



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: B 41 N

5/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

626 569

⑫① Gesuchsnummer: 10668/76

⑫② Anmeldungsdatum: 23.08.1976

⑫③ Priorität(en): 25.08.1975 DE 2537724

⑫④ Patent erteilt: 30.11.1981

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1981

⑦③ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

⑦② Erfinder:
Dr. Siegfried Raether, Idstein (DE)

⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplattenträgern aus Aluminium.

⑤⑦ Flachdruckplattenträger aus Aluminium werden durch Aufrauen der Aluminiumoberfläche in einer bewegten wässrigen Elektrolytlösung hergestellt. Die verwendete Elektrolytlösung enthält mindestens ein wasserlösliches Salz in einer Konzentration von 200 g/l bis zur Sättigungsgrenze der Lösung an Salz. Ihr pH-Wert beträgt 5 bis 8.

Das neue Verfahren verbraucht nur geringe Mengen Elektrolytlösung, ausserdem ist es umweltschonend.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplattenträgern aus Aluminium durch elektrochemisches Aufrauen der Aluminiumoberfläche in einer bewegten wässrigen Elektrolytlösung, dadurch gekennzeichnet, dass man als Elektrolytlösung eine wässrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen Salzes einer Konzentration von 200 g/l bis zur Sättigungsgrenze der Lösung an Salz und eines pH-Wertes von 5 bis 8 verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein wasserlösliches Salz, dessen Anion ein Halogen- oder Nitration und dessen Kation ein Alkaliion ist, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Gleichstrom arbeitet und das zu behandelnde Aluminium als Kathode schaltet und als wasserlösliches Salz ein Alkalisalz verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Gleichstrom arbeitet und das zu behandelnde Aluminium als Anode schaltet oder dass man mit Wechselstrom arbeitet und eine Chlor- oder Nitrationen enthaltende Elektrolytlösung verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flachdruckplattenträgern aus Aluminium durch elektrochemisches Aufrauen der Aluminiumoberfläche in einer bewegten wässrigen Elektrolytlösung.

Die Verwendung von Aluminium als Träger von Flachdruckplatten hat sich allgemein durchgesetzt und bewährt.

Es ist bekannt, die Oberfläche von Aluminiumträgern für Flachdruckplatten vorzubehandeln, um die Haftung der bildtragenden Schicht und die Hydrophilie des Trägers zu verbessern.

Bekannt sind mechanische Bearbeitungen, z. B. mittels Drahtbürsten oder durch Nassbürstung mit Schleifmitteln. In letzter Zeit hat die elektrochemische Aufrauhung und die ggf. anschliessende anodische Oxydation immer mehr Bedeutung gewonnen. Bevorzugt wird die Aufrauhung kontinuierlich, d. h. an Bändern, durchgeführt.

Ausreichende Eigenschaften werden mit mechanischer Aufrauhung erreicht. Von den bekannten Verfahren liefert die Drahtbürstung eine noch silbrig glänzende richtungsorientierte Oberfläche. Die Bürstung unter Zusatz von Körnungsschleifmitteln und Wasser ergibt eine matte, graue, nur in Ausnahmefällen richtungsorientierte Oberfläche. Die bei weitem günstigsten Ergebnisse werden durch elektrochemische Aufrauhung in Säure erhalten. Die Gleichmässigkeit der Aufrauhung ist durch keine andere bisher bekannte Methode erreichbar.

In der Regel werden für die Aufrauhung säurehaltige Elektrolyte eingesetzt. Aus dieser Behandlung anfallende Spülwasser und verbrauchte Bäder müssen mit erheblichem Aufwand entgiftet werden. Umgang, Lagerhaltung und Anlagen sind den aggressiven Medien entsprechend einzurichten, was zu erheblichen Kosten führt.

Es ist ausserdem bekannt, für die Herstellung von Folien für Elektrolytkondensatoren Aluminiumoberflächen mit neutralen oder nur wenig korrosiven Lösungen elektrochemisch zu bearbeiten. Diese Folien erfordern entsprechend ihrem Verwendungszweck ganz anders geartete Oberflächen als Flachdruckplatten.

