

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **85105257.1**

Int. Cl.<sup>4</sup>: **B 41 C 1/10**

Anmeldetag: **30.04.85**

Priorität: **08.05.84 DE 3416867**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**13.11.85 Patentblatt 85/46**

Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB**

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

Erfinder: **Pliefke, Engelbert, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Fritz-Kalle-Strasse 34**  
**D-6200 Wiesbaden(DE)**

**Einstufiges elektrochemisches Bilderzeugungsverfahren für Reproduktionsschichten.**

Bei dem Verfahren zur Bilderzeugung für gegebenenfalls strahlungsempfindliche Reproduktionsschichten wird das Bild auf dem mehrschichtigen Material mit mindestens einer elektrisch-leitfähigen Schicht und der Reproduktionsschicht durch Einwirkung von elektrischem Strom über mindestens eine nadelförmig ausgebildete Elektrode in Gegenwart einer wässrigen Elektrolytlösung erzeugt, wodurch die die Nichtbildstellen ergebenden Schichtteile durch die elektrochemische Behandlung entfernt werden. Insbesondere wird eine Elektrolytlösung eingesetzt, die einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis 10,0 aufweist und mindestens ein Salz in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze der Lösung an dem jeweiligen Salz enthält. Daneben kann die Elektrolytlösung auch noch ein Tensid in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten.

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

84/K037

- 1 -

25. April 1985  
WLK-Dr.I.-wf

Einstufiges elektrochemisches Bilderzeugungsverfahren für  
Reproduktionsschichten

- 5 Die Erfindung betrifft ein einstufiges Bebilderungs- und Entwicklungs- bzw. Entschichtungsverfahren für Reproduktionsschichten in einer wäßrigen Elektrolytlösung.
- 10 Strahlungs(licht)empfindliche Reproduktionsschichten werden beispielsweise bei der Herstellung von Offsetdruckformen oder von Photoresists (beides im weiteren Kopiermaterialien genannt) verwendet, d. h. sie werden im allgemeinen vom Verbraucher oder vom industriellen Hersteller auf einen Schichtträger aufgebracht. Als Schichtträger
- 15 in diesen Kopiermaterialien werden Metalle wie Zink, Magnesium, Chrom, Kupfer, Messing, Stahl, Silicium, Aluminium oder Kombinationen dieser Metalle, Kunststoffolien, Papier oder ähnliche Materialien eingesetzt. Diese Schichtträger können ohne eine modifizierende Vorbehandlung,
- 20 bevorzugt aber nach Durchführung einer Oberflächenmodifizierung wie einer mechanischen, chemischen und/oder elektrochemischen Aufrauung, einer Oxidation und/oder einer Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln (z. B. bei Trägern für Offsetdruckplatten) mit der strahlungsempfindlichen Reproduktionsschicht beschichtet werden. Die üblichen strahlungsempfindlichen Reproduktionsschichten
- 25 enthalten neben mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung meist noch ein organisches Bindemittel (Harze o. ä.) und gegebenenfalls auch noch Weichmacher, Pigmente,
- 30 te, Farbstoffe, Netzmittel, Sensibilisatoren, Haftver-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

mittler, Indikatoren und andere übliche Hilfsmittel. Diese Reproduktionsschichten werden nach ihrer Bestrahlung (Belichtung) entwickelt, um aus ihnen ein Bild zu erzeugen, beispielsweise wird so eine Druckform oder ein Photoresist erhalten; bei elektrophotographisch-arbeitenden Schichten entspricht dem Entwickeln das Entschichten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter dem Begriff "Reproduktionsschichten" jedoch auch solche zu verstehen, die keine strahlungsempfindliche Verbindung, aber die übrigen der aufgeführten Komponenten enthalten, d. h. insbesondere ein organisches Bindemittel.

In der EP-A 0 073 445 (= ZA-A 82/5879) wird ein Verfahren zum Entwickeln von bestrahlten Reproduktionsschichten beschrieben, bei dem die Nichtbildstellen ergebenden Schichtteile mit einer wässrigen Elektrolytlösung durch elektrochemische Behandlung entfernt werden. Insbesondere wird eine Lösung eingesetzt, die einen pH-Wert von 2,0 bis 10,0 aufweist und mindestens ein Salz in einer Konzentration von 0,1 % bis zur Sättigungsgrenze der Lösung an dem jeweiligen Salz enthält. Daneben kann der Elektrolyt auch noch ein Tensid in einer Konzentration von 0,1 bis 5 % enthalten. Bei diesem Verfahren ist aber vor der Entwicklungsstufe noch eine separate Bestrahlung erforderlich.

Es sind aus dem Stand der Technik auch Verfahren bekannt, bei denen eine Druckform auch ohne einen Bestrahlungs- und/oder Entwicklungsschritt und damit auch ohne einen Einsatz der sonst üblichen Reproduktionsschichten mit

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 -

einem Gehalt an einer strahlungsempfindlichen Verbindung hergestellt werden, dazu zählen beispielsweise

- 5     - aus der DE-C 24 33 448 (= US-A 4 086 853) der Einsatz  
eines elektrisch-empfindlichen Aufzeichnungsblattes mit  
a) einer hydrophoben Unterschicht (z. B. aus Polyester),  
b) einer darauf angeordneten elektrisch-leitenden,  
durch Stromeinwirkung mittels eines Stifts örtlich ent-  
fernbar, hydrophilen Schicht (z. B. aus Aluminium)  
10    und c) einer Schicht, die nach der Stromeinwirkung von  
der Schicht gemäß b) ablösbar ist (z. B. aus einem Cel-  
lulosederivat, einem Weichmacher und einem Pigment),
- 15    - aus der DE-A 25 14 682 (= GB-A 1 490 732) der Einsatz  
eines elektrisch-empfindlichen Aufzeichnungsmaterials  
mit a) einer elektrisch-leitenden, durch Stromeinwir-  
kung nicht entfernbaren, oleophilen Schicht (z. B. aus  
Aluminium) und b) einer darauf angeordneten, durch  
Stromeinwirkung mittels eines Stifts örtlich entfer-  
20    baren, oleophoben Schicht aus Silikonkautschuk und
- 25    - aus der EP-A 0 030 642 ein Verfahren zur Herstellung  
einer Druckform aus einem flächigen Material mit a)  
einer hydrophoben Trägerschicht (z. B. aus Polyester),  
b) einer hydrophilen, elektrisch-leitenden Zwischen-  
schicht (z. B. aus Aluminium) und c) einer abschlie-  
Benden, dielektrischen Schutzschicht (z. B. aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
durch Elektroerosion, wobei durch Einwirkung von Elek-  
troden sowohl die Schicht c) als auch b) entfernt wer-  
30    den.

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

- 4 -

- Diese Verfahren führen zwar bereits zu Druckformen, es lassen sich mit ihnen aber keine hohen Druckauflagen erzielen; außerdem ergeben die jeweils als hydrophile oder hydrophobe bzw. oleophobe oder oleophile Stellen der
- 5   Druckform wirksamen Materialien starke Praxisbeschränkungen, beispielsweise bezüglich der Druckmaschinen, der anzuwendenden Chemikalien und Druckfarben und/oder des Papiers.
- 10   Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur elektrochemischen Bilderzeugung auf einem flächigen Träger zu entwickeln, das mit handelsüblichen Reproduktionsschichten einstufig auf üblichen Trägermaterialien durchgeführt werden kann. Außerdem soll das Ver-
- 15   fahren ermöglichen, daß digitalisiert vorliegende Informationen direkt ohne einen Umweg über Bestrahlung (Bebilderung) auf ein späterhin als Druckform zu verwendendes Material aufgebracht werden können, so daß die sonst üblichen Bebilderungs- und Entwicklungsstufen zusammenfallen.
- 20   Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur elektrochemischen Bilderzeugung auf einem mehrschichtigen flächigen Material mit mindestens einer elektrisch-leitfähigen Schicht durch Einwirkung von elektrischem Strom
- 25   über mindestens eine nadelförmig ausgebildete Elektrode. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß a) das mehrschichtige flächige Material eine gegebenenfalls mindestens eine strahlungsempfindliche Verbindung enthaltende Reproduktionsschicht aufweist,
- 30   b) mindestens eine nadelförmig ausgebildete Elektrode von

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

der Seite des mehrschichtigen flächigen Materials her  
einwirkt, welche die Reproduktionsschicht trägt, und c)  
sowohl die Elektrode(n) als auch das mehrschichtige flä-  
chige Material in Wechselwirkung mit einer wäßrigen Elek-  
trolytlösung angeordnet sind.

