

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **79100695.0**

⑤① Int. Cl.²: **C 25 D 11/04**

②② Anmeldetag: **08.03.79**

C 25 D 11/08, B 41 N 3/00
G 03 F 7/00

③⑩ Priorität: **16.03.78 DE 2811396**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.10.79 Patentblatt 79/21

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
KALLE, Patentabteilung Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

⑦② Erfinder: **Usbeck, Gerhard, Dr.**
Im Nachschatten 10
D-6200 Wiesbaden-Nordenstadt(DE)

⑤④ **Verfahren zur anodischen Oxidation von Aluminium und dessen Verwendung als Druckplatten-Trägermaterial.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anodischen Oxidation von band-, folien- oder plattenförmigem Material aus Aluminium oder seinen Legierungen in einem wäßrigen Elektrolyten, der Schwefelsäure und Aluminiumionen enthält; das Material kann auch vor Durchführung der anodischen Oxidation mechanisch, chemisch oder elektrochemisch aufgeraut werden. Die anodische Oxidation des Materials erfolgt in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 25 bis 100 g/l und an Aluminiumionen von 10 bis 25 g/l, bei einer Stromdichte von 4 bis 25 A/dm² und bei einer Temperatur von 25° bis 65°C. Das Verfahren findet insbesondere bei der Herstellung eines band-, folien- oder plattenförmigen Druckplatten-Trägermaterials Verwendung, danach können diese Trägermaterialien beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder beim Verbraucher selbst mit einer lichtempfindlichen Masse beschichtet werden. Diese lichtempfindlichen Schichten sind gegebenenfalls angefärbt und enthalten bevorzugt Diazoverbindungen, Diazochinone, Diazomischkondensate oder photopolymerisierbare Verbindungen.

EP 0 004 569 A1

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

Hoe 78/K 011

Wiesbaden-Biebrich, 5. März 1979
WLK-Dr.I.-db

Verfahren zur anodischen Oxidation von Aluminium und dessen Verwendung
als Druckplatten-Trägermaterial

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur anodischen Oxidation von Aluminium, die Verwendung des danach hergestellten Materials als Druckplatten-Trägermaterial und ein Verfahren zur Herstellung eines Druckplatten-Trägermaterials.
- 10 Bei der Bearbeitung von Aluminium oder seinen Legierungen, beispielsweise in Form von Bändern, Folien oder Platten, zeichnete sich in den letzten Jahrzehnten ein Trend zur steten Verbesserung der Aluminiumoberfläche ab, um diese für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete vorzubereiten. Zu den verschiedensten Eigenschaften, die dabei in Bezug auf die Oberfläche
- 15 erzielt werden sollen, zählen beispielsweise: Korrosionsbeständigkeit, Aussehen, Dichte, Härte, Verschleißfestigkeit, Aufnahmefähigkeit und Haftung für Lack- oder Kunstharzüberzüge, Färbbarkeit, Glanz usw.. Dabei verlief die Entwicklung von walzblankem Aluminium ausgehend über chemische, mechanische und elektrochemische Oberflächen-Behandlungs-
- 20 verfahren, wobei auch Kombinationen der verschiedenen Verfahren in der Praxis Anwendung finden.
- Insbesondere bei der Bearbeitung von solchem band-, folien- oder plattenförmigen Material aus Aluminium oder seinen Legierungen, das als Träger-
- 25 material für (Flachdruck-)Druckplatten Verwendung finden soll, hat sich als vorläufiger Abschluß der technischen Entwicklung die Kombination einer meist mechanischen oder elektrochemischen Aufrauhstufe mit einer nachfolgenden Behandlungsstufe durch anodische Oxidation der aufgerauhten Aluminiumoberfläche durchgesetzt. Es können
- 30 jedoch auch - je nach gewünschter Druckauflage der behandelten Druckplatte - anodische Oxidationen auf solchen Aluminium-

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

- 2 -

materialien durchgeführt werden, die keiner separaten Auf-
rauhbehandlung unterworfen worden sind, sie müssen dann
lediglich eine Oberfläche aufweisen, auf die eine haftfeste
Aluminiumoxidschicht durch die anodische Oxidation aufge-
5 bracht werden kann.

Anodische Schichten auf (Flachdruck-)Druckplatten eignen
sich vor allem zur besseren Führung des Feuchtwassers
(= erhöhte Hydrophilie) und zur Erhöhung des Widerstandes
10 gegen Abrieb und damit beispielsweise zur Verhinderung des
Verlustes von druckenden Teilen auf der Oberfläche während
des Druckvorganges und weisen außerdem beispielsweise eine
erhöhte Haftfestigkeit gegenüber der lichtempfindlichen
Schicht auf.

15 Aufgrund ihrer natürlichen Porosität weisen konventionelle
anodische Schichten jedoch auch Nachteile auf. Diese sind
eine je nach den Anodisierbedingungen erhöhte Anfälligkeit
gegen Alkali, das sich beispielsweise in den üblichen Medien,
20 die zur Entwicklung der lichtempfindlichen Schichten dienen,
oder im Feuchtwasser befinden kann, sowie eine mehr oder
weniger starke irreversible Absorption von Stoffen aus der
aufgebrachten Beschichtung. Diese Absorption kann dann
zur sogenannten "Schleierbildung" führen, d. h. einer Ver-
25 färbung der Oxidschicht, die nach der Entwicklung der be-
lichteten lichtempfindlichen Schicht in den dann bildfreien
Teilen der Druckplatte sichtbar wird. Besonders deutlich
wird diese "Schleierbildung" bei der häufig erforderlichen
chemischen Korrektur z. B. zur Entfernung von Filmkanten
30 des Druckbildes, wobei die den Schleier verursachenden

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 -

- Stoffe auch aus der Tiefe der Oxidschicht herausgelöst werden. Die korrigierten Stellen erscheinen so als helle Flächen auf einem getönten Grund. Die Alkaliempfindlichkeit und die erwähnten Korrekturflecken führen im ungünstigsten Fall zu Schwierigkeiten beim Drucken, die sich durch Neigung der Druckplatten zum Tönen an ihren bildfreien Stellen und durch eine verminderte Auflagenleistung der Druckplatten auswirken können.
- 10 Aus dem Stand der Technik sind die folgenden beiden Standardmethoden zur anodischen Oxidation von Aluminium in H_2SO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten bekannt (siehe dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Francke Verlag - Bern, 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, Seite 395 ff. und Seiten 518/519; W. Hübner und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3. Auflage, Seite 137 ff.), wobei sich H_2SO_4 als die für die meisten Anwendungsgebiete brauchbarste Elektrolytsäure herausgestellt hat:
- 1 Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise 231 g H_2SO_4 pro 1 ltr. Lösung bei 10° bis 22° C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm² während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis 10 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 100 g H_2SO_4 /ltr.) verringert oder auch auf 30 Gew.-% (365 g H_2SO_4 /ltr.) und mehr erhöht werden. Durch die bei der anodischen

