

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: 82111543.3

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

㉔ Anmeldetag: 13.12.82

③① Priorität: 21.12.81 US 332392

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.83 Patentblatt 83/26

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

⑦① Anmelder: **AMERICAN HOECHST CORPORATION**
Route 202-206 North
Somerville, N.J. 08876(US)

⑦② Erfinder: Walls, John E.
46, Center Street
Annandale New Jersey 08801(US)

⑦④ Vertreter: Euler, Kurt Emil, Dr.
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Rheingastrasse
190 Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

⑤④ **Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium mit dreiphasigem Wechselstrom und dessen Verwendung bei der Herstellung von Druckplatten (11111).**

⑤⑦ Das Verfahren zur beidseitigen elektrochemischen Aufrauhung von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus Aluminium oder seinen Legierungen wird in einer wäßrigen Elektrolytlösung unter Anwendung von dreiphasigem Wechselstrom durchgeführt. Dabei sind zwei der drei Phasen, bevorzugt die erste und die dritte Phase, mit auf beiden Seiten des Materials angeordneten Elektroden und die übrige Phase, bevorzugt die zweite Phase, mit dem aufzurauhenden Material selbst leitend verbunden.

Ein nach diesem Verfahren aufgerauhtes Aluminiummaterial findet bevorzugt Verwendung bei der Herstellung von eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht tragenden Druckplatten.

EP 0 082 452 A1

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

Hoe 81/K 092

19. November 1982
WLK-Dr.-I.-wf

Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium mit dreiphasigem Wechselstrom und dessen Verwendung bei der Herstellung von Druckplatten

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur beidseitigen elektrochemischen Aufrauhung von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus Aluminium mit dreiphasigem Wechselstrom und die Verwendung des Materials bei der Herstellung von Druckplatten.

10

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

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 2 -

platten wird oftmals eine Kombination der genannten Modifizierungsarten angewandt, insbesondere eine Kombination aus elektrochemischer Aufrauung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Hydrophilierungsstufe. Das Aufrauen wird beispielsweise in wäßrigen Säuren wie wäßrigen HCl- oder HNO₃-Lösungen oder in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl- oder Al(NO₃)₃-Lösungen unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt. Die so erzielbaren Rauhtiefen (angegeben beispielsweise als mittlere Rauhtiefen R_z) der aufgerauhten Oberfläche liegen im Bereich von etwa 1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 2 bis 8 µm. Die Rauhtiefe wird 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 Aufrauung wird u. a. deshalb durchgeführt, um die Haftung der Reproduktionsschicht auf dem Schichtträger und die Wasserführung der aus der Druckplatte durch Bestrahlen (Belichten) und Entwickeln entstehenden Druckform zu verbessern. Durch das Bestrahlen und Entwickeln (bzw. Entschichten bei elektrophotographisch arbeitenden Reproduktionsschichten) werden auf der Druckplatte die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und die wasserführenden Nichtbildstellen (im allgemeinen die freigelegte Trägeroberfläche) erzeugt, wodurch die eigentliche Druckform entsteht. Auf die spätere Topographie der aufzurauhenden Aluminiumoberfläche haben verschiedenste Parameter einen Einfluß, wofür beispielhaft die folgenden Ausführungen stehen mögen:

