraut. Für die vorliegende Erfindung werden insbesondere Aluminium-Druckplatten mit elektrochemischer Aufrauhung eingesetzt.

15   Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter in der Aufrauhstufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen  $20$  und  $60^\circ\text{C}$ , die Wirkstoff-(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen  $5$  und  $100\text{ g/l}$ , die Stromdichte zwischen  $15$  und  $130\text{ A/dm}^2$ , die Verweilzeit zwischen  $10$  und  $100\text{ sec}$  und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des zu behandelnden Werkstücks zwischen  $5$  und  $100\text{ cm/sec}$ ; als Stromart wird meistens Wechselstrom eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom möglich.

Die mittlere Rauhtiefe  $R_z$  der aufgerauten Oberfläche liegt dabei im Bereich von etwa  $1$  bis  $15\text{ }\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich von  $4$  bis  $8\text{ }\mu\text{m}$ .

25   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.

30   Nach dem elektrochemischen Aufrauhverfahren schließt sich dann in einer weiteren, gegebenenfalls anzuwendenden Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums an, um beispielsweise die Abriebs- und Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Amidosulfonsäure, Sulfobornsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden wäßrigen Elektrolyten für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (s. dazu z.B. M.Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Francke Verlag - Bern, 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, Seite 395 ff und Seiten 518/519; W.Hübner und C.T.Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3.Auflage, Seiten 137 ff):

45    -Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca.  $230\text{ g H}_2\text{SO}_4$  pro  $1\text{ Liter}$  Lösung bei  $10$  bis  $22^\circ\text{C}$  und einer Stromdichte von  $0,5$  bis  $2,5\text{ A/dm}^2$  während  $10$  bis  $60\text{ min}$  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  $30\text{ Gew.-%}$  ( $365\text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ ) und mehr erhöht werden.

50    -Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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  $5^\circ\text{C}$ , bei einer Stromdichte von  $2$  bis  $3\text{ A/dm}^2$ , einer steigenden Spannung von etwa  $25$  bis  $30\text{ V}$  zu Beginn und etwa  $40$  bis  $100\text{ V}$  gegen Ende der Behandlung und während  $30$  bis  $200\text{ min}$  durchgeführt.

55   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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltenden Elektrolyten, dessen Al<sup>3+</sup>-Ionengehalt auf Werte von mehr als  $12\text{ g/l}$  eingestellt wird (nach der DE-A 28 11 396 = US-A 4 211 619), in einem wäßrigen, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 27 07 810 = US-A 4 049 504) oder in einem wäßrigen, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und Al<sup>3+</sup>-Ionen enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 28 36 803 = US-A 4 229 226).

60   Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt

65

werden. Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1 bis 10 g/m<sup>2</sup>, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,0 µm.

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

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z.B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d.h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z.B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:

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

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;

negativ arbeitende, Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der DE-A 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen Typen A(-D)<sub>n</sub> und B verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer mindestens zwei aromatische carbo- und/oder heterocyclische Kerne enthaltenden Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist. D ist eine an ein aromatisches Kohlenstoffatom von A gebundene Diazoniumsalzgruppe; n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10 und B der Rest einer von Diazoniumgruppen freien Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position des Moleküls zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist;

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

negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in den US-A 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-A 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird. Als Photoinitiatoren eignen sich u.a. Benzoin, Benzoinether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether;

negativ arbeitende Schichten gemäß der DE-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 zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Basisträgermaterialien erfindungsgemäß behandelt wurden, gegenüber solchen Platten, die zum Vergleich mit homopolymerem Acrylamid, mit polymerer Vinylphosphonsäure oder nur mit heißem Wasser behandelt wurde, 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 A zur Herstellung eines aufgerauten und anodisierten Druckplattenträgers

5

A1: Ein walzblankes Aluminiumband (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrig-alkalischen 2%igen Beizlösung bei erhöhter Temperatur von etwa 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Aufrauung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom und in einem HNO<sub>3</sub> enthaltenen Elektrolyten; dabei wird eine Oberflächenrauigkeit mit einem R<sub>Z</sub>-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/m<sup>2</sup>.

10

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 (N1 bis NV13) enthält. Die Zusammensetzungen dieser Lösungen sind in Tabelle 1 gelistet. Die Verweilzeit im Bad beträgt 30 sec. Danach wird in einem Spülschritt die überschüssige Lösung mit Leitungswasser entfernt und das Band mit Heißluft bei Temperaturen zwischen 100 und 130 °C getrocknet.

