

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84106318.3

51 Int. Cl.⁴: **C 25 D 11/04**
C 25 D 17/00, B 41 N 1/08

22 Anmeldetag: 02.06.84

30 Priorität: 13.06.83 PC T/EP83/00152

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.85 Patentblatt 85/7

84 Benannte Vertragsstaaten:
IT

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

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

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

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

54 **Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Aluminiumbändern und deren Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplatten.**

57 Im Verfahren zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Bändern aus Aluminium oder einer seiner Legierungen kommt der Gleichstrom durch je mindestens eine in einem wässrigen Elektrolyten angeordnete Anode und Kathode zur Einwirkung. Dabei wirken die Anode(n) und Kathode(n) von entgegengesetzten Seiten und gleichzeitig elektrochemisch auf das sich an ihnen vorbeibewegende Band ein, das insbesondere im wesentlichen horizontal an den im wesentlichen horizontal angeordneten Elektroden vorbeigeführt wird.

Eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens enthält a) mindestens ein Behandlungsbad (2), das mit einem wässrigen Elektrolyten (3) gefüllt ist, b) mindestens je eine Anode (5), die unterhalb und c) mindestens je eine Kathode (4), die oberhalb des zu behandelnden Bandes (1) im Elektrolyten angeordnet sind.

Bevorzugte Verwendung findet ein so behandeltes Band als Trägermaterial bei der Herstellung von eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offsetdruckplatten.

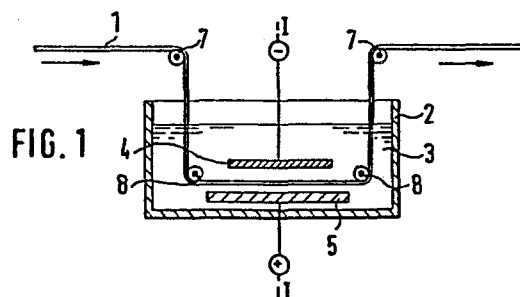


FIG. 1

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/K037

- 1 -

1. Juni 1984
WLK-Dr.I.-wf

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Aluminiumbändern und deren Verwendung bei der Herstellung von Offsetdruckplatten

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Aluminium oder einer seiner Legierungen in Bandform, das insbesondere als Trägermaterial für Offsetdruckplatten eingesetzt werden kann.

10

Bandförmiges aufgerauhtes und anodisch oxidiertes Aluminium wird beispielsweise zur Herstellung von Elektrolytkondensatoren, im Bauwesen, für Verpackungsmaterialien oder bei der Herstellung von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten benötigt. Das bandförmige Material wird dabei im allgemeinen in kleinere Formate aufgeteilt.

15

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden entweder vom Verbraucher direkt oder vom Hersteller vorbeschichteter Druckplatten ein- oder beidseitig mit einer strahlungs(licht)empfindlichen 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 Bildhintergrund für den lithographischen Druckvorgang.

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

- 2 -

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

- 5 - Die nach der Belichtung relativ löslicheren Teile der strahlungsempfindlichen Schicht müssen durch eine Entwicklung leicht zur Erzeugung der hydrophilen Nichtbildstellen rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein, ohne daß der Entwickler dabei in größerem Ausmaß
10 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
15 schnell und dauerhaft Wasser aufzunehmen und gegenüber der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.
- Die Haftung der strahlungsempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung
20 muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.
- Das Trägermaterial soll eine gute mechanische Beständigkeit z. B. gegen Abrieb und eine gute chemische Resistenz, insbesondere gegenüber alkalischen Medien
25 besitzen.

Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird besonders häufig Aluminium verwendet, das nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen,
30 chemische und/oder elektrochemische Behandlung

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 -

oberflächlich aufgerauht wird. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit werden insbesondere elektrochemisch aufgerauhte 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 diesen wäßrigen Elektrolyten oder Elektrolytgemischen aufgebauten Oxidschichten unterscheiden sich in Struktur, Schichtdicke und Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien. Solche aufgerauhten und anodisch oxidierten Materialien spielen - wie bereits erwähnt - auch auf anderen technischen Gebieten eine gewisse Rolle. In der Praxis der Produktion von Offsetdruckplattenträgern werden insbesondere wäßrige H_2SO_4 - und/oder H_3PO_4 -Lösungen eingesetzt.

