



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 118 740
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84101145.5

(51) Int. Cl.³: **B 41 N 1/08**
B 41 N 3/04

(22) Anmeldetag: 04.02.84

(30) Priorität: 14.02.83 DE 3305067

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.09.84 Patentblatt 84/38

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

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

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

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(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 aufgerauhitem Aluminium, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten.

(57) Platten-, folien- oder bandförmiges Material aus mechanisch und elektrochemisch aufgerauhitem 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:

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.

- a) 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 μm liegt,
- b) 10 bis 40 % der Oberfläche weisen eine überlagerte Struktur aus Erhebungen (1) einer mittleren Grundfläche F von 100 bis 1500 μm^2 aufweisen, in der das arithmetische Mittel der Verteilung der Durchmesser D_{a2} der Löcher (3) im Bereich von 0,1 bis 1,0 μm liegt,
- c) die Mittenrauhwerte R_a der gesamten Oberfläche betragen mindestens 0,6 μm , und
- d) der Traganteil t_{pmi} der gesamten Oberfläche liegt bei einer Schnittiefe von 0,125 μm maximal bei 20 % und bei einer Schnittiefe von 0,4 μm maximal bei 70 %.

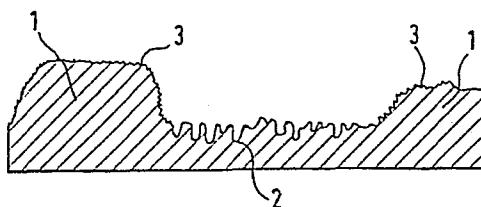


FIG. 2

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 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.
- 20

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

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

- 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 schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.
- 10 15 - Die Haftung der lichtempfindlichen Schicht vor bzw. der 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 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. 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-

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 beispielsweise eine hohe Strahlungs(Licht)empfindlichkeit, gute Entwickelbarkeit, deutliche Kontraste nach dem Belichten

10 und/oder Entwickeln, hohe Druckauflagen und eine möglichst vorlagengetreue Reproduktion; in zunehmendem Maße spielen, insbesondere bei Druckplatten mit positiv-arbeitenden strahlungsempfindlichen Schichten, auch ein möglichst unterstrahlungsfreies Verhalten der strahlungsemp-

15 findlichen Schicht beim Bestrahlen (Belichten) der Druckplatte und eine gute (d. h. mit möglichst wenig Wasser und mit möglichst großer Schwankungstoleranz im Wasserbedarf während des Druckens) Wasserführung der Druckformen eine wichtige Rolle. Aus dem Stand der Technik sind

20 beispielsweise folgende Druckschriften bekannt, die Lösungsbeiträge für einzelne der Anforderungen liefern; dazu 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 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 SiO_2 , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Glas, Al_2O_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 Bestrahlten 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 Be-
- 5 schichtungsanlagen. Außerdem stellen die aufgebrachten oder zugesetzten Teilchen beim Entwickeln der Schicht für die Entwicklungsflüssigkeit und insbesondere auch die automatisch arbeitenden Entwicklungsvorrichtungen eine
- 10 Art "Fremdkörper" dar, der beim Funktionsablauf Störungen hervorrufen kann. Auf die Wasserführung der Druckform haben die Zusätze darüber hinaus keinen besonderen Ein-
- fluß.
- 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 aufgerauht wird,
- 30 b) von der aufgerauhten Oberfläche 5 bis 20 g/m² abgetragen werden und c) eine elektrochemische Aufrauhung

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 Aufrauhung 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 5 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 μm und 95 % der Löcher einen Durchmesser D_{95} von maxima- 10 mal 7 μm haben, d. h. die Hauptmenge der Löcher bewegt sich im Bereich zwischen 3 und 7 μm , insbesondere zwischen 5 und 7 μm . Die Dichte der Nadellöcher liegt bei etwa 10^6 bis 10^8 Löchern pro cm^2 . Es wird zwar erwähnt, 15 daß in der mechanischen Aufrauhstufe - neben der bevorzugten und auch im einzigen Beispiel durchgeföhrten Methode des Aufrauhens 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 aufge- 20 rauhten Aluminiums beträgt vor der abtragenden Behandlungsstufe 0,4 bis 1,0 μm .

In der JP-OS 123 204/78 (Anmeldenr. 38238/77, veröffent- 30 licht 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 Aufrauhung durch Nylonbürsten und wässriger Bimssteindispersion und einer elektrochemischen Aufrauhung für Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium beschrieben. Eine abtragende Behandlung wird nach Beendigung beider Aufrauhstufen, aber nicht zwischen ihnen durchgeführt.

