

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 83100462.7

(51) Int. Cl.³: **B 41 N 1/08**

(22) Anmeldetag: 20.01.83

(30) Priorität: 23.02.82 DE 3206470

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.83 Patentblatt 83/35

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB LI 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 Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphor enthaltenden Anionen. In der Stufe b) wird ein Elektrolyt mit einem Gehalt an gelösten Phosphoroxo-, Phosphorfluoro- und/oder Phosphoroxofluoro-Anionen 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 80° C durchgeführt. Der Elektrolyt ist insbesondere eine Phosphorsauerstoffsäure oder 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 004

- 1 -

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

Verfahren zur Herstellung von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten

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

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder 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 trägt der Schichtträger die druckenden Bildstellen und bildet zugleich an den bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.

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

- Die nach der Belichtung relativ löslicher gewordenen Teile der lichtempfindlichen Schicht müssen durch eine Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein.
- 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.
- 10 - Das Trägermaterial soll eine gute mechanische Beständigkeit z. B. gegen Abrieb und eine gute chemische Resistenz, insbesondere gegenüber alkalischen Medien besitzen.

15 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

20 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

25 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

30 H_3PO_4 -Lösung eingesetzt.

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 1 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
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 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.

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.

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 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3$ 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 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°).
- 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 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 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 aufgebauten Oxidschicht ist auch die mechanische Stabili-

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

- 7 -

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

- Es sind auch bereits Verfahren bekanntgeworden, welche 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
15 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
20 Tauchbehandlung sein könne oder daß statt der Säuren auch neutrale oder alkalische Lösungen möglich wären.

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

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
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
5 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
10 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
15 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),
20
- die Tauchbehandlung in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäurelösung aus der DE-PS 16 21 478 (= US-PS 4 153 461),
- die elektrolytische Behandlung in einer wäßrigen
25 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)
30 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 Silikatisierung 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-
- 15 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
- 20 einer Verschlechterung der Schichthaftung führen.
- 25

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 μm liegen, die der zweiten bei höheren Werten (z. B. bei etwa 20 μm),
 - 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 Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphor enthaltenden Anionen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an gelösten Phosphoroxo-, Phosphorfluoro- und/oder Phosphoroxofluoro-Anionen während eines Zeitraums von 1 bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis 80° C durchgeführt wird.

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 60° C durchgeführt.

Der wäßrige Elektrolyt mit dem genannten Gehalt an bestimmten Phosphor enthaltenden Anionen enthält bevorzugt entweder eine Phosphorsauerstoffsäure oder ein Salz mit dem entsprechenden Anion, insbesondere ein Salz mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-Kation und einem Phosphoroxo-, Phosphorfluoro- oder Phosphoroxofluoro-Anion. Die Konzentration des wäßrigen Elektrolyten kann in weiten Grenzen variiert werden, bevorzugt liegt sie bei Einsatz einer Phosphoroxo-Verbindung zwischen 5 und 500 g/l, insbesondere zwischen 10 und 200 g/l und bei Einsatz einer Phosphorfluoro- oder Phosphoroxofluoro-Verbindung zwischen 1 und 50 g/l, insbesondere zwischen 5 und 25 g/l. Beispiele für geeignete, Phosphor enthaltende Verbindungen im Elektrolyten sind:

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 -

- Phosphorsäure H_3PO_4
 Natriumdihydrogenphosphat NaH_2PO_4
 Dinatriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4
 Trinatriumphosphat Na_3PO_4
 5 Phosphorige Säure H_3PO_3
 Dinatriumphosphit Na_2HPO_3
 Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
 Natriumpyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
 Triphosphorsäure $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 10 Natriumtriphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
 Polyphosphorsäure $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$
 Hexanatriumtetrapolyphosphat $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$
 Hexanatriummetaphosphat $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$
 Dinatriummonofluorphosphat $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$
 15 Kaliumhexafluorphosphat KPF_6

