



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 167 751**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **18.07.90**

⑰ Anmeldenummer: **85105850.3**

⑱ Anmeldetag: **13.05.85**

⑯ Int. Cl.⁵: **B 41 N 1/08, C 23 F 1/20,**
C 25 F 3/04, C 25 D 11/04

④ Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen.

⑩ Priorität: **11.06.84 US 619105**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.01.86 Patentblatt 86/03

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenteilung:
18.07.90 Patentblatt 90/29

⑩ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:
AU-B- 15 448
GB-A-1 027 695
US-A-4 396 468

⑩ Patentinhaber: **HOECHST CELANESE
CORPORATION**
Route 202-206 North
Somerville, N.J. 08876 (US)

⑩ Erfinder: **Walls, John E.**
19 Bowlby Street
Hampton New Jersey 08801 (US)

⑩ Vertreter: **Euler, Kurt Emil, Dr.**
HOECHST AG - Werk KALLE Patentabteilung
Postfach 3540 Rheingaustrasse 190
D-6200 Wiesbaden (DE)

Die Akte enthält technische Angaben, die nach
dem Eingang der Anmeldung eingereicht
wurden und die nicht in dieser Patentschrift
enthalten sind.

EP 0 167 751 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 167 751 B1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung der Oberfläche von Aluminiumfolien, mit dessen Hilfe die Folienoberfläche für die Verwendung für Flachdruckplatten geeignet gemacht wird.

5 Die Herstellung von Druckplatten durch Beschichten der Oberfläche eines Trägers aus Aluminiumfolie mit einem für den Flachdruck geeigneten lichtempfindlichen Gemisch und Belichtung durch eine Vorlage und abschließende Entwicklung ist seit langem bekannt. Die zurückbleibenden oleophilen Bildstellen nehmen beim Drucken Farbe an und übertragen sie, während die hydrophilen Nichtbildstellen beim Drucken Wasser oder wäßrige Lösungen annehmen und die fette Druckfarbe abstoßen.

10 Es ist ebenfalls seit langem bekannt, daß durch ein Aufrauhen der Aluminiumoberflächen, sei es mechanisch, z.B. mit Hilfe von Drahtbürsten oder Schleifmittelsuspensionen, oder elektrochemisch mit Hilfe von elektrolytischen Säurelösungen, z.B. Salpetersäurelösungen, die Druckauflage einer Platte entscheidend gesteigert werden kann.

15 Elektrolytische Verfahren zum Aufrauhen von Aluminium weisen gegenüber dem mechanischen Aufrauhen viele Vorteile auf (vgl. z.B. US—A—3 072 546 und 3 073 765). Für bestimmte Zwecke wird eine besondere feine und gleichmäßige Aufrauhung gewünscht. Diese Eigenschaften sind von besonderer Bedeutung, wenn das Aluminium als Träger für Flachdruckplatten verwendet werden soll. In einem wäßrigen Salzsäureelektrolyten kann eine sehr feine Aufrauhung erzielt werden, doch muß dabei die Stromdichte recht niedrig gehalten werden, da sonst auf der Aluminiumoberfläche Lochfraß auftritt.

20 Infolge der geringen Stromdichte sind die Aufrauzeiten relativ lange.

Das elektrolytische Aufrauhen von Aluminiumfolien mit Salz- oder Salpetersäure ist bekannt und wird u.a. in den US—A—3 980 539, 3 072 546, 3 073 765, 3 085 950, 3 935 080, 3 963 594 und 4 052 275 beschrieben.

25 Durch die elektrochemische Aufrauhung wird die Oberfläche stark vergrößert, was zu einer Verbesserung der Druckeigenschaften führt. Dennoch treten bei diesen Verfahren Schwierigkeiten auf. Denn die Oberfläche ist zwar gleichmäßig strukturiert und besitzt einen großen Flächeninhalt, doch die Aufrauhung ist relativ flach. Daraus entstehen zwei Probleme: 1. Die Druckplatten werden in einem Vakuumrahmen schlecht angesaugt, wodurch es zu Unterstrahlungen kommt; und 2. die Platten besitzen ein ungenügendes Wasseraufnahmevermögen, wodurch Schwierigkeiten bei der Aufrechterhaltung eines breiten Bereiches der Farb-/Wasser-Balance während des Druckvorganges verursacht werden. Die Folgen können Qualitätseinbußen beim Drucken sein.

30 Aus der US—A—4 242 417 ist ein Verfahren zum Aufrauhen von Aluminiumträgern bekannt, bei dem die Träger zunächst mechanisch aufgerauht werden, z.B. mit Hilfe einer Drahtbürste oder einer Schleifmittelsuspension, und anschließend in einer gesättigten wäßrigen Lösung eines Aluminiumsalzes einer Mineralsäure, die gegebenenfalls noch bis zu 10% einer Mineralsäure enthält, gebeizt werden. Die aufrauhende Wirkung dieser Lösung kann gegebenenfalls durch eine Elektrolyse verstärkt werden.