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

- 4 -

- Oxidation aus Al-Atomen entstehenden Al^{3+} -Ionen befindet sich im wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten auch immer ein bestimmter Anteil an Al^{3+} -Ionen, der jedoch möglichst konstant gehalten wird, um reproduzierbare Ergebnisse hinsichtlich der Schichteigenschaften zu erzielen. Diese Konstanthaltung der Al^{3+} -Ionenkonzentration wird durch eine kontinuierliche Elektrolytregeneration erreicht, wobei der Al^{3+} -Ionengehalt im Bereich von etwa 8 bis 12 g Al^{3+} /ltr. gehalten wird. Die Erschöpfung eines für das genannte Verfahren geeigneten wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten tritt spätestens bei etwa 15 bis 18 g Al^{3+} /ltr. ein, wobei Werte von mehr als 12 g Al^{3+} /ltr. bereits in der Praxis möglichst vermieden werden.
- 2 Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von 166 g H_2SO_4 (oder 231 g H_2SO_4) / ltr. bei einer Betriebstemperatur von 0° bis 5° C, bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm², einer steigenden Spannung von etwa 25 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V gegen Ende der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

Beide Verfahren liefern zwar für viele Anwendungsgebiete brauchbare Oxidschichten auf Aluminium, weisen jedoch beispielsweise bei ihrer Anwendung für die Herstellung von Trägermaterialien für Druckplatten einige Nachteile auf. Dazu zählen einerseits die erhöhte Anfälligkeit der danach erzeugten Schichten gegen Alkali und die "Schleierbildung" und andererseits die insbesondere bei der "Hartanodisierung"

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

- 5 -

aufzuwendende Energie zum Erreichen und Konstanthalten der niedrigen Elektrolyttemperaturen und die für die ökonomisch günstige kontinuierliche Anodisierung von Aluminium relativ hohen Verweilzeiten des Aluminiums im Elektrolyten.

5

Weiterhin sind aus dem Stand der Technik einige modifizierte Anodisierverfahren bekannt, bei denen entweder spezielle Änderungen in den Anodisierbedingungen oder in den Badzusammensetzungen vorgenommen werden. Dazu zählen beispielhaft die folgenden Schriften:

15 In der DE-OS 14 96 711 wird ein Verfahren zur anodischen Oxidation von u. a. Aluminium beschrieben, bei dem in einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Temperatur von nicht über $20^\circ C$ unter Anwendung einer Stromdichte von mehr als $20 A/dm^2$, zweckmäßig jedoch von mehr als $80 A/dm^2$, die Werkstücke unter gleichzeitiger Unterkühlung anodisiert werden.

20 Das Verfahren zur anodischen Oxidation von Druckplatten-Trägermaterialien aus Aluminium gemäß der DE-OS 23 28 606 wird mit einem wäßrigen Elektrolyten von etwa 15 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 165 g H_2SO_4 /ltr.) bei mehr als $70^\circ C$, einer Stromdichte von $16,1 A/dm^2$ bis $108 A/dm^2$ während 10 sec
25 bis 60 sec durchgeführt. Der anodischen Oxidation kann eine elektrochemische Aufrauung vorangehen oder eine weitere chemische Behandlungsstufe nachgeschaltet werden.

Ausgehend vom erkannten Problem der "Schleierbildung" bei
30 üblichen anodischen Oxidationsverfahren (siehe Gleichstrom-

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

- 6 -

Schwefelsäure-Verfahren, weiter oben) wird in der DE-OS
22 48 743 ein wäßriger H_2SO_4 enthaltender Elektrolyt für
die Herstellung von Druckplatten-Trägermaterialien von
etwa 10 bis 35 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 106 bis 435 g H_2SO_4 / ltr.)
5 beschrieben, der bei 20 bis 40° C, einer Stromdichte von
4 bis 15 A/dm² und einer relativen Lineargeschwindigkeit
gegen den Aluminiumstreifen von mindestens 2 m/min zur
Anwendung gebracht wird.

10 Aus der CH-PS 171 733 ist ein Verfahren zur anodischen
Oxidation des Aluminiums bekannt, bei dem ein wäßriger
Elektrolyt eines Gehalts von 35 bis 60 Gew.-% H_2SO_4
(d. h. mehr als 435 g H_2SO_4 / ltr.) bei einer Stromdichte
von 0,32 bis 1,08 A/dm², bei einer Temperatur von 18 bis
15 30° C und mit einem Zusatz von 2 bis 3 % Aluminiumsulfat
(ca. 1,6 bis 2,4 g Al^{3+} / ltr.) verwendet wird.

In der CH-PS 161 851 wird ein Verfahren zur anodischen
Oxidation von Aluminium beschrieben, bei dem in einem
20 wäßrigen Elektrolyten aus beispielsweise 900 g Aluminium-
sulfat (ca. 3,95 g Al^{3+} / ltr.), 13,5 ltr. H_2O und 4,5 ltr.
 H_2SO_4 (ca. 450 g H_2SO_4 / ltr.), bei einer Stromdichte von
0,1 bis 0,35 A/dm², bei einer Temperatur von 15 bis 32° C
und während 15 bis 50 min elektrolysiert wird.

25

Das Verfahren zur Erzeugung einer korrosionsfesten Schicht
hoher Verschleißfestigkeit auf Aluminiumlegierungen mit
etwa 6 % Cu-Gehalt nach der DE-AS 12 57 523 wird in einem
wäßrigen Elektrolyten aus 240 bis 300 g H_2SO_4 / ltr., einem
30 Gehalt von mindestens 50 g Al_2O_3 / ltr. (ca. 27 g Al^{3+} /ltr.)

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 -

und einer Stromdichte von 1 bis 12 A/dm² während etwa 30 min durchgeführt.

5 Harte Schichten einer Stärke von 100 bis 180 µm werden gemäß der DE-OS 12 33 472 bei einer Temperatur von etwa 15° C bis 20° C in einem Bad aus 250 bis 300 g Aluminiumsulfat / ltr., 30 bis 40 g Oxalsäure / ltr. und 7 bis 20 g Glycerin / ltr. auf Aluminium mit einer Stromdichte von 2,5 bis 3 A/dm² während 1 bis 2,5 Std. erzeugt.

