

⑬



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 121 880
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 84103540.5

⑸ Int. Cl.³: **C 25 D 11/12, B 41 N 3/00**

⑱ Anmeldetag: 30.03.84

⑳ Priorität: 07.04.83 DE 3312497

⑦ Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.10.84
Patentblatt 84/42

⑦ Erfinder: **Sprintschnik, Gerhard, Dr., Rossbachhöhe 30,**
D-6204 Taunusstein 4 (DE)
Erfinder: **Niederstätter, Walter, Dr., Rilkeweg 1,**
D-6228 Eitville (DE)
Erfinder: **Stroszynski, Joachim, Buchenweg 18,**
D-6200 Wiesbaden - Naurod (DE)

⑧ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**
SE

⑤ **Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von anodisch oxidierten flächigen Materialien aus Aluminium und deren Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplatten.**

⑤ Das Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen umfaßt eine zweistufige Oxidation. Dabei werden die erste Stufe a) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt von 60 bis 180 g/l an Phosphorsäure, bei einer Badtemperatur von 47 bis 70°C und mit einer Spannung von 36 bis 80 V und die zweite Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt von 60 bis 300 g/l an Schwefelsäure, bei einer Badtemperatur von 30 bis 65°C und mit einer Spannung von 15 bis 35 V durchgeführt.

Insbesondere finden die Verfahrensprodukte Verwendung als Trägermaterial für eine strahlungsempfindliche Schicht tragende Offsetdruckplatten.

EP 0 121 880 A1

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/K023

- 1 -

28. März 1984
WLK-Dr.I.-ch

Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von anodisch
oxidierten flächigen Materialien aus Aluminium und deren
Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplatten

5

Die Erfindung betrifft ein zweistufiges anodisches Oxi-
dationsverfahren für Aluminium, das insbesondere als
Trägermaterial für Offsetdruckplatten eingesetzt wird.

- 10 Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder
vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichte-
ter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strah-
lungs(licht)empfindlichen Schicht (Reproduktionsschicht)
versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild einer Vor-
15 lage auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach Her-
stellung 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
20 hydrophilen Bildhintergrund für den lithographischen
Druckvorgang.

- 25 An einen Schichtträger für Reproduktionsschichten zum
Herstellen von Offsetdruckplatten sind folgende Anfor-
derungen zu stellen:

- Die nach der Belichtung relativ löslicheren Teile der
strahlungsempfindlichen Schicht müssen durch eine Ent-
wicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nicht-
30 bildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen

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 -

sein, ohne daß der Entwickler dabei in größerem Ausmaß das Trägermaterial angreift.

- 5 - Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß eine große Affinität zu Wasser besitzen, d. h. stark hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.
- 10 - Die Haftung der strahlungsempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.
- 15 - Das Trägermaterial soll eine gute mechanische Beständigkeit z. B. gegen Abrieb und eine gute chemische Resistenz, insbesondere gegenüber alkalischen Medien besitzen.

20 Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird besonders häufig Aluminium verwendet, das nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung oberflächlich aufgerauht wird. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit werden insbesondere elektrochemisch aufgerauhte
25 Substrate noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen. Diese anodischen Oxidationsverfahren werden üblicherweise in wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$, H_3BO_3 , Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen durchgeführt. Die in
30

diesen wäßrigen Elektrolyten oder Elektrolytgemischen aufgebauten Oxidschichten unterscheiden sich in Struktur, Schichtdicke und Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien. Solche aufgerauhten und anodisch oxidierten

5 Materialien spielen auch auf anderen technischen Gebieten eine gewisse Rolle, beispielsweise bei Elektrolytkondensatoren oder im Bauwesen. In der Praxis der Produktion von Offsetdruckplattenträgern werden insbesondere wäßrige H_2SO_4 - und/oder H_3PO_4 -Lösungen eingesetzt.

10

Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von H_2SO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (s. dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Francke Verlag

15 - Bern, 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag - Saulgau, 1970, Seite 395 ff und Seiten 518/519; W. Hübner und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag - Düsseldorf, 1977, 3. Auflage, Seiten

20 137 ff):

- Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise

25 ca. 230 g H_2SO_4 pro l l Lösung bei 10° bis 22°C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm² während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis 10

30 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 100 g H_2SO_4 /l) verringert oder

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

- 4 -

auch auf 30 Gew.-% ($365 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$) und mehr erhöht werden.

- Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen,
5 H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von $166 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ (oder ca. $230 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$) bei einer Betriebstemperatur von 0° bis 5°C , bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm^2 , einer steigenden Spannung von etwa 25 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V
10 gegen Ende der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

In der EP-B 0 004 569 (= US-A 4 211 619) wird die anodische Oxidation von Druckplattenträgermaterialien aus
15 Aluminium beschrieben, bei der ein wäßriger, 25 bis 100 g/l an H_2SO_4 enthaltender Elektrolyt zum Einsatz kommt, dessen Al^{3+} -Ionengehalt auf Werte von mehr als 10 g/l eingestellt wird.

- 20 Derart erzeugte Aluminiumoxidschichten sind amorph und besitzen bei Offsetdruckplatten üblicherweise ein Schichtgewicht von etwa $0,5$ bis 10 g/m^2 , entsprechend einer Schichtdicke von etwa $0,15$ bis $3,0 \mu\text{m}$. Nachteilig ist bei der Verwendung eines so anodisch oxidierten
25 Trägermaterials für Offsetdruckplatten die relativ geringe Resistenz der in H_2SO_4 -Elektrolyten erzeugten Oxidschichten gegenüber alkalischen Lösungen, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung von vorsensibilisierten Offsetdruckplatten in steigendem Umfang zum Ein-
30 satz kommen, bevorzugt in zeitgemäßen Entwicklerlösungen

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 -

für bestrahlte negativ- oder insbesondere positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Schichten.

Die anodische Oxidation von Aluminium in Phosphorsäure
5 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten ist ebenfalls bekannt:

In der DE-B 16 71 614 (= US-A 3 511 661) wird ein Verfahren zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte beschrieben, bei dem der Aluminiumträger bei einer Temperatur von mindestens 17° C in einer mindestens 10 %igen
10 wäßrigen H_3PO_4 -Lösung anodisch oxidiert wird, bis die Aluminiumoxidschicht eine Dicke von mindestens 50 nm hat.

Aus der DE-A 18 09 248 (= US-A 3 594 289) ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Druckplattenträgermaterial aus Aluminium in einer 5 bis 50%igen wäßrigen H_3PO_4 -Lösung bei einer Stromdichte von 0,5 bis 2,0 A/dm² und einer Temperatur von 15 bis 40° C während 2 bis 10 min anodisch oxidiert wird.

20

In der DE-A 25 07 386 (= GB-A 1 495 861) wird die anodische Oxidation von Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium beschrieben, die bei 10 bis 40° C unter Anwendung von Wechselstrom in einer 1 bis 20%igen wäßrigen
25 H_3PO_4 - oder Polyphosphorsäure-Lösung bei einer Stromdichte von 1 bis 5 A/dm² (1 bis 50 V) durchgeführt wird.

Eine in Phosphorsäure erzeugte Oxidschicht ist zwar oftmals gegenüber alkalischen Medien beständiger als eine
30 in einem Elektrolyten auf Basis von H_2SO_4 -Lösung erzeugte

Oxidschicht; sie weist auch noch einige andere Vorteile wie hellere Oberfläche, bessere Wasserführung oder geringe Adsorption von Farbstoffen ("Schleierbildung" in den Nichtbildstellen) auf, sie hat aber auch signifikante
5 Nachteile. In einer modernen Bandanlage zur Herstellung von Druckplattenträgern können bei praxisgerechten Spannungen und Verweilzeiten beispielsweise nur Oxidschichtgewichte von bis zu etwa $1,5 \text{ g/m}^2$ erzeugt werden, einer Schichtstärke, die naturgemäß einen geringeren Schutz ge-
10 gen mechanischen Abrieb bietet als eine dickere, in einem H_2SO_4 -Elektrolyten hergestellte Oxidschicht. Aufgrund des größeren Porenvolumens und -durchmessers einer in H_3PO_4 aufgebauten Oxidschicht ist auch die mechanische Stabilität des Oxids selbst geringer, was eine weitere Einbuße
15 bezüglich der Abriebfestigkeit zur Folge hat.

