

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84116022.9

51 Int. Cl.⁴: **C 25 F 3/04**
B 41 N 1/08

22 Anmeldetag: 21.12.84

30 Priorität: 05.01.84 DE 3400250

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.85 Patentblatt 85/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

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 5(DE)

54 **Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger in einem wässrigen Mischelektrolyten.**

57 Bei der elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger wird eine wässrige Mischelektrolytlösung eingesetzt, die Salpetersäure (HNO_3) und als weiteren anorganischen Elektrolyten mindestens eine anorganische Fluorverbindung enthält, die als Säure oder Alkalimetallsalz (z. B. HF oder NaF) vorliegt und deren Anion Fluor und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Element (z. B. SiF_6^{2-} oder PO_3F^{2-}) aufweist. Die Lösung enthält insbesondere 0,3 bis 4 Gew.-% an HNO_3 und 0,05 bis 5 Gew.-% an der Fluorverbindung. Die besonders gleichmäßig aufgerauten Trägermaterialien werden bei der Herstellung von Offsetdruckplatten verwendet.

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

84/K004

20. Dezember 1984

WLK-Dr.-I.-wf

Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger in einem wäßrigen Mischelektrolyten

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger, das mit Wechselstrom in einem wäßrigen Mischelektrolyten durchgeführt wird.
- 10 Druckplatten (mit diesem Begriff sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Offsetdruckplatten gemeint) bestehen in der Regel aus einem Träger und mindestens einer auf diesem angeordneten strahlungs(licht)empfindlichen Reproduktionsschicht, wobei diese Schicht entweder vom Ver-
- 15 braucher (bei nicht-vorbeschichteten Platten) oder vom industriellen Hersteller (bei vorbeschichteten Platten) auf den Schichtträger aufgebracht wird. Als Schichtträgermaterial hat sich auf dem Druckplattengebiet Aluminium oder eine seiner Legierungen durchgesetzt. Diese Schicht-
- 20 träger können prinzipiell auch ohne eine modifizierende Vorbehandlung eingesetzt werden, sie werden im allgemeinen jedoch in bzw. auf der Oberfläche modifiziert, beispielsweise durch eine mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauhung (im Schrifttum gelegentlich
- 25 auch Körnung oder Ätzung genannt), eine chemische oder elektrochemische Oxidation und/oder eine Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln. In den modernen kontinuierlich-
- 30 arbeitenden Hochgeschwindigkeitsanlagen der Hersteller von Druckplattenträgern und/oder vorbeschichteten Druckplatten wird oftmals eine Kombination der genannten Mo-

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 -

difizierungsarten angewandt, insbesondere eine Kombination aus elektrochemischer Aufrauhung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Hydrophilierungsstufe. Das Aufrauhung wird beispielsweise in
5 wäßrigen Säuren wie wäßrigen HCl- oder HNO₃-Lösungen oder in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl- oder Al(NO₃)₃-Lösungen unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt. Die so erzielbaren Rauhtiefen (angegeben beispielsweise als mittlere Rauhtiefen R_z) der aufgerauhten
10 Oberfläche liegen im Bereich von etwa 1 bis 15 µm, insbesondere im Bereich von 2 bis 8 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
15 Einzelmeßstrecken.

Die Aufrauhung wird u. a. deshalb durchgeführt, um die Haftung der Reproduktionsschicht auf dem Schichtträger und die Wasserführung der aus der Druckplatte durch Be-
20 strahlen (Belichten) und Entwickeln entstehenden Druckform zu verbessern. Durch das Bestrahlen und Entwickeln (bzw. Entschichten bei elektrophotographisch arbeitenden Reproduktionsschichten) werden auf der Druckplatte die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und
25 die wasserführenden Nichtbildstellen (im allgemeinen die freigelegte Trägeroberfläche) erzeugt, wodurch die eigentliche Druckform entsteht. Auf die spätere Topographie der aufzurauhenden Aluminiumoberfläche haben verschiedenste Parameter einen Einfluß, wofür beispielhaft die
30 folgenden Ausführungen zum Stand der Technik stehen mögen:

