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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 194 429**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **86101024.7**

(22) Anmeldetag: **25.01.86**

(51) Int. Cl.[4]: **C25F 3/04** , B41N 1/08 , C25D 11/16

(30) Priorität: **06.02.85 DE 3503927**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **17.09.86 Patentblatt 86/38**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

(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 Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium oder dessen Legierungen für Druckplattenträger, wobei man mit einem chlorid-und ammoniumionenhaltigen Elektrolyten arbeitet; bevorzugt werden Salzsäure und Ammoniumchlorid.

Die mittels des Verfahrens aufgerauhten Druckplattenträger besitzen eine besonders gleichmäßige, narbenfreie und flächendeckende Aufrauhstruktur.

EP 0 194 429 A2

Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger, das mit Wechselstrom in einem chlorid-und ammoniumionenhaltigen Elektrolyten 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 einschlägigen 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 Modifizierungsarten 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 oder in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl-oder $Al(NO_3)_3$-Lösungen 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 µm, insbesondere im Bereich von 2 bis 8 µm. Die Rauhtiefe wird nach DIN 4768 (in der Fassung vom Oktober 1970) ermittelt. Als Rauhtiefe R_z wird dann das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken bezeichnet.

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 sehr verschiedene Parameter einen Einfluß. Beispielsweise geben die folgenden Literaturstellen hierüber Auskunft:

In dem Aufsatz "The Alternating Current Etching of Aluminum Lithographic Sheet" 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/dm² 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 Aluminium 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.

Die Verwendung von Salzsäure als Elektrolyt zum Aufrauhen von Substraten aus Aluminium ist demnach grundsätzlich als bekannt vorauszusetzen. Es kann eine gleichmäßige Körnung erhalten werden, die für lithographische Platten geeignet ist und innerhalb eines brauchbaren Rauhigkeitsbereiches liegt. Schwierig gestaltet sich in reinen Salzsäureelektrolyten die Einstellung einer flachen und gleichmäßigen Oberflächentopographie, und es ist erforderlich, die Betriebsbedingungen in sehr engen Grenzen einzuhalten.

Der Einfluß der Zusammensetzung des Elektrolyten auf die Aufrauhqualität wird beispielsweise auch in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben:

-die DE-A 22 50 275 (= GB-A 1 400 918) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehalts von 1,0 bis 1,5 Gew.-% an HNO_3 oder von 0,4 bis 0,6 Gew.-% an HCl und gegebenenfalls 0,4 bis 0,6 Gew.-% an H_3PO_4,

-die DE-A 28 10 308 (= US-A 4 072 589) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauhung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehalts von 0,2 bis 1,0 Gew.-% an HCl und 0,8 bis 6,0 Gew.-% an HNO_3.

Zusätze zum HCl-Elektrolyten haben die Aufgabe, einen nachteiligen, lokalen Angriff in Form von tiefen Löchern zu verhindern. So beschreibt

-die DE-A 28 16 307 (= US-A 4 172 772) den Zusatz von Monocarboxysäuren, wie Essigsäure zu Salzsäureelektrolyten,

-die US-A 3 963 594 von Gluconsäure,

-die EP-A 0 036 672 von Citronen-und Malonsäure und

-die US-A 4 052 275 von Weinsäure.

Alle diese organischen Elektrolytbestandteile haben den Nachteil, bei hoher Strombelastung (Spannung) elektrochemisch instabil zu sein und sich zu zersetzen.

Inhibierende Zusätze, wie in der US-A 3 887 447 mit Phosphor-und Chromsäure, in der DE-A 25 35 142 (= US-A 3 980 539) mit Borsäure beschrieben, haben den Nachteil, daß lokal die Schutzwirkung häufig zusammenbricht und dort einzelne, besonders ausgeprägte Narben entstehen können.

Die JP-Anmeldung 91 334/78 beschreibt eine Wechselstromaufrauhung in einer Kombination aus Salzsäure und einem Alkalihalogenid zur Erzeugung eines lithographischen Trägermaterials.

Die DE-A 16 21 115 (= US-A 3 632 486 und US-A 3 766 043) beschreibt eine Gleichstromaufrauhung z. B. für dekorative Verkleidungen in verdünnter Flußsäure unter kathodischer Schaltung des Aluminiums.

Die DE-C 120 061 beschreibt eine Behandlung zur Erzeugung einer wasseranziehenden Schicht durch Verwendung von Strom, die auch in Flußsäure erfolgen kann.