Bei diesem Verfahren werden die die Nichtbildstellen er-  
gebenden Schichtteile durch die elektrochemische Behand-  
lung entfernt. Die wäßrige Elektrolytlösung weist im all-  
gemeinen einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 14, insbeson-  
dere von 2,0 bis 10,0, auf und enthält neben dem Haupt-  
bestandteil Wasser als dissoziierte Verbindung, insbeson-  
dere mindestens ein Salz einer organischen oder anorgani-  
schen Säure in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bis zur  
Sättigungsgrenze der Lösung an dem jeweiligen Salz. Diese  
Salzlösungen können auch als Puffersystem vorliegen und  
dann neben dem Salzanteil zusätzlich noch schwache Säuren  
(wie Essigsäure) oder schwache Basen (wie Ammoniak) ent-  
halten; es kann auch zweckmäßig sein, den pH-Wert der  
Salzlösungen durch Zugabe von Säuren oder Basen zu ver-  
schieben, wobei jedoch die oben angegebenen pH-Werte  
nicht über- oder unterschritten werden sollten. Der wäß-  
rige Elektrolyt kann als dissoziierte Verbindung anstelle  
der bevorzugt eingesetzten Salze auch Säuren (wie Essig-  
säure oder Borsäure) im angegebenen pH-Wert-Bereich ent-  
halten.

Zu den im erfindungsgemäßen Verfahren im wäßrigen Elek-  
trolyten einsetzbaren Salzen gehören insbesondere solche,  
die als Kationen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

$V^{5+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  oder  $Ba^{2+}$  und als Anionen  $SO_4^{2-}$ ,  
 $S_2O_3^{2-}$ ,  $SCN^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $BO_2^-$ ,  
Polyphosphate, Polyborate,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $N_3^-$ ,  $VO_3^-$ ,  
Anionen von Alkylsulfaten (Schwefelsäuremonoalkylester-  
5 anionen) von  $C_7$  bis  $C_{16}$  oder deren entsprechende Hydro-  
gensalze enthalten.

Die wässrige Elektrolytlösung kann zur Vergleichmäßigung  
und Beschleunigung des erfindungsgemäßen Verfahrens noch  
10 ein Tensid enthalten, das von den oben aufgeführten dis-  
soziierten Verbindungen verschieden ist und bevorzugt in  
einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% zugegeben wird.  
Es können sowohl nichtionogene als auch anionogene oder  
kationogene Tenside Verwendung finden; sie sollten je-  
15 doch, insbesondere bei Durchführung des erfindungsgemäßen  
Verfahrens in Verarbeitungsmaschinen, eher von schwach-  
schäumendem Typ sein. Als geeignete Tenside haben sich  
beispielsweise herausgestellt: Alkali- oder Ammoniumsalze  
der Schwefelsäuremonoalkylester mit Alkylgruppen von  
20  $C_7$  bis  $C_{16}$ , ethoxylierte Alkohole und Phenole, ethoxy-  
lierte Fettamine oder Blockpolymerisate auf der Basis von  
Alkylolenoxiden (insbesondere auf der Basis von Ethylen-  
und Propylenoxid).

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es also möglich,  
in wässrigen Lösungen, die kein organisches Lösemittel  
oder andere größere Mengen an umweltbelastenden Hilfs-  
stoffen enthalten, verschiedenste Arten von unbestrahlten  
Reproduktionschichten bildmäßig zu differenzieren. Die  
30 dabei erreichbare Auflösung entspricht der konventionel-

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

- 7 -

ler, nicht-elektrochemisch anzuwendender Bestrahlungen  
und Entwicklungen.

Da der pH-Wert einer ungepufferten wäßrigen Elektrolytlö-  
5      sung sich aufgrund (elektro)chemischer Veränderungen an  
seinen Komponenten während der Ausführung des erfindungs-  
gemäßen Verfahrens verändern kann, empfiehlt sich bei  
Mehrfachverwendung der wäßrigen Elektrolytlösung der Ein-  
satz eines zusätzlichen Puffersystems.

10      Die Konzentration der wäßrigen Elektrolytlösung an dis-  
soziierter Verbindung kann zwischen 0,1 Gew.-%, insbeson-  
dere 1 Gew.-% und der jeweiligen Sättigungskonzentration  
der dissoziierten Verbindung liegen, im allgemeinen sind  
15      bereits Konzentrationen bis zu 5 Gew.-% ausreichend. Wenn  
die Konzentration des wäßrigen Elektrolyten unter 0,1  
Gew.-% liegt, dann ist meistens die Leitfähigkeit der  
Lösung zu niedrig, so daß die resultierende Stromdichte  
zu gering wird, um eine rasch ablaufende Entwicklung zu  
20      erzielen. Die Temperatur des wäßrigen Elektrolyten kann  
von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Elektrolyt-  
systems reichen, bevorzugt wird jedoch eine Temperatur  
von 20° bis 70°C eingehalten. Ein Durchmischen des wäß-  
rigen Elektrolyten während der Durchführung des erfin-  
25      dungsgemäßen Verfahrens ist im allgemeinen nicht erfor-  
derlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Gleichstrom oder  
Wechselstrom verschiedener Frequenz und Modulation durch-  
30      geführt, es kann auch gepulster Gleichstrom eingesetzt



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

werden. Dabei kann die Stromdichte grundsätzlich auch außerhalb eines Bereichs von 1 bis 100 A/dm<sup>2</sup> liegen, jedoch ist dieser Bereich bevorzugt, da sonst die Aufheizung der wäßrigen Elektrolytlösung zu stark wird und/oder die Bilderzeugung hinsichtlich der Dauer oder der Qualität negativ beeinflusst werden kann. Die Stromdichte steigt zu Beginn der elektrochemischen Bebilderung an, verbleibt eine gewisse Zeit auf einer Höhe und steigt gegen Ende der Behandlung wieder leicht an.

10 Während der elektrochemischen Bebilderung wird in der Regel an der Kathode Wasserstoff durch Entladung von H<sup>+</sup>(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)-Ionen freigesetzt. Es wird angenommen, daß dadurch der pH-Wert lokal stark ansteigt und die bildmä-  
15 ßig differenzierende Ablösung bewirkt. Durch den dabei gelegentlich entstehenden hohen pH-Wert kann in einigen wäßrigen Elektrolytlösungen der Träger der Reproduktionsschicht stellenweise angegriffen werden; die eigentliche Bilderzeugung wird jedoch dadurch nicht beeinflusst, und  
20 dieser Angriff kann - sofern überhaupt erforderlich - durch Zusatz von Korrosionsinhibitoren vermindert werden. Eine mangelnde Benetzung der Reproduktionsschicht durch die wäßrige Elektrolytlösung kann gelegentlich zum Auftreten von Schichtresten in den an sich schichtfreien  
25 Stellen (Nichtbildstellen) führen, dies kann aber durch Einsatz eines für die betreffende Reproduktionsschicht geeigneten Tensids oder kurzes "Einweichen" der Platte mit der wäßrigen Elektrolytlösung vor der eigentlichen elektrochemischen Bilderzeugung vermieden 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  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Unter dem Begriff "nadelförmig ausgebildete Elektrode" ist ein länglicher Körper aus einem möglichst inerten (d. h. sich nicht während des erfindungsgemäßen Verfahrens abbauenden) Material wie Graphit, Gold oder Platin zu verstehen, der eine möglichst kleine Spitze aufweist, um eine möglichst gute Auflösung und die Erzielung feinsten Bild- bzw. Nichtbildpunkte zu ermöglichen. Diese Elektrode bzw. diese Elektroden werden in möglichst geringem Abstand über das zu bebildende flächige Material geführt.

