(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 162 283**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **85104605.2**

(22) Anmeldetag: **16.04.85**

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

(30) Priorität: **25.04.84 DE 3415364**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.11.85 Patentblatt 85/48

(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)

(72) Erfinder: **Frass, Werner, Dr. Dipl.-Chem.**
Erbsenacker 37
D-6200 Wiesbaden-Naurod(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 Salzsäure (HCl) und als weiteren anorganischen Elektrolyten mindestens eine Verbindung aus der Gruppe kondensierte Phosphorsäuren, Amidosulfonsäure und deren wasserlösliche Alkalimetall- oder Ammoniumsalze enthält. Die Lösung enthält insbesondere 0,5 bis 10 Gew.–% am HCl und 0,05 bis 5 Gew.–% an dem weiteren anorganischen Elektrolyten (zum Beispiel Di- oder Polyphosphorsäure). Die besonders gleichmäßig aufgerauhten Trägermaterialien werden bei der Herstellung von Offsetdruckplatten verwendet.

EP 0 162 283 A2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

84/K032

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

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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger, das mit Wechselstrom in einem wäßrigen Mischelektrolyten durchgeführt wird.

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 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 Druckplatten wird oftmals eine Kombination der genannten Mo-

difizierungsarten angewandt, insbesondere eine Kombination aus elektrochemischer Aufrauhung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Hydrophilierungsstufe. Das Aufrauhen wird beispielsweise in wäßrigen Säuren wie wäßrigen HCl- oder HNO_3-Lösungen, in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl- oder $Al(NO_3)_3$-Lösungen oder auch in Kombinationen dieser Komponenten unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt. Die so erzielbaren Rauhtiefen (angegeben beispielsweise als mittlere Rauhtiefen R_z) der aufgerauhten Oberfläche liegen im Bereich von etwa 1 bis 15 /um, insbesondere im Bereich von 2 bis 8 /um. Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 in der Fassung vom Oktober 1970 ermittelt, die Rauhtiefe R_z ist dann das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken.

Die 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 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 Parameter einen Einfluß, wofür beispielhaft die folgenden Ausführungen zum Stand der Technik stehen mögen:

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, 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 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° C und 90°C zeigt einen verändernden Einfluß erst ab etwa 50°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 A/dm^2 ergibt mit steigender Stromdichte auch höhere Rauhigkeitswerte. 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 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 einer Beeinflussung der Topographie des aufgerauhten

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

Der Einsatz von wäßrigen HCl-Lösungen als Elektrolytlösung zum elektrochemischen Aufrauhen 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 Rauhigkeitsbereiches 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 erschwerten Bedingungen zu erzielen ist; beispielsweise müssen - was prozeßmäßig immer nur schwierig steuerbar ist - die Verfahrensparameter innerhalb sehr enger Grenzen gehalten werden.

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

- die DE-A 22 50 275 (= GB-A 1 400 918) nennt als Elektrolytlösung bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Alumi-

nium 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,

- 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,

- 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 % and HCl und 0,2 bis 1 % an Weinsäure [2,3-Dihydroxybutandisäure (1,4)],

- 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),

- 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 ß-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-

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-Hydroxy-pentantrisäure (1,3,5) und 2-Hydroxy-butandisäure (1,4)],

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

Die bisher bekannten organischen Zusätze zu wäßrigen Säureelektrolyten wie HCl- oder HNO_3-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 Phosphor-, Chrom- oder Borsäure haben den Nachteil, daß lokal die beabsichtigte Schutzwirkung häufig zusammenbricht und dort dann einzelne, besonders ausgeprägte Narben entstehen. So kann zum Beispiel der Zusatz von H_3PO_4 zu flach aufgerauhten Oberflächen führen, die jedoch den Nachteil vieler tiefer Einzellöcher haben.

Die bisher bekannten komplexierend wirkenden Zusätze beschleunigen in der Regel durch "Wegfangen" von freigesetzten Al^{3+}-Ionen die Auflösung des Aluminiums und füh-

ren dadurch zur Verstärkung des Aufrauhangriffs; dies führt jedoch oftmals dazu, daß keine zusätzlichen Lochkeime 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 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 sonst flach und gleichmäßig aufgerauhten Oberfläche. Trägermaterialien mit solchen Fehlstellen sind aber für lithographische Zwecke ungeeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung 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.

