

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79102982.0

(22) Anmeldetag: 16.08.79

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 11/04**
C 25 D 11/08, B 41 N 3/00
G 03 F 7/00

(30) Priorität: 23.08.78 DE 2836803

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.03.80 Patentblatt 80/5

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Patentabteilung
Postfach 3540
Rheingaustrasse 190 D-6200 Wiesbaden 1(DE)

(72) Erfinder: **Usbeck, Gerhard, Dr.**
Im Nachtschatten 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, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthaltenden Elektrolyten; 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 150 g/l, an Phosphorsäure von 10 bis 50 g/l und an Aluminiumionen von 5 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 0 008 440 A2

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 054

- 1 -

13. August 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
15 für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete vorzubereiten.
Zu den verschiedensten Eigenschaften, die dabei in
Bezug auf die Oberfläche erzielt werden sollen, zählen
beispielsweise: Korrosionsbeständigkeit, Aussehen, Dichte,
Härte, Verschleißfestigkeit, Aufnahmefähigkeit und Haftung
20 für Lack- oder Kunstharzüberzüge, Färbbarkeit, Glanz usw..
Dabei verlief die Entwicklung von walzblankem Aluminium
ausgehend über chemische, mechanische und elektrochemische
Oberflächen-Behandlungsverfahren, wobei auch Kombinationen
der verschiedenen Verfahren in der Praxis Anwendung
25 finden.

- Insbesondere bei der Bearbeitung von solchem band-,
folien-oder plattenförmigen Material aus Aluminium oder
seinen Legierungen, das als Trägermaterial für (Flach-
30 druck-)Druckplatten Verwendung finden soll, hat sich als

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 -

- vorläufiger Abschluß der technischen Entwicklung die Kombination einer meist mechanischen oder elektrochemischen Aufrauhstufe mit einer nachfolgenden Behandlungsstufe durch anodische Oxidation der aufgerauhten
- 5 Aluminiumoberfläche durchgesetzt. Es können jedoch auch - je nach gewünschter Druckauflage der behandelten Druckplatte - anodische Oxidationen auf solchen Aluminiummaterialien durchgeführt werden, die keiner separaten Aufrauhbehandlung unterworfen worden sind, sie müssen dann
- 10 lediglich eine Oberfläche aufweisen, auf der eine genügend haftfeste Aluminiumoxidschicht durch die anodische Oxidation erzeugt werden kann, wobei diese ihrerseits eine gute Haftung für eine aufzubringende lichtempfindliche Schicht bieten sollte.
- 15 Anodische Schichten auf (Flachdruck-)Druckplatten eignen sich vor allem zur besseren Führung des Feuchtwassers (= erhöhte Hydrophilie) und zur Erhöhung des Widerstandes gegen Abrieb und damit beispielsweise zur Verhinderung des
- 20 Verlustes von druckenden Teilen auf der Oberfläche während des Druckvorganges und weisen außerdem beispielsweise eine erhöhte Haftfestigkeit gegenüber der lichtempfindlichen Schicht auf.
- 25 Aufgrund ihrer natürlichen Porosität weisen konventionelle anodische Schichten jedoch auch Nachteile auf. Diese sind eine je nach den Anodisierungsbedingungen erhöhte Anfälligkeit gegen Alkali, das sich beispielsweise in den üblichen Medien, die zur Entwicklung der lichtempfindlichen
- 30 Schichten dienen, oder im Feuchtwasser befinden 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
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

- 3 -

- sowie eine mehr oder weniger starke irreversible Adsorption von Stoffen aus der aufgetragenen Beschichtung. Diese Adsorption kann dann zur sogenannten "Schleierbildung" führen, d. h. einer Verfärbung der Oxidschicht, die nach
- 5 der Entwicklung der belichteten lichtempfindlichen Schicht in den dann bildfreien Teilen der Druckplatte sichtbar wird. Besonders deutlich wird diese "Schleierbildung" bei der häufig erforderlichen chemischen Korrektur, insbesondere bei Positiv-Platten, z. B. zur Entfernung von
- 10 Filmkanten des Druckbildes, wobei die den Schleier verursachenden 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
- 15 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.
- 20 Aus dem Stand der Technik sind die folgenden 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
- 25 760; 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, Seiten 137 ff.), wobei sich H_2SO_4 als
- 30 die für die meisten Anwendungsgebiete brauchbarste Elektrolytsäure herausgestellt hat:

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

- 4 -

- 1 Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in
 einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca. 230 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
5 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekon-
 zentration 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
10 Oxidation aus Al-Atomen entstehenden Al^{3+} -Ionen
 befindet sich im wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektro-
 lyten auch immer ein bestimmter Anteil an Al^{3+} -Ionen,
 der jedoch möglichst konstant gehalten wird, um repro-
 duzierbare Ergebnisse hinsichtlich der Schichteigen-
15 schaften zu erzielen. Diese Konstanthaltung der Al^{3+} -
 Ionenkonzentration wird durch eine kontinuierliche
 Elektrolytregeneration erreicht, wobei der Al^{3+} -Ionen-
 gehalt im Bereich von etwa 8 bis 12 g Al^{3+} /ltr. gehalten
 wird. Die Erschöpfung eines für das genannte Verfahren
20 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.
- 25 2 Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen, H_2SO_4
 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von
 166 g H_2SO_4 /ltr. (oder ca. 230 g H_2SO_4 /ltr.) bei einer Betriebs-
 temperatur von 0° bis 5° C, bei einer Stromdichte von
 2 bis 3 A/dm², einer steigenden Spannung von etwa 25
30 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V gegen Ende
 der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

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

- 5 -

Diese 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.

- 5 Dazu zählen einerseits die erhöhte Anfälligkeit der danach erzeugten Schichten gegen Alkali und die "Schleierbildung" und andererseits die insbesondere bei der "Hartanodisierung" aufzuwendende Energie zum Erreichen und Konstanthalten der niedrigen Elektrolyttemperaturen und die für die ökonomisch
10 günstige kontinuierliche Anodisierung von Aluminium relativ hohen Verweilzeiten des Aluminiums im Elektrolyten.

