

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 82111545.8

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 D 11/00**  
**C 25 D 11/10, B 41 N 1/08**

22 Anmeldetag: 13.12.82

30 Priorität: 23.12.81 US 333586

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
29.06.83 Patentblatt 83/26

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB

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

72 Erfinder: Gillich, Thomas Nicolas  
3 Little Brook Road  
Whitehouse Station New Jersey 08889(US)

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

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

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

57 Das Verfahren zur anodischen Behandlung von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus Aluminium oder seinen Legierungen wird in einem mindestens eine monomere mehrbasische organische Phosphon-, Sulfon- oder Carbonsäure enthaltenden Elektrolyten durchgeführt; gegebenenfalls kann vor dieser Behandlung eine mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauung stattfinden. Die organische Säure befindet sich in einem nichtwässrigen Elektrolyten, der als Lösemittel mindestens ein organisches Lösemittel mit einem Dipolmoment von mindestens 1,5 enthält. Zu den geeigneten organischen Säuren gehören beispielsweise Phytinsäure, Dodecyl-naphthalindisulfonsäure oder Nitrilotriessigsäure, zu den geeigneten organischen Lösemitteln beispielsweise Dimethylsulfoxid oder Formamid.

Die Verfahrensprodukte finden bevorzugt Verwendung als Trägermaterial bei der Herstellung von eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Druckplatten.

EP 0 082 454 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

81/K091

1. November 1982

WEK-Dr.I.-wf

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

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur  
anodischen Behandlung von Aluminium in einem eine orga-  
nische Phosphon-, Sulfon- oder Carbonsäure enthaltenden  
Elektrolyten und die Verwendung des Verfahrensprodukts  
als Druckplatten-Trägermaterial. In einem solchen Ver-  
10 fahren erzeugte Oberflächen sind auch für Kondensatoren,  
dielektrische Zwecke und andere Anwendungen geeignet,  
bei denen eine Sperrschicht von Nutzen ist.

Die Verwendung von wäßrigen Elektrolyten zur Herstellung  
15 von anodisch oxidierten Aluminiumoberflächen für Offset-  
druck ist seit langem bekannt, und der Fachmann ist mit  
zahlreichen Herstellungsverfahren vertraut.

Mit Phosphorsäure hergestellte anodisch oxidierte  
20 Schichten haben viele gute Eigenschaften, die sie für  
den Einsatz beim Offsetdruck geeignet machen. Es ist je-  
doch auch bekannt, daß der durch anodische Oxidation er-  
zeugte Film eher "weich" ist und eine relativ geringe  
Abriebfestigkeit hat; das ist ein Nachteil, wenn hohe  
25 Druckauflagen benötigt werden. Mit Schwefelsäure herge-  
stellte anodisch oxidierte Schichten sind weitaus härter,  
haben eine relativ höhere Abriebfestigkeit und ergeben  
daher mechanisch widerstandsfähigere Offsetdruckplatten,  
mit denen hohe Druckauflagen erzielt werden können. Beide  
30 Verfahren haben in der Praxis Eingang gefunden, die je-