Aus der GB-PS 1 582 620 ist die Kombination von a) mechanischer Aufrauhung von Druckplattenträgermaterialien und b) elektrochemischer Aufrauhung mit Wechselstrom in wässriger HCl und/oder HNO_3 enthaltender Lösung bekannt. Die Topographie der Oberfläche wird nicht näher qualifiziert oder quantifiziert. In den Beispielen wird ausschließlich ein mechanisches Aufrauhen von Aluminium mit oszillierenden Nylonbürsten unter Anwendung einer wässrigen, Bimsstein und Quarz enthaltender Dispersion durchgeführt; in der Beschreibung wird aber auch, jedoch ohne nähere Spezifizierung, das Drahtbürsten als Alternative erwähnt. Zwischen den beiden Aufrauhstufen wird die mechanisch aufgerauhte Aluminiumoberfläche chemisch gereinigt.

Das Druckplattenträgermaterial aus Aluminium gemäß der US-PS 2 344 510 wird zunächst mechanisch aufgerauht, insbesondere durch Drahtbürstung, und anschließend chemisch oder elektrochemisch aufgerauht. Dabei soll sich das feinere Aufrauhbild der chemischen oder elektrochemischen Aufrauhung dem mittelfeinen Aufrauhbild der mechanischen Aufrauhung überlagern. Zwischen der mechanischen und der bevorzugten elektrochemischen Aufrauhung 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 Aufrauhelyktrolyt ist eine wäßrige, NaCl und HCl enthaltende Lösung. Nach der Aufrauhung 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 Aufrauhung unter Anwendung einer feuchten Teilchenmasse auf der Basis von Silikaten, Oxiden oder Sulfaten, b) einer elektrochemischen Aufrauhung 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 Aufrauhung 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 Aufrauhung und gegeben-

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 Offsetdruckplatten herzustellen, die beim Bestrahlungsvorgang im 10 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) 25 60 bis 90 % der Oberfläche eine Grundstruktur aufweisen, in der das arithmetische Mittel der Verteilung der Lochdurchmesser D_{al} im Bereich von 1 bis $5 \mu\text{m}$ liegt,

b) 30 10 bis 40 % der Oberfläche eine überlagerte Struktur aus Erhebungen einer mittleren Grundfläche F von 100 bis $1500 \mu\text{m}^2$ 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 μm liegt,

c) die Mittenrauhwerte R_a der gesamten Oberfläche mindestens 0,6 μm betragen, und

d) der Traganteil t_{pmi} der gesamten Oberfläche bei einer Schnitttiefe von 0,125 μm maximal bei 20 % und bei einer Schnitttiefe von 0,4 μm maximal bei 70 % liegt.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die Parameter

a) D_{a1} im Bereich von 2 bis 4 μm , b) D_{a2} im Bereich von 0,3 bis 0,8 μm bei einer mittleren Grundfläche F von 200 bis 1200 μm^2 , c) R_a im Bereich von 0,8 bis 1,2 μm 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 Aufrauhung 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 Rauhigkeitsmeßgerät (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
- 10 15 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
- 20 25 senkrechter Richtung. D_{al} 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.

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

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 μm bzw. 0,4 μm 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 Profilspitzen 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 Oberflächenrauhigkeit, 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 Aufrauhung geeignet ist, deren Kombination die erfindungsgemäße "Doppelstruktur" ergibt. Zu den 20 mechanischen Aufrauhverfahren können beispielsweise neben der Drahtbürstung auch eine Bürstung mit sich drehenden, Kunststoffborsten aufweisenden Bürsten unter Anwendung von wäßrigen Schleifmittelsuspensionen gezählt werden. Die elektrochemische Aufrauhstufe 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 Aufrauhung sollte der 30 Mittenrauhwert R_a nicht unter 0,5 μm 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 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 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 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 Salzes oder einer wäßrigen Säurelösung auf der Basis von HNO_3 , H_2SO_4 oder H_3PO_4 , bevorzugt bis zu einer Abtragsmenge von 5 g/m^2 , durchgeführt.