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

Der Einsatz von wäßrigen HNO_3 -Lösungen als Elektrolytlösung zum elektrochemischen Aufrauen von Trägermaterialien aus Aluminium ist grundsätzlich als bekannt vorauszusetzen. Es kann damit - wie auch viele Beispiele von
5 Handelsdruckplatten zeigen - eine relativ gleichmäßige Körnung, allerdings oftmals mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Narbenbildung, erhalten werden, die für das Anwendungsgebiet der Lithographie geeignet ist und innerhalb eines für die Praxis im allgemeinen brauchbaren
10 Rauigkeitsbereiches liegt. Für bestimmte Einsatzgebiete von Druckplatten (z. B. bei bestimmten negativ-arbeitenden Reproduktionsschichten) ist aber eine gleichmäßige und relativ "flach" aufgerauhte Oberflächentopographie erforderlich, die jedoch in den bisher bekannten Elektro-
15 lytlösungen auf der Basis von wäßrigen HNO_3 -Lösungen in den modernen, schnell-laufenden Hochleistungsanlagen nur unter erschwerten Bedingungen zu erzielen ist; beispielsweise müssen - was prozeßmäßig immer nur schwierig steuerbar ist - die Verfahrensparameter innerhalb sehr enger
20 Grenzen gehalten werden. Diese Probleme treten insbesondere dann auf, wenn statt der Aluminiumtypen mit mehr als 99,5 Gew.-% Al (z. B. "Reinaluminium" DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) solche mit niedrigerem Al-Gehalt von beispielsweise 98,5 bis 99,0 Gew.-% (z. B. Typen "3003" oder
25 "A-19", in Anlehnung an DIN-Werkstoff Nr. 3.0515) eingesetzt werden, denn gerade bei Typen mit einem solchen niedrigeren Al-Gehalt kommt es bei Anwendung der bekannten Verfahren häufig zu einer störenden Schmant- und/oder Narbenbildung.

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 -

Der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Aufrauhqualität wird beispielsweise in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben, in denen wäßrige Mischelektrolyte zum Einsatz kommen:

- 5
- die DE-A 22 50 275 (= GB-A 1 400 918) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehalts von 1,0 bis 1,5 Gew.-% an HNO_3 oder von 0,4 bis
10 0,6 Gew.-% an HCl und gegebenenfalls 0,4 bis 0,6 Gew.-% an H_3PO_4 ,
 - die DE-A 28 10 308 (= US-A 4 072 589) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,2 bis 1,0
15 Gew.-% an HCl und 0,8 bis 6,0 Gew.-% an HNO_3 ,
 - die DE-B 12 38 049 (= US-A 3 330 743) nennt als zusätzliche Komponente in wäßrigen HNO_3 -Lösungen bei der
20 Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger Schutzkolloide mit Inhibitorwirkung wie Lignin, Benzaldehyd, Acetophenon oder Fichtennadelöl,
 - die DE-A 32 22 170 (= US-A 4 336 113) nennt als Elektrolytlösung bei der Aufrauhung von Aluminium für
25 Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,3 bis 2,0 Gew.-% an HNO_3 und 0,1 bis 6,0 Gew.-% an H_2O_2 (Wasserstoffperoxid), und
 - 30 - die EP-A 0 089 508 (= US-A 4 374 710) nennt als Elek-

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 5 -

5 trolytlösung bei der Aufrauung von Aluminium für
Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehalts von
0,3 bis 2,0 Gew.-% an HNO_3 und 0,1 bis 8,0 Gew.-% an
Oxalsäure, wobei in der Lösung auch noch Borsäure,
Aluminiumnitrat und/oder H_2O_2 anwesend sein können.

10 Die bekannten organischen Zusätze zu wäßrigen Säure-
elektrolyten wie HCl - oder HNO_3 -Lösungen haben den Nach-
teil, daß sie bei hoher Strombelastung (Spannung) in den
modernen kontinuierlich arbeitenden Bandanlagen elektro-
chemisch instabil werden und sich zumindest teilweise
15 zersetzen. Die bekannten anorganischen Zusätze wie Phos-
phor-, Chrom- oder Borsäure haben den Nachteil, daß lokal
die beabsichtigte Schutzwirkung häufig zusammenbricht und
dort dann einzelne, besonders ausgeprägte Narben entste-
hen. Auch der erst in jüngerer Zeit beschriebene Einsatz
von H_2O_2 bzw. Oxalsäure zu einem Salpetersäureelektroly-
ten führt nicht zu einer signifikanten Verbesserung der
Oberflächentopographie, denn die Narbenbildung ist immer
20 noch zu stark für eine gute Lithographiequalität.

