

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **85107826.1**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 F 3/06**
B 41 N 1/08

②② Anmeldetag: **24.06.85**

③① Priorität: **04.07.84 DE 3424529**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.86 Patentblatt 86/2

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

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

⑦② Erfinder: **Pliefke, Engelbert, Dr., Dipl.-Chem.**
Fritz-Kalle-Strasse 34
D-6200 Wiesbaden(DE)

⑤④ **Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Stahlplatten zur Verwendung als Offsetdruckplattenträger sowie eine für das Verfahren geeignete Elektrolytlösung.**

⑤⑦ **Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Stahlplatten zur Verwendung als Offsetdruckplattenträger sowie eine für das Verfahren geeignete Elektrolytlösung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Elektrolytlösung für die elektrochemische Aufrauung von Stahlträgern für Offsetdruckplatten.

Die Behandlung erfolgt in einem Salzsäureelektrolyten, der wenigstens einen Netzmittelinhibitor enthält. Hierdurch wird unter weitgehender Vermeidung einer Narbenbildung eine gleichmäßige Oberflächentopographie der Platten erzielt.

Die aufgerauhten Platten sind korrosionsresistent und können direkt oder nach gegebenenfalls zusätzlich durchzuführenden Hydrophilierung beschichtet werden.

EP 0 167 087 A1

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

84/K 056

21. Juni 1985
WLK-Dr.Kn.-ch

Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Stahlplatten zur Verwendung als Offsetdruckplattenträger sowie eine für das Verfahren geeignete Elektrolytlösung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Stahlplatten zur Verwendung als Offsetdruckplatten, wobei neben einer gleichmäßigen Aufrauung der Oberfläche eine Korrosionsschutzwirkung erzielt
10 wird. Die Erfindung bezieht sich auch auf eine, für das Verfahren verwendbare Elektrolytlösung.

Offsetdruckplatten, die im folgenden einfachheitshalber als Druckplatten bezeichnet werden, bestehen in der
15 Regel aus einem Träger, auf dem mindestens eine strahlungsempfindliche Reproduktionsschicht aufgebracht ist, wobei diese entweder bei nicht vorbeschichteten Platten vom Verbraucher oder bei vorbeschichteten (vorsensibilisierten) Platten vom industriellen Hersteller auf den
20 Träger aufgebracht wird.

Als Druckplattenträger werden vorwiegend metallische Werkstoffe eingesetzt, wobei hauptsächlich Aluminium und dessen Legierungen Verwendung finden. Aber auch Trägerplatten aus normalem Kohlenstoffstahl oder aus Stahlle-
25 gierungen (Chromnickelstähle, Manganstähle etc.) kommen zur Anwendung.

Um bestimmte, für eine Druckplatte notwendige Eigenschaften, wie Haftungsvermögen gegenüber der Schicht,
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 -

Differenzierung von hydrophilen und hydrophoben Bereichen mit bestimmtem Verhalten, Korrosionseigenschaften, Härte der Oberfläche, die wichtig für die Druckauflage ist, zu erzielen, wird die Druckplatte im allgemeinen
5 einer Vorbehandlung unterworfen. Hierzu zählt beispielsweise die Modifizierung durch mechanische, chemische, elektrochemische Aufrauung, die auch Körnung oder Ätzung genannt wird, eine chemische oder elektrochemische Oxidation der Oberfläche, eine Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln oder eine Temperaturhärtung.
10

In den modernen, weitgehend kontinuierlich arbeitenden Hochgeschwindigkeitsanlagen der Hersteller von un- oder vorbeschichteten Druckplatten wird oftmals eine Kombi-
15 nation der genannten Modifizierungsarten angewendet.

Bei der Verwendung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen besteht die Modifizierung meist aus einer Kombination aus mechanischer und/oder elektrochemischer Aufrauung
20 und einer anodischen Oxidation, gegebenenfalls mit einer anschließenden Hydrophilierungsstufe.

