

⑬



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 003 993**  
**B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**30.12.81**

⑤

Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 41 C 1/10, G 03 F 7/08**

⑥

Anmeldenummer: **79100504.4**

⑦

Anmeldetag: **21.02.79**

⑤

**Korrekturmittel für lichtgehärtete Kopierschichten.**

③

Priorität: **02.03.78 DE 2808928**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.09.79 Patentblatt 79/19**

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**30.12.81 Patentblatt 81/52**

⑧

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL SE**

⑥

Entgegenhaltungen:  
**FR-A-593 592**  
**FR-A-2 287 060**  
**DE-A-1 817 416**  
**DE-A-2 263 957**

**VAN DER GRINTEN BULLETIN, vol. 97, 28. Dezember 1967, Venlo, Niederlande**  
**«Het corrigeren van vlakdrukvormen» Seiten 1-6**

⑦

Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, KALLE, Patentabteilung Postfach 3540, D-6200 Wiesbaden 1 (DE)**

⑦

Erfinder: **Palmer, Roland, Dr. Dipl-Chem, Freseniusstrasse 53, D-6200 Wiesbaden (DE)**

**EP 0 003 993 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).

## Korrekturmittel für lichtgehärtete Kopierschichten

Die Erfindung betrifft ein Korrekturmittel für lichtgehärtete Kopierschichten, insbesondere Schichten auf Basis negativ arbeitender Diazoverbindungen, die vor allem zur photomechanischen Herstellung von Druckformen dienen.

Aus der DE-OS 22 63 957 ist ein Korrekturmittel bekannt, das Wasser, Phosphorsäure, bestimmte organische Lösungsmittel und gegebenenfalls feinteilige Kieselsäure enthält. Dieses Mittel ist vor allem für positiv arbeitende Kopierschichten geeignet, für negativ arbeitende, also lichterhärtbare Kopierschichten, ist es weniger wirksam. Auch muss es wegen seines hohen Gehalts an organischen Lösungsmitteln mit Vorsicht gehandhabt werden.

Es ist ferner aus der DE-PS 11 46 755 bekannt, zum Entschichten von lichtgehärteten Kopierschichten aus Polyvinylalkohol wässrige Permanganatlösungen zu verwenden.

Auch sind für diesen Zweck Entschichtungsmittel im Handel, die Phosphorsäure und Kaliumpermanganat und gegebenenfalls ein Eindickungs(Binde)mittel wie Polyvinylalkohol in wässriger Lösung enthalten (siehe beispielsweise Van der Grinten Bulletin, Vol. 97, 28. Dezember 1967, Venlo-NL, «Het corrigeren van vlakdrukvormen», S. 1-6).

Diese letzteren Lösungen sind jedoch nur zur Totalentschichtung, nicht zur gezielten streng lokalisierten Korrektur einer Bildschablone bestimmt und geeignet.

Aufgabe der Erfindung war es, ein wirksames lagerfähiges Korrekturmittel für lichtgehärtete Kopierschichten bereitzustellen, das keine organischen Bestandteile enthält.

Die Erfindung geht aus von einem Korrekturmittel für lichtgehärtete Kopierschichten, das Wasser, Phosphorsäure, Kaliumpermanganat und ein Eindickungsmittel enthält.

Das erfindungsgemässe Korrekturmittel ist gekennzeichnet durch einen Gehalt von

27 - 76 Gew.-% Wasser

12,5 - 23 Gew.-% Phosphorsäure

0,5 - 5 Gew.-% Kaliumpermanganat und

11 - 60 Gew.-% Eindickungsmittel,

wobei das Eindickungsmittel ein in der Lösung schwerlösliches anorganisches Salz mit einer Dichte unterhalb 4 ist, das in der Lösung hydratisierbar ist.

Bevorzugt sollte das Eindickungsmittel eine Dichte von 2 bis 3 haben.

Als geeignete Salze kommen vorzugsweise Erdalkali- oder Aluminiumsalze in Betracht.

Die Löslichkeit des Eindickungsmittels in der Lösung soll bevorzugt kleiner als 5 Gew.-% sein.

Besonders bevorzugte Salze sind Aluminiumphosphat und insbesondere Calciumsulfat.

