

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84101145.5

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: B 41 N 1/08  
 B 41 N 3/04

22 Anmeldetag: 04.02.84

30 Priorität: 14.02.83 DE 3305067

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 19.09.84 Patentblatt 84/38

84 Benannte Vertragsstaaten:  
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

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

72 Erfinder: Reiss, Kurt, Dr. Dipl.-Chem.  
 Lohmühlweg 7  
 D-6200 Wiesbaden(DE)

72 Erfinder: Niederstätter, Walter, Dr. Dipl.-Phys.  
 Rilkeweg 1  
 D-6228 Eltville(DE)

72 Erfinder: Stroszynski, Joachim, Dipl.-Ing.  
 Buchenweg 18  
 D-6200 Wiesbaden(DE)

72 Erfinder: Bohm, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.  
 Schillerweg 35  
 D-6228 Eltville(DE)

72 Erfinder: Sprintschnik, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.  
 Rossbachhöhe 30  
 D-6204 Taunusstein(DE)

54 Platten-, folien- oder bandförmiges Material aus mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten.

57 Platten-, folien- oder bandförmiges Material aus mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten

Das platten-, folien- oder bandförmige Material aus Aluminium oder seinen Legierungen hat eine ein- oder beidseitig zuerst mechanisch und anschließend elektrochemisch aufgerauhte Oberfläche mit folgenden Parametern:

- 60 bis 90 % der Oberfläche weisen eine Grundstruktur auf, in der das arithmetische Mittel der Verteilung der Durchmesser  $D_{a1}$  der Löcher (2) im Bereich von 1 bis 5  $\mu\text{m}$  liegt,
- 10 bis 40 % der Oberfläche weisen eine überlagerte Struktur aus Erhebungen (1) einer mittleren Grundfläche  $F$  von 100 bis 1500  $\mu\text{m}^2$  aufweisen, in der das arithmetische Mittel der Verteilung der Durchmesser  $D_{a2}$  der Löcher (3) im Bereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  liegt,
- die Mittenrauhwerte  $R_a$  der gesamten Oberfläche betragen mindestens 0,6  $\mu\text{m}$ , und
- der Traganteil  $t_{pmi}$  der gesamten Oberfläche liegt bei einer Schnittiefe von 0,125  $\mu\text{m}$  maximal bei 20 % und bei einer Schnittiefe von 0,4  $\mu\text{m}$  maximal bei 70 %.

In einem Verfahren zur Herstellung dieses Materials wird dieses in den Kernstufen ein- oder beidseitig durch Drahtbürstung mechanisch und danach elektrochemisch in einem Salzsäure und/oder Salpetersäure enthaltenden Elektrolyten aufgerauht. Das Material findet bevorzugte Verwendung als Trägermaterial für eine strahlungsempfindliche Schicht tragende Offsetdruckplatten.

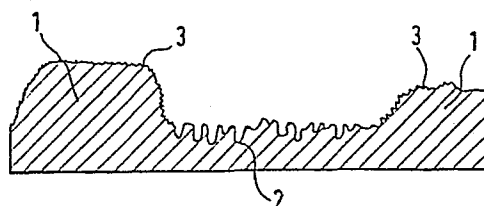


FIG. 2

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

83/K007

- 1 -

03. Februar 1984  
WLK-Dr.I.-wf

Platten-, folien- oder bandförmiges Material aus mechanisch und elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten

5

Die Erfindung betrifft ein platten-, folien- oder bandförmiges Material aus Aluminium oder seinen Legierungen mit einer ein- oder beidseitig zuerst mechanisch und anschließend elektrochemisch aufgerauhten Oberfläche, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Trägermaterial bei der Herstellung von Offsetdruckplatten.

15   Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strahlungsempfindlichen Schicht (Reproduktionsschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild einer Vorlage  
20   auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach Herstellung dieser Druckform aus der Druckplatte trägt der Schichtträger die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und bildet zugleich an den beim späteren Drucken bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.  
25

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

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

- 2 -

- 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  
5     sein, ohne daß der Entwickler dabei in größerem Ausmaß das Trägermaterial angreift.
- Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang  
10     schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.
- Die Haftung der lichtempfindlichen Schicht vor bzw. der  
15     druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.

Als Basismaterial für derartige Schichtträger können grundsätzlich Aluminium-, Stahl-, Kupfer-, Messing- oder  
20     Zink-, aber auch Kunststoff-Folien oder Papier verwendet werden. Diese Rohmaterialien werden durch geeignete Modifizierungen wie z. B. Körnung, Mattverchromung, oberflächliche Oxidation und/oder Aufbringen einer Zwischenschicht in Schichtträger für Offsetdruckplatten überführt.  
25     Aluminium, das heute wohl am häufigsten verwendete Basismaterial für Offsetdruckplatten, wird nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgerauht. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit kann das aufgerauhte Substrat noch einem Ano-  
30

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

- 3 -

disierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen werden.

An den strahlungsempfindlich beschichteten Druckplatten-  
5   träger werden noch zusätzliche Anforderungen gestellt,  
die teilweise mit den Anforderungen an das Trägermaterial  
selbst in Wechselwirkung stehen. Dazu zählen beispiels-  
weise eine hohe Strahlungs(Licht)empfindlichkeit, gute  
Entwickelbarkeit, deutliche Kontraste nach dem Belichten  
10   und/oder Entwickeln, hohe Druckauflagen und eine mög-  
lichst vorlagengetreue Reproduktion; in zunehmendem Maße  
spielen, insbesondere bei Druckplatten mit positiv-arbei-  
tenden strahlungsempfindlichen Schichten, auch ein mög-  
lichst unterstrahlungsfreies Verhalten der strahlungsemp-  
15   findlichen Schicht beim Bestrahlen (Belichten) der Druck-  
platte und eine gute (d. h. mit möglichst wenig Wasser  
und mit möglichst großer Schwankungstoleranz im Wasser-  
bedarf während des Druckens) Wasserführung der Druckfor-  
men eine wichtige Rolle. Aus dem Stand der Technik sind  
20   beispielsweise folgende Druckschriften bekannt, die Lö-  
sungsbeiträge für einzelne der Anforderungen liefern; da-  
zu zählen einerseits ein Erzeugen von Erhebungen in oder  
auf der strahlungsempfindlichen Schicht und andererseits  
eine Kombination mehrerer Aufrauhstufen für das Trägerma-  
25   terial.

In der DE-OS 25 12 043 (= US-PS 4 168 979) wird eine  
strahlungsempfindliche Druckplatte beschrieben, die auf  
der Oberfläche der strahlungsempfindlichen Schicht eine  
30   matte Beschichtung aufweist, die bei der Entwicklung ent-

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 -

fernt wird. Diese matte Schicht ist im allgemeinen eine Bindemittelschicht (z. B. aus einem Celluloseether) mit darin eindispersierten, mattierenden Teilchen wie solchen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Glas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Stärke oder Polymeren. Eine derart aufgebaute Druckplatte soll eine Verkürzung der Zeitdauer bewirken, die für das Erreichen eines möglichst umfassenden und gleichmäßigen Kontakts zwischen der Filmvorlage und der strahlungsempfindlichen Schicht während der Belichtungsstufe des Druckformherstellungsprozesses erforderlich ist.

