

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 85104603.7

⑥ Int. Cl.⁴: **C 25 F 3/04**
B 41 N 1/08

⑱ Anmeldetag: 16.04.85

⑳ Priorität: 25.04.84 DE 3415338

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

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.11.85 Patentblatt 85/48

⑧ Erfinder: **Mohr, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.**
Mainstrasse 5
D-6229 Schlangenbad 5(DE)

⑧ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

⑤ Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger in einem wässrigen Mischelektrolyten.

⑥ Bei der elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger wird eine wässrige Mischelektrolytlösung eingesetzt, die Salzsäure (HCl) und als weitere Komponente mindestens eine Halogenalkansäure enthält, deren allgemeine Formel $\text{Hal}_x \text{H}_{y-x} \text{C}_z \text{COOH}$ ist, in der Hal ein Halogenatom, z eine ganze Zahl von 1 bis 5, $y = 2z + 1$ und x eine ganze Zahl von 1 bis y bedeuten. Die Lösung enthält insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% an HCl und 0,1 bis 8,0 Gew.-% an Halogenalkansäure (n) wie Monochloressigsäure oder Trifluoressigsäure. Die besonders gleichmäßig aufgerauten Trägermaterialien werden bei der Herstellung von Offsetdruckplatten verwendet.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K031

15. April 1985
WLK-Dr.-I.-ch

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
- 15 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-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

difizierungsarten angewandt, insbesondere eine Kombination aus elektrochemischer Aufrauhung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Hydrophilierungsstufe. Das Aufrauhen wird beispielsweise in
 5 wäßrigen Säuren wie wäßrigen HCl- oder HNO₃-Lösungen, in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl- oder Al(NO₃)₃-Lösungen oder auch in Kombinationen dieser Komponenten unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt. Die so erzielbaren Rauhtiefen (angegeben beispielsweise
 10 als mittlere Rauhtiefen R_z) der aufgerauhten 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 Einzelmeßstrecken.
 15

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
 20 (bzw. Entschichten bei elektrophotographisch arbeitenden Reproduktionsschichten) werden auf der Druckplatte 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

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 3 -

In dem Aufsatz "The Alternating Current Etching of Aluminium 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 Verfahrensparameter 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 voranzusetzen. 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 -

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

- 5 - die DE-B 23 27 764 (= US-A 3 887 447) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstromaufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,2 bis 2 % an HCl und 0,15 bis 1,5 % an H_3PO_4 ,
- 10 - die DE-A 27 08 669 (= US-A 4 052 275) nennt als Elektrolytlösung bei der Aufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,75 bis 3,5 % an HCl und 0,2 bis 1 % an Weinsäure [2,3-Dihydroxybutandisäure (1,4)],
- 15 - die DE-A 28 16 307 (= US-A 4 172 772) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstromaufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,2 bis 1,7 % an HCl und 0,5 bis 4 % an einer Alkansäure von C_1 bis C_4 (insbesondere Essigsäure = Ethansäure),
- 20 C_1 bis C_4 (insbesondere Essigsäure = Ethansäure),
- die DE-A 31 27 329 (= US-A 4 367 124) nennt als Elektrolytlösung bei der Aufrauhung von Aluminiumträgermaterialien für Druckplatten wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,35 bis 3,5 % an HCl und 0,001 bis 2 % an einer β -Dicarbonylverbindung wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester, und
- 25 Gehalts von 0,35 bis 3,5 % an HCl und 0,001 bis 2 % an einer β -Dicarbonylverbindung wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester, und
- die EP-B 0 036 672 (= US-A 4 339 315) nennt als Elektrolytlösung bei der Aufrauhung von Aluminiumträger-
- 30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 6 -