Trägerplatten auf der Basis von Aluminium werden in großem Umfang verwendet und haben sich weitgehend bewährt,
25 wenn sie auch gegenüber Stahlplatten materialbedingt eine niedrigere mechanische Festigkeit und Abriebbeständigkeit aufweisen. Sie sind jedoch einer vorteilhaften magnetischen Befestigung auf den Druckzylindern nicht zugänglich. Die wünschenswerte Eigenschaft einer magnetischen Befestigung ist vor allem bei schnellaufenden
30 Rollenmaschinen von Interesse.

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 -

Um besonders diesen Nachteil der Druckplatten auf Aluminiumbasis zu beseitigen, ist man für bestimmte Anwendungszwecke beispielsweise dazu übergegangen, die Druckplattenträger als Mehrschichtplatten auszubilden.

5

Aus der DE-A 25 44 295 sind z.B. Mehrschichtplatten bekannt, die aus einem Basisträger aus Aluminium oder Stahl bestehen, auf dem aus zwei verschiedenen Metallen hergestellte, druckende und nicht druckende Bereiche vorhanden sind. Hauptsächlich sind die druckenden Bereiche aus Kupfer, die nicht druckenden aus Chrom hergestellt. Solche Mehrschichtplatten haben den Vorteil hinsichtlich der magnetischen Befestigung und besitzen Festigkeit, Knickbeständigkeit und Oberflächenhärte. Ein Nachteil der Mehrschichtplatten besteht jedoch allgemein u.a. in ihrer technisch komplizierten Herstellung.

Man benötigt für die Schichtherstellung genau eingestellte galvanische Bäder, deren Beseitigung Abwasserprobleme mit sich bringt und die zum großen Teil auch stark energieaufwendig in ihrer Verwendung sind. Außerdem müssen Haftmittel als Zwischenschichten aufgebracht werden, um die Haftfestigkeit der einzelnen Schichten untereinander und mit dem Basisträgermaterial zu gewährleisten. Diese Verfahrensweisen sind in der Realisierung technisch aufwendig, insbesondere auch deswegen, weil Mehrkomponentengemische in den Elektrolyten vorliegen, die weitgehend exakt aufeinander abgestimmt werden müssen. Außerdem besteht bei unsachgemäßer Lagerung und/oder Entwicklung auch eine gewisse Gefahr einer teilweisen Lockerung der Schichthaftung.

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 -

- Um die aufgezeigten Nachteile der Mehrschichtplatten zu vermeiden, wurde gemäß der DE-A 31 00 630 eine Druckplatte auf Stahlbasis entwickelt. Stahl als lithographisches Trägermaterial ist genügend hydrophil, um direkt Nichtbildstellenbereiche zu bilden, er hat jedoch den
5 Nachteil einer starken Korrosionsanfälligkeit. Um der Platte einen Korrosionsschutz zu geben, werden die Stahlplatten nach der elektrochemischen Aufrauhung in einer Chloridlösung mit einer inhibierenden Salzlösung, z.B.
10 einer Natriumnitritlösung, behandelt. Anschließend wird die Kopierschicht aufgebracht. Als Hydrophilierungsmittel werden Hexacyanoferrate bzw. -cobaltate eingesetzt. Solche Druckplatten haben gegenüber den vorher genannten Druckplatten den Vorteil der Festigkeit, der Knickbeständigkeit, der magnetischen Haftung in den Druckma-
15 schinen und einer gewissen Korrosionsbeständigkeit beim Lagern und/oder bei der Entwicklung der belichteten Platten und/oder beim Druckvorgang.
- 20 Ein gravierender Nachteil der Platten ergibt sich jedoch in der Aufrauhstufe. Je nach verwendeter Stahlqualität (Herstellung, Zusammensetzung) ist die Aufrauhung nicht gleichmäßig genug, wie sie bei einem Druckplattenträger, besonders im Hinblick auf die Haftfestigkeit der aufzu-
25 bringenden Kopierschicht, gewünscht wird. Die Auswertung durch Rauhtiefenmessungen zeigt bei den vorbeschriebenen Platten eine starke Ungleichmäßigkeit, wobei besonders die sogenannte Narbenbildung als ungünstige Oberflächenbeschaffenheit zu vermerken ist. Diese Narbenbildung
30 wird durch eine Lochfraßkorrosion hauptsächlich an vor-

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 -

handenen Fehlstellen des Ausgangsmaterials bewirkt. Hier-
durch sind ungünstige Ergebnisse hinsichtlich der Be-
schichtung und/oder der Entwicklung der Platte und damit
letztlich der Qualität des späteren Druckbildes nicht zu
5 vermeiden.

