

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **84108775.2**

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 D 11/08**
B 41 N 1/08

(22) Anmeldetag: **25.07.84**

(30) Priorität: **03.08.83 DE 3328049**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.05.85 Patentblatt 85/20

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

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

(72) Erfinder: **Mohr, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.**
Mainstrasse 5
D-6229 Schlangenbad(DE)

(54) Verfahren zur einstufigen anodischen Oxidation von Trägermaterialien aus Aluminium für Offsetdruckplatten.

(57) Das Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten aus aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen wird mit einer anodischen Oxidationsstufe durchgeführt, nämlich in einem wässrigen Elektrolyten mit einem, Gehalt an Phosphor enthaltenden Anionen. Dabei wird ein Elektrolyt mit einem Gehalt an gelösten Phosphoroxo-Anionen, ausgenommen ist ein aus wässriger H_3PO_4 bestehender Elektrolyt, eingesetzt, und die Behandlung wird während eines Zeitraums von 1 bis 90 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis 80 °C durchgeführt. Der Elektrolyt ist insbesondere ein Salz einer Phosphorsauerstoffsäure wie Na_2PO_4 oder K_2PO_4 . Nach dieser anodischen Oxidation kann auch noch zusätzlich eine Hydrophilierung des Trägermaterials durchgeführt werden.

EP 0 141 056 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/K 048

- 1 -

23. Juli 1984
WLK-Dr.I.-wf

Verfahren zur einstufigen anodischen Oxidation von
Trägermaterialien aus Aluminium für Offsetdruckplatten

- 5 Die Erfindung betrifft ein einstufiges anodisches Oxidationsverfahren für Aluminium, das als Trägermaterial für Offsetdruckplatten eingesetzt wird.

10 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 auf photo-mechanischem Wege erzeugt wird. Nach Herstellung einer
15 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

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

- 25 - 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
30 das Trägermaterial angreift.

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 -

- 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
5 der fetten Druckfarbe ausreichend abstoßend zu wirken.

- Die Haftung der lichtempfindlichen Schicht vor bzw. der druckenden Teile der Schicht nach der Belichtung muß in einem ausreichenden Maß gegeben sein.
10

- Das Trägermaterial soll eine gute mechanische Beständigkeit z. B. gegen Abrieb und eine gute chemische Resistenz, insbesondere gegenüber alkalischen Medien besitzen.
15

Als Basismaterial für derartige Schichtträger wird besonders häufig Aluminium verwendet, das nach bekannten Methoden durch Trockenbürstung, Naßbürstung, Sandstrahlen, chemische und/oder elektrochemische Behandlung
20 oberflächlich aufgeraut wird. Zur Steigerung der Abriebfestigkeit werden insbesondere elektrochemisch aufgeraute Substrate noch einem Anodisierungsschritt zum Aufbau einer dünnen Oxidschicht unterworfen. Diese anodischen Oxidationsverfahren werden üblicherweise in Elektrolyten
25 wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_3BO_3 , Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen durchgeführt. Die in diesen Elektrolyten oder Elektrolytgemischen aufgebauten Oxidschichten unterscheiden sich
30 in Struktur, Schichtdicke und Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien. In der Praxis der Produktion von Offset-

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 -

druckplatten werden insbesondere wäßrige H_2SO_4 - oder
 H_3PO_4 -Lösung eingesetzt. Für H_2SO_4 enthaltende Elektroly-
te wird beispielhaft auf die EP-B 0 004 569 (= US-A
4 211 619) und den dort genannten Stand der Technik ver-
wiesen.

In wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten erzeugte
Aluminiumoxidschichten sind amorph und besitzen bei Off-
setdruckplatten üblicherweise ein Schichtgewicht von etwa
0,5 bis 10 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa
0,15 bis 3,0 µm. Nachteilig ist bei der Verwendung eines
so anodisch oxidierten Trägermaterials für Offsetdruck-
platten die relativ geringe Resistenz der in H_2SO_4 -Elek-
trolyten erzeugten Oxidschichten gegenüber alkalischen
Lösungen, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung von
vorsensibilisierten Offsetdruckplatten in steigendem Um-
fang zum Einsatz kommen, bevorzugt in zeitgemäßen Ent-
wicklerlösungen für bestrahlte negativ- oder insbesondere
positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Schichten.

Die anodische Oxidation von Aluminium in Phosphorsauer-
stoffsäuren oder Phosphaten enthaltenden wäßrigen Elek-
trolyten ist an sich ebenfalls bekannt:

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

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 -

Aus der DE-A 18 09 248 (= US-A 3 594 289) ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Druckplattenträgermaterial aus Aluminium in einer 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 anodisch oxidiert wird.