Die JP-Anmeldung 93 108/78 beschreibt die Herstellung einer Kondensatorfolie; dabei wird zunächst in einem Elektrolyten aus 0,3 bis 1,5 % Salzsäure und 15 bis 25 % Ammoniumacetat mit Wechselstrom aufgerauht (mit 200 bis 400 C/dm²) und dann in HCl mit gepulstem Strom weiter elektrolysiert.

Die DE-B 22 18 471 (= US-A 3 775 116) beschreibt den Zusatz von Aminen in Konzentrationen von 0,05 bis 5 % als antikorrosive Mittel zu einem 1-bis 3%igen Salzsäureelektrolyten zur Erzeugung von Druckplattenträgern. Dabei wird als sekundäres Beizmittel mindestens eine der folgenden Substanzen Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Ammoniumchlorid in einer Gesamtchloridkonzentration bis zu 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrolyten eingesetzt.

Aus der äquivalenten Behandlung der sekundären Beizmittel geht aus den Beispielen eindeutig hervor, daß die Vergleichmäßigung der Oberfläche durch die genannten antikorrosiven Mittel gegeben ist und nicht durch eine spezifische Wirkung z. B. der Ammoniumionen.

Wie die Beispiele ebenfalls zeigen, führen diese antikorrosiven Mittel gegenüber reinen Salzsäureelektrolyten zu einer Rauhtiefevergrößerung.

In der JP-Anmeldung 105 471/78 werden neben den 15 bis 25 % Ammoniumacetat noch 0,3 bis 1,5 % HNO_3 bzw. 1 bis 30 % Citronensäure beansprucht.

Eine solche Behandlung in Elektrolytsystemen mit einem pH-Wert größer als 4,5 führt aber zu grob narbigen und/oder nicht flächendeckend aufgerauhten, für lithographische Zwecke völlig ungeeigneten Oberflächenstrukturen - (siehe Vergleichsbeispiele V41 bis V48). Im Gegensatz zur Oberflächenvergrößerung bei der Anwendung in Kondensatoren dient die Aufrauhung für Druckplattenträger der Schichtverankerung und der Wasserführung und muß damit sehr homogen und narbenfrei sein.

Eine andere bekannte Möglichkeit, die Gleichmäßigkeit der elektrochemischen Aufrauhung zu verbessern, ist die Modifizierung der eingesetzten Stromform, dazu zählen beispielsweise

-der Einsatz von Wechselstrom, bei dem die Anodenspannung und der anodische coulombische Eingang größer als die Kathodenspannung und der kathodische coulombische Eingang sind, gemäß der DE-A 26 50 762 (= US-A 4 087 341), wobei im allgemeinen die anodische Halbperiodenzeit des Wechselstroms geringer als die kathodische Halbperiodenzeit eingestellt wird; auf diese Methode wird beispielsweise auch in der DE-A 29 12 060 (= US-A 4 301 229), der DE-A 30 12 135 (= GB-A 2 047 274) oder der DE-A 30 30 815 (= US-A 4 272 342) hingewiesen,

-der Einsatz von Wechselstrom, bei dem die Anodenspannung deutlich gegenüber der Kathodenspannung erhöht wird, gemäß der DE-A 14 46 026 (= US-A 3 193 485),

-die Unterbrechung des Stromflusses während 10 bis 120 sec und ein Stromfluß während 30 bis 300 sec, wobei Wechselstrom und als Elektrolyt eine wäßrige 0,75 bis 2 n HCl-Lösung mit NaCl-oder $MgCl_2$-Zusatz eingesetzt werden, gemäß der GB-A 879 768. Ein ähnliches Verfahren mit einer Unterbrechung des Stromflusses in der Anoden- oder Kathodenphase nennt auch die DE-A 30 20 420 (= US-A 4 294 672).

Die genannten Methoden können zwar zu relativ gleichmäßig aufgerauhten Aluminiumoberflächen führen, sie erfordern jedoch bisweilen einen verhältnismäßig großen apparativen Aufwand und sind auch nur in sehr engen Parametergrenzen anwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger mit Wechselstrom vorzuschlagen, das eine gleichmäßige, narbenfreie und flächendeckende Aufrauhstruktur zum Ergebnis hat und wobei auf einen großen apparativen Aufwand und/oder besonders enge Parametergrenzen verzichtet werden kann.