Aus der DE-OS 29 26 236 (= ZA-PS 80/3523) ist ein strahlungsempfindliches Reproduktionsmaterial bekannt, das in der positiv-arbeitenden strahlungsempfindlichen Schicht Teilchen enthält, deren kleinste Abmessung mindestens so groß wie die Dicke der Schicht selbst ist, wobei die Art der Teilchen den in der vorher beschriebenen DE-OS qualitativ entspricht. Ein solches Material soll für alle Anwendungen geeignet sein, bei denen positive Kontaktkopien in einem Vakuumkopierrahmen erstellt werden müssen und bei denen es auf hohe Bildauflösung und getreue Wiedergabe der Vorlage ankommt; insbesondere soll es beim Kopieren eine geringere Neigung zu Unterstrahlungen zeigen, d. h. infolge eines örtlich vergrößerten Abstands können zwischen Vorlage und strahlungsempfindlicher Schicht beim Bestrahlen Unterstrahlungen (seitlicher und schräger Strahlungseinfall) auftreten, die dann zur ungenauen Abbildung von kleinen Bildelementen wie Rasterpunkten führen.

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 -

- Das Aufbringen bzw. Einbringen von Teilchen mit einem Bindemittel auf oder ohne spezielles Bindemittel in die strahlungsempfindliche Schicht ist aber ein aufwendiger und viel Sorgfalt erfordernder Verfahrensschritt, insbesondere in modernen, kontinuierlich verlaufenden Beschichtungsanlagen. Außerdem stellen die aufgebracht oder zugesetzten Teilchen beim Entwickeln der Schicht für die Entwicklungsflüssigkeit und insbesondere auch die automatisch arbeitenden Entwicklungsvorrichtungen eine Art "Fremdkörper" dar, der beim Funktionsablauf Störungen hervorrufen kann. Auf die Wasserführung der Druckform haben die Zusätze darüber hinaus keinen besonderen Einfluß.
- 15   Das Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung einer lithographischen Oberfläche auf einem Metallband nach der DE-PS 19 62 728 (= US-PS 3 691 030) durch nasses Schleifen und elektrochemische Behandlung in einem Elektrolyten verwendet beim Schleifen zum Nässen den Elektrolyten und
- 20   führt die elektrochemische Behandlung im Anschluß an das Schleifen durch. Dabei können sowohl das Schleifen als auch die elektrochemische Behandlung jeweils eine aufrauhende Wirkung auf z. B. Aluminium ausüben.
- 25   Das Verfahren zur Herstellung eines Trägers für lithographische Druckplatten gemäß der DE-OS 30 12 135 (= GB-OS 2 047 274) wird in mindestens drei Stufen durchgeführt, wobei a) die Aluminiumplatte mechanisch aufgeraut wird, b) von der aufgerauten Oberfläche 5 bis 20 g/m<sup>2</sup> abgetragen werden und c) eine elektrochemische Aufrauhung
- 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 -

mit einem elektrischen Strom von alternierender Wellenform in einer wäßrigen Säurelösung durchgeführt wird, und dieser Strom bestimmte Parameter aufweisen muß. Nach der elektrochemischen Aufrauung können sich eine weitere abtragende Behandlung und auch eine anodische Oxidation der aufgerauhten Oberfläche anschließen. Die Oberflächentopographie des Trägers muß so aussehen, daß die Oberfläche in der Primärstruktur gleichmäßige Hügel zeigt, denen eine Sekundärstruktur überlagert ist, die Nadellöcher zeigt, deren jeweilige halbierende Achse etwa senkrecht zur Tangente an der Hügelaußenfläche steht. Die statistische Verteilung der Durchmesser der Nadellöcher ist etwa so, daß 5 % der Löcher einen Durchmesser  $D_5$  von maximal 3  $\mu\text{m}$  und 95 % der Löcher einen Durchmesser  $D_{95}$  von maximal 7  $\mu\text{m}$  haben, d. h. die Hauptmenge der Löcher bewegt sich im Bereich zwischen 3 und 7  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 5 und 7  $\mu\text{m}$ . Die Dichte der Nadellöcher liegt bei etwa  $10^6$  bis  $10^8$  Löchern pro  $\text{cm}^2$ . Es wird zwar erwähnt, daß in der mechanischen Aufrauhestufe - neben der bevorzugten und auch im einzigen Beispiel durchgeführten Methode des Aufrauhs mit einer sich drehenden Nylonbürste unter Anwendung einer wäßrigen Bimssteindispersion - auch noch die Drahtbürstung oder die Kugelkörnung der Oberfläche möglich sei, diese Aussage wird jedoch nicht weiter spezifiziert. Der Mittenrauhwert  $R_a$  des mechanisch aufgerauhten Aluminiums beträgt vor der abtragenden Behandlungsstufe 0,4 bis 1,0  $\mu\text{m}$ .

In der JP-OS 123 204/78 (Anmeldenr. 38238/77, veröffentlicht am 27. Oktober 1978) wird ebenfalls die Kombination

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 -

einer mechanischen Aufrauung durch Nylonbürsten und wäß-  
riger Bimssteindispersion und einer elektrochemischen  
Aufrauung für Druckplattenträgermaterialien aus Alumi-  
nium beschrieben. Eine abtragende Behandlung wird nach Be-  
5 endigung beider Aufrauhestufen, aber nicht zwischen ihnen  
durchgeführt.

Aus der GB-PS 1 582 620 ist die Kombination von a) mecha-  
nischer Aufrauung von Druckplattenträgermaterialien und  
10 b) elektrochemischer Aufrauung mit Wechselstrom in wäß-  
riger HCl und/oder HNO<sub>3</sub> enthaltender Lösung bekannt. Die  
Topographie der Oberfläche wird nicht näher qualifiziert  
oder quantifiziert. In den Beispielen wird ausschließ-  
lich ein mechanisches Aufrauen von Aluminium mit oszil-  
15 lierenden Nylonbürsten unter Anwendung einer wäßrigen,  
Bimsstein und Quarz enthaltender Dispersion durchge-  
führt; in der Beschreibung wird aber auch, jedoch ohne  
nähere Spezifizierung, das Drahtbürsten als Alternative  
erwähnt. Zwischen den beiden Aufrauhestufen wird die me-  
20 chanisch aufgerauhte Aluminiumoberfläche chemisch gerei-  
nigt.

Das Druckplattenträgermaterial aus Aluminium gemäß der  
US-PS 2 344 510 wird zunächst mechanisch aufgerauht, ins-  
25 besondere durch Drahtbürstung, und anschließend chemisch  
oder elektrochemisch aufgerauht. Dabei soll sich das  
feinere Aufrauhbild der chemischen oder elektrochemischen  
Aufrauung dem mittelfeinen Aufrauhbild der mechanischen  
Aufrauung überlagern. Zwischen der mechanischen und der  
30 bevorzugten elektrochemischen Aufrauung wird eine Reini-



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 -

gungsstufe eingeschaltet, die mit einer 5%igen wäßrigen NaOH-Lösung bei 95 °C durchgeführt wird. Der Aufrauhelektrolyt ist eine wäßrige, NaCl und HCl enthaltende Lösung. Nach der Aufrauung kann das Material auch anodisch oxidiert werden.

