

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **85104604.5**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 25 F 3/04**  
**B 41 N 1/08**

⑱ Anmeldetag: **16.04.85**

⑳ Priorität: **25.04.84 DE 3415363**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.11.85 Patentblatt 85/48**

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

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB**

⑤④ **Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger in einem wässrigen Mischelektrolyten.**

⑤⑦ Bei der elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger wird eine wässrige Mischelektrolytlösung eingesetzt, die Salzsäure (HCl) und als weitere Elektrolyten mindestens eine organische Säure aus der Gruppe Diphosphonsäuren, Polyphosphonsäuren und Gallussäure enthält. Die Lösung enthält insbesondere 0,5 bis 10,0 Gew.-% an HCl und 0,05 bis 5,0 Gew.-% an der organischen Säure (z.B. 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure). Die besonders gleichmäßig aufgerauten Trägermaterialien werden bei der Herstellung von Offsetdruckplatten verwendet.

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/K033

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

Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger in einem wäßrigen Mischelektrolyten

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger, das mit Wechselstrom in einem wäßrigen Mischelektrolyten durchgeführt wird.
- 10 Druckplatten (mit diesem Begriff sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Offsetdruckplatten gemeint) bestehen in der Regel aus einem Träger und mindestens einer auf diesem angeordneten strahlungs(licht)empfindlichen Reproduktionsschicht, wobei diese Schicht entweder vom Verbraucher (bei nicht-vorbeschichteten Platten) oder vom industriellen Hersteller (bei vorbeschichteten Platten) auf den Schichtträger aufgebracht wird. Als Schichtträgermaterial hat sich auf dem Druckplattengebiet Aluminium oder eine seiner Legierungen durchgesetzt. Diese Schicht-
- 15 träger können prinzipiell auch ohne eine modifizierende Vorbehandlung eingesetzt werden, sie werden im allgemeinen jedoch in bzw. auf der Oberfläche modifiziert, beispielsweise durch eine mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauung (im Schrifttum gelegentlich
- 20 auch Körnung oder Ätzung genannt), eine chemische oder elektrochemische Oxidation und/oder eine Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln. In den modernen kontinuierlich-
- 25 arbeitenden Hochgeschwindigkeitsanlagen der Hersteller von Druckplattenträgern und/oder vorbeschichteten Druck-
- 30 platten wird oftmals eine Kombination der genannten Mo-

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 -

difizierungsarten angewandt, insbesondere eine Kombination aus elektrochemischer Aufrauung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Hydrophilierungsstufe. Das Aufrauen wird beispielsweise in  
5 wäßrigen Säuren wie wäßrigen HCl- oder HNO<sub>3</sub>-Lösungen, in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl- oder Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösungen oder auch in Kombinationen dieser Komponenten unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt. Die so erzielbaren Rauhtiefen (angegeben beispielsweise als mittlere Rauhtiefen R<sub>z</sub>) der aufgerauhten Oberfläche liegen im  
10 Bereich von etwa 1 bis 15  $\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich von 2 bis 8  $\mu\text{m}$ . 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  
15 fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken.

Die Aufrauung wird u. a. deshalb durchgeführt, um die Haftung der Reproduktionsschicht auf dem Schichtträger und die Wasserführung der aus der Druckplatte durch Bestrahlen (Belichten) und Entwickeln entstehenden Druckform zu verbessern. Durch das Bestrahlen und Entwickeln  
20 (bzw. Entschichten bei elektrophotographisch arbeitenden Reproduktionsschichten) werden auf der Druckplatte die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und  
25 die wasserführenden Nichtbildstellen (im allgemeinen die freigelegte Trägeroberfläche) erzeugt, wodurch die eigentliche Druckform entsteht. Auf die spätere Topographie der aufzurauhenden Aluminiumoberfläche haben verschiedenste Parameter einen Einfluß, wofür beispielhaft die folgender  
30 Ausführungen zum Stand der Technik stehen mögen:

