

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84108776.0

51 Int. Cl.⁴: **C 25 D 11/12**
B 41 N 1/08

22 Anmeldetag: 25.07.84

30 Priorität: 03.08.83 DE 3328048

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.85 Patentblatt 85/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: Mohr, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.
Mainstrasse 5
D-6229 Schlangenbad(DE)

54 Verfahren zur zweistufigen anodischen Oxidation von Trägermaterialien aus Aluminium für Offsetdruckplatten.

57 Das Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen wird in 2 Stufen durchgeführt, nämlich einer anodischen Oxidation in a) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphor enthaltenden Anionen und b) einem wäßrigen Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure. In der Stufe a) wird ein Elektrolyt mit einem Gehalt an gelösten Phosphoroxo-Anionen, ausgenommen ist ein aus wäßriger H_3PO_4 bestehender Elektrolyt, eingesetzt, und die Behandlung wird während eines Zeitraums von 1 bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis 80 °C durchgeführt. Der Elektrolyt ist insbesondere ein Salz einer Phosphorsauerstoffsäure. Nach der Stufe b) kann auch noch zusätzlich eine Hydrophilierung des Trägermaterials durchgeführt werden.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

83/K 049

- 1 -

23. Juli 1984
WLK-Dr.I.-wf

Verfahren zur zweistufigen anodischen Oxidation von
Trägermaterialien aus Aluminium für Offsetdruckplatten

- 5 Die Erfindung betrifft ein zweistufiges anodisches Oxidationsverfahren für Aluminium, das als Trägermaterial für Offsetdruckplatten eingesetzt wird.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder
10 vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strahlungs(licht)empfindlichen Schicht (Reproduktionsschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild auf photo-mechanischem Wege erzeugt wird. Nach Herstellung einer
15 Druckform aus der Druckplatte trägt der Schichtträger die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und bildet zugleich an den beim späteren Drucken bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bildhintergrund für den lithographischen Druckvorgang.

20

An einen Schichtträger für Reproduktionsschichten zum Herstellen von Offsetdruckplatten sind deshalb folgende Anforderungen zu stellen:

- 25 - Die nach der Belichtung relativ löslicheren Teile der strahlungsempfindlichen Schicht müssen durch eine Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein, ohne daß der Entwickler dabei in größerem Ausmaß
30 das Trägermaterial angreift.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 2 -

- 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
5 der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.
 - Die Haftung der lichtempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.
10
 - Das Trägermaterial soll eine gute mechanische Beständigkeit z. B. gegen Abrieb und eine gute chemische Resistenz, insbesondere gegenüber alkalischen Medien besitzen.
15
- Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird besonders häufig Aluminium verwendet, das nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung
20 oberflächlich aufgeraut wird. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit werden insbesondere elektrochemisch aufgeraute Substrate noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen. Diese anodischen Oxidationsverfahren werden üblicherweise in Elektrolyten
25 wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, H_3BO_3 , Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen durchgeführt. Die in diesen Elektrolyten oder Elektrolytgemischen aufgebauten Oxidschichten unterscheiden sich in Struktur, Schichtdicke und Widerstandsfähigkeit gegen
30 über Chemikalien. In der Praxis der Produktion von Offset-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

druckplatten werden insbesondere wäßrige H_2SO_4 - oder
 H_3PO_4 -Lösung eingesetzt. Für H_2SO_4 enthaltende Elektroly-
te wird beispielhaft auf die EP-B 0 004 569 (= US-A
4 211 619) und den dort genannten Stand der Technik ver-
5 wiesen.

In wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten erzeugte
Aluminiumoxidschichten sind amorph und besitzen bei Off-
setdruckplatten üblicherweise ein Schichtgewicht von etwa
10 0,5 bis 10 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa
0,15 bis 3,0 µm. Nachteilig ist bei der Verwendung eines
so anodisch oxidierten Trägermaterials für Offsetdruck-
platten die relativ geringe Resistenz der in H_2SO_4 -Elek-
trolyten erzeugten Oxidschichten gegenüber alkalischen
15 Lösungen, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung von
vorsensibilisierten Offsetdruckplatten in steigendem Um-
fang zum Einsatz kommen, bevorzugt in zeitgemäßen Ent-
wicklerlösungen für bestrahlte negativ- oder insbesondere
positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Schichten.

20

Die anodische Oxidation von Aluminium in Phosphorsauer-
stoffsäuren oder Phosphaten enthaltenden wäßrigen Elek-
trolyten ist an sich ebenfalls bekannt:

25

In der DE-B 16 71 614 (= US-A 3 511 661) wird ein Ver-
fahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte
beschrieben, bei dem der Aluminiumträger bei einer Tempe-
ratur von mindestens 17 °C in einer mindestens 10%igen
wäßrigen H_3PO_4 -Lösung anodisch oxidiert wird, bis die
30 Aluminiumoxidschicht eine Dicke von mindestens 50 nm hat.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

Aus der DE-A 18 09 248 (= US-A 3 594 289) ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Druckplattenträgermaterial aus Aluminium in einer 50%igen wäßrigen H_3PO_4 -Lösung bei einer Stromdichte von 0,5 bis 2,0 A/dm² und einer Temperatur von 15 bis 40 °C anodisch oxidiert wird.

