

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83100461.9

51 Int. Cl.³: **B 41 N 1/08**

22 Anmeldetag: 20.01.83

30 Priorität: 23.02.82 DE 3206469

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.83 Patentblatt 83/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB NL

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Mohr, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.**
Breitenweg 36
D-6725 Römerberg 2(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten.**

57 Das Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen wird in 2 Stufen durchgeführt, nämlich einer anodischen Oxidation in a) einem wäßrigen Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure und b) einem wäßrigen von dem in der Stufe a) verschiedenen Elektrolyten. In der Stufe b) wird ein Elektrolyt mit einem Gehalt an gelösten Oxoanionen von Bor, Vanadin, Molybdän, Wolfram und/oder Kohlenstoff eingesetzt, und die Behandlung wird während eines Zeitraums von 1 bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis 60°C durchgeführt. Der Elektrolyt ist eine Säure oder insbesondere ein Salz mit den genannten Anionen. Nach der Stufe b) kann auch noch zusätzlich eine Hydrophilierung des Trägermaterials durchgeführt werden.

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

82/K 005

- 1 -

19. Januar 1983
WLK-Dr.I.-wf

Verfahren zur Herstellung von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten

- 5 Die Erfindung betrifft ein zweistufiges anodisches Oxidationsverfahren für Aluminium, das als Trägermaterial für Offsetdruckplatten eingesetzt wird.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder
10 vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer lichtempfindlichen Schicht (Kopierschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach Herstellung des druckenden Bildes
15 trägt der Schichtträger die druckenden Bildstellen und bildet zugleich an den bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.

- 20 An einen Schichtträger für lichtempfindliches Material zum Herstellen von lithographischen Platten sind deshalb folgende Anforderungen zu stellen:

- Die nach der Belichtung relativ löslicher gewordenen
25 Teile der lichtempfindlichen Schicht müssen durch eine Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein.
- 30 - Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydro-

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 -

phil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.

- 5 - Die Haftung der lichtempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.
- Das Trägermaterial soll eine gute mechanische Beständigkeit z. B. gegen Abrieb und eine gute chemische Resistenz, insbesondere gegenüber alkalischen Medien besitzen.
- 10

Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird besonders häufig Aluminium verwendet, das nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgeraut wird. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit werden insbesondere elektrochemisch aufgeraute Substrate noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen. Diese anodischen Oxidationsverfahren werden üblicherweise in Elektrolyten wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3BO_3 , Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen durchgeführt. Die in diesen Elektrolyten oder Elektrolytgemischen aufgebauten Oxidschichten unterscheiden sich in Struktur, Schichtdicke und Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien. In der Praxis der Produktion von Offsetdruckplatten werden insbesondere wäßrige H_2SO_4 - oder H_3PO_4 -Lösung eingesetzt.

15

20

25

30

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

- 3 -

Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von H_2SO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (s. dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Francke Verlag - Bern, 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, Seite 395 ff und Seiten 518/519; W. Hübner und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3. Auflage, Seiten 137 ff):

- Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca. 230 g H_2SO_4 pro l l Lösung bei 10° bis 22°C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm² während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis 10 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 100 g H_2SO_4 /l) verringert oder auch auf 30 Gew.-% (365 g H_2SO_4 /l) und mehr erhöht werden.
- Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von 166 g H_2SO_4 /l (oder ca. 230 g H_2SO_4 /l) bei einer Betriebstemperatur von 0° bis 5°C, bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm², einer steigenden Spannung von etwa 25 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V gegen Ende der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

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 -

Derart erzeugte Aluminiumoxidschichten sind amorph und besitzen bei Offsetdruckplatten üblicherweise ein Schichtgewicht von etwa 1 bis 8 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 2,5 µm. Die Oxidschichten zeichnen sich durch eine feine kanalartige Struktur aus; sie weisen eine gute mechanische Beständigkeit auf, wodurch sie insbesondere die Filigranstruktur eines elektrochemisch aufgerauhten Aluminiums gegen Abrieb schützen. Nachteilig ist bei der Verwendung eines so anodisch oxidierten Trägermaterials für Offsetdruckplatten die relativ geringe Resistenz der in H₂SO₄-Elektrolyten erzeugten Oxidschichten gegenüber alkalischen Lösungen, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung von vorsensibilisierten Offsetdruckplatten in steigendem Umfang zum Einsatz kommen, bevorzugt in zeitgemäßen Entwicklerlösungen für belichtete negativ- oder insbesondere positiv-arbeitende lichtempfindliche Schichten.

Die anodische Oxidation von Aluminium in Phosphorsauerstoffsäuren oder Phosphaten enthaltenden wäßrigen Elektrolyten ist ebenfalls bekannt:

In der DE-PS 16 71 614 (= US-PS 3 511 661) wird ein Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte beschrieben, bei dem der Aluminiumträger bei einer Temperatur von mindestens 17° C in einer 42, 50, 68 oder 85%-igen wäßrigen H₃PO₄-Lösung anodisch oxidiert wird, bis die Aluminiumoxidschicht eine Dicke von mindestens 50 nm 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
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

- 5 -

Aus der DE-OS 18 09 248 (= US-PS 3 594 289) ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Druckplattenträgermaterial aus Aluminium in einer 50%igen wäßrigen H_3PO_4 -Lösung bei einer Stromdichte von 0,5 bis 2,0 A/dm² und einer Temperatur von 15 bis 40° C anodisch oxidiert wird.