Die bisher bekannten komplexierend wirkenden Zusätze be-
schleunigen in der Regel durch "Wegfangen" von freige-
setzten Al^{3+} -Ionen die Auflösung des Aluminiums und füh-
25 ren dadurch zur Verstärkung des Aufrauhangriffs; dies
führt jedoch oftmals dazu, daß keine zusätzlichen Loch-
keime geschaffen werden, sondern bereits gebildete Keime
und Löcher weiterwachsen, d. h. es kommt dann zu einer
verstärkten Narbenbildung. Die bisher bekannten inhibie-
30 rend wirkenden Zusätze bewirken zwar in der Regel, daß

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 -

- das Lochwachstum einzelner Löcher relativ bald gestoppt wird und neue Lochkeime entstehen können; sie haben jedoch den entscheidenden Nachteil, daß diese Schutzwirkung durch Fehlstellen, Legierungsbestandteile u. ä. zusammen-
5 brechen kann; dies führt dann zu tiefen Löchern in einer sonst flach und gleichmäßig aufgerauhten Oberfläche. Trägermaterialien mit solchen Fehlstellen sind aber für lithographische Zwecke ungeeignet.
- 10 Es sind auch bereits wäßrige Elektrolytlösungen mit einem Gehalt an anorganischen oder organischen Fluorverbindungen allein oder in Kombination mit anderen Komponenten bzw. an Fluorwasserstoffsäure zur Aufrauung von Aluminium bekannt geworden, dazu zählen u.a.:
- 15
- aus der DE-C 120 061 Alkalisalze der Flußsäure bei der Herstellung von Druckplattenträgern aus Al oder Zn,
 - aus der DE-C 695 182 Flußsäure oder ihre Salze bei der
20 Herstellung von Laufflächen auf Aluminiumkolben oder -zylindern,
 - aus der DE-A 14 96 825 Salze der Borfluorwasserstoffsäure (HBF_4) in nahezu gesättigter Lösung bei der an-
25 odischen Behandlung von metallischen Werkstücken, wobei konkret nur ein Stahlblech behandelt wird; in einem Vergleichsbeispiel wird auch NaF eingesetzt,
 - aus der DE-A 16 21 090 (= GB-A 1 166 901) Silicium-
30 fluorwasserstoffsäure (H_2SiF_6) in einem Gemisch mit

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

- 7 -

Wasser und Ethylenglykol für das Ätzen von speziellen
Legierungen aus Be/Cu oder Ni/Fe/P,

- aus der DE-A 16 21 115 (US-A 3 632 486 und US-A
5 3 766 043) wäßrige Flußsäure bei der Aufrauung von
Aluminiumbändern für dekorative Verkleidungen oder
Druckplatten unter anodischer Schaltung des Aluminiums,
- aus der DE-B 24 33 491 (GB-A 1 427 909) fluoridierte an-
10 ionaktive Tenside (z. B. 2-Perfluorhexyl-ethan-1-sul-
fonsäure) neben einer Säure wie Salpetersäure bei der
Ausbildung einer "eidechsenhautartigen" Oberfläche auf
Aluminium unter Einfluß von Wechselstrom; die so er-
zielbare Oberfläche soll für ein dekoratives Aussehen
15 von Aluminiumoberflächen dienen.

