



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 150 464
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84116020.3

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 3400249

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.08.85
Patentblatt 85/32

84 Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

72 Erfinder: Pliefke, E., Dr., Dipl.-Chemiker,
Fritz-Kalle-Strasse 34, D-6200 Wiesbaden (DE)

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

57 Bei der elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger wird eine wäßrige Mischelektrolytlösung eingesetzt, die Salzsäure (HCl) und Flußsäure (HF) enthält, und zwar insbesondere 0,5 bis 10 Gew.% an HCl und 0,05 bis 5 Gew.% an HF. Die besonders gleichmäßig aufgerauhten Trägermaterialien werden bei der Herstellung von Offsetdruckplatten verwendet.

EP 0 150 464 A2

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/K002

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 Verbraucher (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 Schichtträger 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
- 15 auch Körnung oder Ätzung genannt), eine chemische oder elektrochemische Oxidation und/oder eine Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln. In den modernen kontinuierlich arbeitenden Hochgeschwindigkeitsanlagen der Hersteller von Druckplattenträgern und/oder vorbeschichteten Druck-
- 20 platten wird oftmals eine Kombination der genannten Mo-
- 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 -

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 aneinandergrenzenden
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 Bestrahlen (Belichten) und Entwickeln entstehenden Druckform zu verbessern. Durch das Bestrahlen und Entwickeln (bzw. Entschichten bei elektrophotographisch arbeitenden Reproduktionsschichten) werden auf der Druckplatte
20 die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und die wasserführenden Nichtbildstellen (im allgemeinen die freigelegte Trägeroberfläche) erzeugt, wodurch die eigentliche Druckform entsteht. Auf die spätere Topographie der aufzurauhenden Aluminiumoberfläche haben verschiedenste
25 Parameter einen Einfluß, wofür beispielhaft die folgenden Ausführungen zum Stand der Technik stehen mögen:

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

- 3 -

In dem Aufsatz "The Alternating Current Etching of Aluminum Lithographic Sheet" (Die Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminiumplatten für die Lithographie) von A. J. Dowell in Transactions of the Institute of Metal Finishing, 5 1979, Vol. 57, S. 138 bis 144 werden grundsätzliche Ausführungen zur Aufrauhung von Aluminium in wäßrigen Salzsäurelösungen gemacht, wobei die folgenden Verfahrensparmeter variiert und die entsprechenden Auswirkungen untersucht wurden. Die Elektrolytzusammensetzung wird bei 10 mehrmaligem Gebrauch des Elektrolyten beispielsweise hinsichtlich der $H^+(H_3O^+)$ -Ionenkonzentration (meßbar über den pH-Wert) und der Al^{3+} -Ionenkonzentration verändert, wobei Auswirkungen auf die Oberflächentopographie zu beobachten sind. Die Temperaturvariation zwischen $16^\circ C$ und 15 $90^\circ C$ zeigt einen verändernden Einfluß erst ab etwa $50^\circ C$, der sich beispielsweise durch den starken Rückgang der Schichtbildung auf der Oberfläche äußert. Die Aufrauhdauer-Veränderung zwischen 2 und 25 min führt bei zunehmender Einwirkzeit auch zu einer zunehmenden Metallauflösung. Die Variation der Stromdichte zwischen 2 und 8 20 A/dm^2 ergibt mit steigender Stromdichte auch höhere Rauigkeitswerte. Wenn die Säurekonzentration im Bereich 0,17 bis 3,3 % an HCl liegt, dann treten zwischen 0,5 und 2 % an HCl nur unwesentliche Veränderungen in der 25 Lochstruktur auf, unter 0,5 % an HCl findet nur ein lokaler Angriff an der Oberfläche und bei den hohen Werten ein unregelmäßiges Auflösen von Al statt. Der Zusatz von SO_4^{2-} -Ionen oder Cl^- -Ionen in Salzform [z. B. durch Zugabe von $Al_2(SO_4)_3$ oder NaCl] kann ebenfalls zu 30 einer Beeinflussung der Topographie des aufgerauhten

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 -

Aluminiums führen. Die Gleichrichtung des Wechselstroms zeigt, daß offensichtlich beide Halbwellenarten für eine gleichmäßige Aufrauung erforderlich sind.