Das Verfahren zur anodische Oxidation von Aluminiumträgern, insbesondere für Druckplatten, gemäß der DE-OS 23 28 311 (US-PS 3 836 437) wird in einer 5 bis 50%igen wäßrigen Na_3PO_4 -Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 40° C, einer Stromdichte von 0,8 bis 3,0 A/dm² und während einer Zeitspanne von 3 bis 10 min durchgeführt. Die so erzeugte Aluminiumoxidschicht soll ein Gewicht von 10 bis 200 mg/m² aufweisen.

15

Das wäßrige Bad zur elektrolytischen Behandlung von Aluminium, das danach mit einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Beschichtungssubstanz versehen werden soll, nach der DE-AS 23 49 113 (= US-PS 3 960 676) enthält 5 bis 45 % an Silikaten, 1 bis 2,5 % an Permanganaten oder von 1 % bis zur Sättigung an Boraten, Phosphaten, Chromaten, Molybdaten oder Vanadaten.

In der DE-OS 25 07 386 (= GB-PS 1 495 861) wird die anodische Oxidation von Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium beschrieben, die bei 10 bis 40° C unter Anwendung von Wechselstrom in einer 1 bis 20%igen wäßrigen H_3PO_4 - oder Polyphosphorsäure-Lösung bei einer Stromdichte von 1 bis 5 A/dm² durchgeführt wird.

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

- 6 -

- Aus der DE-OS 27 29 391 (= GB-PS 1 587 260) ist ein Trägermaterial für Druckplatten bekannt, das eine Oxidschicht trägt, die durch anodische Oxidation von Aluminium in einer wäßrigen Lösung aus H_3PO_3 oder einem Gemisch aus H_2SO_4/H_3PO_3 erzeugt wird; danach wird dieser relativ porösen Oxidschicht noch ein zweiter Oxidfilm vom "Sperrschicht"-Typ überlagert, der beispielsweise in Borsäure, Weinsäure oder Borate enthaltenden wäßrigen Lösungen durch anodische Oxidation entstehen kann. Sowohl
- 5 die erste Stufe (Beispiel 3, 5 min) als auch die zweite Stufe (Beispiel 3, 2 min) werden sehr langsam ausgeführt, außerdem die zweite bei einer relativ hohen Temperatur (80°).
- 15 Eine in diesen Elektrolyten erzeugte Oxidschicht ist zwar oftmals gegenüber alkalischen Medien beständiger als eine in einem Elektrolyten auf Basis von H_2SO_4 -Lösung erzeugte Oxidschicht; sie weist auch noch einige andere Vorteile wie hellere Oberfläche, bessere Wasserführung oder geringe
- 20 Adsorption von Farbstoffen ("Schleierbildung" in den Nichtbildstellen) auf, sie hat aber auch signifikante Nachteile. In einer modernen Bandanlage zur Herstellung von Druckplattenträgern können bei praxisgerechten Spannungen und Verweilzeiten beispielsweise nur Oxidschichtgewichte von bis zu etwa $1,5 \text{ g/m}^2$ erzeugt werden, einer
- 25 Schichtstärke, die naturgemäß einen geringeren Schutz gegen mechanischen Abrieb bietet als eine dickere, in einem H_2SO_4 -Elektrolyten hergestellte Oxidschicht. Aufgrund des größeren Porenvolumens und -durchmessers einer in H_3PO_4
- 30 aufgebauten Oxidschicht ist auch die mechanische Stabili-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 7 -

tät des Oxids selbst geringer, was eine weitere Einbuße bezüglich der Abriebfestigkeit zur Folge hat.

- Es sind auch bereits Verfahren bekanntgeworden, welche
- 5 die Vorteile beider Elektrolyten zu vereinigen suchen, indem Elektrolytgemische aus H_2SO_4 und H_3PO_4 eingesetzt werden oder eine zweistufige Behandlungsweise stattfindet.
- 10 Das Verfahren zur Herstellung von Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium gemäß der DE-OS 22 51 710 (= GB-PS 1 410 768) wird so durchgeführt, daß das Aluminium zunächst in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten anodisch oxidiert und diese Oxidschicht anschließend
- 15 in einer 5 bis 50 Vol.-%igen wäßrigen H_3PO_4 -Lösung ohne Einwirkung von elektrischem Strom nachbehandelt wird. Die eigentliche Oxidschicht soll ein Flächengewicht von 1 bis 6 g/m^2 aufweisen, wobei dieses Gewicht beim Eintauchen in die wäßrige H_3PO_4 -Lösung signifikant abnimmt,
- 20 beispielsweise pro min Tauchzeit bei einer wäßrigen H_3PO_4 -Lösung um etwa 2 bis 3 g/m^2 . Auch eine elektrochemische Behandlung in der H_3PO_4 -Lösung soll möglich sein (Beispiel 11) oder der Einsatz eines Mischelektrolyten aus H_3PO_4/H_2SO_4 (Beispiel 12), wobei auch in diesen
- 25 Fällen ein Oxidschicht-Abtrag erfolgt.

Ähnliche Verfahren, bei denen jedoch die Behandlung mit der wäßrigen H_3PO_4 -Lösung ausschließlich ohne Einfluß von elektrischem Strom erfolgt, sind auch aus der DE-OS

30 23 14 295 (= US-PS 3 808 000) oder der DE-OS 24 04 657

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 -

(= GB-PS 1 441 476) zu entnehmen. Eine zweistufige elektrochemische Behandlung in zunächst einem Elektrolyten auf der Basis von H_2SO_4 und dann in einem Elektrolyten auf der Basis von H_3PO_4 beschreiben auch die DE-OS
5 25 48 177 oder die US-PS 3 940 321.

Einen Mischelektrolyten aus H_2SO_4 und H_3PO_4 zur Herstellung von Druckplattenträgermaterialien beschreiben die DE-OS 27 07 810 (= US-PS 4 049 504) und DE-OS 28 36 803
10 (= US-PS 4 229 266), wobei letztere auch noch einen spezifischen Gehalt an Aluminiumionen nennt.