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

In dem Aufsatz "The Alternating Current Etching of Aluminium Lithographic Sheet" (Die Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminiumplatten für die Lithographie) von A. J. Dowell in Transactions of the Institute of Metal Finishing,  
5 1979, Vol. 57, S. 138 bis 144 werden grundsätzliche Ausführungen zur Aufrauung von Aluminium in wäßrigen Salzsäurelösungen gemacht, wobei die folgenden Verfahrensparameter variiert und die entsprechenden Auswirkungen untersucht wurden. Die Elektrolytzusammensetzung wird bei  
10 mehrmaligem Gebrauch des Elektrolyten beispielsweise hinsichtlich der  $H^+(H_3O^+)$ -Ionenkonzentration (meßbar über den pH-Wert) und der  $Al^{3+}$ -Ionenkonzentration verändert, wobei Auswirkungen auf die Oberflächentopographie zu beobachten sind. Die Temperaturvariation zwischen  $16^\circ C$  und  
15  $90^\circ C$  zeigt einen verändernden Einfluß erst ab etwa  $50^\circ C$ , der sich beispielsweise durch den starken Rückgang der Schichtbildung auf der Oberfläche äußert. Die Aufrauhdauer-Veränderung zwischen 2 und 25 min führt bei zunehmender Einwirkzeit auch zu einer zunehmenden Metallauflösung. Die Variation der Stromdichte zwischen 2 und 8  
20  $A/dm^2$  ergibt mit steigender Stromdichte auch höhere Rauigkeitswerte. Wenn die Säurekonzentration im Bereich 0,17 bis 3,3 % an HCl liegt, dann treten zwischen 0,5 und 2 % an HCl nur unwesentliche Veränderungen in der  
25 Lochstruktur auf, unter 0,5 % an HCl findet nur ein lokaler Angriff an der Oberfläche und bei den hohen Werten ein unregelmäßiges Auflösen von Al statt. Der Zusatz von  $SO_4^{2-}$ -Ionen oder  $Cl^-$ -Ionen in Salzform [z. B. durch Zugabe von  $Al_2(SO_4)_3$  oder NaCl] kann ebenfalls zu  
30 einer Beeinflussung der Topographie des aufgerauhten

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 -

Aluminiums führen. Die Gleichrichtung des Wechselstroms zeigt, daß offensichtlich beide Halbwellenarten für eine gleichmäßige Aufrauung erforderlich sind.

- 5     Der Einsatz von wäßrigen HCl-Lösungen als Elektrolytlösung zum elektrochemischen Aufrauen von Trägermaterialien aus Aluminium ist demnach grundsätzlich als bekannt voranzusetzen. Es kann damit - wie auch viele Beispiele von Handelsdruckplatten zeigen - eine gleichmäßige Körnung erhalten werden, die für das Anwendungsgebiet der  
10    Lithographie besonders geeignet ist und innerhalb eines für die Praxis im allgemeinen brauchbaren Rauigkeitsbereiches liegt. Für bestimmte Einsatzgebiete von Druckplatten (z. B. bei bestimmten negativ-arbeitenden Reproduktionsschichten) ist aber eine gleichmäßige und relativ  
15    "flach" aufgerauhte Oberflächentopographie erforderlich, die jedoch in den bisher bekannten Elektrolytlösungen auf der Basis von wäßrigen HCl-Lösungen in den modernen, schnell-laufenden Hochleistungsanlagen nur unter erschwer-  
20    ten Bedingungen zu erzielen ist; beispielsweise müssen - was prozeßmäßig immer nur schwierig steuerbar ist - die Verfahrensparameter innerhalb sehr enger Grenzen gehalten werden.
- 25    Der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Aufrauqualität wird beispielsweise auch in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben, in denen wäßrige Mischelektrolyte zum Einsatz kommen:
- 30    - die DE-A 22 50 275 (= GB-A 1 400 918) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstrom-Aufrauung von Alumi-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

niem für Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehalts von 1,0 bis 1,5 % an  $\text{HNO}_3$  oder von 0,4 bis 0,6 % an  $\text{HCl}$  und gegebenenfalls 0,4 bis 0,6 % an  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,