Das Verfahren zur anodische Oxidation von Aluminiumträgern, insbesondere für Druckplatten, gemäß der DE-A 23 28 311 (= US-A 3 836 437) wird in einer 5 bis 50%igen wäßrigen Na_3PO_4 -Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, einer Stromdichte von 0,8 bis 3,0 A/dm² und während einer Zeitspanne von 3 bis 10 min durchgeführt. Die so erzeugte Aluminiumoxidschicht soll ein Gewicht von 10 bis 200 mg/m² aufweisen. Das Aluminium kann vorher auch mechanisch oder chemisch aufgeraut bzw. geätzt werden.

Das wäßrige Bad zur elektrolytischen Behandlung von Aluminium, das danach mit einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Beschichtungssubstanz versehen werden soll, nach der DE-B 23 49 113 (= US-A 3 960 676) enthält 5 bis 45 % an Silikaten, 1 bis 2,5 % an Permanganaten oder von 1 % bis zur Sättigung an Boraten, Phosphaten, Chromaten, Molybdaten oder Vanadaten. Eine Herstellung von Trägermaterialien für Druckplatten wird nicht erwähnt, ebensowenig eine vorhergehende Aufrauung des Materials.

Aus der DE-A 27 29 391 (= GB-A 1 587 260) ist ein Trägermaterial für Druckplatten bekannt, das eine Oxidschicht trägt, die durch anodische Oxidation von Aluminium

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 -

5 nium in einer wäßrigen Lösung aus H_3PO_3 oder einem Gemisch aus $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3$ erzeugt wird; danach wird dieser relativ porösen Oxidschicht noch ein zweiter Oxidfilm vom "Sperrschicht"-Typ überlagert, der beispielsweise
10 in Borsäure, Weinsäure oder Borate enthaltenden wäßrigen Lösungen durch anodische Oxidation entstehen kann. Sowohl die erste Stufe (Beispiel 3, 5 min) als auch die zweite Stufe (Beispiel 3, 2 min) werden sehr langsam ausgeführt, außerdem die zweite bei einer relativ hohen Temperatur
15 (80°).

15 Eine in H_3PO_4 erzeugte Oxidschicht ist zwar oftmals gegenüber alkalischen Medien beständiger als eine 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 Nachteile. In einer modernen Bandanlage zur Herstellung
20 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 gegen mechanischen Abrieb bietet als eine dickere, in
25 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 bezüglich der Abriebfestigkeit zur Folge
30 hat. Bei bestimmten negativ-arbeitenden Schichten können

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

- 6 -

auch Haftungsprobleme auftreten, so daß ein in H_3PO_4
anodisierter Druckplattenträger nicht universell einge-
setzt werden kann. Die in einem Na_3PO_4 enthaltenden wäß-
rigen Elektrolyten aufgerauhten Oxidschichten des Stan-
5 des der Technik werden einerseits in für eine schnell-
laufende moderne Bandbehandlungsanlage zu langer Behand-
lungszeit erzeugt und sind außerdem mit einem Oxid-
schichtgewicht von bis zu 200 mg/m^2 nicht geeignet, die
feine Porenstruktur einer elektrochemisch aufgerauhten
10 Aluminiumoberfläche ausreichend gegen mechanischen
Abrieb zu schützen. Dazu sind für die heute vom Markt
geforderten Hochleistungsdruckplatten Oxidschichtgewich-
te von mehr als 500 mg/m^2 , insbesondere von mehr als 800
 mg/m^2 erforderlich.

15 Es sind auch bereits Verfahren vorgeschlagen worden,
welche die Vorteile von zwei verschiedenen Elektrolyten
zu vereinigen suchen, indem eine zweistufige Behandlungs-
weise stattfindet; dies auch für den Einsatz von Phos-
20 phationen enthaltende Lösungen in einer der beiden Stu-
fen.

In der prioritätsälteren, nicht-vorveröffentlichten DE-A
32 06 470 wird ein zweistufiges Oxidationsverfahren zur
25 Herstellung von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten
beschrieben, bei dem die anodische Oxidation in a) einem
wäßrigen Elektrolyten auf der Basis von Schwefelsäure und
b) einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Phos-
phoroxo-, Phosphorfluoro- und/oder Phosphoroxofluoro-An-
30 ionen durchgeführt wird. Eine umgekehrte Reihenfolge der