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 3 -

In dem Aufsatz "The Alternating Current Etching of Aluminium Lithographic Sheet" (Die Wechselstrom-Aufräuhung von Aluminiumplatten für die Lithographie) von A. J. Dowell in Transactions of the Institute of Metal Finishing, 5 1979, Vol. 57, S. 138 bis 144 werden grundsätzliche Ausführungen zur Aufräuhung von Aluminium in wäßrigen Salzsäurelösungen gemacht, wobei die folgenden Verfahrensparameter variiert und die entsprechenden Auswirkungen untersucht wurden. Die Elektrolytzusammensetzung wird bei 10 mehrmaligem Gebrauch des Elektrolyten beispielsweise hinsichtlich der $H^+(H_3O^+)$ -Ionenkonzentration (meßbar über den pH-Wert) und der Al^{3+} -Ionenkonzentration verändert, wobei Auswirkungen auf die Oberflächentopographie zu beobachten sind. Die Temperaturvariation zwischen 16° C und 15 90°C zeigt einen verändernden Einfluß erst ab etwa 50°C, der sich beispielsweise durch den starken Rückgang der Schichtbildung auf der Oberfläche äußert. Die Aufräuhdauer-Veränderung zwischen 2 und 25 min führt bei zunehmender Einwirkzeit auch zu einer zunehmenden Metallauflösung. Die Variation der Stromdichte zwischen 2 und 8 20 A/dm² ergibt mit steigender Stromdichte auch höhere Rauigkeitswerte. Wenn die Säurekonzentration im Bereich 0,17 bis 3,3 % an HCl liegt, dann treten zwischen 0,5 und 2 % an HCl nur unwesentliche Veränderungen in der 25 Lochstruktur auf, unter 0,5 % an HCl findet nur ein lokaler Angriff an der Oberfläche und bei den hohen Werten ein unregelmäßiges Auflösen von Al statt. Der Zusatz von SO_4^{2-} -Ionen oder Cl^- -Ionen in Salzform [z. B. durch Zugabe von $Al_2(SO_4)_3$ oder NaCl] kann ebenfalls zu 30 einer Beeinflussung der Topographie des aufgerauhten

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 4 -

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

- 5 Der Einsatz von speziellen Verbindungen als Zusatz zu den üblichen Aufrauhelektrolyten ist bei kontinuierlichen Verfahren oftmals störend, da sich die Zusammensetzung des Elektrolyten durch die elektrochemischen Reaktionen verändern kann, was auch Folgen auf die Topographie der
10 aufzurauhenden Materialoberfläche haben kann. Wenn statt der Aluminiumtypen mit einem Gehalt von mehr als 99,5 Gew.-% Al auch solche mit niedrigerem Aluminiumgehalt (beispielsweise von etwa 99,0 Gew.-% und weniger) eingesetzt werden, so zeigt es sich bei Anwendung herkömmlicher
15 Verfahren, daß oftmals relativ mehr Strom für einen vergleichbaren Aufrauungsgrad nötig ist, und daß die Aufrau-topographie unregelmäßiger ausfallen kann (gröbere neben feinerer Aufrauung in einer Oberfläche).
- 20 Die meisten der bekannten Verfahren sind nur für eine einseitige Behandlung von Aluminiummaterialien geeignet. Bei modernen Anlagen zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium soll es aber auch möglich sein, das Material beidseitig aufzurauen, wozu beispielsweise folgender
25 Stand der Technik bekannt ist:

In der US-PS 2 598 043 wird ein Verfahren zur beidseitigen Aufrauung von Aluminiumträgermaterialien für Druckplatten beschrieben, bei dem in einer wäßrigen Elektrolyt-
30 lösung eines Gehalts an einem Metallchlorid und eines pH-

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 5 -

Werts von 2 bis 4 gearbeitet wird. Das aufzurauhende Aluminium wird vertikal geführt und mit Gleichstrom aufgerauht, wobei die Elektroden als Kathoden und das Aluminium selbst als Anode geschaltet werden.

5

Aus der DE-OS 23 05 243 (= GB-PS 562 334) ist ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium bekannt, bei dem ein Aluminiumfolienband als Mittelleiter durch einen wäßrigen, HCl enthaltenden Elektrolyten geführt und mit Wechselstrom behandelt wird, der n Pha-
10 sen (bevorzugt 3 Phasen R, S und T) aufweist. Im Elektrolyten werden mindestens so viele Elektroden abwechselnd hintereinander angeordnet wie der Wechselstrom Phasen aufweist, d. h. in der Regel 3,6 usw. Elektro-
15 den. Die Elektroden stehen bei der einseitigen Aufrauung alle der gleichen Bandseite gegenüber, bei einer beidseitigen Aufrauung abwechselnd beiden Bandseiten.