- materialien für Druckplatten wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,1 bis 1,0 Mol/l an HCl und 0,01 bis 1 Mol/l an Citronen- oder Äpfelsäure [3-Hydroxypentantrisäure (1,3,5) und 2-Hydroxybutandisäure (1,4)],
- 5
- die DE-B 22 18 471 (= US-A 3 755 116) nennt den Zusatz antikorrosiver Mittel - wozu Monoamine, Diamine, aliphatische Aldehyde, Carbonsäureamide wie Acetamid,
- 10 Harnstoff, Chromsäure und nichtionische Tenside wie Polyethylenglykolether oder -ester gezählt werden - zu einem wäßrigen Salzsäureelektrolyten für die Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger.
- 15 Die bisher bekannten organischen Zusätze zu wäßrigen Säureelektrolyten wie HCl- oder HNO₃-Lösungen haben den Nachteil, 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
- 20 Phosphor-, Chrom- oder Borsäure haben den Nachteil, daß lokal die beabsichtigte Schutzwirkung häufig zusammenbricht und dort dann einzelne, besonders ausgeprägte Narben entstehen.
- 25 Die bisher bekannten komplexierend wirkenden Zusätze beschleunigen in der Regel durch "Wegfangen" von freigesetzten Al³⁺-Ionen die Auflösung des Aluminiums und führen dadurch zur Verstärkung des Aufrauhangriffs; dies
- 30 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 inhibierend wirkenden Zusätze bewirken zwar in der Regel, daß
5 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. zusammenbrechen kann; dies führt dann zu tiefen Löchern in einer
10 sonst flach und gleichmäßig aufgerauhten Oberfläche. Trägermaterialien mit solchen Fehlstellen sind aber für lithographische Zwecke ungeeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein
15 Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger vorzuschlagen, das es ermöglicht, eine gleichmäßig aufgerauhte Oberflächentopographie bei einer großen Bandbreite in den mittleren Rauhtiefewerten zu erzielen und lange Badstandzeiten zu realisieren.

20 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 mindestens einer organischen Carbonsäure unter der Einwirkung
25 von Wechselstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die organische Carbonsäure eine Halogenalkansäure der allgemeinen Formel
Hal_x H_{y-x} C_z -COOH ist, in der Hal ein Halogenatom, z
30 eine ganze Zahl von 1 bis 5, y = 2z+1 und x eine ganze Zahl von 1 bis y bedeuten.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wäßrige Elektrolytlösung 0,5 bis 10,0 %, insbesondere 0,8 bis 5,0 % an HCl und 0,1 bis 8,0 %, insbesondere 0,2 bis 5,0 %, an Halogenalkansäure(n).

5

Von den unter die allgemeine Formel fallenden Säuren werden die Abkömmlinge der Essigsäure (Ethansäure mit $z = 1$) und Propionsäure (Propansäure mit $z = 2$) bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, es
10 sind aber auch solche der Buttersäure (Butansäure mit $z = 3$), Valeriansäure (Pentansäure mit $z = 4$) und Capronsäure (Hexansäure mit $z = 5$) möglich; weiterhin werden in der allgemeinen Formel beim Index x die ganzen Zahlen von 1 bis 3 bevorzugt und unter den Halogenen (Fluor, Chlor, Brom und Jod) F und Cl. Beispiele
15 für unter die allgemeine Formel fallenden Verbindungen sind Mono-, Di- und Trichloressigsäure (Mono-, Di- und Trichlorethansäure), Mono- und Tribromessigsäure (Mono- und Tribromethansäure), Trifluoressigsäure
20 (Trifluoethansäure), α -Chlor-propionsäure (2-Chlor-propansäure), β -Chlorpropionsäure (3-Chlor-propansäure), α -Chlorcapronsäure [2-Chlor-hexansäure (1)], Monojodessigsäure (Monojodethansäure) oder β -Chlorbuttersäure [3-Chlor-butansäure (1)], in denen dann $x = 1, 2$ oder 3
25 und $z = 1, 2, 3$ oder 5 bedeuten.

Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß aufzurauhende 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

- 9 -

- Fe, Ti, Cu und Zn aufweisen. Diese Aluminiumträgermaterialien können auch noch, gegebenenfalls nach einer Vorreinigung, vor der elektrochemischen Stufe mechanisch (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.
- 10 Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter, insbesondere bei kontinuierlicher Verfahrensführung, in der elektrochemischen Aufrauhestufe in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60° C, die Stromdichte zwischen 3 und 200 A/dm², die Verweilzeit
- 15 eines aufzurauhenden Materialpunkts im Elektrolyten zwischen 1 und 300 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 100 cm/sec; beim diskontinuierlich durchgeführten Verfahren liegen die erforderlichen Stromdichten eher im unteren Teil und die Verweilzeiten eher im
- 20 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
- 30 mittlere Rauhtiefe R_z der aufgerauhten Oberfläche liegt

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

- 10 -

dabei im Bereich von 1 bis 15 μm , insbesondere von 1,5 bis 8,0 μm . Dem wäßrigen Elektrolyten können auch neben HCl und mindestens einer der Halogencarbonsäuren noch Aluminiumionen in Form von Aluminiumsalzen, insbesondere
5 0,5 bis 5,0 % an AlCl_3 zugesetzt werden.

Die Vorreinigung umfaßt beispielsweise die Behandlung mit wäßriger NaOH-Lösung mit oder ohne Entfettungsmittel und/oder Komplexbildnern, Trichlorethylen, Aceton, Methanol
10 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
15 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 Behand-
20 lungsstufe 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 ge-
25 bildeten Belägen ("Schmant") oder einfach zur Entfernung von Elektrolytresten dienen; im Einsatz sind für diese Zwecke beispielsweise verdünnte wäßrige Alkalihydroxidlösungen oder Wasser.

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

Nach dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Aufrauhsverfahren 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 , $H_2C_2O_4$, 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.

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 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 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 der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

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

- 12 -

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

Neben den auf vielen Gebieten verwendeten Silberhalogenide enthaltenden Schichten sind auch verschiedene andere bekannt, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965 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 licht-

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 -

empfindlichen Substanzen können diese Schichten selbst-
verständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze,
Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere kön-
nen die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbind-
5 dungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsge-
mäßigen Verfahren hergestellten Trägermaterialien einge-
setzt werden:

positiv-arbeitende, o-Chinondiazide, insbesondere o-Naph-
10 thochinondiazide wie Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sul-
fonsäureester oder -amide, die nieder- oder höhermoleku-
lar sein können, als lichtempfindliche Verbindung ent-
haltende Reproduktionsschichten, die beispielsweise in
15 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 Kondensa-
20 tionsprodukten aus aromatischen Diazoniumsalzen und Ver-
bindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Konden-
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,
25 den US-A 2 679 498 und 3 050 502 und der GB-A 712 606
beschrieben werden;

negativ-arbeitende, Mischkondensationsprodukte aroma-
tischer Diazoniumverbindungen enthaltende Reproduktions-
30 schichten, beispielsweise nach der DE-C 20 65 732, 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
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

- 14 -

Produkte mit mindestens je einer Einheit aus a) einer kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumsalzverbindung und b) einer kondensationsfähigen Verbindung wie einem Phenolether oder einem aromatischen Thioether, verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen 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 bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine monomere oder polymere Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z. B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten;

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;

negativ-arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt oder eine organische Azidverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Poly-

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 -

meres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cyclo-
alkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z.B.
5 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-
durch hoch-lichtempfindliche, elektrophotographisch-
arbeitende Druckplatten entstehen.

10

Die aus den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herge-
stellten Trägermaterialien erhaltenen beschichteten
Offsetdruckplatten werden in bekannter Weise durch bild-
mäßiges Belichten oder Bestrahlen und Auswaschen der
15 Nichtbildbereiche mit einem Entwickler, beispielsweise
einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung, in die ge-
wünschte Druckform überführt.

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

- Die Verfahrensprodukte weisen eine gleichmäßige Ober-
flächentopographie auf, eine Eigenschaft, die sowohl
die Stabilität der Druckauflage von aus diesen Träger-
25 materialien hergestellten Druckformen als auch die
Wasserführung beim Drucken positiv beeinflusst.