Die bevorzugten Mengenanteile der genannten Bestandteile sind 29 - 60 Gew.-% Wasser, 14 - 22 Gew.-% Phosphorsäure, 1 - 3 Gew.-% Kaliumpermanganat und 25 - 56 Gew.-% Eindickungsmittel.

Die Menge der Phosphorsäure ist stets auf wasserfreie Phosphorsäure bezogen.

Das neue Korrekturmittel wirkt sehr schnell. Innerhalb von etwa 15 bis 30 Sekunden werden die damit behandelten Stellen der lichtgehärteten Bildschablone aufgelöst. Besonders vorteilhaft ist seine Anwendung für Druckplatten, deren Trägermaterial anodisiertes Aluminium ist, da es die Oxidschicht innerhalb der erforderlichen Behandlungszeit nicht in nennenswertem Masse angreift.

Es kann in verschlossener Flasche längere Zeit gelagert werden, ohne dass sich Mangan-dioxid (Braunstein) abscheidet.

Die Anwendung erfolgt in üblicher Weise, indem man eine kleine Menge der viskosen Mischung mit einem dünnen Pinsel auf eine bildmässig belichtete und entwickelte Negativschicht aufträgt. Nach etwa 15 bis 30 Sekunden Einwirkung wird die korrigierte Stelle mit viel Wasser abgespült. Die korrigierte Stelle ist hydrophil und nimmt beim Einfärben mit Druckfarbe keine Farbe an.

Als lichterhärtbare Schichten, die mit dem erfindungsgemässen Korrekturmittel korrigiert werden können, werden Schichten auf der Basis von Diazoniumsalzkondensaten und gegebenenfalls polymeren harzartigen Bindemitteln, vorzugsweise Polyurethanen, bevorzugt. Derartige Schichten sind z.B. in den DE-OS 20 24 244 und 27 39 774 und der DE-PS 12 14 086 beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die Mengen sind in Gewichtsteilen (Gt) angegeben.

## Beispiel 1

Eine Lösung von

7 Gt eines Polykondensationsproduktes aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsalz und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,

7 Gt eines Polyurethan-Präpolymerisats mit etwa 16% freien NCO-Gruppen, hergestellt durch Umsetzen von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit einem Gemisch aus Butandiol-1,4, Polypropylenglykol und Trimethylolpropan,

0,48 Gt Phosphorsäure (85%ig) und

0,48 Gt eines blauen Azofarbstoffs, erhalten durch Kuppeln von 2,4-Dinitro-6-chlorbenzol-diazoniumsalz mit 2-Methoxy-5-acetyl-amino-N-cyanoethyl-N-hydroxyethyl-anilin in

285 Gt Ethylenglykolmonomethylether

wird auf einen Schichtträger aus elektrochemisch aufgerauhtem und anodisch oxydiertem Aluminium aufgebracht und getrocknet. Das Schichtgewicht der Kopierschicht beträgt 1 g/m<sup>2</sup>. Das Kopiermaterial wird bildmässig belichtet und mit einer Lösung von

0,75 Gt anionischen Netzmittels (modifiziertes Ammoniumalkylsulfat),  
 0,25 Gt Phosphorsäure (85%ig),  
 0,40 Gt Weinsäure,  
 0,75 Gt Benzylalkohol und  
 0,50 Gt  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  in  
 25,0 Gt Wasser

entwickelt.

Auf eine gewünschte Stelle der gehärteten Bildschicht wird mit einem Pinsel eine kleine Menge eines Korrekturmittels der folgenden Zusammensetzung aufgetragen:

20,6 Gt Phosphorsäure (85%ig),  
 20,0 Gt Wasser,  
 1,5 Gt Kaliumpermanganat,  
 55,0 Gt Calciumsulfat (wasserfrei).

Nach 30 Sekunden Einwirkung wird die Platte unter einem Wasserstrahl abgebraust. Die korrigierte Stelle nimmt beim Einfärben keine Druckfarbe an.

Ähnliche Ergebnisse werden mit der folgenden Korrekturmitteldispersion erhalten:

41,1 Gt Phosphorsäure (85%ig),  
 55,9 Gt Wasser,  
 2,9 Gt Kaliumpermanganat,  
 75,0 Gt Aluminiumphosphat (wasserfrei).