Aus dem Stand der Technik sind folgende Vorrichtungen und/oder Verfahren zur praxisgerechten Durchführung einer kontinuierlichen anodischen Oxidation von Aluminiumbändern bekannt, die im wesentlichen in zwei Gruppen eingeteilt werden können:

- 1 Die Schaltung des Aluminiumbandes als Anode wird durch eine Kontaktwalze (-rolle, -stange) bewirkt, die sich außerhalb des Anodisierelektrolyten befindet und die mit dem positiven Pol einer Gleichstromquelle verbunden ist; im Elektrolyten ist mindestens eine Kathode angeordnet, wobei das Aluminiumband auf

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

der dieser Elektrode zugewandten Seite anodisch oxidiert wird (siehe auch Fig. 3 in der anliegenden Zeichnung).

- 5 2 Die Schaltung des Aluminiumbandes als Anode wird durch eine elektrolytgefüllte Kontaktzelle (Kontaktzone) bewirkt, in der sich mindestens eine Anode befindet. Das Band selbst wird dann als Mittelleiter in eine zweite elektrolytgefüllte Zelle (Zone) geführt, in der mindestens eine Kathode angeordnet ist (siehe auch Fig. 4 in der anliegenden Zeichnung). In verschiedenen Variationen dieser Anordnung kann die Reihenfolge der Zellen (Zonen) vertauscht werden und ist auch der Einsatz unterschiedlicher Elektrolyte möglich. Das Aluminiumband wird auf der der Kathode zugewandten Seite anodisch oxidiert.
- 10
- 15

Beide Varianten 1 und 2 werden beispielsweise in der DE-A 16 21 115 (= US-A 3 632 486 und 3 766 043) beschrieben. Die Variante 1 oder Abwandlungen davon sind auch aus folgenden Druckschriften bekannt: DE-B 12 98 823 (= US-A 3 296 114) mit Kontaktelektrodenblöcken außerhalb der mit Elektrolyt gefüllten Zone; DE-B 19 06 538 (= GB-A 1 260 505) mit Kontaktbürste außerhalb der Anodisierkammer; DE-C 20 45 787 (= US-A 3 692 640) mit kontaktierendem Elektrolytstrom aus einer mit Öffnungen versehenen Hohlkathode, wobei über die Art der anodischen Schaltung keine direkte Aussage gemacht wird; DE-C 22 34 424 (= US-A 3 871 982) oder DE-A 26 19 821 jeweils mit Kontaktwalze außerhalb der Anodisierkammer.

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

- 5 -

Die Variante 2 oder Abwandlungen davon sind auch aus folgenden Druckschriften bekannt: DE-B 14 96 714 (= US-A 3 471 375 und 3 359 189) mit Anode(n) in einer elektrolytgefüllten Kontakt- und Reinigungszone vor der
5 ebenfalls elektrolytgefüllten Anodisierzone mit Kathode(n) und Elektrolytströmung entgegen der Bandrichtung; DE-A 21 56 677 (= US-A 3 718 547) mit ähnlicher Anordnung, aber zusätzlich mit nachgeschalteter elektrolytgefüllter Kontaktzone mit Anode(n); DE-A 24 20 704
10 (= US-A 3 865 700) mit umgekehrter Reihenfolge der Zellen, d. h. der Anodisierzelle mit Kathode folgt die Kontaktzelle mit Anode; DE-B 25 07 063 (= US-A 4 226 680) oder DE-C 25 34 028 (= US-A 3 959 090) mit anodischer Oxidationsstufe und Färbestufe, wobei die erste Stufe
15 ebenfalls eine Kontaktzone mit Anode(n) und eine Anodisierzone mit Kathode(n) aufweist; DE-A 28 53 609 (= GB-A 2 012 305) mit Anode(n) in einer Kontaktzone und Kathode(n) in einer Anodisierzone, wobei eine spezielle Anordnung der Anschlüsse an den Kathoden vorgegeben ist;
20 EP-B 0 007 233 mit Anode in einer mit wäßriger H_3PO_4 -Lösung gefüllten Kontaktzelle und mit Kathode in einer mit wäßriger H_2SO_4 -Lösung gefüllten Anodisierzelle.