- Es treten - verglichen mit reinen Salzsäureelektroly-
ten - weniger häufig "Narben" (= mit der Umgebungsauf-
30 rauhung verglichen markante Vertiefungen) auf, diese
können sogar vollständig unterdrückt sein.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 16 -

- 5 - Gegenüber dem Einsatz einer nichthalogenierten Carbon-
säure (siehe auch Vergleichsversuche weiter unten)
können geringere Konzentrationen an Halogencarbonsäure
wirksam sein, die Oberfläche ist gleichmäßiger aufge-
raut und es wird weniger Belag gebildet.
- 10 - Zur Erzielung der genannten Oberflächeneigenschaften
ist kein großer apparativer Aufwand erforderlich, und
diese Eigenschaften sind über einen großen Bereich der
Rauhstufe zu realisieren.
- 15 - Das Verfahren ermöglicht auch die Bildung von beson-
ders flach und gleichmäßig aufgerauten Oberflächen,
eine Eigenschaftskombination, die mit den bekannten
Elektrolyten nicht in diesem Umfang zu erzielen ist.
- 20 - Der Mischelektrolyt im erfindungsgemäßen Verfahren ist
elektrochemisch stabil, d.h. es findet auch bei
höherer Strombelastung (Spannung) praktisch keine Zer-
setzung statt.

In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden
Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes be-
merkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-Tei-
25 len im Verhältnis von g zu cm^3 .

Beispiele 1 bis 21 und Vergleichsbeispiele V1 bis V17
Ein Aluminiumblech wird zunächst während 60 sec in einer
wässrigen Lösung eines Gehalts von 20 g NaOH pro l bei
30 Raumtemperatur gebeizt und anschließend durch kurzes

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 -

Tauchen in einer dem Aufrauelektrolyten entsprechenden Lösung von evtl. vorhandenen Alkaliresten befreit. Die Aufrauhung erfolgt in den aus den folgenden Tabellen jeweils ersichtlichen Elektrolytsystemen und unter den dort
5 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.

- 10 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
15 Größe von mehr als $100 \text{ } \mu\text{m}$ oder einer extrem ungleichmäßig aufgerauhten bzw. fast walzblanken Oberfläche wird die Qualitätsstufe "10" (schlechtester Wert) zugeteilt. Dazwischenliegende Qualitäten werden mit "2" bis "9" bewertet. Alle Beispiele und die Vergleichsbeispiele werden
20 mit symmetrischem Wechselstrom einer Frequenz von 50 Hz durchgeführt, wobei die eine Elektrode das Aluminiumblech und die andere eine Graphitplatte ist.

25

30

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

30	Bei- spiel	Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten		Strom- dichte (A/dm ²)	Aufrauh- zeit (sec)	Rauh- tiefe Rz (µm)	Quali- täts- klasse
			Menge HCl (%)	Menge des Zusatzes (%)				
5	V 1		1,2	-	40	15	4,29	4
	V 2		1,2	-	60	10	4,03	4
	V 3		1,2	-	80	8	4,97	5
	V 4		1,2	-	100	6	5,45	4
	V 5		1,2	-	40	20	5,14	4
	V 6		1,2	-	80	10	5,91	4
	V 7		1,2	-	100	8	6,76	5
	V 8		1,2	-	120	6	8,49	6
	V 9		1,2	-	40	25	6,21	4
	V10		1,2	-	80	12	7,88	6
	V11		1,2	-	120	8	8,03	7
	V12		1,2	-	40	38	8,13	6
	V13		1,2	CH ₃ COOH 2,0	80	8	4,57	4
	V14		1,2	CH ₃ COOH 2,0	100	10	6,69	5
	V15		1,2	CH ₃ COOH 2,0	60	10	3,83	3
	V16		1,2	CH ₃ COOH 5,0	80	8	4,20	3
	V17		1,2	CH ₃ COOH 5,0	100	10	6,41	4

Tabelle

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

5
10
15
20
25
30

Tabelle (Fortsetzung I)

Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten		Menge des Zusatzes (%)	Stromdichte (A/dm ²)	Aufrauhzeit (sec)	Rauhtiefe Rz (µm)	Qualitätsklasse
	Menge HCl	Zusatz					
1	1,2	ClCH ₂ COOH	0,5	60	10	3,71	2
2	1,2	ClCH ₂ COOH	0,5	80	10	4,97	2
3	1,2	ClCH ₂ COOH	0,5	100	10	6,22	3
4	1,2	ClCH ₂ COOH	2,0	80	8	3,80	2
5	1,2	ClCH ₂ COOH	2,0	100	10	5,47	3
6	1,2	ClCH ₂ COOH	5,0	100	10	5,04	3
7	1,2	Cl ₂ CHCOOH	0,5	80	10	4,27	2
8	1,2	Cl ₂ CHCOOH	2,0	100	10	4,48	3
9	1,2	Cl ₂ CHCOOH	5,0	60	18	5,43	4
10	1,2	Cl ₃ CCOOH	0,5	40	25	4,18	2
11	1,2	Cl ₃ CCOOH	0,5	60	10	3,06	1
12	1,2	Cl ₃ CCOOH	0,5	80	10	3,45	1
13	1,2	Cl ₃ CCOOH	1,0	100	10	3,96	2
14	1,2	Cl ₃ CCOOH	2,0	40	25	3,96	1
15	1,2	BrCH ₂ COOH	2,0	80	12	3,90	2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

5
10
15
20
25
30

Tabelle (Fortsetzung II)

Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten		Menge des Zusatzes (%)	Stromdichte (A/dm ²)	Aufrauhzeit (sec)	Rauhtiefe R _z (µm)	Qualitätsklasse
	Menge HCl (%)	Zusatz					
16	1,2	Br ₃ CCOOH	2,0	100	10	4,23	3
17	1,2	F ₃ CCOOH	0,2	60	10	2,81	1
18	1,2	F ₃ CCOOH	0,5	120	8	4,23	1
19	1,2	CH ₃ ClCHCOOH	2,0	100	10	5,49	3
20	1,2	ClCH ₂ CH ₂ COOH	2,0	100	10	5,68	4
21	1,2	C ₄ H ₉ ClCHCOOH	2,0	80	12	5,13	3

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 22

Ein gemäß Beispiel 12 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 H₃PO₄
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 feingemahlene Heliogenblau G (C.I.
74 100)
62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
25 30,60 Vol.-Teile Tetrahydrofuran und
8,00 Vol.-Teile Essigsäurebutylester

Nach der bildmäßigen Belichtung und einer zügigen und
schleierfreien Entwicklung mit einer wäßrigen Lösung
30 eines Gehalts an Na₂SO₄, MgSO₄, H₃PO₄, einem nichtioni-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

schen Tensid, Benzylalkohol und n-Propanol wird beim Drucken mit der Druckform eine sehr gute Farb-Wasser-Balance und eine hervorragende Schichthftung festgestellt.

5

Beispiel 23

Auf eine gemäß Beispiel 6 hergestellte und nach Beispiel 22 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)-sulfonsäurechlorid-(4),

0,08 Gew.-Teile Kristallviolett,

25

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

30

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 140.000.

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 -

Beispiel 24

Ein gemäß Beispiel 18 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.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K031

- 24 -

15. April 1985
WLK-Dr.-I.-ch

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Alumi-
5 nium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in
einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt
an HCl und mindestens einer organischen Carbonsäure
unter der Einwirkung von Wechselstrom, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die organische Carbonsäure eine Halogen-
10 alkansäure der allgemeinen Formel $\text{Hal}_x \text{H}_{y-x} \text{C}_z - \text{COOH}$
ist, in der Hal ein Halogenatom, z eine ganze Zahl von
1 bis 5, $y = 2z + 1$ und x eine ganze Zahl von 1 bis y
bedeuten.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Mischelektrolyt 0,5 bis 10,0 Gew.-% an HCl und 0,1
bis 8,0 Gew.-% an Halogenalkansäure(n) enthält.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß der Mischelektrolyt 0,8 bis 5,0 Gew.-% an HCl
und 0,2 bis 5,0 Gew.-% an Halogenalkansäure(n) enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel $z = 1$
25 oder 2, $x = 1$ bis 3 und Hal = F oder Cl bedeuten.
5. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 4 aufge-
rauhnten Trägermaterials bei der Herstellung von eine
strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offsetdruck-
30 platten.