Eine Weiterbildung des in der DE-OS beschriebenen Verfahrens ist das Verfahren gemäß der EP-OS 0 015 869,
20 bei dem sich die an beispielsweise einen dreiphasigen Wechselstrom angeschlossenen Elektroden in mehreren Teilzellen befinden, wobei das aufzurauhende Metallband kontinuierlich in der Elektrolytlösung eingetaucht
25 bleibt.

Diese bekannten Methoden zur beidseitigen Aufrauung von Aluminiummaterialien führen jedoch insbesondere bei
30 Aluminiumtypen mit einem relativ großen Anteil an Legierungskomponenten noch nicht zu Oberflächen, die

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 6 -

für die Anforderungen auf dem Lithographiegebiet in jedem Fall geeignet sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein
5 Verfahren zur beidseitigen elektrochemischen Aufrauung
von Aluminiummaterialien vorzuschlagen, die insbesondere als Trägermaterial für Druckplatten eingesetzt werden können und bei denen die Energie des aufzuwendenden Stroms möglichst weitgehend für die Aufrauung eingesetzt werden kann.
10

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur beidseitigen elektrochemischen Aufrauung von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus Aluminium oder
15 seinen Legierungen in einer wäßrigen Elektrolytlösung und dreiphasigem Wechselstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß zwei der drei Phasen mit auf beiden Seiten des Materials angeordneten Elektroden und die übrige Phase mit dem aufzurau-
20 henden Material selbst leitend verbunden sind.

Unter einem dreiphasigen Wechselstrom ist dabei ein Strom zu verstehen, der drei Phasen (R, S und T) mit gleicher Amplitude, aber mit einer Phasenverschiebung von je 120 °
25 aufweist; wenn dabei diese drei Phasen gleich stark belastet werden, so würde ein Null-Leiter keinen Strom führen (siehe beispielsweise Dorn, Physik - Oberstufe - Ausgabe A, Hermann Schroedel Verlag - Hannover, 1966, 10. Auflage, S. 256 bis 258). In der Praxis werden Verbraucher entweder in Sternschaltung oder Dreieckschaltung
30 an das Stromnetz des Elektrizitätswerks angeschlossen.

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 7 -

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als aufzurauhende Materialien beispielsweise solche mit einem Aluminiumgehalt von $\geq 99,5$, von $99,2$, von $\geq 98,5$ oder von $98,3$ eingesetzt, die als Beimengungen Fe, Si, Cu und gegebenenfalls Zn, Ti, Mn und/oder Mg enthalten; diese werden
5 beispielsweise mit der Bezeichnung "Reinaluminium", "1100", "3003" oder "A-19" gehandelt. Die Stärke dieser Materialien liegt im allgemeinen im Bereich von etwa $0,1$ bis $0,65$ mm.

10

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird je ein Pol einer Dreiphasenwechselstromquelle an eine von zwei Elektroden angeschlossen, die sich vor und hinter dem Aluminiummaterial bei der bevorzugten vertikalen Materialführung befinden oder oberhalb und unterhalb des Aluminiummaterials bei horizontaler Materialführung angeordnet sind, während der dritte Pol der Dreiphasenwechselstromquelle an das Aluminiummaterial selbst angeschlossen wird, wobei sich das Aluminiummaterial und die Elektroden in einer wäßrigen Elektrolytlösung befinden. Diese Anordnung erlaubt es, gleichzeitig beide Seiten des Aluminiummaterials aufzurauen, wobei sowohl eine diskontinuierliche Verfahrensweise mit Aluminiumabschnitten, als auch bevorzugt eine kontinuierlichen Verfahrensweise mit Aluminiumbändern möglich
15 ist. Es hat sich gezeigt, daß der Gesamtenergiebedarf des Stroms für ein gleichzeitig auf beiden Seiten aufzurauendes Material wesentlich geringer ist, als wenn jede Seite für sich aufgeraut würde. Ferner konnte
20 festgestellt werden, daß die Aufrauung bei Anwendung
25
30

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 8 -

des erfindungsgemäßen Verfahrens ein sehr gleichmäßiges Aufrauhbild ergibt, da der Aufrauhrad in den kantennahen Bereichen des Materials im wesentlichen gleich dem in der Mitte des Materials ist. Dies ist bei in zwei getrennten Schritten aufgerauhten Oberflächen nicht der Fall. Die erfindungsgemäß erhaltene Oberfläche besitzt überdies eine einheitliche Lochstruktur und weist wenig Lochfraß auf.