- 5 - die DE-B 23 27 764 (= US-A 3 887 447) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstromaufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,2 bis 2 % an  $\text{HCl}$  und 0,15 bis 1,5 % an  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,
- 10 - die DE-A 27 08 669 (= US-A 4 052 275) nennt als Elektrolytlösung bei der Aufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,75 bis 3,5 % an  $\text{HCl}$  und 0,2 bis 1 % an Weinsäure [2,3-Dihydroxybutandisäure (1,4)],
- 15 - die DE-A 28 16 307 (= US-A 4 172 772) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstromaufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,2 bis 1,7 % an  $\text{HCl}$  und 0,5 bis 4 % an einer Alkansäure von  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$  (insbesondere Essigsäure = Ethansäure),
- 20 - die DE-A 31 27 329 (= US-A 4 367 124) nennt als Elektrolytlösung bei der Aufrauhung von Aluminiumträgermaterialien für Druckplatten wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,35 bis 3,5 % an  $\text{HCl}$  und 0,001 bis 2 % an einer  $\beta$ -Dicarbonylverbindung wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester, und
- 25 - die EP-B 0 036 672 (= US-A 4 339 315) nennt als Elektrolytlösung bei der Aufrauhung von Aluminiumträger-
- 30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

- 5     materialien für Druckplatten wäßrige Lösungen eines  
Gehalts von 0,1 bis 1,0 Mol/l an HCl und 0,01 bis  
1 Mol/l an Citronen- oder Äpfelsäure [3-Hydroxy-  
pentantrisäure (1,3,5) und 2-Hydroxy-butandisäure  
(1,4)],
- 10     - die DE-B 22 18 471 (= US-A 3 755 116) nennt den Zusatz  
antikorrosiver Mittel - wozu Monoamine, Diamine, ali-  
phatische Aldehyde, Carbonsäureamide wie Acetamid,  
Harnstoff, Chromsäure und nichtionische Tenside wie  
Polyethylenglykolether oder -ester gezählt werden - zu  
einem wäßrigen Salzsäureelektrolyten für die Aufrau-  
hung von Aluminium für Druckplattenträger.
- 15     Die bisher bekannten organischen Zusätze zu wäßrigen  
Säureelektrolyten wie HCl- oder HNO<sub>3</sub>-Lösungen haben den  
Nachteil, daß sie bei hoher Strombelastung (Spannung) in  
den modernen kontinuierlich arbeitenden Bandanlagen  
elektrochemisch instabil werden und sich zumindest teil-  
weise zersetzen. Die bekannten anorganischen Zusätze wie  
20     Phosphor-, Chrom- oder Borsäure haben den Nachteil, daß  
lokal die beabsichtigte Schutzwirkung häufig zusammen-  
bricht und dort dann einzelne, besonders ausgeprägte  
Narben entstehen. So kann z. B. der Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu  
25     flach aufgerauhten Oberflächen führen, die jedoch den  
Nachteil vieler tiefer Einzellöcher haben.
- 30     Die bisher bekannten komplexierend wirkenden Zusätze be-  
schleunigen in der Regel durch "Wegfangen" von freige-  
setzten Al<sup>3+</sup>-Ionen die Auflösung des Aluminiums und füh-

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 -

ren dadurch zur Verstärkung des Aufrauhandgriffs; dies führt jedoch oftmals dazu, daß keine zusätzlichen Lochkeime geschaffen werden, sondern bereits gebildete Keime und Löcher weiterwachsen, d. h. es kommt dann zu einer verstärkten Narbenbildung. Die bisher bekannten inhibierend wirkenden Zusätze bewirken zwar in der Regel, daß das Lochwachstum einzelner Löcher relativ bald gestoppt wird und neue Lochkeime entstehen können; sie haben jedoch den entscheidenden Nachteil, daß diese Schutzwirkung durch Fehlstellen, Legierungsbestandteile u. ä. zusammenbrechen kann; dies führt dann zu tiefen Löchern in einer sonst flach und gleichmäßig aufgerauhten Oberfläche. Trägermaterialien mit solchen Fehlstellen sind aber für lithographische Zwecke ungeeignet.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger vorzuschlagen, das es ermöglicht, eine gleichmäßig aufgerauhte Oberflächentopographie bei einer großen Bandbreite in den mittleren Rauhtiefewerten zu erzielen und lange Badstandzeiten zu realisieren.