In der US-PS 3 929 591 wird ein Druckplattenträgermaterial aus Aluminium beschrieben, das in drei Stufen erzeugt wird, nämlich a) einer mechanischen Aufrauung unter Anwendung einer feuchten Teilchenmasse auf der Basis von Silikaten, Oxiden oder Sulfaten, b) einer elektrochemischen Aufrauung mit Wechselstrom in einem wäßrigen, Phosphate oder  $H_3PO_4$  enthaltenden Elektrolyten, und c) einer anodischen Oxidation mit Gleichstrom in einem wäßrigen,  $H_2SO_4$  enthaltenden Elektrolyten. Die Stufe b) soll dabei zu einem erhöhten Reflektionsverhalten der Oberfläche von mindestens 5 % führen. Die Topographie der Oberfläche wird nicht näher qualifiziert oder quantifiziert.

Die Kombination von mechanischer und elektrochemischer Aufrauung kann zwar zu einer Verbesserung der Wasserführung beitragen, ein Einfluß auf ein möglichst unterstrahlungsfreies Verhalten von damit hergestellten strahlungsempfindlichen Druckplatten wird aber im Stand der Technik an keiner Stelle erwähnt oder nahegelegt. Außerdem zeigen die weiter unten beschriebenen Vergleichsversuche, daß keineswegs jeder mechanisch aufgerauhte - auch nicht jeder drahtgebürstete - Druckplattenträger aus Aluminium nach der elektrochemischen Aufrauung und gegeb-

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

- 9 -

nenfalls anodischen Oxidation der Oberfläche geeignet ist, einerseits eine gute Wasserführung und andererseits eine zumindest reduzierte Unterstrahlungsneigung beim Drucken mit diesen Druckformen bzw. beim Herstellen der  
5   Druckformen zu bewirken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Material aus Aluminium vorzuschlagen, mit dessen Hilfe es gelingt, strahlungsempfindliche Schichten aufweisende Offsetdruck-  
10   platten herzustellen, die beim Bestrahlungsvorgang im Kopierrahmen eine möglichst geringe bis keine Unterstrahlungsneigung zeigen und außerdem beim Drucken von aus den Platten hergestellten Druckformen eine gute Wasserführung aufweisen.

15   Die Erfindung geht aus von einem platten-, folien- oder bandförmigen Material aus Aluminium oder seinen Legierungen mit einer ein- oder beidseitig zuerst mechanisch und anschließend elektrochemisch aufgerauhten Oberfläche.  
20   Das erfindungsgemäße Material ist dann dadurch gekennzeichnet, daß

a) 60 bis 90 % der Oberfläche eine Grundstruktur aufweisen, in der das arithmetische Mittel der Verteilung  
25   der Lochdurchmesser  $D_{al}$  im Bereich von 1 bis 5  $\mu m$  liegt,

b) 10 bis 40 % der Oberfläche eine überlagerte Struktur aus Erhebungen einer mittleren Grundfläche  $F$  von 100  
30   bis 1500  $\mu m^2$  aufweisen, in der das arithmetische Mit-

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 -

tel der Verteilung der Lochdurchmesser  $D_{a2}$  im Bereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  liegt,

5      c) die Mittenrauhwerte  $R_a$  der gesamten Oberfläche mindestens 0,6  $\mu\text{m}$  betragen, und

10      d) der Traganteil  $t_{pmi}$  der gesamten Oberfläche bei einer Schnitttiefe von 0,125  $\mu\text{m}$  maximal bei 20 % und bei einer Schnitttiefe von 0,4  $\mu\text{m}$  maximal bei 70 % liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Parameter

a)  $D_{a1}$  im Bereich von 2 bis 4  $\mu\text{m}$ , b)  $D_{a2}$  im Bereich von 0,3 bis 0,8  $\mu\text{m}$  bei einer mittleren Grundfläche  $F$  von 200 bis 1200  $\mu\text{m}^2$ , c)  $R_a$  im Bereich von 0,8 bis 1,2  $\mu\text{m}$  und d)

15       $t_{pmi}$  (0,125) maximal bei 15 % und  $t_{pmi}$  (0,4) maximal bei 60 %. Einzelne dieser Parameter können bereits bei handelsüblichen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten in den angegebenen Bereichen liegen, es ist jedoch bisher kein Trägermaterial gefunden worden, das in allen diesen  
20      Parametern mit dem erfindungsgemäßen Material übereinstimmt. Insbesondere gilt dies für die erfindungsgemäß beanspruchte "Doppelstruktur" und ihre Auswirkungen auf das Verhalten der Druckplatte bzw. Druckform. Die das erfindungsgemäße Material charakterisierenden Parameter  
25      sind wie folgt definiert:

Die Aufrauung der Oberfläche kann nach verschiedenen Verfahren gemessen und analysiert werden. Zu den Standardverfahren gehören dabei die Betrachtung unter einem  
30      Raster-Elektronenmikroskop sowie Instrumentenmessungen

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 -

wie beispielsweise mit einem Rauigkeitsmeßgerät (Profilometer), das eine lineare Strecke auf der Platte mit einer hochempfindlichen Nadel abtastet.

- 5   Die Durchmesser der durch das Aufrauen entstandenen Löcher bzw. die Grundfläche der Erhebungen werden anhand von Fotos ermittelt, die beispielsweise mit 240-, 1200- oder 6000facher Vergrößerung durch ein Raster-Elektronenmikroskop mit schräg zur Aluminiumoberfläche einfallendem Elektronenstrahl aufgenommen werden. Für jede Probe wird eine repräsentative Fläche mit mindestens 1000 Löchern für die Messung ausgewählt. Der Durchmesser jedes Loches wird in der Ebene der Oberfläche sowohl parallel als auch senkrecht zur Walzachse bzw. Bandrichtung des Aluminiums gemessen. Die arithmetischen Mittel der Durchmesser in paralleler und senkrechter Richtung werden getrennt berechnet. Das arithmetische Mittel  $D_a$  der Verteilung der Lochdurchmesser errechnet sich aus den arithmetischen Mitteln der Lochdurchmesser in paralleler und senkrechter Richtung.  $D_{a1}$  ist das arithmetische Mittel der Verteilung der Lochdurchmesser in der Grundstruktur,  $D_{a2}$  entsprechend in der überlagerten Struktur. Aus diesen repräsentativen Flächenschnitten werden auch die prozentualen Anteile der Grundstruktur und der überlagerten Struktur aus den Erhebungen der gesamten Oberfläche ermittelt.
- 10  
15  
20  
25

Die Oberflächenrauigkeit (siehe beispielsweise DIN 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 bzw. DIN 4762 in der Fassung vom Mai 1978) wird mit einem Rauigkeitsmeßgerät