Die aus den vorstehenden Druckschriften bekannten Elek-
trolyten führen jedoch ebenso wenig wie die übrigen bisher
bekannten Mischelektrolyte auf der Basis von wäßrigen
20 HNO_3 -Lösungen bei verschiedensten Rauhtiefen zu Oberflä-
chen, wie sie von modernen Druckplattenträgermaterialien
erwartet werden. In reiner wäßriger Flußsäure aufgerauhte
Aluminiumträger sind zu heterogen aufgerauht, die kom-
plexen Fluorverbindungen wurden bisher noch nicht für die
25 Aluminiumpolitur eingesetzt; eine eidechsenhaut-artige
Oberfläche ist für Lithographiezwecke ungeeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein
Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium
30 für Druckplattenträger vorzuschlagen, das es ermöglicht,

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

eine gleichmäßig aufgerauhte Oberflächentopographie bei einer großen Bandbreite in den mittleren Rauhtiefewerten zu erzielen und lange Badstandzeiten zu realisieren und mit dessen Hilfe auch Aluminiumlegierungen mit weniger
5 als 99,5 % an Al gleichmäßig aufgerauht werden können.

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in einer wäßrigen
10 Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt an HNO_3 und mindestens einem weiteren anorganischen Elektrolyten unter der Einwirkung von Wechselstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß der weitere anorganische Elektrolyt eine anorganische Fluorverbindung
15 ist, die als Säure oder Alkalimetallsalz vorliegt und deren Anion Fluor und gegebenenfalls mindestens ein weiteres Element enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wäßrige Elektrolytlösung 0,3 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 3 Gew.-%, und bevorzugt 1,0 bis 2
20 Gew.-% an HNO_3 und 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, an der Fluorverbindung.

Zu den geeigneten anorganischen Fluorverbindungen zählen neben Flußsäure (HF) und einfachen Fluoriden wie NaF ins-
25 besondere komplexartige Fluorverbindungen bzw. mit diesen vergleichbare Verbindungen. Bevorzugte Beispiele für derartige Fluorverbindungen sind Säuren oder Alkalisalze (einschl. der Ammoniumsalze) mit den Anionen: SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , BF_4^- , PF_6^- , HfF_6^{2-} , SO_3F^- und PO_3F^{2-} ;
30 es können aber auch Verbindungen mit folgenden Anionen

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 -

eingesetzt werden: NbF_6^- , TaF_6^- , FeF_6^{3-} , AsF_6^- und SbF_6^- . Die Verbindungen werden bevorzugt einzeln eingesetzt, können aber auch als Gemisch von mehreren eingesetzt werden.

5

Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß aufzurauhende Material zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen Gehalt von mehr als 98,0 Gew.-%, insbesondere von weniger
10 als 99,5 Gew.-%, an Al und Anteile an Si, Fe, Ti, Cu, Zn, Mn und/oder Mg aufweisen. Diese Aluminiumträgermaterialien können auch noch, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, vor der elektrochemischen Stufe mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen)
15 aufgeraut werden. Alle Verfahrensstufen können diskontinuierlich mit Platten oder Folien durchgeführt werden, sie werden aber bevorzugt kontinuierlich mit Bändern durchgeführt.

20 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 Stromdichte zwischen 3 und 200 A/dm², die Verweilzeit
25 eines aufzurauhenden Materialpunkts im Elektrolyten zwischen 3 und 100 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 100 cm/sec; beim diskontinuierlich durchgeführten Verfahren liegen die erforderlichen Stromdichten
30 eher im unteren Teil und die Verweilzeiten eher im

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 -

oberen Teil der jeweils angegebenen Bereiche, auf die Strömung des Elektrolyten kann dabei auch verzichtet werden. Als Stromart wird meistens normaler Wechselstrom einer Frequenz von 50 bis 60 Hz eingesetzt, es sind jedoch auch modifizierte Stromarten wie Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden der Stromstärke für den Anoden- und Kathodenstrom, niedrigere Frequenzen, Stromunterbrechungen oder Überlagerungen von zwei Strömen unterschiedlicher Frequenz und Wellenform möglich. Die mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt dabei im Bereich von 1 bis 15 μm , insbesondere von 1,5 bis 8,0 μm . Dem wässrigen Elektrolyten können auch neben den vorstehend bereits genannten Komponenten noch Aluminiumionen in Form von Aluminiumsalzen, insbesondere 2 Gew.-% bis zur Sättigung und bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zugesetzt werden.