35 Dieses Verfahren besitzt einige Nachteile. Erstens ist die Oberfläche durch das Aufrauhen in der Schleifmittelsuspension richtungsorientiert strukturiert, wodurch die Druckqualität und die Farb-/Wasser-Balance beeinträchtigt werden. Zweitens ist die Oberfläche durch winzige Partikel des Schleifmittels verunreinigt. Drittens unterliegt das Aufrauverfahren mittels einer Schleifmittelsuspension ständigen Schwankungen. Die Borsten der Bürsten werden durch den Gebrauch kürzen, und die Schleifmittelsuspension büßt beim Gebrauch von ihrer Abriebfähigkeit ein, so daß frisches Material zugeführt werden muß. Die Reinheit der Aluminiumoberfläche hängt von der Zeit ab, da ständig $Al(OH)_3$, Al_2O_3 und Aluminiumpartikel entstehen. All dies führt zu Oberflächen unterschiedlicher Qualität.

40 Aus der GB—A—1 027 695 ist ein vierstufiges Verfahren zur Herstellung von Druckplattenträgern bekannt, bei dem in der zweiten Stufe eine elektrolytische Aufrauhung vorgenommen wird. Der Elektrolyt enthält Salpetersäure, Sulfitablauge, aromatische Aldehyde oder aromatische Ketone, deren Derivate oder Kiefernadelöl.

45 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Vorteile der elektrochemischen Aufrauhung zu erhalten, ohne die Nachteile des Standes der Technik bzw. der mechanischen Aufrauhung in Kauf nehmen zu müssen, und dabei Druckplattenträger herzustellen, die eine gleichmäßige und gute Topographie aufweisen.

50 Die vorliegende Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen für Druckplattenträger, wobei man zunächst aufrauht und anschließend anodisch oxidiert. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberfläche

- a) mit einem wäßrigen Bad bestehend lediglich aus
 - I) 1 bis 25 Gew.-% an Salz- und/oder Salpetersäure und
 - II) 1 bis 25 Gew.-% an einer fluorionenhaltigen Säure oder einem Salz davon und
 - III) gegebenenfalls wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe Ammonium-, Kalium-, Natrium- oder
- 55 60 Lithiumpersulfat, -peroxydisulfat, -disulfat oder Sulfonsäure so lange behandelt bis eine Ätzung hervorgerufen wird und
 - b) eine elektrochemische Behandlung bei einer Stromstärke von 30 bis 120 A/dm² in einem wäßrigen Elektrolyten enthaltend Salz- oder Salpetersäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Salzen dieser Säuren, wobei der Elektrolyt frei ist vor organischen Lösemitteln, vornimmt und
 - 65 c) in einem wäßrigen Elektrolyten enthaltend Schwefelsäure oder Phosphorsäure anodisiert.

EP 0 167 751 B1

Die erfindungsgemäß behandelten Oberflächen sind somit durch den chemischen Atzvorgang mattiert, wodurch die Richtungsorientierung vermieden wird, die bei mechanischen Aufrauhverfahren deutlich zu beobachten ist. Auf das chemische Ätzen folgt eine elektrochemische Aufrauhstufe, in der auf der geätzten Oberfläche eine zusätzliche Körnung angebracht wird. Man erhält eine Oberfläche mit vergrößertem Flächeninhalt und besserer Kapillarnetzung, die durch eine verbesserte Farb-/Wasser-Balance der mit den erfindungsgemäßen Trägern hergestellten Druckplatten zum Ausdruck kommt.

Erfindungsgemäß geeignete Aluminiumfolien sind solche, die teilweise Legierungsbestandteile durch Verunreinigung enthalten, wie z.B. die Legierungen 1050, 1100 und 3003 der Aluminum Association. Die Dicke der erfindungsgemäß eingesetzten Aluminiumfolien liegt im für diese Zwecke üblichen Bereich und beträgt z.B. zwischen 0,01 und 0,064 cm (0,004 und 0,025 inches). Die Wahl der jeweils besten Dicke der Aluminiumfolie bleibt dem Fachmann überlassen.

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die zugeschnittene oder fortlaufende Aluminiumfolie zunächst entfettet und dann chemisch geätzt, wozu die Folie in ein wäßriges Bad mit einem Gehalt an lediglich

15 1. 1 bis 25 Gew.-% Salz- und/oder Salpetersäure und

2. 1 bis 25 Gew.-% einer anorganischen fluorionenhaltigen Säure oder einem ihrer Salze, insbesondere HF, H₂SiF₆, HPF₆, HBF₄, K₂ZrF₆, K₂TiF₆, NH₄F oder NH₄HF₂ getaucht wird.

Die eingesetzte Menge an Salz- und/oder Salpetersäure liegt bevorzugt zwischen 5 und 18 Gew.-%, insbesondere zwischen 7 und 12 Gew.-%.