- Zur Verbesserung der Eigenschaften von Oxidschichten, insbesondere für Druckplatten-Trägermaterialien, sind auch
15 andere der bekannten Anodisierverfahren mit Zusätzen verschiedener organischer Verbindungen oder von Chromsäure nicht geeignet, sie führen nämlich zu mehr oder weniger gefärbten Oxiden. Auch der Phosphorsäure als alleiniger Elektrolyt oder in Mischungen kam bisher für großtechnisch
20 brauchbare Anodisierverfahren keine oder nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Das Schichtwachstum führt bei dieser Säure nur zu verhältnismäßig dünnen Schichten. Diese dünnen Schichten sind jedoch nicht so dicht, daß sie beispielsweise als Formierschichten für Kondensatoren mit z. B. aus
25 Boraten oder Zitronensäure erzeugten Schichten in Konkurrenz treten könnten (siehe dazu M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxidation, Francke Verlag Bern, 1943, Seite 324). Das starke Rücklösevermögen von Phosphorsäure für Aluminiumoxid bietet nicht nur eine
30 mögliche Erklärung für dieses Verhalten (M. Schenk, Seite 385),

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 -

sondern auch dafür, daß dickere und auch abriebfeste Oxid-
schichten unter wirtschaftlich vertretbaren Bedingungen
nicht oder nur unter erschwerten Bedingungen herzustellen
sind. Auf dieses Rücklösevermögen ist wahrscheinlich auch
5 die großporige Struktur der in Phosphorsäure hergestellten
Oxidschichten (M. Schenk, Seite 585) und die geringere
Abriebfestigkeit dieser Schichten zurückzuführen.

In den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur
10 anodischen Oxidation von Aluminium werden deshalb insbe-
sondere modifizierte Elektrolyte auf der Basis von
Phosphorsäure beschrieben.

Das Verfahren zur anodischen Behandlung von Gegenständen
15 aus Aluminium gemäß der DE-PS 821 898 wird mit einer
anodischen Glänzstufe in einem Bad aus 70 % H_2SO_4 , 20 %
 H_3PO_4 und 10 % Wasser bei einer Stromdichte von 15 bis 30
 A/dm^2 , einer Temperatur zwischen 70 und 90° C und während
3 bis 5 min durchgeführt und ergibt glänzende und reflek-
20 tierende Oberflächen.

Aus der DE-PS 825 937 ist ein Verfahren zum anodischen
Glänzen von Gegenständen aus Aluminium bekannt, bei dem
ein Bad aus 40 bis 60 % H_2SO_4 , 5 bis 35 % H_3PO_4 , 5 bis
25 25 % Sulfosäuren des Benzols und dem Rest an Wasser bei
einer Temperatur von 65 bis 100° C zum Einsatz kommt.

In der DE-PS 957 616 wird ein Verfahren zur galvanischen
Herstellung gleichmäßig körniger, glänzender Oberflächen
30 auf Aluminium beschrieben, in dem der Elektrolyt 40 bis

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

- 7 -

70 Vol.-% H_2SO_4 , 0 bis 20 Vol.-% H_3PO_4 , 2 bis 5 Vol.-%
 HNO_3 , 0,5 bis 2 Vol.-% HF und ein Netzmittel enthält. Die
Elektrolytttemperatur beträgt etwa 60 bis 100° C bei einer
Dauer von 3 bis 10 min, und die Stromdichte bewegt sich im
5 Bereich von etwa 30 bis 40 A/dm² zu Beginn und 10 bis 15
A/dm² gegen Ende der Behandlung.

Bei der Anodisierstufe im Verfahren zur Herstellung einer
lithographischen Druckplatte gemäß der DE-PS 16 71 614 (=
10 US-PS 3 511 661), die zu einem anodisierten Aluminium-
träger führt, wird bei einer Temperatur von mindestens
17° C eine 42, 50, 68 oder 85 %ige H_3PO_4 zur Einwirkung
gebracht. Die verwendeten Stromdichten betragen 1,615,
2,153, 2,583 oder 2,691 A/dm², die Dicke der Aluminiumoxid-
15 schicht beträgt mindestens $50 \cdot 10^{-9}$ m und die Zellen der
Aluminiumoxidschicht sind 15 bis $75 \cdot 10^{-9}$ m breit.

Das Verfahren zur Herstellung von Offset-Druckplatten aus
Aluminium nach der DE-OS 19 56 795 (= GB-PS 1 240 577)
20 weist u. a. eine Anodisierstufe auf, bei der die vorher
geätzte Druckplatte in einem Bad mit 7,5 Vol.-% H_2SO_4 und
5 Vol.-% H_3PO_4 , bei einer Temperatur von 23,9° C während
10 min und mit einer Stromdichte von 1,08 A/dm² anodisiert
wird.

25

Aus der DE-OS 22 51 710 (= GB-PS 1 410 768) ist ein Ver-
fahren zur Herstellung von Druckplatten-Trägern bekannt,
bei dem ein in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten
anodisch oxidierte Aluminiumträger mit einer wässrigen
30 H_3PO_4 -Lösung nichtelektrolytisch nachbehandelt wird. In

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

- 8 -

einem Beispiel wird auch ein Mischelektrolyt aus 15 %iger H_2SO_4 und 5 %iger H_3PO_4 zur anodischen Oxidation während 8 min bei 20° C und einer Stromdichte von 2,5 A/dm² eingesetzt.

5

In der DE-OS 23 14 295 (= US-PS 3 808 000) wird ein Verfahren zur Behandlung einer Druckplattenoberfläche aus Aluminium beschrieben, bei der die in H_2SO_4 anodisch oxidierte Oberfläche in einer wäßrigen H_3PO_4 -Lösung nicht-
10 elektrolytisch nachbehandelt wird.