Die Variante 1 weist folgende Nachteile auf: Das Aluminiumband muß - trotz in der Regel vorangehender Behandlungsschritte in Lösungen - möglichst trocken auf die Kontaktwalze auftreffen, was zusätzliche Bau- und Energiekosten für eine Zwischentrocknung bedeutet. Außerdem können beim Trennen des Bandes von der Kontaktwalze Bo-
30 genentladungen stattfinden, welche die Oberfläche des

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 -

Aluminiumbandes irreversibel zerstören und bei der nachfolgenden anodischen Oxidation Störstellen bilden bzw. das Band sogar völlig unbrauchbar machen können. Diese Nachteile können sich besonders stark bei den heute geforderten hohen Arbeitsgeschwindigkeiten von beispielsweise 300 m/min und mehr in Verbindung mit den dazu notwendigen hohen Stromdichten negativ auswirken. Bei der Variante 2 treten diese Nachteile nicht auf, jedoch bedeutet der Einsatz einer Kontaktzelle bzw. Kontaktzone eine zusätzliche Verlängerung der Stufe einer anodischen Oxidation auf fast das Doppelte, was bei den geforderten Arbeitsgeschwindigkeiten und den damit zwangsläufig verbundenen langen Elektrolytbädern sehr unwirtschaftlich ist.

15 In der DE-A 29 17 383 (= US-A 4 214 961) wird ein Verfahren zur kontinuierlichen elektrochemischen vertikalen Behandlung (Aufrauhung oder anodische Oxidation) von Aluminiumbändern beschrieben. Dabei wird das Aluminiumband jeweils vertikal über Umlenkrollen und zwischen Trenneinrichtungen innerhalb eines Elektrolyten geführt, wobei diese Trenneinrichtungen zumindest teilweise auch Elektroden sind. Gemäß einer Fig. 4 können auch alle Trenneinrichtungen als Elektroden geschaltet

20 sein; dabei sind dann immer zwei benachbarte Trenneinrichtungen Anoden bzw. Kathoden und bewirken so eine beidseitige Behandlung der Aluminiumoberfläche. Dieses Verfahren kann in dieser Variante für eine einseitige Behandlung nicht eingesetzt werden und ist auch nicht auf

30 eine im wesentlichen horizontale Bandführung übertragbar.

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 -

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Aluminiumbändern aufzufinden, die es ermöglichen, auch bei hohen Bandgeschwindigkeiten ohne negative Beeinflussung der Bandoberfläche mit vertretbaren Längen des Elektrolytbades bzw. der Elektrolytbäder in der eigentlichen Anodisierungszone auskommen zu können.
- 5
- 10 Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Bändern aus Aluminium oder einer seiner Legierungen in einem wäßrigen Elektrolyten unter Anwendung von Gleichstrom, der durch je mindestens eine im Elektrolyten angeordnete
- 15 te Anode und Kathode zur Einwirkung kommt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Anode(n) und die Kathode(n) von entgegengesetzten Seiten und gleichzeitig elektrochemisch auf das sich an ihnen vorbeibewegende Band einwirken. In bevorzugten Ausführungsformen wird das Band im wesentlichen
- 20 horizontal an den im wesentlichen horizontal angeordneten Elektroden vorbeigeführt, enthält der wäßrige Elektrolyt Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure und wird vor der anodischen Oxidation eine mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauung durchgeführt.
- 25 Unter "im wesentlichen horizontal" ist zu verstehen, daß auch noch Winkelabweichungen von bis zu 30 ° aus der Horizontalen mitumfaßt sein sollen.
- 30 Eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe ist 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