- 5 Der Einsatz von wäßrigen HCl-Lösungen als Elektrolytlösung zum elektrochemischen Aufrauen von Trägermaterialien aus Aluminium ist demnach grundsätzlich als bekannt vorauszusetzen. Es kann damit - wie auch viele Beispiele von Handelsdruckplatten zeigen - eine gleichmäßige Körnung erhalten werden, die für das Anwendungsgebiet der Lithographie besonders geeignet ist und innerhalb eines für die Praxis im allgemeinen brauchbaren 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 Elektrolytlösungen auf der Basis von wäßrigen HCl-Lösungen in den modernen, schnell-laufenden Hochleistungsanlagen nur unter erschwerenden Bedingungen zu erzielen ist; beispielsweise müssen - was prozeßmäßig immer nur schwierig steuerbar ist - die Verfahrensparameter innerhalb sehr enger Grenzen gehalten werden.
- 10
- 15
- 20
- 25 Der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Aufrauqualität wird beispielsweise auch in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben, in denen wäßrige Mischelektrolyte zum Einsatz kommen:
- 30 - die DE-A 22 50 275 (= GB-A 1 400 918) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstrom-Aufrauung von Alumi-

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 -

mium für Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehalts von 1,0 bis 1,5 Gew.-% an HNO_3 oder von 0,4 bis 0,6 Gew.-% an HCl und gegebenenfalls 0,4 bis 0,6 Gew.-% an H_3PO_4 ,

5

- 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 Gew.-% an HCl und 0,8 bis 6,0 Gew.-% an HNO_3 ,

10

- die DE-B 12 38 049 (= US-A 3 330 743) nennt als zusätzliche Komponente in wäßrigen HNO_3 -Lösungen bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger Schutzkolloide mit Inhibitorwirkung wie Lignin, Benzaldehyd, Acetophenon oder Fichtennadelöl,

15

- die US-A 3 963 594 nennt als Elektrolyten bei der elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehalts an HCl und Gluconsäure und

20

- die DE-B 22 18 471 (= US-A 3 755 116) nennt den Zusatz antikorrosiver Mittel - wozu Monoamine, Diamine, Carbonsäureamide, Harnstoff, Chromsäure und nichtionische Tenside gezählt werden - zu einem wäßrigen Salzsäureelektrolyten für die Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger.

25

Die bekannten organischen Zusätze zu wäßrigen Säureelektrolyten wie HCl - oder HNO_3 -Lösungen haben den Nach-

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

- 6 -

- teil, daß sie bei hoher Strombelastung (Spannung) in den modernen kontinuierlich arbeitenden Bandanlagen elektrochemisch instabil werden und sich zumindest teilweise zersetzen. Die bekannten anorganischen Zusätze wie Phosphor-, Chrom- oder Borsäure haben den Nachteil, daß lokal die beabsichtigte Schutzwirkung häufig zusammenbricht und dort dann einzelne, besonders ausgeprägte Narben entstehen.
- 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 Aufräuhung 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,
- 20 - aus der DE-C 695 182 Flußsäure oder ihre Salze bei der Herstellung von Laufflächen auf Aluminiumkolben oder -zylindern,
- 25 - aus der DE-A 14 96 825 Salze der Borfluorwasserstoffsäure (HBF_4) in nahezu gesättigter Lösung bei der anodischen Behandlung von metallischen Werkstücken, wobei konkret nur ein Stahlblech behandelt wird; in einem Vergleichsbeispiel wird auch NaF eingesetzt,
- 30 - aus der DE-A 16 21 090 (= GB-A 1 166 901) Siliciumfluorwasserstoffsäure (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,