Zur Bebilderung größerer Flächen können auch mehrere nadelförmig ausgebildete Elektroden zum Einsatz kommen, dies kann auch zur Beschleunigung des Verfahrens möglich sein. Diese Elektroden werden ebenso wie nur eine Elektrode von einer Vorrichtung gesteuert, welche die Bildinformationen in digitalisierter Form enthält (z. B. "computer-to-plate"-System). Die Gegenelektrode ist die elektrisch-leitfähige Schicht des mehrschichtigen flächigen Materials. Die wäßrige Elektrolytlösung muß im Verhältnis zum mehrschichtigen flächigen Material und der oder den nadelförmig ausgebildeten Elektrode(n) so angeordnet sein, daß sie in Wechselwirkung mit den beiden als Elektroden wirkenden Körpern eine bildmäßige Differenzierung in der Reproduktionsschicht bewirken kann, beispielsweise durch Eintauchen der Körper in die Lösung. Zu den Reproduktionsschichten zählen im erfindungsgemäßen Verfahren nicht nur die üblichen (siehe weiter unten) bekannten strahlungsempfindlichen Schichten, sondern auch solche vergleichbarer Zusammensetzung, die aber keine

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

- 10 -

strahlungsempfindliche Verbindung enthalten; d. h. unter Reproduktionsschichten sind solche Schichten zu verstehen, die im erfindungsgemäßen Verfahren eine bildmäßige Differenzierung ermöglichen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die zu behandelnde Reproduktionsschicht, die als Teil des mehrschichtigen flächigen Materials mit mindestens einer elektrisch-leitfähigen Schicht vorliegt, durch Eintauchen mit der wäßrigen Elektrolytlösung kontaktiert. Dabei sollte eine Kante des flächigen Materials aus der Oberfläche des Elektrolytbades herausragen, an diesem Teil kann dann ein Stromanschluß befestigt werden. Eine andere Möglichkeit der Stromzufuhr liegt in der Kontaktierung über die keine Reproduktionsschicht aufweisende Materialrückseite. Die nadelförmig ausgebildete Elektrode sollte gegenüber dem flächigen Material insbesondere in einem gleichmäßigen Abstand angeordnet sein, damit eine gleichmäßige Stromdichte an jeder Stelle des zu bebildern den flächigen Materials eingestellt werden kann. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß durch die punktweise Erzeugung der Nichtbildstellen deren Größe durch Variation von Stromdichte und Zeit gesteuert werden kann. Die Steuerimpulse können z. B. direkt aus einem computer-to-plate-System kommen. Die unbeschichtete Rückseite des zu behandelnden flächigen Materials sollte vorzugsweise an einem nicht leitenden Material anliegen, um einen unnötigen Verbrauch an elektrischer Energie zu vermeiden. Eine andere Möglichkeit liegt in

10  
15  
20  
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

- 11 -

der Abschottung der Materialrückseite, wobei die Platte im Elektrolytbad-Behälter in dichten Nuten geführt wird. Ebenso sollte(n) zweckmäßig die nadelförmig ausgebildete(n) Elektrode(n) größtenteils isoliert vorliegen.

5

Die zu behandelnde Reproduktionsschicht liegt insbesondere als Teil (strahlungsempfindliche Schicht) einer Offsetdruckplatte oder als auf ein Trägermaterial aufgebrachter Resist (Photoresistschicht) vor, sie enthält

10

in der Regel ein polymeres Bindemittel, das unter der Einwirkung des elektrischen Stroms aus der nadelförmig ausgebildeten Elektrode in Lösung geht und den darunter liegenden Teil des flächigen Materials freigibt. Als unter die Erfindung fallend werden aber auch solche

15

Beschichtungen auf der Basis von einem polymeren Bindemittels verstanden, die keine strahlungsempfindliche Verbindung enthalten, bevorzugt werden sie jedoch als

20

strahlungsempfindliche Schichten eingesetzt. Als Trägermaterialien kommen elektrisch-leitfähige Trägermaterialien in Frage, wozu beispielsweise solche auf der Basis von Zink, Chrom, Magnesium, Kupfer, Messing, Stahl, Silicium, Aluminium oder Kombinationen dieser Metalle zählen. Diese können ohne eine spezielle modifizierende Vor-

25

behandlung mit einer geeigneten Reproduktionsschicht versehen werden, bevorzugt wird diese Beschichtung jedoch erst nach einer Oberflächenmodifizierung wie einer mechanischen, chemischen oder elektrochemischen Aufrauung, einer Oxidation und/oder einer Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln (insbesondere bei Trägern für Offset-

30

druckplatten) durchgeführt.

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 -

Zu den besonders geeigneten Substraten zur Herstellung von Offsetdruckplatten zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen Gehalt von mehr als 98,0 Gew.-%, insbesondere von mehr als  
5 98,5 Gew.-% an Al und Anteile an Si, Fe, Ti, Cu, Zn, Mn und/oder Mg aufweisen.

Die in der Praxis sehr häufig anzutreffenden Aluminium-trägermaterialien für Druckplatten werden im allgemeinen  
10 vor Aufbringen der Reproduktionsschicht noch mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) oder elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wässrigen HCl- oder HNO<sub>3</sub>-Lösungen) aufgeraut. Die mittlere Rauhtiefe R<sub>z</sub> der aufgerauten Oberfläche liegt dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von  
15 1,5 bis 10 µm. Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe R<sub>z</sub> ist dann das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen  
20 fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken.

Vor der Aufrauhung kann eine Vorreinigung des Aluminiumbandes stattfinden; sie umfaßt beispielsweise die Behandlung mit wässriger NaOH-Lösung mit oder ohne Entfettungsmittel und/oder Komplexbildnern, Trichlorethylen,  
25 Aceton, Methanol oder anderen handelsüblichen sogenannten Aluminiumbeizen. Der Aufrauhung oder bei mehreren Aufrauhstufen auch noch zwischen den einzelnen Stufen kann noch zusätzlich eine abtragende Behandlung nachgeschaltet werden, wobei insbesondere maximal 2 g/m<sup>2</sup>  
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

- 13 -

abgetragen werden (zwischen den Stufen auch bis zu  
5 g/m<sup>2</sup>); als abtragend wirkende Lösungen werden im all-  
gemeinen wäßrige Alkalihydroxidlösungen bzw. wäßrige  
Lösungen von alkalisch reagierenden Salzen oder wäßrige  
5 Säurelösungen auf der Basis von HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
eingesetzt. Neben einer abtragenden Behandlungsstufe  
zwischen der Aufrauhstufe und einer gegebenenfalls  
nachfolgenden Anodisierstufe sind auch solche nicht-  
elektrochemischen Behandlungen bekannt, die im wesent-  
lichen lediglich eine spülende und/oder reinigende  
10 Wirkung haben und beispielsweise zur Entfernung von bei  
der Aufrauhung gebildeten Belägen ("Schmant") oder ein-  
fach zur Entfernung von Behandlungsresten dienen; im  
Einsatz sind für diese Zwecke beispielsweise verdünnte  
15 wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser.

Nach dem oder den Aufrauhverfahren kann sich dann gege-  
benenfalls in einer weiteren anzuwendenden Verfahrens-  
stufe eine anodische Oxidation des Aluminiums anschlie-  
20 ßen, um beispielsweise die Abrieb- und die Haftungs-  
eigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu  
verbessern. Zur anodischen Oxidation können die übli-  
chen Elektrolyte wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Amidosulfon-  
säure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder de-  
25 ren Mischungen eingesetzt werden; insbesondere werden  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> allein, in Mischung und/oder in einem  
mehrstufigen Anodisierprozeß verwendet. Die Schichtge-  
wichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1  
bis 10 g/m<sup>2</sup>, entsprechend einer Schichtdicke von etwa  
30 0,3 bis 3,0 µm.

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

- 14 -

Der Stufe einer anodischen Oxidation des Trägermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilisierende chemische  
5 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 1 230 447), eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach  
10 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 Nachbehandlungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits oftmals ausreichende Hydrophilie  
15 der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

Als strahlungs(licht)empfindliche Reproduktionsschichten  
20 sind grundsätzlich solche zu verstehen, die - in den sonst üblichen Methoden, die erfindungsgemäß jedoch nicht erforderlich sind - nach dem Bestrahlen (Belichten), gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der ge-  
25 druckt werden kann.

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems"  
30 von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York

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 -

1965 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate  
enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die  
ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in  
denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert,  
5 umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar,  
Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen ent-  
haltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere  
gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten  
polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-  
10 chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder  
Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar,  
Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die  
elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die  
einen anorganischen oder organischen Photoleiter ent-  
15 halten. Außer den strahlungsempfindlichen Substanzen kön-  
nen diese Schichten selbstverständlich noch andere Be-  
standteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher  
enthalten. Insbesondere können die folgenden strahlungs-  
empfindlichen Massen oder Verbindungen in den Reproduk-  
20 tionsschichten eingesetzt werden:

positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naph-  
thochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sul-  
fonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermoleku-  
25 lar sein können, als lichtempfindliche Verbindung ent-  
haltende 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  
30 beschrieben 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  
KALLE   Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

- negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensationsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamindiazoniumsalzen  
5 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;
- 10 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 Diazoniumsalzverbin-  
15 dung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie einem Phenoether oder einem aromatischen Thioether, verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischen-  
glied wie einer Methylengruppe aufweisen;
- 20 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 monomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine  
25 durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten;
- 30 negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren

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 -

Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in  
5   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,  
10   die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cycloalkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

15   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, eingesetzt werden.