Es sind auch bereits Verfahren bekanntgeworden, welche die Vorteile beider Elektrolyten zu vereinigen suchen, indem Elektrolytgemische aus H_2SO_4 und H_3PO_4 eingesetzt
20 werden oder eine zweistufige Behandlungsweise stattfindet.

Das Verfahren zur Herstellung von Druckplattenträgermaterialien aus Aluminium gemäß der DE-A 22 51 710
25 (= GB-A 1 410 768) wird so durchgeführt, daß das Aluminium zunächst in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten anodisch oxidiert und diese Oxidschicht anschließend in einer 5 bis 50 %igen wäßrigen H_3PO_4 -Lösung ohne Einwirkung von elektrischem Strom nachbehandelt wird.
30 Die eigentliche Oxidschicht soll ein Flächengewicht von

- 1 bis 6 g/m² aufweisen, wobei dieses Gewicht beim Eintauchen in die wäßrige H₃PO₄-Lösung signifikant abnimmt, beispielsweise pro min Tauchzeit bei einer wäßrigen H₃PO₄-Lösung um etwa 2 bis 3 g/m². Auch eine elektrochemische Behandlung in der H₃PO₄-Lösung soll möglich sein (Beispiel 11) oder der Einsatz eines Mischelektrolyten aus H₃PO₄/H₂SO₄ (Beispiel 12), wobei auch in diesen Fällen ein Oxidschicht-Abtrag erfolgt.
- 10 Eine zweistufige anodische Oxidation in zunächst einem Elektrolyten auf der Basis von H₂SO₄ und dann in einem Elektrolyten auf der Basis von H₃PO₄ beschreibt auch die US-A 3 940 321, wobei in beiden Stufen ein Gleichstrom einer Spannung von 10 bis 15 V (1 bis 15 A/dm² Stromdichte) zum Einsatz kommt. In der ersten Stufe wird dabei ein 5 bis 50 % und in der zweiten ein 20 bis 60 % an Säure enthaltender wäßriger Elektrolyt eingesetzt.
- 20 Einen Mischelektrolyten aus H₂SO₄ und H₃PO₄ zur Herstellung von Druckplattenträgermaterialien beschreibt die EP-B 0 008 440 (= US-A 4 229 226), die auch noch einen spezifischen Gehalt an Aluminiumionen nennt.
- 25 In den EP-B 0 007 233 und 0 007 234 werden Trägermaterialien für Druckplatten aus Aluminium so anodisch oxidiert, daß sie als Mittelleiter zuerst durch ein Bad mit wäßriger 45%iger H₃PO₄-Lösung und einer Anode und dann in ein Bad mit wäßriger 15%iger H₂SO₄-Lösung und einer Kathode laufen. Die beiden Elektroden können auch an
- 30 einer Wechselspannungsquelle (jeweils etwa 16 bis 21 V,

2 A/dm²) angeschlossen werden. Bei der Gleichstrom-
behandlung dient das erste Bad im wesentlichen zur
Kontaktierung. In der Wechselstrombehandlung kann die
jeweilige Halbwelle, die eine Schaltung des Aluminiums
5 als Anode zur Folge hat, auch eine anodische Oxidation
bereits in dem ersten Bad bewirken.

Aus der GB-A 2 088 901 ist ein zweistufiges anodisches
Oxidationsverfahren für Druckplattenträgermaterialien aus
10 Aluminium bekannt, bei dem in der ersten Stufe ein
wäßriger Elektrolyt mit einem Gehalt an 250 bis 400 g
H₃PO₄ pro l, während 15 bis 240 sec, bei einer Spannung
von 15 bis 35 V und bei einer Temperatur von 15 bis 46°C
und in der zweiten Stufe ein wäßriger Elektrolyt mit
15 einem Gehalt an 20 bis 150 g H₂SO₄ und 250 bis 380 g
H₃PO₄ pro l unter den vorher angegebenen Bedingungen
eingesetzt werden. Insbesondere soll die Spannung in der
zweiten Stufe größer oder gleich der Spannung in der
ersten Stufe sein, die in den Beispielen zur Anwendung
20 kommende Spannung geht immer auf eine Gleichstromquelle
zurück.