25 Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt an HCl und mindestens einer organischen Säure unter der Einwirkung von Wechselstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure eine Verbindung aus der Gruppe Diphosphonsäuren, Polyphosphon-

30



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

säuren und Gallussäure ist. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wäßrige Elektrolytlösung 0,5 bis 10,0 %, insbesondere 0,8 bis 5,0 %, an HCl und 0,05 bis 5,0 %, insbesondere 0,1 bis 2,0 %, an der organischen Säure.

Zu den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Phosphonsäuren gehören insbesondere Di- und Polyphosphonsäuren (d.h. Verbindungen mit mindestens 3 Phosphonsäuregruppen) mit aliphatischen organischen Resten, d.h. bevorzugt Alkandi- oder -polyphosphonsäuren von C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> und mit bis zu 6 Phosphonsäuregruppen, die gegebenenfalls als Substituenten an dem Alkanteil auch weitere funktionelle Gruppen wie Hydroxyl- oder Aminogruppen aufweisen können. Die Phosphonsäuregruppen sitzen bevorzugt als Substituenten an C-Atomen, sie können aber auch mit Heteroatomen verbunden sein. Beispiele für geeignete Verbindungen sind die 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure (= 1-Hydroxy-1,1-diphosphono-ethan) oder die Amino-tris(methylenphosphonsäure) (= N,N,N-Triphosphonomethylamin). Gallussäure ist die 3,4,5-Trihydroxy-benzoesäure.

Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß aufzurauhende 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, Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumträgermaterialien können auch noch, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, vor der elektrochemischen Stufe mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behand-

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 -

lungen) aufgerauht werden. Alle Verfahrensstufen können diskontinuierlich mit Platten oder Folien durchgeführt werden, sie werden aber bevorzugt kontinuierlich mit Bändern durchgeführt.

5  
Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in der elektrochemischen Aufrauhestufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die  
10 Stromdichte zwischen 3 und 200 A/dm<sup>2</sup>, die Verweilzeit eines aufzurauhenden Materialpunkts im Elektrolyten zwischen 1 und 300 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 1 und 300 cm/sec; beim diskontinuierlich durchgeführten Verfahren liegen die erforderlichen Stromdichten eher im unteren Teil und die Verweilzeiten eher im  
15 oberen Teil der jeweils angegebenen Bereiche, auf die Strömung des Elektrolyten kann dabei auch verzichtet werden. Als Stromart wird meistens normaler Wechselstrom einer Frequenz von 50 bis 60 Hz eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den  
20 Anoden- und Kathodenstrom, niedrigere Frequenzen, Stromunterbrechungen oder Überlagerungen von zwei Strömen unterschiedlicher Frequenz und Wellenform möglich. Die mittlere Rauhtiefe R<sub>z</sub> der aufgerauhten Oberfläche liegt dabei im Bereich von 1 bis 15 μm, insbesondere von 1,5 bis 8,0 μm. Dem wäßrigen Elektrolyten können auch neben HCl und mindestens einer der angegebenen organischen  
25 Säuren noch Aluminiumionen in Form von Aluminiumsalzen,  
30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

insbesondere 0,5 bis 5,0 % an  $\text{AlCl}_3$  zugesetzt werden.