15

A2: Ein walzblankes Aluminiumband (DIN-Werkstoff Nr. 3.0515) der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrig-alkalischen 2%igen Beizlösung bei erhöhter Temperatur von etwa 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Aufrauung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom und in einem Salzsäure enthaltenen Elektrolyten; dabei wird eine Oberflächenrauigkeit mit einem R<sub>Z</sub>-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/m<sup>2</sup>.

20

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 (N1 bis NV13) enthält. Die Zusammensetzungen dieser Lösungen sind in Tabelle 1 gelistet.

25

A3: Ein walzblankes Aluminiumband (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) der Dicke 0,2 mm wird mit einer wäßrig-alkalischen 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<sub>Z</sub>-Wert von 4 µm erhalten. Die anschließende anodische Oxidation erfolgt gemäß der DE-C 16 71 614 (= US-A 3 511 661) in einem Phosphorsäure enthaltenden Elektrolyten. Das Oxidgewicht beträgt 0,9 g/m<sup>2</sup>. Das derartig bearbeitete Aluminiumband wird in Bleche der Größe 50 x 45 cm geschnitten.

30

Ein so hergestellter Träger ist in den Tabellen 2 und 3 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 N1 bis NV13 angeführten Polymeren getaucht. Die Verweilzeit im Bad beträgt 60 sec. Danach wird in einem Spülschritt die überschüssige Lösung mit entsalztem Wasser entfernt und der Träger an der Luft getrocknet.

40

Beispiel B zur Herstellung der Umsetzungsprodukte (Polymer-Metall-Komplexe)

Es werden 0,2 mol, bezogen auf eine Phosphonsäureeinheit, des in Tabelle 1 unter N3 aufgeführten Polymeren in 600 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden dann 0,2 mol Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gelöst in 200 ml Wasser langsam zugetropft; nach Beendigung der Zugabe wird eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung durch langsame Zugabe verdünnter wäßriger NaOH-Lösung neutralisiert. Dabei fällt der Kobalt-Komplex als zäher, gummiartiger, violettgefärbter Niederschlag quantitativ aus. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet; die überschüssigen Co<sup>2+</sup>-Ionen verbleiben im Filtrat. Auf die gleiche Weise können die Polymeren auch mit anderen, mindestens zweiwertigen, Metallkationen umgesetzt werden.

45

50

55

60

65



Tabelle 1

1 Nr.	2 Zusammensetzung	3 Monomerenverhältnis
N1	p-AMIP* / AM**	1:99
N2	"	3:97
N3	"	10:90
N4	"	50:50
N5	"	70:30
N6	p-AMIP*	100: 0
N7	p-AMIP / AM-Ca***	3:97
N8	p-AMIP / AM-Sr***	10:90
N9	p-AMIP / AM-Co***	10:90
N10	p-AMIP / AM-Mg***	1:99
NV11	Wasser	-
NV12	p-VPS	-
NV13	AM	

Die Abkürzungen bedeuten:

\* Acrylamidoisobutylphosphonsäure

\*\* Acrylamid

\*\*\* Metallsalze (Ca, Sr, Mg oder Co) der copolymeren  
Säure, hergestellt nach Beispiel B

p Polymeres

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.

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

## Beispiel C zur elektrochemischen Behandlung

Träger aus dem Beispiel A2 werden in eine 0,2%ige Lösung der Präparate N1 bis NV12 (Tabelle 1) bei 40 °C getaucht. Die Träger werden als Anode geschaltet und mit Gleichstrom bei 10 V 20 sec behandelt. Der Strom fällt während dieser Behandlung von anfangs 3 A/dm<sup>2</sup> auf 0,2 A/dm<sup>2</sup>. 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 gelistet.

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

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

Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxidschicht gilt die Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht in sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösungsgeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen einer Lösung aus 500 ml H<sub>2</sub>O dest., 480 g KOH und 80 g Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink, was an einer Schwarzfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist. Dieser "Zinkattest" ist in der Spalte 4 der Tabelle 2 erwähnt.

Prüfung der Hydrophilie der erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien

Die Prüfung wird anhand von Randwinkelmessungen gegenüber einem aufgesetzten Wassertropfen durchgeführt. Dabei wird der Winkel bestimmt zwischen der Trägeroberfläche und einer durch den Berührungspunkt des Tropfens gelegten Tangente; er liegt im allgemeinen zwischen 0° und 90°. Die Benetzung ist umso besser, je kleiner der Winkel ist. Auf diese Randwinkelmessungen beziehen sich die Angaben in Spalte 5 der Tabelle 2.

