

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83104145.4

⑸ Int. Cl.³: **C 25 D 11/24**, C 25 D 11/20,
C 25 D 11/08, C 25 F 3/04,
B 41 N 1/08

⑱ Anmeldetag: 28.04.83

⑳ Priorität: 27.05.82 DE 3219922

⑹ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

㉓ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.12.83
Patentblatt 83/49

㉔ Erfinder: **Usbeck, Gerhard, Dr., Dipl.-Chem., Im**
Nachtschatten 10, D-6200 Wiesbaden (DE)
Erfinder: **Block, Hans, Pfälzer Strasse 17,**
D-6200 Wiesbaden (DE)

㉕ Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB NL**

⑤④ **Verfahren zur Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten mit Alkalisilikat enthaltenden wässrigen Lösungen und dessen Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplattenträgern.**

⑤⑦ Verfahren zur Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten mit Alkalisilikat enthaltenden wässrigen Lösungen und dessen Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplattenträgern.

Das Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Materialien auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen wird mit einer Nachbehandlungsstufe durchgeführt. In dieser wird eine wässrige Alkalisilikatlösung mit einem zusätzlichen Gehalt an mindestens einer aliphatischen Hydroxy-mono-, -di- oder -tricarbonsäure (z.B. Weinsäure), einer aliphatischen Dicarbonsäure (z.B. Bernsteinsäure) oder einem ihrer wasserlöslichen Salze durch eine Tauchbehandlung oder eine elektrochemische Behandlung mit dem Aluminiumoxid in Wechselwirkung gebracht.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Materialien finden insbesondere Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten.

EP 0 095 581 A2

0095581

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/K029

16. Mai 1983
WLK-Dr.I.-wf

Verfahren zur Nachbehandlung von Aluminiumoxidschichten
mit Alkalisilikat enthaltenden wäßrigen Lösungen und
dessen Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruck-
plattenträgern

5

Die Erfindung betrifft ein Nachbehandlungsverfahren für
aufgerauhtes und anodisch oxidiertes Aluminium, ins-
besondere von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten
10 mit Alkalisilikat enthaltenden wäßrigen Lösungen.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder
vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichte-
ter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strah-
15 lungsempfindlichen Schicht (Reproduktionsschicht) verse-
hen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild einer Vorlage
auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach Herstel-
lung dieser Druckform aus der Druckplatte trägt der
Schichtträger die beim späteren Drucken farbführenden
20 Bildstellen und bildet zugleich an den beim späteren
Drucken bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydro-
philen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvor-
gang.

25 An einen Schichtträger für Reproduktionsschichten zum
Herstellen von Offsetdruckplatten sind deshalb folgende
Anforderungen zu stellen:

- Die nach der Belichtung relativ löslicher gewordenen
30 Teile der lichtempfindlichen Schicht müssen durch eine

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 -

Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein.

- 5 - Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.
- 10 - Die Haftung der lichtempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.
- 15 Als Basismaterial für derartige Schichtträger können Aluminium-, Stahl-, Kupfer-, Messing- oder Zink-, aber auch Kunststoff-Folien oder Papier verwendet werden. Diese Rohmaterialien werden durch geeignete Operationen wie z. B. Körnung, Mattverchromung, oberflächliche Oxidation
- 20 und/oder Aufbringen einer Zwischenschicht in Schichtträger für Offsetdruckplatten überführt. Aluminium, das heute wohl am häufigsten verwendete Basismaterial für Offsetdruckplatten, wird nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische
- 25 und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgeraut. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit kann das aufgeraute Substrat noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen werden.
- 30 In der Praxis werden die Trägermaterialien oftmals, ins-

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 -

besondere anodisch oxidierte Trägermaterialien auf der Basis von Aluminium, zur Verbesserung der Schichthaftung, zur Steigerung der Hydrophilie und/oder zur Erleichterung der Entwickelbarkeit der lichtempfindlichen Schichten vor dem Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht einem weiteren Behandlungsschritt unterzogen, dazu zählen beispielsweise die folgenden Methoden:

In der DE-PS 907 147 (= US-PS 2 714 066), der DE-AS 14 71 707 (= US-PS 3 181 461 und US-PS 3 280 734) oder der DE-OS 25 32 769 (= US-PS 3 902 976) werden Verfahren zur Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien auf der Basis von gegebenenfalls anodisch oxidiertem Aluminium beschrieben, in denen diese Materialien ohne oder mit Einsatz von elektrischem Strom mit wäßriger Natriumsilikat-Lösung behandelt werden.

Aus der DE-PS 11 34 093 (= US-PS 3 276 868) und der DE-PS 16 21 478 (= US-PS 4 153 461) ist es bekannt, Polyvinylphosphonsäure oder Mischpolymerisate auf der Basis von Vinylphosphonsäure, Acrylsäure und Vinylacetat zur Hydrophilierung von Druckplattenträgermaterialien auf der Basis von gegebenenfalls anodisch oxidiertem Aluminium einzusetzen.