- 8 -

Vorrichtung zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Bändern aus Aluminium oder einer seiner Legierungen unter Anwendung von Gleichstrom enthaltend
a) mindestens ein Behandlungsbad, das mit einem wäßrigen Elektrolyten gefüllt ist, b) mindestens je eine
5 Anode, die unterhalb und c) mindestens je eine Kathode, die oberhalb des zu behandelnden Bandes im Elektrolyten angeordnet sind. Eine erfindungsgemäße Vorrichtung kann aus nur einem Behandlungsbad bestehen, sie kann jedoch
10 auch mehrere solche Bäder hintereinander aufweisen, jedes Bad enthält jedoch mindestens eines der angegebenen Elektrodenpaare; in den Bädern kann dann der gleiche, es können aber auch verschiedene wäßrige Elektrolyte vorhanden sein. Das zu behandelnde Band kann in bekannter Weise dabei über Umlenkrollen (-walzen) in das Bad
15 ein- und/oder ausgeführt bzw. im Bad geführt werden; es sind jedoch auch andere Transportvarianten möglich, beispielsweise das Ein- und/oder Ausführen des Bandes in das Bad durch abgedichtete Schlitze oder eine der anderen im eingangs dargestellten Stand der Technik erwähnten Varianten.
20

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind die Breite einer Anode kleiner und die
25 Breite einer Kathode größer als die Breite des Bandes und ist die Länge einer Anode größer als die Länge einer Kathode. Unter "Länge" ist dabei die Ausdehnung der jeweiligen Elektrodenfläche in Bandtransportrichtung zu verstehen und unter "Breite" die Ausdehnung der
30 Elektrodenfläche senkrecht zur Bandtransportrichtung.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Das zu behandelnde Band berührt während des Verfahrens nicht die Elektrodenoberfläche, es befindet sich bevorzugt näher an der Anode als an der Kathode. Unter den Begriffen "Anode" bzw. "Kathode" oder "Elektrode" ist
5 dabei in der Regel ein einstückiger elektrisch leitender Körper zu verstehen; es sind jedoch auch Anordnungen möglich, in denen der elektrisch leitende Körper aus mehreren Teilkörpern besteht, so daß dann beispielsweise in einem Behandlungsbad einer einstückigen
10 Kathode mehrere zu dem gleichen Pol einer Stromquelle angeschlossene Teilanoden gegenüber stehen. Die relativen Maßangaben in den vorstehenden Ausführungen beziehen sich dann entsprechend nicht nur auf einstückige Elektroden, sondern auch auf eine aus mehreren Teilkörpern bestehende Elektrode. Als wäßrige Elektrolyte sind
15 die aus dem Stand der Technik (siehe auch Beschreibungseinleitung) bekannten zu verwenden, d. h. insbesondere wäßrige H_2SO_4 - oder H_3PO_4 -Lösungen, aber auch Oxalsäure, Chromsäure usw., Gemische davon oder zwei oder mehr Bänder mit unterschiedlichen Elektrolyten. Die Konzentra-
20 tionen an Säure liegen im allgemeinen zwischen 2 und 60 Gew.-%, die Temperatur des Elektrolyten zwischen 5 und 60 °C, die Stromdichten des anzuwendenden Gleichstroms oder Modifikationen davon zwischen 0,5 und 150 A/dm²
25 und die Anodisierzeiten zwischen 5 und 240 sec. 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. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß der wäß-
30 rige Elektrolyt parallel relativ zur Oberfläche des zu

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

- 10 -

behandelnden Bandes bewegt wird, beispielsweise mit einer Geschwindigkeit von 5 bis 100 cm/sec, insbesondere verläuft die Bewegungsrichtung des Elektrolyten entgegengesetzt zur Bandtransportrichtung.

5

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
10 an Si, Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumbänder 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-, HNO₃- und/oder in
15 Salzlösungen) aufgeraut. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden insbesondere Bänder mit elektrochemischer oder einer Kombination aus mechanischer und elektrochemischer Aufrauhung eingesetzt.