Bei dem Verfahren zum anodischen Vorbehandeln von langgestrecktem Aluminiummaterial gemäß der DE-AS 25 22.926 wird eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt an 10 bis 25 %
15 H_2SO_4 und 20 bis 50 % H_3PO_4 bei Temperaturen über 80° C eingesetzt. Die Vorbehandlung ist bei einer Stromdichte von 100 A/dm² in etwa 5 bis 6 sec beendet. Das Bad dient dazu, Aluminiumoxid bei hohen Stromdichten und innerhalb kurzer Zeit aufzulösen.

20

Das Verfahren zum Herstellen von gefärbtem anodisch behandeltem Aluminium nach der DE-OS 25 48 177 weist eine Anodisierstufe auf, in der das Aluminium anodisch in einem H_3PO_4 und eine geringe Menge einer anderen Säure wie z. B.
25 H_2SO_4 enthaltenden Bad behandelt wird. Als konkretes Beispiel wird ein Bad aus H_3PO_4 (80 g/ltr.) und H_2SO_4 (10 g/ltr.) aufgeführt, in dem das Aluminium 2 min lang behandelt wird. Vor dieser Behandlung wird die Oberfläche jedoch bereits in H_2SO_4 (165 g/ltr.) während 30 min bei
30 20° C und einer Stromdichte von 1,5 A/dm² anodisch oxidiert.

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 -

Aus der DE-OS 27 07 810 (= US-PS 4 049 504) ist ein Verfahren zur Herstellung von Offsetdruckplatten bekannt, bei dem Metallplatten (insbesondere Aluminium) in einer wäßrigen Lösung aus H_2SO_4 und H_3PO_4 anodisch oxidiert
5 werden. Die Stromdichten betragen 1 bis 16 A/dm², die Temperaturen der Elektrolytlösung liegen bei 25° C bis 50° C, die Anodisierungsdauer beträgt 15 sec bis 3 min. Auf 1 bis 3 Gew.-Teile H_2SO_4 sollen 3 bis 1 Gew.-Teil H_3PO_4 im Säuregemisch kommen, wobei die Säurekonzentration zwischen
10 5 und 40 Gew.-% liegen soll.

In der DE-OS 27 29 391 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Trägerplatte für die Lithographie beschrieben, bei dem eine poröse oxidierte Schicht in einem Elektrolyten
15 erzeugt wird, der eine Mischung aus H_3PO_3 (phosphoriger Säure) und H_2SO_4 enthält, wobei die Stromdichte etwa 0,1 bis 2 A/dm² betragen soll.

Das Verfahren zum anodischen Oxidieren von Aluminium gemäß
20 der FR-PS 1 285 053 wird als Vorstufe vor dem Aufbringen einer Chrom- oder Nickelschicht eingesetzt und in einem Elektrolyten eines Gehaltes an 5 bis 45 Vol.-% H_3PO_4 , 1 bis 30 Vol.-% H_2SO_4 und 25 bis 94 Vol.-% Wasser bei einer Temperatur von 27° C bis 60° C, einer Dauer von 1 bis 30
25 min und einer Stromdichte von 1,3 bis 13 A/dm² durchgeführt.

Die zu hellen, gut reflektierenden Oberflächen auf Aluminium führende anodische Oxidation nach der US-PS 2 703 781 wird in einem Elektrolyten aus 15 bis 40 Gew.-% H_3PO_4 , 2
30 bis 10 Gew.-% H_2SO_4 und 50 bis 83 Gew.-% Wasser bei einer

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 -

Stromdichte von etwa 0,5 bis 3 A/dm², einer Dauer von 0,5 min bis 50 min und einer Temperatur von 15° C bis 32° C durchgeführt.

- 5 Aus der US-PS 3 940 321 ist ein Verfahren zur Behandlung von Aluminium bekannt, bei dem das Aluminium zunächst in H₂SO₄ und anschließend in H₃PO₄ anodisch oxidiert wird.

- In der nicht vorveröffentlichten DE-OS 28 11 396 wird ein
10 Verfahren zur anodischen Oxidation von band-, folien- oder plattenförmigem Material aus Aluminium oder seinen
• Legierungen in einem wäßrigen, H₂SO₄ und Al³⁺-Ionen enthaltenden Elektrolyten vorgeschlagen, in dem der Elektrolyt eine Konzentration an H₂SO₄ von 25 bis 100 g/ltr.
15 und an Al³⁺-Ionen von 10 bis 25 g/ltr. bei einer Stromdichte von 4 bis 25 A/dm² und bei einer Temperatur von 25° C bis 65° C aufweist.

- Diese aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur
20 anodischen Oxidation von Aluminium oder seinen Legierungen und/oder die danach hergestellten Materialien, insbesondere Druckplatten-Trägermaterialien, weisen jedoch einige Nachteile auf: Auf die Problematik der in H₃PO₄ als alleiniger Elektrolytsäure erzeugten Aluminiumoxidschichten wurde
25 bereits eingangs hingewiesen, doch sind auch die in Misch-elektrolyten aus H₂SO₄ und H₃PO₄ erzeugten Schichten nicht in allen Anwendungsgebieten brauchbar. Bei einer hohen Elektrolytkonzentration im Anodisierbad von beispielsweise
30 mehr als 50 % überwiegt der Polier- und Einebnungseffekt gegenüber dem Schichtwachstum, so daß die zur Erzielung