Die elektrochemisch Aufrauhung wird ebenfalls - für sich genommen - seit Jahren in der Praxis angewendet. Dem wäßrigen Elektrolyten, bevorzugt auf der Basis von wäßrigen HCl und/oder HNO_3 enthaltenden Lösungen, können korrosionsinhibierende oder sonstige Zusätze wie H_2SO_4 , H_2O_2 , H_3PO_4 , H_2CrO_4 , H_3BO_3 , Gluconsäure, Amine, Diamine, 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 Aufrauhstufe, 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 Salzen auch höher), die Stromdichte zwischen 25 und 250 A/dm², die Verweilzeit zwischen 3 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. Bei dieser Verfahrensführung mit vorhergehender Drahtbürstung fällt die Verteilung der Lochgrößen im allgemeinen gleichmäßiger aus als bei Verfahren ohne vorheriges mechanisches Aufrauhen. Diese Stufe wird so ausgeführt, daß die grundsätzliche Topographie der mechanisch aufgerauhten Oberfläche, charakterisiert durch den Mittenrauhwert und den Traganteil, 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 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, pro mm², sie kann jedoch auch noch nach oben und unten

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

- 16 -

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

Nach dem Aufrauverfahren 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 H_2SO_4 , H_3PO_4 ,
10 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfo-salicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielweise auf folgende Standardmethoden für
15 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
20 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, Seite 395 ff und Seiten 518/519; W. Hübler und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf,
25 1977, 3. Auflage, Seiten 137 ff):

- Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca. 230 g H_2SO_4 pro 1 l Lösung bei 10° bis 22°C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/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/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 beispielweise noch die folgenden Verfahren zum Einsatz kommen: die anodische Oxidation von Aluminium in einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten, dessen Al^{3+} -Ionengehalt 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 Elektrolyten (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 überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden; der Elektrolyt ist insbesondere eine H_2SO_4 und/oder H_3PO_4 enthaltende wäß-

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

- 18 -

rige Lösung. Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 0,5 bis 10 g/m², 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 hydrophilerende chemische oder elektrochemische Behandlung der
- 10 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 (= 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
- 15 20 Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

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-(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
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 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 Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965

10

beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die

15

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 selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze,

25

Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsmaßen 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 ent-

5 haltende 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 Form-

15 aldehyd, 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;

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 Diazoniumsalzverbin-

25 dung 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;

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 mo-
nomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine
5 durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B.
eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäure-
amidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel
enthalten;
- 10 negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren
Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenen-
falls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei bei-
spielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umset-
zungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehr-
15 wertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in
den US-PSen 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-OSen
20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird;
- 20 negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-OS 30 36 077,
die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-
Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidover-
bindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Poly-
meres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cyclo-
alkenylsulfonylurethan-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 auf-
30 gebracht werden, wodurch hoch-lichtempfindliche,

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 erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung, in die gewünschte 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 Unterstrahlung zeigt und außerdem während des Druckvorgangs mit aus dem Reproduktionsmaterial hergestellten Druckformen eine gute Wasserführung (gutes Wasserspeichervermögen und geringer Wasserbedarf, schnelles Freilaufen beim Drucken) aufweist. Im übrigen kann auch eine Vielzahl der eingangs dargestellten Anforderungen an ein praxisgerechtes Reproduktionsmaterial befriedigt werden, insbesondere gilt dies für die Anforderungen an die Wechselwirkung Trägermaterial/strahlungsempfindliche Beschichtung, so 20 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 besonderen Vorteilen zählt auch eine erhöhte mechanische Beständigkeit 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
- Fig. 1 ein Ausschnitt aus der Oberfläche eines erfindungsgemäßen Materials in Draufsicht in 2 verschiedenen Maßstäben (1a, 1b),
- 5 Fig. 2 ein Ausschnitt aus der Oberfläche eines erfindungsgemäßen Materials im Schnitt in Höhe der Linie I-I in Fig. 1,
- 10 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
- 15 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.
- 20 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 der überlagerten Struktur und den Löchern 2 in der
- 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

- 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 gleichmäßigen 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 Tangente 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 dm³.