Die Erfindung geht aus von dem bekannten Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt an HCl und mindestens einem weiteren anorganischen Elektrolyten unter der Einwirkung von Wechselstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Elektrolyt eine Verbindung aus der Gruppe

kondensierte Phosphorsäuren, Amidosulfonsäure und deren wasserlösliche Alkalimetall- oder Ammoniumsalze ist. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wäßrige Elektrolytlösung 0,5 bis 10,0 %, insbesondere 0,8 bis 5,0 % an HCl und 0,05 bis 5,0 %, insbesondere 0,1 bis 2,0 %, an dem weiteren Elektrolyten.

Zu den kondensierten Phosphorsäuren gehören insbesondere Diphosphorsäure ($H_4P_2O_7$) und verschiedene Polyphosphorsäuren ($H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ mit beispielsweise n = 3 oder 6 oder $H_nP_nO_{3n}$ mit beispielsweise n = 6) und zu den Salzen Natriumsalze dieser Säuren wie Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7$), Natriumtripolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$), Natriumhexametaphosphat ($Na_6P_6O_{18}$) und Natriumhexapolyphosphat ($Na_8P_6O_{19}$).

Zu den geeigneten Grundmaterialien für das erfindungsgemäß aufzurauhende Material zählen solche aus Aluminium oder einer seiner Legierungen, die beispielsweise einen Gehalt von mehr als 98,5 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 (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.

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/dm^2, die Verweilzeit 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 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 /um, insbesondere von 1,5 bis 8,0/um. Dem wäßrigen Elektrolyten können auch neben HCl und mindestens einem der weiteren anorganischen Elektrolyte noch Aluminiumionen in Form von Aluminiumsalzen, insbesondere 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

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, $H_2C_2O_4$, 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.

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 lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile wie z. B. Harze, Farbstoffe oder Weichmacher enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägermaterialien eingesetzt werden:

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

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 beschrieben werden;

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;

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 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 Azidoverbindung und als Bindemittel ein hochmolekulares Polymeres mit seitenständigen Alkenylsulfonyl- oder Cycloalkenylsulfonylurethan-Gruppen enthalten.

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.

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 Salzsäureelektrolyten - weniger häufig "Narben" (= mit der Umgebungsaufrauhung verglichen markante Vertiefungen) auf, diese können sogar vollständig unterdrückt sein.

- Gegenüber dem Einsatz von H_3PO_4 (siehe auch Vergleichsversuche weiter unten) werden gleichmäßigere und flach aufgerauhte Oberflächenstrukturen erhalten, die weitgehend oder vollständig frei von einzelnen Narben (Löchern) sind.

- Zur Erzielung der genannten Oberflächeneigenschaften ist kein großer apparativer Aufwand erforderlich, und diese Eigenschaften sind über einen großen Bereich der Rauhstufe zu realisieren.

- 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.

- Der Mischelektrolyt im erfindungsgemäßen Verfahren ist elektrochemisch stabil, d.h. es findet auch bei höherer Strombelastung (Spannung) praktisch 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 cm^3.

Beispiele 1 bis 25 und Vergleichsbeispiele V1 bis V16

Ein Aluminiumblech wird zunächst während 60 sec in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 20 g NaOH pro 1 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 g/m^2 durchgeführt.

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 /um 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 mit symmetrischem Wechselstrom einer Frequenz von 50 Hz durchgeführt, wobei die eine Elektrode das Aluminiumblech und die andere eine Graphitplatte ist.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Tabelle

Beispiel Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wässrigen Elektrolyten				Stromdichte	Aufrauhzeit	Rauhtiefe R_z	Qualitätsklasse
	Menge HCl (%)	Zusatz	Menge des Zusatzes (%)		(A/dm²)	(sec)	(/um)	
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	H_3PO_4	0,5		60	10	2,76	5
V14	1,2	H_3PO_4	0,5		80	12	5,02	4
V15	1,2	H_3PO_4	1,0		100	10	5,00	6
V16	1,2	H_3PO_4	1,0		60	10	2,63	7

Tabelle (Fortsetzung I)

Beispiel Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten			Stromdichte	Aufrauhzeit	Rauhtiefe R_z	Qualitätsklasse
	Menge HCl (%)	Zusatz	Menge des Zusatzes (%)	(A/dm^2)	(sec)	(/um)	
1	1,2	Na5P3O10	0,1	100	6	3,15	2
2	1,2	Na5P3O10	0,2	80	5	3,13	1
3	1,2	Na5P3O10	0,2	100	4	3,07	2
4	1,2	Na5P3O10	0,2	60	10	3,16	2
5	1,2	Na5P3O10	0,2	40	25	5,72	1
6	1,2	Na5P3O10	0,2	60	17	5,62	2
7	1,2	Na6P6O18	0,2	100	4	3,82	2
8	1,2	Polyphosphorsäure	0,1	80	5	3,36	1
9	1,2	Polyphosphorsäure	0,1	80	8	4,21	2
10	1,2	Polyphosphorsäure	0,2	80	5	3,08	2
11	1,2	Polyphosphorsäure	0,2	60	10	3,98	1
12	1,2	Polyphosphorsäure	0,2	100	6	4,15	3
13	1,2	Polyphosphorsäure	0,5	80	10	4,22	2
14	1,2	Polyphosphorsäure	0,5	80	12	4,98	2
15	1,2	Polyphosphorsäure	0,5	100	10	5,14	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