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 -

einer guten Verankerung einer aufzubringenden Schicht (z. B. einer lichtempfindlichen Schicht) notwendige Oberflächenstruktur nicht erreicht werden kann; ähnliches gilt auch bei Anwendung von hohen Temperaturen von beispielsweise mehr als 65° C bis 70° C während des Anodisier-
5 vorgangs. Niedrige Stromdichten von weniger als etwa 2 A/dm² oder hohe Stromdichten von mehr als etwa 30 A/dm² führen in Verbindung mit Anodisierzeiten von mehr als etwa 1,5 bis 2 min ebenfalls zu Schichten, die entweder zu
10 langsam für den großtechnischen Einsatz oder mit zu großer Porosität wachsen, oder bei denen ein zu geringer oder kein Schichtaufbau stattfindet, da die Rücklösekraft des Elektrolyten überwiegt. Bei der nichtelektrolytischen oder anodischen Nachbehandlung von in H₂SO₄ erzeugten Aluminium-
15 oxidschichten in H₃PO₄ enthaltenden Lösungen werden Teile der vorher aufgebauten Oxidschicht wieder aufgelöst, so daß es insbesondere bezüglich der Abriebfestigkeit, Adsorptionsfähigkeit und Struktur der Oberfläche zu Störungen kommen kann, die dann beispielsweise bei
20 Druckplatten-Trägermaterialien zu der eingangs erwähnten erhöhten Anfälligkeit gegen Alkali und "Schleierbildung" führen können.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von anodisch oxidiertem Aluminium vorzuschlagen,
25 das die Vorteile der Elektrolytarten H₂SO₄ und H₃PO₄ nutzt, ohne dabei die dargestellten Nachteile zu übernehmen, d. h. mit dem abriebfeste, alkaliresistente, wenig poröse Aluminiumoxidschichten in ausreichender Stärke bei
30 ökonomisch vertretbaren Energiekosten auf Aluminiumbändern, -folien oder -platten 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

- 12 -

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 Phosphorsäure 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 150 g/ltr., an Phosphorsäure von 10 bis 50 g/ltr. und an Aluminiumionen von 5 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.

Das Verfahren wird insbesondere in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 25 bis 75 g/ltr., an Phosphorsäure von 25 bis 40 g/ltr. und an Aluminiumionen von 10, bevorzugt 12 bis 20 g/ltr., bei einer Stromdichte von 6 bis 15 A/dm² und bei einer Temperatur von 35° C bis 55° C ausgeführt.

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 -

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):

5

- "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 % sonstigem, oder

10

- "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 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

15

zu verstehen.

20

Der Elektrolyt wird aus konz. H_2SO_4 , konz. H_3PO_4 , Wasser und einem zugesetzten Aluminiumsalz, insbesondere Aluminiumsulfat, so hergestellt, daß er auf 1 ltr.

- Elektrolyt bezogen 25 bis 150 g H_2SO_4 , bevorzugt 25 bis 75 g H_2SO_4 , 10 bis 50 g H_3PO_4 , bevorzugt 25 bis 40 g H_3PO_4 und 5 bis 25 g in Lösung befindliche Al^{3+} -Ionen, bevorzugt 10, insbesondere 12 bis 20 g Al^{3+} -Ionen, enthält. Die Konzentrationsbereiche der Elektrolytbestandteile werden in regelmäßigen Abständen überprüft, da sie für einen optimalen Verfahrensverlauf eine ausschlaggebende

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
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 -

Bedeutung haben, und diskontinuierlich oder bevorzugt
kontinuierlich wird der Elektrolyt dann regeneriert.
Ausführliche Angaben zur Herstellung, Überwachung und
Regenerierung von Elektrolyten bei der anodischen
5 Oxidation von Aluminium können aus W. Hübner, C.T. Speiser,
Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums,
Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3. Auflage, Seite 141
bis 148 und Seite 154 bis 157 entnommen werden, dort sind
auch grundsätzliche Hinweise über die Arbeitsweise bei der
10 anodischen Oxidation von Aluminium zu finden (Seite 149
und Seite 150).

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

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 -

des Flüssigkeitsspiegels und eine in diesem Gasraum beginnende, mit einer Absaugpumpe verbundene Gasleitung enthält. Außerdem weist diese Vorrichtung noch eine Pumpe zum Fördern des Elektrolyten aus dem Reservebehälter in
5 die Wanne auf.

Anders aufgebaute Behandlungsvorrichtungen sind ebenso für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet, solange sie die weiter unten aufgeführten Bedingungen bezüglich Behand-
10 lungsdauer, Elektrolytbewegung, Stoff- und Wärmeaustausch gewährleisten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so ausgeführt, daß die Behandlungsdauer der anodischen Oxidation
15 - d. h. 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 (entsprechend einer Schichtdicke von
20 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
25 durch 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 turbulenter Strömung mit hoher Geschwindigkeit unter Gewähr-
30 leistung eines guten Stoff- und Wärmeaustauschs geführt

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

- 16 -

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
5 Kombination dieser Stromarten (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-
10 führungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Druckplatten-Trägermaterials - eine oder mehrere Vorbehandlungsstufen, insbesondere eine Aufrauhestufe, vorangestellt werden. Dabei wird unter Vorbehandeln entweder eine mechanische Oberflächenbehandlung durch Schleifen,
15 Polieren, Bürsten oder Strahlen, eine chemische Oberflächenbehandlung zum Entfetten, Beizen oder Mattieren oder eine elektrochemische Oberflächenbehandlung durch Einwirkung des elektrischen Stroms (meistens von Wechselstrom) in einer Säure wie HCl oder HNO₃ verstanden. Unter diesen
20 Vorbehandlungsstufen führen insbesondere die mechanische und elektrochemische Behandlung der Oberflächen des Aluminiums zu aufgerauhten Oberflächen. Die mittlere Rauhtiefe R_z liegt dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 μm , insbesondere im Bereich von 4 bis 8 μm .

25

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 aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken. Die Einzelrauhtiefe ist
30 definiert als der Abstand zweier Parallelen zur mittleren

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 -

Linie, die innerhalb der Einzelmeßstrecke das Rauheitsprofil am höchsten bzw. am tiefsten Punkt berühren. Die Einzelmeßstrecke ist der fünfte Teil der senkrecht auf die mittlere Linie projizierten Länge des unmittelbar zur Auswertung 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 werkstofferfüllten Flächen über ihr und der werkstofffreien Flächen unter ihr gleich sind.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren zur anodischen Oxidation von Aluminium können auch - dies ebenfalls insbesondere bei der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Druckplatten-Trägermaterials - eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden, beispielsweise eine Tauchbehandlung des Materials in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-PS 16 21 478 (= GB-PS 1 230 447), 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 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 bleiben.