20   Die vorstehend beschriebenen, mindestens eine strahlungsempfindliche Verbindung enthaltenden Schichten können im erfindungsgemäßen Verfahren auch - sofern sie mindestens ein Bindemittel enthalten - ohne Anwesenheit der strahlungsempfindlichen Verbindung zum Einsatz kommen. Insbe-  
25   sondere sind dann folgende in der wäßrigen Elektrolytlösung lösliche organische Polymere geeignet: Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Polyacetale, Gelatine und/oder  
30   Celluloseether.

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

- 18 -

Die Dicke der Reproduktionsschicht kann sich im Bereich von etwa 0,1  $\mu\text{m}$  bis etwa 1 mm oder darüber bewegen.

- 5 In den Fällen, in den die Reproduktionsschichten als strahlungsempfindliche Verbindungen solche enthalten, die ein negativ-arbeitendes System ergeben, empfiehlt sich die vollflächige Nachbelichtung oder Nacherhitzung des flächigen Materials von der Seite der Reproduktionsschicht her; bei positiv-arbeitendem System wird keine  
10 spezielle Nachbelichtung durchgeführt. Von den strahlungsempfindlichen Reproduktionsschichten sind die positiv-arbeitenden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt. Um eine gegebenenfalls noch höhere Druckauflage zu erzielen, ist nach Durchführung der erfindungsgemäßen Bilderzeugung unter Erhöhung der mechanischen und/oder chemischen Stabilität der Bildstellen ein "Einbrennen" möglich, d. h. eine thermische oder damit vergleichbare Nachbehandlung des flächigen Materials.
- 15
- 20 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist also die Zusammenfassung des sonst zweistufig durchgeführten Bebildungs- und Entwicklungsverfahrens für Reproduktionsschichten in einer Stufe möglich.
- 25 In den folgenden Beispielen und der vorstehenden Beschreibung sind die %-Angaben - wenn nicht eine andere Angabe vorliegt - auf das Gewicht bezogen. Gew.-Teile verhalten sich zu Vol.-Teilen wie g zu  $\text{cm}^3$ . Die zu behandelnden Reproduktionsschichten befinden sich auf  
30 leitfähigen Trägern und werden - falls nicht anders be-

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 -

schrieben - als Kathode in einem Gleichstromkreis geschaltet, die nadelförmig ausgebildete(n) Elektrode(n) dann als Anode(n). Die Elektrolyttemperatur beträgt - wenn keine andere Angabe vorliegt - 25 bis 30 °C, der  
5 Abstand des zu behandelnden Materials von der Gegenelektrode wird so gering wie möglich gehalten, ohne daß es zu einem Kurzschluß kommt. Der Verlauf der Stromdichte kann in der Regel wie folgt dargestellt werden: Die Stromdichte steigt während einiger msec zunächst auf  
10 einen bestimmten Wert an, verbleibt einige msec auf diesem Stand und kann gegen Ende der elektrolytischen Entwicklung erneut leicht ansteigen. Wenn keine speziellen Bemerkungen angegeben sind, sind die behandelten Materialien praxisgerecht.

15

#### Beispiel 1

Auf eine elektrochemisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumfolie wird durch Fließbeschichtung mit einer Breitschlitzdüse die folgende positiv-arbeitende  
20 lichtempfindliche Lösung aufgebracht:

|     |            |                                                                                                       |
|-----|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6,6 | Gew.-Teile | Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich von 105 - 120 °C nach DIN 53 181)              |
| 25  | 1,1        | Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4) |
|     | 0,6        | Gew.-Teile 2,2'-Bis-[naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5)]-dinaphthyl-(1,1')-methan         |
| 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

- 20 -

0,24 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfo-  
chlorid-(4)

0,08 Gew.-Teile Kristallviolett

5      91,36 Gew.-Teile Gemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykol-  
monomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetra-  
hydrofuran und 1 Vol.-Teil Essigsäure-  
butylester

10      Nach dem Trocknen wird diese Platte in einer wäßrigen Lö-  
sung mit einem Gehalt an 3 % Lithiumsulfat und 1 % Natri-  
um-octylsulfat (Natriumsalz des Schwefelsäuremonooctyl-  
esters) bei einem pH-Wert von 3,5 mit einer Nadelelektro-  
de mit abhängig von der Nichtbildstellen-Punktgröße wech-  
selnder Spannung bebildert.

15

Beispiel 2

Eine mit Stahlbürsten mechanisch aufgerauhte Aluminium-  
folie wird mit folgender Lösung beschichtet und  
anschließend im Trockenkanal bei Temperaturen bis 100°C  
20      getrocknet:

25      1,15 Gew.-Teile des Veresterungsproduktes aus 1 Mol  
2,3,4-Trihydroxybenzophenon und 2 Mol  
Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfon-  
säurechlorid

30      7,15 Gew.-Teile eines Phenol-Formaldehyd-Novolaks (mit  
14 % phenolischen OH-Gruppen und einem  
Erweichungspunkt von 110 - 120 °C nach  
DIN 53 181)

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

- 21 -

- 0,64 Gew.-Teile 2,2'-Bis-[naphthochinon-(1,2)-diazid-  
(2)-sulfonyloxy-(5)]-dinaphthyl-(1,1')-  
methan
- 0,15 Gew.-Teile Kristallviolett
- 5    0,08 Gew.-Teile Sudangelb GGN (C. I. 11021)
- 92,25 Gew.-Teile Gemisch aus 40 Vol.-Teilen Ethylengly-  
kolmonomethylether und 50 Vol.-Teilen  
Tetrahydrofuran
- 10    Diese Platte wird in einer wäßrigen Lösung mit einem Ge-  
halt an 3 % Lithiumsulfat und 1 % Natrium-octylsulfat bei  
einem pH-Wert von 7,5 mit etwa 60 V abhängig von der  
Punktgröße elektrochemisch mit einer Nadelelektrode be-  
bildert.
- 15    Beispiel 3  
Eine negativ-arbeitende lichtempfindliche Lösung, beste-  
hend aus
- 20    14,00 Gew.-Teilen eines Mischpolymerisats aus Methyl-  
methacrylat und Methacrylsäure mit  
einem mittleren Molekulargewicht von  
40000 und einer Säurezahl von 90 bis  
115
- 25    14,00 Gew.-Teilen 1,1,1-Trimethylol-ethan-triacrylat  
2,00 Gew.-Teilen 1,6-Dihydroxy-ethoxy-hexan  
0,50 Gew.-Teilen 9-p-Hydroxyphenylacridin  
130,00 Gew.-Teilen Ethylenglykolmonoethylether
- 30    wird auf eine elektrochemisch aufgerauhte, anodisch oxi-

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   Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

dierte und mit einer wässrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung hydrophilierte Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und in einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt an 3 % Lithiumsulfat und 1 % Natrium-octylsulfat bei einem pH-Wert von 3,5 bei ca. 10 V abhängig von der Punktgröße elektrochemisch mit einer Nadelelektrode bebildert und dann bei 220 °C während 5 min getrocknet.

### Beispiel 4

10 Auf eine elektrochemisch aufgerauhte, anodisch oxidierte  
und mit einer wässrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung  
hydrophilierte Aluminiumfolie wird folgende negativ-  
arbeitende lichtempfindliche Schicht aufgebracht:

15 26,75 Gew.-Teile einer 8 %igen Lösung des Umsetzungspro-  
duktes eines Polyvinylbutyrals (mit  
einem Molekulargewicht von 70000 bis  
80000, bestehend aus 71 % Vinylbutyral-,  
2 % Vinylacetat- und 27 % Vinylalkohol-  
20 Einheiten) mit Propenylsulfonylisocya-  
nat  
2,14 Gew.-Teile 2,6-Bis-(4-azido-benzol)-4-methyl-  
cyclohexanon  
0,23 Gew.-Teile Rhodamin 6 GDN extra  
25 0,21 Gew.-Teile 2-Benzoylmethylen-1-methyl- $\beta$ -naphtho-  
thiazolin  
100 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether  
50 Vol.-Teile Tetrahydrofuran.

