

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

51 Int. Cl.³: G 03 F

7/26

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 PATENTSCHRIFT A5

11

619 057

21 Gesuchsnummer: 34/75

22 Anmeldungsdatum: 06.01.1975

30 Priorität(en): 07.01.1974 US 431364
11.12.1974 US 531712

24 Patent erteilt: 29.08.1980

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.08.1980

73 Inhaber:
Minnesota Mining and Manufacturing Company,
St. Paul/MN (US)

72 Erfinder:
David R. Boston, St. Paul/MN (US)

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

54 Verfahren zum Oleopholmachen einer silberhaltigen Oberfläche und Salzlösung zur Durchführung des Verfahrens.

57 Die Oberfläche eines Trägers, z.B. einer lithographischen Platte, welche metallisches Silber in Form eines bildmässigen Musters enthält, wird durch ausschliesslich chemische Behandlung oleophil gemacht. Dazu lässt man eine saure wässrige Salzlösung einwirken, die ein Ferricyanidanion und ein organisches Kation enthält, das zur Bildung eines wasserunlöslichen, oleophilen Komplexes mit oxidiertem Silber befähigt ist. Das organische Kation leitet sich von einer protonierbaren stickstoffhaltigen Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung mit einer (formalen) Iminogruppe ab, die in Resonanz mit benachbarten Gruppen des Moleküls steht. Dieses Komplexbildnerkation ist z.B. eine Amidinverbindung mit der charakteristischen Gruppierung $\text{-N}=\underset{\text{R}_2}{\text{C}}\text{-N-}$, insbeson-

dere 2-Benzylimidazolin ($\text{R}_2 = \text{Benzyl}$).

Ein in der Behandlungslösung einsetzbares, die Oxidation des Silbers und die anschliessende Komplexbildung unter Oleophilierung bewirkendes Salz erhält man durch Umsetzung eines Alkaliferricyanids mit der oben definierten organischen Verbindung unter Säurezugabe in wässrigem Medium. Die Säurezugabe kann durch Verwendung eines Säureadditionssalzes der organischen Verbindung ersetzt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Oleophilmachen einer Oberfläche mit metallischem Silber in Form eines bildmässigen Musters, dadurch gekennzeichnet, dass dieses metallische Silber mit einer homogen stabilen, sauren wässrigen Salzlösung in Berührung gebracht wird, die ein Ferricyanidanion und ein komplexbildendes Mittel mit einem organischen Kation enthält, das einen wasserunlöslichen, oleophilen Komplex mit oxidiertem Silber bildet, wobei sich dieses Kation von einer protonierbaren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Verbindung ableitet, die eine formale Iminogruppe enthält, welche in Resonanz mit benachbarten Gruppen in dieser Kohlenwasserstoff-Verbindung steht.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Kohlenwasserstoff-Verbindung eine Amidinverbindung ist.

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese Amidinverbindung 2-Benzyl-2-imidazolin ist.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Lösung ferner ein Alkalimetallkation und ein Chloridanion enthält.

5. Träger mit einer Bildbereiche und hydrophile Hintergrundbereiche aufweisenden Oberfläche, wobei die Bildbereiche Silber enthalten, das nach dem Verfahren gemäss Patentanspruch 1 inhärent oleophil gemacht worden ist.

6. Homogen stabile, saure wässrige Salzlösung zur Durchführung des Verfahrens nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese Lösung ein Ferricyanidanion und ein komplexbildendes Mittel mit einem organischen Kation enthält, das einen wasserunlöslichen oleophilen Komplex mit oxidiertem Silber bildet, wobei dieses Kation sich von einer protonierbaren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Verbindung ableitet, welche eine formale Iminogruppe enthält, die in Resonanz mit benachbarten Gruppen innerhalb der Kohlenwasserstoff-Verbindung steht.

7. Lösung nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass diese stickstoffhaltige Kohlenwasserstoff-Verbindung eine Amidinverbindung ist.

8. Lösung nach Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese Amidinverbindung 2-Benzyl-2-imidazolin ist.

9. Verfahren zur Herstellung des in der Lösung nach Patentanspruch 6 enthaltenen Salzes, dadurch gekennzeichnet, dass man in wässrigem Medium ein Alkalimetallferricyanid mit (a) einer protonierbaren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindung, die eine in Resonanz mit benachbarten Gruppen der Verbindung stehende formale Iminogruppe der Formel $-C=N-$ enthält, und mit einer Säure oder (b) einem Säureadditionssalz der genannten Verbindung umsetzt, das gebildete Salz aus der Reaktionsmischung abtrennt und trocknet.

10. Verfahren nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindung ein Amidin ist.

11. Verfahren nach Patentanspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Amidin 2-Benzyl-2-imidazolin ist.

Die Erfindung gehört zum Gebiet des lithographischen Druckes. Sie betrifft ein Verfahren zum Oleophilmachen einer silberhaltigen Oberfläche, normalerweise einer Druckplatte, einen Träger, dessen silberhaltige Oberfläche nach dem Verfahren oleophil gemacht ist, eine Salzlösung zur Durchführung des Verfahrens sowie ein Verfahren zur Herstellung des in der Salzlösung vorhandenen Salzes.

In der US-PS 3 914 125, die hier als Referenz genannt sei, wird eine zum Fotolithographischen Drucken geeignete Blattstruktur beschrieben. Die Blattstruktur enthält ein Basisblatt mit einer organophilen Oberfläche, über welcher eine zähe hydrophile Schicht (z. B. Kieselsäure) aufgezogen worden ist. Die hydrophile Schicht ist für Flüssigkeiten permeabel und enthält einen Metallionreduktionspromoter. In bevorzugten Strukturen ist über der lithographischen Schicht eine photographische Emulsion aufgezogen worden.