So beschreibt die britische Patentschrift 467 024 neben der Verwendung von Säure auch die von Natriumchlorid in Wechselstromschaltung zur Herstellung einer Oberfläche, welche durch Poren und Krater stark vergrössert ist.

In der französischen Patentschrift 1 248 959 wird unter Verwendung von pulsierendem Gleichstrom in anodischer An-

ordnung und wässrigen Lösungen der Chloride, Bromide, Jodide oder Nitrate des Natriums, Kaliums, Magnesiums oder Ammoniums die Herstellung einer Kondensatorfolie beschrieben.

Nach der deutschen Patentschrift 1 144 562 kann unter Verwendung von pulsierendem Gleichstrom in anodischer Schaltung in mit Salzsäure versetzten Lösungen der Chloride, Jodide, Bromide und Chlorate der Alkalimetalle eine geeignete Kondensatorfolie aus Aluminium erhalten werden.

Das in der deutschen Auslegeschrift 1 262 721 beschriebene Verfahren zur Herstellung von Kondensatorfolie setzt Natriumchlorid zusammen mit Natriumbisulfat in anodischer Schaltung bei niedrigem pH und hoher Temperatur ein, wobei durch laufende Schwefelsäurezugabe der erforderliche pH-Bereich einreguliert wird.

In der deutschen Offenlegungsschrift 1 496 731 wird die Verwendung von Halogenidionen und Strom zum Aufrauen einer Kondensatorfolie beschrieben.

Chloride im Gemisch mit Sulfaten unter anodischer Anwendung von Gleichstrom beschreibt die deutsche Offenlegungsschrift 1 496 725, in der gleichzeitig der günstigste Arbeitsbereich als kanpp unterhalb des Siedepunktes der Elektrolyten liegend beschrieben wird.

Allen diesen Verfahren liegt die Aufgabe zugrund, eine möglichst tiefporige, die Oberfläche maximal vergrössernde Veränderung des Aluminiums zu erreichen.

Für die Verwendung als Flachdruckplattenträger ist eine solche Oberfläche hingegen nur wenig geeignet. Zu tiefe Aufrauungen, die häufig noch unregelmässig verteilt sind, erschweren die Verarbeitung in allen Stadien.

Für Flachdruckplattenträger wird allgemein eine sehr gleichmässige, nicht richtungsorientierte Aufrauhung mittlerer Rauhtiefe angestrebt, welche vor allem eine gute Haftung der später aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht und eine gute Wasserführung beim Druckvorgang garantieren soll.

Es ist jedoch bei der Herstellung von Flachdruckträgern erwünscht, neben Oberflächentypen, die vielseitig einsetzbar sind, auch über solche zu verfügen, die auf bestimmte Zwecke ausgerichtet sind und sich voneinander in charakteristischer Weise, z. B. durch Rauhtiefe, Porenzahl, Porengrösse, Streuung der Porengrösse und andere Parameter, unterscheiden. Der Bedarf an derartigen unterschiedlichen Oberflächentypen wird bestimmt durch die Natur der lichtempfindlichen Schicht, die gewünschte Auflagenhöhe, die anzuwendende Drucktechnik usw. Bisher war es nur bekannt, dass man zur Erzeugung der unterschiedlichen Oberflächentypen jeweils Elektrolyte mit unterschiedlicher Zusammensetzung wählen musste. Es waren also stets zeitraubende Umstellungsarbeiten notwendig, wenn man in einer Anlage nacheinander Aluminiumbänder mit unterschiedlicher Oberflächenaufrauhung herstellen wollte.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens der eingangs genannten Art, das die Nachteile bekannter Verfahren nicht aufweist und das insbesondere unter möglichst geringer Umweltbelastung betrieben werden kann und es ermöglicht, unter Variierung von einfach zu ändernden Verfahrensparametern Oberflächen mit unterschiedlichem Rauheitsgrad zu erzeugen.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man als Elektrolytlösung eine wässrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen Salzes einer Konzentration von 200 g/l bis zur Sättigungsgrenze der Lösung an Salz und eines pH-Wertes von 5 bis 8 verwendet.