20

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter bei kontinuierlicher Verfahrensführung in einer elektrochemischen Aufrauhstufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die
25 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
30 5 und 100 cm/sec; als Stromart wird meistens Wechsel-

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

- 11 -

strom 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.

10

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/m^2 abgetragen werden (zwischen den Stufen auch bis zu 5 g/m^2); als abtragend wirkende Lösungen werden im allgemeinen wäßrige Alkalihydroxidlösungen bzw. wäßrige Lösungen von alkalisch reagierenden Salzen oder wäßrige Säurelösungen auf der Basis von HNO_3 , H_2SO_4 oder H_3PO_4 eingesetzt. Neben einer abtragenden Behandlungsstufe zwischen der Aufrauhstufe und der Stufe einer anodischen Oxidation sind auch solche nicht-elektrochemischen Behandlungen bekannt, die lediglich eine spülende und/oder reinigende Wirkung haben und beispielsweise zur Entfernung von bei der Aufrauhung gebildeten Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung von Elektro-

15
20
25
30

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

- 12 -

lytresten dienen; im Einsatz sind für diese Zwecke beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser.

- 5 Der Stufe einer anodischen Oxidation des Aluminiumbandes können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilisierende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden,
- 10 beispielsweise eine Tauchbehandlung des Bandes in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-C 16 21 478 (= GB-A 1 230 447), eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-B 14 71 707 (= US-A 3 181 461) oder eine elektrochemische
- 15 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 Anwendungsgebiete ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu
- 20 steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

- Die erfindungsgemäß hergestellten Bänder werden insbesondere als Träger bei der Herstellung von Offsetdruck-
- 25 platten 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
- 30 sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach

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 -

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 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate
10 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 photopolymerisierbare Verbindungen ent-
15 haltenden 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,
20 Kapitel 7). Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestand-
25 teile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Bezüglich der Arten von bevorzugt einsetzbaren strahlungsempfindlichen Schichten wird beispielhaft auf die DE-A 28 11 396 (= US-A 4 211 619) verwiesen.
- 30 Die mit den erfindungsgemäß hergestellten Bändern er-

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

zeugten beschichteten Offsetdruckplatten werden in be-
kannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrah-
len und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Ent-
wickler, vorzugsweise einer wäßrigen Entwicklerlösung,
5 in die gewünschte Druckform überführt.

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der erfin-
dungsgemäßen Vorrichtung dargestellt, das mit zwei Aus-
führungsbeispielen aus dem Stand der Technik verglichen
10 wird. Sie zeigt in

- Fig. 1 eine Seitenansicht einer Anodisiervorrichtung
gemäß der Erfindung im Schnitt,
Fig. 2 einen Querschnitt durch die Vorrichtung in
15 Höhe der Linie I-I der Fig. 1,
Fig. 3 eine Seitenansicht einer Anodisiervorrichtung
nach dem Stand der Technik (Variante 1) im
Schnitt, und
Fig. 4 eine Seitenansicht einer Anodisiervorrichtung
20 nach dem Stand der Technik (Variante 2) im
Schnitt.

Das bereits aufgerauhte Aluminiumband 1 (Fig. 1 und 2)
wird über eine Rolle 7 in das Behandlungsbad 2 einge-
25 führt, das mit dem wäßrigen Elektrolyten 3 (z. B. einer
wäßrigen H_2SO_4 -Lösung) gefüllt ist. Weitere Richtungs-
änderungen des Bandes 1 werden durch weitere Rollen 7
und 8 bewirkt. Zwischen den horizontal angeordneten
Elektroden 4,5 wird das Band 1 horizontal geführt. Die
30 Elektroden 4,5 weisen die Form einer Platte oder eines

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

- 15 -

Gitters auf; die Kathode 4 besteht beispielsweise aus Blei, die Anode 5 aus Aluminium oder einem mit Edelmetall oder Edelmetalloxid modifizierten Titan.