Nach Einwirkung von Licht auf die photographische Emulsion wird das Blatt mit einem flüssigen Entwickler zusammengebracht, welcher mittels eines Diffusionsübertragungsverfahrens eine Übertragung von nichtreduzierten Metallionen (aus Nichtbildbereichen der photographischen Emulsion) in die hydrophile Schicht hervorruft, wo solche Ionen zum metallischen Zustand reduziert werden. Die fotografische Emulsion wird dann entfernt, wonach die hydrophile Schicht mit einer Bleichlösung in Berührung gebracht wird, welche Silber aus einer solchen Schicht auslaugt. Die Platte wird dann leicht unter Spülen betupft, um Teile der hydrophilen Schicht zu entfernen und hinwegzuwischen und die darunter liegende organophile Oberfläche in den gewünschten Bildbereichen freizulegen und sichtbar zu machen. Die erhaltene Platte kann dann in eine Presse gesetzt, mit Druckfarbe versehen und in einem Druckverfahren eingesetzt werden.

Obwohl die vorerwähnte Blattstruktur zahlreiche Vorteile gegenüber früher vorgeschlagenen Strukturen bietet, hängt die Bildqualität und Druckdauer bzw. Druckhaltbarkeit der erhaltenen Druckplatte von gegensätzlichen Eigenschaften der hydrophilen Schicht ab. So sollte zum Zwecke einer optimalen leichten Entwicklung und Bildqualität die hydrophile Schicht sehr zerreibbar und leicht in Bildbereichen entferntbar sein, um die darunter liegende organophile Oberfläche freizulegen. Andererseits hängt eine lange Druckdauer davon ab, dass die hydrophile Schicht hart und dauerhaft ist. Wegen dieser gegenläufigen Eigenschaften muss die Härte oder Zähigkeit der hydrophilen Schicht so eingestellt werden, dass die gewünschte Ausgewogenheit zwischen Bildqualität und Druckdauer erreicht wird. Die Blattstruktur weist nach Entwicklung gewöhnlich kein sichtbares Bild auf, welches ein Undurchlässigmachen der Platte vor dem Versehen mit Druckfarbe behindert.

Ziel der Erfindung war ein Verfahren zur Bearbeitung einer Blattstruktur wie der oben beschriebenen in solcher Weise, dass eine sehr dauerhafte Druckplatte erhalten wird, die sichtbare Bildbereiche und eine gute Bildqualität aufweist. Ausserdem sollte bei Anwendung dieses Verfahrens der Erfindung die Bildqualität der erhaltenen Platte nicht von der Härte der hydrophilen Schicht abhängen.

Aktivatoren zur Behandlung metallischer Silberbild-Druckplatten sind bekannt. Zum Beispiel wird in der US-PS 3 721 559 eine ein Oxidationsmittel und organische Thione oder Mercapto-Tautomere derselben enthaltende Aktivatorlösung geoffenbart. Ähnlich schlägt die GB-PS 1 292 029 eine Aktivatorlösung vor, welche ein oxidierende Cr^{6+} -Verbindung mit einem organischen komplexbildenden Mittel enthält. Es ist jedoch bisher nie eine Aktivatorlösung der hier beschriebenen Zusammensetzung vorgeschlagen worden, die inhärent oleophile Silberbildbereiche zu liefern gestattet ohne die Notwendigkeit einer Vorbehandlung des Bildes mit Adjuvanz- oder Lacklösungen.

Erfindungsgemäss wird ein Verfahren vorgeschlagen, um eine Oberfläche mit darauf befindlichem metallischen Musters Silber in Form eines bildmässigen Musters oleophil zu machen, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass man dieses metallische Silber mit einer homogen stabilen, sauren wässrigen Salzlösung in Berührung bringt, welche ein Ferricyanidanion enthält, das metallisches Silber oxidiert, so-

wie ein komplexbildendes Mittel mit einem organischen Kation, das einen wasserunlöslichen, oleophilen Komplex mit oxidiertem Silber bildet, wobei das organische Kation von einer protonierbaren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindung stammt, die eine formale Iminogruppe enthält, welche in Resonanz steht mit benachbarten Gruppen innerhalb der Kohlenwasserstoffverbindung.

Ausserdem wird eine Salzverbindung vorgeschlagen, bestehend aus einem Ferricyanidanion und mindestens einem wie oben definierten protonierten organischen Molekül, welche gelöst in Wasser eine im obigen Verfahren verwendbare Aktivatorlösung liefert.

Demzufolge macht die Erfindung die Herstellung lithographischer Druckplatten mit oleophilen Bildbereichen durch blosser chemische Behandlung (im Gegensatz zu einer anzuwendenden mechanischen Behandlung) einer ein metallisches Silberbild tragenden Oberfläche zugänglich, wobei die erhaltenen oleophilen Bildbereiche klar sichtbar werden ohne Druckfarbe- oder eine andere weitere Behandlung.

Fig. 1 zeigt die verschiedenen Stufen bei Herstellung und Bearbeitung eines Typs von lithographischer Platte; Stufe A zeigt ein Basismaterial, an welchem ein hydrophiler Überzug mittels eines Haftüberzugs haftet; Stufe B entspricht dem Aufbau von Stufe A, über welchem eine fotografische Emulsion aufgezogen worden ist; Stufe C zeigt die Struktur nach Belichtung derselben mit Licht; Stufe D zeigt die belichtete Struktur, nachdem mit einem geeigneten Entwickler kontaktiert worden ist; und Stufe E ist die fertige lithographische Platte.