Das Verfahren zur anodische Oxidation von Aluminiumträgern, insbesondere für Druckplatten, gemäß der DE-A 23 28 311 (= US-A 3 836 437) wird in einer 5 bis 50%igen wäßrigen Na_3PO_4 -Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, einer Stromdichte von 0,8 bis 3,0 A/dm² und während einer Zeitspanne von 3 bis 10 min durchgeführt. Die so erzeugte Aluminiumoxidschicht soll ein Gewicht von 10 bis 200 mg/m² aufweisen.

15

Das wäßrige Bad zur elektrolytischen Behandlung von Aluminium, das danach mit einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Beschichtungssubstanz versehen werden soll, nach der DE-B 23 49 113 (= US-A 3 960 676) enthält 5 bis 45 % an Silikaten, 1 bis 2,5 % an Permanganaten oder von 1 % bis zur Sättigung an Boraten, Phosphaten, Chromaten, Molybdaten oder Vanadaten.

Aus der DE-A 27 29 391 (= GB-A 1 587 260) ist ein Trägermaterial für Druckplatten bekannt, das eine Oxidschicht trägt, die durch anodische Oxidation von Aluminium in einer wäßrigen Lösung aus H_3PO_3 oder einem Gemisch aus H_2SO_4/H_3PO_3 erzeugt wird; danach wird dieser relativ porösen Oxidschicht noch ein zweiter Oxidfilm vom "Sperrschicht"-Typ überlagert, der beispielsweise

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

in Borsäure, Weinsäure oder Borate enthaltenden wäßrigen
Lösungen durch anodische Oxidation entstehen kann. Sowohl
die erste Stufe (Beispiel 3, 5 min) als auch die zweite
Stufe (Beispiel 3, 2 min) werden sehr langsam ausgeführt,
5 außerdem die zweite bei einer relativ hohen Temperatur
(80°).

Eine in diesen Elektrolyten erzeugte Oxidschicht ist zwar
oftmals gegenüber alkalischen Medien beständiger als eine
10 in einem Elektrolyten auf Basis von H_2SO_4 -Lösung erzeugte
Oxidschicht; sie weist auch noch einige andere Vorteile
wie hellere Oberfläche, bessere Wasserführung oder gerin-
ge Adsorption von Farbstoffen ("Schleierbildung" in den
Nichtbildstellen) auf, sie hat aber auch signifikante
15 Nachteile. In einer modernen Bandanlage zur Herstellung
von Druckplattenträgern können bei praxisgerechten Span-
nungen und Verweilzeiten beispielsweise nur Oxidschicht-
gewichte von bis zu etwa $1,5 \text{ g/m}^2$ erzeugt werden, einer
Schichtstärke, die naturgemäß einen geringeren Schutz ge-
20 gen mechanischen Abrieb bietet als eine dickere, in einem
 H_2SO_4 -Elektrolyten hergestellte Oxidschicht. Aufgrund des
größeren Porenvolumens und -durchmessers einer in H_3PO_4
aufgebauten Oxidschicht ist auch die mechanische Stabili-
tät des Oxids selbst geringer, was eine weitere Einbuße
25 bezüglich der Abriebfestigkeit zur Folge hat.

Es sind auch bereits Verfahren bekanntgeworden, welche
die Vorteile beider Elektrolyten zu vereinigen suchen,
indem eine zweistufige Behandlungsweise stattfindet.

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

Das Verfahren zur Herstellung von Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium gemäß der DE-A 22 51 710 (= GB-A 1 410 768) wird so durchgeführt, daß das Aluminium zunächst in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten anodisch oxidiert und diese Oxidschicht anschließend in einer 5 bis 50 Vol.-%igen wäßrigen H_3PO_4 -Lösung ohne Einwirkung von elektrischem Strom nachbehandelt wird. Die eigentliche Oxidschicht soll ein Flächengewicht von 1 bis 6 g/m^2 aufweisen, wobei dieses Gewicht beim Eintauchen in die wäßrige H_3PO_4 -Lösung signifikant abnimmt, beispielsweise pro min Tauchzeit bei einer wäßrigen H_3PO_4 -Lösung um etwa 2 bis 3 g/m^2 . Auch eine elektrochemische Behandlung in der H_3PO_4 -Lösung soll möglich sein (Beispiel 11) oder der Einsatz eines Mischelektrolyten aus H_3PO_4/H_2SO_4 (Beispiel 12), wobei auch in diesen Fällen ein Oxidschicht-Abtrag erfolgt.

Eine zweistufige elektrochemische Behandlung in zunächst einem Elektrolyten auf der Basis von H_2SO_4 und dann in einem Elektrolyten auf der Basis von H_3PO_4 beschreibt auch die US-A 3 940 321. Die zwei-stufige anodische Oxidation bzw. Behandlungsweise führt dazu, daß die im H_2SO_4 -Elektrolyten aufgebaute Oxidschicht in der H_3PO_4 -Lösung unter den bisher bekannten Bedingungen wieder in zu starkem Maße zurückgelöst wird.