In den EP-OS 0 007 233 und 0 007 234 werden Trägermaterialien für Druckplatten aus Aluminium so anodisch oxidiert, daß sie als Mittelleiter zuerst durch ein Bad mit wäßriger H_3PO_4 und einer Anode und dann in ein Bad wäßriger H_2SO_4 und einer Kathode laufen. Die beiden Elektroden können auch an einer Wechselspannungsquelle angeschlossen werden. Es wird auch angegeben, aber nicht weiter spezifiziert, daß die Behandlung mit H_3PO_4 eine reine Tauchbehandlung sein könne oder daß statt der Säuren auch neutrale oder alkalische Lösungen möglich wären.
15
20

Die Verfahren mit Mischelektrolyten führen zwar dazu, daß
25 - mit steigendem H_3PO_4 -Gehalt - die Eigenschaften der Oxidschicht in Richtung einer anodischen Oxidation in reinen wäßrigen H_3PO_4 -Lösungen verschoben werden, sie erreichen diese allerdings nie. Andererseits gehen auch die positiven Eigenschaften einer anodischen Oxidation in reinen wäßrigen H_2SO_4 -Lösungen (Oxidschichtdicke, Abrieb-
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

- 9 -

festigkeit) zurück. Produktionstechnisch ist außerdem eine Badüberwachung (bei einer Lösung mit mehreren Komponenten) sehr aufwendig und schwierig zu steuern. Die zweistufige anodische Oxidation bzw. Behandlungsweise führt dazu, daß die im H_2SO_4 -Elektrolyten aufgebaute Oxidschicht in der H_3PO_4 -Lösung unter den bisher bekannten Bedingungen wieder in zu starkem Maße zurückgelöst wird.

Es sind auch noch folgende Nachbehandlungsschritte für in wäßriger H_2SO_4 -Lösung anodisch oxidiertes Aluminium auf dem Gebiet der Druckplattenträgermaterialien bekannt:

- die Tauchbehandlung in wäßrigen Lösungen von TiF_4 , ZrF_4 , HfF_4 oder entsprechenden komplexen Säuren oder Salzen aus der DE-AS 13 00 415 (= US-PS 3 440 050),

- die Tauchbehandlung in wäßrigen Lösungen von Silikaten, Bichromaten, Oxalaten oder Farbstoffen aus der DE-AS 14 71 701 (= US-PS 3 181 461 und 3 280 734),

- die Tauchbehandlung in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäurelösung aus der DE-PS 16 21 478 (= US-PS 4 153 461),

- die elektrolytische Behandlung in einer wäßrigen Natriumsilikat-Lösung aus der DE-OS 25 32 769 (= US-PS 3 902 976),

- das teilweise Ablösen der Oxidschicht mit wäßrigen Säuren oder Basen (u. a. mit einer wäßrigen Na_3PO_4 -Lösung) ohne Einwirkung von elektrischem Strom oder unter katho-

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 -

- dischen Elektrolysebedingungen in einem ersten Schritt, und das Behandeln mit heißem Wasser oder Wasserdampf in einem zweiten Schritt aus der DE-OS 25 40 561 (= GB-PS 1 517 746), das Wasser kann auch gelöste Salze in
- 5 einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten (u. a. Phosphate oder Borate), und sein pH-Wert soll im Bereich von 2 bis 11 liegen; die Behandlungstemperatur liegt bei 70 bis 130° C, oder
- 10 - eine Wärmebehandlung bei 100 bis 300° C während etwa 1 min in trockener Luft oder unter Verwendung von Wasserdampf aus der DE-OS 27 16 604 (= AU-OS 77/24040).

- Von diesen Nachbehandlungsmethoden führen nur die Sili-
- 15 katisierung und die Böhmitbildung (Umsetzung mit H₂O bei höherer Temperatur) zu einer gewissen Verbesserung der Alkaliresistenz der Oxidschichten. Bei der Silikatisierung kann es aber zu einer Verschlechterung der Lagerfähigkeit von vorsensibilisierten (bereits be-
- 20 schichteten) Druckplatten kommen; und die Böhmitbildung ist in modernen, schnellaufenden Bandanlagen nur erschwert durchzuführen, da sie eine verhältnismäßig lange Behandlungsdauer (von mehr als 1 min, z. B. von 5 min) erfordert, außerdem kann die Böhmitbildung zu
- 25 einer Verschlechterung der Schichthaftung führen.

Es wird gelegentlich auch beschrieben, bestimmte Oberflächenmodifizierungen bereits vor der anodischen Oxidation in H₂SO₄-Lösungen durchzuführen, beispielsweise

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 -

- in der EP-OS 0 008 212 eine Elektrolyse in einem Borationen enthaltenden Bad vor der anodischen Oxidation in einem zweiten Bad (z. B. einer wäßrigen H_2SO_4 -Lösung), der pH-Wert des ersten Bades sollte bei 9 bis 11 liegen und die Behandlungstemperatur bei 50 bis $80^{\circ}C$; die Stärke der ersten Schicht soll bei mindestens $2\ \mu m$ liegen, die der zweiten bei höheren Werten (z. B. bei etwa $20\ \mu m$),
 - in der DE-AS 26 51 346 (= GB-PS 1 523 030) eine Elektrolyse in einer wäßrigen Lösung aus einem Salz (wie einem Borat oder Phosphat) und gegebenenfalls einer Säure oder einem Salz als Sperrschicht-Bildner (z. B. Borsäure oder Ammoniumborat).
- 15 Beide Veröffentlichungen beziehen sich jedoch nur auf Aluminium, das für Fensterrahmen, Platten (Vertäfelungen) und Befestigungen für Gebäudekonstruktionen oder dekorative Aluminiumformkörper für Fahrzeuge oder Haushaltsartikel eingesetzt werden soll. Außerdem würde eine Bildung von dünneren Schichten dazu führen, daß diese bei der Zweitbehandlung zu leicht wieder aufgelöst werden könnten.