Fig. 2 zeigt die verschiedenen Stufen in einer anderen Form der Herstellung und Bearbeitung einer lithographischen Platte; worin Stufe A einen Träger zeigt, auf welchem eine fotografische Emulsion aufgebracht worden ist; Stufe B die Struktur von Stufe A nach Lichteinwirkung darstellt; Stufe C die Struktur der Stufe B nach Kontaktieren mit einem Entwickler zeigt, wobei nachfolgend gegen eine von einer Basischicht getragenen hydrophilen Schicht gesetzt wurde; Stufe D zeigt die Struktur von Stufe C nach Diffusion des Entwicklers in die hydrophile Schicht; und Stufe E zeigt die fertige lithographische Platte.

Stufe A der Fig. 1 zeigt ein Basisblatt 10, über welchem die Schicht 12 aufgezogen worden ist, welches als Haft- oder Klebeüberzug zwischen der hydrophilen Schicht 14 und Basisblatt 10 dient. Die hydrophile Schicht 14 ist vorzugsweise zäh, dauerhaft und braucht nicht für Flüssigkeiten permeabel zu sein. Sie enthält vorzugsweise kolloidale Kieselsäure. Schicht 14 enthält auch einen Metallionenreduktionspromoter.

In Stufe B ist die Struktur von Stufe A gezeigt, zu welcher eine Schicht 16 einer hochkontrastierenden photographischen Emulsion gesetzt worden ist. Die in Stufe C gezeigte Struktur entspricht der von Stufe B nach bildmässiger Belichtung derselben. In den belichteten Bereichen wird die Silberverbindung in Emulsionsschicht 16 in einen latenten reduzierten Zustand überführt (in den Bereichen 16a), während die Platte in den Bereichen 16b unbelichtet und noch lichtempfindlich bleibt.

In Stufe D ist die Struktur von Stufe C gezeigt, nachdem sie mit einer Entwicklerlösung in Kontakt gebracht worden ist. Die Silberverbindung in den vom Licht getroffenen Bereichen 16a wird hierdurch zum metallischen Zustand reduziert und hat eine sichtbare schwarze Farbe. Das lösliche Silberhalogenid, das zuvor in den Bereichen 16b vorgelegen hat, ist zusammen mit der Entwicklerlösung in Schicht 14 und zwar in Kontakt mit dem Metallionenreduktionspromoter überführt worden oder diffundierte, wo das Silber zum metallischen Zustand reduziert wird. Tatsächlich erfolgt die Reduktion des Silbers auf Schicht 14 gewöhnlich wenige Sekunden

später als in den belichteten Bereichen der Emulsionsschicht 16a, so dass, wenn die Platte entwickelt wird, ein Bild (welches in bezug auf das Original negativ ist) zunächst in den Bereichen 16a (in schwarz) erscheint, wonach die gesamte sichtbare Oberfläche der Platte schwarz erscheint, wenn das Silber zum metallischen Zustand auf Schicht 14 reduziert wird.

In Stufe E ist die Platte nach Entfernung der Emulsionsschicht gezeigt. Die Oberflächen 15 der Platte enthalten metallisches Silber, welches erfindungsgemäss behandelt werden muss, um sie oleophil zu machen (d. h. Druckfarbeaufnehmend). Dieses Ergebnis wird erreicht durch Inkontaktbringen der Oberflächen 15 (oder der gesamten Oberfläche der Struktur) mit einer homogen stabilen, angesäuerten wässrigen Salzlösung, die ein Ferricyanidanion enthält, welches metallisches Silber oxidieren kann, sowie ein organisches Kation als komplexbildendes Mittel — es wird nachfolgend noch definiert — das mit oxidiertem Silber einen wasserunlöslichen, oleophilen Komplex bildet. Mit «homogen stabil» soll ausgedrückt werden, dass das Ferricyanidanion und das organische Kation als komplexbildendes Mittel miteinander praktisch nicht reagieren. Die Hintergrundbereiche 17 bleiben hydrophil.

Fig. 2 zeigt eine alternative Ausgestaltung der Herstellung einer lithographischen Platte. Stufe A zeigt ein Trägerblatt 18, das eine Emulsionsschicht 16 trägt. Stufe B zeigt die Struktur von Stufe A nach bildmässiger Belichtung derselben. Die Struktur von Stufe B wird dann mit einer Entwicklerlösung zwecks Sättigung von Schicht 16 in Kontakt gebracht.

Wenn Schicht 16 mit Entwickler gesättigt ist, wird eine Kompositstruktur gebildet, wie sie in Stufe C gezeigt ist, wo Schicht 16 gegen die hydrophile Schicht 14 gesetzt worden ist. Schicht 14 enthält einen Metallionenreduktionspromoter.

In Stufe D ist die Struktur von Stufe C gezeigt, nachdem das lösliche Silberhalogenid aus Schicht 16, zusammen mit der Entwicklerlösung in Schicht 14 und in Kontakt mit dem Metallionenreduktionspromoter, überführt worden ist oder diffundierte, wo das Silber zum metallischen Zustand reduziert wird.

In Stufe E ist die Platte nach Entfernung der Emulsionsschicht gezeigt. Die Oberflächen 15 der Platte enthalten metallisches Silber, welches durch Inkontaktbringen derselben mit der homogen stabilen Aktivatorlösung oleophil gemacht worden ist.