Bereits die mikroskopische Betrachtung der Oberfläche bei ca. 100facher Vergrößerung zeigt eine deutlich gleichmäßigere Aufrauhtopographie als bei den bekannten Elektrolyten, denn sie ist weitgehend oder vollständig frei von Narben oder Plateaus (= Stellen mit höherliegender flacherer Aufrauhtopographie als in der Umgebung zu beobachten ist). Die Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop bei 1200facher und vor allem bei 6000facher Vergrößerung zeigen das Fehlen der für die bekannten Aufrauhtopographien in Elektrolyten auf der Basis von HNO_3 typischen filigranen Porenwände.

Die Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

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
5 zwischen den einzelnen Stufen kann noch zusätzlich eine
abtragende Behandlung nachgeschaltet werden, wobei ins-
besondere maximal 2 g/cm^2 angetragen werden (zwischen den
Stufen auch bis zu 5 g/cm^2); als abtragend wirkende Lösun-
gen werden im allgemeinen wässrige Alkalihydroxidlösungen
10 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 Behand-
lungsstufe zwischen der Aufrauhstufe und einer nachfol-
genden Anodisierstufe sind auch solche nicht-elektroche-
15 mischen Behandlungen bekannt, die im wesentlichen ledig-
lich eine spülende und/oder reinigende Wirkung haben und
beispielsweise zur Entfernung von bei der Aufrauhung ge-
bildeten Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung
von Elektrolytresten dienen; im Einsatz sind für diese
20 Zwecke beispielsweise verdünnte wässrige Alkalihydroxid-
lösungen oder Wasser.

Nach dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Aufrauhver-
fahren kann sich dann bevorzugt in einer weiteren anzu-
25 wendenden Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des
Aluminiums anschließen, um beispielsweise die Abrieb- und
die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermate-
rials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die
üblichen Elektrolyte wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Amidosul-
30 fonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure 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

- 12 -

deren Mischungen eingesetzt werden; insbesondere werden H_2SO_4 und H_3PO_4 allein, in Mischung und/oder in einem mehrstufigen Anodisierprozeß verwendet.

- 5 Der Stufe einer anodischen Oxidation des Trägermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilisierende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht
10 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-Lösung nach der DE-B 14 71 707 (= US-A 3 181 461) oder eine elektro-
15 chemische 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 oftmals ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern,
20 wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

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

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 -

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 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 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:

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

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 1 331 377 und den EP-A 0 021 428 und 0 055 814 beschrieben werden;

10

negativ-arbeitende Reproduktionsschichten mit Kondensationsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamindiazoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise in den DE-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;

20 negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktionsschichten, beispielsweise nach der DE-C 20 65 732, die Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbindung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie einer Phenolether oder einem aromatischen Thioether, verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied wie einer Methylengruppe aufweisen;

30

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

- 15 -

- 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-
nomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine
5 durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B.
eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäure-
amidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel
enthalten;
- 10 negativ-arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren
Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenen-
falls weiteren Zusätzen; als Monomere werden dabei bei-
spielsweise Acryl- und Methacrylsäureester oder Umset-
zungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehr-
15 wertiger Alkohole eingesetzt, wie es beispielsweise in
den US-A 2 760 863 und 3 060 023 und den DE-A 20 64 079
und 23 61 041 beschrieben wird;
- 20 negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077,
die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-
Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidover-
bindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Poly-
meres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cyclo-
alkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.
- 25
- Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z.B.
in den DE-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, wo-
30 durch hoch-lichtempfindliche, elektrophotographisch-
arbeitende Druckplatten entstehen.

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 -

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.

Das erfindungsgemäße Verfahren vereinigt u.a. folgende Vorteile:

- Die Verfahrensprodukte weisen eine gleichmäßige Oberflächentopographie auf, eine Eigenschaft, die sowohl die Stabilität der Druckauflage von aus diesen Trägermaterialien hergestellten Druckformen als auch die Wasserführung beim Drucken positiv beeinflußt.
- Es treten - verglichen mit reinen Salpetersäureelektrolyten - weniger häufig "Narben" (= mit der Umgebungsaufrauung verglichen markante Vertiefungen) auf, diese können sogar vollständig unterdrückt sein.
- Zur Erzielung der genannten Oberflächeneigenschaften ist kein großer apparativer Aufwand erforderlich, und diese Eigenschaften sind über einen großen Bereich der Raustufe zu realisieren; beispielsweise hat die Elektrolytströmung nicht mehr einen so starken Einfluß auf die Oberflächenqualität wie bei den bekannten Elektrolyten.