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 -

weiligen Platten sind kommerziell auf verschiedenen Teil-  
gebieten erfolgreich. Das Schwefelsäureverfahren ist fer-  
ner leichter für die Herstellung von dickeren anodisch  
oxidierten Schichten verwendbar als das Phosphorsäurever-  
5    fahren, das wegen der stärkeren Löslichkeit des durch  
anodische Oxidation erzeugten Films im Elektrolyten eine  
Tendenz zur Selbstbegrenzung zeigt. Das Schwefelsäurever-  
fahren hat jedoch auch gewisse Nachteile, so gibt es  
Schichten, die für Offsetdruckträger nicht immer ganz  
10    zufriedenstellend sind, da sie dazu neigen, oleophile und  
hydrophile Bereiche nicht scharf genug gegeneinander ab-  
zugrenzen, so daß häufig bei diesen Schichten, außer bei  
den allerdünnsten, Verfahren angewendet werden müssen,  
durch die z. B. die Farbannahme in den Nichtbildstellen  
15    verhindert wird. Diese notwendige Behandlung der anodisch  
erzeugten Schicht kann gelegentlich problematisch sein,  
wenn es beispielsweise erforderlich ist, vorsensibilisier-  
te Offsetdruckplatten herzustellen, bei denen die Haftung  
der strahlungsempfindlichen Beschichtung auf dem Träger  
20    während und nach der Entwicklung der belichteten Schicht  
von vorrangiger Bedeutung ist. Wenn solche, die Oberflä-  
che des Trägermaterials modifizierende Behandlungen an  
der durch anodische Oxidation hergestellten Schicht durch-  
geführt werden, gilt es, einen Kompromiß zwischen dem Er-  
25    zielen einer ausreichenden Hydrophilie in den Nichtbild-  
stellen und einem gleichzeitig zufriedenstellenden Ver-  
halten der Bildstellen zu finden. Diese Behandlungen kön-  
nen so zu Ergebnissen führen, die für den Offsetdruck  
wünschenswert sind, und sie sind sowohl für die mit Phos-  
30    phorsäure als auch für die mit Schwefelsäure anodisierten

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

- 3 -

Aluminiumflachdruckplatten bekannt und in der Praxis üblich.

Im Stand der Technik wurden bereits verschiedenste Verfahren beschrieben, welche mit solchen wäßrigen Elektrolyten arbeiten, die Phosphon-, Sulfon- und/oder organische Carbonsäuren in monomerer oder polymerer Form enthalten. Solche Verfahren werden in den beiden folgenden europäischen Patentanmeldungen ausführlich beschrieben, in allen diesen Fällen tritt auch eine Oxidschichtbildung ein, die zwar die oben dargestellten Vorteile, aber auch gewisse Nachteile zeigt.

In den älteren, nicht-vorveröffentlichten EP-A 0 048 909 und 0 050 216 werden Verfahren zur anodischen Oxidation von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus Aluminium oder seinen Legierungen beschrieben, die in einem wäßrigen, mindestens eine mehrbasische organische Säure enthaltenden Elektrolyten durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann vor der Oxidation eine mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauung stattfinden. Zu den mehrbasischen organischen Säuren zählen monomere oder polymere Phosphon-, Sulfon- oder organische Carbonsäuren wie Phytinsäure, Tridecyl-benzolsulfonsäure, Nitrilotriessigsäure, Polyvinylphosphonsäure, Polybenzolsulfonsäure oder Polyacrylsäure. Neben diesen organischen Säuren kann der Elektrolyt auch eine anorganische Säure wie Phosphorsäure enthalten. Die Verfahrensprodukte finden bevorzugt Verwendung als Trägermaterial bei der Herstellung von einer strahlungsempfindlichen Schicht tragenden Druckplatten.

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 -

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren aufzufinden, das es ermöglicht, in einem nicht-wässrigen Elektrolyten zu arbeiten und Schichten zu erzielen, die einerseits dünn und eher wenig-porös sind, andererseits  
5 aber gute Haftungseigenschaften zu aufgetragenen Beschichtungen zeigen.

Die Erfindung geht aus von dem Verfahren zur anodischen Behandlung von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus Aluminium oder seinen Legierungen in einem mindestens eine monomere mehrbasische organische Phosphon-,  
10 Sulfon- oder Carbonsäure enthaltenden Elektrolyten, gegebenenfalls nach vorhergehender mechanischer, chemischer und/oder elektrochemischer Aufrauung. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß  
15 der nicht-wässrige Elektrolyt als Lösemittel mindestens ein organisches Lösemittel mit einem Dipolmoment von mindestens 1,5 enthält.