Diese Nachbehandlungsverfahren führen zwar oftmals zu ausreichenden Ergebnissen, können jedoch nicht allen, häufig sehr komplexen Anforderungen an ein Druckplattenträgermaterial gerecht werden, so wie sie heute von der Praxis an Hochleistungsdruckplatten gestellt 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

- 4 -

So muß beispielsweise nach der Behandlung mit Alkalisilikaten, die zu guter Entwickelbarkeit und Hydrophilie führen, eine gewisse Verschlechterung der Lagerfähigkeit von darauf aufgebrachtten Reproduktionsschichten
5 hingenommen werden. Bei der Behandlung von Trägern mit wasserlöslichen organischen Polymeren führt deren gute Löslichkeit besonders in wäßrig-alkalischen Entwicklern, wie sie überwiegend zum Entwickeln von positiv-arbeitenden Reproduktionsschichten verwendet werden, zur Ab-
10 schwächung der hydrophilierenden Wirkung. Auch ist die Alkaliresistenz, die insbesondere bei Einsatz von Hochleistungsentwicklern auf dem Gebiet der positiv-arbeitenden Reproduktionsschichten gefordert wird, nicht in genügendem Maße gegeben. Gelegentlich kommt es auch,
15 abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Reproduktionsschichten, zu einer Schleierbildung in den Nichtbildstellen, die durch absorptive Effekte hervorgerufen werden dürfte. Im Stand der Technik sind auch bereits Modifizierungen der Silikatisierungsverfahren
20 beschrieben worden, dazu zählen beispielsweise:

- der Zusatz von Tensiden mit nichtionogenen und anionogenen Bausteinen, gegebenenfalls auch noch von Gelatine, zur wäßrigen Silikatlösung für die Tauch-
25 behandlung von Druckplattenträgern aus Aluminium und anschließendes Erhitzen aus der JP-OS 55 109 693 (veröffentlicht am 23. August 1980) oder der JP-OS 55 082 695 (veröffentlicht am 21. Juni 1980),

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 -

- der Zusatz einer Kombination aus nichtionogenen und anionogenen Tensiden zu wäßrigen Alkalisilikatlösungen für die Tauchbehandlung von Druckplattenträgern aus Aluminium bei 80 bis 100° C aus der FR-PS
5 1 162 653,

- der Zusatz von wasserlöslichen organischen Polymeren wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Polysacchariden oder Polystyrolsulfonsäure zu wäßrigen
10 Alkalisilikatlösungen für die Tauchbehandlung von Aluminium bei mehr als 40° C aus der EP-OS 0 016 298, diese Behandlung wird speziell für Aluminiumbehälter angewandt,

- 15 - ein dreistufiges Verfahren zur Erzeugung einer hydrophilen Haftschrift auf Druckplattenträgern aus Aluminium nach der DE-AS 11 18 009 (= US-PS 2,922,715) mit
a) einer chemischen oder mechanischen Aufrauung,
b) einer Tauchbehandlung bei mehr als 85° C in einer
20 wäßrigen Alkalisilikatlösung und c) einer abschließenden Tauchbehandlung bei Raumtemperatur in einer wäßrigen Citronen- oder Weinsäurelösung zur Neutralisation des in b) erzeugten Alkalis, oder

- 25 - die härtende Nachbehandlung von durch Tauchbehandlung in wäßrigen Alkalisilikatlösungen hergestellten Silikatschichten auf Druckplattenträgern aus Aluminium mit einer wäßrigen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach den US-PS 2,882,153 und US-PS 2,882,154.

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 -

Auch diese modifizierten Verfahren führen noch nicht zu
anwendungstechnisch so verbesserten Silikatschichten auf
Druckplattenträgern aus Aluminium, daß sie den weiter
oben dargestellten Anforderungen in vollem Umfang genü-
5 gen würden.

Aus der DE-AS 21 62 674 (= US-PS 3,838,023) ist ein Ver-
fahren zum Verdichten von anodisch oxidiertem Aluminium
mit wäßrigen Lösungen durch Tauchbehandlung bei minde-
10 stens 90° C bekannt. Die dazu geeigneten wäßrigen Lösun-
gen sollen bei einem pH-Wert von 5 bis 6 Citronensäure,
Weinsäure, Gallussäure, Zuckersäure oder deren Alkali-,
Ammonium- oder Erdalkalisalze enthalten; eine Anwendung
auf dem Druckplattengebiet wird nicht erwähnt.

15 Das anodische Oxidationsverfahren von Aluminiumträgern
für Offsetdruckplatten gemäß der US-PS 3,756,826 wird
als Alternative zur Silikatisierung mit wäßrigen Lösun-
gen von Hydroxydi- oder -tricarbonsäuren wie Weinsäure,
20 Citronensäure oder Äpfelsäure in einem Einstufenprozeß
durchgeführt.

In der DE-OS 22 23 850 (= US-PS 3,824,159) wird ein Ver-
fahren zur Beschichtung von Aluminiumformstücken, -ble-
25 chen, -gußstücken oder -folien (u. a. auch für Offset-
druckplatten, aber speziell für Kondensatoren) beschrie-
ben, bei dem eine anodische Oxidation in einem wäßrigen
Elektrolyten aus einem Alkalisilikat und einem organi-
schen Komplexbildner durchgeführt wird. Zu den Komplex-
30 bildnern zählen neben Amininen, Aminosäuren, Sulfonsäuren,

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 -

Phenolen und Glykolen auch Salze organischer Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Citronensäure oder Weinsäure. Diese anodische Oxidationsreaktion wird direkt auf dem Aluminium erzeugt, d. h. ohne zwischenzeitliche Bildung einer Aluminiumoxidschicht durch anodische Oxidation in H_2SO_4 oder H_3PO_4 . Die Elektrolytkonzentrationen sollen vorzugsweise zwischen 0,1 und 15 Gew.-% für das Silikat und zwischen 1 und 12 Gew.-% für den Komplexbildner liegen. Die bevorzugten Verfahrensparameter sind: die Temperatur zwischen 15 und 40° C, die Beschichtungsdauer zwischen 0,5 und 5 min, die Stromdichte zwischen 0,5 und 3 A/dm². Ein Druckplattenträgermaterial wurde in Beispiel 9 in einem Elektrolyten eines Gehalts von 9,2 Gew.-% an Natriumsilikat, 6,3 Gew.-% an Monoethanolamin und 0,9 Gew.-% an Natriumkaliumtartrat bei einer Stromdichte von 3 A/dm² während 15 min und bei 45 bis 50° C anodisch oxidiert.

