



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 23 F 1/00
B 41 C 1/10
B 41 N 3/02
G 03 F 7/00



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

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

627 792

⑫① Gesuchsnummer: 13648/76

⑫② Anmeldungsdatum: 29.10.1976

⑫④ Patent erteilt: 29.01.1982

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.01.1982

⑫③ Inhaber:
Schweizerische Aluminium AG, Chippis

⑫⑦ Erfinder:
Dr.-Chem. Siegfried Richter, Füllinsdorf
Josef Vinkovic, Kreuzlingen

⑫⑦④ Vertreter:
Lonza AG, Gampel/Wallis. Geschäftsleitung,
Basel

⑫⑤④ **Verfahren zum Ätzen und Präparieren von Offsetdruckplatten.**

⑫⑤⑦ Offsetdruckplatten auf Nickel-Kunststoffbasis, die nach einem stromlosen katalytischen Reduktionsabscheidungsverfahren hergestellt worden sind, verlangen, nachdem sie photobeschichtet, belichtet und entwickelt worden sind, nach speziellen Ätzlösungen und -verfahren. Die Offsetdruckplatten werden mit einer wässrigen Ätzlösung geätzt, die ein gegenüber dem Schichtsystem der zu behandelnden Offsetdruckplatte inertes Salz oder organisches Lösungsmittel, ferner ein Netzmittel und ein Flankenschutzzusatz enthält. An den Ätzvorgang anschliessend wird die Kunststoffschicht oleophilisiert und die Metallschicht hydrophilisiert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Ätzen mittels einer Eisen-III- und/oder Kupfer-II-Ionen enthaltenden Ätzlösung und Präparieren von Offsetdruckplatten auf Nickel-Kunststoffbasis, dadurch gekennzeichnet, dass man die Offsetdruckplatte mit einer wässrigen Ätzlösung ätzt, die zusätzlich

a) ein gegenüber dem Schichtsystem der zu behandelnden Offsetdruckplatte inertes Salz oder ein mit Wasser mischbares oder nicht mischbares organisches, gegenüber dem Schichtsystem der zu behandelnden Offsetdruckplatte inertes Lösungsmittel,

b) ein Netzmittel und

c) einen Flankenschutz-Zusatz, der mit den Produkten der Ätzreaktion zu unlöslichen Salzen oder Komplexen reagiert, enthält und an den Ätzvorgang anschliessend die Kunststoffschicht mit einer aliphatischen oder aromatischen Säure, einem Säurechlorid oder -anhydrid oleophilisiert und die Nickelschicht mit Lösungen eines Komplexbildners für Nickelionen, der gegenüber der Solvatsphäre des Nickelkomplexes nur hydrophile Gruppen aufweist, hydrophilisiert.

2. Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oleophilisierung des Kunststoffes und die Hydrophilisierung der Nickelschicht mit der gleichen Lösung in einem Arbeitsgang ausgeführt wird.

3. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Offsetdruckplatte auf Nickel-Kunststoffbasis eine Nickel-Polyester-Offsetdruckplatte verwendet.

4. Verfahren nach Patentansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als gegenüber dem Schichtsystem der zu behandelnden Offsetdruckplatte inertes Salz die wasserlöslichen Chloride, Sulfate, Borate und Fluorborate von Metallen der Gruppe Ia und IIa und der Ionen NH_4^+ , Zn^{2+} und Al^{3+} oder als ein mit Wasser mischbares oder nicht mischbares organisches, gegenüber dem Schichtsystem der zu behandelnden Offsetdruckplatte inertes Lösungsmittel, einen ein- oder mehrwertigen Alkohol, einen Keton, einen Aldehyd, Ester oder einen substituierten oder unsubstituierten Aromaten verwendet.

5. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Netzmittel ein Alkylsulfat, Alkylarylsulfonat, eine Seife oder ein Alkylammoniumsalz verwendet.

6. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Flankenschutz-Zusatz bei einer FeCl_3 enthaltenden Ätze das Dinatriumsalz des Dimethylglyoxims oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verwendet.

7. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kunststoffschicht mit konzentrierter Essigsäure oder Laurinsäure, Laurinsäurechlorid, Phenylacetylchlorid, Benzoesäureanhydrid in Dimethylformamid olephilisiert.

8. Verfahren gemäss Patentansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Nickelschicht mit Zitronensäure, Ascorbinsäure, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oder mit OH^- aus alkalischen Lösungen mit pH-Werten von 9 und höher als hydrophilisierenden Komplexbildner behandelt.

Es ist aus der DE-OS 1 571 903 bekannt, mehrschichtige Offsetdruckplatten, die aus einem Träger und mindestens einer darauf befindlichen Metallschicht besteht (vorzugsweise Nickelschicht), mit Eisenchlorid und Kupferchlorid mit einem geringen Zusatz an Säure zu ätzen. Die Metallschicht kann bis auf den Träger, z.B. eine Kunststoffunterlage, durchgeätzt werden. Die Kunststoffunterlage soll ihrer-

seits selbstoleophil sein und das Druckelement soll in diesem Fall keiner weiteren Behandlung bedürfen.

Beim Ätzen von Offsetdruckplatten, die nach dem stromlosen katalytischen Reduktionsabscheidungsverfahren hergestellt, photobeschichtet, belichtet und entwickelt wurden, zeigte sich, dass die in der DE-OS 1 571 903 angegebene(n) Ätzlösung(en) folgende Nachteile besitzen:

Die Ätzlösungen wirken bei hoher Ätzmittelkonzentration (FeCl_3 , CuCl_2) zu aggressiv (zu kurze Ätzzeiten). Setzt man die Ätzmittelkonzentration so herab, dass die Ätzzeiten genügend lang sind, so reicht die Ätzkapazität der Lösung nicht aus, um die Nickelschicht nach dem Tamponverfahren zu ätzen.

Die Nickelschicht wird infolge schlechter Benetzung ungleichmässig angegriffen.

An den durch die Photoschicht geschützten Punkten erfolgt während des Ätzens mit FeCl_3 -Lösungen oder $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ -Lösungen eine Unterätzung. Diese Unterätzung hat zum Teil feinere Druckpunkte als beabsichtigt oder gar das totale Fortätzen feiner Nickelpunkte zur Folge.

Schwärzt man eine nach dem stromlosen, katalytischen Reduktionsabscheidungsverfahren vernickelte Polyester-Folie, die photomechanisch geätzt worden ist, direkt mit Druckfarbe ein, ohne sie vorher irgendwie zu behandeln, so stellt man fest, dass sowohl die Nickelschicht als auch die Polyesterschicht Farbe annehmen, wobei die Farbbannahme der Polyester-Schicht noch verbesserungsfähig ist. In der Druckmaschine zeigt die Polyesterschicht eine nicht ausreichende Farbbannahme.

Es wurde nun gefunden, dass sich die bekannten Nachteile vermeiden lassen, wenn man die Offsetdruckplatte mit einer wässrigen Ätzlösung ätzt, die zusätzlich

a) ein gegenüber dem Schichtsystem der zu behandelnden Offsetdruckplatte inertes Salz oder ein mit Wasser mischbares oder nicht mischbares, organisches, gegenüber dem Schichtsystem der zu behandelnden Offsetdruckplatte inertes Lösungsmittel,

b) ein Netzmittel und

c) einen Flankenschutz-Zusatz, der mit den Produkten der Ätzreaktion zu unlöslichen Salzen oder Komplexen reagiert, enthält und an den Ätzvorgang anschliessend die Kunststoffschicht mit einer aliphatischen oder aromatischen Säure, einem Säurechlorid oder -anhydrid oleophilisiert und die Nickelschicht mit Lösungen eines Komplexbildners für Nickelionen, der gegenüber der Solvatsphäre des Nickelkomplexes nur hydrophile Gruppen aufweist, hydrophilisiert. Die Oleophilisierung des Kunststoffes und die Hydrophilisierung der Nickelschicht kann mit der gleichen Lösung in einem Arbeitsgang ausgeführt werden.