20 Unter dem Dipolmoment ist dabei die Größe  $\mu$  in D (= Debye) zu verstehen, so wie sie unter dem Stichwort "Dipole" in Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung - Stuttgart, 1976, S. 869 bis 871, definiert ist. Unter organischen Säuren der oben angegebenen Gruppe  
25 sind dabei auch solche Verbindungen zu verstehen, bei denen beispielsweise eine oder mehrere der Säurefunktionen verestert sind wie bei Phosphorsäuremonoestern, d. h. mehrbasisch bedeutet dann, daß das relevante Molekül noch mindestens zwei freie Säurefunktionen aufweist. Monomer  
30 heißt dann, daß eine Molekülgrundeinheit nur einmal vor-

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 -

kommt und nicht mehr in weitere, kleinere, gleichbleibende Einheiten strukturell zerlegt werden kann.

Das Verfahren betrifft also die elektrolytische Abscheidung einer Schicht auf Aluminium, wobei das zu behandelnde Aluminium als Anode und ein beliebiges inertes Metall (wie Blei oder Stahl) oder Graphit als Kathode geschaltet werden. Auf den zuvor entfetteten und gegebenenfalls aufgerauhten Träger wird dann durch einen nicht-wäßrigen Elektrolyten hindurch eine gegebenenfalls pulsierende Gleichspannung angelegt. Der Elektrolyt enthält mindestens eine der Säuren, die in dem organischen Lösemittel oder dem Lösemittelgemisch gelöst ist, welches aufgrund seines Dipolmoments einen Stromfluß zuläßt, aber welches an der Anode oder an der Kathode keine elektrochemische Reaktionen eingeht.

Der Einsatz eines nicht-wäßrigen Elektrolyten schließt die Bildung von Oxiden des Aluminiums aus und läßt nur die Bildung einer nichtoxidischen Schicht in der Art eines "metallorganischen" Komplexes zu. Eine derart hergestellte Schicht ist in hohem Maße porenfrei und sehr dünn. Auf diese Weise ergibt sich eine sehr gute Oberfläche auf dem Basismaterial Aluminium, durch die eine bessere Haftung von Beschichtungen auf dem Aluminiumträgermaterial erreicht wird als bei herkömmlich anodisch oxidierten Oberflächen.

Die bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung verwendbaren Platten können aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen wie solchen mit mehr als 98,5 % Al und Be-

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 -

standteilen wie Mn, Fe, Si, Cu, Zn und/oder Ti bestehen.  
Das Aluminiumband oder die Aluminiumplatte oder -folie  
wird zunächst von seinem Walzfett befreit, wozu es mit  
einem geeigneten Entfettungsmittel behandelt wird, z. B.  
5 indem es in ein warmes Tauchbad mit 1,1,1-Trichlorethan,  
Trichlorethen, Methylenchlorid oder Perchlorethen oder  
in eine wäßrig-alkalische Lösung getaucht wird. Anschlie-  
ßend kann gegebenenfalls chemisch, elektrochemisch und/  
oder mechanisch aufgeraut werden, z. B. indem man die  
10 Oberfläche mit einer Drahtbürste abbürstet oder eine  
wäßrige Bims- oder Quarzaufschlammung mit Hilfe von Ny-  
lonbürsten auf die Oberfläche einwirken läßt oder indem  
man in wäßriger HCl- oder HNO<sub>3</sub>-Lösung elektrochemisch  
aufraut. Danach wird die Oberfläche mit Wasser abge-  
15 spült und mit dem im Elektrolysebad zu verwendenden orga-  
nischen Lösemittel gespült. Damit soll ausgeschlossen  
werden, daß Wasser in das Elektrolysebad gelangt. Das  
Trägermaterial wird anschließend erfindungsgemäß elektro-  
lytisch behandelt.  
20  
Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete monomere  
mehrbasische Säuren sind beispielsweise: Nitrilotriessig-  
säure, 1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure, Phytinsäure,  
Phosphorsäure-mono(dodecyloxy-polyoxyethylen)ester, Tri-  
25 decyl-benzolsulfonsäure, Dinonyl-naphthalin-disulfonsäu-  
re, 2,2'-Dinitro-4,4'-stilben-disulfonsäure, 2-Ethyl-  
hexan-phosphonsäure, Dodecyl-naphthalin-disulfonsäure,  
Di-n-butyl-naphthalin-disulfonsäure, Diethylentriamin-  
pentaessigsäure, Ethylendiamin-tetraessigsäure, Hydroxy-  
30 ethyl-ethylendiamin-triessigsäure und Gemische der ge-