Beispiel 1

Ein Aluminiumband wird einseitig kontinuierlich durch Drahtbürstung mechanisch aufgerauht, wobei eine Oberfläche entsteht, deren Mittenrauhwert $R_a = 0,90 \mu\text{m}$ und deren Traganteil t_{pmi} (Schnitttiefe $0,125 \mu\text{m}$) = 13 % beträgt.
 20 Das mechanisch aufgerauhte Band wird während 3 sec in einer 4%igen wässrigen NaOH-Lösung bei 70 °C so zwischenbehandelt, daß etwa 3 g/m² von der Oberfläche abgetragen werden. Die elektrochemische Aufrauhung wird ebenfalls
 25 kontinuierlich in einer 0,9%igen wässrigen HNO₃-Lösung mit einem Gehalt von 4 % an Al(NO₃)₃ bei 40 °C, einer Verweilzeit von 10 sec und mit Wechselstrom einer Stromdichte von 170 A/dm² 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 %, $F = 500 \mu\text{m}^2$, $R_a = 1,0 \mu\text{m}$, $t_{pmi}(0,125) = 18 \%$, $t_{pmi}(0,4) = 67 \%$. Die sich anschließende anodische Oxidation erfolgt in 10%iger wässriger H_3PO_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 geschnitten 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 H_3PO_4 und

15 2,0 Gew.-Teilen eines Polykondensationsprodukts, hergestellt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bismethoxymethyl-diphenylether in 85%iger H_3PO_4 und isoliert als Mesitylensulfonat

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 ausgezeichnet, 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 Aufrauhung 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_{pmi} (0,125)-Wert bei 37 % liegen. Nach der elektrochemischen Aufrauhung ist dieses Trägermaterial zwar gleichmäßiger aufgerauht als im Vergleichsbeispiel V1, erreicht aber nicht die beanspruchten Parameterbereiche, insbesondere nicht in den R_a - und t_{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.

Beispiel 2

25 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 zwischen-
30 behandelt. Die elektrochemische Aufrauhung wird in

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

- 27 -

einer 1,5%igen wäßrigen 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^2 durchgeführt. Der mechanisch und elektrochemisch aufge-

5 rauhte Träger zeigt folgende Parameter: $D_{\text{al}} = 3,7 \mu\text{m}$, $D_{\text{a2}} = 0,6 \mu\text{m}$, 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 -
10 Lösung bei 35 °C, wobei etwa $0,6 \text{ g/m}^2$ von der Oberfläche abgetragen werden, wird in einer 25%igen wäßrigen H_2SO_4 -Lösung bei 50 °C mit Gleichstrom anodisch oxidiert bis das Oxidschichtgewicht etwa 2 g/m^2 beträgt. Die aufzubringende strahlungsempfindliche Schicht gemäß Beispiel
15 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
20 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
30 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
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 28 -

wässrigen H_3PO_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,
- 10 6,60 Gew.-Teilen des Veresterungsprodukts aus 1 Mol
 2,2'-Dihydroxynaphthyl-(1,1')-methan
 und 2 Mol des vorher beschriebenen
 Säurechlorids,
- 15 2,10 Gew.-Teilen Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-4-
 sulfonsäurechlorid,
- 20 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,
- 25 das nach dem Trocknen ein Schichtgewicht von 2,5 g/m²
 ergibt. Die Entwicklung nach der Belichtung wird mit
 einer wässrigen Lösung eines Gehalts an 5,3 % Natrium-
 metasilikat · 9 H₂O, 3,4 % Na₃PO₄ · 12 H₂O und 0,3 %
 NaH₂PO₄ 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 Aufrauhung 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.

10

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_{pmi} ($0,125$)-Wert bei 35 % liegen. Nach der elektrochemischen Aufrauhung ist dieses Trägermaterial zwar gleichmäßiger aufgerauht als im Vergleichsbeispiel V3, erreicht aber nicht die beanspruchten Parameterbereiche, insbesondere nicht in den R_a - und t_{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

25 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 Aufrauhung 30 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 Aufrauhung ist das Trägermaterial zwar relativ gleichmäßig aufgerauht, 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 erfindungsgemäß "Doppelstruktur" aufweisenden Materials als Träger für Offsetdruckplatten kann auf diese Art der speziellen Modifizierung der strahlungsempfindlichen Schicht verzichtet 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

- 31 -

Beispiel 6

Ein Aluminiumband wird einseitig kontinuierlich durch Drahtbürstung mechanisch aufgerauht, wobei eine Oberfläche entsteht, deren R_a -Wert = 1,0 μm und deren $t_{\text{pmi}}(0,125)$ -Wert = 10 % beträgt. Das mechanisch aufgerauhte Band wird während 10 sec in einer 3%igen wäßrigen NaOH-Lösung bei 50 °C so zwischenbehandelt, daß etwa 2,5 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 °C, einer Verweilzeit von 20 sec und mit Wechselstrom einer Stromdichte von 70 A/ dm^2 durchgeführt. Der mechanisch und elektrochemisch aufgerauhte Träger zeigt folgende Parameter: $D_{\text{al}} = 3,0 \mu\text{m}$, $D_{\text{a2}} = 0,8 \mu\text{m}$, 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.