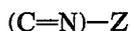
Das hier verwendbare Oxidationsmittel ist ein Alkali-metallferricyanid, welches in Wasser löslich ist, z. B. Kaliumferricyanid ($K_3[Fe(CN)_6]$). Wenngleich Alkalimetallaldrichromate als Oxidationsmittel in der Aktivatorlösung brauchbar sind, wird kein inhärent oleophiler Silberbildbereich erzeugt. Mit «inhärent oleophil» wird zum Ausdruck gebracht, dass die Silberbildbereiche Druckfarbe annehmen ohne die Notwendigkeit einer Vorbehandlung derselben mit einer Advanzanzlösung, einem Lack usw.

Das organische Kation als komplexbildendes Mittel leitet sich von einer protonierbaren stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindung ab, welche darin eine formale Iminogruppe enthält, d. h. eine $C=N$ -Gruppe, worin die Iminogruppe in Resonanz mit benachbarten Gruppen innerhalb der Verbindung steht.

Dies bedeutet, dass die formale Iminogruppe zusammen mit benachbarten Gruppen innerhalb des Moleküls das als Resonanz bekannte Phänomen zeigt. Dieses Phänomen bedeutet, dass die Elektronenstruktur des Moleküls in zwei oder mehreren Formen aufgezeichnet werden kann, während die Stellung der Atome unverändert bleibt. In diesem Fall besitzt der eigentliche Elektronenzustand des Moleküls eine grössere Stabilität, d. h. eine grössere negative potentielle Energie als irgendeine der Einzelstrukturen. Siehe Glasstone, Textbook

of Physical Chemistry, Van Nostrand Co., Inc., New York, New York (1940), S. 110—111.

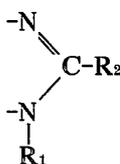
Strukturmässig muss, damit eine Resonanz eintreten kann, die Iminogruppe innerhalb der Kohlenwasserstoffverbindung in Konjugation mit einer C=C-Gruppe oder einer anderen Iminogruppe stehen oder an ein Stickstoffatom gebunden sein. Dies kann graphisch durch die Strukturkennzeichnung



ausgedrückt werden, worin Z C=N, C=C oder N bedeutet und entweder an das Kohlenstoffatom oder das Stickstoffatom der Iminogruppe gebunden sein kann.

Resonanz stabilisiert die funktionelle Iminogruppe und liefert hierdurch einen hohen Grad an Oleophilie für die komplexierten Silberbildoberflächen.

Beispiele für stickstoffsubstituierte Kohlenwasserstoffverbindungen umfassen cyclische und acyclische Amidine, d. h. Verbindungen mit der folgenden Gruppierung:



worin R₁ und R₂ Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe oder stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe aus einer der folgenden Klassen sein kann: Alkyl, Aryl oder Aalkyl, und worin cyclische Amidine oder Amidine mit Ringstruktur durch Kohlenwasserstoffgruppen unter Bildung 5- oder 6-gliedriger Ringstrukturen eingeschlossen sind. Zu Beispielen für acyclische Amidine zählen Acetamidin, Benzamidin, Guanidin und Biguanidin. Typische cyclische Amidine sind u. a. 2-Propyl-2-imidazolin, 2-Pentyl-2-imidazolin, 2-Benzyl-2-imidazolin und Naphthazolin.

Weitere Beispiele für geeignete komplexbildende Mittel sind aromatische stickstoffsubstituierte heterocyclische aromatische Verbindungen wie 5- und 6-gliedrige cyclische oder bicyclische Verbindungen, die ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten, einschliesslich monosubstituierte oder polysubstituierte Kohlenwasserstoff-Derivate oder Kohlenwasserstoffderivate derselben mit funktionellem Stickstoff. Zu Beispielen für aromatische heterocyclische Verbindungen zählen 2-Methylimidazol, 1-Benzylimidazol, 1-Butylimidazol, 2-Undecylimidazol, 2,2'-Dipyridylamin, 2,4-Lutidin, Pyridin und N-Aminopyridin. Zu bicyclischen Verbindungen zählen Benzimidazol, 2-Methylbenzimidazol, 1-Äthyl-2-methylbenzimidazol.

Die aromatischen heterocyclischen Stickstoffverbindungen sollten alle mindestens ein Stickstoffatom in der Stammringstruktur aufweisen, welches sterisch ungehindert ist, so dass es zu einer Koordination an einem Silberion befähigt ist, d. h. fähig ist zur Bildung einer chemischen Bindung hiermit.

Die hier brauchbaren Aktivatorlösungen können hergestellt werden durch einfaches Mischen in Wasser eines Alkalimetallferricyanidsalzes, z. B. Kaliumferricyanid, der organischen Stickstoffverbindung und einer konzentrierten Säure ausreichender Menge, um die organische Stickstoffverbindung zu protonieren, z. B. HCl. Alternativ kann anstelle einer Säure ein Hydrohalogenidsalz der organischen Verbindung verwendet werden. Um die richtige Oxidation des metallischen Silbers sicherzustellen, sollten mindestens etwa 0,01 Mole des Ferricyanidsalzes pro Liter verwendet werden.

Es wurde ermittelt, dass die kationischen Derivate der organischen komplexbildenden Stickstoffverbindungen und das Ferricyanidanion, d. h. [Fe(CN)₆]⁻³, das kleinste lösliche Ionenpaar oder Salz darstellen, wenn sie in Wasser, wie oben

beschrieben, gemischt werden. Durch Verdampfung von Wasser aus der Lösung oder eine ähnliche Technik zur Beeinflussung der Löslichkeit erscheinen Kristalle des aus diesem kleinsten löslichen Ionenpaar gebildeten Salzes und können wirksam aus der Lösung abgetrennt werden. Dieses neue Ferricyanidsalz der protonierten organischen komplexbildenden Stickstoffverbindung kann nachfolgend zweckmässigerweise wieder in Wasser gelöst werden, um eine Aktivatorlösung zu liefern und die metallischen Silberoberflächen inhärent oleophil zu machen.