Es wird gelegentlich auch beschrieben, bestimmte Oberflächenmodifizierungen bereits vor der anodischen Oxidation in H_2SO_4 -Lösungen durchzuführen, beispielsweise

- 5 - in der EP-A 0 008 212 eine Elektrolyse in einem Borationen enthaltenden Bad vor der anodischen Oxidation in einem zweiten Bad (z. B. einer wäßrigen H_2SO_4 -Lösung), der pH-Wert des ersten Bades sollte bei 9 bis 11 liegen und die Behandlungstemperatur bei 50 bis 80° C; die Stärke der ersten Schicht soll bei mindestens 2 μm liegen, die der zweiten bei höheren Werten (z. B. bei etwa 20 μm),
- 10 - in der DE-B 26 51 346 (= GB-A 1 523 030) eine Elektrolyse in einer wäßrigen Lösung aus einem Salz (wie einem Borat oder Phosphat) und gegebenenfalls einer Säure oder einem Salz als Sperrschicht-Bildner (z. B. Borsäure oder Ammoniumborat).
- 15 Beide Veröffentlichungen beziehen sich jedoch nur auf Aluminium, das für Fensterrahmen, Platten (Vertäfelungen) und Befestigungen für Gebäudekonstruktionen oder dekorative Aluminiumformkörper für Fahrzeuge oder Haushaltsartikel eingesetzt werden soll. Außerdem würde eine Bildung
- 20 von dünneren Schichten dazu führen, daß diese bei der Zweitbehandlung zu leicht wieder aufgelöst werden könnten.
- 25 In der DE-B 24 31 793 (= GB-A 1 412 929) wird eine Aluminiumoberfläche mit heißem Wasser oder Dampf (unter Bildung einer Böhmit-Schicht) behandelt und anschließend noch eine Elektrolyse in einer wäßrigen Lösung eines Salzes der Kiesel-, Phosphor-, Molybdän-, Vanadin-, Permangan-, Zinn- oder Wolframsäure durchgeführt. Diese Behandlung
- 30 soll zu einer größeren Schichtdicke, einer verbes-

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

serten Zähigkeit, einer feineren Struktur und damit zu größerer Korrosionsbeständigkeit (z. B. gegen Säuren oder Alkali) führen. Ein ähnliches Verfahren beschreibt auch die DE-B 24 32 364 (= US-A 3 945 899), wobei die Oberfläche des Aluminiums dort nicht nur als Böhmitschicht, sondern auch als chemische "Umwandlungsschicht" als Folge einer Chromat- oder Phosphatbehandlung vorliegen kann. Die Elektrolysedauern liegen in den Beispielen im Bereich von 2 bis 10 min. Beide Behandlungsschritte sind aber für moderne Bandanlagen zu langwierig, und außerdem sind die nichtelektrolytisch erzeugten Aluminiumschichten für die an Hochleistungsdruckplatten gestellten Praxisforderungen weniger geeignet (z. B. bezüglich der Abriebfestigkeit und der Wechselwirkungen mit der lichtempfindlichen Schicht).

In den EP-B 0 007 233 und 0 007 234 werden Trägermaterialien für Druckplatten aus Aluminium so anodisch oxidiert, daß sie als Mittelleiter zuerst durch ein Bad mit wäßriger 45%iger H_3PO_4 und einer Anode und dann in ein Bad wäßriger 15%iger H_2SO_4 und einer Kathode laufen. Die beiden Elektroden können auch an einer Wechselspannungsquelle angeschlossen werden. Es wird auch angegeben, aber nicht weiter spezifiziert, daß die Behandlung mit H_3PO_4 eine reine Tauchbehandlung sein könne oder daß statt der Säuren auch neutrale oder alkalische Lösungen möglich wären.

In der prioritätsälteren, nicht-vorveröffentlichten DE-A 32 06 470 wird ein zweistufiges Oxidationsverfahren zur

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Herstellung von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten beschrieben, bei dem die anodische Oxidation in a) einem wäßrigen Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure und b) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphoroxo-, Phosphorfluoro- und/oder Phosphoroxofluoro-Anionen durchgeführt wird. In einer weiteren prioritätsälteren, nicht-vorveröffentlichten Druckschrift, der DE-A 33 12 497, wird ebenfalls ein solches zweistufiges Verfahren beschrieben, bei dem aber zunächst in einem Phosphorsäure und dann erst in einem Schwefelsäure enthaltenden Elektrolyten anodisch oxidiert wird.

Aus der GB-A 20 88 901 ist ein zweistufiges anodisches Oxidationsverfahren für Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium bekannt, bei dem in der ersten Stufe ein wäßriger Elektrolyt mit einem Gehalt an H_3PO_4 und in der zweiten Stufe ein wäßriger Elektrolyt mit einem Gehalt an H_2SO_4 und H_3PO_4 eingesetzt werden. In der ersten Stufe wird eine Lösung eingesetzt, die mindestens 250 g H_3PO_4 pro l enthält.

Eine Badüberwachung für einen Mischelektrolyten ist immer schwierig und aufwendig zu steuern, so daß in modernen Bandanlagen der Einsatz von Mischelektrolyten möglichst vermieden wird. Der Einsatz von höheren Säurekonzentrationen an H_3PO_4 hat sich wegen der großen Rücklöseeffekte eher als nachteilig gezeigt, dies gilt auch für den Einsatz von Wechselstrom in der Zweistufenanodisierung. Wenn beide Elektroden an einer Stromquelle angeschlossen sind, kann dies ebenfalls nachteilig sein, da eine solche Va-

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

riante produktionstechnisch schwieriger zu steuern ist.