.-.-.-.

Gf

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 elektrochemisch 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 μm liegt,
- 15 b) 10 bis 40 % der Oberfläche eine überlagerte Struk-
tur aus Erhebungen einer mittleren Grundfläche F
von 100 bis 1500 μm^2 aufweisen, in der das arith-
metische Mittel der Verteilung der Lochdurchmesser
 D_{a2} im Bereich von 0,1 bis 1,0 μm liegt,
- 20 c) die Mittenrauhwerte R_a der gesamten Oberfläche min-
destens 0,6 μm betragen, und
- 25 d) der Traganteil t_{pmi} der gesamten Oberfläche bei
einer Schnitttiefe von 0,125 μm maximal bei 20 %
und bei einer Schnitttiefe von 0,4 μm maximal bei
70 % liegt.
- 30 2 Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Parameter a) D_{a1} im Bereich von 2 bis 4 μm , 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 μm bei einer mittleren Grundfläche F von 200 bis 1200 μm^2 , c) R_a im Bereich von 0,8 bis 1,2 μm und d) t_{pmi} (0,125) maximal bei 15 % und t_{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 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.

20

6 Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der abtragenden Zwischenbehandlung des mechanisch aufgerauhten Materials maximal 5 g/m² abgetragen werden.

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

- 34 -

- 7 Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß nach der elektrochemischen Aufrauhung zusätzlich eine abtragende Behandlung in einer alkalischen oder sauren wäßrigen Lösung durchgeführt wird.
- 5
- 8 Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der abtragenden Nachbehandlung des elektrochemisch aufgerauhten Materials maximal 2 g/m^2 abgetragen werden.
- 10
- 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.
- 15
- 10 Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Offsetdruckplatte eine positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Schicht trägt.
- 20