- Die Alkaliresistenz der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten bleibt bei Einsatz von Phosphoroxo-Anionen im allgemeinen - verhältnismäßig
 20 unabhängig von der Elektrolytkonzentration - in einer vergleichbaren Größenordnung, d. h. in einem Bereich von etwa $\pm 50 \%$, sofern die Zinkattestzeiten als Basis genommen werden; eine gewisse Ausnahme bildet das Na_3PO_4 , das - bei steigender Elektrolytkonzentration -
 25 auch Steigerungen in der Alkaliresistenz von bis zu etwa 100% ergibt. Der Stromverlauf kann etwa so charakterisiert werden, daß nach einer sehr kurzzeitigen Anfangsstromdichte von etwa 3 bis 10 A/dm^2 diese bereits nach etwa 2 bis 5 sec auf Werte von unter 1 A/dm^2 absinkt,
 30 um nach etwa 10 bis 20 sec bereits gegen 0 abzufallen.

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 -

Mit der Anwendung höherer Spannungen steigt im allgemeinen auch die Alkaliresistenz der Schichten; eine Ausnahme bildet dabei die Verfahrensausführung in einem KPF_6 -haltigen Elektrolyten, da dort bei etwa 40 V ein Maximum
5 in der Alkaliresistenz auftritt. 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 beispielsweise etwa $2,8 \text{ g/m}^2$ auf etwa $2,5$ bis $2,7 \text{ g/m}^2$ auf,
10 d. h. von bis zu etwa $0,3 \text{ g/m}^2$. Werden dagegen Salze, insbesondere Neutralsalze, in der Stufe b) eingesetzt, so tritt praktisch keine Veränderung des Oxidschichtgewichts auf. Bei der Anwendung höherer Temperaturen im erfindungsgemäßen Verfahren kann gelegentlich die Rück-
15 lösung der Oxidschicht beschleunigt werden, so daß in diesen Fällen eher im mittleren oder unteren Temperaturbereich gearbeitet werden sollte.

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

- "Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h. bestehend aus $\geq 99,5 \%$ Al und den folgenden zulässigen Beimengungen von (maximale Summe von $0,5 \%$)
25 $0,3 \%$ Si, $0,4 \%$ Fe, $0,03 \%$ Ti, $0,02 \%$ Cu, $0,07 \%$ Zn und $0,03 \%$ Sonstigem, oder
- "Al-Legierung 3003" (vergleichbar mit DIN-Werkstoff
30 Nr. 3.0515), d. h. bestehend aus $\geq 98,5 \%$ Al, den

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 -

Legierungsbestandteilen 0 bis 0,3 % Mg und 0,8 bis 1,5 % Mn und den folgenden zulässigen Beimengungen von 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 0,2 % Ti, 0,2 % Zn, 0,1 % Cu und 0,15 % Sonstigem.

5

Diese Aluminiumträgermaterialien werden noch mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) oder elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in
10 wäßrigen HCl-, HNO₃- oder in Salzlösungen) aufgeraut. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere Aluminium-Druckplatten mit elektrochemischer Aufrauhung eingesetzt.

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter in der Auf-
15 rauhstufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die Wirkstoff-(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen 5 und 100 g/l, die Stromdichte zwischen 15 und 130 A/dm², die Verweilzeit zwischen 10 und 100 sec und die Elektrolytströmungsgeschwin-
20 digkeit an der Oberfläche des zu behandelnden Werkstücks zwischen 5 und 100 cm/sec; als Stromart wird meistens Wechselstrom eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom
25 möglich. Die mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauten Oberfläche liegt dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 3 bis 8 µm.

Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 in der Fassung vom
30 Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe R_z ist dann das

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 -

arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinander-
grenzender Einzelmeßstrecken. Die Einzelrauhtiefe
ist definiert als der Abstand zweier Parallelen zur
mittleren Linie, die innerhalb der Einzelmeßstrecken das
5 Rauheitsprofil am höchsten bzw. am tiefsten Punkt
berühren. Die Einzelmeßstrecke ist der fünfte Teil der
senkrecht auf die mittlere Linie projizierten Länge des
unmittelbar zur Auswertung benutzten Teils des Rauheits-
profils. Die mittlere Linie ist die Linie parallel zur
10 allgemeinen Richtung des Rauheitsprofils von der Form
des geometrisch-idealen Profils, die das Rauheitsprofil
so teilt, daß die Summe der werkstoffgefüllten Flächen
über ihr und der werkstofffreien Flächen unter ihr gleich
sind.