Die Elektrolytlösungen sind solche mit einem pH von 5 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8.

Das Verfahren hat den Vorteil, dass sich die verwendeten Elektrolyte nur in geringem Masse verbrauchen. Es hat den weiteren Vorteil, dass dementsprechend auch nur in geringer

Menge verbrauchte Elektrolytlösungen anfallen, die umwelt-unschädlich beseitigt werden müssen. Bei den angewendeten pH-Werten fällt das bei der elektrochemischen Aufrauung abgetragene Aluminium in Form von Aluminiumhydroxid oder -oxidhydrat an und kann so ständig durch Filtrieren oder Zentrifugieren aus dem Gemisch entfernt werden.

Vor der elektrochemischen Aufrauung wird das Aluminium im allgemeinen in üblicher Weise mit einer wässrigalkalischen Lösung gebeizt, um die Oberfläche vorzureinigen und zu entfetten.

Die Verwendbarkeit der benutzten Elektrolytbäder ist praktisch unbegrenzt. Eine Ergänzung der Bestandteile ist im Gegensatz zu Säureelektrolyten nur für die Ausschleppungsverluste erforderlich. In der Lagerhaltung und Handhabung der verwendeten Chemikalien tritt somit eine bedeutende Vereinfachung ein. Das pH verändert sich während des Betriebes praktisch nicht.

Als Elektrolyte werden bevorzugt die Chloride und Nitrate der Alkalimetalle verwendet, sie werden in Konzentrationen von 200 g/l bis zur Sättigungsgrenze eingesetzt.

Gemäss einer Ausführungsform des Verfahrens wird nach Entfettung mit einer alkalischen Beize das Aluminium in kathodischer Schaltung mit Gleichstrom zwischen 2000 und 9000 C/dm² (70–150 A/dm²; 30–60 Sekunden) behandelt. Es entsteht eine silbrig mattglänzende Oberfläche, welche einer nicht richtungsorientierten drahtgebürsteten Oberfläche sehr ähnlich ist (Typ A). Die Rauhtiefen (Rt) des so erhaltenen Materials liegen zwischen etwa 9 und 12 µm. Der gute Kontrast zwischen Träger und aufgebrachtener lichtempfindlicher Schicht gestattet eine wirksame visuelle Kontrolle während der Verarbeitung der daraus hergestellten Druckplatten.

Einen Übergang zwischen Oberflächen des Typs A und des weiter unten beschriebenen Typs B erhält man bei intermittierend kathodischer und anodischer Behandlung. Die so erhaltenen Oberflächen sind mattgrau und ähneln mehr dem Typ B. Fast die gleiche Wirkung wird erzielt, wenn eine Oberfläche des Typs B nach dem Aufrauen noch einer alkalischen Beize unterworfen wird.

Bei sonst gleicher Arbeitsweise wie bei Typ A beschrieben wird mit Gleichstrom in anodischer Schaltung eine mattgraue, gleichmässig erscheinende Oberfläche erhalten, welche den bekannten, mit sauren Elektrolyten elektrochemisch bearbeiteten Oberflächen ähnlich ist (Typ B). Die Rauhtiefen dieses Oberflächentyps können sich je nach Wahl von Elektrolyt, Stromdichte u. dgl. zwischen etwa 7 und 20 µm bewegen.

Die Verwendung von Wechselstrom bringt eine narbigere, visuell nicht so gleichmässige Oberfläche hervor, welche dennoch zur Herstellung einer Offsetdruckplatte gut geeignet ist (Typ C). Die Rauhtiefen liegen hier zwischen etwa 15 und 20 µm. (Alle Rauhtiefemessungen erfolgten mit einem «Perthometer S 10 D».)

Bei der Erzeugung einer Oberfläche des Typs A ist das Kation der wesentliche und wirksame Bestandteil des Elektrolyten. Hierbei werden die Alkalikationen bei weitem bevorzugt.