Die in dem Bad eingesetzte Menge an der fluorionenhaltigen Verbindung beträgt bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der Folie kann das vorstehend beschriebene Bad gegebenenfalls auch noch andere Bestandteile enthalten, wie z.B. Ammonium-, Kalium-, Natrium- oder Lithiumpersulfat, -peroxydisulfat oder -disulfat. Außerdem kann das Bad Sulfonsäuren enthalten. Die Temperatur des Bades liegt zwischen 10 und 95°C, bevorzugt zwischen 20 und 80°C, insbesondere zwischen 25 und 60°C. Die Eintauchzeit beträgt vorzugsweise etwa 5 s bis 3 min. Längere Zeiten sind möglich, jedoch nicht zweckmäßig, da in diesen Fällen eine übermäßige Aluminiumauflösung stattfindet. Bevorzugt beträgt die Eintauchzeit 20 bis 120 s, insbesondere 40 bis 80 s. Dadurch, daß die Aluminiumfolie und eine weitere Elektrode im Bad gegebenenfalls an eine Stromquelle angeschlossen werden, kann das Tauchverfahren in eine Elektrolyse umgewandelt werden, doch ist dies eine Frage des Anwendungsfalles und eine Kostenfrage. Im Fall einer Elektrolyse kann Wechsel- oder Gleichstrom einer Dichte von 30 bis 45 A/dm² während 30 bis 60 s eingesetzt werden, wobei die Aluminiumfolie die Kathode darstellt. Die Beschaffenheit der Ätlösung ändert sich nicht, da beim Ätzen des Aluminiums ein wasserunlösliches Aluminiumfluorid entsteht, das durch einfaches Abfiltrieren ständig entfernt werden kann. Nach dem Ätzen wird die Folie vorzugsweise abgespült, bevor die elektrochemische Aufrauhung der Stufe b) beginnt.

Als nächster Verfahrensschritt erfolgt erfindungsgemäß eine elektrolytische Aufrauhung des Aluminiums in einer wäßrigen Elektrolytlösung, die frei ist von organischen Lösemitteln, mit einem Gehalt an Salpeter- und/oder Salzsäure. Die optimale Konzentration an Salzsäure und/oder Salpetersäure hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie der jeweiligen Stromdichte, der Temperatur der Elektrolytlösung und den Eigenschaften des aufzurauhenden Aluminiumgegenstandes. Die günstigsten Parameter können im Einzelfall leicht durch einige einfache Versuche festgelegt werden.

Gegebenenfalls kann die Elektrolytlösung außerdem Oxalsäure, Aluminiumnitrat, Aluminiumchlorid oder Wasserstoffperoxid (vgl. US—A—4 336 113), Borsäure (vgl. US—A—4 374 710) oder ein anderes der vielen Zusatzmittel enthalten, die für elektrochemische Aufrauhverfahren bekannt sind.

In der elektrochemischen Aufrauhstufe beträgt die Konzentration an Salpetersäure bevorzugt 3 bis 20 g/l, besonders bevorzugt 8 bis 20 g/l, insbesondere 10 bis 15 g/l. Bei einer Konzentration von mehr als 20 g/l bis etwa 500 g/l ist kein nennenswerter Unterschied in der Wirkung festzustellen; ab etwa 500 g/l beginnt die Wirkung nachzulassen. Die Konzentration an Salzsäure im elektrochemischen Aufrauhschritt beträgt bevorzugt 3 bis 100 g/l, besonders bevorzugt 5 bis 60 g/l, insbesondere 8 bis 15 g/l. Die Konzentration an der gegebenenfalls verwendeten Oxalsäure beträgt bevorzugt 1 bis 80 g/l, besonders bevorzugt 5 bis 45 g/l, insbesondere 8 bis 20 g/l.

Die Konzentration an gegebenenfalls eingesetztem Wasserstoffperoxid beträgt bevorzugt 1 bis 60 g/l, besonders bevorzugt 10 bis 30 g/l, insbesondere 15 bis 20 g/l.

Die Konzentration an gegebenenfalls eingesetztem Aluminiumnitrat liegt bevorzugt bei der Sättigungsgrenze, besonders bevorzugt bei 65 bis 70 g/l, insbesondere bei 65 g/l.

Die Konzentration an gegebenenfalls eingesetztem Aluminiumchlorid beträgt bevorzugt 1 bis 10 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 8 g/l, insbesondere 1 bis 5 g/l.

Die Konzentration an der gegebenenfalls eingesetzten Borsäure beträgt bevorzugt 1 g/l bis zur Sättigungsgrenze, besonders bevorzugt 5 bis 15 g/l, insbesondere 8 bis 12 g/l.

Im erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Stromdichte im Elektrolyten 30 bis 120 A/dm², bevorzugt 45 bis 80 A/dm², insbesondere 45 bis 60 A/dm².

Die Elektrolysedauer beträgt bevorzugt 20 s bis 3 min, besonders bevorzugt 20 bis 90 s, insbesondere 20 bis 60 s.

Der Abstand zwischen der Aluminiumoberfläche und der inerten Elektrode, die vorzugsweise aus

EP 0 167 751 B1

Graphit, Chrom oder Blei besteht, beträgt bevorzugt bis zu etwa 1,5 cm, insbesondere 1 bis 1,5 cm.

Die Aufrauhung wird bevorzugt mit Wechselstrom durchgeführt, wobei bei einer Frequenz über 50 Hz die beste Aufrauwirkung erzielt wird. Besonders bevorzugt erstreckt sich der Frequenzbereich von 60 bis 300 Hz.