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

- 12 -

(Profilometer, Tastschnittgerät mit elektrischer Übertragung) über eine repräsentative Meßstrecke von mindestens 2 mm sowohl parallel als auch senkrecht zur Walzachse gemessen. Die Mittenrauhwerte werden aus den beiden Messungen als das arithmetische Mittel des absoluten Abstandes aller Punkte auf der Oberfläche des Rauheitsprofils von der Mittellinie des Profils getrennt ermittelt und berechnet. Der Mittenrauhwert  $R_a$  ist dann der Durchschnittswert der Mittenrauhwerte in paralleler und senkrechter Richtung. Der Traganteil  $t_{pmi}$  ist das Verhältnis von tragender Länge des Rauheitsprofils zur Meßstrecke des Rauheitsprofils in der jeweils gewählten Schnitttiefe von  $0,125 \mu m$  bzw.  $0,4 \mu m$  in %, d. h. im vorliegenden Fall ist damit  $t_{pmi}(0,125)$  kleiner als  $t_{pmi}(0,4)$ ; der Traganteil  $t_{pmi}$  ist ebenfalls der Durchschnittswert der Traganteile in paralleler und senkrechter Richtung; als Rauheitsprofil wird die Differenz zwischen dem ertasteten Profil und der Hülllinie (über die Profilsitzen gelegte Bahn des Mittelpunktes einer über das Profil rollenden Kugel, die in einem Tastschnittgerät im allgemeinen elektronisch gebildet wird) angesehen; die Schnitttiefe gibt an, in welchem Abstand von der Hülllinie der Traganteil ermittelt wird. Eine aus den Traganteilen aufgestellte Kurve (Traganteilkurve, Abbott-Kurve) kann beispielsweise Aufschluß über das Gebrauchsverhalten geben, zu hohe, d. h. über den beanspruchten Werten liegende Traganteile führen im vorliegenden Anwendungsgebiet zu weniger geeigneten Materialien. Die Traganteilkurve berücksichtigt nicht nur die Profiltiefen, sondern auch die Profilformen.

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 -

- Als die Erfindung charakterisierende Parameter werden also die Lochdurchmesser und ihre Größenverteilung in der Grundstruktur und der überlagerten Struktur aus Erhebungen, die mittlere Grundfläche der Erhebungen, die
- 5    prozentualen Anteile der Grundstruktur und der überlagerten Struktur an der gesamten aufgerauhten Oberfläche, und die Oberflächenrauigkeit, charakterisiert durch die Mittenrauhwerte und den Traganteil, festgelegt.
- 10    Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäße Material zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen Gehalt von mehr als 98,5 Gew.-% an Al und Anteile an Si, Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Das Grundmaterial wird, gegebenenfalls
- 15    nach einer Vorreinigung, ein- oder beidseitig zuerst mechanisch und anschließend elektrochemisch aufgerauht, wobei grundsätzlich jede Art von mechanischer und elektrochemischer Aufrauung geeignet ist, deren Kombination die erfindungsgemäße "Doppelstruktur" ergibt. Zu den
- 20    mechanischen Aufrauverfahren können beispielsweise neben der Drahtbürstung auch eine Bürstung mit sich drehenden, Kunststoffborsten aufweisenden Bürsten unter Anwendung von wäßrigen Schleifmittelsuspensionen gezählt werden. Die elektrochemische Aufraustufe wird im
- 25    allgemeinen in wäßrigen Säuren als Elektrolyten durchgeführt, aber auch neutrale oder saure wäßrige Salzlösungen können eingesetzt werden, die jeweils auch Zusätze mit Korrosionsinhibitoren enthalten können. Nach der Durchführung der mechanischen Aufrauung sollte der
- 30    Mittenrauhwert  $R_a$  nicht unter  $0,5 \mu\text{m}$  liegen und der Traganteil  $t_{pmi}$  (0,125) nicht über 20 %.

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 -

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Materialien wird insbesondere ein Verfahren eingesetzt, bei dem das Grundmaterial, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, ein- oder beidseitig durch Drahtbürstung mechanisch  
5 aufgerauht, und danach, gegebenenfalls nach einer abtragenden Zwischenbehandlung in einer alkalischen oder sauren wäßrigen Lösung, elektrochemisch in einem Salzsäure und/oder Salpetersäure enthaltenden Elektrolyten unter Anwendung von Wechselstrom aufgerauht wird. Die  
10 Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit wäßriger NaOH-Lösung mit oder ohne Entfettungsmittel und/oder Komplexbildnern, Trichlorethylen, Aceton, Methanol oder anderen handelsüblichen sogenannten Aluminiumbeizen. Die Drahtbürstung wird seit Jahren auf dem  
15 relevanten Gebiet eingesetzt und bedarf keiner näheren Erläuterung. Die abtragende Zwischenbehandlung, die gegebenenfalls auch elektrochemisch erfolgen kann, wird im allgemeinen mit einer wäßrigen Alkalihydroxidlösung bzw. der wäßrigen Lösung eines alkalisch reagierenden  
20 Salzes oder einer wäßrigen Säurelösung auf der Basis von  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , bevorzugt bis zu einer Abtragsmenge von  $5 \text{ g/m}^2$ , durchgeführt.

Die elektrochemisch Aufrauung wird ebenfalls - für sich  
25 genommen - seit Jahren in der Praxis angewendet. Dem wäßrigen Elektrolyten, bevorzugt auf der Basis von wäßrigen  $\text{HCl}$  und/oder  $\text{HNO}_3$  enthaltenden Lösungen, können korrosionsinhibierende oder sonstige Zusätze wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Gluconsäure, Amine, Diamine,  
30 Tenside oder aromatische Aldehyde zugesetzt 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

- 15 -

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter in der Auf-  
rauhstufe, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in folgenden Bereichen: die Temperatur des  
Elektrolyten zwischen 20 und 60°C, die Wirkstoff-(Säure-, Salz-)Konzentration zwischen 2 und 100 g/l (bei  
5 Salzen auch höher), die Stromdichte zwischen 25 und 250 A/dm<sup>2</sup>, die Verweilzeit zwischen 3 und 100 sec und die  
Elektrolytströmungsgeschwindigkeit in kontinuierlichen Verfahren an der Oberfläche des zu behandelnden Werk-  
10 stücks 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. Bei dieser Verfahrensführung  
15 mit vorhergehender Drahtbürstung fällt die Verteilung der Lochgrößen im allgemeinen gleichmäßiger aus als bei  
Verfahren ohne vorheriges mechanisches Aufrauen. Diese Stufe wird so ausgeführt, daß die grundsätzliche Topographie der mechanisch aufgerauten Oberfläche, charakterisiert durch den Mittenrauhwert und den Traganteil,  
20 sich nur relativ wenig verändert, aber sich eine möglichst geschlossene Lochstruktur, verursacht durch die elektrochemisch Aufrauhung, zusätzlich ausbildet, so daß  
das äußere Erscheinungsbild eine Grundstruktur für 60  
25 bis 90 % der Oberfläche mit der oben angegebenen Lochdurchmesser-Verteilung und eine als überlagerte Struktur aus Erhebungen erscheinende Struktur für 10 bis 40 % der  
Oberfläche zeigt. Die Häufigkeit der Erhebungen liegt im Mittel bei etwa 200 bis 500, insbesondere 250 bis 450,  
30 pro mm<sup>2</sup>, sie kann jedoch auch noch nach oben und unten



HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

5 variieren. Der elektrochemischen Aufrauhung kann noch zusätzlich eine abtragende Behandlung mit einer der bei der Zwischenbehandlung angegebenen Lösungen nachgeschaltet werden, wobei insbesondere maximal  $2 \text{ g/m}^2$  abgetragen werden.

10 Nach dem Aufrauhverfahren schließt sich dann in der Regel in einer weiteren Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums an, um beispielsweise die Abrieb- und die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfo-  
15 salicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  
20 760; 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):

25 - Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca.  $230 \text{ g H}_2\text{SO}_4$  pro 1 l Lösung bei  $10^\circ$  bis  $22^\circ\text{C}$  und einer Stromdichte von  $0,5$  bis  $2,5 \text{ A/dm}^2$  während 10  
30 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäure-

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 -

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/dm<sup>2</sup>, 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.