30 Die elektrochemische punktförmige Bebilderung erfolgt in

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

- 23 -

einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 1,5 % Lithium-  
carbonat und 1 % Natrium-octylsulfat bei einem pH-Wert  
von 8 mit etwa 60 V. Nach dem Ausreiben und Trocknen bei  
220 °C wird eine für die Praxis ausreichende Druckform  
5 erhalten.

Beispiel 5

Eine elektrophotographisch-arbeitende Schicht bestehend  
aus:

10

10,00 Gew.-Teilen 2-Vinyl-5-(4'-diethylaminophenyl)-4-  
(2'-chlorphenyl)-oxazol

15

10,00 Gew.-Teilen eines Mischpolymerisats aus Styrol und  
Maleinsäureanhydrid (mit einem Erwei-  
chungspunkt von 210°C)

0,02 Gew.-Teilen Rhodamin FB (C. I. 45 170)  
300,00 Gew.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether

20

wird auf eine elektrochemisch aufgerauhte, anodisch oxi-  
dierte und mit einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lö-  
sung hydrophilierte Aluminiumfolie aufgetragen. Die ge-  
trocknete Platte kann dann in einer 1,5 %igen wäßrigen  
Lithiumcarbonat-Lösung mit einem Gehalt an 1 % Natrium-  
octylsulfat mit 60 V während 8 bis 12 sec bei einem pH-  
25 Wert von 8 und einer Temperatur von 50°C nach einer vor-  
hergehenden nichtelektrolytischen Standzeit in der Lösung  
von 30 sec bildmäßig, rasterförmig mit der Nadelelektrode  
elektrochemisch entschichtet werden.

30



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

Beispiel 6

Die elektrophotographisch-arbeitende Schicht aus Beispiel 5 wird auf einen durch trockenes Bürsten mechanisch aufgerauhten Aluminiumträger aufgebracht und nach den Angaben des Beispiels 5 weiterverarbeitet. Die bildmäßige Entschichtung erfolgt im gleichen Elektrolyten unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne eine vorhergehende nichtelektrochemische Einwirkungsphase.

10 Beispiel 7

Ein elektrochemisch aufgerauhter, anodisch oxidierter und mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure hydrophiliert Aluminiumträger wird mit folgender negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Lösung beschichtet:

15

1,0 Gew.-Teile Polykondensationsprodukt aus 1 Mol  
3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat  
und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Salz der Mesitylensäure,

20

1,8 Gew.-Teile nichtplastifiziertes Harnstoffharz (mit einer Viskosität in 65 %iger Lösung in Butanol/Xylol bei 20°C von ca. 6000 mPa·s und einer Säurezahl unterhalb 3)

25

0,4 Gew.-Teile Kristallviolett  
98,0 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

30

Die elektrochemische bildmäßige Behandlung erfolgt in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 3 % Natriumphosphat und 3 % eines ethoxylierten Isotridecylalkohols

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

- 25 -

mit 8 Ethylenoxid-Einheiten bei einem pH-Wert von 7 durch  
Anlegen von etwa 20 V abhängig von der Punktgröße (der  
pH-Wert wird mit  $H_3PO_4$  eingestellt). Die Platte wird be-  
bildert und danach bei 220 °C getrocknet oder durch Nach-  
5 belichten gehärtet. Die Druckauflage einer so behandelten  
Platte liegt bei 80.000 Drucken.

Beispiel 8

10 Eine positiv-arbeitende lichtempfindliche Lösung, beste-  
hend aus:

25,0 Gew.-Teilen Bis-(5-ethyl-5-butyl-1,3-dioxan-2-yl)-  
ether des 2-Ethyl-2-butyl-1,3-propan-  
diols

15 71,0 Gew.-Teilen eines Kresol-Formaldehyd-Novolaks

0,7 Gew.-Teilen Kristallviolett-Base

3,0 Gew.-Teilen 2-(Acenaphth-5-yl)-4,6-bis-trichlor-  
methyl-s-triazin

900,0 Gew.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether

20

wird auf eine elektrochemisch aufgerauhte und anodisch  
oxidierte Aluminiumfolie aufgetragen. Nach dem Trocknen  
kann die Folie in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt  
an 3 % Lithiumsulfat mit 1 % Natrium-octylsulfat mit etwa  
25 15 bis 20 V Spannung bei einem pH-Wert von 3,5 elektro-  
chemisch bebildert werden.

Beispiel 9

30 Die Platte aus Beispiel 3 wird in 6 %iger wäßriger Natri-  
umlaurylsulfat-Lösung bei einem pH-Wert von 4 elektroche-  
misch behandelt.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

#### Beispiel 10

Eine durch Trockenbürstung mechanisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumfolie wird mit einer positiv-arbeitenden lichtempfindlichen Lösung aus folgenden

5 Bestandteilen beschichtet:

- 1,6 Gew.-Teile des Veresterungsproduktes aus 1 Mol  
2,3,4-Trihydroxy-benzophenon und 2 Mol  
Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfon-  
10 säurechlorid  
0,9 Gew.-Teile 2,2'-Bis-[naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-  
sulfonyloxy-(5)]-dinaphthyl-(1,1')-methan  
6,4 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Er-  
weichungspunkt von 105° - 120°C nach DIN  
15 53 181)  
90,1 Gew.-Teile Gemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykol-  
monomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetrahy-  
drofuran und 1 Vol.-Teil Essigsäurebutyl-  
20 ester

20

Diese beschichtete Folie wird in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 3 % Ammoniumphosphat und 1 % Natrium-octylsulfat bei einem pH-Wert von 7,5 (mit  $H_3PO_4$  eingestellt) elektrochemisch behandelt.

25

#### Beispiel 11

Auf eine elektrochemisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumfolie wird durch Fließbeschichtung mit einer Breitschlitzdüse die folgende keine strahlungsemp-  
30 findliche Verbindung enthaltende Lösung aufgebracht:

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

- 27 -

- 6,6 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem  
Erweichungsbereich von 105° - 120°C nach  
DIN 53 181)
- 0,08 Gew.-Teile Kristallviolett
- 5 91,36 Gew.-Teile Gemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykol-  
monomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetra-  
hydrofuran und 1 Vol.-Teil Essigsäure-  
butylester
- 10 Nach dem Trocknen wird diese Platte in einer wäßrigen Lö-  
sung mit einem Gehalt an 3 % Lithiumsulfat und 1 % Natri-  
um-octylsulfat (Natriumsalz des Schwefelsäuremonoocetyl-  
esters) bei einem pH-Wert von 3,5 mit einer Nadelelektro-  
de mit abhängig von der Punktgröße wechselnder Spannung  
15 bebildet.

#### Beispiel 12

- Eine mit Stahlbürsten mechanisch aufgerauhte Aluminium-  
folie wird mit folgender keine strahlungsempfindliche  
20 Verbindung enthaltender Lösung beschichtet und anschlie-  
ßend im Trockenkanal bei Temperaturen bis 100 °C getrock-  
net:

- 7,15 Gew.-Teile eines Phenol-Formaldehyd-Novolaks (mit  
25 14 % phenolischen OH-Gruppen und einem  
Erweichungspunkt von 110° - 120°C nach  
DIN 53 181)
- 0,15 Gew.-Teile Kristallviolett
- 0,08 Gew.-Teile Sudangelb GGN (C. I. 11021)
- 30 92,25 Gew.-Teile Gemisch aus 40 Vol.-Teilen Ethylengly-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 28 -

kolmonomethylether und 50 Vol.-Teilen  
Tetrahydrofuran

5 Diese Platte wird in einer wäßrigen Lösung mit einem Ge-  
halt an 3 % Lithiumsulfat und 1 % Natrium-octylsulfat bei  
einem pH-Wert von 7,5 mit etwa 60 V abhängig von der  
Punktgröße elektrochemisch mit einer Nadelelektrode be-  
bildert.