5 Der elektrochemischen Aufrauhung [Stufe b)] schließt sich eine anodische Oxidation [Stufe c)] der Folie an. Dazu wird die Folie durch ein Anodisierungsbad geführt, das Schwefel- oder Phosphorsäure enthält.

Die Säurekonzentration liegt bevorzugt zwischen 10 und 20 Gew.-%. Die Temperatur des Anodisierungsbades beträgt 20 bis 80°C, wobei bei Temperaturen zwischen 20 und 40°C die besten Ergebnisse 10 erzielt werden. Sehr gute Ergebnisse werden auch erzielt, wenn die Folie im Anodisierungsbad der Einwirkung von Gleichstrom einer Dichte von 0,11 bis 11,1 A/dm² (1 bis 100 A/ft²), vorzugsweise 1,1 bis 5,6 A/dm² (10 bis 50 A/ft²), ausgesetzt wird. Die anodische Oxidation dauert 0,5 bis 30 min, gewöhnlich jedoch nicht länger als 1 bis 2 min.

Bei der Herstellung von Flachdruckplatten ist es vorteilhaft, die erfindungsgemäß behandelte Oberfläche 15 vor dem Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht einer hydrophilierenden Nachbehandlung zu unterwerfen. Durch das Aufbringen einer solchen Zwischenschicht werden die Haftung der lichtempfindlichen Schicht an der Plattenoberfläche und die Hydrophilie der Aluminiumoberfläche verbessert. Üblicherweise werden für die hydrophilierende Behandlung Polyvinylphosphonsäure, Natriumsilikat, Alkalizirkoniumfluoride, wie Kaliumzirkoniumhexafluorid, und Hydrofluorozirkonsäure eingesetzt.

20 Diese Stoffe sind in US—A—3 160 506 und 2 946 683 als geeignet für die Vorbereitung von Aluminiumträgern für die Aufnahme einer lichtempfindlichen Schicht beschrieben.

Für den Flachdruck geeignete lichtempfindliche Gemische umfassen typischerweise aromatische 25 Diazoniumsalze, Chinondiazide und aus dem Stand der Technik bekannte photopolymerisierbare Verbindungen. Diese werden normalerweise im Gemisch mit harzartigen Bindemitteln eingesetzt, um die Druckauflage zu erhöhen. Als Beispiele aus der großen Anzahl bekannter geeigneter Bindemittel dieser Art seien Polyurethane und Phenol/Formaldehyd-Harze genannt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch auf die gezeigten Ausführungsbeispiele beschränkt zu sein.

30 Vergleichsbeispiel A (Stand der Technik)

Eine Aluminiumplatte aus einer Legierung des Typs 1100 wurde in einer gebräuchlichen wäßrig-alkalischen Entfettungslösung entfettet und mit Wechselstrom von 900°C in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 13 g/l an HNO₃ und 65 g/l an Al(NO₃)₃ elektrolytisch aufgerauht und anschließend abgespült. Danach wurde die Aluminiumoberfläche mit Gleichstrom von 240°C anodisch oxidiert, wobei das 35 Aluminium als Anode diente. Der Elektrolyt enthielt 150 g/l an H₂SO₄. Die anodisch oxidierte Oberfläche wurde abgespült und durch Behandeln mit einer 2,2 g/l an Polyvinylphosphonsäure enthaltenden Lösung bei 65°C während 30 s hydrophilisiert. Die Platte wurde wiederum abgespült, getrocknet und mit einer negativ arbeitenden Lösung beschichtet, die aus einem Polyvinylformal/Acetat/Akkohol Terpolymeren, Phosphorsäure, einem Phthalocyaninpigment und einem Diazoniumkondensationsprodukt von 3-Methoxy-4-diazo-diphenylaminsulfat und 4,4'-Bismethoxymethyldiphenylether, isoliert als Mesitylensulfonat, bestand. Die Lösung wurde so aufgetragen, daß ein Schichtgewicht von 700 mg/m² resultierte.

Nach dem Trocknen wurde die beschichtete Platte belichtet und entwickelt, wobei man auf einem 21-Stufen-Stauffer-Keil eine vollgedeckte Stufe 7 erhielt. Die entwickelte und konservierte Platte wurde unter normalen Druckbedingungen auf einer Bogendruckmaschine unter Verwendung von Dahlgren-Feuchtwasser und einer Druckfarbe mittlerer Zähigkeit eingesetzt. Ein Vergleichsversuch zur Bestimmung der Farb-/Wasser-Balance bestand darin, die Wassermenge zu reduzieren, bis die Platte zu tonen begann, bzw. die Wassermenge zu erhöhen, bis die Platte völlig überflutet war. Im ersten Fall reichte die Wassermenge nicht für ein Sauberlaufen der Platte aus. Das führte dazu, daß Farbe auf die Nichtbildstellen der gedruckten Kopie geriet. Im zweiten Fall sammelte sich im Farbsystem ein Überschuß an Wasser an, was zu einer unerwünschten Verschlierung der Farbe und Blanklauf der Walzen führte. Die Meßskala der Farb-/Wasser-Balance, die von 0 bis 100 reicht, ist zwar eine relative Skala, die von Presse zu Presse variiert, doch 50 gibt sie die jeweilige Balance für jede Maschine zuverlässig an. Im vorliegenden Fall liegt das Minimum bei 36 und das Maximum bei 40.