In der DE-AS 24 31 793 (= GB-PS 1 412 929) wird eine Aluminiumoberfläche mit heißem Wasser oder Dampf (unter Bildung einer Böhmit-Schicht) behandelt und anschließend noch eine Elektrolyse in einer wäßrigen Lösung eines Salzes der Kiesel-, Phosphor-, Molybdän-, Vanadin-, Permangan-, Zinn- oder Wolframsäure durchgeführt. Diese Behandlung soll zu einer größeren Schichtdicke, einer verbesserten Zähigkeit, einer feineren Struktur und damit zu

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 -

größerer Korrosionsbeständigkeit (z. B. gegen Säuren oder Alkali) führen. Ein ähnliches Verfahren beschreibt auch die DE-AS 24 32 364 (= US-PS 3 945 899), wobei die Oberfläche des Aluminiums dort nicht nur als Böhmitschicht, 5 sondern auch als chemische "Umwandlungsschicht" als Folge einer Chromat- oder Phosphatbehandlung vorliegen kann. Die Elektrolysedauern liegen in den Beispielen im Bereich von 2 bis 10 min. Beide Behandlungsschritte sind aber für moderne Bandanlagen zu langwierig, und außerdem sind die 10 nichtelektrolytisch erzeugten Aluminiumschichten für die an Hochleistungsdruckplatten gestellten Praxisforderungen weniger geeignet (z. B. bezüglich der Abriebfestigkeit und der Wechselwirkungen mit der lichtempfindlichen Schicht).

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Erhöhung der Alkaliresistenz von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten auf der Basis von aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium vorzuschlagen, 20 das in einer modernen Bandanlage relativ schnell und ohne großen Aufwand durchgeführt werden kann, bei dem der Anteil der Oxidrücklösung gering ist bzw. eine Rücklösung nicht auftritt, und das die von der anodischen Oxidation in wässriger H_2SO_4 -Lösung her bekannten positiven Eigenschaften der Oxidschicht erhält. 25

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten aus chemisch, mechanisch 30 und/oder elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder ei-

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 -

ner seiner Legierungen durch eine zweistufige anodische Oxidation in a) einem wäßrigen Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure und anschließend b) einem wäßrigen von dem in der Stufe a) verschiedenen Elektrolyten. Das
5 erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an gelösten Oxoanionen von Bor, Vanadin, Molybdän, Wolfram und/oder Kohlenstoff während eines
10 Zeitraums von 1 bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis 60° C durchgeführt wird. Unter dem Begriff "Oxoanionen" sind auch Anionen von Heteropolysäuren zu verstehen, d. h. solche, die neben Sauerstoff auch noch andere Atome wie Phosphor oder Silicium enthalten.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Stufe b) während eines Zeitraums von 5 bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 20 und 80 V und bei einer Temperatur von 15 bis 50° C durchgeführt.

20 Der wäßrige Elektrolyt mit dem genannten Gehalt an Oxoanionen von Bor, Vanadin, Molybdän, Wolfram und/oder Kohlenstoff enthält entweder eine Säure oder bevorzugt ein Salz mit dem entsprechenden Anion, insbesondere ein
25 Salz mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-Kation. Die Konzentration des wäßrigen Elektrolyten kann in weiten Grenzen variiert werden, bevorzugt liegt sie zwischen 5 g/l und der jeweiligen Sättigungsgrenze. Beispiele für geeignete Verbindungen im Elektrolyten sind:

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

- 14 -

	Natriumcarbonat	Na_2CO_3
	Natriumhydrogencarbonat	NaHCO_3
	Borsäure	H_3BO_3
	Natriumtetraborat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$
5	Kaliumtetraborat	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$
	Natriumperborat	$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_6$
	Kaliummetaborat	KBO_2
	Natriumorthovanadat	Na_3VO_4
	Natriummetavanadat	NaVO_3
10	Natriummolybdat	Na_2MoO_4
	Natriumwolframat	Na_2WO_4
	Dodekamolybdatophosphorsäure	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
	Natriumdodekamolybdatophosphat	$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
	Dodekamolybdatokieselsäure	$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$
15	Dodekawolframatophosphorsäure	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
	Dodekawolframatokieselsäure	$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$
	Natriumdodekawolframosilikat	$\text{Na}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

Die Alkaliresistenz der nach dem erfindungsgemäßen Ver-
fahren hergestellten Schichten bleibt im allgemeinen -
verhältnismäßig unabhängig von der Elektrolytkonzentra-
tion - in einer vergleichbaren Größenordnung, d. h. in
einem Bereich von etwa = 50 %, sofern die Zinkattest-
zeiten als Basis genommen werden; Konzentrationen un-
ter etwa 10 g/l liefern Zinkattestzeiten, die eher im
unteren Bereich liegen, aber immer noch deutlich besser
sind, als die unbehandelten Oxidschichten; ab Konzentra-
tionen von etwa 10 g/l macht sich dann kaum noch ein
größerer Konzentrationseinfluß bemerkbar. Der Strom-
verlauf kann etwa so charakterisiert werden, daß nach