Die Verfahren mit Mischelektrolyten führen zwar dazu, daß
- mit steigendem H₃PO₄-Gehalt - die Eigenschaften der
25 Oxidschicht in Richtung einer anodischen Oxidation in rei-
nen wäßrigen H₃PO₄-Lösungen verschoben werden, sie errei-
chen diese allerdings nie. Andererseits gehen auch die
positiven Eigenschaften einer anodischen Oxidation in rei-
nen wäßrigen H₂SO₄-Lösungen (Oxidschichtdicke, Abrieb-
30 festigkeit) zurück. Produktionstechnisch ist außerdem

eine Badüberwachung (bei einer Lösung mit mehreren Komponenten) sehr aufwendig und schwierig zu steuern. Die zweistufige anodische Oxidation bzw. Behandlungsweise führt dazu, daß die im H_2SO_4 -Elektrolyten aufgebaute Oxidschicht in der H_3PO_4 -Lösung unter den bisher bekannten Bedingungen wieder in zu starkem Maße zurückgelöst wird; dies gilt auch für die bekannten Verfahren, bei denen diese Stufenreihenfolge umgekehrt wird, insbesondere bei Einsatz von Wechselstrom und von den sehr hohen Konzentrationen an H_3PO_4 im Elektrolyten. Bei der Verfahrensvariante mit einem Säuregemisch aus H_3PO_4 und H_2SO_4 in der zweiten Stufe treten ebenfalls wieder die Badüberwachungsprobleme auf. Außerdem kann die Verfahrensvariante mit einem Stromkreis für beide Stufen nachteilig sein, da sie produktionstechnisch schwieriger zu steuern ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur anodischen Oxidation (insbesondere von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten) von aufgerauhtem flächigem Aluminium vorzuschlagen, das in einer modernen Bandanlage relativ schnell und ohne großen Aufwand durchgeführt werden kann, bei dem der Anteil der Oxidrücklösung gering ist bzw. eine Rücklösung nicht auftritt, und das möglichst viele der von den anodischen Oxidationen in wäßriger H_3PO_4 - oder H_2SO_4 -Lösung her bekannten jeweils positiven Eigenschaften der Oxidschicht erhält.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigem Material aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen durch
5 eine zweistufige anodische Oxidation in a) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphorsäure und anschließend in b) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Schwefelsäure. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe a) in
10 einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt von 60 bis 180 g/l an Phosphorsäure, bei einer Badtemperatur von 47 bis 70°C und mit einer Spannung von 36 bis 80 V und die Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt von 60 bis 300 g/l an Schwefelsäure, bei einer
15 Badtemperatur von 30 bis 65°C und mit einer Spannung von 15 bis 35 V durchgeführt werden. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder insbesondere kontinuierlich ausgeführt werden.

20 In bevorzugten Ausführungsformen werden die Stufe a) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt von 80 bis 150 g/l an Phosphorsäure, bei einer Badtemperatur von 50 bis 65°C und mit einer Spannung von 40 bis 70 V und die Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem
25 Gehalt von 80 bis 250 g/l an Schwefelsäure, bei einer Badtemperatur von 40 bis 60°C und mit einer Spannung von 20 bis 30 V durchgeführt. Die jeweiligen wäßrigen Elektrolyten sollten bevorzugt keine weiteren Arten von Säuren enthalten, da die Zusammensetzung der Bäder
30 und damit das produktgetreue Herstellen in modernen