10

Aus der DE-OS 22 51 710 (= GB-PS 1 410 768) ist ein Verfahren zur Herstellung von Druckplatten-Trägermaterialien bekannt, bei dem z. B. eine flache Aluminiumplatte nach mechanischer Aufrauung in einem wäßrigen Elektrolyten aus 30 % H₂SO₄ 15 (ca. 365 g H₂SO₄ / ltr.) und 20 g Aluminiumsulfat / ltr. (ca. 1,6 g Al³⁺/ltr.) während 6 min bei einer Stromdichte von 4 A/dm² anodisch oxidiert wird.

20 Alle bekannten Verfahren sind jedoch entweder nur für die Erzeugung dicker Aluminiumoxidschichten geeignet oder liefern auch nur Schichten, die insbesondere die an einen (Flachdruck-) Druckplatten-Träger gestellten Anforderungen nicht erfüllen können.

25 Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von anodisch oxidiertem Aluminium vorzuschlagen, mit dem abriebfeste, alkaliresistente, wenig poröse Aluminiumoxidschichten in ausreichender Stärke bei ökonomisch vertretbaren Energiekosten auf Aluminiumbändern, -folien oder -platten 30 erzeugt werden können.

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

- 8 -

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur anodischen Oxidation von band-, folien- oder plattenförmigem Material aus Aluminium oder seinen Legierungen in einem wäßrigen, Schwefelsäure und Aluminiumionen enthaltenden Elektrolyten, gegebenenfalls nach vorhergehender mechanischer, chemischer oder elektrochemischer Aufrauhung. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Material in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 25 bis 100 g/ltr. und an Aluminiumionen von 10 bis 25 g/ltr., bei einer Stromdichte von 4 bis 25 A/dm² und bei einer Temperatur von 25° bis 65° C anodisch oxidiert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform dient dieses Verfahren mit den angegebenen Merkmalen zur Herstellung eines band-, folien- oder plattenförmigen Druckplatten-Trägermaterials. In den weiteren Ausführungen ist unter dem Begriff Druckplatte in der Regel eine Druckplatte für den Flachdruck zu verstehen, die in der Hauptsache aus einem flächigen Träger aus einem oder mehreren Materialien und einer oder mehreren darauf angebrachten ebenfalls flächigen lichtempfindlichen Schichten besteht.

Beide Verfahren werden insbesondere in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 30 bis 75 g/ltr. und an Aluminiumionen von 15 bis 20 g/ltr., bei einer Stromdichte von 6 bis 15 A/dm² und bei einer Temperatur von 40° bis 55° C ausgeführt.

Als Metallbasis für das band-, folien- oder plattenförmige Material wird Aluminium oder eine seiner Legierungen verwendet. Darunter sind bevorzugt (auch in den nachfolgenden Beispielen 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

- 9 -

- "Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h.
bestehend aus $\geq 99,5$ % Al und den folgenden zulässigen
Beimengungen von (maximale Summe von 0,5 %) 0,3 % Si,
0,4 % Fe, 0,03 % Ti, 0,02 % Cu, 0,07 % Zn und 0,03 %
5 sonstigem, oder

- "Al-Legierung 3003" (vergleichbar mit DIN-Werkstoff
Nr. 3.0515), d. h. bestehend aus $\geq 98,5$ % Al, den
Legierungsbestandteilen 0 bis 0,3 % Mg und 0,8 bis
10 1,5 % Mn und den folgenden zulässigen Beimengungen
von 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 0,2 % Ti, 0,2 % Zn, 0,1 %
Cu und 0,15 % sonstigem

zu verstehen.

15

Der Elektrolyt wird aus konz. H_2SO_4 , Wasser und einem
zugewetzten Aluminiumsalz, insbesondere Aluminiumsulfat,
so hergestellt, daß er auf 1 ltr. Elektrolyt bezogen 25
bis 100 g H_2SO_4 , bevorzugt 30 bis 75 g H_2SO_4 , und 10 bis
20 25 g in Lösung befindliche Al^{3+} -Ionen, bevorzugt 15 bis
20 g Al^{3+} -Ionen, enthält. Die Konzentrationsbereiche der
Elektrolytbestandteile werden in regelmäßigen Abständen
überprüft, da sie für einen optimalen Verfahrensverlauf
eine ausschlaggebende Bedeutung haben, und diskontinuierlich
25 oder bevorzugt kontinuierlich wird der Elektrolyt dann
regeneriert. Ausführliche Angaben zur Herstellung, Über-
wachung und Regenerierung von Elektrolyten bei der ano-
dischen Oxidation von Aluminium können aus W. Hübner,
C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des
30 Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3. Auflage,

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

- 10 -

Seite 141 bis 148 und Seite 154 bis 157 entnommen werden, dort sind auch grundsätzliche Hinweise über die Arbeitsweise bei der anodischen Oxidation von Aluminium zu finden (Seite 149 und Seite 150).

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder insbesondere kontinuierlich durchgeführt werden. Für die Durchführung der kontinuierlichen Verfahrensweise eignet sich beispielsweise eine Vorrichtung wie sie in der DE-AS
10 22 34 424 (= US-PS 3.871.982) beschrieben wird. Diese Vorrichtung weist eine mit dem Elektrolyten gefüllte Behandlungswanne, je eine Eintritts- und Austrittsöffnung für das zu behandelnde Band in den beiden Stirnwänden der Wanne unterhalb des Flüssigkeitsspiegels des Elektrolyten, min-
15 destens eine oberhalb des Metallbandes angeordnete Elektrode und Einrichtungen zur Erzeugung eines raschen Elektrolytstroms zwischen dem Transportweg des Bandes und der Elektrodenoberfläche auf. Der Elektrolytstrom wird durch je eine entlang jeder Wannen-Stirnwand angeordnete, glockenartige Kammer
20 erzeugt, die einen Überlauf für den Elektrolyten mit einer Flüssigkeitsableitung in einen unterhalb der Wanne befindlichen Reservebehälter, einen gegenüber der Außenluft abgeschlossenen Gasraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels und eine in diesem Gasraum beginnende, mit einer Absaugpumpe
25 verbundene Gasleitung enthält. Außerdem weist diese Vorrichtung noch eine Pumpe zum Fördern des Elektrolyten aus dem Reservebehälter in die Wanne auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so ausgeführt,
30 daß die Behandlungsdauer der anodischen Oxidation - d. h.