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 7 -

nannten Säuren. Die am meisten bevorzugten "Säuren" sind Phytinsäure und Phosphorsäure-mono(dodecyloxy-polyoxy-ethylen)ester, d. h. in beiden Fällen Monoester der Phosphorsäure.

5

Für die Erfindung sind solche organischen Lösemittel geeignet, die ein Dipolmoment von mindestens 1,5, vorzugsweise von mindestens 1,7 aufweisen, dazu gehören beispielsweise (Dipolmoment in Klammern): Formamid (3,22),  
10 Dimethylsulfoxid (3,96), Anilin (1,53) Dimethylformamid (3,82), Mono- (2,27), Di- (2,81), Triethanolamin (3,57) und Tetrahydrofuran (1,70). Die Werte für DMSO und DMF wurden aus CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press - Boca Raton (USA), 62. Ausgabe 1981/82, S. E-60  
15 bis E-62, und die übrigen Werte aus Physikalisch-Chemisches Taschenbuch, Akademische Verlagsanstalt Becker & Erler - Leipzig, 1945, Band I, S. 519 ff. entnommen.

Die Säure kann grundsätzlich in einer Menge von 0,01 %  
20 bis zum Sättigungspunkt in der nicht-wässrigen Lösung vorhanden sein, vorzugsweise in einer Menge von 0,8 bis 5 %. Die Elektrolysetemperatur wird in der Regel bei - 5 bis 60 °C gehalten, insbesondere bei 10 bis 40 °C und vorzugsweise bei 20 bis 30 °C. Die Spannung liegt zweckmäßig  
25 zwischen 5 und 120 V, bevorzugt zwischen 10 und 60 V und insbesondere zwischen 20 und 40 V. Die Elektrolysezeit soll ausreichen, um dem Träger eine Ladung von 1 bis 150 C/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise von 30 bis 90 C/dm<sup>2</sup> und insbesondere von 40 bis 70 C/dm<sup>2</sup> zuzuführen. Der Abstand  
30 zwischen Kathode und Anode liegt in der Regel bei 1 bis



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 -

25 cm, bevorzugt zwischen 3 und 15 cm und insbesondere zwischen etwa 4 und 10 cm.

Bei der Untersuchung der erfindungsgemäß entstehenden  
5 Aluminiumoberfläche unter einem Raster-Elektronenmikroskop bei 30.000-facher Vergrößerung ist eine im wesentlichen nicht-poröse Oberfläche zu erkennen. Die Oberfläche ist grundsätzlich frei von Oxidbildung und zeigt eine ausgezeichnete Haftung gegenüber später aufgetragenen,  
10 ten, für den Offsetdruck geeigneten Beschichtungen.

Als Anwendungsgebiet für ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch behandeltes Material kommt insbesondere seine Verwendung als Trägermaterial bei der Herstellung von einer strahlungsempfindlichen Schicht tragenden Druckplatten in Frage. Dabei wird entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder  
15 beim Beschichten eines Trägermaterials vom Verbraucher das Trägermaterial mit einer der bekannten strahlungsempfindlichen Massen beschichtet. Es wird ausdrücklich auf die in den eingangs erwähnten EP-A dargestellten Systeme hingewiesen, in der auch die in den Beispielen durchgeführten Testmethoden beschrieben sind. In den folgenden Beispielen und der vorstehenden Beschreibung  
20 beziehen sich %-Angaben - sofern nichts anderes angegeben ist - auf das Gewicht.