Es stellte sich somit die Aufgabe, ein Aufrauhverfahren
für einen Druckplattenträger auf Stahlbasis zu entwik-
keln, das zu einer Druckplatte führt, bei der die be-
10 kannten günstigen Eigenschaften des Stahlträgermaterials
mit einer verbesserten Oberflächenstruktur verbunden
sind. Das Verfahren soll ein Trägermaterial ergeben, bei
dem eine flächendeckende, homogenene Aufrauhung ohne
Narbenbildung erzielt wird, die korrosionsbeständig ist
15 und direkt oder nach einer gegebenenfalls zusätzlich
durchzuführenden Hydrophilierung beschichtet werden kann.

Gelöst wird die Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfah-
ren zur elektrochemischen Aufrauhung von Druckplatten-
20 trägern auf der Basis von Stahl in einem Chloridionen
enthaltenden wäßrigen Elektrolyten, dessen kennzeichnen-
des Merkmal darin besteht, daß man den Druckplattenträ-
ger elektrochemisch in einem Elektrolyten aus Salzsäure
und wenigstens einem Netzmittelinhibitor aufrauhet.

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Stahlblech in ei-
nem Elektrolyten aus Salzsäure, einem Korrosionsinhibitor
mit Netzmittleigenschaften und gegebenenfalls im Elek-
trolyten löslichen, Fluoridionen bildenden Verbindungen
30 durch Einwirkung von elektrischem Strom aufgerauht.

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 -

Unter Stahl sollen im folgenden alle Stähle verstanden werden, die mit Salzsäure geätzt werden können, d.h. es sind sowohl unlegierte als auch entsprechend legierte Stähle erfindungsgemäß einsetzbar. Wenn das Verfahren
5 auch bei Stählen wirksam ist, die einen höheren C-Gehalt aufweisen, so werden besonders gleichmäßige Aufrauungen vor allem bei Stählen erzielt, deren C-Gehalt 0,1 % nicht überschreitet.

10 Als Netzmittelinhibitoren sind alle diejenigen gebräuchlich, die bei der Ätzung durch Salzsäure die Narbenbildung verzögern. Hierzu gehören neben neutral reagierenden Verbindungen wie z.B. Nonylphenolpolyglykol besonders N-haltige Verbindungen. Besonders geeignet sind
15 Amine, Imine und Ammoniumverbindungen.

Fluoridionen bewirken insbesondere bei Stählen mit grober Kornstruktur einen verbesserten flächenmäßigen Angriff mit feinerer Strukturierung. Als Verbindungen, die
20 im Elektrolyten Fluoridionen bilden, haben sich vor allem Flußsäure und lösliche Fluorverbindungen, insbesondere Alkalifluoride wie Natriumfluorid oder aber Doppelfluoride bewährt.

25 Bei bevorzugten Ausführungsformen liegen die Konzentrationen der Salzsäure zwischen 10 und 100 g/l, die der Fluoridionen bildenden Verbindungen zwischen 10 und 100 g/l und die des Netzmittelinhibitors zwischen 1 bis 20 g/l.

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 -

Dazu können zur Stabilisierung des Elektrolyten ohne negative Auswirkungen auf das Aufrauhbild Eisenverbindungen, vorzugsweise FeCl_3 , von 10 bis 50 g/l zugesetzt werden. In bevorzugter Ausführung wird Gleichstrom der-
5 art angewendet, daß das aufzurauhende Blech als Anode geschaltet wird. Falls notwendig, kann auch ein Entschäumungsmittel zugesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich mit Bändern aus
10 Stahl oder seinen Legierungen durchgeführt. Insbesondere liegen die Verfahrensparameter in kontinuierlichen Verfahren während des Aufrauhs in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60 °C,
15 die Stromdichte zwischen 3 und 130 A/dm², die Verweilzeit eines aufzurauhenden Materialpunkts im Elektrolyten zwischen 10 und 300 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 100 cm/sec. In diskontinuierlichen
20 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.