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

- 7 -

Oxidationsstufen beschreibt die gleichzeitig mit der vorliegenden Erfindung eingereichte Patentanmeldung P 33 28 048 mit dem Titel "Verfahren zur zweistufigen anodischen Oxidation von Trägermaterialien aus Aluminium für Offsetdruckplatten". Diese zweistufigen Oxidationsverfahren können zwar für die Praxis brauchbare bis gute Trägermaterialien für Offsetdruckplatten ergeben, die auch die Alkaliresistenz eines in H_3PO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten erzeugten Oxids erreichen oder diesem recht nahe kommen, sie erfordern jedoch immer einen höheren apparativen Aufwand, da in zwei Bädern, häufig noch unter Zwischenschaltung eines Spülbads, anodisch oxidiert werden muß. Eine solche Anlage erfordert dann zusätzliche Aggregate und Überwachungsmaßnahmen, wodurch u.a. auch zusätzliche Fehlerquellen entstehen können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur anodischen Oxidation von Trägermaterialien für Offsetdruckplatten auf der Basis von aufgerauhtem und anodisch oxidiertem Aluminium vorzuschlagen, das in einer modernen Bandanlage relativ schnell und ohne großen apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand durchgeführt werden kann und das Trägermaterialien liefert, die sich durch eine gesteigerte Resistenz gegenüber alkalischen Medien und durch sehr gute mechanische Stabilität auszeichnen.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder bandförmigen Trägermate-

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 -

- rialien für Offsetdruckplatten aus aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen durch eine einstufige anodische Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphor enthaltenden Anionen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium zunächst elektrochemisch oder mechanisch und elektrochemisch aufgerauht und danach in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an gelösten Phosphoroxo-Anionen, ausgenommen ist ein aus wäßriger H_3PO_4 bestehender Elektrolyt, während eines Zeitraums von 1 bis 90 sec, bei einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Temperatur von 10 bis 80 °C anodisch oxidiert wird.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Stufe a) während eines Zeitraums von 5 bis 70 sec, bei einer Spannung zwischen 20 und 80 V und bei einer Temperatur von 15 bis 70 °C durchgeführt, insbesondere von 10 bis 60 sec, bei 30 bis 60 V und bei 20 25 bis 60 °C.

Der wäßrige Elektrolyt mit dem genannten Gehalt an Phosphoroxo-Anionen enthält bevorzugt ein Salz mit dem entsprechenden Anion, insbesondere ein Salz mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-Kation und einem Phosphoroxo-Anion, aber auch Säuren, bevorzugt Oligo- und Polyphosphorsäuren sind einsetzbar. Die Konzentration des wäßrigen Elektrolyten kann in weiten Grenzen variiert werden, bevorzugt liegt sie zwischen 20 g/l und der jeweiligen Sättigungsgrenze des Salzes bei der vorgegebenen

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 -

nen Temperatur, im allgemeinen bringt eine Konzentration von mehr als 500 g/l keine Vorteile. Beispiele für geeignete Verbindungen im Elektrolyten sind:

- 5 Natriumdihydrogenphosphat NaH_2PO_4
Dinatriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4
Trinatriumphosphat Na_3PO_4
Phosphorige Säure H_3PO_3
Natriumdihydrogenphosphit NaH_2PO_3
- 10 Dinatriumphosphit Na_2HPO_3
Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Natriumpyrophosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$
Triphosphorsäure $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
Natriumtriphosphat $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
- 15 Polyphosphorsäure $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$
Hexanatriumtetrapolyphosphat $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$
Hexanatriummetaphosphat $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$
Metaphosphorsäure $\text{H}_n(\text{PO}_3)_n$
- 20 In gleicher Weise sind die entsprechenden Ammonium- und insbesondere Kaliumsalze verwendbar.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Anodisierverfahrens verwendet eine Lösung von Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) oder Trikaliumphosphat (K_3PO_4) in voll-
- 25 entsalztem Wasser als Elektrolyt.

- Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielende Oxidschichtgewicht wächst mit steigender Elektrolytkon-
- 30 zentration und steigender Spannung. Während bei Elektrolytkonzentrationen unter 60 g/l, bei Spannungen von bis

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 -

zu 60 V und Einwirkzeiten von bis zu 90 sec Oxidschichtgewichte von bis zu etwa 1 g/m^2 zu erreichen sind, können bei höheren Elektrolytkonzentrationen überraschenderweise Oxidschichtgewichte von sogar über 3 g/m^2 aufgebaut werden. Das höchste Oxidschichtwachstum bei Einsatz der genannten Phosphoroxo-Anionen wird in der Regel mit K_3PO_4 oder Na_3PO_4 erzielt. Die zu erzielenden Oxidschichtdicken in diesem Elektrolyten können überraschend durchaus im Bereich eines in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten erzeugten Oxids liegen. Der erwähnte Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf das zu erzielende Oxidschichtgewicht ist bei Verwendung von H_3PO_4 in Konzentrationen über 100 g/l, dies im Gegensatz zu den erfindungsgemäß eingesetzten Elektrolyten, nicht festzustellen.

Ein nicht erwarteter Effekt auf das Oxidschichtwachstum ergibt sich auch aus dem Übergang von einer die Phosphoroxo-Anionen enthaltenden Säure zur entsprechenden Salzlösung. In der Reihe der oben angeführten Elektrolyten werden mit den Salzen der Phosphoroxo-Anionen enthaltenen Säuren in der Regel höhere Oxidschichtgewichte erzielt.