15

Nach dem Aufrauhverfahren schließt sich dann in einer wei-
teren Verfahrensstufe [Stufe a)] eine erste anodische Oxi-
dation des Aluminiums an. Diese wird in einem Elektrolyten
auf der Basis von H_2SO_4 durchgeführt, so wie es eingangs
20 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
Verfahrens entstehen oder bereits von vornherein, bei-
spielsweise in Form von $Al_2(SO_4)_3$, zugesetzt werden. Dabei
25 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
dieser, aber auch in der weiter oben erläuterten Stufe b),
wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch
30 Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z.

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 -

B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Schichtgewichte der in der Stufe a) erzeugten Aluminiumoxidschicht können sich im Bereich von etwa 1 bis 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) weiterbehandelt.

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

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

- 25 Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965
30 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthal-

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 -

tenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die
5 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 Naphtho-
chinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Konden-
10 sate 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 selbst-
15 verständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:
20

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

Negativ arbeitende Kondensationsprodukte aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonyl-
30 gruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenyl-

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 -

amindiazoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise 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.

5

Negativ arbeitende Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der DE-OS 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen Typen $A(-D)_n$ und B verbunden durch ein zweibin-

10 diges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer mindestens zwei aromatische carbo- und/oder heterocyclische Kerne enthaltenden Verbindung, die in saurem Medium an

15 mindestens einer Position zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist. D ist eine an ein aromatisches Kohlenstoffatom von A gebundene Diazoniumsalzgruppe; n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10; und B

20 der Rest einer von Diazoniumgruppen freien Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position des Moleküls zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist.

Positiv arbeitende Schichten nach der DE-OS 26 10 842,

25 die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäure-estergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten.

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

- 21 -

Negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in den US-PSen 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-OSen 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird. Als Photoinitiatoren eignen sich u. a. Benzoin, Benzoinether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether.

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 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 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische Druckplatten entstehen.

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

- 22 -

Die 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
5 einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt. Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Trägermaterialien nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurden,
10 gegenüber solchen Platten, bei denen das gleiche Trägermaterial ohne Anwendung der Stufe b) behandelt wurde, durch eine erheblich verbesserte Alkaliresistenz aus. Daneben weisen die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien bzw. die aus ihnen hergestellten Offsetdruck-
15 platten bzw. -druckformen die folgenden Charakteristika auf:

- Das Schichtgewicht des im H_2SO_4 -haltigen Elektrolyten aufgebauten Aluminiumoxids wird nicht oder nur in ge-
20 ringem Maße beeinträchtigt, wodurch die mechanische Festigkeit (gute Abriebfestigkeit) erhalten bleibt.
- Die Oberfläche ist heller als bei einer alleinigen Anodisierung in H_2SO_4 -haltigen Elektrolyten, was zu
25 einem verbesserten Kontrast zwischen Bild- und Nichtbildstellen der Druckform führt.
- Die Alkaliresistenz ist der in einem H_3PO_4 -haltigen Elektrolyten aufgebauten Oxidschicht qualitativ zumin-
30 dest gleichwertig und wegen der größeren Schichtdicke quantitativ sogar überlegen.

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 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.
5
- 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.
10

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 Alkaliresistenz der Oberfläche in den Beispielen angewandt, deren jeweilige Ergebnisse in Tabellen zusammengefaßt wurden:

20

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

Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxidschicht gilt die Auflösegeschwindigkeit der Schicht in 25 sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösegeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen 30 einer Lösung aus 500 ml H_2O dest., 480 g KOH und 80 g

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

- 24 -

Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink, was an einer Dunkelfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist.