Mit der so hergestellten Druckplatte konnten bis zum Auftreten schadhafter Bildstellen nur 150 000 55 einwandfreie Drucke hergestellt werden.

Ein Teil der Platte wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) und eines Perthometers auf seine Oberflächenrauhigkeit geprüft. Bei 240-, 1200- und 6000-facher Vergrößerung wurde festgestellt, daß die Oberfläche aus gleichmäßigen Löchern eines Durchmessers vom 2 bis 6 µm bestand. Außerdem bot die Oberfläche ein im wesentlichen ebenes Bild, da die Rauhtiefe praktisch überall gleich war. Im Durchschnitt betrug sie 4,5 µm.

60 Vergleichsbeispiel B (Stand der Technik)

Eine Platte wurde wie in Vergleichsbeispiel A beschrieben behandelt, beschichtet und geprüft, nur wurden anstelle von HNO₃/Al(NO₃)₃ zur elektrochemischen Aufrauhung des Aluminiums 8 g/l an HCl und 65 40 g/l an AlCl₃ verwendet. Unter praktischen Druckbedingungen wurden mit der Platte bei Feuchtwasser-

EP 0 167 751 B1

werten zwischen 36 und 42 nur mäßig befriedigende Ergebnisse erzielt. Es konnten nur 180 000 einwandfreie Drucke hergestellt werden.

Bei der Betrachtung durch das REM wurde festgestellt, daß die Oberfläche weniger Einzelporen aufwies als bei der Aufrauhung mit HNO_3 . Die Oberfläche bestand aus gleichmäßigen Löchern eines Durchmessers von 6 bis 9 μm . Außerdem wurde festgestellt, daß die Oberfläche im wesentlichen eben war, d.h. es bestanden keine merklichen Unterschiede in der Rauhtiefe. Die durchschnittliche Rauhtiefe betrug 5,25 μm .

Vergleichsbeispiel C

10 Eine Aluminiumplatte aus einer Legierung des Typs 1100 wurde in einer gebräuchlichen wäßrig-alkalischen Entfettungslösung entfettet und abgespült. Die Platte wurde dann 60 s bei einer Temperatur von 60°C in eine Lösung getaucht, die 100 g/l an HNO_3 (100%) und 100 g/l an NH_4F enthielt. Die behandelte Platte wurde gut abgespült und getrocknet. Bei der Bewertung durch ein REM bei 240-, 1200- und 6000-facher Vergrößerung wurde festgestellt, daß die Oberfläche stark strukturiert war. Sie wies gleichmäßig 15 verteilte Erhebungen auf, die einen Durchmesser von ungefähr 10 μm hatten und etwa 8—10 μm hoch waren; der Abstand von Spitze zu Spitze betrug 40—50 μm . Es schien ferner offensichtlich zu sein, daß die Wirkung der Ätzlösung auf das Aluminium im intermetallischen Grenzbereich einsetzte und zu einer im wesentlichen richtungsfreien Topographie führte.

20 Ein Teil des solchermaßen behandelten Aluminiums wurde gemäß Vergleichsbeispiel A anodisch oxidiert und beschichtet. Von der belichteten und entwickelten Platte wurde in einer Druckmaschine gedruckt, um die Bandbreite der Farb-/Wasser-Balance zu bestimmen. Es ergab sich ein Bereich von 28 bis 52. Die Druckplatte wurde bereits nach weniger als 50 000 Kopien unbrauchbar, was auf die grobe Struktur der Oberfläche zurückzuführen ist.

Vergleichsbeispiel D

25 Eine Platte aus einer Aluminiumlegierung des Typs 1100 wurde nach den Angaben von Vergleichsbeispiel C behandelt, aber zusätzlich wurde ein Wechselstrom von 900°C eingesetzt, um das Ätzen mit HNO_3 und NH_4F zu beschleunigen. Nach der Behandlung wurde die Platte gründlich abgespült und getrocknet. Bei der Bewertung durch ein REM bei 240-, 1200- und 6000-facher Vergrößerung wurde ebenfalls festgestellt, daß die Oberfläche stark strukturiert war. Sie war durch gleichmäßig verteilte Erhebungen gekennzeichnet, die einen Durchmesser von etwa 10 μm und eine Höhe von etwa 6—8 μm hatten; der Abstand von Spitze zu Spitze betrug 35—45 μm . Die Topographie erschien gleichmäßig und im wesentlichen richtungsfrei.

30 Ferner wurde festgestellt, daß sie eine sehr feinporige, die gesamte Oberfläche gleichmäßig bedeckende Struktur hatte.