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 9 -

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel VI

Eine Aluminiumplatte in walzblankem Zustand wird während 30 sec bei Raumtemperatur in einer wäßrigen NaOH-Lösung behandelt. Die so gereinigte und chemisch aufgerauhte  
5 Platte wird mit Wasser gut abgespült und, ohne zu trocknen, gleich anschließend mit Dimethylsulfoxid (DMSO) gespült. Nach diesem Spülschritt, bei dem als Flüssigkeit nur noch DMSO auf der Oberfläche verbleibt, wird die Platte in eine Lösung eines Gehalts an DMSO und 20 g/l  
10 an 2-Ethyl-hexanphosphonsäure getaucht. In dem Bad befindet sich eine Bleielektrode, die in etwa die gleiche Größe wie die Aluminiumplatte hat und im Abstand von etwa 5 cm von dieser angeordnet ist. Mit der Aluminiumplatte als Anode und der Bleielektrode als Kathode wird  
15 für die Dauer von 60 sec bei Raumtemperatur eine gleichgerichtete Wechselspannung von 30 V angelegt. Dabei wird ein anfänglich sprunghafter Anstieg des Stroms beobachtet, der sehr schnell abzufallen beginnt und schließlich gegen Null tendiert. Die so anodisch behandelte Aluminiumplatte wird gut abgespült und trockengetupft. Das Gewicht der erzeugten Schicht auf der Aluminiumplatte beträgt 97 mg/m<sup>2</sup>. Eine in gleicher Weise hergestellte  
20 Platte wird sowohl naß als auch trocken eingefärbt und erweist sich als äußerst hydrophil, da sich die gesamte Druckfarbe durch leichtes Abspülen einfach und vollständig entfernen läßt. Auf einen weiteren Abschnitt wird eine in der US-PS 3 867 147 beschriebene negativ-arbeitende lichtempfindliche Beschichtung mit einem Gehalt an einem Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-di-  
25 phenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxy-  
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 -

- methyldiphenylether, Phosphorsäure, einem Epoxidharz und einem Farbstoff in einem Lösemittelgemisch aus Ethylenglykolmonomethylether, Tetrahydrofuran und Essigsäurebutylester aufgeschleudert und getrocknet. Dann wird
- 5 unter einem Testnegativ so belichtet, daß sich auf dem 21-stufigen Stauffer-Stufenkeil eine voll gedeckte Stufe 6 ergibt. Die belichtete Platte wird entwickelt und auf ihre Funktionstüchtigkeit geprüft. Nach dem Einfärben zeigt die Platte einen sehr sauberen Hintergrundbereich
- 10 (Nichtbildstellen), der auch ohne weiteres sauber bleibt. Gegenüber einer Vergleichsplatte, bei der das Aluminium durch thermische Behandlung hydrophiliert wird, wobei die Platte gleichfalls alkalisch aufgeraut und dann mit einer 0,5%igen Lösung eines Methylvinylether/Malein-
- 15 säureanhydrid-Copolymeren in Dimethylsulfoxid bei etwa 70 °C während 60 sec nicht-anodisch behandelt wird, erzielt die anodisch behandelte Platte eine um 25 % höhere Druckauflage.
- 20 Bei der Ermittlung von Porosität und Nichtporosität benötigt eine gesättigte  $\text{SnCl}_2$ -Lösung 85 sec, um die anodisch erzeugte Schicht zu durchdringen und mit dem Aluminium zu reagieren, bei der nicht-anodisch, nur thermisch behandelten Platte dauert dieser Prozeß dagegen nur 7
- 25 sec. Der "Zinkat"-Test dauert bei der anodisch behandelten Platte 143 sec bis zum Auftreten einer Reaktion, wogegen die thermisch behandelte Platte bereits in 12 sec eine Reaktion zeigt.