Nach dem Verfahren der Erfindung gelingt es, dass man eine Ätzlösung herstellen kann, die für das Tampon-Ätzverfahren einerseits eine genügend hohe Konzentration an Eisen- oder Kupfersalzen besitzt, so dass die Ätzkapazität der Lösung zum Ätzen einer 1 bis 2 μm dicken Nickelschicht ausreicht, andererseits die Ätzdauer in weiten Grenzen frei einstellbar ist. Dies wird erreicht, indem man einer wässrigen Lösung mit einer für die beabsichtigte Ätzleistung genügend hohen Fe^{3+} - und/oder Cu^{2+} -Ionenkonzentration zur Herabsetzung der Ätzgeschwindigkeit ein inertes Salz oder organisches Lösungsmittel in ausreichender Konzentration beifügt. Die Fe^{3+} - oder Cu^{2+} -Ionenkonzentration beträgt in der Regel $5 \cdot 10^{-2}$ bis 2 Mol/l. Durch die Konzentration der beigefügten Stoffe ist die Ätzzeit für Nickelschichten bestimmter Dicke einstellbar. Verwendet man als Zusatz organische Lösungsmittel, die nicht mit Wasser mischbar sind, so sind mit Hilfe von Emulgatoren Ätz-Emulsionen herstellbar, die sich eben-

falls für das Ätzen mittels Tampon eignen.

Als Emulgatoren werden zweckmässig die gleichen Substanzen verwendet, die nachfolgend als Netzmittel aufgeführt sind.

Als Salze können z.B. die wasserlöslichen Chloride, Sulfate, Borate und Fluorborate von Metallionen der Gruppe Ia und IIa und der Ionen NH_4^+ , Zn^{2+} und Al^{3+} und als organische Lösungsmittel ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester, substituierte und unsubstituierte Aromate eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete weitere Salze sind Natriumsulfat, Kaliumborat, Calciumchlorid, Zinkchlorid, Magnesiumsulfat usw. Zweckmässig werden je nach der gewünschten Ätzgeschwindigkeit Konzentrationen von 10 g/l bis zur maximalen Löslichkeit des verwendeten Salzes der Ätzlösung zugefügt. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Äthanol, Glycerin, Toluol, Essigester, Terpentin, Dekalin, Cyclohexan, Isopropanol usw.

Es ist jedoch bei der Auswahl der Lösungsmittel darauf zu achten, dass sie die Photoschicht nicht auflösen.

Die Benetzung der zu ätzenden Nickelschicht mit der Ätzlösung wird durch Zusätze von Netzmitteln, Alkoholen oder Pyridin zur Ätzlösung beträchtlich erhöht. Als Netzmittel werden zweckmässig Alkylsulfate, Alkylarylsulfonate, Seifen und Alkylammoniumsalze angewendet. Die Netzmittel werden zweckmässig in Konzentrationen von 0,1 bis 1 g/l Ätzlösung angewendet.

Bei Ätzlösung auf Basis FeCl_3 wurde gefunden, dass die Unterätzung der Druckpunkte durch Zusatz von geeigneten Chemikalien wesentlich vermindert werden kann. Als geeignet werden solche Chemikalien angesehen, die mit den Produkten der Ätzreaktion zu unter den Ätzbedingungen unlöslichen Salzen, Komplexen etc. weiterreagieren können.

Als Flankenschutz-Zusatz für Ätzlösungen auf Basis FeCl_3 werden zweckmässig das Dinatriumsalz des Dimethylglyoxims oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ angewendet. Die Mengenverhältnisse können bei 1 bis 50 g/l Ätzlösung liegen.

Nach dem Entfernen der Photoschicht wird durch eine Behandlung des durch das Ätzen freigelegten Polyesters mit einer geeigneten aliphatischen oder aromatischen Säure, einem Säurechlorid oder -anhydrid die Oleophilie der Polyesterschicht so gesteigert, dass ein einwandfreies Drucken gewährleistet ist.