Das oben beschriebene Beispiel wurde mit der Abwandlung wiederholt, dass als Schichtträger einmal mechanisch aufgerauhtes und einmal elektrochemisch aufgerauhtes Aluminium verwendet wurde. Die Ergebnisse sind vergleichbar.

#### Beispiel 2

Eine Lösung von

2,34 Gt des in Beispiel 1 beschriebenen Polyurethans,

2,34 Gt eines Kondensationsprodukts aus 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsalz und Formaldehyd, hergestellt in 85%iger Phosphorsäure,

0,16 Gt Phosphorsäure und

0,16 Gt des in Beispiel 1 angegebenen Farbstoffs in

95,00 Gt Ethylenglykolmonomethylether wurde auf eine Platte aus anodisiertem Aluminium in solcher Menge aufgebracht, dass nach dem Trocknen eine Schichtdicke von 1 g/m<sup>2</sup> erhalten wurde. Nach 60 Sekunden Belichtung unter einer Metallhalogenidlampe von 5000 kW im Abstand von 130 cm wurde die Kopierschicht mit dem in Beispiel 1 angegebenen Entwickler entwickelt.

Die Druckplatte wurde dann mit der folgenden Mischung korrigiert:

29 Gt Phosphorsäure (85%ig),

67 Gt Wasser,

3 Gt Kaliumpermanganat,

65 Gt Calciumsulfat (wasserfrei).

Die behandelten Schichtteile waren nach 20 Sekunden Einwirkung und Abbrausen mit Wasser vollständig entfernt und nahmen keine Druckfarbe auf.

Die beiden in Beispiel 1 angegebenen Korrekturmischungen zeigten bei Anwendung auf

die Platte dieses Beispiels praktisch die gleiche Wirkung.

#### Patentansprüche

1. Korrekturmittel für lichtgehärtete Kopierschichten, das Wasser, Phosphorsäure, Kaliumpermanganat und ein Eindickungsmittel enthält, gekennzeichnet durch einen Gehalt von

27 - 76 Gew.-% Wasser

12,5 - 23 Gew.-% Phosphorsäure

0,5 - 5 Gew.-% Kaliumpermanganat

11 - 60 Gew.-% Eindickungsmittel, wobei das Eindickungsmittel ein in der Lösung schwerlösliches anorganisches Salz mit einer Dichte unterhalb 4 ist, das in der Lösung hydratisierbar ist.

2. Korrekturmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Eindickungsmittel eine Dichte von 2 bis 3 hat.

3. Korrekturmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Eindickungsmittel ein Erdalkali- oder Aluminiumsalz ist.

4. Korrekturmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Eindickungsmittel in der Lösung zu weniger als 5 Gew.-% löslich ist.

#### Claims

1. Eradicator solution for light-hardened copying layers, which is composed of water, phosphoric acid, potassium permanganate, and a thickening agent and contains from

27 to 76 % by weight of water,

12.5 to 23 % by weight of phosphoric acid,

0.5 to 5 % by weight of potassium permanganate,

11 to 60 % by weight of the thickening agent, the thickening agent being an inorganic salt which is sparingly soluble in the solution, has a density below 4, and is capable of being hydrated in the solution.

2. An eradicator solution as claimed in claim 1, in which the thickening agent has a density from 2 to 3.

3. An eradicator solution as claimed in claim 1, in which the thickening agent is an alkaline earth salt or an aluminium salt.

4. An eradicator solution as claimed in claim 1, in which less than 5% by weight of the thickening agent are soluble in the solution.

#### Revendications

1. Agent correcteur pour couches photosensibles durcies à la lumière, contenant de l'eau, de l'acide phosphorique, du permanganate de potassium et un agent épaississant, caractérisé en ce qu'il contient

entre 27 et 76 % en poids d'eau

entre 12,5 et 23 % en poids d'acide phosphorique

entre 0,5 et 5 % en poids per permanganate de potassium

entre 11 et 60 % en poids d'agent épaississant

où l'agent épaississant est un sel minéral ayant une densité inférieure à 4 difficilement soluble dans la solution, et susceptible de se transformer en hydrate dans la solution.

2. Agent correcteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent épaississant présente une densité comprise entre 2 et 3.

3. Agent correcteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent épaississant est un sel alcalino-terreux ou un sel d'aluminium.

4. Agent correcteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent épaississant a une solubilité dans la solution inférieure à 5% en poids.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4