Die Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit  
wäßriger  $\text{NaOH}$ -Lösung mit oder ohne Entfettungsmittel und/  
5 oder Komplexbildnern, Trichlorethylen, 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 ins-  
10 besondere maximal  $2 \text{ g/m}^2$  abgetragen werden (zwischen den  
Stufen auch bis zu  $5 \text{ g/m}^2$ ); als abtragend wirkende Lösun-  
gen werden im allgemeinen wäßrige Alkalihydroxidlösungen  
bzw. wäßrige Lösungen von alkalisch reagierenden Salzen  
oder wäßrige Säurelösungen auf der Basis von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
15 oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eingesetzt. Neben einer abtragenden Behand-  
lungsstufe zwischen der Aufrauhstufe und einer nachfol-  
genden Anodisierstufe sind auch solche nicht-elektroche-  
mischen Behandlungen bekannt, die im wesentlichen ledig-  
lich eine spülende und/oder reinigende Wirkung haben und  
20 beispielsweise zur Entfernung von bei der Aufrauhung ge-  
bildeten Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung  
von Elektrolytresten dienen; im Einsatz sind für diese  
Zwecke beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxid-  
lösungen oder Wasser.

25

Nach dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Aufrauhver-  
fahren kann sich dann bevorzugt in einer weiteren anzu-  
wendenden Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des  
Aluminiums anschließen, um beispielsweise die Abrieb- und  
30 die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermate-

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 -

rials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2C_2O_4$ , Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden; insbesondere werden  
5  $H_2SO_4$  und  $H_3PO_4$  allein, in Mischung und/oder in einem mehrstufigen Anodisierprozeß verwendet.

Der Stufe einer anodischen Oxidation des Trägermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilierende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht  
10 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  
15 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  
20 3 902 976). Diese Nachbehandlungsstufen 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

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

- 12 -

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

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere  
10 bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von 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  
15 Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren  
20 (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotografischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen  
25 oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen 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 erfindungsge-  
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  
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 -

mäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:

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;

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;

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 kondensations-

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 -

fähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie einer Methylengruppe aufweisen;

5 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  
durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B.  
eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäure-  
10 amidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel  
enthalten;

15 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-  
wertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in  
den US-A 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-A 20 64 079  
20 und 23 61 041 beschrieben wird;

25 negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077,  
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.

30 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

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 -

und 23 22 047 beschrieben werden, auf die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hoch-lichtempfindliche, elektrographisch-arbeitende Druckplatten entstehen.

5

Die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der  
10 Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, beispielsweise einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren vereinigt u.a. folgende  
15 Vorteile:

- Die Verfahrensprodukte weisen eine gleichmäßige Oberflächentopographie auf, eine Eigenschaft, die sowohl die Stabilität der Druckauflage von aus diesen Trägermaterialien hergestellten Druckformen als auch die  
20 Wasserführung beim Drucken positiv beeinflußt.
- Es treten - verglichen mit reinen Salzsäureelektrolyten - weniger häufig "Narben" (= mit der Umgebungsaufrau-  
25 hnung verglichen markante Vertiefungen) auf, diese können sogar vollständig unterdrückt sein.
- Gegenüber dem Einsatz von  $H_3PO_4$  (siehe auch Vergleichsversuche weiter unten) werden gleichmäßige und flach  
30 aufgerauhte Oberflächenstrukturen erhalten, die weit-



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

gehend oder vollständig frei von einzelnen Narben (Löchern) sind.

- 5 - Zur Erzielung der genannten Oberflächeneigenschaften ist kein großer apparativer Aufwand erforderlich, und diese Eigenschaften sind über einen großen Bereich der Raustufe zu realisieren.
- 10 - Das Verfahren ermöglicht auch die Bildung von besonders flach und gleichmäßig aufgerauhten Oberflächen, eine Eigenschaftskombination, die mit den bekannten Elektrolyten nicht in diesem Umfang zu erzielen ist.
- 15 - Der Mischelektrolyt im erfindungsgemäßen Verfahren ist elektrochemisch stabil, d.h. es findet bei hoher Strombelastung (Spannung) keine Zersetzung statt.