Das zwischen den kationischen Derivaten des oben definierten organischen Bestandteils und dem Ferricyanidanion gebildete Salz sollte eine Löslichkeit in Wasser haben, die grösser ist als etwa 0,01 Mol pro Liter, um genügend Ferricyanidanionen zu liefern und das metallische Silber wirksam zu oxidieren.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele vollständig erläutert.

Beispiel 1

Ein aus einem 100 Mikron starken Polyäthylenterephthalatfilm zusammengesetztes Trägerblatt wurde auf einer Oberfläche mit einer 8 Mikron dicken (trockenen) organophilen Schicht überzogen, wobei die organophile Schicht aus einer Lösung aufgebracht wurde, welche 48 Gew.-% Feststoffe an Vinylchlorid-acetat-Harz («Vinylite VAGH», im Handel erhältlich von Union Carbide) und Titandioxid-Pigment («Unitane OR350», im Handel erhältlich von American Cyanamid) enthielt und zwar in einem Verhältnis von 3 Teilen Titandioxid zu 1 Gewichtsteil Vinylchlorid-acetat-Harz. Das Pigment wurde in der Harzlösung des Methyläthylketons vor dem Aufziehen mittels Kugelmahlen 48 Stunden dispergiert. Nach dem Aufziehen der erhaltenen Lösung auf das Trägerblatt wurde es bei 65,5° C 5 Minuten getrocknet.

Das so überzogene Trägerblatt wurde dann mit einer hydrophilen Schicht überzogen, deren Zusammensetzung unten angegeben ist, nachfolgend 20 Sekunden bei 65,5° C getrocknet.

Bestandteil	Menge
«Nalco 1030» kolloidale Kieselsäure (30 % Feststoffe; im Handel erhältlich von Nalco Chemical Company)	800 g
Wasser	696 g
Glycerin	15 g
«Silver Protein Mild» (zu 10 % Feststoffen in Wasser; im Handel erhältlich von Merck and Co., Inc.)	8 ml

Eine hochkontrastierende fotografische Chlorbromid-Emulsion (z. B. mit einem Chlorid/Bromid-Verhältnis von 2:1 und einem Gelatine/Silber-Verhältnis von 1,2:1) wurde dann über die hydrophile Schicht mit einem Silberüberzugsgewicht von 20 mg pro dm² aufgezogen.

Ein 25,4 cm × 40,64 cm grosses Blatt aus obigem Material wurde auf die Vakuumrückwand einer Robertson 320 Prozesskamera gesetzt, die mit einer Bildumkehrlinse ausgerüstet war. Die Platte wurde dann 12 Sekunden über ein richtig lesendes, positives Zeilenkopieoriginal (Brennweite 32) belichtet. Die belichtete Platte wurde dann 30 Sekunden bei 22° C in einen Behälter mit einem Diffusionsübertragungsentwickler der folgenden Zusammensetzung getaucht:

Bestandteil	Menge
entionisiertes Wasser	1000 ml
Natriumsulfit	80 g

Bestandteil	Menge
Hydrochinon	35 g
Natriumthiosulfat	15 g
Natriumhydroxid	28,5 g
Kaliumbromid	2,5 g
0,5 % Benzotriazol in Wasser	25 ml

Dieser Diffusionsübertragungsentwickler unterscheidet sich von einem herkömmlichen fotografischen Entwickler durch den Zusatz von Natriumthiosulfat, welches als Diffusionsübertragungsmittel dient, Silberhalogenid löst und einen Komplex bildet, jedoch nicht mit Silber, weder in der lichtreduzierten noch der Entwickler-reduzierten Form. Nach dem Eintauchen in den Entwickler erschien in den vom Licht getroffenen Bereichen ein Silbernegativbild und kurz danach wurde ein Silberpositivbild in der hydrophilen Schicht gebildet. Die Emulsionsschicht wurde dann durch Laufenlassen von Leitungswasser bei einer Temperatur von etwa 110° C über die Platte für etwa 20 Sekunden entfernt, um die darunter liegende hydrophile Oberfläche, welche das positive Silberbild enthielt (d. h. metallisches Silber), freizulegen, wobei sich mindestens ein Teil des metallischen Silbers auf der Oberfläche der hydrophilen Schicht befand.

Die Platte wurde dann 25 Sekunden bei Raumtemperatur in eine homogen stabile Aktivatorlösung getaucht, welche die folgenden Bestandteile enthielt:

	Menge
Kaliumferricyanid	33,0 g
Natriumchlorid	17,5 g
2-Benzyl-2-imidazolin-Hydrochlorid entionisiertes Wasser (in ausreichender Menge, um 1 Liter Lösung herzustellen)	10,0 g

Die Platte wurde dann 5 Sekunden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die klar sichtbaren, positiven Bildbereiche waren druckfarbaufnehmend und die Hintergrundbereiche blieben hydrophil. Um das Gleichgewicht von Druckfarbe/Wasser sogar noch weiter zu verbessern, kann die Platte gegebenenfalls mit einer 0,5%igen Lösung aus Natriumoleat in Wasser gerieben werden. Die Platte wurde auf eine lithographische Druckpresse gespannt und benutzt, um Tausende hochwertiger Kopien herzustellen.