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 -

einer sehr kurzzeitigen Anfangsstromdichte von etwa
3 bis 10 A/dm² diese bereits nach etwa 2 bis 5 sec auf
Werte von unter 1 A/dm² absinkt, um nach etwa 10 bis
20 sec bereits gegen 0 abzufallen. Mit der Anwendung
5 höherer Spannungen steigt im allgemeinen auch die Alkali-
resistenz der Schichten. Bei den im erfindungsgemäßen
Verfahren angewandten Einwirkzeiten von maximal 60 sec
tritt bei dem Einsatz von Säuren in der Stufe b) nur
eine sehr geringe Rücklösung der Oxidschicht von bei-
10 spielsweise etwa 2,8 g/m² auf etwa 2,5 bis 2,7 g/m² auf,
d. h. von bis zu etwa 0,3 g/m². Werden dagegen Salze,
insbesondere Neutralsalze, in der Stufe b) eingesetzt,
so tritt praktisch keine Veränderung des Oxidschichtge-
wichts auf. Bei der Anwendung höherer Temperaturen im
15 erfindungsgemäßen Verfahren kann gelegentlich die Rück-
lösung der Oxidschicht beschleunigt werden, so daß in
diesen Fällen eher im mittleren oder unteren Tempera-
turbereich gearbeitet werden oder statt einer Säure be-
vorzugt der Einsatz von Neutralsalzen erfolgen sollte.

20

Geeignete Substrate zur Herstellung der Trägermaterialien
sind solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen.
Dazu gehören beispielsweise:

- 25 - "Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h.
bestehend aus $\geq 99,5$ % Al und den folgenden zuläs-
sigen 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

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

- 16 -

- "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
- 5 von 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 0,2 % Ti, 0,2 % Zn, 0,1 % Cu und 0,15 % Sonstigem.

Diese Aluminiumträgermaterialien werden noch mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-

10 Behandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) oder elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wäßrigen HCl-, HNO₃- oder in Salzlösungen) aufgerauht. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere Aluminium-

15 Druckplatten mit elektrochemischer Aufrauung eingesetzt.

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter in der Aufrauhestufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die Wirkstoff-(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen 5 und 100 g/l, die Strom-

20 dichte zwischen 15 und 130 A/dm², die Verweilzeit zwischen 10 und 100 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des zu behandelnden Werkstücks zwischen 5 und 100 cm/sec; als Stromart wird meistens Wechselstrom eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte

25 Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom möglich. Die mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 3 bis 8 µm.

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

- 17 -

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 anein-
andergrenzender Einzelmeßstrecken. Die Einzelrauhtiefe
5 ist definiert als der Abstand zweier Parallelen zur
mittleren Linie, die innerhalb der Einzelmeßstrecken das
Rauhheitsprofil am höchsten bzw. am tiefsten Punkt
berühren. Die Einzelmeßstrecke ist der fünfte Teil der
senkrecht auf die mittlere Linie projizierten Länge des
10 unmittelbar zur Auswertung benutzten Teils des Rauhheits-
profils. Die mittlere Linie ist die Linie parallel zur
allgemeinen Richtung des Rauhheitsprofils von der Form
des geometrisch-idealen Profils, die das Rauhheitsprofil
so teilt, daß die Summe der werkstofferfüllten Flächen
15 über ihr und der werkstofffreien Flächen unter ihr gleich
sind.

Nach dem Aufrauhverfahren schließt sich dann in einer wei-
teren Verfahrensstufe [Stufe a)] eine erste anodische Oxi-
20 dation des Aluminiums an. Diese wird in einem Elektrolyten
auf der Basis von H_2SO_4 durchgeführt, so wie es eingangs
bei der Würdigung des Standes der Technik dargestellt ist.
Neben H_2SO_4 in der Hauptsache wird ein geeigneter Elektro-
lyt auch Al^{3+} -Ionen enthalten, die entweder während des
25 Verfahrens entstehen oder bereits von vornherein, bei-
spielsweise in Form von $Al_2(SO_4)_3$, zugesetzt werden. Dabei
kann, wie in der DE-OS 28 11 396 = US-PS 4 211 619 be-
schrieben, der Al^{3+} -Gehalt auch auf Werte von mehr als
12 g/l eingestellt werden. Zur anodischen Oxidation in
30 dieser, aber auch in der weiter oben erläuterten Stufe b),

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 -

wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Schichtgewichte der in der Stufe a) erzeugten Aluminiumoxidschicht können sich im Bereich von etwa 1 bis 5 8 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 2,5 µm, bewegen, sie liegen bevorzugt bei etwa 1,4 bis 3,0 g/m², entsprechend etwa 0,4 bis 1,0 µm. Diese Oxidschicht wird dann nach Spülen mit Wasser in der Stufe b) 10 weiterbehandelt.

Diese aufgerauhten und zweistufig anodisch oxidierten Trägermaterialien finden bei der Herstellung von eine lichtempfindliche Schicht aufweisenden Offsetdruckplatten 15 Verwendung, wobei sie vorher auch noch, wie bei der Darlegung des Standes der Technik erläutert, beispielsweise zusätzlich hydrophiliert werden können.

Als lichtempfindliche Schichten sind grundsätzlich alle 20 Schichten geeignet, die nach dem Belichten, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann. Sie werden entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder direkt vom Verbraucher 25 auf eines der üblichen Trägermaterialien aufgebracht.

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere 30 bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von

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 -

Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965
beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthal-
tenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesät-
tigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese
5 Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert,
cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die
photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schich-
ten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls
mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren
10 (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphtho-
chinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Konden-
sate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den
geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotogra-
phischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen
15 oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den licht-
empfindlichen Substanzen können diese Schichten selbst-
verständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze,
Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere kön-
nen die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbin-
20 dungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren hergestellten Trägermaterialien einge-
setzt werden:

Positiv arbeitende o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphtho-
25 chinondiazid-Verbindungen, die beispielsweise in den DE-
PSen 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233,
1 109 521, 1 144 705, 1 118 606, 1 120 273 und 1 124 817
beschrieben werden.