- 5 - aus der DE-A 16 21 115 (US-A 3 632 486 und US-A 3 766 043) wäßrige Flußsäure bei der Aufrauung von Aluminiumbändern für dekorative Verkleidungen oder Druckplatten unter anodischer Schaltung des Aluminiums,
- 10 - aus der DE-B 24 33 491 (GB-A 1 427 909) fluoridierte anionaktive Tenside (z. B. 2-Perfluorhexyl-ethan-1-sulfonsäure neben einer Säure wie Salzsäure bei der Ausbildung einer "eidechsenhautartigen" Oberfläche auf Aluminium unter Einfluß von Wechselstrom; die so erzielbare Oberfläche soll für ein dekoratives Aussehen
- 15 von Aluminiumoberflächen dienen, und
- 20 - aus der JP-A 17 580/80 ein Gemisch aus Salzsäure und Alkalimetallhalogeniden bei der Herstellung von Druckplattenträgern aus Al, wobei in den Beispielen jedoch ausschließlich NaCl als Halogenid zum Einsatz kommt.

Die aus den vorstehenden Druckschriften bekannten Elektrolyten führen jedoch ebenso wenig (siehe auch Vergleichsbeispiele weiter unten) wie die übrigen bisher bekannten

25 Mischelektrolyte auf der Basis von wäßrigen HCl-Lösungen bei verschiedensten Rauhtiefen zu Oberflächen, wie sie von modernen Druckplattenträgermaterialien erwartet werden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium

30 für Druckplattenträger vorzuschlagen, das es ermög-

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 -

licht, eine gleichmäßig aufgerauhte Oberflächentopographie bei einer großen Bandbreite in den mittleren Rauhtiefewerten zu erzielen.

- 5 Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt an HCl und einer weiteren anorganischen Säure unter der Einwirkung von
- 10 Wechselstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Säure Flußsäure (HF) eingesetzt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wäßrige Elektrolytlösung 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 3 Gew.-%, an HCl und 0,05
- 15 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,0 Gew.-% an HF.

Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß aufzurauhende Material zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen

20 Gehalt von mehr als 98,5 Gew.-% an Al und Anteile an Si, Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumträgermaterialien können auch noch, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, vor der elektrochemischen Stufe mechanisch

25 (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittel-Behandlungen) aufgerauht werden. Alle Verfahrensstufen können diskontinuierlich mit Platten oder Folien durchgeführt werden, sie werden aber bevorzugt kontinuierlich mit Bändern durchgeführt.

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 -

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
5 Stromdichte zwischen 3 und 200 A/dm², die Verweilzeit 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 durch-
10 geführten Verfahren liegen die erforderlichen Stromdichten eher im unteren Teil und die Verweilzeiten eher im oberen Teil der jeweils angegebenen Bereiche, auf die Strömung des Elektrolyten kann dabei auch verzichtet werden. Als Stromart wird meistens normaler Wechselstrom
15 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
20 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 beiden Säuren noch Aluminiumionen in Form von Aluminiumsalzen, insbesondere AlCl_3 oder AlF_3 , zugesetzt werden.
25 den.

Die Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit
30 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 einer nachfolgenden Anodisierstufe sind auch solche nicht-elektrochemischen Behandlungen bekannt, die im wesentlichen 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.

Nach dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Aufrauhverfahren kann sich dann bevorzugt in einer weiteren anzuwendenden Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums anschließen, um beispielsweise die Abrieb- und die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu verbessern. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden; insbesondere werden H_2SO_4 und H_3PO_4 allein, in Mischung und/oder in einem mehrstufigen Anodisierprozeß 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

- 11 -

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

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

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 -

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965
5 beschrieben werden: die Chromate und Dichromate enthaltenden Kolloidschichten (Kosar, Kapitel 2); die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die
10 photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7). Zu den
15 geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze,
20 Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:
25

positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naphthochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermolekular
30 lar sein können, als lichtempfindliche Verbindung ent-

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

- 13 -

haltende Reproduktionsschichten, die beispielsweise in
den DE-C 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233,
1 109 521, 1 144 705, 1 118 606, 1 120 273, 1 124 817
und 2 331 377 und den EP-A 0 021 428 und 0 055 814

5 beschrieben werden;

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

15

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

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

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

- 14 -

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

5

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

15

negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cycloalkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

20

Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z.B. in den DE-C 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die erfindungsgemäß hergestellten Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hoch-lichtempfindliche, elektrophotographisch-arbeitende Druckplatten entstehen.