Die obige homogen stabile Lösung bleibt unbestimmte Zeit lang im wesentlichen stabil (d. h. aktiv und homogen). Nach langem Stehen kann etwas Abschaumbildung der Lösung beobachtet werden, dies hat jedoch keinen Einfluss auf die Fähigkeit der Lösung, die metallischen Silberoberflächen inhärent oleophil zu machen. Eine Menge von 19 Litern dieser Lösung reicht aus, um mehr als 15 000 Platten des in diesem Beispiel beschriebenen Typs zu bearbeiten.

Natriumchlorid wurde in dem voranstehenden Beispiel zur Aktivatorlösung zugegeben, um die Oxidation des metallischen Silbers zu unterstützen. Andere Alkalimetallhalogenid-Salze können für den gleichen Zweck verwendet werden. Zusätzliche Materialien können erwünschtenfalls zugegeben werden, um einen speziellen Zweck zu bewirken, so lange die Komponente nicht mit dem kationischen organischen komplexbildenden Mittel oder dem Ferricyanidanion reagiert.

Beispiel 2

Eine der Aktivatorlösungen des Beispiels 1 ähnliche Lösung wurde hergestellt, indem zunächst 6,60 g (0,02 Mole) Kaliumferricyanid in 200 ml Wasser gelöst wurden. Zu dieser Lösung wurden 7,88 g (0,04 Mole) 2-Benzyl-2-imidazolinhydrochlorid gegeben und das erhaltene Gemisch erwärmt,

bis vollständige Lösung eintrat. Die Lösung wurde über Nacht auf 0° C gekühlt und ergab gelbe Kristalle, die sich von der Lösung abtrennten.

Die Kristalle wurden gesammelt und zweimal durch Lösen in einer kleinen Menge Wasser von 50° C und nachfolgendes Abkühlen umkristallisiert. Das zweimal umkristallisierte Salz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Das erhaltene Ferricyanidsalz enthielt nach der Elementaranalyse 62,1 Gew.-% Kohlenstoff, 5,6 Gew.-% Wasserstoff, 24,5 % Stickstoff und 8,1 % Eisen. Unter der Annahme, dass das Salz aus der protonierten Imidazolinverbindung und Ferricyanid gebildet wird, ist seine vereinfachte Formel $C_{36}H_{39}N_{12}Fe$. Die Berechnung der theoretischen Gewichtsprozentanteile ergab 62,1 % Kohlenstoff, 5,6 % Wasserstoff, 24,3 % Stickstoff und 8,0 % Eisen, was mit den durch Elementaranalyse erhaltenen tatsächlichen Prozentgehalten gut übereinstimmt.

Als weiterer Beweis für die Zusammensetzung des Salzes wurden 1,39 g (0,002 Mole) der gelben Kristalle in 50 ml Wasser gelöst und nachfolgend mit 0,45 g (0,006 Molen) Kaliumchlorid versetzt.

Zu dieser Lösung wurden 500 ml absoluter Äthylalkohol gegeben, um die doppelte Umsetzung der Ionenpaare zu bewirken, d. h. die Löslichkeitseigenschaften zwischen den Ionenpaaren so zu ändern, dass das am wenigsten lösliche Ionenpaar nicht mehr das Ferricyanidanion und das organische stickstoffsubstituierte Kohlenwasserstoffkation ist. Eine gelbe Fällung wurde gebildet, welche analysiert wurde und fast reines Kaliumferricyanid war.

Wenn eine Platte mit metallischen Silberbildbereichen, die wie in Beispiel 1 gebildet wurden, mit einer wässrigen Lösung des Ferricyanidsalzes der protonierten Imidazolinverbindung, gebildet durch einfaches Lösen des Salzes in Wasser, behandelt wurde, wurden die Silberbildbereiche inhärent oleophil gemacht und die Platte konnte Tausende ausgezeichneter Kopien herstellen.

Beispiele 3—15

Getrennte Aktivatorlösungen wurden hergestellt durch Mischen von 0,06 Molen konzentrierter Salzsäure, 0,03 Molen Kaliumferricyanid und 0,06 Molen organischer Stickstoffverbindung in 500 ml Wasser, wonach genügend Wasser zugegeben wurde, um eine Lösung von 1,0 Liter aufzubauen. Die verwendeten organischen Stickstoffverbindungen waren: Acetamidin, 2-Propyl-2-imidazolin, 2-Pentyl-2-imidazolin, Guanidin, Biguanidin, 1-Benzylimidazol, 2-Methylbenzimidazol, 1-Äthyl-2-methylbenzimidazol, Pyridin, 2,4-Lutidin, N-Aminopyridin und 2,2'-Dipyridalamin.

Wenn jede dieser Aktivatorlösungen anstelle derjenigen des Beispiel 1 eingesetzt wurde, ergaben sich inhärent oleophile Silberbildbereiche, die eine ausgezeichnete lithographische Druckplatte lieferten.

Beispiel 16

Eine Lösung wurde durch Lösen von 4,12 g (0,0125 Molen) Kaliumferricyanid in 50 ml Wasser hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 2,05 ml konzentrierte Salzsäure und 3,61 g (0,025 Mole) 4-Phenylimidazol gegeben. Es bildete sich sofort ein Niederschlag, der gesammelt und unter Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Die Elementaranalyse zeigte im Vergleich mit theoretischen Berechnungen eindeutig an, dass die Verbindung das Ferricyanidsalz des protonierten Imidazols war.