Im Prinzip lassen sich zur Erzeugung einer Oberfläche des Typs A (kathodische Behandlung, Gleichstrom) alle Salze der Alkalimetalle anwenden, da nach Entladung der Metallionen an der Kathode sofort eine Umsetzung zum Hydroxid mit entsprechendem Angriff auf das Aluminium stattfindet. Das Ammoniumion ist für diese Anwendung nicht geeignet.

Erdalkalisalze und Aluminiumsalze sind wegen der Abscheidung schwer löslicher Oxid- bzw. Hydroxidschichten für diese Einsatzart nicht geeignet. Genau so verhält es sich mit den Salzen von Schwermetallen, z.B. den Nitraten und Chloriden des Zinks, Eisens, Nickels, Chroms und Kupfers, welche in dieser Schaltungsart Metallabscheidungen liefern, die nur eine geringe Haftung aufweisen.

Bei der Herstellung von Oberflächen der Typen B und C

ist das Anion der wesentliche Bestandteil des Elektrolyten. Hierzu eignen sich besonders gut Chloride und Nitrate. Aber auch Bromide, Chlorate und Nitrite bewirken noch eine gute Aufrauung.

Phosphate hinterlassen auf der aufgerauten Oberfläche einen Belag und sind daher weniger gut geeignet. Sulfate und Bisulfate führen zu anodischen Sperrschichten ohne Aufrauung. Sulfit und Bisulfit verhalten sich ebenso. Der Zusatz dieser Ionenarten zu stark aufrauenden anderen Ionen (z.B. Cl⁻) kann jedoch vorteilhaft sein, um Leitfähigkeit und Reaktivität zu beeinflussen.

Das zugehörige Kation kann dabei von Alkalien, Erdalkalien, Aluminium, Ammonium oder auch von Schwermetallen stammen.

Ammoniumsalze sind insbesondere geeignet, die Konzentration des gewünschten Anions zu erhöhen, wenn die Sättigungsgrenze, z.B. des entsprechenden Alkalisalzes, erreicht ist.

Als brauchbarer Anionenträger hat sich der Harnstoff, z.B. als Chlorid und Nitrat, erwiesen. Seine aus normalen Korrosionsversuchen bekannte Inhibitorwirkung kommt bei der elektrochemischen Behandlung von Aluminium nicht so stark zur Wirkung, dass die Aufrauung verhindert wird. Die stark sauer reagierenden Lösungen der Harnstoffsalze (pH 0,4–0,5) ergeben ein der bekannten Säureaufrauung ähnliches Bild. Werden diese Lösungen aber zuvor auf pH-Werte von 5 bis 8 gebracht, so lassen sie sich mit Erfolg im Rahmen des Verfahrens verwenden.

Salze von organischen Carbonsäuren, z.B. von Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, sind wegen geringer Leitfähigkeit und bzw. oder Bildung schwerlöslicher Aluminiumsalze bei dieser Schaltung nicht verwendbar. Auch die entsprechenden Alkalimetallsalze ergeben in keiner Schaltungsart irgendwelche Vorteile.

Das Verfahren kann sowohl mit Einzelblechen in einem einfachen Tank mit entsprechenden Umwälz- und Stromversorgungseinrichtungen als auch an Bändern in entsprechend gestalteten Durchlaufanlagen durchgeführt werden. Bei diesen Anlagen kann sowohl mit Kontaktwalzen als auch nach dem Mittelleiter-Verfahren zur Stromübertragung gearbeitet werden.

Geeignete Vorrichtungen zur Ausführung des Verfahrens werden z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 234 424 und 2 228 424 beschrieben.

Selbstverständlich sind diese Einrichtungen mit Vorkehrungen zur Temperatureinstellung und Kontrolle zu versehen. Der Arbeitsbereich des Verfahrens erstreckt sich normalerweise von Raumtemperatur (20 °C) bis zum Siedepunkt der eingesetzten Lösungen. Die Anwendung tieferer Temperaturen bis in die Nähe des Festpunkts der Lösungen ist möglich, wegen der hohen Kühlkosten jedoch nicht empfehlenswert.

Bei kathodischer Schaltung erweist sich eine höhere Reaktionstemperatur innerhalb dieses Bereichs, also zwischen etwa 40 und 80 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 60 °C, meist als vorteilhaft.