10 Als typische wäßrige Elektrolytlösungen können die aus dem Stand der Technik bereits bekannten dienen, die neben Wasser im allgemeinen einen oder mehrere Elektrolyten wie Säuren oder Salze enthalten; dazu gehören beispielsweise Salzsäure, Salpetersäure, Aluminiumsalze von Mineralsäuren und chlorid- oder phosphationenhaltige Verbindungen; 15 zusätzlich können diese wäßrigen Elektrolytlösungen in bekannter Weise auch noch Modifizierungsmittel wie Gluconsäure, Weinsäure, Borsäure oder Wasserstoffperoxid enthalten. Die genauen Parameter der Bedingungen, unter 20 denen das elektrochemische Aufrauen erfolgen kann, sind variabel, sie richten sich u. a. nach den im einzelnen Fall angestrebten Ergebnissen und nach der Zusammensetzung der wäßrigen Elektrolytlösung. Die Konzentration der wäßrigen Elektrolytlösung kann grundsätzlich in einem Bereich von etwa 1 g/l bis zur Sättigung der Lösung an dem 25 oder den Elektrolyten liegen. Die Konzentration des Elektrolyten liegt bevorzugt zwischen 3 und 20 g/l, insbesondere zwischen 8 bis 20 g/l, und besonders bevorzugt zwischen 10 und 15 g/l.

30

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 9 -

Das aufzurauhende Aluminiummaterial wird bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Regel an den S-Pol eines Dreiphasenstelltransformators angeschlossen, der R-Pol und der T-Pol werden beispielsweise mit zwei als Elektroden dienenden Graphitplatten leitend verbunden. Danach werden die Graphitplatten zu beiden Seiten des Trägers aufgestellt, wobei der bevorzugte Abstand 1,5 cm beträgt. Das aufzurauhende Material kann in bekannter Weise beispielsweise über eine Kontaktrolle oder Kontaktzelle leitend mit dem S-Pol verbunden werden.

Während des Aluminiummaterial und die Elektroden in der wäßrigen Elektrolytlösung eingetaucht sind, ist es sehr vorteilhaft, die Elektrolytlösung so zu bewegen, daß sie zwischen dem Material und den Elektroden hindurchfließt, wobei die bevorzugte Bewegungsgeschwindigkeit beispielsweise 0,3 m/sec oder mehr betragen kann. Durch diese strömende Bewegung wird das während des Aufrauhvorgangs entstehende Gas fortgespült, so daß ein gleichbleibender Oberflächenwiderstand sichergestellt wird. Außerdem wird ständig frische Elektrolytlösung vorbeigeleitet, wodurch stets möglichst gleichbleibende Aufrauhbedingungen gewährleistet sind.

25

Die Elektroden bestehen bevorzugt aus Graphit, doch können auch andere leitfähige Materialien wie Blei oder Edelstahl verwendet werden. Die Entfernung zwischen den Elektroden und dem Aluminiummaterial beträgt insbesondere weniger als 10 cm, bevorzugt weniger als 5 cm und besonders bevorzugt weniger als 3 cm.