Tabelle (Fortsetzung II)

Beispiel Nr.	Konzentration und Zusammensetzung des wässrigen Elektrolyten			Stromdichte	Aufrauhzeit	Rautiefe R_z	Qualitätsklasse
	Menge HCl (%)	Zusatz	Menge des Zusatzes (%)	(A/dm^2)	(sec)	(/um)	
16	1,2	$H_4P_2O_7$	0,1	80	10	5,46	3
17	1,2	$H_4P_2O_7$	0,1	100	10	5,73	2
18	1,2	$H_4P_2O_7$	0,2	100	8	5,05	3
19	1,2	$H_4P_2O_7$	0,2	80	12	6,11	3
20	1,2	$H_4P_2O_7$	0,2	80	15	6,72	3
21	1,2	H_2NSO_3H	0,2	80	8	3,84	1
22	1,2	H_2NSO_3H	0,2	60	17	5,09	1
23	1,2	H_2NSO_3H	1,0	60	10	3,72	2
24	1,2	H_2NSO_3H	1,0	80	8	3,86	1
25	1,2	H_2NSO_3H	1,0	100	10	5,34	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

Beispiel 26

Ein gemäß Beispiel 2 vorbereitetes Aluminiumblech wird 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 lichtempfindlicher Lösung beschichtet:

0,70 Gew.-Teile des Polykondensationsproduktes aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether, 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 unterhalb 1000 und 12,8 Gew.-Teilen Benzoesäure in Ethylenglykolmonomethylether in Gegenwart von Benzyltrimethylammoniumhydroxid,
0,44 Gew.-Teile feingemahlenes Heliogenblau G (C.I. 74 100)
62,00 Vol.-Teile Ethylenglykolmonomethylether,
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 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-Balance und eine hervorragende Schichthaftung festgestellt. Die Auflagenhöhe beträgt 200.000.

Beispiel 27

Auf eine gemäß Beispiel 15 hergestellte und nach Beispiel 26 nachbehandelte Aluminiumfolie wird die folgende positiv-arbeitende lichtempfindliche Lösung aufgebracht:

6,60 Gew.-Teile	Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich 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)-sulfonsäure-(4),
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)-sulfonsäurechlorid-(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.

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 160.000.

Beispiel 28

Ein gemäß Beispiel 23 erzeugtes Trägermaterial wird zur Herstellung einer elektrophotographisch arbeitenden Offsetdruckplatte mit folgender Lösung beschichtet:

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
0,02 Gew.-Teile	® Rhodamin FB
300,00 Gew.-Teile	Ethylenglykolmonomethylether

Die Schicht wird im Dunkeln mittels einer Corona auf etwa 400 V negativ aufgeladen. Die aufgeladene Platte wird in einer Reprokamera bildmäßig belichtet und anschließend mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler, der durch Dispergieren von 3,0 Gew.-Teilen Magnesiumsulfat in einer Lösung von 7,5 Gew.-Teilen Pentaerythritharzester 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 · 9 H_2O, 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 druckfertig.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in einer wäßrigen Mischelektrolytlösung mit einem Gehalt an HCl und mindestens einem weiteren anorganischen Elektrolyten unter der Einwirkung von Wechselstrom, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Elektrolyt eine Verbindung aus der Gruppe kondensierte Phosphorsäuren, Amidosulfonsäure und deren wasserlösliche Alkalimetall- oder Ammoniumsalze ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischelektrolyt 0,5 bis 10,0 Gew.-% an HCl und 0,05 bis 5,0 Gew.-% an dem weiteren Elektrolyten enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischelektrolyt 0,8 bis 5,0 Gew.-% an HCl und 0,1 bis 2,0 Gew.-% an dem weiteren Elektrolyten enthält.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kondensierte Phosphorsäure Diphosphorsäure oder eine Polyphosphorsäure ist.

5. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 4 aufgerauhten Trägermaterials bei der Herstellung von eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offsetdruckplatten.