Das Verfahren zur Herstellung von kornartigen oder gemaserten Oberflächen auf Aluminium nach der DE-AS 26 51 346 (GB-PS 1,523,030) wird direkt auf Aluminium mit Wechselstrom in einem Elektrolyten durchgeführt, der in wäßriger Lösung 0,01 bis 0,5 Mol/l eines Alkali- oder Erdalkalihydroxids oder -salzes und gegebenenfalls 0,01 bis 0,5 Mol/l eines Sperrschichtbildners enthält. Nach dieser Oberflächenbehandlung wird eine Färbebehandlung, gegebenenfalls nach vorheriger anodischer Oxidation, angeschlossen. Zu den Sperrschichtbildnern sollen u. a. auch Citronensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure oder deren Salze gehören.

Vor der Herstellung der kornartigen oder gemaserten Oberfläche wird keine anodische Oxidation des Aluminiums durchgeführt. Das zu behandelnde Aluminiumsubstrat wird vertikal in das elektrolytische Bad gehängt, um die gewünschte Maserung zu erzielen. Im Beispiel 5 wurde ein wässriger Elektrolyt eines Gehalts von 10 g/l an Na-orthosilikat und 30 g/l an Na-tartrat, bei einer Stromdichte von 3 A/dm² während 15 min eingesetzt. Die so hergestellten Produkte sollen für die Herstellung von Fensterrahmen, Wandplatten (Vertäfelungen) und dekorativen Formkörpern für Fahrzeuge oder Haushaltsartikel geeignet sein.

Diese bekannten anodischen Oxidationsverfahren oder Oberflächenstrukturierungen mit Elektrolyten eines Gehalts an organischen Säuren oder ihren Salzen führen - sofern sie überhaupt auf Druckplattenträger aus Aluminium übertragen werden können bzw. für diese sinnvoll sind - jedoch noch nicht zu einer Oberfläche, die für Hochleistungsdruckplatten geeignet ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Nachbehandlung von flächigem Aluminium vorzuschlagen, das zusätzlich zu einer anodischen Oxidation des Aluminiums durchgeführt werden kann und zu einer Oberfläche auf dem so erzeugten Aluminiumoxid führt, die insbesondere den eingangs dargestellten Praxisanforderungen an eine Hochleistungsdruckplatte genügt.

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Ma-

terialien auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen, deren Aluminiumoxidschichten mit einer wäßrigen Alkalisilikatlösung nachbehandelt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung mit einer wäßrigen Alkalisilikatlösung durchgeführt wird, die zusätzlich mindestens eine aliphatische Hydroxy-mono-, -di- oder -tricarbonsäure, eine aliphatische Dicarbonsäure oder ein wasserlösliches Salz dieser Säuren enthält. Derart behandelte Materialien werden insbesondere als Träger für Offsetdruckplatten verwendet.

Zu den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren aliphatischen Carbonsäuren zählen insbesondere Hydroxytricarbonsäuren wie Citronensäure, Hydroxydicarbonsäuren wie Wein- oder Äpfelsäure, Hydroxymonocarbonsäuren wie Glykol-, Milch- oder Gluconsäure oder Dicarbonsäuren wie Oxal-, Malon-, Malein- oder Bernsteinsäure. Bevorzugt werden die entsprechenden wasserlöslichen Salze wie Alkali- oder Ammoniumsalze eingesetzt, da sie den pH-Wert der wäßrigen Alkalisilikatlösung nur unwesentlich verändern; dieser sollte zweckmäßig im Bereich von 11,5 bis 13,5, insbesondere bei 12,0 bis 13,0 liegen. Die bei Einsatz der freien Säuren in der Regel stattfindende Absenkung des pH-Werts der wäßrigen Alkalisilikatlösung kann durch Zugabe von Basen wie wäßriger NaOH-Lösung wieder auf höhere pH-Werte gebracht werden.

Die Behandlung kann als Tauchbehandlung oder elektrochemisch durchgeführt werden, wobei oftmals die letztere Verfahrensweise noch eine Steigerung in der Alkaliresistenz bringt. Die elektrochemische Verfahrensvariante wird insbesondere mit Gleich- oder Wechselstrom, Trapez-, Rechteck- oder Dreiecksstrom oder Überlagerungsformen dieser Stromarten durchgeführt; die Stromdichte liegt dabei im allgemeinen bei 0,1 bis 10 A/dm². Die Behandlung der Materialien kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in den modernen Bandanlagen durchgeführt werden, die Behandlungszeiten liegen dabei zweckmäßig im Bereich von 5 bis 120 sec und die Behandlungstemperaturen bei 15 bis 80° C, insbesondere bei 40 bis 75° C. Die wäßrige Lösung enthält im allgemeinen 1 bis 50 g/l, insbesondere 5 bis 30 g/l, eines Alkalisilikats (wie Na-metasilikat oder die im "Wasserglas" enthaltenen Na-tri- und tetrasilikate) und 3 bis 50 g/l, insbesondere 5 bis 20 g/l, einer der oben genannten Säuren und/oder Salze. Das Gewichtsverhältnis Silikat zu Säure/Salz liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 4 : 1.