Zweckmässig behandelt man die Kunststoffschicht mit konzentrierter Essigsäure, Laurinsäure, Laurinsäurechlorid, Phenylacetylchlorid, Benzoesäureanhydrid in einem Lösungsmittel wie z.B. DMF, so dass zumindest eine teilweise Veresterung der während der Vorbehandlung vor der Nickelbeschichtung verseiften Polyesteroberfläche bewirkt wird. Schwärzt man die so behandelte Druckplatte mit Druckfarbe ein, so zeigen die Polyesterstellen eine gute Farbannahme; ebenso erfolgt gute Farbannahme der Polyesterstellen in der Druckmaschine. Die Behandlung kann durch Tauchen oder Tamponieren erfolgen.

Die für den Druckvorgang hinreichende Hydrophilie der Nickelschicht wird ebenfalls durch eine einfache Behandlung derselben mit Lösungen bestimmter Substanzen erreicht.

Die Nickelschicht wird mit Lösungen vom Komplexbildner für Nickelionen hydrophilisiert. Als hydrophilisierende Komplexbildner für Nickelionen kommen nur solche in Frage, deren Ni-Komplex gegenüber der Solvatsphäre nur hydrophilisierende Gruppen aufweisen. Als in dem Sinn hydrophilisierende Komplexbildner erweisen sich z.B. Zitronensäure, Ascorbinsäure, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, aber auch OH^- aus alkalischen Lösungen mit pH-Werten von 9 und höher.

Durch Kombination sowohl des für Polyester oleophilisierenden Chemikals als des für Nickel hydrophilisierenden Chemikals in einer Lösung ist es möglich, die beiden Behandlungsstufen in einem Schritt zusammenzufassen.

Die Präparation der Polyester- und Nickelschicht hat unmittelbar im Anschluss an das Entfernen der Photoschicht von der Druckplatte zu erfolgen und wird, wie bei der Präparation anderer Offsetdruckplatten, durch das Aufbringen einer handelsüblichen wasserlöslichen Colloid-Schutzschicht abgeschlossen.

Kurz vor Druckbeginn wird die konservierende Colloid-Schutzschicht wieder abgewaschen.

Falls die Konservierung mit Schutzcolloid aus irgendeinem Grunde unterbleibt oder ungenügend ausgeführt wurde, was sich beim Druck als «Tonen» der wasserführenden Ni-Schicht auswirkt, kann die Behandlung des Polyesters und/oder des Nickels vor Druckbeginn oder während des Druckmaschinen-Stillstandes erfolgen.

Beispiel

Eine nach dem stromlosen, katalytischen Reduktionsabscheidungsverfahren mit einer 2 µm dicken Nickelschicht versehenen Polyesterfolie wurde mit einem Diazo-Photolack beschichtet, unter einem 60er Raster belichtet und die Photoschicht wurde entwickelt. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur (22°C) durchgeführt.

Die präparierte Folie wurde in einer Lösung von 100 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100 g/l $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 200 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in deionisiertem Wasser im Tauchverfahren geätzt. Die Ätzzeiten betrugen 5 bis 5,5 Minuten.

Man setzte der Lösung 0,1 g/l 4-Chlor-3,5-dinitrobenzolsulfonsäure-natriumsalz als Netzmittel zu, um eine wesentliche Verbesserung der Benetzung der Plattenoberfläche zu erzielen.

Auf die von der Photoschicht befreite Nickel-Polyester-Offsetdruckplatte wurde sofort nach dem Entschichten eine Lösung von 5% Laurinsäure und 5% Zitronensäure in DMF während 1 Minute auftamponiert. Anschliessend wurde die Platte gut mit Wasser gewaschen. Sowohl beim Einschwärzen der Platte als auch in der Druckmaschine stellte man eine gute Farb- und Wassertrennung auf der Plattenoberfläche fest.