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

- 20 -

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

Negativ arbeitende Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der
10 DE-OS 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen Typen $A(-D)_n$ und B verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese
15 Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer mindestens zwei aromatische carbo- und/oder heterocyclische Kerne enthaltenden Verbindung, die in saurem Medium an, mindestens einer Position zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist. D ist eine an
20 ein 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 Carbonylver-
25 bindung befähigt ist.

Positiv arbeitende Schichten nach der DE-OS 26 10 842, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspalt-
30 bare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäure-

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 -

estergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten.

- 5 Negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in
- 10 den US-PSen 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-OSen 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird. Als Photoinitiatoren eignen sich u. a. Benzoin, Benzoinether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chin-oxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische
- 15 Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether.
- 20 Negativ arbeitende Schichten gemäß der DE-OS 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres
- 25 mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cycloalkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

- Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z. B. in den DE-PSen 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046
- 30 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die 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

- 22 -

hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische Druckplatten entstehen.

- 5 Die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, beispielsweise
10 einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt. Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Trägermaterialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden, gegenüber solchen Platten, bei denen das gleiche Trägermaterial
15 ohne Anwendung der Stufe b) behandelt wurde, durch eine erheblich verbesserte Alkaliresistenz aus. Daneben weisen die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien bzw. die aus ihnen hergestellten Offsetdruckplatten bzw. -druckformen die folgenden Charakteristika
20 auf:

- Das Schichtgewicht des im H_2SO_4 -haltigen Elektrolyten aufgebauten Aluminiumoxids wird nicht oder nur in geringem Maße beeinträchtigt, wodurch die mechanische
25 Festigkeit (gute Abriebfestigkeit) erhalten bleibt.
- Die Oberfläche ist heller als bei einer alleinigen Anodisierung in H_2SO_4 -haltigen Elektrolyten, was zu einem verbesserten Kontrast zwischen Bild- und Nicht-
30 bildstellen der Druckform führt.

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 -

- Die Alkali-resistenz ist der in einem H_3PO_4 -haltigen Elektrolyten aufgebauten Oxidschicht qualitativ zumindest gleichwertig und wegen der größeren Schichtdicke quantitativ sogar überlegen.
5
- Die Adsorption des Oxids für beispielsweise Farbstoffe aus der lichtempfindlichen Schicht wird deutlich reduziert oder sogar unterdrückt, wodurch eine "Farbschleier"-Bildung nach dem Entwicklungsvorgang verhindert werden kann.
10
- Die Wasserführung des Oxids beim Drucken ist gegenüber einem nur in Stufe a) erzeugten Oxid verbessert; die Auflagenleistung ist mit der herkömmlicher Druckplatten, d. h. einstufig in H_2SO_4 -haltigen Elektrolyten anodisch oxidiert, vergleichbar.
15

In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes bemerkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Teilen im Verhältnis von g zu cm^3 . Im übrigen wurden folgende Methoden zur Prüfung der Alkali-resistenz der Oberfläche in den Beispielen angewandt, deren jeweilige Ergebnisse in Tabellen zusammengefaßt wurden:
20

25

Zinkattest (nach US-PS 3 940 321, Spalten 3 und 4, Zeilen 29 bis 68 und Zeilen 1 bis 8):

Als Maß für die Alkali-resistenz einer Aluminiumoxidschicht gilt die Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht in 30 sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist

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

- 24 -

umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösungsgeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen
5 einer Lösung aus 500 ml H_2O dest., 480 g KOH und 80 g Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink, was an einer Dunkelfärbung der Untersuchungsstelle zu
10 erkennen ist.

Gravimetrischer Abtrag

Die auf der Rückseite durch eine Lackschicht geschützte Probe von definierter Größe wird in einem Bade bewegt, das eine wäßrige Lösung eines Gehalts von 6 g/l an NaOH
15 enthält. Der in diesem Bad erlittene Gewichtsverlust wird gravimetrisch bestimmt. Als Behandlungsdauer in dem alkalischen Bad werden Zeiten von 1, 2, 4 oder 8 min gewählt.

Vergleichsbeispiel VI

20 Ein walzblankes Aluminiumblech der Dicke 0,3 mm wurde mit einer wäßrig-alkalischen Beizlösung bei einer Temperatur von etwa 50 bis 70° C entfettet. Die elektrochemische Aufrauhung der Aluminiumoberfläche erfolgte mit Wechselstrom in einem HNO_3 enthaltenden Elektrolyten, wobei eine Ober-
25 flächenrauigkeit mit einem R_z -Wert von etwa 6 μm erhalten wurde. Die anschließende anodische Oxidation wurde entsprechend dem in der DE-OS 28 11 396 beschriebenen Verfahren in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an H_2SO_4 und $Al_2(SO_4)_3$ durchgeführt, was zu einem Schichtge-
30 wicht von 2,8 g/m^2 führte.

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 -

Beispiel 1

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels VI vorberei-
tetes Aluminiumband wurde bei Raumtemperatur bei einer
Gleichspannung von 40 V in einer wäßrigen Lösung mit einem
5 Gehalt an 20 g/l H_3BO_3 während 30 sec anodisch nachbehandelt. Als Kathode wurde in allen Beispielen eine Stahlelektrode eingesetzt. Die Oxidgewichtsbestimmung des jetzt im Vergleich zu Vergleichsbeispiel VI helleren Oxids ergab einen Wert von 2,7 g/m². Weitere Ergebnisse und Verfah-
10 rensvariationen siehe Tabelle 1.