- Hochgeschwindigkeitsanlagen sonst nur erschwert einstellbar und kontrollierbar wird; üblicherweise enthalten jedoch beide Elektrolyte noch Al^{3+} -Ionen, die in Salzform (als Sulfat oder Phosphat) von vornherein eingesetzt werden und/oder während des Verfahrens entstehen. Die von der jeweiligen Säure verschiedenen Komponenten - neben dem als Grundlösemittel vorhandenen Wasser - sollen in der Stufe a) maximal 30 g/l und in der Stufe b) maximal 50 g/l möglichst nicht überschreiten.
- Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß zu oxidierende 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. Diese Aluminiumträgermaterialien werden noch, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) und/oder elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wäßrigen HCl -, HNO_3 - oder in Salzlösungen) aufgerauht. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere Materialien mit elektrochemischer oder einer Kombination aus mechanischer und elektrochemischer Aufrauung eingesetzt.
- Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in der Aufrauhestufe 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 15 und 250 A/dm², die Verweilzeit zwischen 3 und 100 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des zu behandelnden Werkstücks zwischen 5 und 100 cm/sec; als Stromart wird meistens Wechselstrom eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom möglich. Die mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt dabei im Bereich von etwa 1 bis 15 μm . Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe R_z ist dann das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken.

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. Der Aufrauhung oder bei mehreren Aufrauhstufen auch noch zwischen den einzelnen Stufen kann noch zusätzlich eine abtragende Behandlung nachgeschaltet werden, wobei insbesondere maximal 2 g/m² abgetragen werden (zwischen den Stufen auch bis zu 5 g/m²); als abtragend wirkende Lösungen werden im allgemeinen wäßrige Alkalihydroxidlösungen bzw. wäßrige Lösungen von alkalisch reagierenden Salzen oder wäßrige Säurelösungen auf der Basis von HNO₃, H₂SO₄ oder H₃PO₄ eingesetzt. Neben einer abtragenden Behandlungsstufe zwischen der Aufrauhstufe und den Anodisierstufen sind auch solche nicht-elektrochemischen Behandlungen bekannt, die lediglich eine

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

- 13 -

spülende und/oder reinigende Wirkung haben und beispielsweise zur Entfernung von bei der Aufrauhung gebildeten Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung von Elektrolytresten dienen; im Einsatz sind für diese Zwecke
5 beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser.

Nach dem Aufrauhverfahren schließt sich dann in den weiteren Verfahrensstufen eine erste anodische Oxidation
10 [Stufe a)] des Aluminiums an. Diese wird in einem Elektrolyten mit einem Gehalt an H_3PO_4 durchgeführt, so wie es eingangs bei der Würdigung des Standes der Technik dargestellt und wie es weiter oben auch parametermäßig festgelegt ist. Vor der Stufe b) kann eine Spülstufe
15 eingeschaltet werden. Die Stufe b) wird in einem Elektrolyten mit einem Gehalt an H_2SO_4 durchgeführt, so wie es eingangs bei der Würdigung des Standes der Technik dargestellt und weiter oben parametermäßig festgelegt ist. Zur anodischen Oxidation in diesen Stufen wird
20 bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Verfahrensdauer liegt in beiden Stufen bevorzugt bei etwa 10 bis 100 sec. Die Schichtgewichte
25 an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 0,5 bis 10 g/m^2 , entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,15 bis $3,0 \text{ }\mu\text{m}$; die Aluminiumoxidschichten enthalten auch $Al_2(SO_4)_3$ und $AlPO_4$.

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 -

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

Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien werden
20 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-
25 (licht)empfindliche Schichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Bestrahlen (Belichten), gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung eine bildmäßige Fläche liefern, von der
gedruckt werden kann.

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

5 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

10 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

15 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-

20 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:

25

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-

30

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

- 16 -

haltende Reproduktionsschichten, die beispielsweise in
den DE-C 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-A 0 021 428 und 0 055 814
5 beschrieben werden;

negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensa-
tionsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Ver-
bindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Konden-
10 sationsprodukte aus Diphenylamindiazoniumsalzen und Form-
aldehyd, die beispielsweise in den DE-C 596 731,
1 138 399, 1 138 400, 1 138 401, 1 142 871, 1 154 123,
den US-A 2 679 498 und 3 050 502 und der GB-A 712 606
beschrieben werden;

15 negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aroma-
tischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktions-
schichten, beispielsweise nach der DE-C 20 65 732, die
Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer
20 kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbin-
dung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie
einem Phenoether oder einem aromatischen Thioether, ver-
bunden durch ein zweibindiges, von einer kondensations-
fähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie
25 einer Methylengruppe aufweisen;

positiv-arbeitende Schichten nach der DE-A 26 10 842,
der DE-C 27 18 254 oder der DE-A 29 28 636, die eine
bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine mo-
30 nomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine

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

- 17 -

durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten;

5

negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in den US-A 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-A 20 64 079 und 23 61 041 beschrieben wird;

10

15

negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 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.