Bei anodischer und Wechselstromschaltung werden im allgemeinen Temperaturen zwischen 20 und 35 °C bevorzugt.

Zum Wärme- und Stoffaustausch an der Aluminiumoberfläche wird der Elektrolyt gerührt oder umgepumpt. Die Strömungsgeschwindigkeiten werden dabei zweckmässig zwischen etwa 0,1 und 5 m/sec, am vorteilhaftesten zwischen 0,8 und 1,5 m/sec, gehalten. Diese Werte gelten für die Ausführung des Verfahrens im technischen Massstab, insbesondere im kontinuierlichen Betrieb mit durchlaufenden Aluminiumbändern. Die beschriebenen Versuche wurden teils im Laboratoriumsmassstab durchgeführt und weichen daher teils von den optimalen Werten ab.

Werden die angegebenen Stromdichten wesentlich unterschritten und wird die äquivalente Strommenge durch Verlänge-

rung der Einwirkungszeit erreicht, so werden meistens schlechtere Ergebnisse erhalten.

Ebenso ist eine Steigerung der Stromdichte unter Abkürzung der Einwirkungszeit nicht immer zweckmässig. Meist erhält man dabei einen sehr starken Metallabtrag mit glatten, fast wie elektropolierten Oberflächen.

Der Elektrodenabstand beeinflusst den Spannungsbedarf stark. Er sollte aus diesem Grund möglichst gering sein. Um den erforderlichen Stoffaustausch zu gewährleisten, sind Abstände von etwa 0,5–5 cm, vorzugsweise 0,6–1,5 cm, zweckmässig. Grössere Abstände sind möglich, erfordern jedoch höhere Spannungen. In den Beispielen sind eine Reihe von Versuchen mit Versuchsanlagen durchgeführt worden, in denen der Elektrodenabstand nicht die optimalen Werte hat.

Die aufgerauten Oberflächen können entweder direkt oder nach einer Anodisierung mit einer lichtempfindlichen Schicht versehen werden.

Mit nicht anodisierten Oberflächen des Typs A können bei Verwendung von Kopierschichten auf Basis von Diazoverbindungen 10 000–30 000 des Typs B und C etwa 50 000 Drucke in guter Qualität hergestellt werden. Nachträglich anodisierte Platten ermöglichen ein Mehrfaches der angegebenen Druckleistung, wobei diese Steigerung beim Typ B und C grösser als beim Typ A ist.

Die Anodisierung kann in bekannter Weise wie die Aufrauung an Einzelstücken oder am laufenden Band erfolgen. Entsprechende Vorrichtungen beschreiben z.B. die DOS 2 420 704 und DOS 1 906 538.

In den folgenden Beispielen wird die Aufrauung von Aluminium in einigen Elektrolyten beschrieben. Bei allen Versuchen wurde walzglattes Aluminiumband mit 99,5% Al-Gehalt verwendet. Es wurde vor der elektrochemischen Aufrauung 30 Sekunden lang einer alkalischen Beize in einer wässrigen Lösung von 20 g/l NaOH bei 50–60 °C unterworfen. Dabei wurden etwa 3 g Aluminium je m² abgetragen.

Alle Prozentzahlen sind, wenn nichts anderes angegeben ist, Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Elektrolyt: 220 g/l Natriumchlorid und 150 g/l Ammoniumchlorid in enthärtetem Wasser

Schaltung	Stromdichte (A/dm ²)	Temp. (°C)	Zeit (Sekunden)	Aussehen
Anodisch	70	25	30	dunkelgrau/matt
Kathodisch	100	50	60	silberglänzend, matt
Wechselstrom (50 Hz)	70	25	60	dunkelgrau, matt

Elektrodenabstand 1–2 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,8–1 m/sec,
pH der Lösung 6,5–7,5

In gleicher Weise kann eine Lösung von 200 g Natriumnitrat und 100 g Ammoniumnitrat je Liter verwendet werden. Die anodisch und die mit Wechselstrom erhaltenen matten Oberflächen sind jedoch hier etwas heller grau.