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 -

Als Anwendungsgebiet für ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidiertes und gegebenenfalls noch vor- und/oder nachbehandeltes Material kommt insbesondere seine Verwendung als Trägermaterial bei der Herstellung von eine
5 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 folgenden lichtempfindlichen Massen beschichtet:

10

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

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems von
20 Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965" beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert,
25 cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphtochinon-
30 diazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate

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

- 19 -

enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den
5 lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten.

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

Positiv arbeitende o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphthochinondiazid-Verbindungen, die beispielsweise in den DE-
15 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 werden.

20 Negativ arbeitende Kondensationsprodukte aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamin-diazoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise in den DE-PSen 596 731, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401, 1 142 871,
25 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 Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der DE-OS
30 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen

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 -

Typen A(-D)_n und B verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer mindestens zwei
5 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
10 aromatisches Kohlenstoffatom von A gebundene 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.

15

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 Orthocarbonsäureester-
20 gruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten.

Negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Als Monomere werden dabei
25 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
30 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird. Als Photo-

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 -

- initiatoren eignen sich u. a. Benzoin, Benzoinether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können
- 5 eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether.
- 10 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
- 15 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
- 20 erfindungsgemäßen Verfahren erreicht werden durch die Kombination von in der Fachwelt für die Erreichung dieses Ziels oftmals eher als abträglich beurteilten Verfahrensmerkmalen, nämlich der Anwendung einer niedrigen Gesamtsäurekonzentration, einer gezielten Verteilung der
- 25 Schwefel- und Phosphorsäureanteile, einer hohen Al^{3+} -Ionenkonzentration, 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
- 30 bereits bekannt geworden sind, dies gilt jedoch nicht für

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 -

die Kombination aller Merkmale. Trotz der relativ hohen Elektrolytttemperatur bewegt sich das Rücklösevermögen des Elektrolyten in der Größenordnung von eher bei niedrigeren Elektrolytttemperaturen zu beobachtenden Werten. Ebenso
5 bleiben die bei der höheren Stromdichte oftmals befürchteten "Verbrennungen" des Aluminiumoxids überrascherweise aus.

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

15

- 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 20 g CrO_3 und 963 ml H_2O dest. 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
25 Oberfläche wird das Flächengewicht der Schicht berechnet und in g/m² angegeben.

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

- 23 -

- 5 - Prüfung der Güte der Verdichtung anodisch erzeugter
Oxidschichten im Anfärbeversuch (angelehnt an DIN 50 946
in der Ausgabe vom Juni 1968): Diese qualitative Meß-
methode läßt insbesondere in Kombination mit einer
10 nachfolgenden quantitativen Farbortbestimmung Aussagen
darüber zu, ob und in welchem Ausmaß die anodisch oxi-
dierte Oberfläche eines Aluminiummaterials zur "Schleier-
bildung" neigt. Zur Messung wird ein flächiger Material-
abschnitt von 5 cm · 12 cm hälftig während 20 min in
15 eine Lösung von 0,5 g/ltr. an Aluminium-Blau (® 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".
- 20 - Farbortbestimmung (nach DIN 5033 Blatt 1 vom Juli 1962,
Blatt 3 vom April 1954, Blatt 6 vom September 1964 und
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
25 einer gasgefüllten Wolfram-Glühlampe der Verteilungs-
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 vor-
liegenden 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

- 24 -

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
5 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
10 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
15 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 metal-
20 lischem Zink, was an einer Schwarzfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist.

Beispiel 1

- 25 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
30 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

- 25 -

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., 25 g H_3PO_4 /ltr. und 10 g Al^{3+} /ltr., wobei die Al^{3+} -Ionenkonzentration durch Auflösen von 123,5 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ pro ltr. erzeugt wird. Bei einer Badtemperatur von 35° C und einer Stromdichte von 8 A/dm² (Gleichstrom) lassen sich etwa 3,1 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 als 0,3 m/sec.

10

15

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
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 26 -

0,08 Gew.-Teile Kristallviolettbase

0,26 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-4-sulfo-
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 aufgebrachte 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 etwa 150.000 Drucke in guter Qualität herstellen.

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

Bei der Farbortbestimmung ergibt sich als Maß für die
25 Farbannahme der Oberfläche eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von 1×10^3 .

Der Zinkat-Test ergibt eine Meßzeit von etwa 38 sec. Die
"Schleierbildung" des Druckplattenträgers ist gering und
30 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

- 27 -

Beispiel 2

- Walzblankes Aluminiumband der Dicke 0,3 mm wird nach den Angaben des Beispiels 1 alkalisch gebeizt und elektro-
- 5 chemisch aufgeraut. Die anschließende anodische Oxidation erfolgt in einer nach der Lehre der DE-AS 22 34 424 erstellten Apparatur mit einem Elektrolyten, der 60 g H_2SO_4 /ltr., 40 g H_3PO_4 /ltr. und 20 g Al^{3+} /ltr. enthält. Bei einer Badtemperatur von 35° C und einer Stromdichte
- 10 von 8 A/dm² lassen sich in 25 Sekunden etwa 2,8 g/m² Aluminiumoxid aufbauen. Der Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $4,4 \cdot 10^3$, der Zinkat-test eine Meßzeit von 36 Sekunden.
- 15 Nach dem Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht nach den Angaben des Beispiels 1 können im Offsetverfahren etwa 160.000 Drucke in guter Qualität erhalten werden.
- Führt man die Anodisierung der aufgerauten Oberfläche in
- 20 dem oben angegebenen Säuregemisch bei 55° C und einer Stromdichte von 12 A/dm² durch, so erhält man ca. 3,4 g/m² Aluminiumoxid. Die Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ steigt gering auf $9,4 \cdot 10^3$, der Meßwert im Zinkat-test geht auf 31 Sekunden zurück. Im Offsetverfahren übersteigt
- 25 die Leistung 150.000 Drucke in guter Qualität. Die "Schleierbildung" beider Oxidschichten ist gering, ihre 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