Als geeignete Grundmaterialien für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren, insbesondere für die Herstellung von Druckplattenträgern, zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen wie

- "Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h. bestehend aus > 99,5 % Al und den folgenden zulässigen Beimengungen von (maximale Summe von 0,5 %) 0,3 % Si, 0,4 % Fe, 0,03 % Ti, 0,02 % Cu, 0,07 % Zn und 0,03 % Sonstigem, oder

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 -

- "Al-Legierung 3003" (vergleichbar mit DIN-Werkstoff Nr. 3.0515), d. h. bestehend aus $\geq 98,5$ % Al, den Legierungsbestandteilen 0 bis 0,3 % Mg und 0,8 bis 1,5 % Mn und den folgenden zulässigen Beimengungen von 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 0,2 % Ti, 0,2 % Zn, 0,1 % Cu und 0,15 % Sonstigem.

Die in der Praxis anzutreffenden Aluminiumträgermaterialien für Druckplatten werden vor Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht noch mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) oder elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wässrigen HCl- und/oder HNO₃-Lösungen) aufgerauht. Für die vorliegende Erfindung werden insbesondere Aluminium-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 Stromdichte zwischen 15 und 130 A/dm², die Verweilzeit zwischen 10 und 100 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit in kontinuierlichen Verfahren 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 möglich. Die mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt

dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 μm , insbesondere im Bereich von 2 bis 8 μm . Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe R_z ist dann das arithmetische Mittel aus den Einzelrauh-
5 tiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken.

Nach dem elektrochemischen Aufrauerverfahren schließt sich dann in einer weiteren Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums an, um beispielsweise die Abrieb-
10 und die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielswei-
15 se 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 Galva-
20 notechnik, 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):

25

- 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/dm^2 während 10
30 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäure-

konzentration 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.

5

- 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.

15 Neben den im vorhergehenden Absatz bereits genannten Verfahren zur anodischen Oxidation von Aluminium können beispielsweise noch die folgenden Verfahren zum Einsatz kommen: die anodische Oxidation von Aluminium in einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten, dessen Al^{3+} -Ionen-
20 gehalt auf Werte von mehr als 12 g/l eingestellt wird (nach der DE-OS 28 11 396 = US-PS 4 211 619), in einem wäßrigen, H_2SO_4 und H_3PO_4 enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-OS 27 07 810 = US-PS 4 049 504) oder in einem wäßrigen, H_2SO_4 , H_3PO_4 und Al^{3+} -Ionen enthaltenden Elektro-
25 lyten (nach der DE-OS 28 36 803 = US-PS 4 229 226). Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden; der Elektrolyt ist
30 insbesondere eine H_3PO_4 enthaltende wäßrige Lösung. Die

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 -

Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1 bis 10 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,0 µm.

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

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere
15 bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese
20 Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren
25 (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen
30 oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den licht-

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 -

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-
5 dungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren hergestellten Trägermaterialien einge-
setzt werden:

Positiv-arbeitende o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naptho-
10 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.

15 Negativ-arbeitende Kondensationsprodukte aus aromatischen
Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonyl-
gruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenyl-
amindiazoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise
in den DE-PSen 596 731, 1 138 399, 1 138 400, 1 138 401,
20 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 aroma-
tischer Diazoniumverbindungen, beispielsweise nach der
25 DE-OS 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der all-
gemeinen Typen A(-D)_n und B verbunden durch ein zweibin-
diges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung
abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese
Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer min-
30 destens zwei aromatische carbo- und/oder heterocyclische

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

- 16 -

Kerne enthaltenden Verbindung, die in saurem Medium an 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
5 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.

10

Positiv-arbeitende Schichten nach der DE-OS 26 10 842, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäure-
15 estergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten.

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
25 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
30 eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz

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 -

finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether.

- 5 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 Cycloalkenyl-
10 sulfonylurethan-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
15 hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische Druckplatten entstehen.

Die aus den erfindungsgemäßen Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter
20 Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt. Überraschenderweise zeichnen sich Offsetdruckplatten, deren Basisträgermaterialien
25 nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nachbehandelt wurden, gegenüber solchen Platten, bei denen das gleiche Basismaterial mit lediglich Silikate enthaltenden wäßrigen Lösungen nachbehandelt wurden, durch eine verbesserte
30 Hydrophilie der Nichtbildbereiche, eine geringere Neigung

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 -

zur Farbschleierbildung, eine verbesserte Alkaliresistenz und die Erzielung einer steileren Gradation (gemessen mit einem Halbtonstufenteil) aus.

5 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 Parameterbestimmung in den Beispielen
10 angewandt:

Die Prüfung der Hydrophilie der erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien wird anhand von Randwinkel-
messungen gegenüber einem aufgesetzten Wassertropfen
15 durchgeführt, dabei wird der Winkel bestimmt zwischen der Trägeroberfläche und einer durch den Berührungspunkt des Tropfens gelegten Tangente, er liegt im allgemeinen zwischen 0 und 90°. Die Benetzung ist umso besser, je kleiner der Winkel ist.