25 Der Stufe der elektrochemischen Aufrauung des Druckplatten-Trägermaterials aus Stahl können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgeschaltet werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilierende chemische oder elektrochemische Behandlung
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

- 8 -

des Stahlträgers verstanden, beispielsweise eine elektrochemische Behandlung (Anodisierung) in einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung nach der DE-A 25 32 769, eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikatlösung nach
5 der DE-A 14 71 707 oder eine Tauchbehandlung des Materials in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung nach der DE-A 16 21 478. Diese Nachbehandlungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits für viele Anwendungsgebiete ausreichende Hydrophilie des Eisenträger-
10 materials noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen erwünschten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

Als lichtempfindliche Reproduktionsschichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Belichten,
15 - gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung - eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann und/oder die ein Reliefbild einer Vorlage darstellt. Sie werden entweder beim Hersteller
20 von vorsensibilisierten Druckplatten oder von sogenannten Trockenresists oder direkt vom Verbraucher auf eines der üblichen Trägermaterialien mittels bekannter Verfahren aufgebracht.

25 Zu den lichtempfindlichen Reproduktionsschichten zählen solche, wie sie z.B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965, beschrieben werden. Ungesättigte Verbindungen enthaltende Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten
30 isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt wer-

0167087

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 -

den (Kosar, Kapitel 4); photopolymerisierbare Verbindungen enthaltende Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5), sowie o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone
5 oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltende Schichten (Kosar, Kapitel 7).

10 Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d.h. solche, die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten.

Außer den lichtempfindlichen Substanzen können die Kopierschichten selbstverständlich noch andere, übliche
15 Bestandteile wie z.B. Harze, Farbstoffe, Pigmente, Netzmittel, Sensibilisatoren, Haftvermittler, Indikatoren oder Weichmacher als Hilfsmittel enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der Trägermaterialien
20 eingesetzt werden:

positiv arbeitende o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphthochinon-diazid-Verbindungen, die beispielsweise in den
DE-A 854 890, 865 109, 879 203, 894 959, 938 233,
25 11 09 521, 11 44 705, 11 18 606, 11 20 273 und 11 24 817 beschrieben werden;

negativ arbeitende Kondensationsprodukte aus aromatischen Diazoniumsalzen und Verbindungen mit aktiven Carbonylgruppen, bevorzugt Kondensationsprodukte aus Diphenylamindia-
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

- 10 -

zoniumsalzen und Formaldehyd, die beispielsweise in den DE-A 596 731, 11 38 399, 11 38 400, 11 38 401, 11 42 871, 11 54 123, den US-A 2 679 498 und 3 050 502 und der GB-A 712 606 beschrieben werden.

5

Weiterhin können negativ arbeitende Mischkondensationsprodukte aromatischer Diazoniumverbindungen verwendet werden, beispielsweise solche nach der DE-A 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen Typen
10 (A-D)_n und B - verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied - aufweisen. Dabei sind die Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer mindestens
15 zwei aromatische carbo- und/oder heterocyclische Kerne enthaltenden Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist. D ist eine an ein aromatisches Kohlenstoffatom von A gebundene Diazoniumsalzgruppe, n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10 und B der
20 Rest einer von Diazoniumgruppen freien Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position des Moleküls zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist.

25 Positiv arbeitende Schichten, wie solche nach der DE-A 26 10 842, die eine bei Bestrahlung Säure abspaltende Verbindung, eine Verbindung, die mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe aufweist (z.B. eine Orthocarbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe) und gegebenenfalls ein Bindemittel enthalten, können Verwendung finden.
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

- 11 -

Weiterhin verwendbar sind negativ arbeitende Schichten aus photopolymerisierbaren Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und gegebenenfalls weiteren Zusätzen. Als Monomere werden dabei beispielsweise Acryl- und Meth-
5 acrylsäureester 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. Als Photoinitiatoren eignen sich u.a. Benzoin, Benzoin-
10 ether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chinoxalinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel kann eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z.B. Polyacetalharze, Polyamide, Polyester, Alkydharze, Poly-
15 vinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether.