- 28 -

Beispiel 3

- Walzblankes Aluminiumband der Stärke 0,3 mm wird nach den 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 mit einem Elektrolyten, der 50 g H_2SO_4 /ltr., 25 g H_3PO_4 /ltr. und 12 g Al^{3+} /ltr. enthält, bei einer Temperatur von 55° C und einer Stromdichte von 12 A/dm². Unmittelbar anschließend wird die so erhaltene Aluminiumoxid-Oberfläche nach der Lehre der DE-OS 25 32 769 mit einer wäßrigen Lösung von 2 g/ltr. Na-metasilikat bei 25° C und einer Stromdichte von 0,9 A/dm² 60 Sekunden anodisch behandelt.
- Man erhält 3,0 g/m² Aluminiumoxid mit einer im Färbetest ermittelten Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $4,0 \cdot 10^3$ und einer Meßzeit im Zinkattest von 98 sec. Dieser in "Farbschleier"-Verhalten und Alkaliresistenz gegenüber der nach Beispiel 2 bei 55° C erzeugten Schicht deutlich verbesserte Druckträger, leistet nach Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht nach Beispiel 1 ein Minimum von 150.000 guten Drucken im Offsetverfahren. Die Gewinnung von Vorteilen für lithographische Oberflächen durch die Anwendung bereits bekannter Nachbehandlungsverfahren auch für erfindungsgemäß erzeugte Aluminiumoxid-Schichten wird hier deutlich.

Beispiel 4

- Ein nach den Angaben des Beispiels 1 gebeiztes und aufge-

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 -

rauhtes Aluminiumbandmaterial wird in einer Einrichtung nach der DE-AS 22 34 424 in einer wäßrigen Lösung mit 150 g H_2SO_4 /ltr., 50 g H_3PO_4 /ltr., 5 g Al^{3+} /ltr. (zuge-
setzt als 61,75 g/ltr. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) anodisiert.
5 Bei einer Temperatur von 40° C, einer Stromdichte von 11 A/dm² lassen sich in 25 sec etwa 2,5 g/m² Aluminium-oxid aufbauen.

Nach dem Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht und
10 der Weiterverarbeitung jeweils nach den Angaben des Beispiels 1 lassen sich von der so erhaltenen Druckform 80.000 gute Drucke herstellen.

Der Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz
15 $x_I - x_{II}$ von $12 \cdot 10^3$. Die Alkaliresistenz im Zinkattest beträgt 31 sec.

Mit dem Ansteigen der Gesamtsäurekonzentration steigt die Farbschleierempfindlichkeit des erhaltenen Oxides, seine
20 Alkaliresistenz und die zu erreichende Druckauflage werden geringer; es sind jedoch immer noch Druckplatten-Trägermaterialien mit für viele Fälle ausreichenden Eigenschaften zu erhalten.

25 Beispiel 5

Ein nach den Angaben von Beispiel 1 alkalisch gebeiztes und elektrochemisch aufgerauhtes Aluminiumbandmaterial der Stärke 0,3 mm wird in einer Lösung anodisch oxidiert,
30 die 50 g H_2SO_4 /ltr., 25 g H_3PO_4 /ltr. und 13 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

- 30 -

enthält. Abweichend von der in Beispiel 1 eingesetzten
Apparatur entsprechend der Lehre der DE-AS 22 34 424 wird
der Prozess in einer Vorrichtung mit geringerer Elektrolyt-
bewegung und damit schlechterem Stoff- und Wärmeaustausch,
5 beispielsweise einer Einrichtung wie in der DE-AS 16 21 115,
Spalte 3, Zeilen 1 bis 10 beschrieben, ausgeführt.

Bei 40° C und 6 A/dm² können in 30 sec etwa 2,7 g/m² Alu-
miniumoxid erzeugt werden. Die im Färbetest ermittelte
10 Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $23,9 \cdot 10^3$ und die
Alkaliresistenz im Zinkattest von 41 sec zeigen einen
Anstieg bzw. Abfall gegenüber den unter günstigeren Be-
dingungen nach der DE-AS 22 34 424 erhaltenen Oxidschichten,
sind jedoch noch weit besser als bei Vergleichsoxidschichten,
15 die in Schwefelsäure als alleiniger Elektrolytsäure erzeugt
werden. Nach Beschichtung mit einem lichtempfindlichen
Gemisch nach Beispiel 1 lassen sich mehr als 150.000 gute
Drucke im Offsetverfahren herstellen.

20 Führt man die Anodisierung bei 55° C und 12 A/dm² durch,
so entstehen in 30 sec etwa 3,4 g/m² Oxid. Aufgrund der
etwas ungünstigeren Entstehungsbedingungen (erhöhte Tempe-
ratur, geringer Stoff- und Wärmeaustausch) zeigt dieses
Oxid im Färbetest eine Farbwertanteildifferenz $x_I - x_{II}$
25 von $32 \cdot 10^3$ und eine im Zinkattest (36 sec) geprüfte
etwas geringere Alkaliresistenz.

Nach Beschichtung mit einer lichtempfindlichen Schicht,
wie im Beispiel 1 beschrieben, lassen sich dennoch von
30 diesem Druckträger mehr als 150.000 gute Drucke herstellen.

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

- 31 -

Dieses Beispiel zeigt die große Breite in der Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Anodisierelektrolyte, die auch unter erschwerten Anodisierbedingungen noch deutliche Verbesserungen der Oxidschichteigenschaften erbringen.

5

Beispiel 6

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 25 g H_2SO_4 /ltr., 25 g H_3PO_4 /ltr. und 5 g Al^{3+} /ltr. Bei 55° C Badtemperatur und 8 A/dm² Stromdichte können ca. 1,95 g/m² Oxid in 25 sec aufgebaut werden. Das nicht nachbehandelte Material hat eine Alkaliresistenz im Zinkattest von 63 sec.