5

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
10 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

15 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 Aufrau-
20 hnung der Aluminiumoberfläche erfolgte mit Wechselstrom in einem HNO₃ enthaltenden Elektrolyten, wobei eine Oberflächenrauigkeit 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 H₂SO₄ und Al₂(SO₄)₃ durchgeführt, was zu einem Schichtge-
25 wicht von 2,8 g/m² führte.

Beispiel 1

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels VI vorbereitetes Aluminiumband wurde bei Raumtemperatur bei einer
30 Gleichspannung von 40 V in einer wäßrigen Lösung mit einem

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

- 25 -

Gehalt an 100 g/l H_3PO_4 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
5 einen Wert von $2,6 \text{ g/m}^2$. Weitere Ergebnisse und Verfahrensvariationen siehe Tabelle 1.

Beispiel 2

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels VI vorbereitetes Aluminiumband wurde bei Raumtemperatur bei einer
10 Gleichspannung von 40 V in einer wässrigen Lösung mit einem Gehalt an 100 g/l Na_3PO_4 während 30 sec anodisch nachbehandelt. Das Aussehen der Oberfläche entsprach der des Beispiels 1. Die Oxidgewichtsbestimmung ergab einen Wert
15 von $2,8 \text{ g/m}^2$. Weitere Ergebnisse und Verfahrensvariationen siehe Tabelle 1.

Zur Herstellung einer Offsetdruckplatte wurde dieser Träger mit der folgenden negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Lösung beschichtet:
20

0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol
3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat
und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenyl-
25 ether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,
3,40 Gew.-Teile 85%ige Phosphorsäure,
3,00 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten
durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen eines
Epoxidharzes mit einem Molgewicht unter-
30 halb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Benzoesäure

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 -

in Ethylenglykolmonomethylether in Gegen-
wart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid,
0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C.I.74 100)
62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
5 30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
8,00 Vol.-Teile Butylacetat.

Nach dem Belichten durch eine Negativmaske wurde mit einer
Lösung von

10

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,

15 1,60 Gew.-Teilen nichtionischem Netzmittel,
10,00 Gew.-Teilen Benzylalkohol,
20,00 Gew.-Teilen n-Propanol und
60,00 Gew.-Teilen Wasser

20 entwickelt.

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
25 Nichtbildbereichen. Die Auflagenhöhe betrug 200 000.

Beispiel 3

Ein nach den Angaben des Beispiels 2 vorbereitetes und
anodisch nachbehandeltes Aluminiumband wurde zur Herstel-
30 lung einer Offsetdruckplatte mit folgender positiv-arbei-

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 -

tender lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

- 5 6,00 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN 53 181)
- 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,
- 10 0,75 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonchlorid-(4),
- 0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,
- 91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether,
- 15 5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und
- 1 Vol.-Teil Butylacetat.

Das beschichtete Band wurde im Trockenkanal bei Temperaturen bis 120° C getrocknet. Die so hergestellte Druckplatte

20 wurde unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

- 5,30 Gew.-Teile Natriummetasilikat • 9 H₂O
- 3,40 Gew.-Teile Trinatriumphosphat • 12 H₂O
- 25 0,30 Gew.-Teile Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei)
- 91,00 Gew.-Teile Wasser.

Die erhaltene Druckform war kopier- und drucktechnisch einwandfrei und besaß einen sehr guten Kontrast nach dem