Beispiel 2

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels VI vorberei-
tetes Aluminiumband wurde bei Raumtemperatur bei einer
15 Gleichspannung von 40 V in einer wäßrigen, an $Na_2B_2O_6$ gesättigten Lösung während 30 sec anodisch nachbehandelt. Das Aussehen der Oberfläche entsprach der des Beispiels 1. Die Oxidgewichtsbestimmung ergab einen Wert von 2,8 g/m². Weitere Ergebnisse und Verfahrensvariationen siehe
20 Tabelle 1.

Zur Herstellung einer Offsetdruckplatte wurde dieser Träger mit der folgenden negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Lösung beschichtet:

25

0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol
3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat
und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenyl-
ether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,

30

3,40 Gew.-Teile 85%ige Phosphorsäure,

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 -

- 3,00 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten
durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen eines
Epoxidharzes mit einem Molgewicht unter-
halb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Benzoesäure
5 in Ethylenglykolmonomethylether in Gegen-
wart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid,
0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C.I.74 100)
62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
10 8,00 Vol.-Teile Butylacetat.

Nach dem Belichten durch eine Negativmaske wurde mit einer
Lösung von

- 15 2,80 Gew.-Teilen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
2,80 Gew.-Teilen $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
0,90 Gew.-Teilen 85%ige Phosphorsäure,
0,08 Gew.-Teilen Phosphorige Säure,
1,60 Gew.-Teilen nichtionischem Netzmittel,
20 10,00 Gew.-Teilen Benzylalkohol,
20,00 Gew.-Teilen n-Propanol und
60,00 Gew.-Teilen Wasser

entwickelt.

25

Die so hergestellte Druckplatte war zügig und schleierfrei
zu entwickeln. Durch das helle Aussehen der Trägeroberflä-
che ergab sich ein sehr guter Kontrast zwischen Bild- und
Nichtbildbereichen. Die Auflagenhöhe lag bei mehr als

30 150 000.

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 3

Ein nach den Angaben des Beispiels 2 vorbereitetes und anodisch nachbehandeltes Aluminiumband wurde zur Herstellung einer Offsetdruckplatte mit folgender positiv-arbeitender lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

- 6,00 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN 53 181)
- 10 1,10 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),
- 0,81 Gew.-Teile Polyvinylbutyral,
- 0,75 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfochlorid-(4),
- 15 0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,
- 91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether,
- 5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und
- 20 1 Vol.-Teil Butylacetat.

Das beschichtete Band wurde im Trockenkanal bei Temperaturen bis 120° C getrocknet. Die so hergestellte Druckplatte wurde unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem

25 Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

- 5,30 Gew.-Teile Natriummetasilikat · 9 H₂O
- 3,40 Gew.-Teile Trinatriumphosphat · 12 H₂O
- 0,30 Gew.-Teile Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei)
- 30 91,00 Gew.-Teile 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
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

- 28 -

Die erhaltene Druckform war kopier- und drucktechnisch einwandfrei und besaß einen sehr guten Kontrast nach dem Belichten, die Druckauflage betrug 180 000.

5 Beispiele 4 bis 16

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels VI gebeiztes, elektrochemisch aufgerauhtes und anodisch oxidiertes Aluminiumblech wurde mit den in der Tabelle 1 aufgeführten wäßrigen Elektrolytlösungen bei Raumtemperatur anodisch mit Gleichspannung nachbehandelt. Dazu
10 wurden die ebenfalls in der Tabelle 1 angegebenen Behandlungsparameter angewandt.

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 29 -

Tabelle 1

Beispiel	Elektrolytlösung in Stufe (b)		Zinkattest-Zeiten (sec) bei den Ver- fahrensbedingungen												Einwirkzeit (min) bei gravimetrischem Abtrag*)				Oxidschicht- gewicht nach Stufe (b) (g/m ²)						
			20 V						40 V											60 V					
			10	30	60	10	30	60	10	30	60	10	30	60	1	2	4	8							
V 1	-	-	ohne Stufe b): 29																		1,6	2,5	3,3	4,7	2,80
1	H ₃ BO ₃	20	50	54	56	70	75	76	84	89	91									2,70					
4	Na ₂ B ₂ O ₆	20	57	65	76	84	85	92	109	111	118									-					
2	"	gesättigt	60	68	78	86	99	109	114	117	124									2,90					
2**)	"	"	59	65	75	87	103	116	123	133	141									-					
5	KBO ₂	20	57	65	73	89	100	103	119	131	138									2,80					
6	"	50	57	65	76	88	94	99	119	136	140									-					
7	"	100	59	68	78	90	97	101	120	134	137									-					
8	NaVO ₃	10	52	56	59	78	84	93	98	105	110									-					
9	"	gesättigt	74	79	79	95	96	109	119	124	128									2,80					
10	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	20	65	63	71	90	97	100	96	104	114									2,75					
11	"	50	60	64	75	92	96	102	106	117	118									-					
12	"	100	61	65	74	90	94	104	102	115	120									-					
13	Na ₃ PW ₁₂ O ₄₀	5	64	70	75	94	96	108	101	103	110									-					
14	"	20	70	76	80	96	102	110	114	123	126									-					
15	"	50	77	81	80	108	118	115	124	134	138									2,80					
16	"	100	74	78	84	106	115	121	126	138	141									-					

**/die Stufe b) wurde bei 45° C durchgeführt

*)die Stufe b) wurde bei 40 V/30 sec 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
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