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

25 Es können auch photohalbleitende Schichten, wie sie z.B. in den DE-A 11 17 391, 15 22 497, 15 72 312, 23 22 046 und 23 22 047 beschrieben werden, auf die Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische Schichten entstehen.

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

- 12 -

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgerauhten Materialien für Druckplattenträger weisen eine gleichmäßige Oberflächentopographie auf, was in positiver Weise die Auflagestabilität und die Wasserführung beim Drucken von
5 aus diesen Trägern hergestellten Druckformen beeinflußt. Es treten wenig "Narben" (mit der Umgebungsaufrauhtung verglichen markante Vertiefungen) auf, diese können sogar nahezu vollständig unterdrückt sein. Diese Oberflächeneigenschaften lassen sich ohne besonders großen
10 apparativen Aufwand realisieren.

Möglicherweise wird durch die gleichzeitige Wirkung von Chloridionen und einem Netzmittelinhibitor die Lochpassivierung beschleunigt und eine feinere Oberflächenstruktur induziert. Der Zusatz von Fluorverbindungen
15 kann diesen Effekt noch verstärken, so daß ein solcher Zusatz eine bevorzugte Ausführungsform darstellt.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne daß eine Einschränkung auf
20 die dargestellten Ausführungsformen bestehen soll.

Beispiele 1 bis 9 und 13 bis 24 sowie Vergleichsbeispiele 10 bis 12

25 Zur Verwendung kamen entzunderte und entfettete Stahlbleche im Format 40 x 60 cm in einer Stärke von 0,28 cm. Die Bleche wurden in einer dem Elektrolyten entsprechenden Lösung eingetaucht, um sie von eventuell vorhandenen Beizresten zu befreien. Es wurden bei den Beispielen 1
30 bis 9 Stahlqualitäten mit folgender Zusammensetzung 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
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

- 13 -

Cr $\leq 0,1$ %

Mn 0,2 %

Cu $\leq 0,1$ %C $\leq 0,1$ %

5

Bei den Beispielen 13 bis 24 betrug der Mn-Gehalt 0,4 %.
Die übrigen Werte entsprachen den Angaben für die Beispiele 1 bis 9.

10

Die Bleche wurden bei den in der Tabelle angegebenen Bedingungen mit Gleichstrom aufgerauht. Die Güte der Aufrau-
hung wurde visuell mittels eines Mikroskopes festgestellt. Es wurde eine Einordnung in 10 Qualitätsstufen
(Oberflächentopographie) vorgenommen, wobei eine voll-

15

ständig homogen aufgerauhte und narbenfreie Oberfläche
die Qualitätsstufe "1" erhielt. Die Qualitätsstufe "10"
erhielt eine völlig ungleichmäßig aufgerauhte Oberfläche
(stark unterschiedliche Rauhtiefen) und/oder eine Oberfläche,
die dicke Narben von mehr als 100 μm Tiefe auf-

20

wies.

-.-.-.-.

25

30

0167087

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 -

Tabelle

Bei- spiel Nr.	HCl-Konzen- tration g/l	NaF-Konzen- tration g/l	Art d. Netz- mittelinhi- bitors	Konz. des Netzmittel- inhibitors g/l	Strom- dichte A/dm ²	Zeit sec	Oberflä- chentopo- graphie
1	40	10	Dodecor 2725	0,5	40	30	2
2	40	10	Dodecor 2725	0,5	70	17	1
3	40	10	Dodecor 2725	0,5	100	12	1 - 2
4	40	10	Dodecor 2725	1	40	30	2
5	40	10	Dodecor 2725	1	70	17	2
6	40	10	Dodecor 2725	1	100	12	1
7	40	-	Dodecor 2725	0,5	70	17	2 - 3
8	40	-	Dodecor 2725	1	70	17	2 - 3
9	40	-	Dodecor 2725	2	70	17	2 - 3
V10	10	-	-	-	70	17	7
V11	40	-	-	-	70	17	6
V12	100	-	-	-	70	17	5 - 6
13	10	-	Arcopal N-100	10	70	17	2 - 3
14	40	-	Arcopal N-100	10	70	17	2 - 3
15	100	-	Arcopal N-100	10	70	17	2 - 3