25

30

0118740

1 / 2

FIG.1

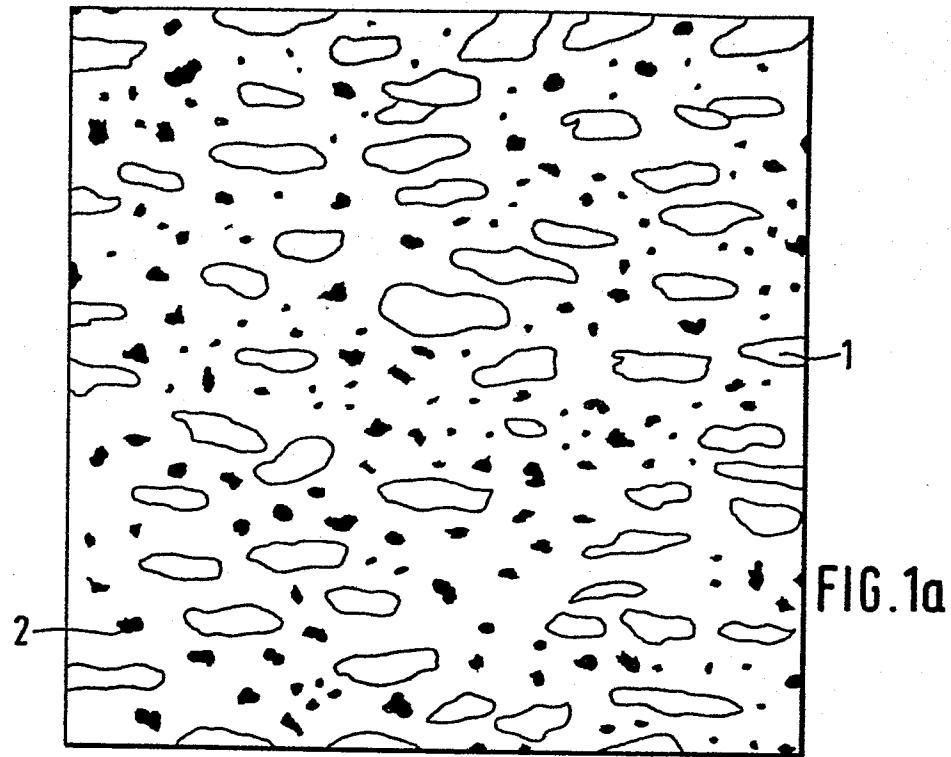


FIG.1a

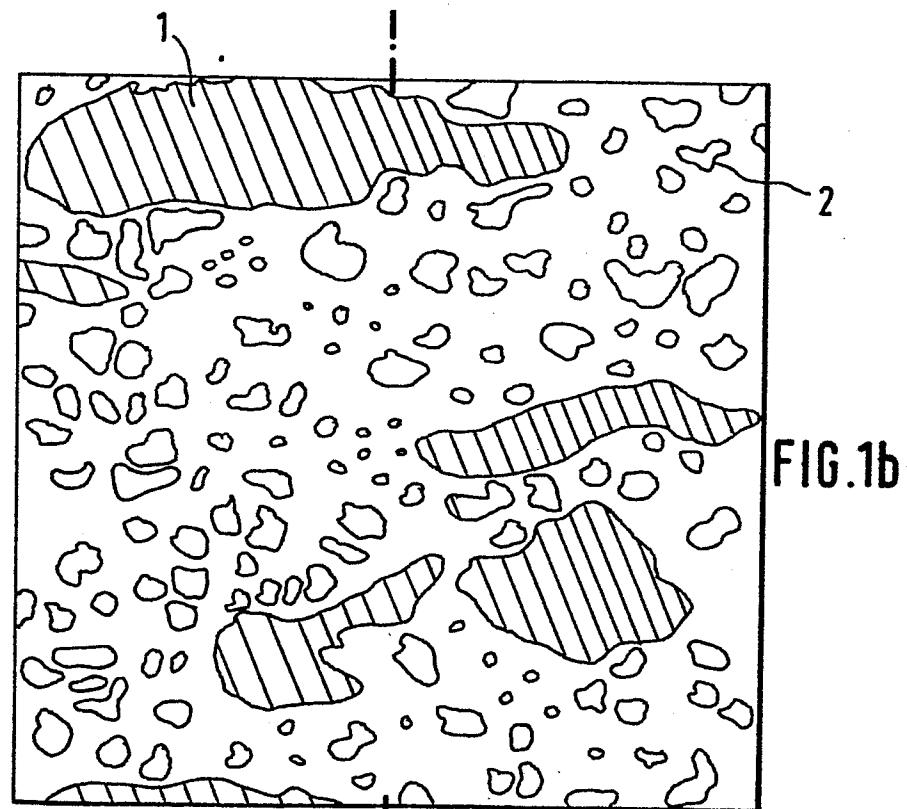


FIG.1b

0118740

2 / 2

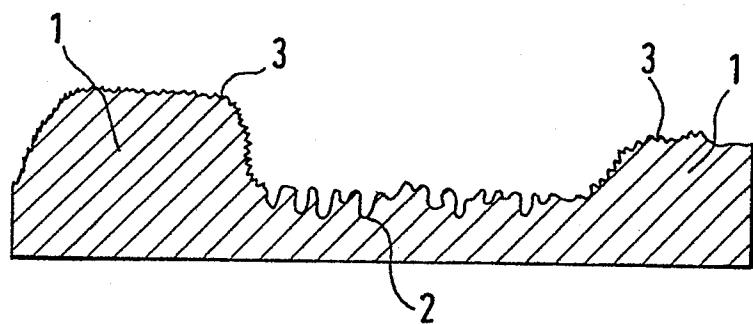


FIG. 2

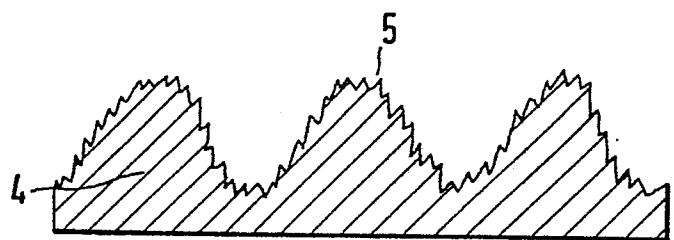


FIG. 3

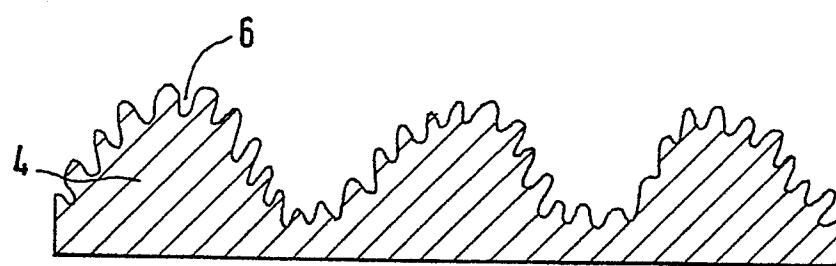


FIG. 4