Beispiel 2

Elektrolyt: 250 g/l Kaliumchlorid in enthärtetem Wasser

Schaltung	Stromdichte (A/dm ²)	Temp. (°C)	Zeit (Sekunden)	Aussehen
Anodisch	100	25	30	mattgrau
Kathodisch	100	50	60	matt-glänzend
Wechselstrom (50 Hz)	100	25	30	matt, dunkelgrau

Elektrodenabstand 5 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,3–0,4 m/sec,
pH der Lösung 6–8.

Beispiel 3

Elektrolyt: 250 g/l Magnesiumchlorid in enthärtetem Wasser

Schaltung	Stromdichte (A/dm ²)	Temp. (°C)	Zeit (Sekunden)	Aussehen
Anodisch	100	25	30	dunkelgrau, matt
Kathodisch	100	25	30	kein Angriff, Oxidablagerung
Wechselstrom (50 Hz)	100	25	30	dunkelgrau, matt

Elektrodenabstand 5 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,3 m/sec,
pH der Lösung 6–8.

Calciumchlorid und Bariumchlorid verhalten sich ähnlich. Die Nitrate der genannten Metalle haben die gleiche Wirkung. Die Aufrauungen mit anodischer und Wechselstromschaltung sind jedoch heller grau als bei der Verwendung von Magnesiumsalz.

Beispiel 4

Elektrolyt: 250 g/l Natriumchlorid in enthärtetem Wasser

Schaltung	Stromdichte (A/dm ²)	Temp. (°C)	Zeit (Sekunden)	Aussehen
Anodisch	70–100	25	30	dunkelgrau, matt
Kathodisch	150	20	60	metallisch glänzend, matt
Wechselstrom (50 Hz)	70–100	25	60	dunkelgrau, matt

Elektrodenabstand 1 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,8 m/sec,
pH der Lösung 6–8.

Beispiel 5

Elektrolyt: 250 g/l Natriumnitrat in enthärtetem Wasser

Schaltung	Stromdichte (A/dm ²)	Temp. (°C)	Zeit (Sekunden)	Aussehen
Anodisch	100	25	30	matt, grau
Kathodisch	150	50	30	metallisch glänzend, matt
Wechselstrom (50 Hz)	100	25	60	matt, grau

Elektrodenabstand 5 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,3 m/sec,
pH der Lösung 6–8.

Bei anodischer und Wechselstromschaltung bildet sich ein schwacher oxidischer Belag, dieser wird bei einer anschliessenden Anodisierung abgelöst und stört daher nicht.

Beispiel 6

Elektrolyt: 100 g/l Natriumchlorid und
300 g/l Natriumnitrat in enthärtetem Wasser

Schaltung	Strom- dichte (A/dm ²)	Zeit (Sekun- den)	Temp. (°C)	Aussehen
Anodisch	100	30	30	hellgrau, matt
Kathodisch	150	30	60	silbrig glänzend, matt
Wechselstrom (50 Hz)	100	30	30	hellgrau matt

Elektrodenabstand 5 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,3 m/sec,
pH der Lösung 6–8.

Mit dem hier verwendeten Mischelektrolyten wurden im Gegensatz zu Beispiel 5 bei allen Schaltungsarten belagfreie Oberflächen erhalten.

Beispiel 7

Elektrolyt: 220 g/l Natriumchlorid und
50 g/l Natriumsulfat in enthärtetem Wasser

Schaltung	Strom- dichte (A/dm ²)	Zeit (Sekun- den)	Temp. (°C)	Aussehen
Anodisch	80	30	25	grau, matt
Kathodisch	150	60	50	silbrig glänzend, matt
Wechselstrom (50 Hz)	100	30	25	grau, matt

Elektrodenabstand 1 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,8 m/sec,
pH der Lösung 6–8.

Das während des Betriebs ausgefallene Aluminiumhydroxyd wurde kontinuierlich durch Druckfiltration aus dem Elektrolyten entfernt.