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 Aufenthalt eines Oberflächenpunktes im Einflußbereich der Elektrode(n) - sich im Bereich von 5 bis 60 sec, bevorzugt von 10 bis 35 sec, bewegt. Dabei können dann Schichtgewichte an Aluminiumoxid im Bereich von 1 bis 10 g/m²

- 5 (entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,0 µm), bevorzugt von etwa 2 bis 4 g/m², erhalten werden.

- Bei der praktischen Durchführung der Erfindung ist eine gute Elektrolytumwälzung erforderlich. Diese kann entweder durch
- 10 Rühren oder durch Umpumpen des Elektrolyten erzeugt werden. Dabei ist bei kontinuierlicher Durchführung (siehe z. B. DE-AS 22 34 424) darauf zu achten, daß der Elektrolyt möglichst parallel zum zu behandelnden Band unter turbulenten Strömung mit hoher Geschwindigkeit unter Gewährleistung
- 15 eines guten Stoff- und Wärmeaustauschs geführt wird. Die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten relativ zum Band beträgt dann zweckmäßig mehr als 0,3 m/sec. Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Strom-
- 20 arten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom o. ä.) eingesetzt werden.

- Dem erfindungsgemäßen Verfahren zur anodischen Oxidation von Aluminium können auch - dies insbesondere bei der Aus-
- 25 führungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Druckplatten-Trägermaterials - eine oder mehrere Vorbehandlungsstufen, insbesondere eine Aufrauhstufe, vorangestellt werden. Dabei wird unter Vorbehandeln entweder eine mechanische Oberflächenbehandlung durch Schleifen, Polieren,
- 30 Bürsten oder Strahlen, eine chemische Oberflächenbehandlung

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 -

zum Entfetten, Beizen oder Mattieren oder eine elektro-
chemische Oberflächenbehandlung durch Einwirkung des elek-
trischen Stroms (meistens von Wechselstrom) in einer Säure
wie HCl oder HNO₃ verstanden. Unter diesen Vorbehandlungs-
5 stufen führen insbesondere die mechanische und elektro-
chemische Behandlung der Oberflächen des Aluminiums zu auf-
gerauhten Oberflächen. Die mittlere Rauhtiefe R_z liegt dabei
im Bereich von etwa 1 bis 15 μm , insbesondere im Bereich von
4 bis 8 μm .

10

Die Rauhtiefe wird dabei nach DIN 4768 in der Fassung vom
Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe R_z ist dann das
arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf anein-
andergrenzender Einzelmeßstrecken. Die Einzelrauhtiefe ist
15 definiert als der Abstand zweier Parallelen zur mittleren
Linie, die innerhalb der Einzelmeßstrecke das Rauheits-
profil am höchsten bzw. am tiefsten Punkt berühren. Die
Einzelmeßstrecke ist der fünfte Teil der senkrecht auf die
mittlere Linie projizierten Länge des unmittelbar zur Aus-
20 wertung benutzten Teils des Rauheitsprofils. Die mittlere
Linie ist die Linie parallel zur allgemeinen Richtung des
Rauheitsprofils von der Form des geometrisch-idealen Profils,
die das Rauheitsprofil so teilt, daß die Summen der werkstoff-
erfüllten Flächen über ihr und der werkstofffreien Flächen
25 unter ihr gleich sind.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren zur anodischen Oxidation von
Aluminium können auch - dies ebenfalls insbesondere bei der
Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Her-
30 stellung eines Druckplatten-Trägermaterials - eine oder

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 -

mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden, beispielsweise eine Tauchbehandlung des Materials
5 in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-PS 16 21 478, eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-AS 14 71 707 (= US-PS 3.181.461) oder eine elektrochemische Behandlung (Anodisierung) in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der
10 DE-OS 25 32 769 (= US-PS 3.902.976). Diese Nachbehandlungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits für viele Anwendungsgebiete ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten
15 bleiben.

Als Anwendungsgebiet für ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidiertes und gegebenenfalls noch vor- und/oder nachbehandeltes Material kommt insbesondere
20 seine Verwendung als Trägermaterial bei der Herstellung von eine lichtempfindliche Schicht tragenden Druckplatten in Frage. Dabei wird entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder beim Beschichten eines Trägermaterials beim Verbraucher das Trägermaterial mit einer der
25 folgenden lichtempfindlichen Massen beschichtet:

Als lichtempfindliche Schichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Belichten, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine
30 bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann.

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

- 14 -

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965" beschrieben werden:
5 die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden
10 Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (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
15 zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten.

20 Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:

25 Positiv arbeitende o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphthochinondiazid-Verbindungen, die beispielsweise in den DE-PSen 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233, 1 109 521, 1 114 705, 1 118 606, 1 120 273 und 1 124 817 beschrieben
30 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

- 15 -

Negativ arbeitende Kondensationsprodukte aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamin-diazoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise in den DE-PSen
5 596 731, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401, 1 142 871, 1 154 123, den US-PSen 2 679 498 und 3 050 502 und der GB-PS 712 606 beschrieben werden.

Negativ arbeitende Mischkondensationsprodukte aromatischer
10 Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der DE-OS 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen Typen $A(-D)_n$ und B verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese Symbole wie folgt definiert:

15 A ist der Rest einer mindestens zwei aromatische carbo- und/oder heterocyclische Kerne enthaltenden Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist. D ist eine an ein aromatisches Kohlenstoffatom von A gebundene
20 Diazoniumsalzgruppe; n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10; und B der Rest einer von Diazoniumgruppen freien Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position des Moleküls zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist.

25

Positiv arbeitende Schichten nach der DE-OS 26 10 842, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder
30 eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel 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
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

- 16 -

Negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren 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 den US-PSen 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-OSen 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird. Als Photoinitiatoren eignen sich u. a. Benzoin, Benzoin-ether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Cellulose-ether.

Zusammengefaßt kann also in überraschender Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein anodisch oxidiertes band-, folien- oder plattenförmiges Material aus Aluminium oder seinen Legierungen erzeugt werden, das eine abriebfeste, alkaliresistente und wenig poröse Oberfläche in für viele Anwendungsgebiete ausreichender Stärke aufweist. Insbesondere zeigt ein nach diesem Verfahren hergestelltes und mit einer lichtempfindlichen Schicht versehenes Druckplatten-Trägermaterial keine oder eine zumindest verringerte "Schleierbildung". Dieses Ziel konnte im erfindungsgemäßen Verfahren erreicht werden durch die Kombination von in der Fachwelt für die Erreichung dieses Ziels eher als abträglich beurteilten Verfahrens-Merkmalen, nämlich der Anwendung einer niedrigen H_2SO_4 -Konzentration, einer hohen Al^{3+} -Ionenkonzentration.