25

Die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten

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 -

Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bild-
mäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der
Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, beispielsweise
einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die ge-
5 wünschte Druckform überführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren vereinigt u.a. folgende
Vorteile:

- 10 - Die Verfahrensprodukte weisen eine gleichmäßige Ober-
 flächentopographie auf, eine Eigenschaft, die sowohl
 die Stabilität der Druckauflage von aus diesen Träger-
 materialien hergestellten Druckformen als auch die
 Wasserführung beim Drucken positiv beeinflußt.
- 15 - Es treten - verglichen mit reinen Salzsäureelektroly-
 ten - weniger häufig "Narben" (= mit der Umgebungsauf-
 rauhung verglichen markante Vertiefungen) auf, diese
 können sogar vollständig unterdrückt sein.
- 20 - Zur Erzielung der genannten Oberflächeneigenschaften
 ist kein großer apparativer Aufwand erforderlich, und
 diese Eigenschaften sind über einen großen Bereich der
 Raustufe zu realisieren.
- 25 - Das Verfahren ermöglicht auch die Bildung von beson-
 ders flach und gleichmäßig aufgerauhten Oberflächen,
 eine Eigenschaftskombination, die mit den bekannten
 Elektrolyten nicht in diesem Umfang zu erzielen ist.

30

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

- 16 -

- Eine Aufrauung in einem reinen Flußsäureelektrolyten oder in Mischelektrolyten mit einem Gehalt an Salzsäure und Halogeniden (z. B. Alkalimetallfluorid, -bromid oder -chlorid) führt - wie die nachfolgenden Vergleichsbeispiele zeigen - nicht zu der erfindungsgemäß erreichbaren Oberflächenqualität, denn beide Varianten führen zu ungleichmäßig aufgerauhten Oberflächen.
- Der Mischelektrolyt im erfindungsgemäßen Verfahren ist elektrochemisch stabil, d.h. es findet bei hoher Strombelastung (Spannung) keine Zersetzung statt.

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 cm³.

Beispiele 1 bis 28 und Vergleichsbeispiele VI bis V29

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 Aufrauung erfolgt in den aus den folgenden Tabellen jeweils ersichtlichen Elektrolytsystemen und unter den dort aufgeführten Bedingungen. Nach der Aufrauung wird eine anodische Oxidation in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an H₂SO₄ und Al³⁺-Ionen bis zu einem Schichtgewicht von 3,0 g/m² durchgeführt.

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 -

Die Einordnung in die Qualitätsklassen (Oberflächentopographie) erfolgt durch visuelle Beurteilung unter dem Mikroskop, wobei einer homogen-aufgerauhten und narbenfreien Oberfläche die Qualitätsstufe "1" (bester Wert) zugeteilt wird. Einer Oberfläche mit dicken Narben einer Größe von mehr als 100 µm oder einer extrem ungleichmäßig aufgerauhten bzw. fast walzblanken Oberfläche wird die Qualitätsstufe "10" (schlechtester Wert) zugeteilt. Dazwischenliegende Qualitäten werden mit "2" bis "9" bewertet. Die Beispiele 1 bis 28 und die Vergleichsbeispiele V1 bis V22 werden mit symmetrischem Wechselstrom einer Frequenz von 50 Hz durchgeführt, wobei die eine Elektrode das Aluminiumblech und die andere eine Graphitplatte ist. In den Vergleichsbeispielen V23 bis V26 wird mit Gleichstrom gearbeitet und das Aluminiumblech als Kathode geschaltet, in den Vergleichsbeispielen V27 bis V29 wird das Aluminium als Anode geschaltet; die Graphitplatte ist dann jeweils die Gegenelektrode.