Beispiel 8

Die nach den Beispielen 1–7 aufgerauhten Aluminiumfolien werden in Schwefelsäure (130 g/l) anodisiert. Die Kathode ist eine Bleiplatte. Stromdichte 2,5 A/dm², Temperatur 25 °C, Einwirkzeit 3 Minuten. Badumwälzung durch Pressluft. Nach gründlichem Spülen mit Wasser und Trocknung kann die Platte beschichtet werden.

Beispiel 9

Die Beschichtung von aufgerauhten und ggf. noch anodisierten Aluminiumplatten erfolgt mit einer Lösung von 2% Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-sulfonsäureester des 2,3,4-Trihydroxy-benzophenons, 5% Novolak und 0,1% Polyvinylacetat in Äthylenglykolmonoäthyläther.

Bei dem Novolak handelt es sich um ein neutrales Phenolharz vom Novolaktyp mit einem Schmelzintervall von etwa 108 bis 118 °C. Bei dem Polyvinylacetat handelt es sich um ein

Harz, dessen Erweichungsbereich zwischen 140 und 160 °C liegt und das als 20%ige Lösung in Äthylacetat bei 20 °C eine Viskosität von 110–150 cP aufweist.

Die aufgetragene Lösung wird mit heisser Luft getrocknet.

Das so erhaltene Material kann ohne Nachteil mehrere Monate im Dunklen gelagert werden. Zum Gebrauch wird nach Belichtung unter einem geeigneten Diapositiv mit einer 3%igen wässrigen Trinatriumphosphatlösung entwickelt. Dabei werden die belichteten Schichtteile gelöst. Nach Abspülen mit Wasser und Überwischen mit 1%iger wässriger Phosphorsäure wird mit fetter Farbe eingefärbt. Mit einer nach Beispiel 7 vorbehandelten Offsetdruckform können nach der vorstehend beschriebenen Sensibilisierung etwa 50 000 Drucke in guter Qualität hergestellt werden.

Eine nach Beispiel 7 hergestellte und anschliessen nach Beispiel 8 anodisch oxydierte Druckform leistete, nach Beispiel 9 weiterverarbeitet, etwa 150 000 Drucke in guter Qualität.

Die Beschichtung und Verarbeitung kann auch in der in der DOS 1 447 011 beschriebenen Weise erfolgen.

Beispiel 10

Ein nach Beispiel 7 in anodischer Schaltung mit Gleichstrom aufgerauhtes Trägermaterial wird wie in Beispiel 8 mit einer anodischen Oxidschicht (ca. 3 g/m²) versehen. Dieses Material wird bei 80 °C 30 Sekunden mit einer wässrigen Lösung durch Tauchen behandelt, welche 1,5% Polyvinylphosphorsäure und 0,2% Vinylphosphorsäure enthält. Nach Abspülen mit Wasser und Trocknen wird mit der folgenden Lösung beschichtet:

0,8 Gew.-Teile eines Kondensats aus Paraformaldehyd und Diphenylamin-4-diazoniumchlorid, 0,5 Gew.-Teile Polyvinylacetat in 100 Gew.-Teilen Äthylenglykolmonomethyläther.

Nach Trocknen mit heisser Luft wird zur Herstellung der Druckform unter einem photographischen Negativ belichtet und mit einer wässrigen Lösung von 4% Gummi arabicum und 2% Magnesiumnitrat entwickelt. Die nicht vom Licht gehärteten Stellen der Schicht werden vom Entwickler entfernt. Nach Überwischen der Platte mit fetter Farbe können von dieser Druckform hohe Auflagen in sehr guter Qualität gedruckt werden.

Beispiel 11

Elektrolyt: 250 g/l Ammoniumchlorid in teilenthärtetem Wasser

Schaltung	Strom- dichte (A/dm ²)	Temp. (°C)	Zeit (Sekun- den)	Aussehen
Anodisch	70	25	30	dunkelgrau, matt
Kathodisch	70	50	30	kein Angriff
Wechselstrom	70	25	30	dunkelgrau, matt

Elektrodenabstand 5 cm,
Elektrolytgeschwindigkeit 0,3 m/sec,
pH der Lösung 4,5–5.

Mit Ammoniumnitrat werden ähnliche Ergebnisse erhalten. Die Oberflächen sind jedoch heller grau.