5 Primär in H_3PO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten erzeugte Oxidschichten bilden bekanntlich eine verhältnismäßig kompakte Barrierschicht, was an sich zur Erhöhung der Alkaliresistenz des Oxids und damit zum Schutz des darunterliegenden Aluminiums beiträgt. Bei einer nachfolgenden Behandlung in H_2SO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten kann sich eine solche kompakte Barrierschicht
10 oftmals jedoch eher als hinderlich erweisen, da ihr elektrischer Widerstand erst überwunden werden muß, wodurch hohe Spannungen erforderlich werden. Dadurch steigt die Gefahr des Auftretens von "Verbrennungen", d.h. von Durchschlägen durch die primär gebildete Oxidschicht, die
15 für die Anwendung auf dem Lithographiegebiet nicht akzeptiert werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Erhöhung der Alkaliresistenz von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten auf der Basis von aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium vorzuschlagen,
20 das in einer modernen Bandanlage relativ schnell und ohne großen Aufwand durchgeführt werden kann, bei dem der Anteil der Oxidrücklösung gering ist bzw. eine Rücklösung nicht auftritt, und das die von der anodischen Oxidation
25 in wäßriger H_2SO_4 -Lösung her bekannten positiven Eigenschaften der Oxidschicht erhält und bei dem das Verfahrensprodukt eine hohe chemische Beständigkeit besitzt.

30 Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstel-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

lung von platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen durch eine zweistufige anodische Oxidation in a) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphor enthaltenden Anionen und anschließend b) in einem wäßrigen Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe a) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an gelösten Phosphoroxo-Anionen, ausgenommen ist ein aus wäßriger H_3PO_4 bestehender Elektrolyt, während eines Zeitraums von 1 bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis 80 °C durchgeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Stufe a) während eines Zeitraums von 5 bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 20 und 80 V und bei einer Temperatur von 15 bis 60 °C durchgeführt.

Der wäßrige Elektrolyt mit dem genannten Gehalt an Phosphoroxo-Anionen enthält bevorzugt ein Salz mit dem entsprechenden Anion, insbesondere ein Salz mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-Kation und einem Phosphoroxo-Anion, aber auch Säuren, bevorzugt Oligo- und Polyphosphorsäuren sind einsetzbar. Die Konzentration des wäßrigen Elektrolyten kann in weiten Grenzen variiert werden, bevorzugt liegt sie zwischen 5 und 500 g/l, insbesondere zwischen 10 und 200 g/l. Beispiele für geeignete Verbindungen im Elektrolyten sind:

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 12 -

- Natriumdihydrogenphosphat NaH_2PO_4
 Dinatriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4
 Trinatriumphosphat Na_3PO_4
 Phosphorige Säure H_3PO_3
 5 Dinatriumphosphit Na_2HPO_3
 Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
 Natriumpyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
 Triphosphorsäure $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 Natriumtriphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 10 Polyphosphorsäure $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$
 Hexanatriumtetrapolyphosphat $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$
 Hexanatriummetaphosphat $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$

- Die Alkaliresistenz der nach dem erfindungsgemäßen Ver-
 15 fahren hergestellten Schichten bleibt bei Einsatz der
 Phosphoroxo-Anionen, mit Ausnahme bei Einsatz von Na_3PO_4 ,
 im allgemeinen - verhältnismäßig unabhängig von der
 Elektrolytkonzentration - in einer vergleichbaren Größen-
 20 ordnung, sofern die Zinkattestzeiten als Basis genommen
 werden. Der Stromverlauf der Anodisierung kann etwa so
 charakterisiert werden, daß nach einer sehr kurzzeitigen
 Anfangsstromdichte von etwa 18 bis 25 A/dm^2 diese bereits
 nach etwa 2 bis 5 sec auf Werte von unter 10 A/dm^2 ab-
 sinkt, um nach etwa 10 bis 20 sec bereits gegen 0 abzu-
 25 fallen. Im Falle des Einsatzes von Na_3PO_4 bleibt während
 der Dauer der Anodisierung - je nach angelegter Spannung
 - eine konstante Stromdichte von etwa 5 bis 20 A/dm^2 er-
 halten. Eine gewisse Ausnahme bildet das Na_3PO_4 auch be-
 züglich der Alkaliresistenz der damit erzeugten Oxid-
 30 schichten, denn eine Steigerung der Elektrolytkonzentra-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 13 -

tion führt auch zu einer deutlichen Verlängerung der Zinkattestzeiten. Mit der Anwendung höherer Spannungen steigt im allgemeinen auch die Alkaliresistenz der Schichten.

- 5 Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungs-
gemäß zu oxidierende Material zählen solche aus Aluminium
oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen
Gehalt von mehr als 98,5 Gew.-% an Al und Anteile an Si,
10 Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumträgerma-
terialien werden noch, gegebenenfalls nach einer
Vorreinigung, mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder
mit Schleifmittel-Behandlungen), chemisch (z. B. durch
Ätzmittel) und/oder elektrochemisch (z. B. durch Wechsel-
15 strombehandlung in wäßrigen HCl-, HNO₃- oder in Salz-
lösungen) aufgeraut. Im erfindungsgemäßen Verfahren
werden insbesondere Materialien mit elektrochemischer
oder einer Kombination aus mechanischer und elektro-
chemischer Aufrauung eingesetzt. Alle Verfahrensstufen
20 können diskontinuierlich durchgeführt werden, sie werden
aber bevorzugt kontinuierlich durchgeführt.

- Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter, insbeson-
dere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in der Auf-
25 rauhstufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des
Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die Wirkstoff-
(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen 2 und 100 g/l
(bei Salzen auch höher), die Stromdichte zwischen 15 und
250 A/dm², die Verweilzeit zwischen 3 und 100 sec und
30 die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche
-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

des zu behandelnden Werkstücks zwischen 5 und 100 cm/sec;
als Stromart wird meistens Wechselstrom eingesetzt, es
sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom
mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den
5 Anoden- und Kathodenstrom möglich. Die mittlere Rauhtiefe
 R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt dabei im Bereich von
etwa 1 bis 15 μm . 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
10 fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken.

Die Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit
wäßriger NaOH-Lösung mit oder ohne Entfettungsmittel
und/oder Komplexbildnern, Trichlorethylen, Aceton, Metha-
15 nol oder anderen handelsüblichen sogenannten Aluminium-
beizen. Der Aufrauhung oder bei mehreren Aufrauhstufen
auch noch zwischen den einzelnen Stufen kann noch zu-
sätzlich eine abtragende Behandlung nachgeschaltet wer-
den, wobei insbesondere maximal 2 g/m^2 abgetragen werden
20 (zwischen den Stufen auch bis zu 5 g/m^2); als abtragend
wirkende Lösungen werden im allgemeinen wäßrige Alkali-
hydroxidlösungen bzw. wäßrige Lösungen von alkalisch
reagierenden Salzen oder wäßrige Säurelösungen auf der
Basis von HNO_3 , H_2SO_4 oder H_3PO_4 eingesetzt. Neben einer
25 abtragenden Behandlungsstufe zwischen der Aufrauhstufe
und den Anodisierstufen sind auch solche nicht-elektro-
chemischen Behandlungen bekannt, die lediglich eine spü-
lende und/oder reinigende Wirkung haben und beispiels-
weise zur Entfernung von bei der Aufrauhung gebildeten
30 Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung von

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Elektrolytresten dienen; im Einsatz sind für diese Zwecke beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser.

- 5 Nach dem Aufrauhverfahren schließt sich dann in den weiteren Verfahrensstufen als erste anodische Oxidation [Stufe a)] des Aluminiums die weiter oben dargestellte Verfahrensweise an. Vor der Stufe b) kann eine Spülstufe eingeschaltet werden. Die Stufe b) wird in einem Elektro-
- 10 lyten mit einem Gehalt an H_2SO_4 durchgeführt, so wie es eingangs bei der Würdigung des Standes der Technik dargestellt ist. Neben H_2SO_4 und Wasser in der Hauptsache wird ein geeigneter Elektrolyt auch Al^{3+} -Ionen enthalten, die entweder während des Verfahrens entstehen oder be-
- 15 reits von vornherein zugesetzt werden [z. B. als $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]. Insbesondere enthält der Elektrolyt in der Stufe b) 100 bis 250 g/l an H_2SO_4 , mindestens 5 g/l an Al^{3+} -Ionen, und die Stufe wird bei 20 bis 60 °C durchgeführt. Zur anodischen Oxidation in diesen Stufen wird be-
- 20 vorzuzt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Verfahrensdauer liegt in beiden Stufen bevor-
- 25 zuzt bei etwa 5 bis 60 sec. Die Schichtgewichte der in der Stufe a) erzeugten Oxidschicht bewegen sich im allgemeinen zwischen etwa 0,4 bis 1,4 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,01 bis 0,4 m; sie liegen bevor-
- 30 zuzt bei etwa 0,6 bis 1,0 g/m², entsprechend etwa 0,02 bis 0,3 m. Diese Oxidschicht wird dann, gegebenenfalls nach Spülen mit Wasser, weiterbehandelt in der Stufe b),

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

wobei das Oxidgewicht auf Werte von beispielsweise 1 bis 3 g/m² (entsprechend 0,3 bis 1 µm) gesteigert werden kann. Die Aluminiumoxidschichten enthalten auch Al₂(SO₄)₃ und AlPO₄.

5

- Den Stufen einer anodischen Oxidation des Trägermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden, wobei dies insbesondere im vorliegenden Verfahren oftmals nicht erforderlich ist.
- 10 Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilierende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden, beispielsweise eine Tauchbehandlung des Materials in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-C 16 21 478 (= GB-A
- 15 1 230 447), eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-B 14 71 707 (= US-A 3 181 461) oder eine elektrochemische Behandlung (Anodisierung) in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-A 25 32 769 (= US-A 3 902 976). Diese Nachbehand-
- 20 lungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits oftmals ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.
- 25 Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien werden als Träger für Offsetdruckplatten verwendet, d. h. es wird entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder direkt vom Verbraucher eine strahlungsempfindliche Beschichtung ein- oder beidseitig auf das
- 30 Trägermaterial aufgebracht. Als strahlungs(licht)empfind-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

liche Schichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Bestrahlen (Belichten), gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/ oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden
5 kann.

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von
10 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,
15 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 Naphtho-
20 chinondiazide, 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 licht-
25 empfindlichen 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:
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

- positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naphthochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermolekular sein können, als lichtempfindliche Verbindung enthaltende Reproduktionsschichten, 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, 1 124 817 und 2 331 377 und den EP-A 0 021 428 und 0 055 814 beschrieben werden;
- 10 negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensationsprodukten 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;
- 15
- 20 negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktionsschichten, beispielsweise nach der DE-C 20 65 732, die Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbindung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie einem Phenolether oder einem aromatischen Thioether, verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie einer Methylengruppe aufweisen;
- 25
- 30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

- positiv-arbeitende Schichten nach der DE-A 26 10 842,
der DE-C 27 18 254 oder der DE-A 29 28 636, die eine
bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine mo-
nomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine
5 durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B.
eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäure-
amidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel
enthalten;
- 10 negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren
Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenen-
falls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei bei-
spielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umset-
zungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehr-
15 wertiger 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;
- negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077,
20 die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-
Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidover-
bindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Poly-
meres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cyclo-
alkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.
- 25 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
erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien auf-
30 gebracht werden, wodurch hoch-lichtempfindliche,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

elektrophotographisch-arbeitende Druckplatten entstehen.