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 -

- Das Verfahren ermöglicht auch die Bildung von besonders flach und gleichmäßig aufgerauhten Oberflächen, eine Eigenschaftskombination, die mit den bekannten Elektrolyten nicht in diesem Umfang zu erzielen ist.

5

- Der Mischelektrolyt im erfindungsgemäßen Verfahren ist elektrochemisch stabil, d.h. es findet bei hoher Strombelastung (Spannung) keine Zersetzung statt.

10 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 .

15 Beispiele 1 bis 38 und Vergleichsbeispiele V1 bis V10

Ein Aluminiumblech wird zunächst während 60 sec in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 20 g NaOH pro l bei Raumtemperatur gebeizt und anschließend durch kurzes Tauchen in einer dem Aufrauhelektrolyten entsprechenden Lösung von evtl. vorhandenen Alkaliresten befreit. Die Aufrauhung erfolgt in den aus den folgenden Tabellen jeweils ersichtlichen Elektrolytsystemen und unter den dort aufgeführten Bedingungen. Nach der Aufrauhung wird eine anodische Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an H_2SO_4 und Al^{3+} -Ionen bis zu einem Schichtgewicht von $3,0 \text{ g/m}^2$ durchgeführt.

Die Einordnung in die Qualitätsklassen (Oberflächentopographie) erfolgt durch visuelle Beurteilung unter dem Mikroskop, wobei einer homogen-aufgerauhten und narben-

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 -

freien Oberfläche die Qualitätsstufe "1" (bester Wert)
zugeteilt wird. Einer Oberfläche mit dicken Narben einer
Größe von mehr als 100 µm oder einer extrem ungleichmä-
Big aufgerauhten bzw. fast walzblanken Oberfläche wird
5 die Qualitätsstufe "10" (schlechtester Wert) zugeteilt.
Dazwischenliegende Qualitäten werden mit "2" bis "9" be-
wertet. Alle Beispiele und die Vergleichsbeispiele werden
mit symmetrischem Wechselstrom einer Frequenz von 50 Hz
durchgeführt, wobei die eine Elektrode das Aluminiumblech
10 und die andere eine Graphitplatte ist.

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 19 -

Bei- spiel	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten			Strom- dichte (A/dm ²)	Aufrauh- zeit (sec)	Rauh- tiefe R _z (µm)	Qualitäts- klasse
	Menge HNO ₃ und Al(NO ₃) ₃ (%)	Zusatz	Menge des Zusatzes (%)				
Nr.							
V 1	1,5 / 6,5	-	-	40	15	4,35	4
V 2	1,5 / 6,5	-	-	60	10	4,42	4
V 3	1,5 / 6,5	-	-	80	8	5,04	4
V 4	1,5 / 6,5	-	-	100	6	5,85	6
V 5	1,5 / 6,5	-	-	80	10	5,96	5
V 6	1,5 / 6,5	-	-	100	8	6,53	5
V 7	1,5 / 6,5	-	-	120	7	6,76	7
V 8	1,5 / 6,5	-	-	80	13	7,09	4
V 9	1,5 / 6,5	-	-	100	10	7,35	6
V10	1,5 / 6,5	-	-	120	8	7,99	8
1	1,5 / 6,5	Na ₂ PO ₃ F	0,3	40	15	2,90	2
2	1,5 / 6,5	Na ₂ PO ₃ F	0,3	60	10	2,89	2
3	1,5 / 6,5	Na ₂ PO ₃ F	0,3	80	8	3,44	1
4	1,5 / 6,5	Na ₂ PO ₃ F	0,3	100	6	3,33	2
5	1,5 / 6,5	Na ₂ PO ₃ F	0,3	120	7	4,59	3