35 Ein Stück der so behandelten Platte wurde nach den Angaben von Vergleichsbeispiel A anodisch oxidiert, hydrophiliert und ebenfalls beschichtet. Die belichtete und entwickelte Platte wurde in einer Druckmaschine zum Drucken verwendet, um den Bereich der Farb-/Wasser-Balance bestimmen zu können. Es wurde ein Bereich von 28 bis 56 festgestellt. Der Druckversuch ergab, daß nur etwa 80 000 gute Drucke erhalten werden können, bevor die Platte unbrauchbar wird.

Beispiel 1

40 Eine Platte aus einer Aluminiumlegierung des Typs 1100, die gemäß den Angaben von Vergleichsbeispiel C in einer HNO_3 und NH_4F enthaltenden Lösung geätzt wurde, wurde zusätzlich elektrochemisch aufgerauht, anodisch oxidiert und hydrophiliert, wie in Vergleichsbeispiel A beschrieben. Die so behandelte, abgespülte und getrocknete Platte wurde wie dort beschrieben beschichtet, belichtet, entwickelt und zum Drucken in einer Bogendruckmaschine eingesetzt. Es wurden 220 000 gute Drucke erhalten, bevor die Platte unbrauchbar war. Der Farb-/Wasser-Balancebereich reichte von 28 bis 56.

45 Ein Stück der Platte wurde unter einem REM bei 240-, 1200- und 6000-facher Vergrößerung bewertet. Die Oberfläche bestand aus gleichmäßigen Löchern mit einem Durchmesser von 2—4 μm . Außerdem wurde festgestellt, daß die Oberfläche nicht eben, sondern eher dreidimensional ausgebildet war. Die mittlere Rauhtiefe betrug 6,2 μm .

Beispiele 2 bis 5 und Vergleichsbeispiele E bis G

50 Die Beispiele zeigen die Wirkung einer Behandlung mit verschiedenen Beizmittelkombinationen mit anschließender elektrochemischer Aufrauhung. In allen Beispielen wurden Platten aus der Aluminiumlegierung 1100 gemäß Vergleichsbeispiel A entfettet, anodisch oxidiert und hydrophiliert. Bei Verwendung von $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ als Aufrauhelektrolyt waren die Verfahrensparameter die gleichen wie in Vergleichsbeispiel A. Bei Verwendung von HCl/AlCl_3 als Aufrauhelektrolyt waren die Verfahrensparameter die gleichen wie in Vergleichsbeispiel B.

EP 0 167 751 B1

Bei- spiel	Ätzmittel	Elektrochemischer AufrauElektrolyt	Farb-/Wasser- Balance- bereich	Auflage in 1000	Rauh- tiefe (μ)	Topo- graphie	Poren- durch- Messer (μm)
2	100 g/l HNO_3 (100%) + 100 g/l NH_4F	8 g/l HCl + 40 g/l AlCl_3	28 bis 56	250	6,5	3-dimen- sional	6–10
3	100 g/l HNO_3 (100%) + 100 g/l NH_4HF_2	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	30 bis 56	205	5,7	3-dimen- sional	2–6
E	100 g/l HNO_3 (100%)	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	36 bis 42	150	4,5	ebene Oberfläche	2,6
F	50 g/l NH_4F	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	32 bis 46	160	4,7	praktisch eben	2,6
G	50 g/l NH_4HF_2	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	32 bis 44	160	4,8	praktisch eben	4,6
4	50 g/l NH_4F + 50 g/l NH_4HF_2 + 50 g/l HNO_3	13 g/l HNO_3 + 65 g/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	28 bis 54	210	6,1	3-dimen- sional	4,7
5	100 g/l NH_4F + 100 g/l HCl (37%)	8 g/l HCl + 40 g/l AlCl_3	26 bis 58	265	6,4	3-dimen- sional	6,9

EP 0 167 751 B1

Vergleichsbeispiel A gibt ein vom Stand der Technik bekanntes übliches Verfahren zur Herstellung eines mittels $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ elektrochemisch aufgerauhten Trägermaterials aus Aluminium an.

Vergleichsbeispiel B gibt ein vom Stand der Technik bekanntes übliches Verfahren zur Herstellung eines mittels HCl/AlCl_3 elektrochemisch aufgerauhten Trägermaterials aus Aluminium an.

5 Die *Vergleichsbeispiele C und D* zeigen die Vorteile einer Ätzbehandlung vor der elektrochemischen Aufrauung an. Durch Vergrößerung der Rauhtiefe erhält die Oberfläche hier im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen A und B eine dreidimensionale Struktur. Dies bewirkt die Farb-/Wasser-Balance über einen größeren Bereich. Die Druckversuche lassen jedoch erkennen, daß die elektrochemische Aufrauung durch dieses Verfahren nicht ersetzt werden kann, da die Druckauflage sinkt.

10 *Beispiel 1* verdeutlicht den Vorteil, der erfindungsgemäß erzielt wird, wenn zunächst zur Erlangung einer vergrößerten, dreidimensionalen Oberfläche geätzt und anschließend zur Erlangung einer sehr porenenreichen Oberfläche elektrochemisch aufgerauht wird. In diesem Fall wird sowohl die verbesserte Farb-/Wasser-Balance, als auch die Druckauflage erhöht.