- 30 -

Beispiele 17 bis 39

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels VI vorbereitetes Aluminiumblech wurde mit den in der Tabelle 2 aufgeführten wäßrigen Elektrolytlösungen bei Raumtemperatur für 30 sec
5 anodisch nachbehandelt. Die dazu angewandten Spannungen und Konzentrationen sind ebenfalls dieser Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 2

10

Bei- spiel	Elektrolytlösung		Zinkattest-Zeiten in (sec) bei den Verfahrensbedingungen		
	Elektrolyt	Konzentration (g/l)	20 V	40 V	60 V
15					
17	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	20	64	90	118
18	"	gesättigt	62	88	116
20					
19	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	20	68	86	109
20	Na_3VO_4	5	58	73	105
21	"	20	65	85	102
22	"	50	64	87	104
23	Na_2MoO_4	20	65	81	96
25	Na_2WO_4	5	45	76	86
25	"	20	68	75	94
26	"	50	65	79	98
27	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	5	37	49	64
28	"	20	35	60	81
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

- 31 -

Tabelle 2 (Fortsetzung)

5	Bei- spiel	Elektrolytlösung		Zinkattest-Zeiten in (sec) bei den Verfahrensbedingungen		
		Elektrolyt	Konzentration (g/l)	20 V	40 V	60 V
10	29	$H_3PMo_{12}O_{40}$	50	37	57	78
	30	$Na_3PMo_{12}O_{40}$	5	39	59	85
	31	"	10	56	84	109
	32	"	20	63	89	114
	33	"	50	62	90	112
15	34	$H_4SiW_{12}O_{40}$	10	58	73	87
	35	"	20	67	77	91
	36	$Na_4SiW_{12}O_{40}$	5	62	81	98
	37	"	10	70	96	120
	38	"	20	74	99	124
	39	"	50	72	100	122
20	40	Na_2CO_3	20	52	89	108

Beispiel 41

Ein gemäß Beispiel 31 mit einer Spannung von 60 V während
30 sec anodisch nachbehandelter Träger wurde zur Herstel-
25 lung einer elektrophotographisch arbeitenden Offsetdruck-
platte mit folgender Lösung beschichtet:

10,00 Gew.-Teile 2,5-Bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4,-
oxdiazol

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 -

- 10,00 Gew.-Teile eines Mischpolymerisates aus Styrol und
Maleinsäureanhydrid mit einem Erwei-
chungspunkt von 210° C
0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB (C. I. 45 170)
5 300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

Die Schicht wurde im Dunkeln mittels einer Corona auf etwa
400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wurde in
einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend mit
10 einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler ent-
wickelt, der eine Dispersion von 3,0 Gew.-Teilen Magnesium-
sulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythrit-
harzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit
einem Siedebereich von 185 bis 210° C darstellt. Nach Ent-
15 fernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wurde der
Entwickler fixiert und die Platte während 60 sec in eine
Lösung aus

- 35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat $\cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$,
20 140 Gew.-Teilen Glyzerin,
550 Gew.-Teilen Ethylenglykol und
140 Gew.-Teilen Ethanol

getaucht. Die Platte wurde dann mit einem kräftigen Wasser-
25 strahl abgespült, wobei die nicht mit Toner bedeckten
Stellen der Photoleiterschicht entfernt wurden, die Platte
war dann druckfertig.

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 -

Beispiel 42

Ein nach den Angaben des Beispiels 2 vorbereitetes Aluminiumband wurde in einem weiteren Behandlungsschritt (zusätzliche Hydrophilierung) in eine 0,2%ige wäßrige Lösung
5 von Polyvinylphosphonsäure bei 50° C während 20 sec getaucht. Nach der Trocknung wurde das derart zusätzlich hydrophilierte Trägermaterial wie im Beispiel 2 beschrieben, weiterverarbeitet, wobei die farbabstoßende Wirkung der Nichtbildstellen verbessert werden konnte. Eine noch
10 günstigere Hydrophilierung wurde mit den in der DE-OS 31 26 636 beschriebenen komplexartigen Umsetzungsprodukten aus a) solchen Polymeren wie Polyvinylphosphonsäure und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations erreicht.

15

Q

.--.-.-.

20

25

30

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

82/K 005

- 34 -

19. Januar 1983
WLK-Dr.I-wf

Patentansprüche

1 Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder
5 bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten
aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch auf-
gerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen durch
eine zweistufige anodische Oxidation in a) einem wäßrigen
Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure und anschlie-
10 bend b) einem wäßrigen von dem in der Stufe a) verschiede-
nen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe b)
in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an gelösten
Oxoanionen von Bor, Vanadin, Molybdän, Wolfram und/oder
Kohlenstoff während eines Zeitraums von 1 bis 60 sec, bei
15 einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Tempe-
ratur von 10 bis 60° C durchgeführt wird.

2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
b) während eines Zeitraums von 5 bis 60 sec, bei einer
20 Spannung zwischen 20 und 80 V und bei einer Temperatur von
15 bis 50° C durchgeführt wird.

3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß in b) der wäßrige Elektrolyt Säure mit mindestens
25 einem der genannten Oxoanionen enthält.

4 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß in b) der wäßrige Elektrolyt Salz mit einem Alka-
li-, Erdalkali- oder Ammonium-Kation und mindestens einem
30 der genannten Oxoanionen enthält.

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

- 35 -

5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in b) der wäßrige Elektrolyt 5 g/l bis zur Sättigung einer Bor-, Vanadin-, Molybdän-, Wolfram- oder Kohlenstoffoxoverbindung enthält.

5 6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Stufe b) zusätzlich eine Hydrophilierung durchgeführt wird.

LF

10

.-.-.-.

15

20

25

30