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

30 Nr.	25 Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten		15 Menge des Zusatzes (%)	10 Stromdichte (A/dm ²)	5 Aufrauhzeit (sec)	Rauhtiefe R _z (µm)	Qualitätsklasse
	30 Beispiel	25 Menge HNO ₃ und Al(NO ₃) ₃ (%)					
6		1,5 / 6,5	Na ₂ PO ₃ F	40	15	2,62	1
7		1,5 / 6,5	Na ₂ PO ₃ F	60	10	2,91	1
8		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	80	13	5,08	2
9		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	100	10	5,36	2
10		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	120	8	5,78	3
11		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	80	10	4,36	1
12		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	120	7	4,75	2
13		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	80	13	5,23	1
14		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	100	10	5,57	2
15		1,5 / 6,5	H ₂ SiF ₆	120	8	5,56	3
16		1,5 / 6,5	K ₂ TiF ₆	60	10	2,85	1
17		1,5 / 6,5	K ₂ TiF ₆	80	8	3,38	1
18		1,5 / 6,5	K ₂ TiF ₆	60	10	3,24	1
19		1,5 / 6,5	K ₂ TiF ₆	100	8	2,91	1
20		1,5 / 6,5	K ₂ TiF ₆	100	10	3,39	2
21		1,5 / 6,5	K ₂ TiF ₆	120	8	3,68	3

30
Tabelle (Fortsetzung I)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 21 -

Tabelle (Fortsetzung II)							
Bei- spiel	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten		Menge des Zusatzes (%)	Strom- dichte (A/dm ²)	Aufrauh- zeit (sec)	Rauh- tiefe R _Z (µm)	Qualitäts- klasse
	Menge HNO ₃ und Al(NO ₃) ₃ (%)	Zusatz					
Nr.							
22	1,5 / 6,5	K ₂ ZrF ₆	0,3	40	20	3,47	1
23	1,5 / 6,5	K ₂ ZrF ₆	0,3	100	10	5,21	2
24	1,5 / 6,5	K ₂ ZrF ₆	1,0	60	10	3,14	1
25	1,5 / 6,5	HPF ₆	0,5	80	10	4,82	2
26	1,5 / 6,5	HPF ₆	0,5	100	10	5,98	3
27	1,5 / 6,5	HPF ₆	1,0	80	8	3,87	1
28	1,5 / 6,5	HBF ₄	0,5	80	13	5,76	2
29	1,5 / 6,5	HBF ₄	1,5	100	10	5,04	1
30	1,5 / 6,5	HBF ₄	2,0	120	8	4,76	3
31	1,5 / 6,5	K ₂ HfF ₆	0,5	60	10	3,02	1
32	1,5 / 6,5	K ₂ HfF ₆	0,5	100	8	4,54	3
33	1,5 / 6,5	HSO ₃ F	0,5	80	10	4,23	2
34	1,5 / 6,5	HSO ₃ F	1,0	100	10	5,64	2
35	1,5 / 6,5	HF	0,1	60	20	3,45	1
36	1,5 / 6,5	HF	0,2	100	8	2,76	1
37	1,5 / 6,5	NaF	0,4	80	8	3,65	3
38	1,5 / 6,5	LiF	0,2	100	10	5,62	2

30
Tabelle (Fortsetzung II)

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

- 22 -

Beispiel 39

Ein gemäß Beispiel 4 vorbereitetes Aluminiumblech wird bei 40 °C während 30 sec in eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 5 g/l an Polyvinylphosphonsäure getaucht und
5 anschließend mit vollentsalztem Wasser abgespült und getrocknet. Zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte wird das Blech mit folgender negativ-arbeitender lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

- | | |
|----|---|
| 10 | 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, |
| | 3,40 Gew.-Teile 85%ige wäßrige H_3PO_4 |
| 15 | 3,00 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen
eines Epoxidharzes mit einem Molgewicht
unterhalb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen
Benzoessäure in Ethylenglykolmonomethyl-
20 ether in Gegenwart von Benzyltrimethyl-
ammoniumhydroxid, |
| | 0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C.I.
74 100) |
| | 62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether, |
| 25 | 30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
8,00 Vol.-Teile Butylacetat. |

Nach der bildmäßigen Belichtung und einer zügigen und schleierfreien Entwicklung mit einer wäßrigen Lösung
30 eines Gehalts an Na_2SO_4 , $MgSO_4$, H_3PO_4 , einem nichtioni-

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 -

schen Tensid, Benzylalkohol und n-Propanol wird beim Drucken mit der Druckform eine sehr gute Farb-Wasser-Balance und eine hervorragende Schichthaftung festgestellt. Die Auflagenhöhe beträgt 200.000.