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 -

tration, einer relativ hohen Elektrolyttemperatur, einer hohen Stromdichte und einer hohen Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten. Es ist zwar möglich, daß einzelne der Merkmale des Verfahrens in bestimmten Teilbereichen bereits
5 bekannt geworden sind, dies gilt jedoch nicht für die Kombination aller Merkmale. Trotz der relativ hohen Elektrolyttemperatur bewegt sich das Rücklösevermögen des Elektrolyten in der Größenordnung von eher bei niedrigeren Elektrolyttemperaturen zu beobachtenden Werten. Ebenso bleiben die
10 bei der höheren Stromdichte oftmals befürchteten "Verbrennungen" des Aluminiumoxids überrascherweise aus.

Prozentangaben in den folgenden Beispielen sind auf das Gewicht bezogen, Gew.-Teile stehen zu Vol.-Teilen im gleichen
15 Verhältnis wie kg zu ltr. Bei der Beurteilung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Aluminiummaterialien werden die folgenden Standardmethoden herangezogen:

- 20 - Bestimmung des Flächengewichts von Aluminiumoxidschichten durch chemisches Ablösen (nach DIN 50 944 in der Ausgabe vom März 1969): Die Aluminiumoxidschicht wird durch eine Lösung aus 37 ml H_3PO_4 (Dichte von 1,71 g/ml bei 20° C entsprechend 85 % H_3PO_4), 20 g CrO_3 und 963 ml H_2O dest.
25 bei 90 bis 95° C während 5 min vom Grundmetall abgelöst und der dabei entstehende Gewichtsverlust durch Wiegen der Probe vor und nach dem Ablösen bestimmt. Aus dem Gewichtsverlust und dem Gewicht der mit der Schicht bedeckten Oberfläche wird das Flächengewicht der Schicht
30 berechnet und in g/m² angegeben.

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

- 18 -

- Prüfung der Güte der Verdichtung anodisch erzeugter Oxidschichten im Anfärbeversuch (angelehnt an DIN 50 946 in der Ausgabe vom Juni 1968): Diese qualitative Meßmethode läßt insbesondere in Kombination mit einer
5 nachfolgenden quantitativen Farbortbestimmung Aussagen darüber zu, ob und in welchem Ausmaß die anodisch oxidierte Oberfläche eines Aluminiummaterials zur "Schleierbildung" neigt. Zur Messung wird ein flächiger Materialabschnitt von 5 cm · 12 cm hälftig während 20 min in
20 eine Lösung von 0,5 g/ltr. an Aluminium-Blau (^R Solway Blue BN 150 der ICI) in H₂O dest. bei 40° bis 45° C eingetaucht, mit H₂O dest. abgespült und getrocknet. Der Grad der Anfärbung ist ein Maß für die Güte der Verdichtung. Je weniger Farbstoff aufgenommen worden
15 ist, desto besser ist die Verdichtung, d. h. je weniger neigt die untersuchte Oberfläche zur "Schleierbildung".

- Farbortbestimmung (nach DIN 5033 Blatt 1 vom Juli 1962, Blatt 3 vom April 1954, Blatt 6 vom September 1964 und
20 Blatt 7 vom Oktober 1966): Dabei werden die Farbmaßzahlen für den ungefärbten und den angefärbten Teil der Probe (angefärbt mit Aluminium-Blau) bestimmt. Als Normlichtart wird die Normlichtart C (spektrale Strahlungsverteilung einer gasgefüllten Wolfram-Glühlampe der Verteilungs-
25 temperatur von 2854 K) verwendet und die drei Farbwerte der zu messenden Farbvalenz bestimmt. Als Ergebnis können die trichromatischen Farbmaßzahlen des Normvalenz-Systems angegeben werden, in der Praxis genügt (zumindest im vorliegenden Falle) häufig bereits die Angabe eines Norm-
30 farbwertes oder Normfarbwertanteils. Bei der Farbort-

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

- 19 -

bestimmung der Probe ist dann die Differenz zwischen den Normfarbwertanteilen x_I des ungefärbten Teils der Probe und x_{II} des angefärbten Teils der Probe ein Maß für die Verdichtung der Oberfläche, d. h. je größer der Differenzwert desto weniger dicht ist die Oberfläche und desto eher tritt die "Schleierbildung" auf.

- Prüfung der Alkaliresistenz der Oberfläche (nach US-PS 3 940 321, Spalten 3 und 4, Zeilen 29 bis 68 und Zeilen 1 bis 8): Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxidschicht gilt die Auflösegeschwindigkeit der Schicht in sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösegeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen einer Lösung aus 500 ml H_2O dest., 480 g KOH und 80 g Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink, was an einer Schwarzfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist.

Beispiel 1

- Walzblankes Aluminiumband der Dicke 0,3 mm wird mit einer alkalischen Beizlösung (einer wäßrigen Lösung aus 20 g NaOH pro Ltr. Lösung) bei erhöhter Temperatur von etwa 50 bis 70° C entfettet. Die elektrochemische Aufräuhung der Aluminiumoberfläche erfolgt in einer nach der Lehre der DE-AS 22 34 424 erstellten Apparatur mit Wechselstrom und in einem

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 -

HNO_3 enthaltenden Elektrolyten. Zur nachfolgenden anodischen Oxidation mit Gleichstrom wird eine gleichartige Einrichtung benutzt, jedoch erfolgt die Stromzuführung über eine Kontaktwalze.

5

Der Anodisierelektrolyt enthält 50 g H_2SO_4 /ltr. und 20 g Al^{3+} /ltr. Aluminiumionen, wobei die Al^{3+} -Ionenkonzentration durch Auflösen von 247 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ pro ltr. erzeugt wird. Bei einer Badtemperatur von 40° C und einer
10 Stromdichte von 10 A/dm² (Gleichstrom) lassen sich etwa 2,9 g/m² Aluminiumoxid in etwa 25 sec Anodisierzeit erhalten. Die Strömung in der oben genannten Apparatur ist für die Erzielung eines guten Stoff- und Wärmeaustausches turbulent, die Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten beträgt mehr
15 als 0,3 m/sec.