30

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 10 -

- Bei dem eingesetzten dreiphasigen aus dem Netz kommenden Wechselstrom kann es sich beispielsweise um einen solchen von 60 A und 480 V handeln, doch sind diese Werte nicht zwingend. Dieser Strom kann dann über einen Stelltrans-
5 formator in Strom von 1320 A und etwa 20 bis 25 V umgeformt werden. Diese Werte sind nicht kritisch und können vom Fachmann auf die jeweiligen Erfordernisse abgestimmt werden, dagegen ist die Stromdichte von größerer Bedeutung. Der Stromfluß von den Elektroden zum aufzurauhenden
10 Material sollte so bemessen sein, daß auf jeder Seite des Aluminiummaterials eine Stromdichte von etwa 30 bis 120 A/dm², bevorzugt von 40 bis 100 A/dm², und insbesondere von 60 bis 75 A/dm² erreicht wird.
- 15 Es hat sich gezeigt, daß durch das gleichzeitige Aufrauh-
en beider Seiten nicht nur eine beidseitige über die gesamte Trägeroberfläche hinweg sehr gleichmäßige Aufrau-
hung erhalten wird, sondern daß darüber hinaus der Strom-
verbrauch zur Erzielung einer insbesondere für das An-
20 wendungsgebiet der Druckplatten geeigneten Oberfläche ge-
ringer ist. Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbeson-
dere bei der Herstellung von Trägermaterialien für
Druckplatten verwendet (siehe Einleitung).
- 25 Nach dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Aufrauhver-
fahren kann sich dann in einer weiteren anzuwendenden
Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums
anschließen, um beispielsweise die Abrieb- und die Haf-
tungseigenschaften der Oberfläche des Materials zu ver-
30 bessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 11 -

Elektrolyte wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden.

- 5 Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1 bis 10 g/m^2 , entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis $3,0 \text{ }\mu\text{m}$. Nach der Stufe der elektrochemischen Aufrauung und vor der einer anodischen Oxidation kann auch eine einen Flächenabtrag von der aufgerauhten
- 10 Oberfläche bewirkende Modifizierung angewendet werden, so wie sie beispielsweise in der DE-OS 30 09 103 beschrieben ist. Eine solche modifizierende Zwischenbehandlung kann u. a. den Aufbau abriebfester Oxidschichten und eine geringere Tonneigung beim späteren Drucken ermöglichen.
- 15
- Der Stufe einer anodischen Oxidation des Materials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilierende chemische oder
- 20 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
- 25 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 zu-
- 30

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 12 -

sätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben. Als lichtempfindliche Reproduktionsschichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Belichten, 5 gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann und/oder die ein Reliefbild einer Vorlage darstellt. Sie werden entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder von sogenannten 10 Trockenresists oder direkt vom Verbraucher auf eines der üblichen Trägermaterialien aufgebracht. Zu den lichtempfindlichen Reproduktionsschichten zählen solche, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965 beschrieben werden: 15 die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie 20 Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe, Pigmente, Netzmittel, Sensibilisatoren, 25 Haftvermittler, Indikatoren, Weichmacher oder andere 30 übliche Hilfsmittel enthalten.

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 13 -

In den folgenden Beispielen sind die %-Angaben - wenn nicht eine andere Angabe vorliegt - auf das Gewicht bezogen. Gew.-Teile verhalten sich zu Vol.-Teilen wie g zu cm^3 ; die Elektroden und die Aluminiummaterialien sind
5 vertikal angeordnet.

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel VI

Eine Aluminiumplatte mit einem Gehalt von mehr als 99,5 %
10 Aluminium wird zusammen mit einer in 1,5 cm Abstand angeordneten Graphitelektrode in eine wäßrige Elektrolytlösung getaucht, die in 1000 Vol.-Teilen 13 Gew.-Teile HNO_3 und 65 Gew.-Teile Aluminiumnitrat enthält. Eine Seite der Platte wird durch Einwirken eines einphasigen Wechselstroms von 300 A während 60 sec aufgerauht, so daß der
15 Stromverbrauch also bei 6,6 kW liegt. Die Platte wird dann gewendet und die andere Seite in gleicher Weise aufgerauht, so daß der Gesamtstromverbrauch 13,2 kW beträgt. Dies bedeutet, daß der Strombedarf zur Erzielung einer
20 Aufrauung, die bereits drucktechnischen Ansprüchen gerecht werden kann, $91,1 \text{ kW/m}^2$ beträgt, wobei die Aufrauung jedoch nicht die Gleichmäßigkeit einer Aufrauung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufweist.