20

25

30

0150464

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 -

Tabelle I

5	Bei- spiel Nr.	Konzentration des wäßrigen Elektrolyten in % an		Strom- dichte (A/dm ²)	Aufrauh- zeit (sec)	Quali- täts- klasse
		HCl	HF			
	1	3,00	0,12	100	12	2-3
	2	3,00	0,12	100	15	1
10	3	3,00	0,2	100	12	2-3
	4	3,00	0,2	100	15	1-2
	5	2,22	0,12	60	25	2
	6	2,22	0,12	100	9	1
	7	2,22	0,12	100	15	1-2
15	8	2,22	0,2	60	25	2
	9	2,22	0,2	100	9	1
	10	2,22	0,2	100	12	1
	11	2,22	0,2	100	15	1
	12	2,00	0,2	60	20	2
20	13	2,00	0,2	60	25	1-2
	14	2,00	0,2	70	13	1-2
	15	2,00	0,2	70	17	1
	16	2,00	0,2	70	21	1
	17	2,00	0,2	80	11	1
25	18	2,00	0,2	80	15	1
	19	2,00	0,2	80	19	1
	20	2,00	0,2	90	10	1
	21	2,00	0,2	90	13	2
	22	2,00	0,2	100	9	1-2
30	23	2,00	0,2	100	12	1
	24	2,00	0,5	100	15	1-2

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

- 19 -

Tabelle II

Bei- spiel	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten			Strom- dichte (A/dm ²)	Aufrauh- zeit (sec)	Rauh- tiefe R _z (µm)	Qualitäts- klasse
	Menge HCl (mol/l)	Zusatz	Menge des Zusatzes (mol/l)				
Nr.							
25	0,55 ⁺)	HF	0,1 ⁺⁺)	60	25	3,5	1
26	0,55	HF	0,1	70	17	2,0	2
27	0,55	HF	0,1	80	19	3,4	1-2
28	0,55	HF	0,1	100	9	2,4	1-2
V 1	0,55	NaF	0,1	60	25	2,3	6
V 2	0,55	NaF	0,1	70	17	2,3	6
V 3	0,55	NaF	0,1	80	19	2,3	8
V 4	0,55	NaF	0,1	100	9	2,3	7
V 5	0,65	NaF	0,1	60	25	2,4	6-7
V 6	0,65	NaF	0,1	70	17	2,2	6
V 7	0,65	NaF	0,1	80	19	2,6	5
V 8	0,65	NaF	0,1	100	9	1,7	6
V 9	0,55	NaCl	0,1	60	25	4,3	5
V10	0,55	NaCl	0,1	70	17	4,2	5
V11	0,55	NaCl	0,1	80	19	6,4	4
V12	0,55	NaCl	0,1	100	9	3,6	6

<sup>+) 0,55 Mol HCl pro 1 entsprechen 2,0 %
^{++) 0,1 Mol HF pro 1 entsprechen 0,2 %}</sup>

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

Tabelle II (Fortsetzung)

Bei- spiel	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten			Strom- dichte (A/dm ²)	Aufrau- zeit (sec)	Rauh- tiefe R _z (µm)	Qualitäts- klasse
	Menge HCl (mol/l)	Zusatz	Menge des Zusatzes (mol/l)				
Nr.							
V13	0,55	NaBr	0,1	60	25	6,0	6
V14	0,55	NaBr	0,1	70	17	5,1	7
V15	0,55	NaBr	0,1	80	19	6,5	5
V16	0,55	NaBr	0,1	100	9	4,6	6
V17	0,55	-	-	60	25	4,3	4
V18	0,55	-	-	70	17	4,3	5
V19	0,55	-	-	80	19	6,1	5
V20	0,55	-	-	100	9	3,8	5
V21	-	HF	0,55	60	25	1,9	8 ⁺)
V22	-	HF	0,55	10	150	1,8	8 ⁺)
V23	-	HF	1,0	10	30	1,9	8 ⁺)
V24	-	HF	1,0	10	150	2,2	8 ⁺)
V25	-	HF	1,0	30	50	2,9	6
V26	-	HF	1,0	70	21	2,8	7
V27	-	HF	1,0	10	150	2,2	4-5
V28	-	HF	1,0	30	50	3,0	5
V29	-	HF	1,0	50	30	3,2	6