- 5 Im Unterschied zur erfindungsgemäßen Vorrichtung befindet sich bei der Variante 1 des Standes der Technik (Fig. 3) die Anode 6 außerhalb des wäßrigen Elektrolyten und weist die Form einer Rolle, Stange oder Walze auf. Bei der Variante 2 des Standes der Technik (Fig. 4)
- 10 befinden sich die Anode 5' in einem ersten Behandlungsbad 2' und die Kathode 4' in einem zweiten Behandlungsbad 2'', die mit gleichen oder unterschiedlichen wäßrigen Elektrolyten 3', 3'' gefüllt sind.
- 15 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung liegen also nicht nur darin, daß die Nachteile der außerhalb des wäßrigen Elektrolyten angeordneten Anode nicht wirken, sondern
- 20 daß insbesondere ein großer Raum- und Investitionskostenbedarf für das bzw. die zweiten Elektrolytbad(bäder) gespart wird. Es ist besonders überraschend, daß dieser letztgenannte Vorteil nicht auf Kosten der Oberflächenqualität geht, zumal aus dem Stand der Technik eindeutig nur auf die Varianten 1 und 2 eingegangen und
- 25 verwiesen wird.

In den folgenden Beispielen verhalten sich Gew.-Teile zu Vol.-Teilen wie kg zu dm³, Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

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 -

Beispiel 1

Ein elektrochemisch aufgerauhtes Aluminiumband einer Breite von 650 mm wird wie folgt anodisch oxidiert. Als Anode an der Bandunterseite dient ein Aluminiumblech mit den Abmessungen 6000 mm x 500 mm x 0,5 mm (Länge x Breite x Höhe), das zum Schutz gegen Berührung durch das sich darüber bewegende Band mit Gaze einer Maschenweite von 0,2 mm umhüllt ist. Der Abstand des Bandes zur Anode beträgt 5 mm. Über dem Band sind mehrere kleinere Bleikathoden mit den Gesamtabmessungen von 3000 mm x 1000 mm x 100 mm im Abstand von 50 mm angeordnet. Als Elektrolyt dient eine 20%ige wäßrige H_2SO_4 -Lösung mit einem Gehalt von 1 % an Aluminiumsulfat, die Temperatur beträgt 40 °C, die Anodisdauer beträgt 20 sec und die Stromdichte 10 A/dm² (Spannung 30 V). Das Oxidschichtgewicht beträgt 1,5 g/m².

Das Band wird nach Spülen mit Wasser und Trocknung mit folgender positiv-arbeitender lichtempfindlicher Schicht versehen:

25	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
	1,0 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)phenol- esters der Naphthochinon-(1,2)-diazid- (2)-4-sulfonsäure
30	7,5 Gew.-Teile Novolakharz 0,1 Gew.-Teile Kristallviolettbase

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 -

0,3 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-4-
sulfonsäurechlorid

90 Vol.-Teile Ethylenglykolmonoethylether

5 Das Schichtgewicht beträgt etwa 2 g/m^2 . Zur Herstellung
der Druckform werden Probestücke in bekannter Weise be-
lichtet und mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwik-
kelt. Von einer solchen Druckform lassen sich etwa
150.000 bis 200.000 Drucke in praxisgerechter Qualität
10 erzeugen.

Beispiel 2

Um das kontinuierliche Verfahren unter verschiedenen
Bedingungen zu simulieren, werden in einem Behälter,
15 der mit dem Elektrolyt gemäß Beispiel 1 gefüllt ist,
eine Gitteranode (120 mm x 80 mm) aus platinisiertem
Titan und eine Bleiblechkathode (100 mm x 100 mm) im
Abstand von 80 mm voneinander angeordnet. Zwischen
Anode und Kathode wird ein Aluminiumblech getaucht, das
20 90 mm breit ist und sich näher an der Anode als an der
Kathode befindet. Bei einer Stromdichte von 15 A/dm^2
(Spannung 14 V) und einer Temperatur von 50°C wird
während 60 sec anodisch oxidiert. Das Oxidschichtge-
wicht beträgt $3,6 \text{ g/m}^2$.