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

- 19 -

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 (Alkaliresistenz)

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

15 Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele V1 bis V4

Eine Aluminiumfolie wird in verdünnter wäßriger HNO_3 -Lösung mit Wechselstrom elektrochemisch aufgeraut und in verdünnter wäßriger H_2SO_4 -Lösung mit Gleichstrom anodisch
20 oxidiert. Die sich anschließende Behandlung wird entweder nur mit $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Vergleichsbeispiele V2, V3), nur mit KNa-tartrat (Vergleichsbeispiel V4) oder mit einem Gemisch aus beiden Komponenten (Beispiele 1 bis 3) durchgeführt und mit einer Folie ohne jegliche Nachbehandlung
25 (Vergleichsbeispiel V1) verglichen. Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind der sich anschließenden Tabelle zu entnehmen.

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

Tabelle 1

B e i s p i e l	Nachbehandlung					Zinkat- Test	Alkali- resistenz nach		
	Anteil in g/l in wäßriger Lösung		Bedingungen				2	4	8
	Silikat	Tartrat	Tempe- ratur (° C)	Zeit (sec)	Art				
V1	-	-	-	-	-	19	2,4	2,8	3,3
V2	20	-	40	40	EC	62	0,2	0,3	1,7
V3	20	-	40	40	T	40	0,3	0,7	4,1
V4	-	1	40	40	EC	62	1,7	1,8	2,3
1	1	1	40	40	EC	59	2,6	2,7	4,4
2	1	10	40	40	EC	48	2,2	3,0	4,2
3	20	10	40	40	EC	52	0	0,1	1,7

EC = Elektrochemische Behandlung mit Gleichstrom einer Stromdichte von
1 A/dm²

T = Tauchbehandlung

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 -

Beispiele 4 bis 15 und Vergleichsbeispiele V5 bis V16

Eine Aluminiumfolie wird in verdünnter wäßriger HCl-
oder HNO₃-Lösung mit Wechselstrom elektrochemisch auf-
gerauht und in verdünnter wäßriger H₂SO₄- oder H₃PO₄-
Lösung anodisch oxidiert. Die sich anschließende Be-
5 handlung wird entweder nur mit Na₂SiO₃ · 5 H₂O (V5 bis
V16) oder mit einem Gemisch aus Silikat und KNa-tartrat
(Beispiele 4 bis 15) durchgeführt und mit Folien ohne
jegliche Nachbehandlung (V1 und V17) verglichen. Die
Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind der sich an-
10 schließenden Tabelle zu entnehmen, wobei die Wirktem-
peraturen und teilweise die Wirkzeiten variiert werden.

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Tabelle 2

B e i s p i e l	Anodi- sche Oxi- dation in	Nachbehandlung					Alkali- resistenz			Zinkat- Test
		Anteil in g/l in wäßriger Lösung		Bedingungen			1	2	4	
		Silikat	Tartrat	Tempe- ratur (° C)	Zeit (sec)	Art				
V 1	H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	2,4	2,8	19
V 5	"	20	-	25	60	T	1,5	2,7	4,2	-
V 6	"	20	-	25	60	EC	0,8	1,5	3,0	-
4	"	20	10	25	60	T	0,6	1,4	2,9	-
5	"	20	10	25	60	EC	0,5	1,2	2,5	-
V 7	"	20	-	50	5	T	2,7	3,2	3,8	-
V 8	"	20	-	50	10	EC	2,0	2,4	2,8	-
6	"	20	10	50	10	T	0,2	0,8	1,5	-
7	"	20	10	50	10	EC	0	0,1	0,2	-
V 9	"	20	-	100	2	T	2,0	2,4	2,9	-
V10	"	20	-	100	2	EC	1,8	2,0	2,6	-
8	"	20	10	100	2	T	0,8	0,8	1,6	-
9	"	20	10	100	2	EC	0,6	1,0	1,5	-
V17	H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	1,9	2,0	2,2	91
V11	"	20	-	25	60	T	1,5	1,5	1,7	100
V12	"	20	-	25	60	EC	0,9	0,9	1,0	172
10	"	20	10	25	60	T	0,8	1,0	1,1	104
11	"	20	10	25	60	EC	0,5	0,5	0,6	249
V13	"	20	-	50	60	T	0,9	0,9	1,0	180
V14	"	20	-	50	60	EC	0,6	0,7	0,8	280
12	"	20	10	50	60	T	0,8	0,8	0,8	137
13	"	20	10	50	60	EC	0,2	0,2	0,4	314
V15	"	20	-	100	60	T	0,8	0,9	0,9	600
V16	"	20	-	100	60	EC	0,6	0,7	0,7	900
14	"	20	10	100	60	T	1,0	1,1	1,1	840
15	"	20	10	100	60	EC	0,2	0,2	0,3	800

EC = Elektrochemische Behandlung mit Gleichstrom einer Stromdichte von 1 A/dm²
T = Tauchbehandlung

Mit steigender Temperatur des Behandlungsbades steigt die Alkaliresistenz der so behandelten Oxidschicht. Die elektrochemische Behandlungsart verbessert in der Regel die Alkaliresistenz gegenüber einer reinen Tauchbehandlung bei sonst gleichen Bedingungen. In H_2SO_4 -Lösungen erzeugte Oxidschichten werden von Silikatlösungen bei höherer Temperatur stärker angegriffen als in H_3PO_4 -Lösungen erzeugte Oxidschichten, so daß - ohne Einsatz des erfindungsgemäßen Gemisches - die Behandlungszeiten und -temperaturen stark eingeschränkt sind.