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 -

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel V2

Eine Aluminiumplatte wird nach bekanntem Verfahren auf mechanischem Wege mit Schleifmitteln/Nylonbürsten naß aufgerauht und danach in einer wäßrigen NaOH-Lösung während 30 sec behandelt. Die so aufgerauhte Platte wird mit Wasser gut abgespült und gleich anschließend gründlich mit Formamid gespült. Die mit dem organischen Lösemittel überzogene Platte wird in eine Lösung eines Gehalts an Formamid und 25 g/l an 2,2'-Dinitro-4,4'-stilben-disulfonsäure eingetaucht. In dem Bad befindet sich im Abstand von etwa 5 cm zu der Aluminiumplatte eine als Kathode wirkende Bleielektrode. Das Aluminium dient als Anode, an die für die Dauer von 60 sec bei Raumtemperatur eine Spannung von 20 V aus gleichgerichtetem Wechselstrom angelegt wird. Die anodisch behandelte Platte wird gut abgespült und trockengetupft. Beim Entfernen der anodisch erzeugten Schicht wird ihr Schichtgewicht mit  $109 \text{ mg/m}^2$  ermittelt. Eine in gleicher Weise hergestellte Platte zeigt sowohl beim nassen als auch beim trockenen Einfärbeversuch eine sehr hydrophile Oberfläche. Die Reaktionszeit beim  $\text{SnCl}_2$ -Test beträgt 93 sec, die Reaktionszeit beim Zinkat-Test 137 sec. Nach der lichtempfindlichen Beschichtung mit der im Beispiel 1 angegebenen Schicht erzielt man, gegenüber einer thermisch behandelten Vergleichsplatte, bei der die in Beispiel 1 angegebenen Verarbeitungsparameter an einer ebenfalls mechanisch aufgerauhten Platte angewendet werden, mit der anodisch behandelten Platte eine um 32 % höhere Druckauflage.

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 -

### Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel V3

Eine Aluminiumplatte wird, wie in Beispiel 2 angegeben, aufgerauht. Die Spülung wird mit Formamid vorgenommen. Die mit dem Lösemittel bedeckte Platte wird in eine Lösung eines Gehalts an Formamid und 15 g/l an 1,2,4,5-Benzol-tetracarbonsäure eingetaucht. In dem Bad befindet sich im Abstand von etwa 5 cm zur Aluminiumplatte eine als Kathode dienende Bleielektrode. Das Aluminium wirkt als Anode, an die für die Dauer von 60 sec bei Raumtemperatur eine Spannung von 20 V aus gleichgerichtetem Wechselstrom angelegt wird. Die behandelte Platte wird gut abgespült und trockengetupft. Das Schichtgewicht beträgt  $89 \text{ mg/m}^2$ . Eine auf gleiche Weise hergestellte Platte zeigt sowohl beim nassen als auch beim trockenen Einfärbeversuch eine sehr hydrophile Oberfläche. Die Reaktionszeit beim  $\text{SnCl}_2$ -Test beträgt 81 sec, die Reaktionszeit beim Zinkat-Test 133 sec. Nach der lichtempfindlichen Beschichtung mit der im Beispiel 1 angegebenen Schicht erzielt man, gegenüber einer thermisch behandelten Vergleichsplatte, bei der die in Beispiel 1 angegebenen Verarbeitungsparameter an einer ebenfalls mechanisch aufgerauhten Platte angewendet werden, mit der anodisch behandelten Platte eine um 32 % höhere Druckauflage.

25

### Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel V4

Es wird eine Platte nach den Angaben des Beispiels 2 hergestellt, wobei allerdings Phytinsäure [Monoester aus 6 Molen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und Inosit=Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexol, Bruttoformel  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OPO}_3\text{H}_2)_6$ ] als organische Säure ein-

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

- 13 -

gesetzt wird. Beim nassen und beim trockenen Einfärbe-  
versuch zeigt sich eine hydrophile Oberfläche. Das  
Schichtgewicht wird mit  $87 \text{ mg/m}^2$  gemessen. Die Reak-  
tionszeit beträgt beim  $\text{SnCl}_2$ -Test 104 sec, beim Zinkat-  
5 Test 157 sec. Die beschichtete Platte weist eine gute  
Haftung für die lichtempfindliche Schicht auf und er-  
bringt bei der Druckauflage eine Verbesserung um 20 %  
gegenüber der entsprechenden Vergleichsplatte.