25 Eine weitere Aluminiumplatte der gleichen Qualität wird erfindungsgemäß zusammen mit 2 Graphitelektroden, die sich an den beiden Seiten der Platte im Abstand von je 1,5 cm befinden, in denselben Elektrolyten getaucht. Beide Seiten werden durch die Einwirkung von je 300 A aus
30 zwei Phasen (R und T) des dreiphasigen Wechselstroms auf-

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 14 -

gerauht, die übrige Phase (S) liegt an der Aluminium-
platte; dabei werden für den Aufrauhsprozeß lediglich
52,8 sec benötigt. Somit liegt der Gesamtstromverbrauch
zur Erzielung einer im wesentlichen gleichmäßigen, für
5 Druckzwecke geeigneten Aufrauhsung beider Plattenoberflä-
chen bei 11,6 kW. Das entspricht einem Stromverbrauch
von 80 kW/m^2 Aluminiumoberfläche oder einer Ersparnis
von 12 % gegenüber den herkömmlichen Verfahren.

10 Vergleichsbeispiel V2

Eine Aluminiumplatte mit einem Gehalt von 99,2 % Alumini-
um wird in einer herkömmlichen wäßrig-alkalischen Lösung
entfettet und gut mit Wasser abgespült. Die so behandelte
Platte wird naß in eine wäßrige Elektrolytlösung gegeben,
15 die in 1000 Vol.-Teilen 13 Gew.-Teile HNO_3 und 65 Gew.-
Teile Aluminiumnitrat enthält. Die Aluminiumplatte wird
fest an einen Pol einer Wechselstromquelle angeschlossen,
wobei sie von einer nichtleitenden Halterung festgehalten
wird. Gegenüber der Aluminiumplatte wird im Abstand von
20 1,5 cm eine Graphitelektrode aufgestellt, die an den
zweiten Pol der einphasigen Wechselstromquelle ange-
schlossen wird. Unter ständigem Rühren der Elektrolyt-
lösung zwischen der Graphitelektrode und der Aluminium-
platte wird eine Spannung von 22 V (60 Hz) mit einem
25 Stromfluß von 600 A während 60 sec angelegt. Nach der Be-
handlung wird die Platte gut abgespült und getrocknet.
Eine mikroskopische Untersuchung ergibt, daß aufgrund der
umgreifenden Wirkung des Stroms alle vier Ränder der Ge-
genseite etwa 1 cm breit aufgerauht sind. Die behandelte
30 Seite weist in der Mitte eine gleichmäßige, schwache Auf-

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 15 -

rauhung auf, in Randnähe ist die Aufrauhung gröber, und
am Rand wird eine leichte Aluminiuauflösung festge-
stellt. Um einen derart hergestellten Druckplattenträger
benutzen zu können, müßte man zur Herstellung ein über-
5 großes Plattenformat verwenden und die Ränder nach der
Behandlung abschneiden. Eine mikroskopische Auswertung
mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) in
1000-, 2000- und 5000facher Vergrößerung bestätigt den
visuellen Eindruck. Der Mittelteil sieht gleichmäßig,
10 aber unterbehandelt aus, d. h., die Aufrauhung ist zu
flach. Diesem Mangel könnte durch eine längere Behand-
lungsdauer und/oder Anwendung erhöhter Stromdichte abge-
holfen werden. Die elektronische Abtastung der randnahen
Bereiche ist von gewisser Bedeutung: dort wird mäßiger
15 Lochfraß festgestellt, und die Aufrauhstruktur ist eine
stärker dreidimensionale Struktur als für ein Druckplat-
tenträgermaterial annehmbar ist, das beim Drucken von
Druckformen qualitativ hochwertige Bilder mit hoher
Auflösung liefern soll.

20

Vergleichsbeispiel V3

Eine aufgerauhte Platte wird nach den Angaben des Ver-
gleichsbeispiels V2 hergestellt. Nach den vorstehend be-
schriebenen Behandlungsschritten wird die Platte aus dem
25 Bad entfernt, umgedreht und wieder in das Bad einge-
taucht, so daß nun ihre unbehandelte Seite der Elektrode
zugewandt ist, mit dieser Seite wird in gleicher Weise
verfahren wie mit der ersten Seite. Auch hier bestätigen
sowohl die visuelle Prüfung als auch die Prüfung mit dem
30 Rasterelektronenmikroskop, daß die erhaltene Platte eine

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 16 -

eher unterbehandelte Mittelzone und einen zu stark aufgerauhten Randbereich besitzt. Die zuerst behandelte Seite zeigt keinerlei Veränderungen, d. h., es wird eine beidseitig aufgerauhte Platte erhalten, die für die Praxis
5 auf dem Druckplattengebiet nicht akzeptiert werden kann.