20 In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes bemerkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Teilen im Verhältnis von g zu  $\text{cm}^3$ .

Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele V1 bis V16

25 Ein Aluminiumblech wird zunächst während 60 sec in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 20 g NaOH pro l bei Raumtemperatur gebeizt und anschließend durch kurzes Tauchen in einer dem Aufrauelektrolyten entsprechenden Lösung von evtl. vorhandenen Alkaliresten befreit. Die Aufrauhung erfolgt in den aus den folgenden Tabellen jeweils ersichtlichen Elektrolytsystemen und unter den dort

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

- 17 -

aufgeführten Bedingungen. Nach der Aufrauung wird eine anodische Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an  $H_2SO_4$  und  $Al^{3+}$ -Ionen bis zu einem Schichtgewicht von  $3,0 \text{ g/m}^2$  durchgeführt.

5

Die Einordnung in die Qualitätsklassen (Oberflächentopographie) erfolgt durch visuelle Beurteilung unter dem Mikroskop, wobei einer homogen-aufgerauhten und narbenfreien Oberfläche die Qualitätsstufe "1" (bester Wert) zugeteilt wird. Einer Oberfläche mit dicken Narben einer Größe von mehr als  $100 \mu\text{m}$  oder einer extrem ungleichmäßig aufgerauhten bzw. fast walzblanken Oberfläche wird die Qualitätsstufe "10" (schlechtester Wert) zugeteilt. Dazwischenliegende Qualitäten werden mit "2" bis "9" bewertet. Alle Beispiele und die Vergleichsbeispiele werden mit symmetrischem Wechselstrom einer Frequenz von 50 Hz durchgeführt, wobei die eine Elektrode das Aluminiumblech und die andere eine Graphitplatte ist.

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten		Stromdichte (A/dm <sup>2</sup> )	Aufrauhzeit (sec)	Rauhtiefe R <sub>z</sub> ( $\mu$ m)	Qualitätsklasse
	Menge HCl (%)	Zusatz Menge des Zusatzes (%)				
V 1	1,2	-	40	15	4,29	4
V 2	1,2	-	60	10	4,03	4
V 3	1,2	-	80	8	4,97	5
V 4	1,2	-	100	6	5,45	4
V 5	1,2	-	40	20	5,14	4
V 6	1,2	-	80	10	5,91	4
V 7	1,2	-	100	8	6,76	5
V 8	1,2	-	120	6	8,49	6
V 9	1,2	-	40	25	6,21	4
V 10	1,2	-	80	12	7,88	6
V 11	1,2	-	120	8	8,03	7
V 12	1,2	-	40	38	8,13	6
V 13	1,2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60	10	2,76	5
V 14	1,2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	80	12	5,02	4
V 15	1,2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	10	5,00	6
V 16	1,2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60	10	2,63	7

30  
Tabelle

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

5  
10  
15  
20  
25  
30

5  
10  
15  
20  
25  
30

Tabelle (Fortsetzung)

Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten		Menge des Zusatzes (%)	Stromdichte (A/dm <sup>2</sup> )	Aufrauhzeit (sec)	Rauhtiefe R <sub>Z</sub> (µm)	Qualitätsklasse
	Menge HCl (%)	Zusatz					
1	1,2	HEDP <sup>+</sup> )	0,2	60	10	3,86	2
2	1,2	"	1,0	80	12	5,58	3
3	1,2	ATMP <sup>++</sup> )	0,2	60	10	3,62	2
4	1,2	"	0,2	100	6	3,53	2
5	1,2	"	0,5	80	12	5,48	2
6	1,2	Gallussäure	1,0	80	5	2,93	1
7	1,2	"	1,0	60	10	3,78	1
8	1,2	"	1,0	80	12	4,97	2

+) 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure

++) Amino-tris(methylenphosphonsäure)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

Beispiel 9

Ein gemäß Beispiel 1 vorbereitetes Aluminiumblech wird bei 40 °C während 30 sec in eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 5 g/l an Polyvinylphosphonsäure getaucht und anschließend mit vollentsalztem Wasser abgespült und getrocknet. Zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte wird das Blech mit folgender negativ-arbeitender lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

- 10 0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol  
3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat  
und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenyl-  
ether, ausgefällt als Mesitylsulfonat,  
3,40 Gew.-Teile 85%ige wäßrige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- 15 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,
- 20 0,44 Gew.-Teile feingemahlene Heliogenblau G (C.I. 74 100)
- 62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
- 25 30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und  
8,00 Vol.-Teile Essigsäurebutylester.