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 15 -

Tabelle (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	HCl-Konzen- tration g/l	NaF-Konzen- tration g/l	Art d. Netz- mittelinhi- bitors	Konz. des Netzmittel- inhibitors g/l	Strom- dichte A/dm ²	Zeit sec	Oberflä- chentopo- graphie
16	10	10	Dodecor 2725	10	70	17	2
17	40	10	Dodecor 2725	10	70	17	2
18	100	10	Dodecor 2725	10	70	17	2
19	40	-	Dodigen 5462	10	20	50	2
20	20	-	Dodigen 5462	10	60	25	1
21	40	-	Dodecor 2725	20	70	17	1 - 2
22	40	-	Dodecor 2725	20	100	10	1
23	40	40	Polymin P	10	100	12	2
24	40	40	Polymin P	10	50	24	2

Arcopal(R) }
Dodecor(R) } Handelsprodukte der HOECHST AG
Dodigen(R) }
Polymin(R) } Handelsprodukt der BASF AG

Arcopal N-100 } ist ein Produkt basierend auf Nonylphenolpolyglykol
Dodecor 2725 } sind quarternäre Ammoniumverbindungen
Dodigen 5462 }
Polymin P } ist ein Produkt basierend auf Polyethylenimin

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 -

Testversuche

Die nach den erfindungsgemäßen Beispielen aufgerauhten
Platten wurden 17 Stunden lang einem üblichen Belastungs-
test in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur unterwor-
5 fen. Ein Rostbefall konnte nach dieser Zeit nicht fest-
gestellt werden. Die Bleche wurden ebenfalls 5 Stunden
lang einem Korrosionstest bei Raumtemperatur mit einer
wäßrigen NaCl-Lösung von 50 g/l unterzogen. Selbst an
Biegestellen konnte nach dieser Zeit keinerlei Anflug
10 von Rost festgestellt werden. Die nach den Vergleichs-
beispielen ohne Netzmittelinhibitor hergestellten Plat-
ten zeigten bei den oben angeführten Tests in destil-
liertem Wasser nach 17 Stunden deutlichen Rostbefall.
Beim NaCl-Test traten nach etwa 2 Stunden deutliche
15 Rostspuren auf. Nach einer fünfstündigen Behandlung
waren die Bleche völlig zugerostet.

---.---.

20

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

- 17 -

Druckplattenherstellung

Nach dem Entfetten wurde eine Stahlplatte in einer Elektrolytlösung aus 40 g/l Salzsäure, 10 g/l Natriumfluorid, 5 g/l Dodecor 2725 und 27 g/l Eisenchlorid behandelt.

5

Die Platte wurde mit Gleichstrom mit einer Stromdichte von 60 A/dm^2 innerhalb einer Zeit von 30 sec aufgerauht.

Die so behandelte Platte wurde einem Spülvorgang mit Wasser zur Entfernung des anhaftenden Elektrolyten unterworfen und getrocknet. Die aufgerauhte Platte wurde mit einer positiv arbeitenden Kopierschicht versehen. Die Kopierschicht bestand aus

15 6,6 Gew.-Teilen Kresol-Formaldehyd-Novolak (mit dem Erweichungsbereich von $105 - 120^\circ \text{C}$ nach DIN 53 181),

20 1,1 Gew.-Teilen des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der Naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),

25 0,6 Gew.-Teilen 2,2'-Bis-naphthochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5)-dinaphthyl-(1,1')-methan,

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

30 0,08 Gew.-Teilen Kristallviolett,

0167087

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

- 18 -

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

5

Nach dem Belichten und Entwickeln konnten mit der so gefertigten Platte etwa 25.000 Drucke hergestellt werden, ohne daß irgendwelche Störungen auftraten.