Die Strom-Zeit-Kurven der Anodisierung in den verschiedenen erfindungsgemäß eingesetzten Elektrolyten zeigen, daß nur bei Verwendung von Na_3PO_4 oder K_3PO_4 über die Zeit ein konstanter Stromfluß aufrechterhalten bleibt. Das heißt, beim Einsatz von Na_3PO_4 oder K_3PO_4 im wäßrigen Elektrolyten zur Anodisierung ist das Oxidschichtwachstum abhängig von der Anodisierungsdauer. Allerdings muß bei

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 -

langen Anodisierzeiten auch eine Rücklösung des Oxids im Anodisierelektrolyten in Kauf genommen werden. In den meisten anderen untersuchten Elektrolyten, mit Ausnahme von H_3PO_4 (nicht beansprucht) und H_3PO_3 , fällt der Strom
5 von hohen Anfangswerten bei vorgegebener Spannung schnell, innerhalb von 10 bis 30 sec (abhängig vom Elektrolyten), auf Werte unter 1 bis 2 A/dm^2 ab. Dadurch führen längere Anodisierzeiten nur in sehr untergeordnetem Maße zur weiteren Erhöhung des Oxidschichtgewichts.

10

Im Gegensatz zum Oxidschichtgewicht ist die Alkaliresistenz (gemessen im Zinkat-Test) des Oxids ab Konzentrationen von mehr als 60 g/l nicht weiter signifikant von der Konzentration des Elektrolyten abhängig. Nach Erreichen der maximalen Zinkat-Test-Zeit bei einer Konzentration zwischen 60 und 100 g/l an z.B. Na_3PO_4 bewirkt die
15 weitere Konzentrationssteigerung des Elektrolyten keine Zunahme der Zinkat-Test-Zeit. Bei hoher Spannung wird eher ein leichter Rückgang verzeichnet. Die Anodisierzeit bei vorgegebener Konzentration und Spannung ist ebenfalls
20 nur von untergeordnetem Einfluß auf die Alkaliresistenz des Oxids.

Den Haupteinfluß auf die Alkaliresistenz übt die angelegte Anodisierspannung aus. Das Ansteigen der Zinkat-Test-Zeiten ist gleichlaufend mit einer Erhöhung der Spannung.
25

Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß zu oxidierende Material zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen
30 Gehalt von mehr als 98,5 Gew.-% an Al und Anteile an Si,

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 -

Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumträgermaterialien werden noch, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen) und elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wäßrigen HCl-, HNO₃- oder in Salzlösungen) oder nur elektrochemisch aufgeraut. Alle Verfahrensstufen können diskontinuierlich durchgeführt werden, sie werden aber bevorzugt kontinuierlich durchgeführt.

10

Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in der elektrochemischen Aufrauhstufe 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 aufgerauten 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

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 -

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 den Anodisierstufen 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 Elektrolytresten dienen; im Einsatz sind für diese Zwecke beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser.

Der Stufe einer anodischen Oxidation des Trägermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden, wobei dies insbesondere im vorliegenden Verfahren oftmals nicht erforderlich ist. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilierende chemische 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 Alka-

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

lisilikat-Lösung nach der DE-B 14 71 707 (= US-A
3 181 461) oder eine elektrochemische Behandlung (Anodi-
sierung) in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der
DE-A 25 32 769 (= US-A 3 902 976). Diese Nachbehand-
5 lungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits oftmals
ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch
zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten
Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

10 Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien werden als
Träger für Offsetdruckplatten verwendet, d. h. es wird
entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druck-
platten oder direkt vom Verbraucher eine strahlungsemp-
findliche Beschichtung ein- oder beidseitig auf das
15 Trägermaterial aufgebracht. Als strahlungs(licht)empfind-
liche Schichten sind grundsätzlich alle Schichten geeig-
net, die nach dem Bestrahlen (Belichten), gegebenenfalls
mit einer nachfolgenden Entwicklung und/ oder Fixierung
eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden
20 kann.

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhaloge-
nide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere
bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von
25 Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965
beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthal-
tenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesät-
tigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese
Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert,
30 cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die

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

- 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 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, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:

positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naphthochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermolekular sein können, als lichtempfindliche Verbindung enthaltende Reproduktionsschichten, die beispielsweise in den DE-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 beschrieben werden;

negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensationsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondens-

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

- 16 -

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
5 beschrieben werden;

negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aroma-
tischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktions-
schichten, beispielsweise nach der DE-C 20 65 732, die
10 Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer
kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbin-
dung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie
einem Phenolether oder einem aromatischen Thioether, ver-
bunden durch ein zweibindiges, von einer kondensations-
15 fähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie
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
20 bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine mo-
nomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine
durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B.
eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäure-
amidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel
25 enthalten;

negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren
Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenen-
falls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei bei-
30 spielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umset-

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 -

zungsprodukte 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;

5

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.