5 Die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten
10 Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, beispielsweise einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt. Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Trägermaterialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden, gegenüber solchen Platten, bei denen das gleiche Trägermaterial ohne Anwendung der Stufe a) behandelt wurde,
15 durch eine erheblich verbesserte Alkaliresistenz aus. Daneben weisen die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien bzw. die aus ihnen hergestellten Offsetdruckplatten bzw. -druckformen die folgenden Charakteristika auf:

20

- die beim Einsatz von H_3PO_4 in der Stufe a) zu beobachtenden "Verbrennungen" treten im erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf,

25

- die beim Einsatz von H_3PO_4 in der Stufe a) zu ermittelnde Alkaliresistenz der Oxidschicht wird erfindungsgemäß, insbesondere bei Einsatz von Salzen, noch deutlich verbessert,

30

- die beim Einsatz von Salzen mit Phosphoroxo-Anionen in

der Stufe b), d. h. bei einer Umkehrung des erfindungs-
gemäßen Verfahrens zu ermittelnde Alkaliresistenz wird
bei nahezu gleicher Oxidschichtdicke noch zusätzlich
verbessert,

5

- die Hydrophilie der Oberfläche wird gegenüber einem
Einsatz von Salzen mit Phosphoroxo-Anionen in der Stufe
b) (Umkehrung) so stark verbessert, daß möglicherweise
eine zusätzliche Hydrophilierung überflüssig wird, und

10

- darüber hinaus bleiben die von umgekehrten Verfahren
her bekannten Vorteile wie gute Abriebfestigkeit, helle
Oberfläche, keine "Farbschleier"-Bildung und vorzügliche
Wasserführung mindestens erhalten.

15

In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden
Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes be-
merkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Tei-
len im Verhältnis von g zu cm³. Im übrigen wurden folgen-
de Methoden zur Prüfung der Alkaliresistenz der Oberfläche
in den Beispielen angewandt, deren jeweilige Ergebnisse in
Tabellen zusammengefaßt wurden:

20

Zinkattest (nach US-PS 3 940 321, Spalten 3 und 4, Zeilen
25 29 bis 68 und Zeilen 1 bis 8):

Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxid-
schicht gilt die Auflösengeschwindigkeit der Schicht in
sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist
umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung
30 braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösungsgeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen einer Lösung aus 500 ml H_2O dest., 480 g KOH und 80 g Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt
5 die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink, was an einer Dunkelfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist.

10 Gravimetrischer Abtrag

Die auf der Rückseite durch eine Lackschicht geschützte Probe von definierter Größe wird in einem Bade bewegt, das eine wäßrige Lösung eines Gehalts von 6 g/l an NaOH enthält. Der in diesem Bad erlittene Gewichtsverlust wird
15 gravimetrisch bestimmt. Als Behandlungsdauer in dem alkalischen Bad werden Zeiten von 1, 2, 4 oder 8 min gewählt.

Vergleichsbeispiel VI

20 Ein walzblankes Aluminiumblech der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrig-alkalischen Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Aufrauhung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom in einem HNO_3 enthaltenden Elektrolyten, wobei eine Oberflächenrauigkeit mit einem R_z -Wert von etwa 6 μm erhalten
25 wird. Die anschließende anodische Oxidation wird entsprechend dem in der EP-B 0 004 569 beschriebenen Verfahren in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an H_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ durchgeführt, was zu einem Schichtgewicht
30 von 2,8 g/m² führt.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

Beispiel 1

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels VI gebeiztes und aufgerauhtes Aluminiumblech wird bei Raumtemperatur bei einer Gleichspannung von 40 V in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 100 g/l an Na_3PO_4 während 30 sec anodisch oxidiert. Nach dem Spülen mit vollentsalztem Wasser wird das Blech in einer zweiten Stufe, enthaltend eine wäßrige Lösung von 200 g/l an H_2SO_4 und 50 g/l an $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bei 20 V während 30 sec ebenfalls anodisch oxidiert. Die Oxidgewichtsbestimmung ergibt einen Wert von $1,3 \text{ g/m}^2$. Weitere Ergebnisse und Verfahrensvariationen siehe Tabelle I.

Zur Herstellung einer Offsetdruckplatte wird dieser Träger mit der folgenden negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Lösung beschichtet:

0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,
3,40 Gew.-Teile 85%ige Phosphorsäure,
3,00 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen eines Epoxidharzes mit einem Molgewicht unterhalb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Benzoesäure in Ethylenglykolmonomethylether in Gegenwart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid,
0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C.I.74 100)

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
8,00 Vol.-Teile Butylacetat.

- 5 Nach dem Belichten durch eine Negativmaske wird mit einer
Lösung von

2,80 Gew.-Teilen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
2,80 Gew.-Teilen $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
10 0,90 Gew.-Teilen 85%ige Phosphorsäure,
0,08 Gew.-Teilen Phosphorige Säure,
1,60 Gew.-Teilen nichtionischem Netzmittel,
10,00 Gew.-Teilen Benzylalkohol,
20,00 Gew.-Teilen n-Propanol und
15 60,00 Gew.-Teilen Wasser

entwickelt.