10

- 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 4 229 266). Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlager-  
tem Wechselstrom) eingesetzt werden; der Elektrolyt ist  
30 insbesondere eine  $H_2SO_4$  und/oder  $H_3PO_4$  enthaltende wäß-

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

rige Lösung. Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 0,5 bis 10 g/m<sup>2</sup>, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,15 bis 3,0 µm.

- 5 Der Stufe einer anodischen Oxidation des Druckplatten-Trägermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophili-
- 10 lierende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden, beispielsweise eine Tauchbehandlung des Materials in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-PS 16 21 478 (= GB-PS 1 230 447), eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-AS 14 71 707
- 15 (= US-PS 3 181 461) oder eine elektrochemische Behandlung (Anodisierung) in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-OS 25 32 769 (= US-PS 3 902 976). Diese Nachbehandlungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits für viele Anwendungsgebiete ausreichende Hydrophilie der
- 20 Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

- 25 Die erfindungsgemäßen Materialien werden insbesondere als Träger für Offsetdruckplatten verwendet, d. h. es wird entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder direkt vom Verbraucher eine strahlungsempfindliche Beschichtung ein- oder beidseitig auf das Trägermaterial aufgebracht. Als strahlungs-
- 30 (licht)empfindliche Schichten sind grundsätzlich alle

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

- 19 -

Schichten geeignet, die nach dem Bestrahlen (Belichten), gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann.

5

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

10

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 Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert,

15

cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den

20

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-

25

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:

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

- 20 -

positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naphthochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermolekular sein können, als lichtempfindliche Verbindung enthaltende Reproduktionsschichten, 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, 1 124 817 und 2 331 377 und den EP-OSen 0 021 428 und 0 055 814 beschrieben werden;

10

negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensationsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamindiazoniumsalzen 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;

15

20

negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktionsschichten, beispielsweise nach der DE-OS 20 24 244, die Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbindung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie einem Phenolether oder einem aromatischen Thioether, verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie einer Methylengruppe aufweisen;

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

- 21 -

- positiv-arbeitende Schichten nach der DE-OS 26 10 842, der DE-PS 27 18 254 oder der DE-OS 29 28 636, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine monomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten;
- 10 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
- 15 den US-PSen 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-OSen 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird;
- 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.
- 25 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 hoch-lichtempfindliche,
- 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

- 22 -

elektrophotographisch-arbeitende Druckplatten entstehen.  
Von den angegebenen Schichten sind die positiv-arbeiten-  
den strahlungsempfindlichen Schichten bevorzugt.

- 5     Die aus den erfindungsgemäßen Trägermaterialien erhalte-  
nen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter  
Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und  
Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler,  
vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung, in die ge-  
10    wünschte Druckform überführt.

- Die erfindungsgemäßen Materialien zeichnen sich dadurch  
aus, daß nach Aufbringen einer strahlungsempfindlichen  
Beschichtung ein Reproduktionsmaterial entsteht, das beim  
15    Bestrahlungsvorgang im Kopierrahmen eine sehr geringe Un-  
terstrahlung zeigt und außerdem während des Druckvorgangs  
mit aus dem Reproduktionsmaterial hergestellten Druckfor-  
men eine gute Wasserführung (gutes Wasserspeichervermögen  
und geringer Wasserbedarf, schnelles Freilaufen beim Druk-  
20    ken) aufweist. Im übrigen kann auch eine Vielzahl der ein-  
gangs dargestellten Anforderungen an ein praxisgerechtes  
Reproduktionsmaterial befriedigt werden, insbesondere  
gilt dies für die Anforderungen an die Wechselwirkung  
Trägermaterial/strahlungsempfindliche Beschichtung, so  
25    daß bei Einhalten der erfindungsgemäßen Parameter ein  
praxisgerechtes Trägermaterial auch für höchste Ansprüche  
hergestellt werden kann, was zudem auch kontinuierlich in  
modernen Bandbehandlungsanlagen möglich ist. Zu den beson-  
deren Vorteilen zählt auch eine erhöhte mechanische Be-  
30    ständigkeit des Materials, was sich beispielsweise durch  
erhöhte Druckauflagen nachweisen läßt.

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 -

In der anliegenden Zeichnung ist dargestellt in

5      Fig. 1   ein Ausschnitt aus der Oberfläche eines erfindungsgemäßen Materials in Draufsicht in 2 verschiedenen Maßstäben (1a, 1b),

10      Fig. 2   ein Ausschnitt aus der Oberfläche eines erfindungsgemäßen Materials im Schnitt in Höhe der Linie I-I in Fig. 1,

15      Fig. 3   ein Ausschnitt aus der Oberfläche eines nur mechanisch aufgerauhten Materials aus dem Stand der Technik im Schnitt senkrecht zur Grundfläche des Materials und

20      Fig. 4   ein Ausschnitt aus der Oberfläche eines mechanisch und elektrochemisch aufgerauhten Materials aus dem Stand der Technik im Schnitt senkrecht zur Grundfläche des Materials.

25      Die Fig. 1a und 1b (etwa in 240- bzw. 1200facher Vergrößerung), die nach Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen angefertigt sind, zeigen die unterschiedlichen Größenordnungen und die Verteilung der Löcher 2 in der Grundstruktur des Merkmals a) bzw. der Erhebungen 1 in der überlagerten Struktur des Merkmals b); Fig. 2 stellt einen nicht maßstabsgerechten Schnitt durch die Oberfläche dar, aus der zusätzlich auch eine ungefähre Größenrelation zwischen den Löchern 3 in den Erhebungen 1  
30      der überlagerten Struktur und den Löchern 2 in der



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 -

Grundstruktur zu ersehen ist. Die Fig. 3 und 4 wurden in  
Anlehnung an die DE-OS 30 12 135 angefertigt und zeigen  
in Fig. 3 die Primärstruktur der Oberfläche mit gleich-  
mäßigen Hügeln 4 und den Löchern 5 in diesen Hügeln, wo-  
5 bei die jeweilige halbierende Achse der Löcher in etwa  
senkrecht zur Grundfläche des Materials steht, und in  
Fig. 4 die vergleichbare Primärstruktur der Oberfläche  
mit gleichmäßigen Hügeln 4 und den Löchern 6, die als  
Sekundärstruktur die Primärstruktur überlagern und deren  
10 jeweilige halbierende Achse in etwa senkrecht zur Tan-  
gente an der Hügelaußenfläche steht.

In den folgenden Beispielen beziehen sich - wenn nichts  
anderes angegeben ist - Prozentangaben auf das Gewicht,  
15 Gew.-Teile verhalten sich zu Vol.-Teilen wie kg zu dm<sup>3</sup>.