Beispiele D zur Beschichtung der Träger mit lichtempfindlichen Materialien

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° - 120°C nach DIN 53 181),  
1,1 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),  
0,6 Gew.-Teile 2,2'-Bis-(naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5))-dinaphthyl-(1,1')-methan,  
0,24 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-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.

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

5,3 Gew.-Teile Natriummetasilikat x 9 H<sub>2</sub>O  
3,4 Gew.-Teile Trinatriumphosphat x 12 H<sub>2</sub>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 vorhandenen Farbstoffresten (Blauschleier) beurteilt. Das Ergebnis ist in Spalte 6 der Tabelle 2 aufgeführt.

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 Propenylsulfonylisocyanat.  
2,14 Gew.-Teilen 2,6-Bis-(4-azido-benzal)-4-methyl-cyclohexanon,  
0,23 Gew.-Teilen (R)Rhodamin 6 GDN extra und  
0,21 Gew.-Teilen 2-Benzoylmethylen-1-methyl-β-naphthothiazolin in  
100 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und  
50 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran

Die Träger werden getrocknet wie unter 3 beschrieben.

Das Trockenschichtgewicht beträgt 0,75 g/m<sup>2</sup>. Die Reproduktionsschicht wird unter einer Negativvorlage 35 sec lang mit einer Metallhalogenid-Lampe von 5kW Leistung belichtet. Die belichtete Schicht wird mittels eines Plüschtampons mit einer Entwicklerlösung folgender Zusammensetzung

5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat  
1 Gew.-Teil Natriummetasilikat x 5 H<sub>2</sub>O  
94 Vol.-Teile Wasser  
entwickelt.

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 (NV12) steht in Spalte 7 der Tabelle 2.

In der Tabelle 2 bedeuten die Zeichen

- schlechter als der Stand der Technik des Vergleichsbeispiels der Lösung NV12  
o gleich gut wie der Stand der Technik des Vergleichsbeispiels der Lösung NV12,  
+ besser als der Stand der Technik des Vergleichsbeispiels der Lösung NV12.

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

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

Die Träger werden getrocknet wie unter 3 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 sec in eine Lösung aus

35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat x 9 H<sub>2</sub>O,  
140 Vol.-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 guter Drucke erzielen.

Tabelle 2

	Bei- spiel Nr.	2 Träger	3 Nachbe- handlungs- mittel	4 Zinkat- testzeit/ sec	5 Rand- winkel	6 Farb- schleier 1)*	7 Schicht- reste 2)*
5	1	1	N1	o	+	+	+
	2	"	N2	o	+	+	+
10	3	"	N3	o	+	+	+
	4	"	N4	o	+	+	+
	5	"	N5	o	+	+	+
15	6	"	N6	o	+	+	o
	7	"	N7	o	+	+	o
	8	"	N8	o	+	+	o
	9	"	N9	o	+	+	o
20	10	"	N10	o	+	+	o
	V11	"	NV11	o	-	-	-
	V12	"	NV12	o	o	o	o
	V13	"	NV13	-	-	-	-
25	14	2	N1	+	o	+	+
	15	"	N2	o	o	+	+
	16	"	N3	o	o	+	+
30	17	"	N4	o	+	+	+
	18	"	N5	o	+	+	+
	19	"	N6	o	+	+	o
35	20	"	N7	o	+	+	+
	21	"	N8	o	+	+	o
	22	"	N9	o	+	+	o
40	23	"	N10	o	o	+	o
	V24	"	NV11	o	-	-	-
	V25	"	NV12	o	o	o	o
	V26	"	NV13	-	-	-	-
45	27	3	N1	+	+	+	+
	28	"	N2	+	+	+	+
	29	"	N3	+	+	+	+
50	30	"	N4	o	+	+	+
	31	"	N5	o	+	+	+
	32	"	N6	o	+	+	o
55	33	"	N7	o	+	+	o
	34	"	N8	o	+	+	o
	35	"	N9	o	+	+	o
60	36	"	N10	o	+	+	o
	V37	"	NV11	o	-	-	-
	V38	"	NV12	o	o	o	o
	V39	"	NV13	o	-	-	-