Das Salz wurde in 10 ml Wasser gegeben und gerührt, wodurch sich eine gesättigte Lösung bildete, die zur Behandlung einer Platte verwendet wurde, welche bildmässig mit

metallischem Silber wie in Beispiel 1 versehen worden war, so dass eine Druckplatte hergestellt wurde, die oleophile Silberbildbereiche aufwies.

Beispiel 17

Eine Lösung wurde durch Lösen von 16,50 g (0,05 Molen) Kaliumferricyanid in 200 ml Wasser hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 8,26 ml konzentrierte Salzsäure und 16,02 g (0,01 Mole) 1-Äthyl-2-methylbenzimidazol gegeben. Es bildete sich sofort eine gelbe Fällung, welche gesammelt wurde. Die Fällung wurde in 250 ml warmem Wasser (50° C) wieder gelöst und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, wonach die gelbe Fällung wieder auftrat. Die gelben Kristalle wurden gesammelt und an der Luft getrocknet; wenn die Elementaranalyse mit theoretischen Berechnungen verglichen wurde, erwies sich der Feststoff eindeutig als ein Ferricyanidsalz des protonierten Imidazols. Eine gesättigte Lösung wurde hergestellt, indem das Salz in 10 ml Wasser unter Rühren gegeben und die Lösung zur Behandlung der wie in Beispiel 1 gebildeten Silberbilddruckplatte behandelt wurde, wobei Ergebnisse erhalten wurden, die denen des Beispiels 16 glichen.

Beispiel 18

Eine Lösung wurde durch Lösen von 9,90 g (0,03 Molen) Kaliumferricyanid in 1 Liter Wasser hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 4,96 ml konzentrierte Salzsäure und 7,08 g (0,06 Mole) Benzimidazol gegeben. Nach Stehenlassen für etwa 1 Tag bei Raumtemperatur waren in der Lösung gelbe Kristalle sichtbar. Diese Kristalle wurden gesammelt und an der Luft getrocknet. Die Elementaranalyse zeigte bei Vergleich mit theoretischen Berechnungen eindeutig an, dass die Kristalle das Ferricyanidsalz des protonierten Imidazols waren.

Eine gesättigte Lösung, hergestellt durch Mischen des Salzes in 10 ml Wasser, lieferte eine ausgezeichnete Aktivatorlösung für die metallische Silberbildplatte, die wie in Beispiel 1 hergestellt worden war.

Beispiel 19

Eine Lösung wurde hergestellt durch Zugeben von 3,30 g (0,01 Molen) Kaliumferricyanid zu 150 ml Wasser. Zu dieser Lösung wurden 1,65 ml konzentrierte Salzsäure und 4,48 g (0,02 Mole) 2-Undecyl-2-imidazolin gegeben, wobei das letztere langsam unter kräftigem Rühren der Lösung zugesetzt wurde. Es bildete sich sofort eine gelbe Fällung, die gesammelt und getrocknet wurde. Die Elementaranalyse des Feststoffs zeigte bei Vergleich mit theoretischen Berechnungen, eindeutig an, dass es sich um ein Ferricyanidsalz des protonierten Imidazolins handelte.

Eine gesättigte Lösung, hergestellt durch Mischen des Salzes in 10 ml Wasser, lieferte eine ausgezeichnete Aktivatorlösung, die jene mit metallischem Silberbild versehenen Platten inhärent oleophil in den Bildbereichen zu machen vermochte.

Beispiel 20

Eine Lösung wurde hergestellt durch Lösen von 2,5 g (0,0075 Molen) Kaliumferricyanid in 15 ml Wasser. Zu dieser Lösung wurden 15 ml einer wässrigen Lösung zugegeben, die 2,11 g (0,015 Mole) 2-Phenyl-2-imidazolin und 0,55 ml konzentrierte Salzsäure enthielt. Es bildete sich sofort eine gelbe Fällung. Der Feststoff wurde gesammelt und getrocknet; die Elementaranalyse zeigte bei Vergleich mit theoretischen Berechnungen eindeutig an, dass die Kristalle das Ferricyanidsalz des protonierten Imidazolins waren.

Eine gesättigte Lösung, hergestellt durch Mischen des Salzes in 10 ml Wasser, lieferte eine ausgezeichnete Aktivatorlösung wie bei den voranstehenden Beispielen.

Beispiel 21

Eine Lösung wurde hergestellt durch Lösen von 16,5 g (0,05 Molen) Kaliumferricyanid in 100 ml Wasser. Zu dieser Lösung wurden 16,42 g (0,20 Mole) 2-Methylimidazol und 16,5 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Die Lösung wurde im Volumen ohne Wärme reduziert, bis eine wesentliche Menge des Feststoffs am Boden des Kolbens auftrat. Nach Sammeln des Feststoffes lagen weisse Kristalle und gelbe Kristalle vor. Das feste Material wurde in Methanol gerührt, worauf sich der gelbe Feststoff löste. Die gelbe Lösung wurde dann durch Dekantieren abgetrennt und im Volumen reduziert, bis gelbe Kristalle auftraten. Die Kristalle wurden gesammelt und getrocknet; die Elementaranalyse zeigte bei Vergleich mit theoretischen Berechnungen, dass das Material das Ferricyanidsalz des protonierten Imidazols war.

Eine gesättigte Lösung, hergestellt durch Mischen des Salzes in 10 ml Wasser, lieferte eine ausgezeichnete Aktivatorlösung zur inhärenten Oleophilmachung der metallischen Silberoberflächen.