Beispiele 16 und 17 und Vergleichsbeispiele V18 bis V21

Eine Aluminiumfolie wird in verdünnter wäßriger HCl - oder HNO_3 -Lösung mit Wechselstrom elektrochemisch aufgeraut und in verdünnter wäßriger H_2SO_4 -Lösung anodisch oxidiert. Die sich anschließende Behandlung wird mit einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 40 g/l an $Na_2SiO_3 \cdot 5 H_2O$ und von 20 g/l an KNa-tartrat (Beispiele 16 und 17) durchgeführt und mit Folien ohne jegliche Nachbehandlung (V18 und V20) oder mit Polyvinylphosphonsäure(PVPS)-Nachbehandlung (V19 und V21) verglichen. Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse sind der sich anschließenden Tabelle zu entnehmen. Die mit wäßrigen Polivinylphosphonsäure-Lösungen nachbehandelten Oxidschichten zeigen zwar eine gute Hydrophilie und eine gute Verminderung in der Farbschleierempfindlichkeit, aber eine noch nicht in allen Fällen befriedigende Alkaliresistenz.

5
10
15
20
25
30

Tabelle 3

Beispiel	Anodische Oxidation	wässrige Nachbehandlungslösung enthält	Zinkat-Test	Alkaliresistenz nach				Randwinkel
				1	2	4	8	
V18	H ₂ SO ₄	ohne	28	3,0	3,5	4,1	5,2	80,0
V19	"	PVPS (T)	24	3,0	3,6	4,5	6,2	12,1
16	"	Silikat/Tartrat (EC)	50	0,3	0,6	0,8	3,6	13,5
V20	H ₃ PO ₄	ohne	95	0,3	0,6	1,0	2,3	86,8
V21	"	PVPS (T)	103	0,3	0,5	1,0	2,6	21,9
17	"	Silikat/Tartrat (EC)	154	0,2	0,3	0,4	1,1	10,9

T = Tauchbehandlung bei etwa 80° C während 60 sec
 EC = Elektrochemische Behandlung mit Gleichstrom einer Stromdichte von
 3 A/dm² bei 25° während 40 sec

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

- 26 -

durchgeführt. Als Carbonsäuren werden Hydroxycarbon- oder Dicarbonsäuren eingesetzt, d. h. Carbonsäuren mit einer oder mehreren Carboxylgruppen und mindestens einer Hydroxylgruppe oder Carbonsäuren mit zwei Carboxylgruppen. Bei
5 Einsatz der freien Säuren sinkt der pH-Wert der resultierenden wäßrigen Lösungen um etwa 1,5 bis 2,5 Werte ab, was teilweise zu einer Verringerung der Alkaliresistenz (nach gravimetrischer Methode gemessen) führt. Dieser Effekt kann durch eine Temperaturerhöhung oder eine Ver-
10 längerung der Behandlungszeit ausgeglichen werden, auch der Einsatz der elektrochemischen Verfahrensvariante bringt Verbesserungen. Eine signifikante Verbesserung in der Alkaliresistenz gegenüber reinen Silikatlösungen kann durch Einstellung der pH-Werte der wäßrigen Lösungen auf
15 Werte erreicht werden, die im Bereich des pH-Wertes von reinen Silikatlösungen liegen. Diese Einstellung kann durch unmittelbaren Einsatz von Salzen (Alkali- oder Ammoniumsalzen) der genannten Carbonsäuren bewirkt werden, oder durch Zusatz von Basen wie wäßriger NaOH-Lösung zu
20 den wäßrigen Silikat/Säure-Gemischen. Auch der Einsatz von Wechselstrom anstelle von Gleichstrom in der elektrochemischen Verfahrensvariante ist möglich.

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

Tabelle 4

B e i s p i e l	Nachbehandlung										Zinkat-Test			Alkali-resistenz		
	Zusammensetzung der Lösung					Bedingungen										
	Silikat-menge (g/l)	zusetzte Komponente		pH-Wert	Temperatur (°C)	Zeit (sec)	Art	Zinkat-Test	Alkali-resistenz	Alkali-resistenz	Alkali-resistenz					
		Art	Menge (g/l)									1	2	4		
V22	20	-	-	12,7	40	30	T	12	1,6	2,2	3,0					
V23	20	-	-	12,7	75	2	T	22	2,6	2,8	3,4					
V24	20	-	-	12,7	40	60	ECl	18	0,4	1,1	1,9					
V25	20	-	-	12,7	75	2	ECl	105	0,9	1,2	2,5					
V26	20	-	-	12,7	40	10	EC2	127	0,4	0,7	1,1					
18	20	Oxalsäure	10	10,6	40	60	T	28	2,4	3,8	3,8					
19	20	"	10	10,6	75	60	T	28	0,8	1,7	4,1					
20	20	"	10	10,6	40	60	ECl	174	2,9	3,1	3,2					
21	20	"	10	10,6	75	60	ECl	220	2,6	2,9	3,2					
22	20	Na-oxalat	10	12,5	40	60	T	30	0,2	1,4	3,0					
23	20	"	10	12,5	75	60	T	35	0,2	0,2	0,8					
24	20	"	10	12,5	40	60	ECl	158	0,3	1,9	2,3					
25	20	"	10	12,5	75	60	ECl	212	0,1	0,1	0,2					
26	20	"	10	12,5	40	10	EC2	111	0,2	0,7	2,1					
27	20	Maleinsäure	10	10,7	40	30	T	20	2,6	3,1	4,3					
28	20	"	10	10,7	40	60	ECl	93	2,7	2,8	2,8					
29	20	Na-maleinat	10	12,5	40	60	T	48	0,2	0,2	0,3					
30	20	"	10	12,5	40	60	ECl	205	0,1	0,1	0,2					
31	20	"	10	12,5	40	60	EC2	200	0,1	0,1	0,1					