Beispiel 2

Eine Platte wird, wie im Vergleichsbeispiel V2 beschrieben, entfettet und in eine Lösung der dort angegebenen
10 Zusammensetzung getaucht. Sie wird an einen Pol (S) eines Dreiphasenstelltransformators angeschlossen. Die bereits vorhandene Graphitelektrode wird an einen zweiten Pol (R) angeschlossen, zusätzlich wird auf der gegenüberliegenden Seite der Platte eine Graphitelektrode der gleichen Art
15 angebracht und auf die gleiche Weise an den dritten noch verbleibenden Pol (T) angeschlossen. Die beiden Elektroden haben einen Abstand von je 1,5 cm von der zwischen ihnen befestigten Aluminiumplatte. Während 60 sec wird eine Spannung von 22 V (60 Hz) und 530 A angelegt und die
20 Platte so elektrochemisch aufgerauht. Nach der Behandlung wird die Platte aus dem Bad genommen, abgespült und trockengewischt. Die Platte hat auf beiden Seiten ein sehr gleichmäßiges Aussehen, d. h., beide Seiten sehen genau gleich aus, sie zeigen keinerlei Anzeichen von ungenügender Aufrau-
25 hung in der Mitte, gröberer Aufrau-
hung im Randbereich oder weggeätzten Aluminiumrändern.

Die Überprüfung mit dem Rasterelektronenmikroskop (1000-, 2000- und 5000fache Vergrößerung) bestätigt, daß die gesamte Oberfläche sehr gleichmäßig aufgerauht ist, und es
30

0082452

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 17 -

kann im wesentlichen auch kein meßbarer Unterschied im
Lochdurchmesser festgestellt werden, ebenso wenig kann un-
erwünschter Lochfraß entdeckt werden.

2

5

10

15

20

25

30

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

Hoe 81/K 092

- 18 -

19. November 1982
WLK-Dr.-I.-wf

Patentansprüche

- 1 Verfahren zur beidseitigen elektrochemischen Aufrau-
5 hung von platten-, folien- oder bandförmigem Material
aus Aluminium oder seinen Legierungen in einer wäßri-
gen Elektrolytlösung mit dreiphasigem Wechselstrom,
dadurch gekennzeichnet, daß zwei der drei Phasen mit
10 auf beiden Seiten des Materials angeordneten Elektro-
den und die übrige Phase mit dem aufzurauhenden Mate-
rial selbst leitend verbunden sind.
- 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 die erste und die dritte der drei Phasen mit den Elek-
troden und die zweite Phase mit dem Material verbunden
sind.
- 3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
20 net, daß die Elektroden und das Material vertikal an-
geordnet sind.
- 4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung als Elektroly-
25 ten Salzsäure und/oder Salpetersäure und/oder ein Salz
enthält.
- 5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß nach der elektrochemischen Aufrau-
30 hung eine anodische Oxidation in einer wäßrigen Elek-
trolytlösung durchgeführt wird, die H_2SO_4 und/oder
 H_3PO_4 enthält.

0082452

A M E R I C A N H O E C H S T C O R P O R A T I O N
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 19 -

6 Verwendung des nach den Ansprüchen 1 bis 5 aufgerauhten Materials bei der Herstellung von eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht tragenden Druckplatten.

5

Handwritten signature

.-.-.-.-.

10

15

20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0082452

Nummer der Anmeldung

EP 82 11 1543

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A, D	EP-A-0 015 869 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG)		C 25 F 3/04 B 41 N 1/08
A, D	DE-A-2 305 243 (SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 F 3/04 C 25 F 7/00 B 41 N 1/08
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-03-1983	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			