10 Beispiel 13

Eine nicht elektrophotographisch-arbeitende Schicht be-  
stehend aus:

15 10,00 Gew.-Teilen eines Mischpolymerisats aus Styrol und  
Maleinsäureanhydrid (mit einem Er-  
weichungspunkt von 210°C)  
300,00 Gew.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether

20 wird auf eine elektrochemisch aufgerauhte, anodisch oxi-  
dierte und mit einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lö-  
sung hydrophilierte Aluminiumfolie aufgetragen. Die ge-  
trocknete Platte kann dann in einer 1,5 %igen wäßrigen  
Lithiumcarbonat-Lösung mit einem Gehalt an 1 % Natrium-  
oytylsulfat mit 60 V während 8 bis 12 sec bei einem pH-  
25 Wert von 8 und einer Temperatur von 50°C nach einer  
vorhergehenden nichtelektrolytischen Standzeit in der  
Lösung von 30 sec bildmäßig, rasterförmig mit der Nadel-  
elektrode elektrochemisch entschichtet 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

- 29 -

Beispiel 14

Die Schicht aus Beispiel 13 wird auf einen durch trockenes Bürsten mechanisch aufgerauhten Aluminiumträger aufgebracht und nach den Angaben des Beispiels 13 weiterver-  
5 arbeitet. Die bildmäßige Entschichtung erfolgt im gleichen Elektrolyten unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne eine vorhergehende nichtelektrochemische Einwirkungsphase.

10 Beispiele 15 bis 65

Eines der vorher beschriebenen Materialien wird in der in der folgenden Tabelle angegebenen Lösung elektrochemisch bildmäßig behandelt. Die Bedingungen sind ebenfalls der  
Tabelle zu entnehmen.

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 30 -

| Bsp. | Materialtyp                                                                                          | wäßriger Elektrolyt       |           | Tensid                                                                 |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur) |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|---------------------------------|
|      |                                                                                                      | Typ                       | Konz. (%) | Typ                                                                    | Konz. (%) |         |                                 |
| 15   | strahlungsempfindliche Schicht nach Bsp. 1, Träger zusätzlich mit wäßriger PVPS-Lösung hydrophiliert | Na-thiosulfat             | 3         | Na-octylsulfat                                                         | 1         | 3,5     | -                               |
| 16   | s. Beispiel 6                                                                                        | Na-sulfat                 | 3         | "                                                                      | 1         | 2,5     | T 40 °C                         |
| 17   | s. Beispiel 5                                                                                        | NH <sub>4</sub> -phosphat | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten           | 3         | 8       | T 45 °C                         |
| 18   | s. Beispiel 3                                                                                        | Li-sulfat                 | 3         | Stearylammonium-chlorid/Ethylenoxid-Addukt mit 5 Ethylenoxid-Einheiten | 0,6       | 4       | -                               |
| 19   | s. Beispiel 2                                                                                        | Al-sulfat                 | 3         | Na-octylsulfat                                                         | 1         | 8       | -                               |
| 20   | s. Beispiel 1                                                                                        | Na-sulfat                 | 3         | "                                                                      | 1         | 2,5     | -                               |
| 21   | s. Beispiel 3                                                                                        | "                         | 3         | "                                                                      | 1         | 2,5     | -                               |

Tabelle

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 31 -

| Bsp. | Materialtyp                                                              | wäßriger Elektrolyt |           | Tensid                                                       |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                                        |
|------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|--------------------------------------------------------------|-----------|---------|------------------------------------------------------------------------|
|      |                                                                          | Typ                 | Konz. (%) | Typ                                                          | Konz. (%) |         |                                                                        |
| 22   | s. Beispiel 6                                                            | Na-phosphat         | 3         | -                                                            | -         | 3-4     | T 45 bis 55 °C, pH-Wert mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> eingestellt |
| 23   | s. Beispiel 2                                                            | Na-nitrat           | 3         | Na-octylsulfat                                               | 1         | 3       | -                                                                      |
| 24   | s. Beispiel 15                                                           | "                   | 3         | "                                                            | 1         | 2,5     | -                                                                      |
| 25   | s. Beispiel 3                                                            | Na-bromid           | 3         | Na-octylsulfat                                               | 1         | 6       | -                                                                      |
| 26   | s. Beispiel 2                                                            | Na-phosphat         | 3         | -                                                            | -         | 7       | pH-Wert mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> eingestellt                 |
| 27   | strahlungsempfindliche Schicht nach Bsp. 1, Träger aus verchromtem Eisen | Na-hydrogencarbonat | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten | 3         | 4       | -                                                                      |
| 28   | s. Beispiel 3                                                            | Na-nitrat           | 3         | Na-octylsulfat                                               | 1         | 3       | -                                                                      |
| 29   | s. Beispiel 2                                                            | Na-bromid           | 3         | Na-octylsulfat                                               | 1         | 3       | -                                                                      |
| 30   | s. Beispiel 27                                                           | Na-phosphat         | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten | 3         | 8       | -                                                                      |

Tabelle (Fortsetzung I)



HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 32 -

| Bsp. | Materialtyp    | wässriger Elektrolyt |           | Tensid                                                          |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur) |
|------|----------------|----------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|---------|---------------------------------|
|      |                | Typ                  | Konz. (%) | Typ                                                             | Konz. (%) |         |                                 |
| 31   | s. Beispiel 3  | Li-sulfat            | 3         | Na-Salz des Schwefelsäuremono(7-ethyl-2-methyl-undecyl-4)esters | 1         | 4       | -                               |
| 32   | s. Beispiel 2  | Na-chlorid           | 3         | Na-octylsulfat                                                  | 1         | 6       | -                               |
| 33   | s. Beispiel 15 | Li-sulfat            | 3         | Na-octylsulfat                                                  | 1         | 3,5     | -                               |
| 34   | s. Beispiel 3  | Na-chlorid           | 3         | Na-octylsulfat                                                  | 1         | 6       | -                               |
| 35   | s. Beispiel 2  | Na-vanadat           | 3         | Na-octylsulfat                                                  | 1         | 9,5     | -                               |
| 36   | s. Beispiel 15 | Li-sulfat            | 3         | Na-Salz des Schwefelsäuremono(7-ethyl-2-methyl-undecyl-4)esters | 1         | 4       | -                               |
| 37   | s. Beispiel 5  | Na-chlorid           | 3         | Na-octylsulfat                                                  | 1         | 4       | leichter Oxidschichtangriff     |
| 38   | s. Beispiel 2  | Na-laurylsulfat      | 6         | -                                                               | -         | 4       | -                               |
| 39   | s. Beispiel 15 | Na-nitrat            | 3         | Na-octylsulfat                                                  | 1         | 4       | -                               |

30  
Tabelle (Fortsetzung II)

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 33 -

| Bsp. | Materialtyp    | wäßriger Elektrolyt       |           | Tensid                                                                 |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                        |
|------|----------------|---------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|--------------------------------------------------------|
|      |                | Typ                       | Konz. (%) | Typ                                                                    | Konz. (%) |         |                                                        |
| 40   | s. Beispiel 3  | Na-nitrat                 | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten           | 3         | 4       | -                                                      |
| 41   | s. Beispiel 2  | Li-sulfat                 | 3         | Stearylammonium-chlorid/Ethylenoxid-Addukt mit 5 Ethylenoxid-Einheiten | 0,6       | 7       | -                                                      |
| 42   | s. Beispiel 2  | NH <sub>4</sub> -phosphat | 3         | Na-decylsulfat                                                         | 1         | 9       | -                                                      |
| 43   | s. Beispiel 27 | Na-nitrat                 | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten           | 3         | 4       | -                                                      |
| 44   | s. Beispiel 3  | Na-phosphat               | 3         | wie vorher                                                             | 3         | 7-8     | ph-Wert mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> eingestellt |
| 45   | s. Beispiel 2  | Na-phosphat               | 3         | Na-octylsulfat                                                         | 1         | 7       | ph-Wert mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> eingestellt |

Tabelle (Fortsetzung III)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 34 -

| Bsp. | Materialtyp   | wäßriger Elektrolyt     |           | Tensid                                                                 |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                        |
|------|---------------|-------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|--------------------------------------------------------|
|      |               | Typ                     | Konz. (%) | Typ                                                                    | Konz. (%) |         |                                                        |
| 46   | s. Beispiel 3 | NH <sub>4</sub> -sulfat | 3         | Na-octylsulfat                                                         | 1         | 3       | -                                                      |
| 47   | s. Beispiel 2 | Mg-sulfat               | 3         | "                                                                      | 1         | 6       | -                                                      |
| 48   | s. Beispiel 2 | "                       | 3         | "                                                                      | 1         | 2,5     | pH-Wert mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> eingestellt |
| 49   | s. Beispiel 2 | Na-hydrogen-carbonat    | 3         | ethoxylierter Isotridecylal-kohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten          | 3         | 8       | -                                                      |
| 50   | s. Beispiel 2 | Na-acetat               | 3         | wie vorher                                                             | 3         | 4,5     | -                                                      |
| 51   | s. Beispiel 1 | Li-sulfat               | 3         | Stearylammonium-chlorid/Ethylenoxid-Addukt mit 5 Ethylenoxid-Einheiten | 0,6       | 5       | -                                                      |
| 52   | s. Beispiel 2 | Na-hydrogen-carbonat    | 3         | ethoxylierter Isotridecylal-kohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten          | 3         | 4       | -                                                      |