Tabelle 4 (Fortsetzung I)

Beispiel		Nachbehandlung														
		Zusammensetzung der Lösung					Bedingungen					Zinkat-Test	Alkali-resistenz			
		Silikat-menge (g/l)	zugesetzte Komponente		pH-Wert	Temperatur (°C)	Zeit (sec)	Art	Menge (g/l)	pH-Wert	Temperatur (°C)				Zeit (sec)	Art
			Art													
32	20	Bernstein-säure	10	10,1	40	60	T	10	10,1	40	60	T	33	2,6	3,0	3,5
33	20	"	10	10,1	40	60	ECl	10	10,1	40	60	ECl	137	2,3	2,5	2,7
34	20	Na-succinat	10	12,5	40	30	ECl	10	12,5	40	30	ECl	220	0,3	0,4	0,5
35	20	"	10	12,5	40	30	EC2	10	12,5	40	30	EC2	241	0,1	0,1	0,2
36	20	Citronensäure	10	10,5	40	30	T	10	10,5	40	30	T	20	2,0	3,4	4,1
37	20	"	10	10,5	40	30	ECl	10	10,5	40	30	ECl	23	3,3	3,5	4,1
38	20	Na-citrat	10	12,9	40	30	T	10	12,9	40	30	T	57	0,2	0,7	1,6
39	20	"	10	12,9	40	30	ECl	10	12,9	40	30	ECl	244	0,2	1,0	2,1
40	20	"	10	12,9	40	60	EC2	10	12,9	40	60	EC2	138	0,3	0,3	0,9
41	20	Äpfelsäure	10	10,6	40	30	T	10	10,6	40	30	T	33	1,7	2,7	3,4
42	20	"	10	10,6	40	60	ECl	10	10,6	40	60	ECl	39	1,7	2,8	3,2
43	20	Na-malat	10	12,5	40	60	T	10	12,5	40	60	T	25	0,9	2,6	3,3
44	20	"	10	12,5	75	60	T	10	12,5	75	60	T	28	0,2	0,2	1,6
45	20	"	10	12,5	40	60	ECl	10	12,5	40	60	ECl	111	1,1	1,9	2,4
46	20	"	10	12,5	75	60	ECl	10	12,5	75	60	ECl	151	0,1	0,4	1,2
47	20	"	10	12,5	40	60	EC2	10	12,5	40	60	EC2	305	0,3	0,3	0,3

Tabelle 4 (Fortsetzung II)

B e i s p i e l	Nachbehandlung										Zinkat- Test			Alkali- resistenz		
	Zusammensetzung der Lösung					Bedingungen										
	Silikat- menge (g/l)	zugesetzte Komponente		pH- Wert	Tempe- ratur (°C)	Zeit (sec)	Art	1	2	4						
		Art	Menge (g/l)													
48	20	Glykolsäure	10	11,3	40	30	T	21	2,4	2,8	3,6					
49	20	"	10	11,3	40	60	ECl	43	1,9	2,8	3,1					
50	20	Na-glykolat	10	12,5	40	60	T	30	0,3	1,0	3,3					
51	20	"	10	12,5	40	60	ECl	115	0,1	0,1	0,1					
52	20	"	10	12,5	40	60	EC2	149	0,1	0,1	0,6					
53	20	Milchsäure	10	10,8	40	30	T	21	3,1	3,1	4,3					
54	20	"	10	10,8	40	60	ECl	111	1,6	1,7	1,9					
55	20	Na-lactat	10	12,5	40	60	T	30	0,1	1,2	3,1					
56	20	"	10	12,5	75	60	T	179	0,1	0,3	0,4					
57	20	"	10	12,5	40	60	ECl	136	0,5	1,6	2,3					
58	20	"	10	12,5	75	60	ECl	134	0,1	0,2	0,3					
59	20	"	10	12,5	40	60	EC2	141	0,3	0,3	2,8					
60	20	Na-gluconat	10	12,5	40	30	T	39	0,3	0,9	1,8					
61	20	"	10	12,5	40	30	ECl	174	0,2	0,2	0,9					

T = Tauchbehandlung

ECl = Elektrochemische Behandlung mit Gleichstrom einer Stromdichte von 1 A/dm²EC2 = Elektrochemische Behandlung mit Wechselstrom einer Stromdichte von 1 A/dm²,

Frequenz 50 Hz

Beispiele 62 bis 72 und Vergleichsbeispiele V27 bis V36

Eine Aluminiumfolie wird in verdünnter wäßriger HCl- oder HNO₃-Lösung mit Wechselstrom elektrochemisch aufgerauht und in verdünnter wäßriger H₂SO₄-Lösung anodisch oxidiert.