10

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.

15

Die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bildmäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, beispielsweise einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die gewünschte Druckform überführt.

25

Das erfindungsgemäße einstufige Verfahren vereinigt u.a. folgende Vorteile:

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 -

- 5 - Die Alkaliresistenz des erzeugten Oxids ist dem in einem H_2SO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten erzeugten Oxid deutlich und dem in einem H_3PO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten aufgebauten Oxid merklich überlegen.
- 10 - Das erzielte Oxidschichtgewicht erreicht die Werte der in einem H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten erzeugten Oxidschicht und ist damit bezüglich der Schichtdicke dem in H_3PO_4 enthaltenden Elektrolyten erzeugten Oxid weit überlegen.
- 15 - Die Oxidschicht besitzt eine gute Hydrophilie, so daß gegebenenfalls auf einen der in der Technik der Druckplattenherstellung bekannten hydrophilierenden Nachbehandlungsschritte verzichtet werden kann.
- 15 - Die Trägermaterialien sind universell für positiv-, negativ- und elektrophotographisch-arbeitende Reproduktionsschichten verwendbar.

20 In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes bemerkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Teilen im Verhältnis von g zu cm^3 . Im übrigen wurden folgende Methoden zur Prüfung der Alkaliresistenz der Oberfläche in den Beispielen angewandt, deren jeweilige Ergebnisse
25 in Tabellen zusammengefaßt wurden:

Zinkat-Test (nach US-PS 3 940 321, Spalten 3 und 4, Zeilen 29 bis 68 und Zeilen 1 bis 8):

30 Als Maß für die Alkaliresistenz einer Aluminiumoxidschicht gilt die Auflösegeschwindigkeit der Schicht 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

- 19 -

sec in einer alkalischen Zinkatlösung. Die Schicht ist umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösungsgeschwindigkeit darstellen. Man bringt einen Tropfen einer Lösung aus 500 ml H_2O dest., 480 g KOH und 80 g Zinkoxid auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zink, was an einer Dunkelfärbung der Untersuchungsstelle zu erkennen ist.

Gravimetrischer Abtrag

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

Vergleichsbeispiel V1

Ein walzblankes Aluminiumblech der Dicke 0,3 mm wird mit einer wäßrig-alkalischen Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C entfettet. Die elektrochemische Aufrauhung der Aluminiumoberfläche erfolgt mit Wechselstrom in einem HNO_3 enthaltenden Elektrolyten, wobei eine Oberflächenrauigkeit mit einem R_z -Wert von etwa 6 μm erhalten wird. Die anschließende anodische Oxidation wird entsprechend dem in der EP-B 0 004 569 beschriebenen Verfahren

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 -

in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an H_2SO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ durchgeführt, was zu einem Schichtgewicht von $2,8 \text{ g/m}^2$ führt.

5 Vergleichsbeispiel V2

Ein entsprechend dem Vergleichsbeispiel V1 aufgerauhtes Aluminiumband wird in einem 100 g/l an H_3PO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten bei einer Spannung von 40 V während 40 sec anodisch oxidiert. Dabei wird ein Oxidschichtge-
10 wicht von $0,9 \text{ g/m}^2$ erhalten.

Beispiele 1 bis 40

Ein nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V1 elektrochemisch aufgerauhtes Aluminiumband wird nach dem Spülen
15 mit vollentsalztem Wasser in den in Tabelle I aufgeführten wäßrigen Elektrolyten und unter den dort ebenfalls angegebenen Bedingungen einer anodischen Oxidation unterworfen. Daneben sind in Tabelle I die Ergebnisse der Oxidschichtgewichtsbestimmungen sowie die Zinkat-Test-
20 Zeiten als Maß für die Alkaliresistenz angeführt. Tabelle II enthält einige vergleichende Daten der Bestimmung der Alkaliresistenz mittels gravimetrischem Abtrags in NaOH-Lösung.