15 Die *Beispiele 2, 3, 4 und 5* zeigen den Nutzen, den die Verwendung einer Säure und einer ein Fluorid enthaltenden Verbindung als Beizmittel vor der elektrochemischen Aufrauung im Hinblick auf eine Verbesserung der Farb-/Wasser-Balance und der Druckauflage mit sich bringt.

Die *Vergleichsbeispiele E, F und G* zeigen, daß die Verwendung einer Säure ohne den Zusatz einer fluorhaltigen Verbindung oder einer fluorhaltigen Verbindung ohne den Zusatz einer Säure keinesfalls ausreichend ist, um wesentlich bessere Ergebnisse zu erreichen als in den anderen Vergleichsbeispielen.

20 Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Aluminiumoberflächen für Druckplattenträger, wobei man zunächst aufrauht und anschließend anodisch oxidiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminiumoberfläche

25 a) mit einem wäßrigen Bad bestehend lediglich aus
I) 1 bis 25 Gew.-% an Salz- und/oder Salpetersäure und
II) 1 bis 25 Gew.-% an einer fluorionenhaltigen Säure oder einem Salz davon und
III) gegebenenfalls wenigstens einer Verbindung aus der Gruppe Ammonium-, Kalium-, Natrium- oder
Lithiumpersulfat, -peroxydisulfat, -disulfat oder Sulfonsäure

30 so lange behandelt bis eine Ätzung hervorgerufen wird und
b) eine elektrochemische Behandlung bei einer Stromstärke von 30 bis 120 A/dm² in einem wäßrigen
Elektrolyten enthaltend Salz- oder Salpetersäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Salzen dieser Säuren,
wobei der Elektrolyt frei ist vor organischen Lösemitteln, unterzieht und
c) in einem wäßrigen Elektrolyten enthaltend Schwefelsäure oder Phosphorsäure anodisiert.

35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe a) der Bestandteil
II) aus HF, H_2SiF_6 , HPF_6 , HBF_4 , K_2ZrF_6 , K_2TiF_6 , NH_4F oder NH_4HF_2 besteht.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyten
der Stufe b) zusätzlich wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Oxalsäure, Aluminiumnitrat,
Aluminiumchlorid, Wasserstoffperoxid oder Borsäure zusetzt.

40 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Bad der Stufe
a) zusätzlich wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe Ammonium-, Kalium-, Natrium- oder
Lithiumpersulfat, -peroxydisulfat, -disulfat oder Sulfonsäure zusetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Badgehalt in
Stufe a) auf 5 bis 25 Gew.-% einstellt.

45 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in
Stufe a) wenigstens 5 s durchführt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung in
Stufe a) bei 10 bis 95°C durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe a) mit
50 Wechsel- oder Gleichstrom mit 30 bis 45 A/dm² arbeitet.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in Stufe b)
Salpetersäure in einer Konzentration von 3 bis 500 g/l enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt in Stufe b)
Salzsäure in einer Konzentration von 3 bis 100 g/l enthält.

55 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektro-
chemische Behandlung in Stufe b) mit einer Stromstärke von 30 bis 120 A/dm² durchführt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Anodisierung
in Stufe c) mit einer Säurekonzentration von 10 bis 20 Gew.-% und bei einer Temperatur von 20 bis 80°C
durchführt.

60 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der
Anodisierung eine Hydrophilierung durchführt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrophilierung mit einer
Verbindung aus der Gruppe Polyvinylphosphonsäure, Natriumsilikat, Hydrofluorzirkonsäure oder Alkali-
zirkonfluorid durchführt.

EP 0 167 751 B1

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man abschließend eine lichtempfindliche Schicht aufbringt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man eine lichtempfindliche Schicht aufbringt, die eine Verbindung aus der Gruppe aromatisches Diazoniumsalz oder Chinondiazid enthält.

5

Revendications

1. Procédé pour le traitement de surfaces d'aluminium pour supports de plaques d'impression, dans lequel on effectue d'abord un grainage et ensuite une oxydation anodique, caractérisé en ce que l'on traite 10 la surface d'aluminium

a) par un bain aqueux constitué seulement

I) de 1 à 25% en poids d'acide chlorhydrique et/ou d'acide nitrique, et

II) de 1 à 25% en poids d'un acide contenant des ions fluorure ou d'un sel de celui-ci, et

III) éventuellement d'au moins un composé choisi parmi le persulfate, peroxydisulfate, disulfate

15 d'ammonium, potassium, sodium ou lithium, ou l'acide sulfonique,

pendant une durée suffisante pour provoquer une attaque, et

b) on effectue un traitement électrochimique à une densité de courant de 30 à 120 A/dm², dans un électrolyte aqueux contenant de l'acide chlorhydrique ou nitrique, éventuellement avec addition de sels de ces acides, l'électrolyte étant exempt de solvants organiques, et

20 c) on l'anodise dans un électrolyte aqueux contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans l'étape a) du procédé, le composant II) consiste en HF, H₂SiF₆, HPF₆, HBF₄, K₂ZrF₆, K₂TiF₆, NH₄F ou NH₄HF₂.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre à l'électrolyte de l'étape b) au moins un composé choisi parmi l'acide oxalique, le nitrate d'aluminium, le chlorure 25 d'aluminium, le peroxyde d'hydrogène et l'acide borique.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre au bain de l'étape a) au moins un composé choisi parmi le persulfate, peroxydisulfate, disulfate d'ammonium, de potassium, de sodium ou de lithium, ou l'acide sulfonique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on ajuste la 30 teneur du bain à 5—25% en poids.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on effectue le traitement pendant au moins 5 secondes.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on effectue le traitement à 10—95°C.