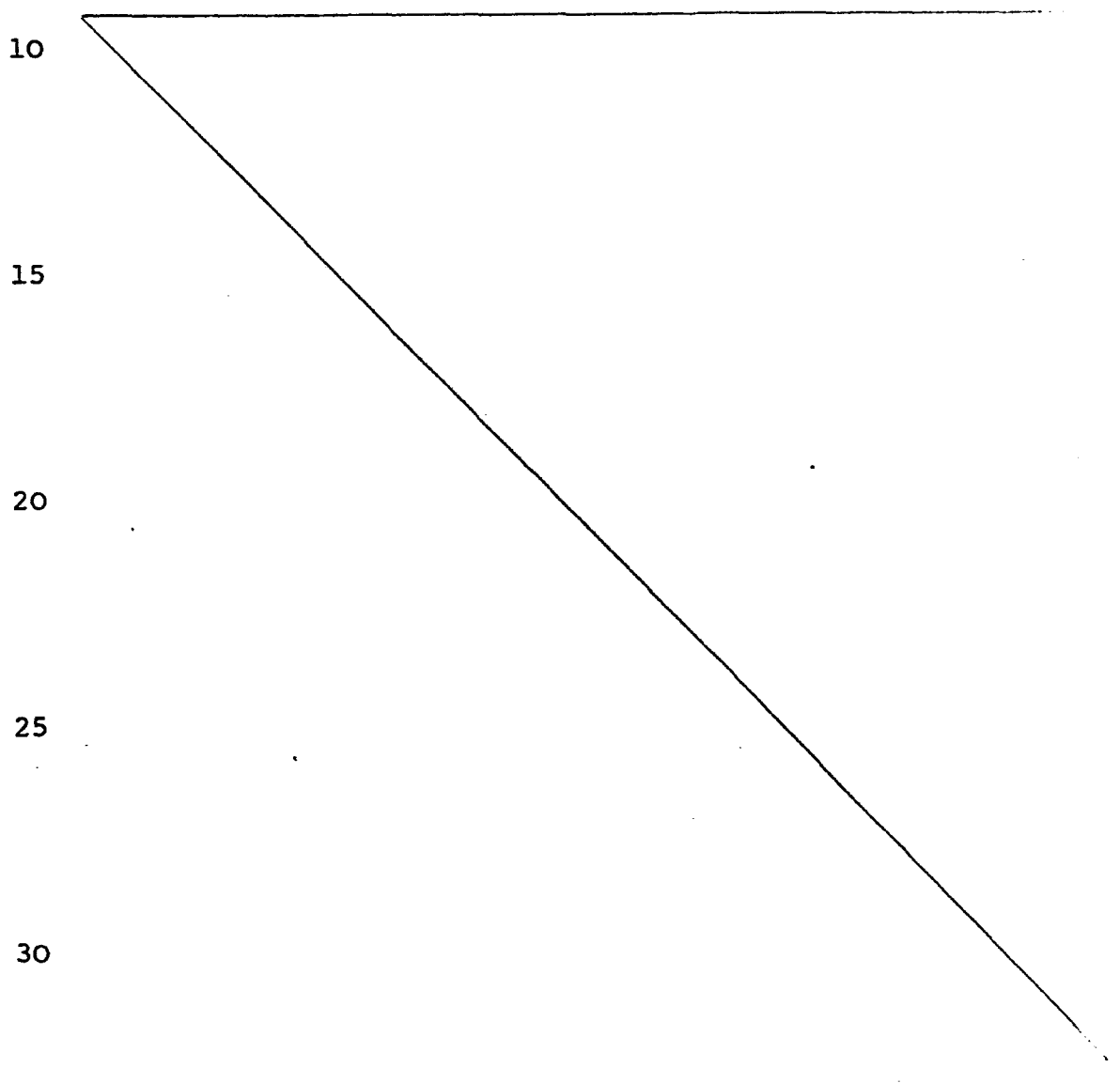
30 Belichten, die Druckauflage betrug 150 000.

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
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 -

Beispiele 4 bis 17

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 wurden die ebenfalls in der Tabelle 1 angegebenen Behandlungsparameter angewandt.



HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 29 -

Tabelle 1

Beispiel	Elektrolytlösung in Stufe (b)		Zinkattest-Zeiten (sec) bei den Verfahrensbedingungen												Einwirkzeit (min) bei gravimetrischem Abtrag*)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
	Elektrolyt	Konzentration (g/l)	20 V						40 V						60 V						(g/m ²)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
			10		30		60		10		30		60		10		30		60						10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10		30		60		10	

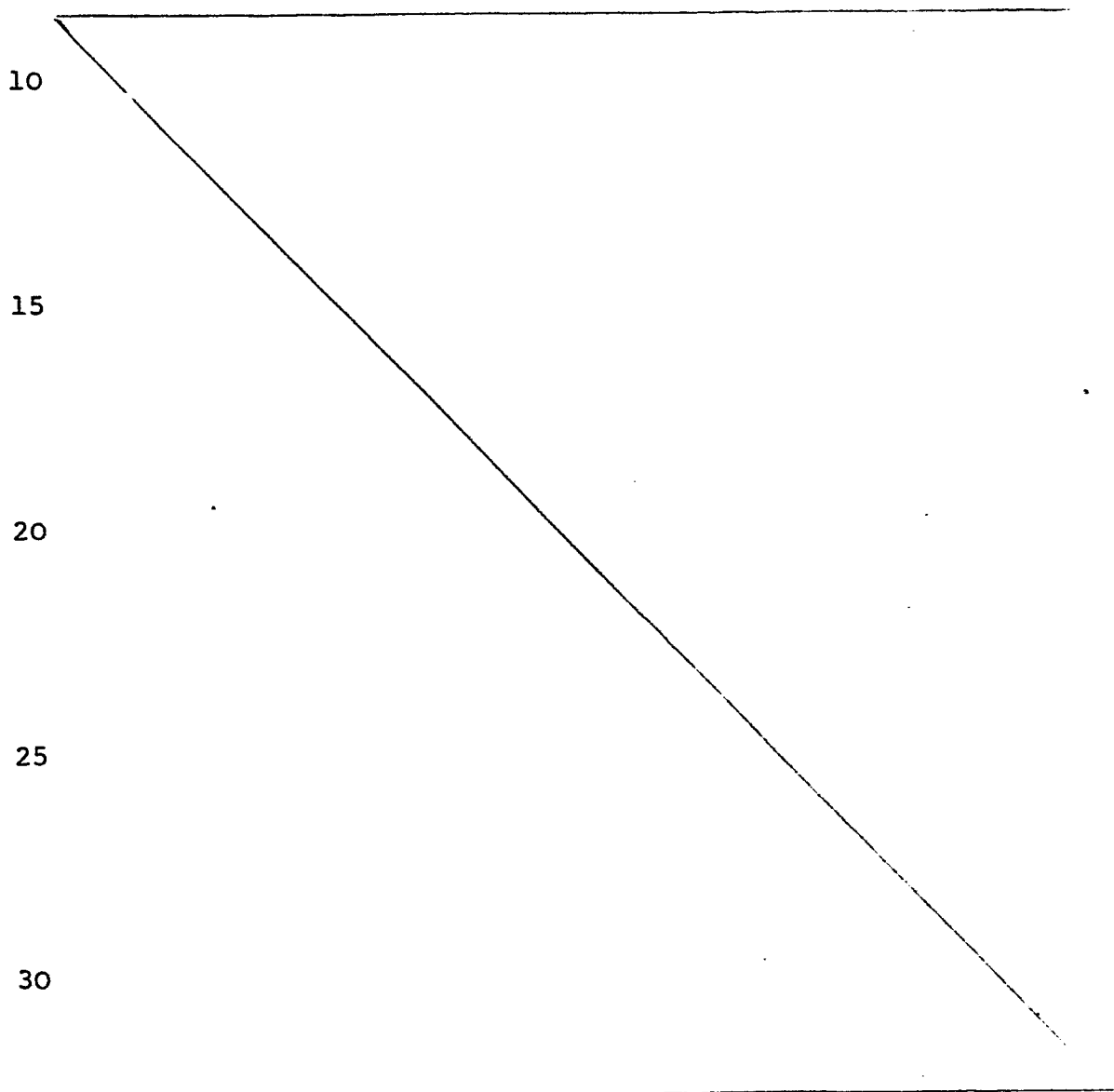
*) die Stufe b) wurde bei 40 V/30 sec durchgeführt