25

30

0141056

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

Tabelle I

	Bei- spiel	Elektrolyt- lösung enthält	Konzentration des Elektro- lyten (g/l)	Span- nung (V)	Zeit (sec)	Oxid- schicht- gewicht (g/m ²)	Zinkat- Test (sec)
5	V1	H ₂ SO ₄ /Al ³⁺	200/7	25	40	3,0	27
	V2	H ₃ PO ₄	100	40	40	0,8	121
10	1	Na ₃ PO ₄	20	40	60	0,5	138
	2	Na ₃ PO ₄	40	40	60	0,8	153
	3	Na ₃ PO ₄	60	40	40	0,7	195
	4	Na ₃ PO ₄	80	20	60	0,7	117
	5	Na ₃ PO ₄	80	40	60	1,1	231
15	6	Na ₃ PO ₄	80	60	40	1,4	312
	7	Na ₃ PO ₄	80	60	60	1,6	292
	8	Na ₃ PO ₄	100	20	60	0,8	116
	9	Na ₃ PO ₄	100	40	40	0,9	217
	10	Na ₃ PO ₄	100	40	60	1,2	224
20	11	Na ₃ PO ₄	100	60	40	1,7	332
	12	Na ₃ PO ₄	100	60	60	1,9	352
	13	Na ₃ PO ₄	150	20	60	1,0	129
	14	Na ₃ PO ₄	150	40	40	1,3	218
	15	Na ₃ PO ₄	150	40	60	2,2	209
25	16	Na ₃ PO ₄	150	60	20	1,3	267
	17	Na ₃ PO ₄	150	60	40	2,3	289
	18	Na ₃ PO ₄	150	60	60	2,6	311
	19	Na ₃ PO ₄	200	20	60	1,0	126
	20	Na ₃ PO ₄	200	40	40	1,7	200
30							

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

- 22 -

Tabelle I (Fortsetzung)

Bei- spiel	Elektrolyt- lösung enthält	Konzentration des Elektro- lyten (g/l)	Span- nung (V)	Zeit (sec)	Oxid- schicht- gewicht (g/m ²)	Zinkat- Test (sec)
5						
21	K ₃ PO ₄	100	60	60	2,9	249
22	K ₃ PO ₄	150	40	30	1,4	173
23	K ₃ PO ₄	200	40	30	2,6	154
10 24	(NH ₄) ₃ PO ₄	100	60	60	1,2	132
25	(NH ₄) ₃ PO ₄	150	60	60	1,4	139
15 26	NaH ₂ PO ₄	40	60	60	0,7	149
27	NaH ₂ PO ₄	100	80	40	1,1	157
28	Na ₂ HPO ₄	150	80	40	1,3	178
29	H ₄ P ₂ O ₇	100	60	60	0,5	74
30	Na ₄ P ₂ O ₇	100	60	60	0,6	117
20 31	H ₄ (PO ₃) _n	100	60	60	1,1	68
32	Na ₆ (PO ₃) ₆	100	60	60	1,3	104
33	Na ₆ P ₄ O ₁₃	100	60	60	1,5	138
34	Na ₄ P ₂ O ₇	200	60	60	1,2	137
35	Na ₅ P ₃ O ₁₀	200	60	60	1,3	143
25 36	Na ₆ P ₄ O ₁₃	200	60	60	1,7	152
37	Na ₆ (PO ₃) ₆	200	60	60	1,5	126
38 ⁺	Na ₃ PO ₄	100	40	40	1,32	233
39 ⁺	Na ₃ PO ₄	150	40	40	2,54	217
40 ⁺	Na ₃ PO ₄	200	40	40	2,78	185

30 ⁺ = Die Proben 38 bis 40 wurden bei 60 °C anodisch oxidiert.

Alle anderen Beispiele werden bei 40 °C hergestellt.

0141056

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

Tabelle II

5	Beispiel	Einwirkzeit (min) bei gravimetrischem Abtrag					
		1	2	4	6	8	10
10	V1	1,21	2,23	3,42	4,85	6,53	8,38
	V2	0,34	0,86	1,45	2,87	4,38	6,41
	6	0,05	0,10	0,32	0,59	0,82	1,43
	11	0,05	0,10	0,29	0,49	0,76	1,32
	15	0,07	0,13	0,36	0,64	0,98	1,69
	20	0,08	0,17	0,38	0,73	1,21	1,87
	24	0,09	0,19	0,43	0,87	1,35	2,28
15	27	0,12	0,25	0,53	0,94	1,83	3,53
	30	0,15	0,29	0,65	1,62	2,87	4,94
	33	0,13	0,27	0,61	0,99	1,73	3,16

20

25

30



0141056

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

- 24 -

Beispiel 41

Ein nach den Angaben des Beispiels 8 hergestelltes Aluminiumsubstrat wird mit der folgenden negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Schicht versehen:

- 5 0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol
 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat
 und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenyl-
 ether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,
- 10 3,40 Gew.-Teile 85%ige Phosphorsäure,
 3,00 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten
 durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen eines
 Epoxidharzes mit einem Molgewicht unter-
 halb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Benzoesäure
- 15 in Ethylenglykolmonomethylether in Gegen-
 wart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid,
 0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C.I.74 100)
- 62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
- 30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
- 20 8,00 Vol.-Teile Butylacetat.

Nach dem Belichten durch eine Negativmaske wird mit einer Lösung von

- 25 2,80 Gew.-Teilen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
 2,80 Gew.-Teilen $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
 0,90 Gew.-Teilen 85%ige Phosphorsäure,
 0,08 Gew.-Teilen Phosphorige Säure,
 1,60 Gew.-Teilen nichtionischem Netzmittel,
- 30 10,00 Gew.-Teilen Benzylalkohol,

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 -

20,00 Gew.-Teilen n-Propanol und
60,00 Gew.-Teilen Wasser

entwickelt.