1)\* für Positivschichten

2)\* für Negativschichten

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

Tabelle 3

Bei- spiel Nr.	Trä- ger	Nachbe- handlungs- mittel	Zinkat- test- zeit (sec)	Rand- win- kel	Farb- schleier 1)*	Schicht- reste 2)*
40	2	N1	+	+	+	+
41	2	N2	+	+	+	+
42	2	N3	+	o	+	+
43	2	N4	+	o	+	+
44	2	N5	+	o	+	+
45	2	N6	+	o	+	o
46	2	N7	+	o	+	+
47	2	N8	+	o	+	+
48	2	N9	+	o	+	+
49	2	N10	+	o	+	o
50	2	NV11	-	-	-	-
51	2	NV12	o	o	o	o

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 Zinkattest noch verbessert sind.

Außer den vorbeschriebenen Tests, die mit allen Trägern unternommen wurden, wurden Träger, die nach den Beispielen 1 bis 3 der Tabelle 2 hergestellt worden waren, wie unter D1 beschrieben, mit einer positiv arbeitenden lichtempfindlichen Schicht beschichtet und durch Belichten und Entwickeln Druckformen hergestellt. Damit wurden Druckversuche unternommen, die bis zu 210.000 einwandfreie Drucke lieferten. Eine Druckform, die mit einem Träger des Vergleichsbeispiel NV12 (Tabelle 2) analog hergestellt wurde, zeigte ein schlechteres Freilaufverhalten. Nach 170.000 Drucken wurden feine Rasterpunkte nicht mehr richtig wiedergegeben.

#### Patentansprüche

1. Platten-, folien- oder bandförmiges Trägermaterial für Offsetdruckplatten bestehend aus gegebenenfalls vorbehandeltem Aluminium oder seinen Legierungen, das auf wenigstens einer Seite eine hydrophile Beschichtung aus einer Phosphonsäure-Verbindung trägt, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Beschichtung aus

- a) einem Polymerisat aus Acrylamidoisobutylphosphonsäure oder
- b) einem Copolymerisat aus Acrylamid und Acrylamidoisobutylphosphonsäure oder
- c) einem Salz von a) oder b) mit einem mindestens zweiwertigen Metallkation

2. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerenverhältnis von Acrylamid und Acrylamidoisobutylphosphonsäure der Copolymeren von b) oder c) 1:99 bis 99:1 beträgt.
3. Trägermaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerenverhältnis 3:97 bis 90:10 beträgt.
4. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkation der Beschichtung c)  $V^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  oder  $Mg^{2+}$ -Ion ist.
5. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus Mischungen der Produkte a) und/oder b) und/oder c) besteht.
6. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium gebeizt ist.
7. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium aufgeraut ist.
8. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium anodisch oxidiert ist.
9. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium eine Rauhtiefe  $R_z$  von 3 bis 10  $\mu m$  aufweist.
10. Trägermaterial nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidschicht des Aluminiums 0,3 bis 3,0  $\mu m$  beträgt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials für Offsetdruckplatten nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminium oder seine Legierungen mit den gelösten Produkten a) bis c) oder Mischungen davon 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 trocknet.
12. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung einer Beschichtung c) das Aluminium oder seine Legierungen zuerst mit einer 0,01- bis 10,0%igen Lösung der Polymeren a) und/oder b) und anschließend mit einer 0,1%igen bis gesättigten, vorzugsweise wäßrigen Lösung eines Salzes mit den Kationen  $V^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  oder  $Mg^{2+}$ -Ion behandelt und die aus den Umsetzungsprodukten erzeugte Schicht trocknet.
13. Verfahren zur Herstellung eines Trägermaterials nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminium oder seine Legierungen vor der Beschichtung mit der hydrophilen Verbindung beizt und/oder anodisch oxidiert.
14. Verwendung eines Trägermaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für die Beschichtung mit lichtempfindlichen Substanzen.