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 18 bis 38

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



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 31 -

Tabelle 2

Beispiel	Elektrolytlösung		Zinkattest-Zeiten in (sec) bei den Verfahrensbedingungen			
	Elektrolyt	Konzentration (g/l)	20 V	40 V	60 V	
5	18	NaH ₂ PO ₄	100	78	100	125
	19	Na ₂ HPO ₄	100	92	125	144
	20	H ₄ P ₂ O ₇	20	56	75	115
	21	Na ₄ P ₂ O ₇	20	74	86	128
10	22	"	50	69	97	117
	23	"	100	68	96	109
	24	H ₅ P ₃ O ₁₀	20	43	67	34
	25	Na ₅ P ₃ O ₁₀	10	72	117	138
15	26	"	20	70	100	146
	27	"	50	73	105	136
	28	H _n (PO ₃) _n	20	50	68	83
	29	Na ₆ P ₄ O ₁₃	20	66	106	125
20	30	"	50	71	97	117
	31	"	100	68	89	109
	32	Na ₆ (PO ₃) ₆	20	67	96	116
	33	"	50	72	107	120
25	34	"	100	67	102	109
	35	H ₃ PO ₃	20	56	60	87
	36	Na ₂ HPO ₃	20	71	104	108
	37	"	50	62	91	108
30	38	"	100	67	82	105

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

0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB (C. I. 45 170)

300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat $\cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$,

140 Gew.-Teilen Glyzerin,

550 Gew.-Teilen Ethylenglykol und

30 140 Gew.-Teilen Ethanol

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 -

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

5

Beispiel 40

Ein nach den Angaben des Beispiels 2 vorbereitetes Aluminiumband wurde in einem weiteren Behandlungsschritt (zusätzliche Hydrophilierung) in eine 0,2%ige wäßrige Lösung 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 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.

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 004

- 34 -

19. Januar 1983

WLK-Dr. I-wf

Patentansprüche

5 1 Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder
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
10 Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure und anschlie-
ßend b) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an
Phosphor enthaltenden Anionen, dadurch gekennzeichnet, daß
die Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Ge-
halt an gelösten Phosphoroxo-, Phosphorfluoro- und/oder
15 Phosphoroxofluoro-Anionen während eines Zeitraums von 1
bis 60 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und
bei einer Temperatur von 10 bis 80° C durchgeführt wird.

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

3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
25 net, daß in b) der wäßrige Elektrolyt eine Phosphorsauer-
stoffsäure enthält.

4 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß in b) der wäßrige Elektrolyt ein Salz mit einem
30 Alkali, Erdalkali- oder Ammonium-Kation und einem Phosphor-
oxo-, Phosphorfluoro- oder Phosphoroxofluoro-Anion 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
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

- 35 -

5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in b) der wäßrige Elektrolyt 5 bis 500 g/l einer Phosphoroxo-Verbindung enthält.

6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch
5 gekennzeichnet, daß in b) der wäßrige Elektrolyt 1 bis 50 g/l einer Phosphorfluoro- oder Phosphoroxofluoro-Verbindung enthält.

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

g

.-.-.-.

15

20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0086957
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 0462

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X,Y D	US-A-3 940 321 (R.A.C. ADAMS) * Spalte 2, Zeile 27 - Spalte 4, Zeile 11; Beispiele I, IV, V; Ansprüche 1-10 *	1-7	B 41 N 1/08 C 25 D 11/12
Y,D	DE-A-2 548 177 (ALCAN RESEARCH & DEVELOPMENT LTD.) * Ansprüche 1,2; Seite 5, Zeilen 11-19; Beispiele 1,2,4 *	1-7	
Y,D	GB-A-1 410 768 (VICKERS LTD.) * Beispiel 11 *	1-7	
Y	US-A-4 105 511 (N. NIKAIDO et al.) * Zusammenfassung *	4	
A,D	EP-A-0 007 234 (BICC LTD.) * Zusammenfassung *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
Recherchenort DEN HAAG			Abschlußdatum der Recherche 27-06-1983
			Prüfer MARKOWSKI
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	