#### Beispiel 1

Ein Aluminiumband wird einseitig kontinuierlich durch  
Drahtbürstung mechanisch aufgerauht, wobei eine Oberflä-  
20 che entsteht, deren Mittenrauhwert  $R_a = 0,90 \mu\text{m}$  und deren  
Traganteil  $t_{\text{pmi}}$  (Schnittiefe  $0,125 \mu\text{m}$ ) = 13 % beträgt.  
Das mechanisch aufgerauhte Band wird während 3 sec in  
einer 4%igen wäßrigen NaOH-Lösung bei 70 °C so zwischen-  
behandelt, daß etwa  $3 \text{ g/m}^2$  von der Oberfläche abgetragen  
25 werden. Die elektrochemische Aufrauhung wird ebenfalls  
kontinuierlich in einer 0,9%igen wäßrigen HNO<sub>3</sub>-Lösung  
mit einem Gehalt von 4 % an Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei 40 °C, einer  
Verweilzeit von 10 sec und mit Wechselstrom einer Strom-  
dichte von  $170 \text{ A/dm}^2$  durchgeführt. Der mechanisch und  
30 elektrochemisch aufgerauhte Träger zeigt folgende Para-

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 -

meter:  $D_{a1} = 2,8 \mu\text{m}$ ,  $D_{a2} = 0,8 \mu\text{m}$ , Grundstruktur = 75 %,  
überlagerte Struktur = 25 %,  $F = 500 \mu\text{m}^2$ ,  $R_a = 1,0 \mu\text{m}$ ,  
 $t_{\text{pmi}}(0,125) = 18 \%$ ,  $t_{\text{pmi}}(0,4) = 67 \%$ . Die sich an-  
schließende anodische Oxidation erfolgt in 10%iger wäß-  
5 riger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung bei 60 °C mit Gleichstrom bis das  
Oxidschichtgewicht etwa  $0,6 \text{ g/m}^2$  beträgt. Ein derart  
hergestelltes Trägermaterial wird in Platten geschnit-  
ten und eine dieser Platten mit einer negativ-arbeiten-  
den strahlungsempfindlichen Schicht aus

10

100,0 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether

50,0 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran

0,4 Gew.-Teilen Kristallviolett

0,2 Gew.-Teilen 85%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und

15 2,0 Gew.-Teilen eines Polykondensationsprodukts, her-  
gestellt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenyl-  
amin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-  
Bismethoxymethyl-diphenylether in  
85%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und isoliert als Mesi-  
20 tylensulfonat

20

so beschichtet, daß das Schichtgewicht nach dem Trocknen  
 $0,4 \text{ g/m}^2$  beträgt. Nach der bildmäßigen Belichtung von  
einer anspruchsvollen Vorlage wird mit einer Lösung  
25 eines Gehalts an 89 Vol.-Teilen Wasser, 5 Gew.-Teilen  
Natriumundecanoat, 3 Gew.-Teilen eines nichtionogenen  
Tensids (Blockpolymerisat aus 80 % Propylen- und 20 %  
Ethylenoxid) und 3 Gew.-Teilen Tetranatriumdiphosphat  
entwickelt. Die Bildwiedergabe beim Drucken ist ausge-  
zeichnet, die Wasserführung gut, es können etwa 120.000  
30 Drucke in praxisgerechter Qualität erhalten 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

- 26 -

#### Vergleichsbeispiel V1

Es wird nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, jedoch die mechanische Aufrauung und die alkalische Zwischenbehandlung weggelassen. Die im Beispiel 1 erzielbare Topographie der Oberfläche ("Doppelstruktur") wird nicht erreicht, sondern nur ein ungleichmäßig aufgerauhter, von Narben durchsetzter Träger erhalten. Bildwiedergabe, Wasserführung und Druckauflage sind erheblich schlechter als im Beispiel 1.

10

#### Vergleichsbeispiel V2

Es wird nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, aber die Drahtbürstung so durchgeführt, daß der  $R_a$ -Wert der mechanisch aufgerauhten Oberfläche bei  $0,39 \mu\text{m}$  und  $t_{\text{pmi}}$  (0,125)-Wert bei 37 % liegen. Nach der elektrochemischen Aufrauung ist dieses Trägermaterial zwar gleichmäßiger aufgerauht als im Vergleichsbeispiel V1, erreicht aber nicht die beanspruchten Parameterbereiche, insbesondere nicht in den  $R_a$ - und  $t_{\text{pmi}}$ -Werten, und weist noch keine "Doppelstruktur" auf. Bildwiedergabe, Wasserführung und Druckauflage sind zwar ein wenig besser als in V1, aber immer noch deutlich schlechter als im Beispiel 1.

15

20

#### Beispiel 2

Ein Aluminiumband wird einseitig kontinuierlich durch Drahtbürstung mechanisch aufgerauht, wobei eine Oberfläche entsteht, deren  $R_a$ -Wert =  $0,65 \mu\text{m}$  und deren  $t_{\text{pmi}}$ (0,125)-Wert = 15 % beträgt. Das mechanisch aufgerauhte Band wird wie in Beispiel 1 angegeben zwischenbehandelt. Die elektrochemische Aufrauung wird in

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 27 -

einer 1,5%igen wäßrigen  $\text{HNO}_3$ -Lösung mit einem Gehalt von 5 % an  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  bei 30 °C, einer Verweilzeit von 15 sec und mit Wechselstrom einer Stromdichte von 100 A/dm<sup>2</sup> durchgeführt. Der mechanisch und elektrochemisch aufgerauhte Träger zeigt folgende Parameter:  $D_{a1} = 3,7 \mu\text{m}$ ,  $D_{a2} = 0,6 \mu\text{m}$ , Grundstruktur = 80 %, überlagerte Struktur = 20 %,  $F = 720 \mu\text{m}^2$ ,  $R_a = 0,95 \mu\text{m}$ ,  $t_{\text{pmi}}(0,125) = 17 \%$ ,  $t_{\text{pmi}}(0,4) = 60 \%$ . Nach einer erneuten abtragenden Behandlung der Oberfläche während 2 sec in 2%iger wäßriger NaOH-Lösung bei 35 °C, wobei etwa 0,6 g/m<sup>2</sup> von der Oberfläche abgetragen werden, wird in einer 25%igen wäßrigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 50 °C mit Gleichstrom anodisch oxidiert bis das Oxidschichtgewicht etwa 2 g/m<sup>2</sup> beträgt. Die aufzubringende strahlungsempfindliche Schicht gemäß Beispiel 1 enthält zusätzlich 5,5 Gew.-Teile eines Umsetzungsprodukts aus einem Polyvinylbutyral (enthaltend Vinylbutyral-, Vinylacetat- und Vinylalkohol-Einheiten) und Propenylsulfonylisocyanat. Die Entwicklung erfolgt in einer schwach-alkalischen wäßrigen Lösung eines Gehalts von 1 % an Natriummetasilikat, 3 % an einem nichtionogenen Tensid und 5 % an Benzylalkohol. Bildwiedergabe und Wasserführung entsprechen der des Beispiels 1, die Druckauflage liegt etwa 50.000 Drucke höher.