25

Beispiel 3

Es wird nach den Angaben des Beispiels 2 verfahren,
aber als Anode ein mit aktiviertem Edelmetalloxid
(RuO_2) beschichtetes Titangitter verwendet. Die Er-
30 gebnisse entsprechen denen des Beispiels 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

- 18 -

Beispiel 4

Es wird nach den Angaben des Beispiels 2 verfahren,
aber als Anode ein massives Aluminiumblech verwendet,
die Spannung erhöht sich von 14 auf 26 V. Die Ergeb-
5 nisse entsprechen denen des Beispiels 2.

Beispiel 5

Es wird nach den Angaben des Beispiels 2 verfahren,
aber als Elektrolyt eine 10%ige wäßrige H_3PO_4 -Lösung
10 eingesetzt bei 55 °C, einer Stromdichte von 10 A/dm²
(Spannung 30 V). Die Ergebnisse entsprechen denen des
Beispiels 2.

15

.-.-.-.

Handwritten signature

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

83/K037

- 19 -

1. Juni 1984
WLK-Dr.I.-wf

Patentansprüche

- 5 1 Verfahren zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Bändern aus Aluminium oder einer seiner Legierungen in einem wäßrigen Elektrolyten unter Anwendung von Gleichstrom, der durch je mindestens eine im Elektrolyten angeordnete Anode und Kathode zur Einwirkung kommt, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode(n) und Kathode(n) von entgegengesetzten Seiten und gleichzeitig elektrochemisch auf das sich an ihnen vorbeibewegende Band einwirken.
- 10
- 15 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Band im wesentlichen horizontal an den im wesentlichen horizontal angeordneten Elektroden vorbeigeführt wird.
- 20 3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure enthält.
- 25 4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor der anodischen Oxidation eine mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauhung durchgeführt wird.
- 30 5 Vorrichtung zur kontinuierlichen einseitigen anodischen Oxidation von Bändern aus Aluminium oder einer

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

- 20 -

- 5 seiner Legierungen unter Anwendung von Gleichstrom,
 enthaltend a) mindestens ein Behandlungsbad (2), das
 mit einem wäßrigen Elektrolyten (3) gefüllt ist, b)
 mindestens je eine Anode (5), die unterhalb und c)
10 mindestens je eine Kathode (4), die oberhalb des zu
 behandelnden Bandes (1) im Elektrolyten angeordnet
 sind.
- 10 6 Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Breite einer Anode (5) kleiner und die Brei-
 te einer Kathode (4) größer als die Breite des Ban-
 des (1) sind.
- 15 7 Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß die Länge einer Anode (5) größer als
 die Länge einer Kathode (4) ist.
- 20 8 Verwendung eines nach Anspruch 1 bis 7 anodisch oxi-
 dierten Bandes als Trägermaterial bei der Herstel-
 lung von eine strahlungsempfindliche Schicht tragen-
 den Offsetdruckplatten.

94

.-.-.-.