Beispiel 22

Eine Lösung wurde hergestellt durch Lösen von 8,25 g (0,025 Molen) Kaliumferricyanid in 50 ml Wasser. Zu dieser Lösung wurden 4,13 ml konzentrierte Salzsäure und 7,61 g (0,05 Mole) 1-Benzylimidazol gegeben. Die Lösung wurde 15 Minuten in kaltem Wasser gekühlt, worauf sich ein Niederschlag bildete. Der Feststoff wurde gesammelt und getrocknet; die Elementaranalyse zeigte in Vergleich zu theoretischen Berechnungen, dass das Material das Ferricyanidsalz des protonierten Imidazols war.

Eine gesättigte Lösung, hergestellt durch Mischen des Salzes in 10 ml Wasser, lieferte eine ausgezeichnete Aktivatorlösung zur inhärenten Oleophilmachung metallischer Silberbildbereiche.

Bei einigen der voranstehenden Beispiele war festzustellen, dass ein Niederschlag der neuen Ferricyanidsalzverbindung fast augenblicklich auftrat. Dies beruht natürlich auf der Tatsache, dass ein Überschuss der Komponentenmengen zugegeben wurde, um absichtlich die Löslichkeitsgrenzen des Salzes in der Lösung zu überschreiten. Die gleichen Ergebnisse könnten erreicht werden durch andere Techniken, um die Löslichkeit des Salzes herabzusetzen, z. B. durch Abschrecken der Lösung oder Entfernen eines Teils des Wassers.

In einigen Fällen wurde ermittelt, dass die Löslichkeits-eigenschaften der Ionenpaare in Lösung dergestalt sind, dass das gebildete Salz einen aus einem Ion des Kaliums und zwei Ionen aus dem protonierten organischen Material bestehenden kationischen Teil enthält im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen, wo der kationische Teil aus drei Ionen aus dem protonierten organischen Material zusammengesetzt war.

Beispiel 23

Eine Lösung wurde hergestellt durch Mischen von 3,30 g (0,01 Molen) Kaliumferricyanid in 150 ml Wasser. Zu dieser Lösung wurden 0,83 ml konzentrierte Salzsäure und 4,94 g (0,02 Mole) Naphthazolin-hydrochlorid gegeben, das letztere langsam unter kräftigem Rühren. Es wurde sofort ein gelbgrüner Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde gesammelt und in 300 ml Wasser gegeben und auf annähernd 70° C erhitzt. Ein Teil des Feststoffs löste sich, worauf die Lösung vom Feststoff abgetrennt und auf Raumtemperatur kühlen gelassen wurde. Nach Abkühlen erschienen grünliche Kristalle, welche gesammelt und getrocknet wurden. Die Elementaranalyse zeigte bei Vergleich mit theoretischen Berechnungen, dass die Kristalle ein Ferricyanidsalz darstellten, in welchem der kationische Teil aus einem Kaliumion und zwei Ionen des protonierten Naphthazolins zusammengesetzt war.

Eine gesättigte Lösung, hergestellt durch Mischen des Salzes in 10 ml Wasser, lieferte einen ausgezeichneten Aktivator wie in den voranstehenden Beispielen.

Beispiel 24

Eine Lösung wurde hergestellt durch Lösen von 8,6 g (0,026 Molen) Kaliumferricyanid in 20 ml Wasser. Zu dieser Lösung wurden 5,0 g (0,053 Mole) Acetamidin-hydrochlorid in kleinen Anteilen gegeben, während die Lösung erwärmt wurde. Gleichzeitig wurden kleine Anteile Wasser,

annähernd jeweils 2 ml, zugesetzt, bis vollständige Lösung erreicht war. Das Wasser wurde aus der Lösung durch Rotationsverdampfung entfernt, bis orangefarbene Kristalle erschienen. Nach Sammeln und Trocknen der Kristalle zeigte die Elementaranalyse, verglichen mit theoretischen Berechnungen, dass das Material ein Ferricyanidsalz war, in welchem der kationische Teil aus zwei Ionen des Acetamidins und einem Ion des Kaliums stammte.

Eine gesättigte Lösung, hergestellt durch Mischen des Salzes in 10 ml Wasser, lieferte einen ausgezeichneten Aktivator wie in den voranstehenden Beispielen.

FIG. 1

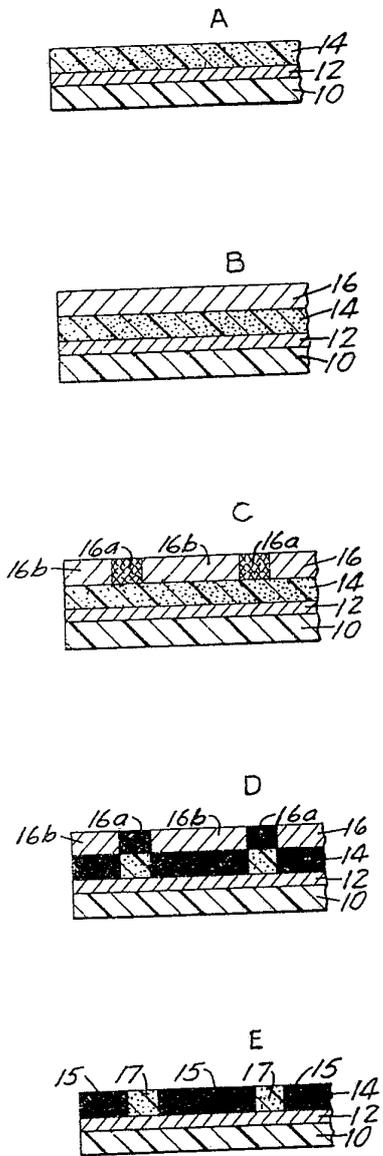


FIG. 2