25 Beispiel 3

Es wird nach den Angaben des Beispiels 2 verfahren, aber die Oberfläche des Trägermaterials wird nach der anodischen Oxidation zusätzlich in einer 17%igen wäßrigen Natriumsilikatlösung bei 70 °C während 15 sec mit 36 V anodisch behandelt und danach noch mit einer 1,5%igen

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   Niederlassung der Hoechst AG

- 28 -

wäßrigen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung abgespült. Die strahlungsempfindliche Beschichtung erfolgt mit einem positiv-arbeitenden Gemisch aus

- 5 8,50 Gew.-Teilen des Veresterungsprodukts aus 1 Mol  
2,3,4-Trihydroxybenzophenon und 3 Mol  
Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-5-  
sulfonsäurechlorid,  
6,60 Gew.-Teilen des Veresterungsprodukts aus 1 Mol  
10 2,2'-Dihydroxynaphthyl-(1,1')-methan  
und 2 Mol des vorher beschriebenen  
Säurechlorids,  
2,10 Gew.-Teilen Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-4-  
sulfonsäurechlorid,  
15 35,00 Gew.-Teilen Kresol-Formaldehyd-Novolak,  
0,75 Gew.-Teilen Kristallviolett,  
260,00 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether,  
470,00 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und  
80,00 Vol.-Teilen Butylacetat,

das nach dem Trocknen ein Schichtgewicht von  $2,5 \text{ g/m}^2$  ergibt. Die Entwicklung nach der Belichtung wird mit einer wäßrigen Lösung eines Gehalts an 5,3 % Natriummetasilikat  $\cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ , 3,4 %  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  und 0,3 %  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  durchgeführt. Die Bildwiedergabe beim Drucken ist ausgezeichnet, die Wasserführung gut, es können etwa 400.000 Drucke (nach Durchführung eines Einbrennvorgangs) in praxisgerechter Qualität erhalten 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

- 29 -

Vergleichsbeispiel V3

Es wird nach den Angaben des Beispiels 3 verfahren, jedoch die mechanische Aufrauung und die alkalische Zwischenbehandlung weggelassen. Die im Beispiel 3 erzielbare Topographie der Oberfläche ("Doppelstruktur") wird nicht erreicht, sondern nur ein eher ungleichmäßig aufgerauhter, von einigen Narben durchsetzter Träger erhalten. Bildwiedergabe, Wasserführung und Druckauflage sind erheblich schlechter als im Beispiel 3.

Vergleichsbeispiel V4

Es wird nach den Angaben des Beispiels 3 verfahren, aber die Drahtbürstung so durchgeführt, daß der  $R_a$ -Wert der mechanisch aufgerauhten Oberfläche bei  $0,40 \mu\text{m}$  und der  $t_{\text{pmi}}$  (0,125)-Wert bei 35 % liegen. Nach der elektrochemischen Aufrauung ist dieses Trägermaterial zwar gleichmäßiger aufgerauht als im Vergleichsbeispiel V3, erreicht aber nicht die beanspruchten Parameterbereiche, insbesondere nicht in den  $R_a$ - und  $t_{\text{pmi}}$ -Werten, und weist noch keine "Doppelstruktur" auf. Bildwiedergabe, Wasserführung und Druckauflage sind zwar besser als in V3, aber immer noch deutlich schlechter als im Beispiel 3.

Vergleichsbeispiel V5

Es wird nach den Angaben des Beispiels 3 (in Verbindung mit Beispiel 2) verfahren, aber die Drahtbürstung durch eine Bürstung mit oszillierenden Nylonbürsten unter Anwendung einer wäßrigen Schleifmitteldispersion ersetzt, wobei vor Durchführung der elektrochemischen Aufrauung eine Oberfläche entsteht, deren  $R_a$ -Wert =  $0,60 \mu\text{m}$  und de-

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

- 30 -

ren  $t_{pmi}(0,125)$ -Wert = 20 % beträgt. Nach der elektrochemischen Aufrauung ist das Trägermaterial zwar relativ gleichmäßig aufgeraut, die Oberfläche weist aber keine "Doppelstruktur" auf, d. h. die Parameter, die durch diese spezielle Struktur hervorgerufen werden, sind nicht vorhanden bzw. liegen nicht in den erfindungsgemäß beanspruchten Bereichen. Nach der Herstellung der Druckform wird festgestellt, daß Wasserführung und Druckauflage zwar besser als in V4 sind, aber noch nicht Beispiel 3 erreichen, wobei insbesondere die praktisch nicht verbesserte Unterstrahlungsneigung geblieben ist.

#### Beispiele 4 und 5

Es wird nach den Angaben des Beispiels 3 verfahren, aber entweder auf die strahlungsempfindliche Schicht eine matte Beschichtung gemäß der DE-OS 25 12 043 aufgebracht oder in die strahlungsempfindliche Schicht gemäß der DE-OS 29 26 236 ein Zusatz von Teilchen eingemischt. Diese Modifizierungen der Schicht sollen zu einer Verringerung der Unterstrahlungsneigung führen (siehe dazu Beschreibungseinleitung). Die Bildwiedergabe von damit hergestellten Druckformen ist gegenüber solchen, die nach Beispiel 3 ohne Modifizierung der Schicht hergestellt werden, praktisch unverändert, d. h. bei Gebrauch eines die erfindungsgemäße "Doppelstruktur" aufweisenden Materials als Träger für Offsetdruckplatten kann auf diese Art der speziellen Modifizierung der strahlungsempfindlichen Schicht verzichtet werden.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 31 -

Beispiel 6

Ein Aluminiumband wird einseitig kontinuierlich durch Drahtbürstung mechanisch aufgeraut, wobei eine Oberfläche entsteht, deren  $R_a$ -Wert =  $1,0 \mu\text{m}$  und deren  $t_{\text{pmi}}(0,125)$ -Wert = 10 % beträgt. Das mechanisch aufgeraute Band wird während 10 sec in einer 3%igen wäßrigen NaOH-Lösung bei  $50^\circ\text{C}$  so zwischenbehandelt, daß etwa  $2,5 \text{ g/m}^2$  von der Oberfläche abgetragen werden. Die elektrochemische Aufrauhung wird ebenfalls kontinuierlich in einer 1%igen wäßrigen HCl-Lösung mit einem Gehalt von 2 % an  $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  bei  $40^\circ\text{C}$ , einer Verweilzeit von 20 sec und mit Wechselstrom einer Stromdichte von  $70 \text{ A/dm}^2$  durchgeführt. Der mechanisch und elektrochemisch aufgeraute Träger zeigt folgende Parameter:  $D_{a1} = 3,0 \mu\text{m}$ ,  $D_{a2} = 0,8 \mu\text{m}$ , Grundstruktur = 87 %, überlagerte Struktur = 13 %,  $F = 300 \mu\text{m}^2$ ,  $R_a = 1,7 \mu\text{m}$ ,  $t_{\text{pmi}}(0,125) = 8 \%$ ,  $t_{\text{pmi}}(0,4) = 40 \%$ . Anodische Oxidation und strahlungsempfindliche Beschichtung erfolgen nach den Angaben des Beispiels 1. Bildwiedergabe und Wasserführung sind eher noch besser als im Beispiel 1, die Druckauflage liegt bei etwa 100.000 Drucken.