30  
Tabelle (Fortsetzung IV)

0160920

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 35 -

| Bsp. | Materialtyp                                                                                           | wäßriger Elektrolyt |           | Tensid                                                       |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                             |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|--------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------------------------------|
|      |                                                                                                       | Type                | Konz. (%) | Type                                                         | Konz. (%) |         |                                                             |
| 53   | strahlungsempfindliche Schicht nach Bsp. 1, Träger mit Bürsten und Schleifmittel mechanisch aufgeraut | Na-chlorid          | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten | 3         | 6       | -                                                           |
| 54   | s. Beispiel 2                                                                                         | Na-borat            | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten | 3         | 3,5     | -                                                           |
| 55   | s. Beispiel 53                                                                                        | Na-nitrat           | 3         | wie vorher                                                   | 3         | 4       | -                                                           |
| 56   | s. Beispiel 2                                                                                         | Na-phosphat         | 3         | wie vorher                                                   | 3         | 7       | pH-Wert mit $H_3PO_4$ eingestellt, Wechselstrom 40 V, 50 Hz |
| 57   | s. Beispiel 2                                                                                         | Li-sulfat           | 3         | Na-octylsulfat                                               | 1         | 3       | Wechselstrom 40 V, 50 Hz                                    |
| 58   | s. Beispiel 3                                                                                         | "                   | 3         | "                                                            | 1         | 3       | wie vorher                                                  |
| 59   | s. Beispiel 2                                                                                         | "                   | 3         | "                                                            | 1         | 3       | Wechselstrom 0,5 Hz                                         |

Tabelle (Fortsetzung V)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 36 -

| Bsp. | Materialtyp   | wäßriger Elektrolyt                  |           | Tensid                                                                      |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                                |
|------|---------------|--------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|----------------------------------------------------------------|
|      |               | Typ                                  | Konz. (%) | Typ                                                                         | Konz. (%) |         |                                                                |
| 60   | s. Beispiel 2 | "                                    | 3         | "                                                                           | 1         | 3       | Wechselstrom<br>5 Hz                                           |
| 61   | s. Beispiel 2 | "                                    | 3         | "                                                                           | 1         | 3       | Wechselstrom<br>500 Hz                                         |
| 62   | s. Beispiel 2 | NH <sub>4</sub> -phosphat            | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 7,5     | -                                                              |
| 63   | s. Beispiel 3 | Tetraethyl-<br>ammonium-<br>hydroxid | 3         | ethoxylierter<br>Isotridecylal-<br>kohol mit 8<br>Ethylenoxid-<br>Einheiten | 3         | 3       | pH-Wert mit<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> einge-<br>stellt |
| 64   | s. Beispiel 3 | Borsäure                             | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 2,5     | T 50 °C                                                        |
| 65   | s. Beispiel 3 | Essigsäure                           | 3         | "                                                                           | 1         | 2,5     | T 50 °C                                                        |

Tabelle (Fortsetzung VI)

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

- 37 -

Beispiel 66

Eine elektrochemisch aufgerauhte, anodisch oxidierte und mit einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung hydrophilierte Aluminiumfolie wird mit folgender negativarbeitenden lichtempfindlichen Lösung beschichtet:

2,00 Gew.-Teile eines Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisates (1:1, Molekulargewicht 50000), welches mit Hydroxyethylmethacrylat umgesetzt ist

2,00 Gew.-Teile eines Diurethans aus 2 Mol Glycerindimethylacrylat und 1 Mol Hexamethylendiisocyanat

0,70 Gew.-Teile 9-Phenyl-acridin

0,07 Gew.-Teile Samaronmarineblau

32,00 Gew.-Teile Butanon

12,00 Gew.-Teile Essigsäurebutylester

12,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

Nach der Trocknung erfolgt die elektrochemische Behandlung in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 3 % Ammoniumsulfat und 1 % Natrium-octylsulfat bei einem pH-Wert von 4 und bei ca. 40 V.

Beispiel 67

Die Platte von Beispiel 66 wird in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 3 % Natriumnitrat und 3 % eines ethoxilierten Isotridecylalkohols mit 8 Ethylenoxid-Einheiten bei einem pH-Wert von 4 elektrochemisch behandelt.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 38 -

Beispiel 68

Eine elektrochemisch aufgerauhte und anodisch oxidierte Aluminiumfolie wird mit einer elektrophotographisch-arbeitenden Lösung aus folgenden Bestandteilen beschichtet:

5

10,00 Gew.-Teile 2,5-Bis-(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4-oxdiazol

10,00 Gew.-Teile eines Mischpolymerisats aus Styrol und Maleinsäureanhydrid (mit einem Erweichungspunkt von 210°C)

10

0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB (C. I. 45170)

300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether.

15 Die bildmäßige Entschichtung erfolgt elektrochemisch in einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt an 3 % Ammoniumphosphat und 3 % eines ethoxylierten Isotridecylalkohols mit 8 Ethylenoxid-Einheiten bei einem pH-Wert von 8.

20 Beispiel 69

Eine verchromte Kupferfolie wird mit folgender negativ-arbeitenden, lichtempfindlichen Lösung beschichtet:

0,25 Gew.-Teile Polyvinylacetat (Viskosität von 2200 mPa·s nach Höppler in 20 %iger Essigsäureethylester-Lösung bei 20°C)

25

0,75 Gew.-Teile Polyvinylacetat (40 mPa·s)

4,00 Gew.-Teile Phenol-Formaldehyd-Novolak (Erweichungspunkt von 110° bis 120°C nach DIN

30

53 181)

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 39 -

- 1,00 Gew.-Teile Kondensationsprodukt aus Cyclohexanon  
und Formaldehyd (Erweichungspunkt von  
75° bis 90°C)
- 5 3,00 Gew.-Teile 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylester der  
Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfon-  
säure-(4)
- 0,20 Gew.-Teile Kristallviolett
- 88,80 Gew.-Teile Ethylenglykol
- 2,00 Gew.-Teile dest. H<sub>2</sub>O
- 10 und kann in einer wäßriger Lösung mit einem Gehalt an 3 %  
Lithiumsulfat und 1 % Natrium-octylsulfat bei einem pH-  
Wert von 3 elektrochemisch behandelt werden.
- 15 Beispiel 70  
Eine trockengebürstete Aluminiumfolie wird mit einer  
flüssigen Photoresistschicht aus folgenden Bestandteilen  
versehen:
- 20 4 Gew.-Teile eines Kresol-Formaldehyd-Novolaks (Schmelz-  
bereich 105° - 120°C nach DIN 53 181)
- 1 Gew.-Teil Bis-naphthochinon-1,2-diazid-5-sulfonsäure-  
ester des 4,4'-Bishydroxyphenylvalerian-  
säure-2-ethoxyethylesters
- 25 40 Gew.-Teile Methylethylketon

Nach der Trocknung erfolgt die elektrochemische Behandlung  
in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an 3 % Lithium-  
sulfat und 1 % Natrium-octylsulfat bei einem pH-Wert von  
30 3.



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

- 40 -

Beispiele 71 bis 102

Eines der vorher beschriebenen Materialien wird in der in  
der folgenden Tabelle angegebenen Lösung elektrochemisch  
bildmäßig behandelt. Die Bedingungen sind ebenfalls der  
5    Tabelle zu entnehmen.