Zur Herstellung einer vorsensibilisierten Druckplatte aus diesem Material wird eine Lösung mit folgenden Bestandteilen verwendet:

20

0,58 Gew.-Teile des Veresterungsproduktes aus 1 Mol
2,2'-Dihydroxi-dinaphthyl-(1,1')-methan
und 2 Molen Naphthochinon-(1,2)-diazid-
(2)-5-sulfonsäurechlorid

25

1,16 Gew.-Teile des p-Cumylphenolesters der Naphthochinon-
(1,2)-diazid-(2)-4-sulfonsäure

30

6,92 Gew.-Teile Novolakharz (Erweichungspunkt 112 bis
118° C, Gehalt an phenolischen OH-Gruppen
14 Gew.-%)

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

- 21 -

0,08 Gew.-Teile Kristallviolettbase

0,26 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-4-sulfon-
säurechlorid

5

36,00 Gew.-Teile Ethylenglykol-mono-ethylether

47,00 Gew.-Teile Tetrahydrofuran

10

8,00 Gew.-Teile Butylacetat

Das auf dem anodisierten Träger aufgebracht Gewicht der lichtempfindlichen Schicht beträgt etwa 3 g/m².

15

Zur Herstellung einer Druckform wird in bekannter Weise belichtet und mit einer wäßrig alkalischen Lösung entwickelt. Mit einer so vorbereiteten Druckform lassen sich im Offsetverfahren zwischen 150.000 und 180.000 Drucke in guter Qualität herstellen.

20

Zur Messung der "Schleierbildungs"-Empfindlichkeit der Druckplatte wird diese vor Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht angefärbt.

25

Bei der Farbortbestimmung ergibt sich als Maß für die Farbannahme der Oberfläche eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $6,4 \times 10^3$.

Der Zinkat-Test ergibt eine Meßzeit von etwa 35 sec.

30

Die "Schleierbildung" des Druckplattenträgers ist gering und die Alkaliresistenz gut.

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

- 22 -

Beispiel 2

Walzblankes Aluminiumband der Dicke 0,3 mm wird nach den Angaben des Beispiels 1 alkalisch gebeizt und aufgerauht.
5 Die anschließende anodische Oxidation erfolgt in einer nach der Lehre der DE-AS 22 34 424 erstellten Apparatur mit einem Elektrolyt, der 100 g H_2SO_4 /ltr. und 20 g Al^{3+} /ltr. enthält. Bei 35° C Badtemperatur und einer Stromdichte von 10 A/dm² lassen sich in 25 sec 3 g/m² Aluminium-
10 oxid aufbauen.

Der Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $18 \cdot 10^3$, der Zinkattest eine Meßzeit von 24 sec.

15 Nach Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht nach den Angaben des Beispiels 1 können im Offsetverfahren zwischen 150.000 und 180.000 Drucke in guter Qualität erhalten werden.

Die "Schleierbildung" des Druckplattenträgers ist gering und
20 die Alkaliresistenz gut.

Beispiel 3

Walzblankes Aluminiumband der Dicke 0,3 mm wird nach den
25 Angaben des Beispiels 1 alkalisch gebeizt und elektrochemisch aufgerauht. Die anodische Oxidation erfolgt in einer nach der Lehre der DE-AS 22 34 424 erstellten Einrichtung. Der Elektrolyt enthält 30 g H_2SO_4 /ltr. und 15 g Al^{3+} /ltr.. Bei 35° C Badtemperatur und einer Stromdichte von 5 A/dm² läßt
30 sich eine Aluminiumoxidschicht von etwa 2,3 g/m² in 30 sec

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 -

aufbauen. Der Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $5 \cdot 10^3$, der Zinkattest eine Meßzeit von 55 sec.

5 Nach Beschichtung mit einer lichtempfindlichen Lösung nach Beispiel 1 können im Offsetverfahren über 100.000 Drucke in guter Qualität durchgeführt werden. Die "Schleierbildung" des Druckplattenträgers ist sehr gering und die Alkaliresistenz gut.

10 Erhöht man die Badtemperatur auf 55° C und die Stromdichte auf 9 A/dm², lassen sich etwa 3 g/m² Aluminiumoxid aufbauen. Die Farbwertanteil-Differenz im Färbetest steigt nur geringfügig auf $x_I - x_{II} = 8 \cdot 10^3$ an. Die Zinkattestzeit erhöht sich auf etwa 77 sec. Diese nicht vorhersehbare Verbesserung
15 der Alkaliresistenz bei höheren Badtemperaturen beweist deutlich den praktischen Nutzen der Erfindung.

Nach Beschichtung mit der im Beispiel 1 beschriebenen Lösung können im Offsetverfahren etwa 170.000 Drucke guter Qualität
20 hergestellt werden. Die kopierte Druckplatte zeigt nur eine sehr geringe "Schleierbildung".

Beispiel 4

25 Walzblankes Aluminiumband wird nach den Angaben des Beispiels 1 vorbehandelt und anodisch oxidiert. Die anodische Oxidation erfolgt aber in einem Elektrolyten der 75 g H₂SO₄/ltr. und 20 g Al³⁺/ltr. enthält.

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

- 24 -

Bei 40° C Badtemperatur und einer Stromdichte von 9 A/dm² lassen sich etwa 2,5 g/m² Aluminiumoxid aufbringen. Der Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $16 \cdot 10^3$, im Zinkattest werden 32 sec erreicht.

5

Nach Beschichtung mit der im Beispiel 1 beschriebenen Lösung lassen sich nach Kopieren und Entwicklung etwa 150.000 Drucke guter Qualität herstellen.

- 10 Die "Schleierbildung" des Druckplattenträgers ist gering und die Alkaliresistenz gut.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

- 15 Aluminiumbandabschnitte werden alkalisch gebeizt und elektrochemisch mit HNO₃ im Tankverfahren, ähnlich wie in der DE-AS 12 38 049 beschrieben, aufgerauht. Die anodische Oxidation erfolgt in einem Tank mit Aluminium oder Graphit als Kathodenmaterial. Zur Badumwälzung und Temperierung wird
20 über ein Heiz-Kühlsystem umgepumpt. Bei einer Konzentration von 125 g H₂SO₄/ltr. und einer maximalen Konzentration von 7 g Al³⁺/ltr. werden mit einer Stromdichte von 2,5 A/dm² in 180 sec bei 40° C etwa 2,5 bis 3 g/m² Aluminiumoxid erzeugt.

25

Der Färbetest liefert eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $36 \cdot 10^3$.

- 30 Das derart erzeugte Aluminiumoxid widersteht im Zinkattest dem Angriff der alkalischen Lösung nur 20 sec.