.....

cf

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

83/K007

- 32 -

03. Februar 1984

WLK-Dr.I.-wf

Patentansprüche

- 1   Platten-, folien- oder bandförmiges Material aus  
5   Aluminium oder seinen Legierungen mit einer ein- oder  
beidseitig zuerst mechanisch und anschließend elek-  
trochemisch aufgerauhten Oberfläche, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß
- 10   a) 60 bis 90 % der Oberfläche eine Grundstruktur auf-  
weisen, in der das arithmetische Mittel der Ver-  
teilung der Lochdurchmesser  $D_{a1}$  im Bereich von 1  
bis 5  $\mu\text{m}$  liegt,
- 15   b) 10 bis 40 % der Oberfläche eine überlagerte Struk-  
tur aus Erhebungen einer mittleren Grundfläche  $F$   
von 100 bis 1500  $\mu\text{m}^2$  aufweisen, in der das arith-  
metische Mittel der Verteilung der Lochdurchmesser  
 $D_{a2}$  im Bereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$  liegt,
- 20   c) die Mittenrauhwerte  $R_a$  der gesamten Oberfläche min-  
destens 0,6  $\mu\text{m}$  betragen, und
- 25   d) der Traganteil  $t_{pmi}$  der gesamten Oberfläche bei  
einer Schnitttiefe von 0,125  $\mu\text{m}$  maximal bei 20 %  
und bei einer Schnitttiefe von 0,4  $\mu\text{m}$  maximal bei  
70 % liegt.
- 2   Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
30   die Parameter a)  $D_{a1}$  im Bereich von 2 bis 4  $\mu\text{m}$ , b)

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

- 33 -

$D_{a2}$  im Bereich von 0,3 bis 0,8  $\mu\text{m}$  bei einer mittleren Grundfläche  $F$  von 200 bis 1200  $\mu\text{m}^2$ , c)  $R_a$  im Bereich von 0,8 bis 1,2  $\mu\text{m}$  und d)  $t_{\text{pmi}}$  (0,125) maximal bei 15 % und  $t_{\text{pmi}}$  (0,4) maximal bei 60 % liegen.

5

3   Material nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß seine Oberfläche zusätzlich eine durch anodische Oxidation erzeugte Aluminiumoxidschicht aufweist.

10

4   Material nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumoxidschicht hydrophilierend nachbehandelt wurde.

15

5   Verfahren zur Herstellung eines Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das platten-, folien- oder bandförmige Aluminium, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, ein oder beidseitig durch Drahtbürstung mechanisch aufgeraut, und  
20   danach, gegebenenfalls nach einer abtragenden Zwischenbehandlung in einer alkalischen oder sauren wäßrigen Lösung, elektrochemisch in einem Salzsäure und/oder Salpetersäure enthaltenden Elektrolyten unter Anwendung von Wechselstrom aufgeraut wird.

25

6   Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der abtragenden Zwischenbehandlung des mechanisch aufgerauten Materials maximal 5  $\text{g/m}^2$  abgetragen werden.

30

H O E C H S T   A K T I E N G E S E L L S C H A F T  
K A L L E   N i e d e r l a s s u n g   d e r   H o e c h s t   A G

- 34 -

- 5        7 Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach der elektrochemischen Aufrauung zusätzlich eine abtragende Behandlung in einer alkalischen oder sauren wäßrigen Lösung durchgeführt wird.
- 10       8 Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der abtragenden Nachbehandlung des elektrochemisch aufgerauhten Materials maximal  $2 \text{ g/m}^2$  abgetragen werden.
- 15       9 Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Trägermaterial bei der Herstellung von ein- oder beidseitig eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offsetdruckplatten.
- 20       10 Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Offsetdruckplatte eine positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Schicht trägt.

.-.-.-.-.

25

30

FIG.1

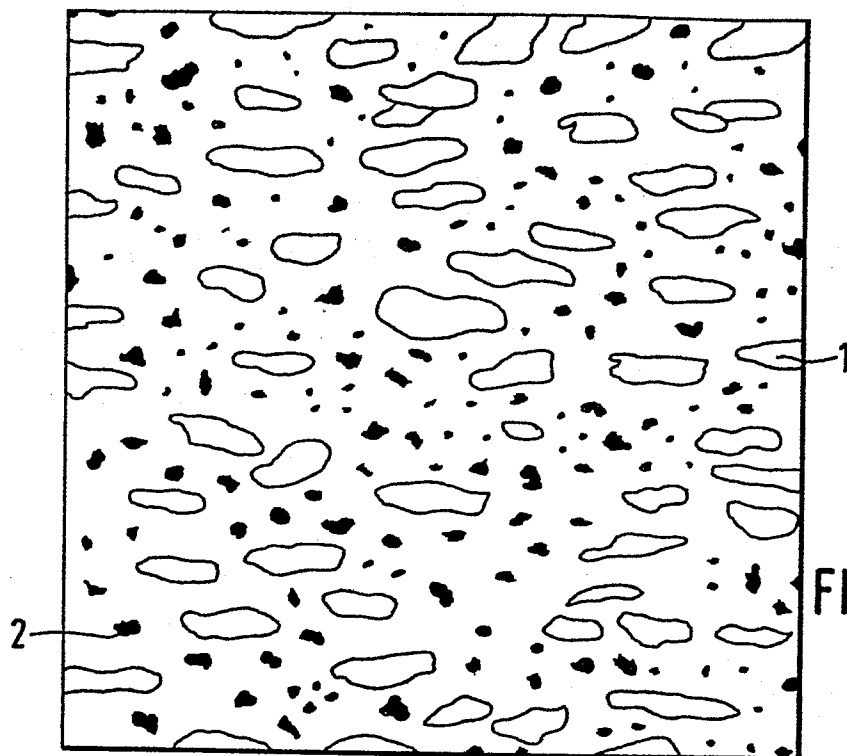


FIG.1a

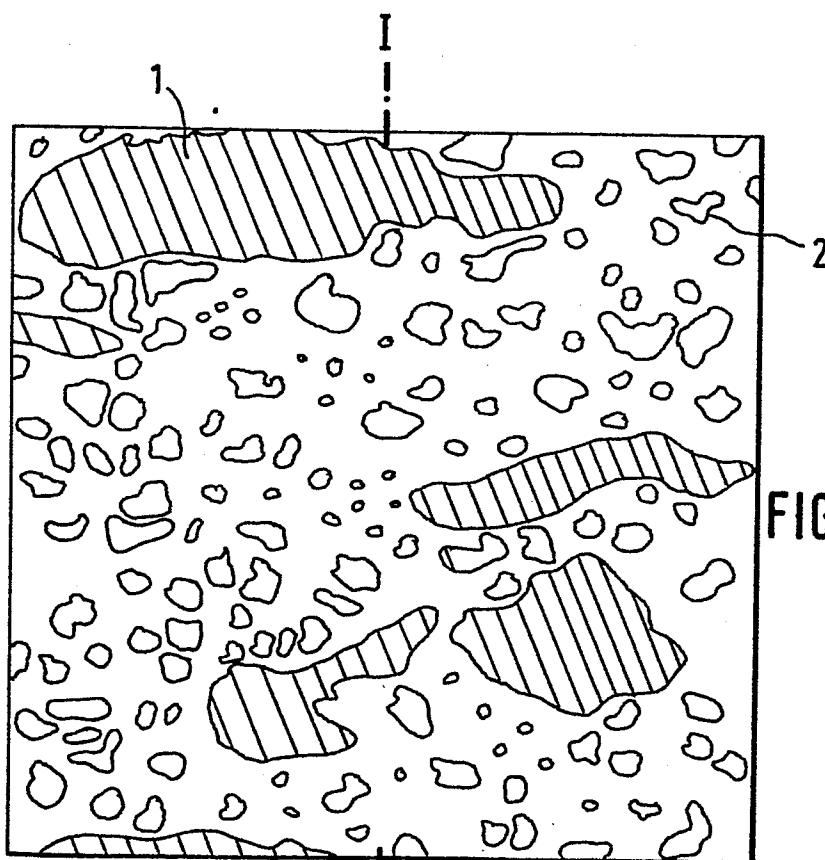


FIG.1b