- Die Druckplatte ist zügig und schleierfrei zu entwickeln.
20 Durch das helle Aussehen der Trägeroberfläche ergibt
sich ein sehr guter Kontrast zwischen Bild- und Nicht-
bildbereichen. Die Auflagenhöhe beim Drucken von der
Druckform beträgt 200 000.

25 Beispiel 2

Ein nach den Angaben des Beispiels 1 vorbereitetes und
zweistufig anodisch oxidiertes Aluminiumband wird zur
Herstellung einer Offsetdruckplatte mit folgender posi-
tiv-arbeitender lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 25 -

6,00 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN 53 181)

5 1,10 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),

0,81 Gew.-Teile Polyvinylbutyral,

0,75 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfochlorid-(4),

10 0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,

91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether,
5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und
1 Vol.-Teil Butylacetat.

15

Das beschichtete Band wird im Trockenkanal bei Temperaturen bis 120° C getrocknet. Die so hergestellte Druckplatte wird unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

20

5,30 Gew.-Teile Natriummetasilikat · 9 H₂O

3,40 Gew.-Teile Trinatriumphosphat · 12 H₂O

0,30 Gew.-Teile Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei)

91,00 Gew.-Teile Wasser.

25

Die erhaltene Druckform ist kopier- und drucktechnisch einwandfrei und besitzt einen sehr guten Kontrast nach dem Belichten, die Druckauflage beträgt 150 000.

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

Vergleichsbeispiel V2

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V1 gebeiztes und aufgerauhtes Aluminiumblech wird bei Raumtemperatur bei einer Gleichspannung von 40 V in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 100 g/l an H_3PO_4 während 30 sec anodisch oxidiert. Nach dem Spülen mit vollentsalztem Wasser wird das Blech nach den Angaben des Beispiels 1 einer zweiten anodischen Oxidation unterworfen. Unter den Bedingungen des Beispiels 1 ist kein Stromfluß festzustellen, erst bei Erhöhung der Spannung auf 35 bis 40 V tritt die Anodisierungsreaktion schlagartig ein. Nach Be-

10 endigung der zweiten Anodisierstufe zeigt das Blech deutlich Verbrennungen in der Oberfläche. Das Oxidschichtgewicht beträgt 0,75 g/m².

15

Beispiele 3 bis 8

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V1 gebeiztes und elektrochemisch aufgerauhtes Aluminiumblech wird in den in der Tabelle I aufgeführten wäßrigen Elektrolytlösungen anodisch mit Gleichspannung behandelt. Dazu werden die ebenfalls in der Tabelle I angegebenen Behandlungsparameter angewandt. Anschließend wird in einer zweiten Stufe in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten gemäß Beispiel 1 nachanodisiert.

20

Beispiele 9 bis 29

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V1 gebeiztes und elektrochemisch aufgerauhtes Aluminiumblech wird in den in der Tabelle II aufgeführten wäßrigen Elektrolytlösungen anodisch mit Gleichspannung behandelt. Dazu werden

30

0139111

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 27 -

die ebenfalls in der Tabelle II angegebenen Behandlungs-
parameter angewandt. Anschließend wird in einer zweiten
Stufe in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten gemäß Bei-
spiel 1 nachanodisiert.

5

10

15

20

25

30

0139111

Tabelle I

Beispiel	Elektrolytlösung in Stufe (a)		Zinktestzeiten in (sec) bei den Verfahrensbedingungen												Einwirkzeit (min) bei gravimetrischen Abtrag ⁺			
	Elektro- lyt	Konzentration (g/l)/Tempe- ratur in °C	20 C			40 V						60 V			1	2	4	8
			10 sec	30 sec	60 sec	10 sec	30 sec	60 sec	ohne Stufe a): 29			10 sec	30 sec	60 sec	1,6	2,5	3,3	4,7
V 1	-	-																
V 2	H ₃ PO ₄	100/25	58	73	84	93	118	125				127	153	164	0,2	0,6	1,2	2,3
1	Na ₃ PO ₄	100/25	116	151	165	184	224	238				256	281	293	0,2	0,4	0,7	1,1
3	Na ₃ PO ₄	100/40	124	158	171	198	231	245				268	293	299	0,1	0,3	0,7	0,9
4	Na ₃ PO ₄	100/60	133	149	163	196	218	230				272	283	289	0,2	0,4	0,6	1,2
5	Na ₃ PO ₄	150/25	94	119	131	163	201	221				253	274	278				
6	Na ₃ PO ₄	20/25	64	98	113	91	156	172				171	198	205				
7	Na ₃ PO ₄	10/25	62	87	117	89	144	161				153	168	174				
8	Na ₃ PO ₄	150/25	114	158	163	177	218	235				248	280	289				