10

.-.-.-.-.

94

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

81/K091

- 14 -

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

Patentansprüche

- 1 Verfahren zur anodischen Behandlung von platten-, fo-  
5 lien- oder bandförmigem Material aus Aluminium oder  
seinen Legierungen in einem mindestens eine monomere  
mehrbasische organische Phosphon-, Sulfon- oder Car-  
bonsäure enthaltenden Elektrolyten, gegebenenfalls  
nach vorhergehender mechanischer, chemischer und/oder  
10 elektrochemischer Aufrauung, dadurch gekennzeichnet,  
daß der nicht-wäßrige Elektrolyt als Lösemittel min-  
destens ein organisches Lösemittel mit einem Dipolmo-  
ment von mindestens 1,5 enthält.
- 15 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das organische Lösemittel ein Dipolmoment von minde-  
stens 1,7 aufweist.
- 3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-  
20 net, daß der Elektrolyt 0,01 Gew.-% bis zur Sättigung  
an der monomeren mehrbasischen organischen Säure ent-  
hält.
- 4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
25 gekennzeichnet, daß der Elektrolyt 0,8 bis 5 Gew.-% an  
der monomeren mehrbasischen organischen Säure enthält.
- 5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als Lösemittel Form-  
30 amid, Dimethylsulfoxid, Anilin, Dimethylformamid,

AMERICAN HOECHST CORPORATION  
Somerville, New Jersey 08876/USA

- 15 -

Mono-, Di-, Triethanolamin und/oder Tetrahydrofuran  
enthält.

- 5 6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als monomere mehr-  
basische Phosphonsäure Phytinsäure, Phosphorsäure-  
mono(dodecyloxy-polyoxyethylen)ester oder 2-Ethyl-  
hexanphosphonsäure enthält.
- 10 7 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als monomere mehr-  
basische Sulfonsäure Tridecyl-benzolsulfonsäure, Di-  
nonyl-naphthalin-disulfonsäure, 2,2'-Dinitro-4,4'-  
stilben-disulfonsäure, Dodecyl-naphthalin-disulfon-  
15 säure oder Di-n-butyl-naphthalin-disulfonsäure ent-  
hält.
- 20 8 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Elektrolyt als monomere mehr-  
basische organische Carbonsäure 1,2,4,5-Benzol-tetra-  
carbonsäure, Diethylentriamin-pentaessigsäure, Nitri-  
lotriessigsäure, Ethylendiamin-tetraessigsäure oder  
Hydroxyethyl-ethylendiamin-triessigsäure enthält.
- 25 9 Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der An-  
sprüche 1 bis 8 anodisch behandelten Materials als  
Trägermaterial bei der Herstellung von eine strahlungs-  
empfindliche Schicht tragenden Druckplatten.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0082454

Nummer der Anmeldung

EP 82 11 1545

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	CH-A- 475 364 (MINOLTA) * Patentanspruch *	1, 2, 3, 4, 5	C 25 D 11/00 C 25 D 11/10 B 41 N 1/08
X	US-A-3 796 644 (BERNARD) * Patentansprüche *	1, 2, 3, 4, 5	
A	US-A-4 022 670 (DEAN)	7, 9	
A	FR-A-2 315 549 (NIPPON LIGHT METAL)		
D, Y P	EP-A-0 050 216 (AMERICAN HOECHST) * Ansprüche *	1, 6, 7, 8, 9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 25 D 11/00 C 25 D 11/02 C 25 D 11/06 C 25 D 11/10 B 41 N 1/08
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-03-1983	Prüfer VAN LEEUWEN R.H.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>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</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			