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

Die lichtempfindliche Beschichtung erfolgt mit 1,4 Gew.-Teilen Mischkondensat aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazonium-sulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoximethyl-diphenylether, hergestellt in 85 %iger wäßriger Phosphorsäure und als Mesitylensulfonat ausgefällt, 0,2 Gew.-Teilen p-Toluolsulfonsäure-monohydrat, 3 Gew.-Teilen Polyvinylbutyral, (enthaltend 69 bis 71 % Polyvinylbutyral, 1 % Polyvinylacetat- und 24 bis 27 % Polyvinyl-

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

- 32 -

alkoholeinheiten, 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-
5 Mischkondensatschicht 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.

10

Von der so erhaltenen Druckform lassen sich sehr gute
Drucke herstellen. Die bildfreien Stellen sind schleier-
frei. Erfindungsgemäß hergestellte Oxidschichten lassen
also die Anwendung von Methoden und Chemikalien, welche
15 üblicherweise zur Verbesserung der Arbeitsweise von
Negativschichten Anwendung finden, uneingeschränkt zu.

Beispiel 7

20 Ein nach den Angaben von Beispiel 1 vorbereitetes, aufge-
rautes Aluminiumband wird in einem Elektrolyten aus 50 g
 H_2SO_4 /ltr., 25 g H_3PO_4 /ltr. und 12 g Al^{3+} /ltr. anodisch
oxidiert. Bei einer Badtemperatur von 55° C und einer
Stromdichte von 12 A/dm² lassen sich so in 30 sec 3,1 g/m²
25 Aluminiumoxid aufbauen. Im Färbetest ergibt sich eine
Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $9,5 \cdot 10^3$ und eine
Zinkattestzeit von etwa 34 sec.

Zur lichtempfindlichen Beschichtung kann neben einer
30 positiv arbeitenden Lösung, wie im Beispiel 1 beschrieben,

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

- 33 -

auch eine negativ arbeitende Photopolymerlösung aus den folgenden Anteilen angewendet werden:

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

1,4 Gew.-Teile Pentaerythrit-triacrylat,

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

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

15 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:

2,0 Gew.-Teile Rohrzucker

25 1,0 Gew.-Teile Methylcellulose einer mittleren Viskosität
von 50 c Pa · s

0,15 Gew.-Teile Saponin in

30 96,85 Vol.-Teilen Wasser.

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

- 34 -

Nach Belichtung und Entwicklung, entsprechend der in der DE-PS 11 93 366 angegebenen Weise, erhält man eine an den bildfreien Stellen schleierfreie Druckform mit hohen Druckleistungen.

5

Vergleichsbeispiel V 1

Ein nach den Angaben des Beispiels 1 alkalisch gereinigtes und elektrochemisch aufgerauhtes Aluminiumband wird in
10 einem wäßrigen Elektrolyten mit 100 g H_3PO_4 /ltr. als alleiniger Elektrolytsäure anodisch oxidiert. Bei 40° C Badtemperatur und einer Stromdichte von 4 A/dm² können in einer Vorrichtung entsprechend der DE-AS 22 34 424 mit Kontaktwalze in etwa 25 sec 0,85 g/m² Aluminiumoxid
15 aufgebaut werden.

Die Alkaliresistenz gemessen im Zinkattest ist mäßig (16 sec), die Neigung zur "Farbschleier"-Bildung beurteilt im Färbetest sehr gering (Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$
20 von etwa $1 \cdot 10^3$).

Die noch ohne Verbrennungen aufbaubare, aber bereits dünne Oxidschicht zeigt eine schlechte Alkaliresistenz und damit deutlich die Nachteile der Verwendung von Phosphorsäure
25 als alleinigem Anodosierelektrolyt, aber weist auch auf den Vorteil der sehr geringen Farbschleierempfindlichkeit hin.

Setzt man unter sonst gleichen Bedingungen (100 g/ltr.
30 H_3PO_4 , 40° C, 25 sec Verweilzeit, 4 A/dm²) etwa 20 g

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

- 35 -

Al³⁺/ltr. als 246,8 g/ltr. Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O zu, so zeigt sich bereits eine gewisse positive Wirkung in Bezug auf ein leicht erhöhtes Oxidgewicht von 0,95 g/m², eine auf 22 sec verbesserte Alkaliresistenz im Zinkattest, mit nur
5 geringfügig erhöhter "Farbschleier"-Empfindlichkeit (Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II} = 4 \cdot 10^3$), für eine ökonomische Verfahrensweise ist jedoch insbesondere die Dicke der Oxidschicht noch nicht ausreichend.

10 Vergleichsbeispiel V 2

Ein Aluminiumband der Stärke 0,3 mm wird nach den Angaben des Beispiels 1 alkalisch gebeizt, elektrochemisch aufgeraut und anodisch oxidiert. Die anodische Oxidation wird
15 aber mit einem Elektrolyt von 150 g H₂SO₄/ltr. und 5 g Al³⁺/ltr. durchgeführt. Bei 40° C Badtemperatur und einer Stromdichte von 12 A/dm² lassen sich in 30 sec etwa 2,8 g/m² Aluminiumoxid aufbringen. Der Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $27 \cdot 10^3$. Im
20 Zinkattest ist die Oxidschicht bereits nach 22 sec durchdrungen.

Nach Beschichtung mit einem lichtempfindlichen Gemisch nach den Angaben des Beispiels 1 erhält man eine Druckplatte, die nach der Kopie eine kräftige "Schleierbildung" zeigt. Im Offsetverfahren lassen sich etwa 140.000 gute
25 Drucke herstellen.