10

15

20

25

30

0160920

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 41 -

| Bsp. | Materialtyp    | wäßriger Elektrolyt |           | Tensid                                                       |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                             |
|------|----------------|---------------------|-----------|--------------------------------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------------------------------|
|      |                | Typ                 | Konz. (%) | Typ                                                          | Konz. (%) |         |                                                             |
| 71   | s. Beispiel 12 | Na-borat            | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten | 3         | 3,5     | -                                                           |
| 72   | s. Beispiel 12 | Na-phosphat         | 3         | wie vorher                                                   | 3         | 7       | pH-Wert mit $H_3PO_4$ eingestellt, Wechselstrom 40 V, 50 Hz |
| 73   | s. Beispiel 12 | Li-sulfat           | 3         | Na-octylsulfat                                               | 1         | 3       | Wechselstrom 40 V, 50 Hz                                    |
| 74   | s. Beispiel 12 | "                   | 3         | "                                                            | 1         | 3       | Wechselstrom 0,5 Hz                                         |
| 75   | s. Beispiel 12 | "                   | 3         | "                                                            | 1         | 3       | Wechselstrom 5 Hz                                           |
| 76   | s. Beispiel 12 | "                   | 3         | "                                                            | 1         | 3       | Wechselstrom 500 Hz                                         |
| 77   | s. Beispiel 12 | $NH_4$ -phosphat    | 3         | Na-octylsulfat                                               | 1         | 7,5     | -                                                           |

30  
Tabelle

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 42 -

| Bsp. | Materialtyp    | wäßriger Elektrolyt  |           | Tensid                                                                 |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)   |
|------|----------------|----------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|-----------------------------------|
|      |                | Typ                  | Konz. (%) | Typ                                                                    | Konz. (%) |         |                                   |
| 78   | s. Beispiel 12 | Na-phosphat          | 3         | Na-octylsulfat                                                         | 1         | 7       | pH-Wert mit $H_3PO_4$ eingestellt |
| 79   | s. Beispiel 12 | Mg-sulfat            | 3         | "                                                                      | 1         | 6       | -                                 |
| 80   | s. Beispiel 12 | "                    | 3         | "                                                                      | 1         | 2,5     | pH-Wert mit $H_2SO_4$ eingestellt |
| 81   | s. Beispiel 12 | Na-hydrogen-carbonat | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten           | 3         | 8       | -                                 |
| 82   | s. Beispiel 12 | Na-acetat            | 3         | wie vorher                                                             | 3         | 4,5     | -                                 |
| 83   | s. Beispiel 11 | Li-sulfat            | 3         | Stearylammonium-chlorid/Ethylenoxid-Addukt mit 5 Ethylenoxid-Einheiten | 0,6       | 5       | -                                 |
| 84   | s. Beispiel 12 | Na-hydrogen-carbonat | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten           | 3         | 4       | -                                 |

Tabelle (Fortsetzung I)

0160920

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 43 -

| Bsp. | Materialtyp                                                                         | wässriger Elektrolyt      |           | Tensid                                                                 |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                        |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|--------------------------------------------------------|
|      |                                                                                     | Typ                       | Konz. (%) | Typ                                                                    | Konz. (%) |         |                                                        |
| 85   | Schicht nach Beispiel 11, Träger mit Bürsten und Schleifmittel mechanisch aufgeraut | Na-chlorid                | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten           | 3         | 6       | -                                                      |
| 86   | s. Beispiel 13                                                                      | Na-chlorid                | 3         | Na-octylsulfat                                                         | 1         | 4       | leichter Oxidschichtangriff                            |
| 87   | s. Beispiel 12                                                                      | Na-laurylsulfat           | 6         | -                                                                      | -         | 4       | -                                                      |
| 88   | s. Beispiel 12                                                                      | Li-sulfat                 | 3         | Stearylammonium-chlorid/Ethylenoxid-Addukt mit 5 Ethylenoxid-Einheiten | 0,6       | 7       | -                                                      |
| 89   | s. Beispiel 12                                                                      | NH <sub>4</sub> -phosphat | 3         | Na-decylsulfat                                                         | 1         | 9       | -                                                      |
| 90   | s. Beispiel 12                                                                      | Na-phosphat               | 3         | -                                                                      | -         | 7       | pH-Wert mit H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> eingestellt |
| 91   | Schicht nach Beispiel 11, Träger aus verchromtem Eisen                              | Na-hydrogen carbonat      | 3         | ethoxylierter Isotridecylalkohol mit 8 Ethylenoxid-Einheiten           | 3         | 4       | -                                                      |

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 44 -

| Bsp. | Materialtyp                                                                        | wäßriger Elektrolyt       |           | Tensid                                                                      |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur)                                                       |
|------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|      |                                                                                    | Typ                       | Konz. (%) | Typ                                                                         | Konz. (%) |         |                                                                                       |
| 92   | s. Beispiel 12                                                                     | Na-bromid                 | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 3       | -                                                                                     |
| 93   | s. Beispiel 12                                                                     | Na-chlorid                | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 6       | -                                                                                     |
| 94   | wie Beispiel 71,<br>Träger zusätzlich<br>mit wäßriger PVPS-<br>Lösung hydropiliert | Li-sulfat                 | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 3,5     | -                                                                                     |
| 95   | s. Beispiel 12                                                                     | Na-vanadat                | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 9,5     | -                                                                                     |
| 96   | s. Beispiel 94                                                                     | Na-thiosulfat             | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 3,5     | -                                                                                     |
| 97   | s. Beispiel 13                                                                     | NH <sub>4</sub> -phosphat | 3         | ethoxylierter<br>Isotridecylal-<br>kohol mit 8<br>Ethylenoxid-<br>Einheiten | 3         | 8       | T 45 °C                                                                               |
| 98   | s. Beispiel 12                                                                     | Al-sulfat                 | 3         | Na-octylsulfat                                                              | 1         | 8       | -                                                                                     |
| 99   | s. Beispiel 11                                                                     | Na-sulfat                 | 3         | "                                                                           | 1         | 2,5     | -                                                                                     |
| 100  | s. Beispiel 14                                                                     | Na-phosphat               | 3         | -                                                                           | -         | 3-4     | T 45 bis<br>55 °C, pH-<br>Wert mit<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ein-<br>gestellt |

Tabelle (Fortsetzung III)

0160920

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 45 -

Tabelle (Fortsetzung IV)

| Bsp. | Materialtyp    | wäßriger Elektrolyt |           | Tensid         |           | pH-Wert | Bemerkungen<br>(T = Temperatur) |
|------|----------------|---------------------|-----------|----------------|-----------|---------|---------------------------------|
|      |                | Typ                 | Konz. (%) | Typ            | Konz. (%) |         |                                 |
| 101  | s. Beispiel 12 | Na-nitrat           | 3         | Na-octylsulfat | 1         | 3       | -                               |
| 102  | s. Beispiel 94 | "                   | 3         | "              | 1         | 2,5     | -                               |

96

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K037

- 46 -

25. April 1985

WLK-Dr.I.-wf

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Bilderzeugung auf  
5 einem mehrschichtigen flächigen Material mit mindestens  
einer elektrisch-leitfähigen Schicht durch Einwirkung  
von elektrischem Strom über mindestens eine nadelförmig  
ausgebildete Elektrode, dadurch gekennzeichnet, daß
- 10 a) das mehrschichtige flächige Material eine gegebenen-  
falls mindestens eine strahlungsempfindliche Verbin-  
dung enthaltende Reproduktionsschicht aufweist,  
b) mindestens eine nadelförmig ausgebildete Elektrode von  
der Seite des mehrschichtigen flächigen Materials her  
15 einwirkt, welche die Reproduktionsschicht trägt, und  
c) sowohl die Elektrode(n) als auch das mehrschichtige  
flächige Material in Wechselwirkung mit einer wäßrigen  
Elektrolytlösung angeordnet sind.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der pH-Wert der wäßrigen Elektrolytlösung im Bereich  
von 2,0 bis 10,0 liegt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die wäßrige Elektrolytlösung mindestens  
ein Salz einer organischen oder anorganischen Säure in  
einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bis zur Sättigungs-  
grenze der Lösung an dem jeweiligen Salz enthält.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch

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

- 47 -

gekennzeichnet, daß die wäßrige Elektrolytlösung ein Tensid in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% enthält.

5      5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Behandlung mit einem Gleich- oder Wechselstrom einer Stromdichte von 1 bis 100 A/dm<sup>2</sup> und bei einer Temperatur von 20° bis 70°C durchgeführt wird.

10      6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reproduktionsschicht mindestens eine strahlungsempfindliche Verbindung enthält und als Teil einer Offsetdruckplatte oder als auf ein Trägermaterial aufgebrachter Photoresist vorliegt.

15      7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reproduktionsschicht eine positiv-arbeitende Schicht ist.

20

25

30