5

Die so hergestellte Druckplatte ist zügig und schleierfrei zu entwickeln. Die Druckauflage mit einer so erzeugten Druckform beträgt 170 000. Eine entsprechend dem Vergleichsbeispiel VI hergestelltes Trägermaterial, welches mit der gleichen Formulierung beschichtet wird, ist nur unter erschwerten Bedingungen zu entwickeln. Nach dem Entwickeln kann in den Nichtbildbereichen ein Gelbschleier zurückbleiben, der möglicherweise durch anhaftende Teilchen der Diazoniumverbindung verursacht wird. Verwendet man ein Trägermaterial gemäß Vergleichsbeispiel V2, so stellt man beim Drucken nach etwa 90 000 Drucken einen deutlichen Glanz in den Nichtbildbereichen fest, der sich mit zunehmender Auflage verstärkt. Nach 120 000 Drucken ist die Druckqualität auf ein von der Praxis nicht mehr akzeptiertes Maß zurückgegangen.

20

Beispiel 42

Ein nach den Angaben des Beispiels 11 hergestelltes Aluminiumsubstrat wird mit folgender positiv-arbeitender lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

25

6,00 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN 53 181)

30 1,10 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters

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 -

der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sul-
fonsäure-(4),
0,81 Gew.-Teile Polyvinylbutyral,
0,75 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfo-
5 chlorid-(4),
0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,
91,36 Gew.-Teile Lösemittelgemisch aus 4 Vol.-Teilen
Ethylenglykolmonomethylether,
5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und
10 1 Vol.-Teil Butylacetat.

Das beschichtete Band wird im Trockenkanal bei Temperatu-
ren bis 120° C getrocknet. Die so hergestellte Druckplatte
wird unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem
15 Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

5,30 Gew.-Teile Natriummetasilikat · 9 H₂O
3,40 Gew.-Teile Trinatriumphosphat · 12 H₂O
0,30 Gew.-Teile Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei)
20 91,00 Gew.-Teile Wasser.

Die erhaltene Druckform ist kopier- und drucktechnisch
einwandfrei und besitzt einen sehr guten Kontrast nach
dem Belichten, die Druckauflage beträgt 150 000.

25 Eine entsprechende, aus dem Trägermaterial des Vergleichs-
beispiels VI hergestellte Platte zeigt einen Blauschleier
in den Nichtbildbereichen. Bei längerer Einwirkung des
Entwicklers ergibt sich in den Nichtbildbereichen eine
30 deutliche Hell-Dunkel-Schattierung, die auf einen Angriff
des Oxids durch die Entwicklerlösung hinweist.

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 -

Beispiel 43

Ein nach den Angaben des Beispiels 14 gefertigtes Aluminiumsubstrat wird mit der folgenden negativ-arbeitenden lichtempfindlichen Schicht versehen:

5

16,75 Gew.-Teile einer 8,0%igen Lösung des Umsetzungs-
produktes eines Polyvinylbutyrals mit
einem Molekulargewicht von 70.000 bis
80.000, bestehend aus 71 Gew.-% Vinyl-
butyral-, 2 Gew.-% Vinylacetat- und 27
Gew.-% Vinylalkohol-Einheiten, mit Pro-
pylsulfonylisocyanat,

10

2,14 Gew.-Teile 2,6-Bis-(4-azido-benzol)-4-methyl-
cyclohexanon,

15

0,23 Gew.-Teile [®] Rhodamin 6 GDN extra und

0,21 Gew.-Teile 2-Benzoylmethylen-1-methyl- β -naphtho-
thiazin in

100 Gew.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether und

50 Gew.-Teilen Tetrahydrofuran

20

Das Trockenschichtgewicht beträgt 0,75 g/m². Die Kopier-
schicht wird unter einer Negativvorlage 35 sec lang mit
einer Metallhalogenid-Lampe von 5 kW Leistung belichtet.

Die belichtete Schicht wird mittels eines Plüschtampons

25

mit einer Entwicklerlösung der Zusammensetzung

5 Gew.-Teile Natriumlaurylsulfat

1 Gew.-Teil Natriummetasilikat $\cdot$ 5 H₂O

94 Gew.-Teile Wasser

30

behandelt, wobei die Nichtbildstellen entfernt 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

- 28 -

Die Auflagenleistung der Platte in einer Druckmaschine beträgt 170 000. Bei Verwendung des gemäß dem Vergleichsbeispiel V2 hergestellten Trägermaterials ist eine deutlich verminderte Haftung der Kopierschicht festzustellen.