10

-.-.-.-.

15

20

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

84/K 056

- 19 -

21. Juni 1985
WLK-Dr.Kn.-ch

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von
Druckplattenträgern auf der Basis von Stahl in einem
Chloridionen enthaltenden wäßrigen Elektrolyten,
dadurch gekennzeichnet, daß man den Druckplatten-
träger elektrochemisch in einem Elektrolyten aus
Salzsäure und wenigstens einem Netzmittelinhibitor
aufrauhet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man mit einem Elektrolyten aufrauhet, dem man
zusätzlich im Elektrolyten lösliche, Fluoridionen
bildende Verbindungen zusetzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß man mit einem Elektrolyten auf-
rauhet, dem man zusätzlich wasserlösliche Eisenver-
bindungen zusetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Konzentration der Salz-
säure auf 1 bis 100 g/l einstellt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Konzentration des Netz-
mittelinhibitors auf 1 bis 50 g/l einstellt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Konzentration der Fluo-

0167087

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

- 20 -

ridionen bildenden Verbindung auf 10 bis 100 g/l
einstellt.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Konzentration der Eisen-
verbindung auf 10 bis 50 g/l einstellt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß man wenigstens einen stickstoff-
haltigen Netzmittelinhibitor einsetzt.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß man mit Gleichstrom aufraut.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Stromdichte auf 3 bis
130 A/dm² einstellt.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Temperatur des Elektro-
lyten während des Aufrauhens auf 20 bis 60 °C hält.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Aufrauhung während einer
Zeit von 5 bis 300 sec vornimmt.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch
gekennzeichnet, daß man die Strömungsgeschwindigkeit
des Elektrolyten an der Oberfläche des aufzurauhen-
den Materials auf 5 bis 100 cm/sec einstellt.

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 -

14. Chloridionen enthaltende, wäßrige Elektrolytlösung zur elektrochemischen Aufrauhung von Druckplatten-trägern auf der Basis von Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Salzsäure und wenigstens einem
5 Netzmittelinhibitor besteht.
15. Elektrolytlösung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie noch zusätzlich wenigstens eine, im Elektrolyten lösliche, Fluoridionen bildende Verbindung enthält.
10
16. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich wenigstens eine im Elektrolyten lösliche Eisenverbindung enthält.
15
17. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salzsäure 1 bis 100 g/l beträgt.
20
18. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Fluoridionen bildenden Verbindung 15 bis 100 g/l beträgt.
25
19. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Eisenverbindung 10 bis 50 g/l beträgt.

0167087

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 -

20. Elektrolytlösung nach einem der Ansprüche 14 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß sie als Netzmittelinhibi-
tor basische Stickstoffverbindungen enthält.

- 5 21. Elektrolytlösung nach Anspruch 20, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie als Netzmittelinhibitor aliphati-
sche oder aromatische Amine oder Imine oder quater-
näre Ammoniumverbindungen enthält.

10

15

20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0167087

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 85107826.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	GB - A - 1 242 761 (CENTRO SPERIMENTALE METALLURGICO S.P.A.) * Seiten 2,3; Anspruch 6 *	1-3,12, 14-16, 18	C 25 F 3/06 B 41 N 1/08
A	US - A - 4 042 477 (B.I. ANDERSSON) * Beispiel; Anspruch 8 *	1,5,8, 14,21	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C field, vol. 6, no. 227, November 12, 1982 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT page 152 C 134 * Kokai-no. 57-131 400 (NIHON KINZOKU K.K.) *	1,9-10, 14	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C field, vol. 5, no. 144, September 11, 1981 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT page 131 C 71 * Kokai-no. 56-77399, Kokai-no. 56-77400 (NITSUSHIN SEIKOU K.K.) *	1,4,9-11,14, 17	C 25 F B 41 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 12-09-1985	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			