+ die Stufe b) wird bei 40 V/30 sec durchgeführt

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 29 -

Tabelle II

Beispiel		Elektrolytlösung in Stufe (a)		Zinkattest-Zeiten (sec) bei den Verfahrensbedingungen			
5		Elektro- lyt	Konzen- tration (g/l)	20 V/ 30 sec/ 25 °C	40 V/ 30 sec/ 25 °C	60 V/ 30 sec/ 25 °C	
10		9	NaH ₂ PO ₄	100	88	143	175
		10	Na ₂ HPO ₄	100	108	172	198
		11	H ₄ P ₂ O ₇	20	66	113	145
		12	Na ₄ P ₂ O ₇	20	84	129	152
		13	"	50	89	134	159
		14	"	100	88	126	151
15		15	H ₅ P ₃ O ₁₀	20	53	73	98
		16	Na ₅ P ₃ O ₁₀	10	82	136	187
		17	"	20	90	142	199
		18	"	50	93	137	193
20		19	H _n (PO ₃) _n	20	69	86	116
		20	Na ₆ P ₄ O ₁₃	20	76	108	149
		21	"	50	91	105	144
		22	"	100	78	98	137
		23	Na ₆ (PO ₃) ₆	20	87	104	145
25		24	"	50	92	136	184
		25	"	100	78	118	143
		26	H ₃ PO ₃	20	64	89	128
		27	Na ₂ HPO ₃	20	93	132	167
		28	"	50	82	123	149
30		29	"	100	75	118	136

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 30 -

Beispiel 30

Ein gemäß Beispiel 24 mit einer Spannung von 60 V während
30 sec in der ersten Anodisierstufe behandelter und gemäß
Beispiel 1 nachanodisierter Träger wird zur Herstellung
5 einer elektrophotographisch arbeitenden Offsetdruckplatte
mit folgender Lösung beschichtet:

- 10,00 Gew.-Teile 2,5-Bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4,-
oxdiazol
- 10 10,00 Gew.-Teile eines Mischpolymerisates aus Styrol und
Maleinsäureanhydrid mit einem Erwei-
chungspunkt von 210° C
- 0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB (C. I. 45 170)
- 300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

15

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 ent-
wickelt, der eine Dispersion von 3,0 Gew.-Teilen Magnesium-
sulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythrit-
harzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit
einem Siedebereich von 185 bis 210° C darstellt. Nach Ent-
fernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wird der
20 Entwickler fixiert und die Platte während 60 sec in eine
25 Lösung aus

- 35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat 9 H₂O,
- 140 Gew.-Teilen Glyzerin,
- 30 550 Gew.-Teilen Ethylenglykol und
- 140 Gew.-Teilen Ethanol

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 31 -

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.

5

Beispiel 31

Ein nach den Angaben des Beispiels 3 vorbereitetes Aluminiumband wird in einem weiteren Behandlungsschritt (zusätzliche Hydrophilierung) in eine 0,2%ige wäßrige Lösung von Polyvinylphosphonsäure bei 50° C während 20 sec getaucht. Nach der Trocknung wird das derart zusätzlich hydrophilierte Trägermaterial wie im Beispiel 3 beschrieben, weiterverarbeitet, wobei die farbabstoßende Wirkung der Nichtbildstellen verbessert werden kann. Eine noch

10
15
20
25
30

günstigere Hydrophilierung wird mit den in der DE-A 31 26 636 beschriebenen komplexartigen Umsetzungsprodukten aus a) solchen Polymeren wie Polyvinylphosphonsäure und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations erreicht.

.....

92

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

83/K 049

- 32 -

23. Juli 1984
WLK-Dr.I-wf

Patentansprüche

- 5 1 Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder
bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten
aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch auf-
gerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen durch
eine zweistufige anodische Oxidation in a) einem wäßrigen
10 Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphor enthaltenden
Anionen und anschließend b) einem wäßrigen Elektrolyten
auf der Basis von Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet,
daß die Stufe a) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem
Gehalt an gelösten Phosphoroxo-Anionen, ausgenommen ist
15 ein aus wäßriger H_3PO_4 bestehender Elektrolyt, während
eines Zeitraums von 1 bis 60 sec, bei einer Spannung zwi-
schen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis
80 °C durchgeführt wird.
- 20 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß a) während eines Zeitraums von 5 bis 60 sec, bei
einer Spannung zwischen 20 und 80 V und bei einer Tem-
peratur von 15 bis 60 °C durchgeführt wird.
- 25 3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß in a) der wäßrige Elektrolyt ein Salz mit
einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-Kation und einem
Phosphoroxo-Anion enthält.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

83/K 049

- 33 -

4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in a) der wäßrige Elektrolyt 5 bis 500 g/l einer Phosphoroxo-Verbindung enthält.

5 5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium elektrochemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgeraut wird.

6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
10 gekennzeichnet, daß die Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt von 100 bis 250 g/l an H_2SO_4 und mindestens 5 g/l Al^{3+} -Ionen bei 20 bis 60 °C und in einem Zeitraum von 5 bis 60 sec durchgeführt wird.

15 7 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Stufe b) zusätzlich eine Hydrophilierung durchgeführt wird.

20

.-.-.-.

94

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0139111

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 8776

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)														
Y	US-A-4 188 270 (KATAOKA) * Spalte 2, Zeilen 36-40; Spalte 3, Zeilen 15-27; Beispiel 1; Spalte 6, Zeilen 42-48 *	1-4	C 25 D 11/12 B 41 N 1/08														
Y,D	--- EP-A-0 004 569 (HOECHST) * Zusammenfassung *	1,5,6															
Y,D	--- FR-A-2 187 937 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Seite 1, Zeilen 25-30; Seite 2, Zeilen 23-35; Ansprüche 1-5 *	1,3-5,7															

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)														
			C 25 D 11/06 C 25 D 11/08 C 25 D 11/12 B 41 N 1/08														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-11-1984	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																