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 -

Nach der Beschichtung mit einer Lösung nach Beispiel 1 zeigt die kopierte Druckplatte auf dem Druckplattenträger eine kräftige Schleierbildung. D. h. bei einer höheren H_2SO_4 -Konzentration und einer niedrigeren Al^{3+} -Ionenkonzentration als im erfindungsgemäßen Verfahren können keine vergleichbar guten Aluminiumoxidschichten erzeugt werden.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

10 Aluminiumband der Stärke 0,3 mm wird nach den Angaben des Beispiels 1 alkalisch gebeizt, elektrochemisch aufgerauht und anodisch oxidiert. Die anodische Oxidation wird aber mit einem Elektrolyt von 150 g H_2SO_4 /ltr. und 5 g Al^{3+} /ltr. durchgeführt.

15

Bei 40° C Badtemperatur und einer Stromdichte von 12 A/dm² lassen sich in etwa 30 sec etwa 2,8 g/m² Aluminiumoxid aufbringen.

20 Der Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $27 \cdot 10^3$. Im Zinkattest ist die Oxidschicht bereits nach 22 sec durchdrungen.

25 Nach Beschichtung mit einer Lösung, entsprechend Beispiel 1, erhält man eine Druckplatte, die nach der Kopie eine kräftige Schleierbildung zeigt. Im Offsetverfahren lassen sich etwa 140.000 gute Drucke herstellen.

30 Steigert man bei der anodischen Oxidation die Temperatur auf 55° C und die Stromdichte auf 16 A/dm², so lassen sich

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

- 26 -

etwa 3,4 g/m² Oxid erzeugen. Der Färbetest erfährt eine Steigerung der Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ auf $42 \cdot 10^3$, während die Widerstandsfähigkeit im Zinkattest auf 16 sec zurückgeht. Im Beispiel 3 wird der erfindungs-
5 gemäß erzielbare Fortschritt in Färbetest (d. h. verringerte Schleierbildung) und Alkaliresistenz gezeigt bei einer ebenfalls gesteigerten Temperatur und Stromdichte.

Die nach Beispiel 1 lichtempfindlich beschichtete Unterlage
10 zeigt nach der Kopie eine sehr kräftige Schleierbildung. Die Druckauflage im Offsetverfahren erreicht nur etwa 95.000 Drucke in guter Qualität.

Beispiel 7

15

Walzblankes Aluminiumband der Dicke 0,3 mm wird nach den Angaben des Beispiels 1 mit einer alkalischen Lösung entfettet, elektrochemisch aufgerauht und anodisch oxidiert. Der Elektrolyt bei der anodischen Oxidation enthält dabei
20 50 g H₂SO₄/ltr. und 20 g Al³⁺/ltr. Bei 40° C Badtemperatur und 10 A/dm² Stromdichte können ca. 3 g/m² Oxid in 25 sec aufgebaut werden.

Durch Tauchen des Aluminiumträgers in eine 0,1 %ige wäßrige
25 Lösung von Polyvinylphosphonsäure (Molekulargewicht etwa 100.000) bei 60° C für 4 min wird die Oberfläche für die nachfolgende Sensibilisierung vorbereitet.

Die lichtempfindliche Beschichtung erfolgt mit 1,4 Gew.-Teilen
30 Mischkondensat aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazonium-

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 27 -

- sulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoximethyldiphenylether, hergestellt in 85 %iger wäßriger Phosphorsäure und als Mesitylensulfonat ausgefällt, 0,2 Gew.-Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat, 3 Gew.-Teilen Polyvinylbutyral, (enthaltend 69 bis
- 5 71 % Polyvinylbutyral-, 1 % Polyvinylacetat- und 24 bis 27 % Polyvinylalkoholeinheiten, die Viskosität einer 5 %igen Lösung in Butanol bei 20° C beträgt 20 - 30 m Pa·s), 80 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und 20 Vol.-Teilen Butylacetat. Die unter einem Negativ belichtete Diazo-Misch-
- 10 kondensatschicht wird mit einer Mischung aus 50 Gew.-Teilen Wasser, 15 Gew.-Teilen Isopropanol, 20 Gew.-Teilen n-Propanol, 12,5 Gew.-Teilen n-Propylacetat, 1,5 Gew.-Teilen Polyacrylsäure und 1,5 Gew.-Teilen Essigsäure entwickelt.
- 15 Von der so erhaltenen Druckform lassen sich sehr gute Drucke herstellen. Die bildfreien Stellen sind schleierfrei. Erfindungsgemäß hergestellte Oxidschichten lassen also die Anwendung von Methoden und Chemikalien, welche üblicherweise zur Verbesserung der Arbeitsweise von Negativschichten Anwendung
- 20 finden, uneingeschränkt zu.

Beispiel 8

- Ein nach den Angaben von Beispiel 1 vorbereitetes, aufgerauhtes
- 25 Aluminiumband wird in einem Elektrolyten aus 30 g H_2SO_4 /ltr. und 15 g Al^{3+} /ltr. anodisch oxidiert. Bei einer Badtemperatur von 55° C und einer Stromdichte von 8 A/dm² lassen sich so in 30 sec 2,7 bis 3 g/m² Aluminiumoxid aufbauen. Im Färbetest ergibt sich eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $12 \cdot 10^3$
- 30 und eine Zinkattestzeit von etwa 69 sec.

0004569

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

- 28 -

Zur lichtempfindlichen Beschichtung kann neben einer positiv arbeitenden Lösung, wie im Beispiel 1 beschrieben, auch eine negativ arbeitende Photopolymerlösung aus den folgenden Anteilen angewendet werden:

5

1,4 Gew.-Teile eines Mischpolymerisates aus Methylmethacrylat und Methacrylsäure mit dem mittleren Molgewicht 36.000 und der Säurezahl 95,

10

1,4 Gew.-Teile Pentaerythrit-triacrylat,

0,05 Gew.-Teile 9-Phenyl-acridin,

15

0,2 Gew.-Teile 1,6-Di-hydroxiethoxy-hexan,

0,02 Gew.-Teile des Phenazinfarbstoffes Supranolblau GL,

16,0 Gew.-Teile Methylethylketon.

20

Der mit dieser Photopolymerschicht in einer Menge von 5 g/m² versehene Aluminiumträger erhält noch eine Deckschicht von ca. 1 g/m², die aus folgender Lösung hergestellt wird:

25

2,0 Gew.-Teile Rohrzucker

1,0 Gew.-Teile Methylcellulose einer mittleren Viskosität von 50 c Pa · s

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 -

0,15 Gew.-Teile Saponin in

96,85 Vol.-Teilen Wasser.

- 5 Nach Belichtung und Entwicklung, entsprechend der in der DE-PS 1 193 366 angegebenen Weise, erhält man eine an den bildfreien Stellen schleierfreie Druckform mit hohen Druckleistungen.