Steigert man bei der anodischen Oxidation die Temperatur
30 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

- 36 -

- 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 2 wird im Gegensatz
- 5 dazu der erfindungsgemäße erzielbare Fortschritt in Färbetest (d. h. verringerter Schleierbildung) und Alkali-resistenz bei einer ebenfalls gesteigerten Temperatur und Stromdichte gezeigt.
- 10 Die nach Beispiel 1 mit einem lichtempfindlichen Gemisch beschichtete Unterlage zeigt nach der Kopie eine sehr kräftige "Schleierbildung". Die Druckauflage im Offsetverfahren erreicht nur etwa 95.000 Drucke in guter Qualität.
- 15 Vergleichsbeispiel V 3
- Walzblankes Aluminiumband wird nach den Angaben des Beispiels 1 vorbehandelt und anodisch oxidiert. Die anodische Oxidation erfolgt in einem Elektrolyten, der 75 g H₂SO₄/ltr.
- 20 und 20 g Al³⁺/ltr. enthält (nach der Lehre der DE-OS 28 11 396).
- Bei 40° C Badtemperatur und einer Stromdichte von 9 A/dm² lassen sich etwa 2,5 g/m² Aluminiumoxid aufbringen. Der
- 25 Färbetest ergibt eine Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$ von $16 \cdot 10^3$, im Zinkattest werden 32 sec erreicht.
- Nach Beschichtung mit dem im Beispiel 1 beschriebenen lichtempfindlichen Gemisch lassen sich nach Kopieren und
- 30 Entwicklung etwa 150.000 Drucke guter Qualität herstellen.

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

- 37 -

Der Fortschritt, der sich aus der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch gegenüber diesem bereits stark verbesserten Verfahren ergibt, wird beim Vergleich des mit gleicher Säurekonzentration hergestellten
5 Materials im Beispiel 1 deutlich.

Vergleichsbeispiel V 4

10 Nach den Angaben des Beispiels 1 alkalisch vorbehandelte und elektrochemisch aufgerauhte Aluminiumbandabschnitte werden in H_2SO_4 oder H_2SO_4/H_3PO_4 -Gemischen verschiedener Konzentration mit und ohne Aluminiumionenzusatz (eingebracht als $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$) während 30 sec bei $30^\circ C$ mit einer Stromdichte von $8 A/dm^2$ anodisch oxidiert. Die
15 Zusammensetzung des Anodisierelektrolyten, Leitfähigkeit und die erzeugten Oxidschichtdicken und ihr Färbeverhalten sind in der aufgeführten Tabelle enthalten. Dabei zeigt sich, daß der Aluminiumionenzusatz in der Regel das Oxiddickenwachstum begünstigt und stark zur Verminderung der Anfärbbarkeit, ausgedrückt durch die Farbwertanteil-Differenz $x_I - x_{II}$, beiträgt. Dieses Ergebnis ist besonders signifikant bei den erfindungsgemäß bevorzugten niedrigeren Gesamtsäurekonzentrationen. Der Aluminiumionenzusatz vermindert die spezifische Leitfähigkeit bei
20 höheren Gesamtsäurekonzentrationen, bei den erfindungsgemäß bevorzugten niedrigeren Säurekonzentrationen kehren sich die Verhältnisse unerwarteterweise jedoch meist um und dieser Zusatz verbessert die spezifische Leitfähigkeit und damit auch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

30

cf

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 38 -

5

10

15

20

25

30

Tabelle

Konzentration in g Elektrolyt/ltr. von		spez. Leit- fähigkeit (S/cm)	Gewicht des Oxids (g/m ²)	Farbwertanteil- Differenz ($x_I - x_{II}$) · 10 ³	Bemerkungen
H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄				
150	-	0,388	2,8	27,6	Stand der Technik
150	-	0,344	4,4	26,4	" " "
125	25	0,334	2,5	8,1	" " "
125	25	0,301	2,4	7,0	erfindungsgemäß
75	75	0,240	1,3	28,0	Stand der Technik
75	75	0,172	1,8	14,6	nicht-erfindungsgemäß
50	25	0,158	1,2	1,9	Stand der Technik
50	25	0,169	1,4	1,2	erfindungsgemäß
25	50	0,111	1,0	5,5	Stand der Technik
25	50	0,125	2,0	0,7	erfindungsgemäß
25	25	0,107	1,5	1,5	Stand der Technik
25	25	0,100	1,8	1,5	erfindungsgemäß

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 054

- 39 -

13. August 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 Phosphorsäure 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 150 g/ltr., an Phosphorsäure von 10 bis 50 g/ltr. und an Aluminiumionen von 5 bis 25 g/ltr., bei einer Stromdichte von 4 bis 25 A/dm² und einer Temperatur von 25° bis 65° C anodisch oxidiert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 25 bis 75 g/ltr., an Phosphorsäure von 25 bis 40 g/ltr. und an Aluminiumionen von 10, bevorzugt 12 bis 20 g/ltr., bei einer Stromdichte von 6 bis 15
20 A/dm² und bei einer Temperatur von 35° bis 55° C anodisch oxidiert wird.
3. Verfahren zur Herstellung eines band-, folien- oder plattenförmigen Druckplatten-Trägermaterials durch
25 anodische Oxidation von Aluminium oder seinen Legierungen in einem wäßrigen Schwefelsäure und Phosphorsäure enthaltenden Elektrolyten, gegebenenfalls nach vorhergehender mechanischer, chemischer oder elektrochemischer Aufrauhung, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial
30 in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure

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

Hoe 78/K 054

- 40 -

von 25 bis 150 g/ltr., an Phosphorsäure von 10 bis 50 g/ltr. und an Aluminiumionen von 5 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.

5

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial in einem Elektrolyten einer Konzentration an Schwefelsäure von 25 bis 75 g/ltr., an Phosphorsäure von 25 bis 40 g/ltr. und an Aluminiumionen von 10, bevorzugt 12 bis 20 g/ltr., bei einer Stromdichte von 6 bis 15 A/dm² und bei einer Temperatur von 35° bis 55° C anodisch oxidiert wird.

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

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

25

30