25

30

1/1

FIG. 1

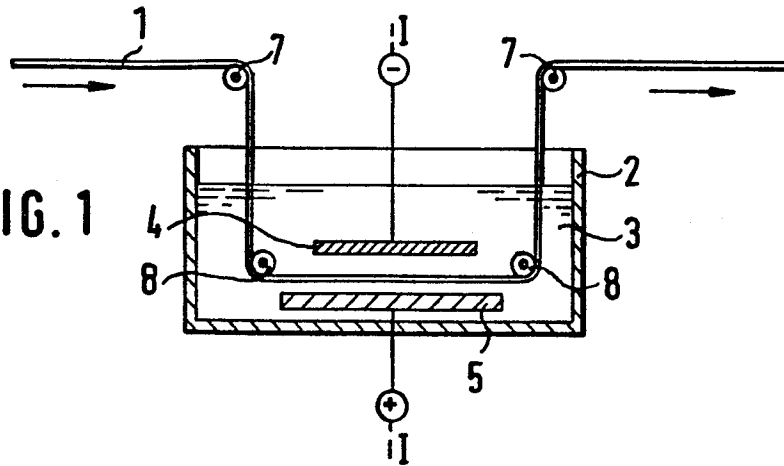


FIG. 2

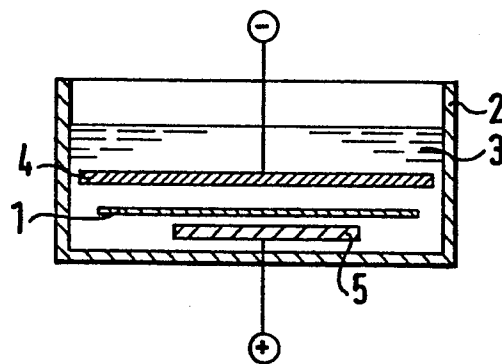
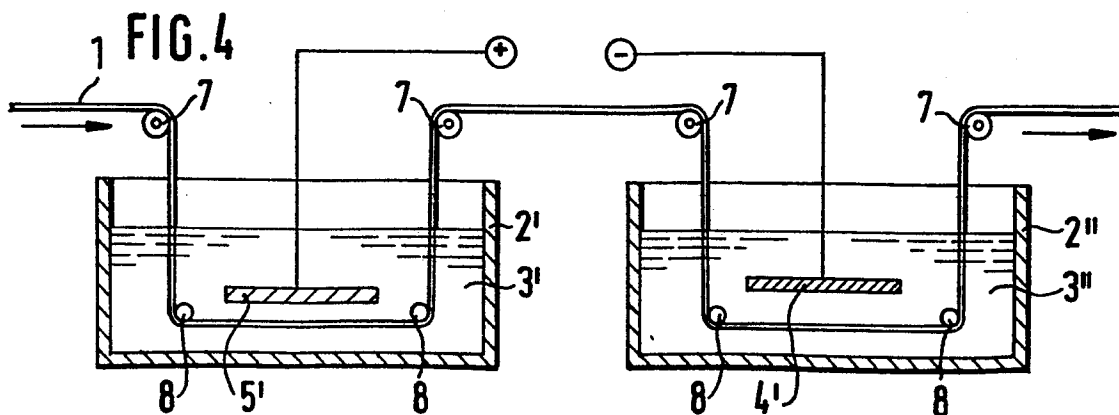
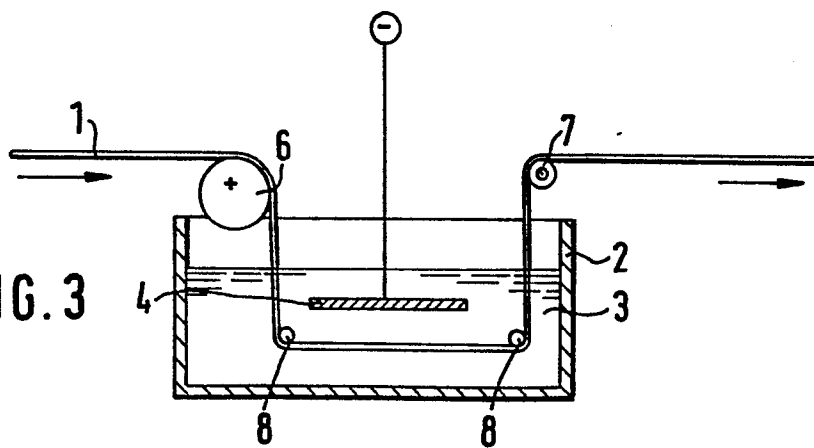


FIG. 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0132549
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 6318

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	FR-A-1 014 528 (UNITED ANODISING LTD.) * Seite 4, Beispiele III und IV; Figuren 3,4,5 * -----	1,2,3,4,5	C 25 D 11/04 C 25 D 17/00 B 41 N 1/08
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 D B 41 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-09-1984	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
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 : nichtschrittliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, 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			