35 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on opère avec du courant alternatif ou continu à 30—45 A/dm².

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans l'étape b), l'électrolyte contient de l'acide nitrique à une concentration de 3 à 500 g/l.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans l'étape b), l'électrolyte 40 contient de l'acide chlorhydrique à une concentration de 3 à 100 g/l.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, dans l'étape b, on effectue le traitement électrochimique avec une densité de courant de 30 à 120 A/dm².

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que, dans l'étape c) on effectue l'anodisation avec une concentration d'acide de 10 à 20% en poids et à une température de 20 à 80°C.

45 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que, après l'anodisation on effectue une hydrophilisation.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on effectue l'hydrophilisation avec un composé choisi parmi l'acide polyvinylphosphonique, le silicate de sodium, l'acide fluorhydrozirconique et un fluorure de métal alcalin et de zirconium.

50 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on applique ensuite une couche photosensible.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on applique une couche photosensible qui contient un composé choisi parmi un sel de diazonium aromatique et un quinonediazide.

55

Claims

1. Process for the treatment of aluminium surfaces for printing plate supports, which are first roughened and then oxidized anodically, characterized in that the aluminium surface is treated

60 a) first with an aqueous bath merely consisting of

I) 1 to 25% by weight of hydrochloric and/or nitric acid and

II) 1 to 25% by weight of an acid containing fluoride ions or a salt thereof and

III) if desired, at least one compound from the group consisting of ammonium persulphate, potassium persulphate, sodium persulphate or lithium persulphate, ammonium peroxydisulphate, potassium peroxydisulphate, sodium peroxydisulphate or lithium peroxydisulphate, ammonium disulphate,

EP 0 167 751 B1

potassium disulphate, sodium disulphate or lithium disulphate or sulphonic acid, until etching is effected, and

- b) then electrochemically with a current intensity of 30 to 120 A/dm² in an aqueous electrolyte containing hydrochloric or nitric acid, if appropriate with the addition of salts of these acids, the electrolyte being free of organic solvents, and
 - c) finally in an aqueous electrolyte containing sulphuric acid or phosphoric acid to effect anodization.
- 2. Process according to Claim 1, characterized in that the constituent II) in process step a) is HF, H₂SiF₆, HPF₆, HBF₄, K₂ZrF₆, K₂TiF₆, NH₄F or NH₄HF₂.
- 3. Process according to one of Claims 1 or 2, characterized in that at least one compound from the group consisting of oxalic acid, aluminium nitrate, aluminium chloride, hydrogen peroxide or boric acid is additionally added to the electrolyte of step b).
- 4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that at least one compound from the group consisting of ammonium persulphate, potassium persulphate, sodium persulphate or lithium persulphate, ammonium peroxydisulphate, potassium peroxydisulphate, sodium peroxydisulphate or lithium peroxydisulphate, ammonium disulphate, potassium disulphate, sodium disulphate or lithium disulphate or sulphonic acid is additionally added to the bath of step a).
- 5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the bath contained in step a) is set to 5 to 25% by weight.
- 6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the treatment in step a) is carried out for at least 5 seconds.
- 7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the treatment in step a) is carried out at 10 to 95°C.
- 8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that in step a), alternating or direct current of 30 to 45 A/dm² is applied.
- 9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that the electrolyte in step b) contains nitric acid in a concentration of 3 to 500 g/l.
- 10. Process according to one of Claims 1 to 9, characterized in that the electrolyte in step b) contains hydrochloric acid in a concentration of 3 to 100 g/l.
- 11. Process according to one of Claims 1 to 10, characterized in that the electrochemical treatment in step b) is carried out at a current intensity of 30 to 120 A/dm².
- 12. Process according to one of Claims 1 to 11, characterized in that the anodization in step c) is carried out at an acid concentration of 10 to 20% by weight and at a temperature of 20 to 80°C.
- 13. Process according to one of Claims 1 to 12, characterized in that the anodization is followed by hydrophilizing.
- 14. Process according to Claim 13, characterized in that the hydrophilizing is carried out using a compound from the group consisting of polyvinyl phosphonic acid, sodium silicate, hydrofluorozirconic acid or alkali metal fluorozirconate.
- 15. Process according to one of Claims 1 to 14, characterized in that finally a light-sensitive layer is applied.
- 16. Process according to Claim 15, characterized in that a light-sensitive layer is applied, which contains a compound from the group consisting of aromatic diazonium salt or quinone diazide.

45

50

55

60

65