5

Beispiel 40

Auf eine gemäß Beispiel 26 hergestellte und nach Beispiel 39 nachbehandelte Aluminiumfolie wird die folgende positiv-arbeitende lichtempfindliche Lösung aufgebracht:

10

6,60 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN 53 181)

15

1,10 Gew.-Teile des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),

0,60 Gew.-Teile 2,2'-Bis-[naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5)]-dinaphthyl-(1,1')-methan

20

0,24 Gew.-Teile Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfochlorid-(4),

0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,

91,36 Gew.-Teile Gemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran und 1 Vol.-Teil Essigsäurebutylester.

25

Nach der bildmäßigen Belichtung und Entwicklung in einer wäßrigen Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 und NaH_2PO_4 enthaltenden Lösung druckt eine aus dieser Platte hergestellte Druckform eine Auflage von 150.000.

30

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

- 24 -

Beispiel 41

Ein gemäß Beispiel 4 erzeugtes Trägermaterial wird zur Herstellung einer elektrophotographisch arbeitenden Offsetdruckplatte mit folgender Lösung beschichtet:

5

10,00 Gew.-Teile 2-Vinyl-5-(4'-diethylaminophenyl)-4-(2'-chlorphenyl)-oxazol

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

10

0,02 Gew.-Teile Rhodamin FB

300,00 Gew.-Teile Ethylenglykolmonomethylether

Die Schicht wird im Dunkeln mittels einer Corona auf etwa
15 400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wird in einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler, der durch Dispergieren von 3,0 Gew.-Teilen Magnesiumsulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythrit-
20 harzester in 1200 Vol.-Teilen eines Isoparaffingemisches mit einem Siedebereich von 185 bis 210 °C erhalten worden war. Nach Entfernen der überschüssigen Entwicklerflüssigkeit wird der Entwickler fixiert und die Platte 60 sec in einer Lösung aus 35 Gew.-Teilen Natriummetasilikat ·
25 9 H₂O, 140 Gew.-Teilen Glyzerin, 550 Gew.-Teilen Ethylenglykol und 140 Gew.-Teilen Ethanol getaucht. Die Platte wird dann mit einem kräftigen Wasserstrahl abgespült, wobei die nicht mit Toner bedeckten Stellen der Photoleiterschicht entfernt werden. Die Druckform ist dann druck-
30 fertig.

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

84/K004

- 25 -

20. Dezember 1984
WLK-Dr.-I.-wf

Patentansprüche

- 1 Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Alumi-
5 nium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in
einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt
an HNO_3 und mindestens einem weiteren anorganischen
Elektrolyten unter der Einwirkung von Wechselstrom,
dadurch gekennzeichnet, daß der weitere anorganische
10 Elektrolyt eine anorganische Fluorverbindung ist, die
als Säure oder Alkalimetallsalz vorliegt und deren
Anion Fluor und gegebenenfalls mindestens ein weiteres
Element enthält.
- 15 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Mischelektrolyt 0,3 bis 4 Gew.-% an HNO_3 und 0,05
bis 5 Gew.-% an der Fluorverbindung enthält.
- 20 3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß der Mischelektrolyt 0,8 bis 3 Gew.-% an HNO_3
und 0,1 bis 1,5 Gew.-% an der Fluorverbindung enthält.
- 25 4 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß die Fluorverbindung eine komplex-
artige Verbindung ist.
- 30 5 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß die Fluorverbindung ein Anion aus
der Gruppe SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} , ZrF_6^{2-} , BF_4^- , PF_6^- , PO_3F^{2-} ,
 SO_3F^- und HfF_6^{2-} aufweist.

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 -

6 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluorverbindung Flußsäure (HF) oder eines ihrer Alkalisalze ist.

5 7 Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischelektrolyt 2 Gew.-% bis zur Sättigung an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ enthält.

Handwritten mark

10

15

20

25

30