20

Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z. B. in den DE-C 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, elektrophotographisch-arbeitende Druckplatten entstehen.

25

30

Die aus den erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche
5 mit einem Entwickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Alkaliresistenz einer nur in
10 einem H_3PO_4 -haltigen Elektrolyten aufgebauten Oxidschicht qualitativ zumindest gleichwertig und wegen der größeren Schichtdicke quantitativ sogar eher überlegen ist. Die Oberfläche des Trägermaterials ist heller als bei einer alleinigen Anodisierung in H_2SO_4 -haltigen Elektrolyten,
15 was zu einem verbesserten Kontrast zwischen Bild- und Nichtbildstellen der Druckform führt. Die nach der Anodisierung in nur H_2SO_4 -haltigen Elektrolyten oftmals zu beobachtende Schleierbildung und Adsorption von Farbstoffen tritt bei den erfindungsgemäß hergestellten Trägeroberflächen nicht auf. Es ist jedoch auch noch eine
20 zusätzliche Verbesserung - neben einer hohen Druckauflage - von aus den Materialien hergestellten Druckformen zu beobachten; wird nämlich beim Drucken die Wasserzuführung reduziert, so tritt eine in den erfindungsgemäß hergestellten Träger aufweisende Druckform in den Nichtbildstellen
25 wesentlich später als eine in den lediglich einstufig in nur H_2SO_4 - oder H_3PO_4 -enthaltenden wäßrigen Elektrolyten anodisch oxidierten Träger aufweisende Druckform. Unterbricht man die Wasserzuführung vollkommen bis zum starken
30 Auftreten von Ton, so läuft eine erfindungsgemäß herge-

stellte Druckform nach Wiederaanstellen der Wasser-
zuführung sich wesentlich schneller wieder frei als die
nicht-erfindungsgemäß hergestellten Druckformen. Außerdem
bietet das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß
5 problemlos auch bei hohen Geschwindigkeiten von
beispielsweise 40 bis 50 m/min und mehr anodisch oxidiert
werden kann, ohne daß eine nennenswerte negative Beein-
flussung der Oxidschichtqualität auftritt.

10 Die in den nachfolgenden Beispielen teilweise benutzten
Methoden zur Charakterisierung der Oberfläche waren die
folgenden:

Bei der Messung des Abriebs wird ein Reibrad über die
15 Oberfläche eines unbeschichteten Plattenstücks geführt
und dabei (bezogen auf eine Standardbehandlungszeit) der
Messenverlust der Oberfläche pro Flächeneinheit bestimmt.

Bei der Untersuchung, ob die Oberfläche eine Farbstoffab-
20 sorption zeigt, wird ein mit der strahlungsempfindlichen
Schicht versehenes Plattenstück belichtet, entwickelt und
dann eine Hälfte mit einem Korrekturmittel behandelt. Je
größer die Differenz in beispielsweise den Farbwerten
zwischen der unkorrigierten und der korrigierten Hälfte
25 ist, desto mehr Farbe ist an der unkorrigierten Träger-
materialoberfläche absorbiert.

In den nachfolgenden Beispielen verhalten sich Gew.-Teile
zu Vol.-Teilen wie kg zu dm³, Prozentangaben beziehen sich
30 - wenn nichts anderes angegeben ist - auf das Gewicht.