Nach der bildmäßigen Belichtung und einer zügigen und schleierfreien Entwicklung mit einer wäßrigen Lösung eines Gehalts an Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, einem nichtioni-

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

- 21 -

schen Tensid, Benzylalkohol und n-Propanol wird beim Drucken mit der Druckform eine sehr gute Farb-Wasser-Balance und eine hervorragende Schichthaftung festgestellt.

5 Beispiel 10

Auf eine gemäß Beispiel 8 hergestellte und nach Beispiel 9 nachbehandelte Aluminiumfolie wird die folgende positiv-arbeitende lichtempfindliche Lösung aufgebracht:

- 10    6,60 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN 53 181)
- 1,10 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),
- 15    0,60 Gew.-Teile 2,2'-Bis-[naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5)]-dinaphthyl-(1,1')-methan
- 0,24 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäurechlorid-(4),
- 20    0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,
- 91,36 Gew.-Teile Gemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykollmonomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und 1 Vol.-Teil Essigsäurebutylester.
- 25

Nach der bildmäßigen Belichtung und Entwicklung in einer wäßrigen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  enthaltenden Lösung druckt eine aus dieser Platte hergestellte Druckform eine

30 Auflage von 150.000.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Beispiel 11

Ein gemäß Beispiel 4 erzeugtes Trägermaterial wird zur Herstellung einer elektrophotographisch arbeitenden Offsetdruckplatte mit folgender Lösung beschichtet:

5

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

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

10

0,02 Gew.-Teile (R)Rhodamin FB

300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

Die Schicht wird im Dunkeln mittels einer Corona auf etwa  
15 400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wird in einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler, der durch Dispergieren von 3,0 Gew.-Teilen Magnesiumsulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythrit-  
20 harzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210 °C erhalten worden war. Nach Entfernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wird der Entwickler fixiert und die Platte 60 sec in einer Lösung aus 35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat ·  
25 9 H<sub>2</sub>O, 140 Gew.-Teilen Glyzerin, 550 Gew.-Teilen Ethylenglykol und 140 Gew.-Teilen Ethanol getaucht. Die Platte wird dann mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespült, wobei die nicht mit Toner bedeckten Stellen der Photoleiterschicht entfernt werden. Die Druckform ist dann druck-  
30 fertig.

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/K033

- 23 -

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in  
5 einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt an HCl und mindestens einer organischen Säure unter der Einwirkung von Wechselstrom, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure eine Verbindung aus der Gruppe Diphosphonsäuren, Polyphosphonsäuren und Gallussäure ist.  
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischelektrolyt 0,5 bis 10,0 Gew.-% an HCl und 0,05 bis 5,0 Gew.-% an der organischen Säure enthält.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischelektrolyt 0,8 bis 5,0 Gew.-% an HCl und 0,1 bis 2,0 Gew.-% an der organischen Säure enthält.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäuren 2 bis 6 Phosphonsäuregruppen, einen Alkanteil von C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub> und gegebenenfalls als weitere funktionelle Gruppen Hydroxyl- oder Aminogruppen aufweisen.  
25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphonsäure 1-Hydroxy-ethan-1,1-diphosphonsäure und/oder Amino-tris(methylenphosphonsäure) eingesetzt wird.  
30



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

6. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 5 auf-  
gerauhten Trägermaterials bei der Herstellung von  
eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offset-  
druckplatten.

5

*Handwritten mark*

-.-.-

10

15

20

25

30