+) = fast walzblank

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

- 21 -

Beispiel 29

Auf eine elektrochemisch in einem Elektrolyten mit einer
Konzentration von 20 g/l an HCl (2%) und 2 g an HF (0,2%)
mit einer Stromdichte von 87,5 A/dm² während 20 sec mit
5 Wechselstrom aufgerauhte und in H₂SO₄ anodisch oxidierte
Aluminiumfolie wird die folgende positiv-arbeitend licht-
empfindliche Lösung aufgebracht:

10 6,60 Gew.-Teile Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Er-
weichungsbereich 105 bis 120 °C nach DIN
53 181)

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

15 0,60 Gew.-Teile 2,2'-Bis- naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)
-sulfonyloxy-(5) -dinaphthyl-(1,1')-
methan

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

20 0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,

91,36 Gew.-Teile Gemisch aus 4 Vol.-Teilen Ethylenglykol-
monomethylether, 5 Vol.-Teilen Tetra-
hydrofuran und 1 Vol.-Teil Essigsäure-
butylester.

25

Nach der bildmäßigen Belichtung und Entwicklung in einer
wäßrigen Na₂SiO₃, Na₃PO₄ und NaH₂PO₄ enthaltenden Lösung
druckt eine aus dieser Platte hergestellte Druckform eine
Auflage von 110.000.

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

- 22 -

Vergleichsbeispiel V30

Eine analog Beispiel 29 in einem wäßrigen Elektrolyten mit einem Gehalt an HCl von 20 g/l ohne Zusatz von HF aufgerauhte, anodisch oxidierte, beschichtete und kopier-
5 te Platte hat als Druckform eine Auflage von 90.000 Drucken.

Beispiel 30

Ein gemäß Beispiel 29 vorbereitetes Aluminiumblech wird
10 bei 40 °C während 30 sec in eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 5 g/l an Polyvinylphosphonsäure getaucht und anschließend mit vollentsalztem Wasser abgespült und getrocknet. Zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte wird das Blech mit folgender negativ-arbeitender
15 lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol
3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat
und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenyl-
20 ether, ausgefällt als Mesitylensulfonat,
3,40 Gew.-Teile 85%ige wäßrige H_3PO_4
3,00 Gew.-Teile eines modifizierten Epoxidharzes, erhalten durch Umsetzen von 50 Gew.-Teilen
eines Epoxidharzes mit einem Molgewicht
25 unterhalb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen
Benzoessäure in Ethylenglykolmonomethyl-
ether in Gegenwart von Benzyltrimethyl-
ammoniumhydroxid,
0,44 Gew.-Teile feingemahlene Heliogenblau G (C.I.
30 74 100)

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 -

62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
8,00 Vol.-Teile Butylacetat.

- 5 Nach der bildmäßigen Belichtung und einer zügigen und
schleierfreien Entwicklung mit einer wäßrigen Lösung
eines Gehalts an Na_2SO_4 , MgSO_4 , H_3PO_4 , einem nichtioni-
schen Tensid, Benzylalkohol und n-Propanol wird beim
Drucken mit der Druckform eine sehr gute Farb-Wasser-
10 Balance und eine hervorragende Schichthaftung festge-
stellt. Die Auflagenhöhe beträgt etwa 180.000.

28

15

20

25

30

0150464

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/K002

- 24 -

20. Dezember 1984

WLK-Dr.-I.-wf

Patentansprüche

- 1 Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Alumi-
5 nium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in
einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt
an HCl und einer weiteren anorganischen Säure unter
der Einwirkung von Wechselstrom, dadurch gekennzeichnet,
daß als anorganische Säure Flußsäure (HF) einge-
10 setzt wird.
- 2 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Mischelektrolyt 0,5 bis 10 Gew.-% an HCl und 0,05
bis 5 Gew.-% an HF enthält.
15
- 3 Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der Mischelektrolyt 0,8 bis 3,0 Gew.-% an HCl
und 0,1 bis 1,0 Gew.-% an HF enthält.

20

94

25

30