Beispiel 1

Ein Aluminiumband wird kontinuierlich zunächst während 12 sec bei 60°C in einer 4%igen wäßrigen NaOH-Lösung vorbehandelt und danach während 25 sec bei 33°C in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 1 % an HNO₃ und 10 % an Al(NO₃)₃ elektrochemisch mit Wechselstrom einer Stromdichte von 80 A/dm² aufgeraut. Die zweistufige anodische Oxidation wird in 10%iger wäßriger H₃PO₄-Lösung bei 58°C, während 25 sec und mit einer Spannung von 60 V und in einer wäßrigen H₂SO₄-Lösung eines Gehalts an 13 Gew.-Teilen H₂SO₄ und 0,6 Gew.-Teilen Al³⁺-Ionen pro 100 Vol.-Teilen Lösung bei 46 °C, während 20 sec und mit einer Spannung von 27 V durchgeführt. Das Gewicht der insgesamt aufgetragenen Oxidschicht beträgt 1,7 g/m². Proben aus dem aufgerauten und anodisch oxidierten Aluminiumband werden mit dem folgenden positiv-arbeitenden lichtempfindlichen Gemisch beschichtet:

20	0,6 Gew.-Teile	des Veresterungsproduktes aus 1 Mol 2,2'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1')-methan und 2 Mol Naphthochinon-(1,2)-diazid- (2)-5-sulfonsäurechlorid
25	1,0 Gew.-Teile	des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-4- sulfonsäure
	7,5 Gew.-Teile	Novolakharz
	0,1 Gew.-Teile	Kristallviolettbase
	0,3 Gew.-Teile	Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-4- sulfonsäurechlorid
30	90 Vol.-Teile	Ethylenglykolmonoethylether

Das Schichtgewicht beträgt etwa 2 g/m^2 . Zur Herstellung der Druckform wird in bekannter Weise belichtet und mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt. Von einer solchen Druckform lassen sich bei sehr guter Wasserführung etwa 200.000 Drucke in guter Qualität erzeugen.

Beispiel 2

Es wird prinzipiell nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, aber in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 0,7 Gew.-Teilen an HCl und 1,2 Gew.-Teilen $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pro 100 Vol.-Teilen Lösung elektrochemisch aufgerauht. Die anodische Oxidation erfolgt in 12%iger wäßriger H_3PO_4 -Lösung und mit einer Spannung von 50 V bzw. in einer wäßrigen H_2SO_4 -Lösung eines Gehalts an 15 Gew.-Teilen H_2SO_4 . Die aus der lichtempfindlich beschichteten Platte hergestellte Druckform weist beim Drucken einen noch niedrigeren Wasserbedarf auf, und ihre Druckauflage liegt nur geringfügig unter der nach Beispiel 1 erzielten.

Beispiel 3

Es wird prinzipiell nach den Angaben des Beispiel 1 verfahren, aber auch mehrstufig (siehe DE-A 33 05 067, angemeldet am 14. Februar 1983) aufgerauht. Der ersten Aufrauhstufe durch Drahtbürsten folgt eine abtragende Zwischenbehandlung in einer wäßrigen NaOH-Lösung und danach eine elektrochemische Aufrauhstufe in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 1,5 % an HNO_3 und 5 % an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Die anodische Oxidation erfolgt in 8 %iger wäßriger H_3PO_4 -Lösung bei 60°C bzw. in einer wäßrigen H_2SO_4 -Lösung eines Gehalts an 25 Gew.-Teilen H_2SO_4 bei

40°C. Die lichtempfindlich beschichtete Platte zeigt beim Belichten eine gegenüber dem Beispiel 1 deutlich verringerte Unterstrahlungsneigung und besitzt als Druckform die im Beispiel 1 angegebenen Eigenschaften.

5

Beispiel 4

Es wird prinzipiell nach den Angaben des Beispiels 2 verfahren, aber in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 10 % an H_3PO_4 bei 55°C, während 40 sec und mit einer Spannung von 60 V in der ersten Stufe und in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 15 % an H_2SO_4 bei 45°C, während 40 sec und mit einer Spannung von 30 V in der zweiten Stufe anodisch oxidiert. Die nach Beispiel 1 lichtempfindlich beschichtete Platte weist praktisch keine Farbstoffabsorption auf und der Abrieb der Oxidschicht liegt bei $0,76 \text{ g/m}^2$.