### Claims

1. A support material in the form of plates, sheets or webs for offset printing plates, composed of aluminum, which may have been pretreated, or its alloys, carrying on at least one side a hydrophilic coating of a phosphonic acid compound, wherein the hydrophilic coating comprises
- a polymer of acrylamidoisobutylphosphonic acid or
  - a copolymer of acrylamide and acrylamidoisobutylphosphonic acid or
  - a salt of a) or b) with an at least divalent metal cation.
2. The support material as claimed in claim 1, wherein the acrylamide/acrylamidoisobutylphosphonic acid monomer ratio of the copolymers of b) or c) is 1:99 to 99:1.
3. The support material as claimed in claim 2, wherein the monomer ratio is 3:97 to 90:10.
4. The support material as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the metal cation of the coating c) is a  $V^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  or  $Mg^{2+}$  ion.
5. The support material as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the coating comprises mixtures of the products a) and/or b) and/or c).
6. The support material as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the aluminum has been pickled.
7. The support material as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the aluminum has been roughened.
8. The support material as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the aluminum has been anodically oxidized.
9. The support material as claimed in any of claims 6 to 8, wherein the aluminum has a peak-to-valley height  $R_z$  of 3 to 10  $\mu m$ .
10. The support material as claimed in claim 8 or 9, wherein the oxide layer of the aluminum is 0.3 to 3.0  $\mu m$  thick.
11. A process for the preparation of a support material for offset printing plates as claimed in any of claims 1 to 10, which comprises coating the aluminum or its alloys with the dissolved products a) to c) or mixtures thereof in a concentration of 0.02 to 5.0% by weight in an aqueous solution, which may be acidic, by a dipping or electrochemical treatment and then drying the layer.

12. A process for the preparation of a support material as claimed in any of claims 1 to 10, which comprises, for the preparation of a coating c), treating the aluminum or its alloys first with a 0.01 to 10.0% solution of the polymers a) and/or b) and then with a 0.1% to saturated, preferably aqueous solution of a salt with the cations  $V^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , or  $Mg^{2+}$  ion and drying the layer produced from the reaction products.

13. The process for the preparation of a support material as claimed in claim 11 or 12, which comprises pickling and/or anodically oxidizing the aluminum or its alloys before the coating with the hydrophilic compound.

14. The use of a support material as claimed in any of claims 1 to 10 for coating with light-sensitive substances.

## Revendications

1. Matériau de support sous forme de plaques, feuilles ou bandes pour plaques d'impression offset, constitué d'aluminium éventuellement prétraité ou d'un de ses alliages, qui présente, sur au moins une face, un revêtement hydrophile en un composé d'acide phosphonique, caractérisé en ce que le revêtement hydrophile se compose de

- a) un polymère de l'acide acrylamidoisobutylène phosphonique ou
- b) un copolymère d'acrylamide et de l'acide acrylamidoisobutylène phosphonique ou
- c) un sel de a) ou b) avec un cation métallique au moins divalent.

2. Matériau de support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en monomères de l'acrylamide et de l'acide acrylamidoisobutylène phosphonique des copolymères de b) ou c) est de 1:99 à 99:1.

3. Matériau de support selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport en monomères est de 3:97 à 90:10.

4. Matériau de support selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le cation métallique du revêtement c) est  $V^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$ .

5. Matériau de support selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le revêtement se compose de mélanges des produits a) et/ou b) et/ou c).

6. Matériau de support selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'aluminium est décapé.

7. Matériau de support selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'aluminium est grainé.

8. Matériau de support selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'aluminium est oxydé anodiquement.

9. Matériau de support selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que l'aluminium présente une profondeur de rugosité  $R_z$  allant de 3 à 10  $\mu m$ .

10. Matériau de support selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la couche d'oxyde de l'aluminium va de 0,3 à 3,0  $\mu m$ .

11. Procédé de fabrication d'un matériau de support pour plaques d'impression offset selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on recouvre l'aluminium ou ses alliages avec les produits dissous a) à c) ou leurs mélanges, à une concentration allant de 0,02 à 5,0% en poids dans une solution aqueuse éventuellement acide, par immersion ou traitement électrochimique, et ensuite que l'on sèche la couche formée.

12. Procédé de fabrication d'un matériau de support selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, pour la fabrication d'un revêtement c), on traite l'aluminium ou ses alliages d'abord avec une solution à une concentration allant de 0,01 à 10,0% des polymères a) et/ou b), et ensuite avec une solution, de préférence aqueuse, à une concentration allant de 0,1% à la saturation, d'un sel avec les cations  $V^{5+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$ , et que l'on sèche la couche formée à partir des produits de la réaction.

13. Procédé de fabrication d'un matériau de support selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que l'on décape et/ou oxyde anodiquement l'aluminium ou ses alliages avant revêtement avec le composé hydrophile et/ou qu'on l'oxyde anodiquement.

14. Utilisation d'un matériau de support selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour le revêtement avec des substances photosensibles.