10 Beispiel 9

- Ein Aluminiumband wird vorbehandelt und aufgerauht nach den Angaben des Beispiels 1. Anodisiert wird in einem Elektrolyten aus 100 g H_2SO_4 /ltr. und 20 g Al^{3+} /ltr. Bei 40° C Badtemperatur
15 und einer anodischen Stromdichte von 10 A/dm² können etwa 3 g/m² Aluminiumoxid in etwa 30 sec erzeugt werden. Dieses Oxid hat im Anfärbungsversuch eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $24 \cdot 10^3$.

- 20 Das Aufbringen einer lichtempfindlichen Beschichtung erfolgt mit einer negativ arbeitenden Lösung der folgenden Zusammensetzung:

100 Vol.-Teile Glykolmonomethylether

25

0,75 Gew.-Teile Benzochinon-(1,4)-diazid-(4)-2-
sulfonsäurenaphthylamid

0,75 Gew.-Teile N-(4'-Methylbenzolsulfonyl)-imino-2,5-
30 diethoxybenzochinon-(1,4)-diazid-4

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

- 30 -

0,02 Gew.-Teile Kristallviolettbase und

0,5 Gew.-Teile Harz, hergestellt in folgender Weise:

- 5 In eine Lösung von 36 g NaOH in 500 ml Wasser werden bei 50° C langsam 100 g feinpulverisierter Novolak eingestreut. Nachdem sich der Novolak gelöst hat, wird die Lösung zum Kochen erhitzt und im Verlauf von etwa 20 min mit 125 g gepulvertem Na-monochloracetat versetzt, worauf noch etwa
- 10 1,5 Std. weitergekocht wird. Eine möglicherweise auftretende Trübung wird durch Zusatz von möglichst wenig NaOH wieder in Lösung gebracht. Man verdünnt das Reaktionsgemisch dann mit der doppelten Menge Wasser von 40° C und macht es anschließend mit Salzsäure (1 : 2) schwach sauer. Das abgeschiedene Harz
- 15 wird filtriert, gründlich mit Wasser ausgezogen und bei 110° C getrocknet. Man erhält etwa 100 g eines Harzes mit 10 bis 11 % Carboxylgruppen, entsprechend einem Veresterungsgrad von 30 bis 34 %.
- 20 Der beschichtete Aluminiumträger wird getrocknet und anschließend unter einer negativen Filmvorlage belichtet. Für die Entwicklung des Bildes wird eine Lösung von 2 Gew.-Teilen Trinatriumphosphat und 4 Gew.-Teilen Dinatriumphosphat in 100 Vol.-Teilen Wasser verwendet. Die Platte wird nach er-
- 25 folgter Entwicklung mit Wasser gespült und dann auf ihrer Bildseite mit einer 1 %igen wäßrigen Phosphorsäure überwischt, anschließend mit fetter Farbe eingefärbt. Die erhaltene Druckform ist in ihren bildfreien Teilen gut, d. h. tonfrei, entschichtbar und schleierfrei. Von ihr lassen sich etwa 55.000
- 30 Drucke im Offsetverfahren in guter Qualität herstellen.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 31 -

Ein nach Beispiel 6 vorbereiteter Träger ist dagegen nach einer gleichartigen Beschichtung mit dieser lichtempfindlichen Masse und Belichtung, wie oben ausgeführt, nicht tonfrei entwickelbar, d. h. an den bildfreien Stellen ist
5 die nicht gehärtete lichtempfindliche Schicht mit Entwickler nur unvollkommen vom Träger zu entfernen.



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

Hoe 78/K 011

- 1 -

5. März 1979
WLK-Dr.I.-db

Patentansprüche

1. Verfahren zur anodischen Oxidation von band-, folien- oder plattenförmigem Material aus Aluminium oder seinen
5 Legierungen in einem wäßrigen, Schwefelsäure und Aluminiumionen enthaltenden Elektrolyten, gegebenenfalls nach vorhergehender mechanischer, chemischer oder elektrochemischer Aufrauhung, dadurch gekennzeichnet, daß das Material in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure
10 von 25 bis 100 g/l und an Aluminiumionen von 10 bis 25 g/l, bei einer Stromdichte von 4 bis 25 A/dm² und bei einer Temperatur von 25° bis 65° C anodisch oxidiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß das Material in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 30 bis 75 g/l und an Aluminiumionen von 15 bis 20 g/l, bei einer Stromdichte von 6 bis 15 A/dm² und bei einer Temperatur von 40° bis 55° C anodisch oxidiert wird.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung eines band-, folien- oder plattenförmigen Druckplatten-Trägermaterials durch anodische Oxidation von Aluminium oder seinen Legierungen in einem wäßrigen, Schwefelsäure und Aluminiumionen enthaltenden
25 Elektrolyten, gegebenenfalls nach vorhergehender mechanischer, chemischer oder elektrochemischer Aufrauhung, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 25 bis 100 g/l und an Aluminiumionen von 10 bis 25 g/l, bei einer Stromdichte von 4
30 bis 25 A/dm² und bei einer Temperatur von 25° bis 65° C anodisch oxidiert wird.

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 -

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß das Trägermaterial in einem Elektrolyten einer Konzen-
tration an Schwefelsäure von 30 bis 75 g/l und an Aluminium-
ionen von 15 bis 20 g/l, bei einer Stromdichte von 6 bis
5 15 A/dm² und bei einer Temperatur von 40° bis 55° C anodisch
oxidiert wird.

5. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1
oder 2 anodisch oxidierten Materials als Trägermaterial
10 bei der Herstellung von eine lichtempfindliche Schicht
tragenden Druckplatten.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die gegebenenfalls angefärbten lichtempfindlichen
15 Schichten Diazoverbindungen, Diazochinone, Diazomisch-
kondensate oder photopolymerisierbare Verbindungen
enthalten.



20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0004569

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 0695

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 79, Nr. 26, 31-12-1973, Seite 407, Nr. 152282n Columbus, Ohio, U.S.A. R. TOMINAGA et al.: "Obtaining film by anodic oxidation at high rate" & JP - A - 72 44 129 -- A <u>GB - A - 467 267 (JONES)</u> A <u>FR - A - 935 534 (MAGNETOS LUCIFER)</u> A <u>US - A - 4 022 670 (DEAN)</u> -----	1	C 25 D 11/04 C 25 D 11/08 B 41 N 3/00 G 03 F 7/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 25 D 11/04 11/06 11/08 B 41 N 3/00 1/08
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	20-06-1979	VAN LEEUWEN	