- 5 Die sich anschließende Behandlung wird nicht mehr mit Na₂SiO₃ · 5 H₂O (Natriummetasilikat) mit einem Verhältnis von Na₂O : SiO₂ wie 1 : 1 durchgeführt, das ohne Zusatz eingesetzt verhältnismäßig aggressiv die Aluminiumoxidschicht beeinflusst, sondern mit Wasserglas DAB VI mit
10 einem Feststoffgehalt von etwa 33 %, d. h. in der Regel einem Gemisch aus Natriumtri- und -tetrasilikaten mit einem ungefähren Verhältnis von Na₂O : SiO₂ wie 3 : 1. In den erfindungsgemäßen Beispielen wird als zweite Komponente KNa-tartrat zugesetzt.
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

- 31 -

Tabelle 5

B e i s p i e l	Nachbehandlung					Zinkat- Test	Alkali- resistenz nach		
	Anteil in g/l in wäßriger Lösung		Bedingungen				2	4	8
	Wasserglas	Tartrat	Tempe- ratur (° C)	Zeit (sec)	Art				
V27	60	-	25	63	T	57	0,2	1,2	4,5
V28	60	-	25	40	EC	54	0,4	1,0	4,0
V29	60	-	25	24	T	31	1,1	3,6	4,9
V30	60	-	25	11	EC	31	1,1	3,7	5,2
V31	60	-	40	63	T	66	0,4	0,7	3,7
V32	60	-	40	40	EC	64	0,3	0,7	3,7
V33	60	-	40	24	T	31	2,6	3,3	4,6
V34	60	-	40	11	EC	31	2,6	3,4	4,3
V35	60	-	70	63	T	121	0,1	0,2	0,8
V36	60	-	70	40	EC	106	0,2	0,4	0,8
62	60	10	25	63	T	54	0,2	0,4	2,0
63	60	10	25	40	EC	57	0,2	0,4	1,8
64	60	10	25	24	T	50	0,9	1,9	3,7
65	60	10	25	11	EC	65	1,0	1,2	3,1
66	60	10	40	63	T	74	0,2	0,2	0,4
67	60	10	40	40	EC	77	0,1	0,2	0,5
68	60	10	40	24	T	50	0,3	0,3	3,4
69	60	10	40	11	EC	56	0,3	0,5	3,4
70	60	10	70	63	T	107	0,1	0,1	0,2
71	60	10	70	40	EC	117	0,1	0,1	0,2
72	60	10	70	11	EC	105	0,2	0,2	0,4

T = Tauchbehandlung

EC = Elektrochemische Behandlung mit Gleichstrom einer Stromdichte von
1 A/dm²

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 32 -

Beispiele 73 bis 76 und Vergleichsbeispiele V37 bis V40

Es wird nach den Angaben der Beispielsgruppe 1 bis 3 und VI bis V4 vorgegangen, aber mit Aluminiumfolie, die in einem wäßrigen H_2SO_4 und H_3PO_4 enthaltenden Elektrolyten anodisch oxidiert wird (nach der Lehre der DE-OS 28 36 803).

5

Tabelle 6

Bei- spi- el	Nachbehandlung					Alkali- resistenz nach		
	Anteil in g/l in wäßriger Lösung		Bedingungen					
	Silikat	Tartrat	Tempe- ratur (° C)	Zeit (sec)	Art	2	4	8
V37	20	-	40	63	T	0,2	0,3	1,4
V38	20	-	40	40	EC	0,1	0,3	1,4
V39	20	-	40	24	T	0,1	1,4	3,5
V40	20	-	40	11	EC	0,1	1,7	3,5
73	20	10	40	63	T	0,05	0,1	0,5
74	20	10	40	40	EC	0,05	0,05	0,7
75	20	10	40	24	T	0,1	0,3	2,2
76	20	10	40	11	EC	0,1	0,3	2,4

30

Patentansprüche

- 1 Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder
5 bandförmigen Materialien auf der Basis von chemisch,
mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem und
anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Le-
gierungen, deren Aluminiumoxidschichten mit einer
wäßrigen Alkalisilikatlösung nachbehandelt werden,
10 dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung mit
einer wäßrigen Alkalisilikatlösung durchgeführt wird,
die zusätzlich mindestens eine aliphatische Hydroxy-
mono-, -di- oder -tricarbonsäure, eine aliphatische
Dicarbonsäure oder ein wasserlösliches Salz dieser
15 Säuren enthält.
- 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die wäßrige Lösung einen pH-Wert von 11,5 bis 13,5
aufweist.
20
- 3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß die wäßrige Lösung einen pH-Wert von 12,0 bis
13,0 aufweist.
- 25 4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung elektrochemisch
bei einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm² durchge-
führt wird.
- 30 5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung während eines

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

- 34 -

Zeitraums von 5 bis 120 sec und bei einer Temperatur von 15 bis 80° C durchgeführt wird.

- 5 6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung 1 bis 50 g/l Alkalisilikat und 3 bis 50 g/l mindestens einer Carbonsäure oder ihres Salzes enthält.
- 10 7 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien elektrochemisch in wäßriger HCl- und/oder HNO₃ enthaltender Lösung aufgeraut und in wäßriger H₃PO₄ enthaltender Lösung anodisch oxidiert werden.
- 15 8 Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Materialien als Träger für Offsetdruckplatten.

20

25

30