5

Beispiel 44

Ein gemäß Beispiel 26 anodisch oxidierter Träger wird zur Herstellung einer elektrophotographisch arbeitenden Offsetdruckplatte mit folgender Lösung beschichtet:

10

10,00 Gew.-Teile 2,5-Bis(4'-diethylaminophenyl)-1,3,4,-
oxdiazol

10,00 Gew.-Teile eines Mischpolymerisates aus Styrol und
Maleinsäureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210° C

15

0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB (C. I. 45 170)

300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

20

Die Schicht wird im Dunkeln mittels einer Corona auf etwa 400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wird in einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler entwickelt, der eine Dispersion von 3,0 Gew.-Teilen Magnesiumsulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythrit-harzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210° C darstellt. Nach Entfernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wird der Entwickler fixiert und die Platte während 60 sec in eine Lösung aus

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

- 29 -

35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat • 9 H₂O,
140 Gew.-Teilen Glyzerin,
550 Gew.-Teilen Ethylenglykol und
140 Gew.-Teilen Ethanol

5 getaucht. Die Platte wird dann mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespült, wobei die nicht mit Toner bedeckten Stellen der Photoleiterschicht entfernt werden, die Platte ist dann druckfertig.

10 Beispiel 45

Ein nach den Angaben des Beispiels 12 vorbereitetes Aluminiumband wird in einem weiteren Behandlungsschritt (zusätzliche Hydrophilierung) in eine 0,2%ige wäßrige Lösung von Polyvinylphosphonsäure bei 50° C während 20 sec getaucht. Nach der Trocknung wird das derart zusätzlich hydrophilierte Trägermaterial wie im Beispiel 3 beschrieben, weiterverarbeitet, wobei die farbabstoßende Wirkung der Nichtbildstellen verbessert werden kann. Eine noch günstigere Hydrophilierung wird mit den in der DE-A
20 31 26 636 beschriebenen komplexartigen Umsetzungsprodukten aus a) solchen Polymeren wie Polyvinylphosphonsäure und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations erreicht.

25

.-.-.-.

9/

30

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

83/K 048

- 30 -

23. Juli 1984
WLK-Dr. I-wf

Patentansprüche

- 5 1 Verfahren zur Herstellung von platten-, folien- oder
bandförmigen Trägermaterialien für Offsetdruckplatten
aus aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen
durch eine einstufige anodische Oxidation in einem wäß-
rigen Elektrolyten mit einem Gehalt an Phosphor enthal-
10 tenden Anionen, dadurch gekennzeichnet, daß das Alumini-
um zunächst elektrochemisch oder mechanisch und elektro-
chemisch aufgerauht und danach in einem wäßrigen Elektro-
lyten mit einem Gehalt an gelösten Phosphoroxo-Anionen,
ausgenommen ist ein aus wäßriger H_3PO_4 bestehender Elek-
15 trolyt, während eines Zeitraums von 1 bis 90 sec, bei
einer Spannung zwischen 10 und 100 V und bei einer Tem-
peratur von 10 bis 80 °C anodisch oxidiert wird.
- 2 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
20 daß während eines Zeitraums von 5 bis 70 sec, bei einer
Spannung zwischen 20 und 80 V und bei einer Temperatur
von 15 bis 60 °C anodisch oxidiert wird.
- 3 3 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
25 daß während eines Zeitraums von 10 bis 60 sec, bei einer
Spannung zwischen 30 und 60 V und bei einer Temperatur
von 25 bis 60 °C anodisch oxidiert wird.
- 4 4 Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
30 net, daß der wäßrige Elektrolyt ein Salz mit einem Alka-

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/K 048

- 31 -

li-, Erdalkali- oder Ammonium-Kation und einem Phosphor-
oxo-Anion enthält.

5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
5 gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt Trinatrium-
oder Trikaliumphosphat enthält.

6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt 20 g/l bis
10 zur Sättigung an einer Phosphoroxo-Verbindung enthält.

7 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß nach der anodischen Oxidation zu-
sätzlich eine Hydrophilierung durchgeführt wird.

15

.-.-.-.

94

20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

01 41056

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 8775

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y, D	FR-A-2 187 937 (FUJI PHOTO FILM) * Seite 1, Zeilen 25-30; Seite 2, Zeilen 23-35; Ansprüche 1-5 *	1-7	C 25 D 11/08 B 41 N 1/08
Y	US-A-4 188 270 (KATAOKA) * Beispiel 1; Ansprüche 1-9 *	1-6	
A	FR-A-2 164 600 (DAINICHISEIKA)		
A	GALVANOTECHNIK, Band 66, Nr. 5, 1975, Seite 436; & SU - A - 452 630 (FLUGTECHN. INST. KASAN)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 D 11/06 C 25 D 11/08 C 25 D 11/12 B 41 N 1/08
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-12-1984	
		Prüfer VAN LEEUWEN R.H.	
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 : nichtschriftliche 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			