15

Vergleichsbeispiel V 1

Es wird in der Aufrauhstufe nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, aber die zweistufige anodische Oxidation nach der Lehre der eingangs zitierten und diskutierten GB-A 2 088 901 durchgeführt; und zwar in der ersten Stufe in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 30 % an H_3PO_4 bei 55°C, während 240 sec und mit einer Spannung von 20 V, und in der zweiten Stufe in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 27 % an H_3PO_4 und 15 % an H_2SO_4 bei 45°C, während 240 sec und mit einer Spannung von 35 V. Die nach Beispiel 1 lichtempfindlich beschichtete Platte weist eine - je nach Meßmethode - etwa 3 bis 22 fache FarbabSORption (verglichen mit den Werten

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

- 23 -

des Beispiels 4) auf und der Abrieb der Oxidschicht
liegt bei 1,18 g/m².

Vergleichsbeispiel V 2

- 5 Es wird in der Aufrauhstufe nach den Angaben des Beispiels 1 verfahren, aber die zweistufige anodische Oxidation nach der Lehre der eingangs zitierten und diskutierten EP-B 0 007 234 durchgeführt; und zwar in der ersten Stufe in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von
10 45 % an H₃PO₄ und in der zweiten von 15 % an H₂SO₄, wobei ein Wechselstrom einer Stromdichte von 2 A/dm² während je 240 sec zur Einwirkung kommt. Die nach Beispiel 1 lichtempfindlich beschichtete Platte weist eine - je nach Maßmethode - etwa 7 bis 29 fache FarbabSORption
15 (verglichen mit den Werten des Beispiels 4) auf und der Abrieb der Oxidschicht liegt bei 2,20 g/m².

2

20

25

30

83/K023

- 24 -

28. März 1984

WLK-Dr.I.-ch

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder
5 bandförmigem Material aus chemisch, mechanisch und/oder
elektrochemisch aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner
Legierungen durch eine zweistufige anodische Oxidation in
a) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an
Phosphorsäure und anschließend in b) einem wäßrigen
10 Elektrolyten mit einem Gehalt an Schwefelsäure, dadurch
gekennzeichnet, daß die Stufe a) in einem wäßrigen
Elektrolyten mit einem Gehalt von 60 bis 180 g/l an
Phosphorsäure, bei einer Badtemperatur von 47 bis 70°C
und mit einer Spannung von 36 bis 80 V und die Stufe b)
15 in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt von 60
bis 300 g/l an Schwefelsäure, bei einer Badtemperatur von
30 bis 65°C und mit einer Spannung von 15 bis 35 V
durchgeführt werden.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Stufe a) in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem
Gehalt von 80 bis 150 g/l an Phosphorsäure bei einer Bad-
temperatur von 50 bis 65°C und mit einer Spannung von 40
bis 70 V durchgeführt wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Stufe b) in einem wäßrigen Elektrolyten
mit einem Gehalt von 80 bis 250 g/l an Schwefelsäure, bei
einer Badtemperatur von 40 bis 60°C und mit einer Span-
30 nung von 20 bis 30 V durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt in der Stufe
a) maximal 30 g/l an einer von Phosphorsäure verschiedenen Komponente enthält.
- 5
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt in der Stufe
b) maximal 50 g/l an einer von Schwefelsäure verschiedenen Komponente enthält.
- 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Stufe b) zusätzlich eine Hydrophilierung durchgeführt wird.
- 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Aufrauhung und der Stufe
a) zusätzlich eine abtragende Behandlung durchgeführt wird.
- 20
8. Verwendung eines nach Ansprüchen 1 bis 7 hergestellten Materials als Trägermaterial für eine strahlungsempfindliche Schicht tragende Offsetdruckplatten.
- 25
- 30





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0121880

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84103540.5
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D,X	EP - A1 - 0 007 233 (BICC LIMITED) * Gesamt * --	1,6,8	C 25 D 11/12 B 41 N 3/00
D,X	EP - A2 - 0 007 234 (BICC LIMITED) * Gesamt * --	1,6-8	
X	GB - A - 1 401 067 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG.CO.LTD.) * Beispiel 17; Seite 9 * ----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 25 D B 41 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 19-06-1984	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			