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in einem chloridionenhaltigen Elektrolyten unter der Einwirkung von Wechselstrom. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen chloridionenhaltigen Elektrolyten verwendet, dem man eine ammoniumionenhaltige Verbindung zusetzt und dessen pH-Wert man auf kleiner als 4,5 einstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man mit einem HCl-Elektrolyten, wobei die Salzsäurekonzentration zwischen 0,01 und 50,0 g/l, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 30,0 g/l, und die Konzentration der Ammoniumverbindung zwischen 40 g/l und der Sättigungsgrenze, besonders bevorzugt zwischen 70,0 g/l und der Sättigungsgrenze liegt.

Als bevorzugte Ammoniumionen enthaltende Verbindung wird Ammoniumchlorid eingesetzt. Im Rahmen der Erfindung ist auch vorgesehen, Kombinationen aus Ammoniumsalzen einzusetzen, solange die Forderung erfüllt ist, daß der pH-Wert auf < 4,5, vorzugsweise < 3,0, eingestellt wird.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn man dem Elektrolyten noch Aluminiumsalze, vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 150 g/l, zusetzt. Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens reicht jedoch auch bereits die durch Hydrolyse von eingesetztem Aluminiumchlorid freiwerdende Menge an Salzsäure aus (siehe dazu Beispiele 35 und 36).

Das Ergebnis einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Oberfläche ist eine extrem flache (R_z = 2 bis 4 µm) hochgleichmäßige Trägeroberfläche mit ausgezeichneten lithographischen Eigenschaften.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich mit Bändern aus Aluminium oder seinen Legierungen durchgeführt. Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter in kontinuierlichen Verfahren während des Aufrauhens in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60 °C,

die Stromdichte zwischen 3 und 130 A/dm², die Verweilzeit eines aufzurauhenden Materialpunktes im Elektrolyten zwischen 10 und 300 sec und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 100 cm/sec. In diskontinuierlichen 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.

Neben den bei der Darstellung zum Stand der Technik genannten Stromformen können auch überlagerter Wechselstrom und Ströme niedriger Frequenz eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können als aufzurauhende Materialen beispielsweise die folgenden eingesetzt werden, die entweder als Platte, Folie oder Band vorliegen:

-"Reinaluminium" (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255), d. h. bestehend aus mehr als 99,5 % Al und den folgenden zulässigen Beimengungen von (maximale Summe von 0,5 %) 0,3 % Si, 0,4 % Fe, 0,03 % Ti, 0,02 % Cu, 0,07 % Zn und 0,03 % Sonstigem, oder

-"Al-Legierung 3003" (vergleichbar mit DIN-Werkstoff Nr. 3.0515), d. h. bestehend aus mehr als 98,5 % Al, den Legierungsbestandteilen 0 bis 0,3 % Mg und 0,8 bis 1,5% Mn und den folgenden zulässigen Beimengungen von 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 0,2 % Ti, 0,2 % Zn, 0,1 % Cu und 0,15 % Sonstigem.

Jedoch läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch auf andere Aluminiumlegierungen übertragen.

Nach dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Aufrauhverfahren kann sich dann in einer weiteren anzuwendenden Verfahrensstufe eine anodische Oxidation des Aluminiums anschließen, um beispielsweise die Abrieb-und die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials zu verbessern.

Vor dem Anodisierschritt kann noch eine alkalische, vorzugsweise jedoch eine saure Zwischenbeizung zur Entfernung eines etwaigen Belages bzw. zur Verbesserung der Wasserführung vorgenommen werden.

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. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für den Einsatz von H_2SO_4 enthaltenden wäßrigen Elektrolyten für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (siehe dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Francke Verlag, Bern 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau 1970, Seiten 395 ff. und Seiten 518/519; W. Hübner und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag, Düsseldorf 1977, 3. Auflage, Seiten 137 ff.):

-Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca. 230 g H_2SO_4 pro 1 Liter Lösung bei 10 bis 22 °C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm² während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis 10 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 100 g/l H_2SO_4) verringert oder auch auf 30 Gew.-% (365 g/l H_2SO_4) und mehr erhöht werden.

-Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von 166 g/l H_2SO_4 (oder ca. 230 g/l H_2SO_4) bei einer Betriebstemperatur von 0 bis 5 °C, bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm², einer steigenden Spannung von etwa 25 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V gegen Ende der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

Neben den im vorhergehenden Absatz bereits genannten Verfahren zur anodischen Oxidation von Druckplattenträgermaterialien können beispielsweise noch die folgenden Verfahren zum Einsatz kommen: z. B. kann die anodische Oxidation von Aluminium in einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten, dessen Al^{3+}-Ionengehalt auf Werte von mehr als 12 g/l eingestellt wird (nach der DE-A 28 11 396 = US-A 4 211 619), in einem wäßrigen, H_2SO_4 und H_3PO_4 enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 27 07 810 = US-A 4 049 504) oder in einem wäßrigen, H_2SO_4, H_3PO_4 und Al^{3+}-Ionen enthaltenden Elektrolyten (nach der DE-A 28 36 803 = US-A 4 229 226) durchgeführt werden.

Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1 bis 10 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,0 µm. Nach der Stufe der elektrochemischen Aufrauhung und vor der einer anodischen Oxidation kann auch eine einen Flächenabtrag von der aufgerauhten Oberfläche bewirkende Modifizierung angewendet werden, so wie sie beispielsweise in der DE-A 30 09 103 beschrieben ist. Eine solche modifizierende Zwischenbehandlung kann u. a. den Aufbau abriebfester Oxidschichten und eine geringere Tonneigung beim späteren Drucken ermöglichen.

Der Stufe einer anodischen Oxidation des Druckplattenträgermaterials 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 für viele Anwendungsgebiete ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, wobei die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht mindestens erhalten bleiben.

Als lichtempfindliche Reproduktionsschichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Belichten, 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 von vorsensibilisierten Druckplatten oder von sogenannten Trockenresists oder direkt vom Verbraucher auf eines der üblichen Trägermaterialien aufgebracht.

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: Die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4); die photopolymerisierbare Ver-

bindungen 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, Pigmente, Netzmittel, Sensibilisatoren, Haftvermittler, Indikatoren, Weichmacher oder andere übliche Hilfsmittel enthalten. Insbesondere können die folgenden lichtempfindlichen Massen oder Verbindungen bei der Beschichtung der Trägermaterialien eingesetzt werden:

positiv arbeitende, o-Chinondiazid-, bevorzugt o-Naphthochinondiazid-Verbindungen, 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 und 1 124 817 beschrieben werden;

negativ arbeitende Kondensationsprodukte 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, beispielsweise nach der DE-A 20 24 244, die mindestens je eine Einheit der allgemeinen Typen $A(-D)_n$ und B verbunden durch ein zweibindiges, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung abgeleitetes Zwischenglied aufweisen. Dabei sind diese Symbole wie folgt definiert: A ist der Rest einer mindestens 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 Rest einer von Diazoniumgruppen freien Verbindung, die in saurem Medium an mindestens einer Position des Moleküls zur Kondensation mit einer aktiven Carbonylverbindung befähigt ist;

positiv arbeitende Schichten 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;

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. Als Photoinitiatoren eignen sich u.a. Benzoin, Benzoinether, Mehrkernchinone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chinoxalinderivate, Chinazolinderivate oder synergistische Mischungen verschiedener Ketone. Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer Polymere Einsatz finden, z. B. Polyamide, Polyester, Alkydharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine oder Celluloseether;

negativ arbeitende Schichten gemäß der DE-A 30 36 077, die als lichtempfindliche Verbindung ein Diazoniummsalz-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 Trägermaterialien aufgebracht werden, wodurch hochlichtempfindliche, elektrophotographische Schichten entstehen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgerauhten Materialien für Druckplattenträger weisen eine sehr gleichmäßige Topographie auf, was in positiver Weise die Auflagestabilität und die Wasserführung beim Drucken von aus diesen Trägern hergestellten Druckformen beeinflußt. Es treten -im Vergleich zur Anwendung von reinen Salzsäureelektrolyten -weniger häufig "Narben" (mit der Umgebungs-aufrauhung verglichen: markante Vertiefungen) auf, diese können sogar vollständig unterdrückt sein; besonders gelingt es mit den erfindungsgemäßen Verfahren auch flache, narbenfreie Träger zu erzeugen. Die Vergleichsbeispiele 9 bis 12 und 41 bis 49 zeigen im Vergleich mit den übrigen Beispielen die Wirkung des Ammoniumionenzusatzes unter Einhaltung eines pH-Wertes < 4,5 als Hilfsmittel zur Erzielung flacherer und trotzdem gleichmäßiger Oberflächen. Diese Oberflächeneigenschaften lassen sich ohne besonders großen apparativen Aufwand realisieren.

Beispiele

Ein Aluminiumblech (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) wird zunächst während 60 sec in einer wäßrigen Lösung eines Gehalts von 20 g/l NaOH bei Raumtemperatur gebeizt. Die Aufrauhung erfolgt in den jeweils angegebenen Elektrolytsystemen bei 40 °C.

Eine Einschränkung auf die Ausführungsbeispiele besteht jedoch nicht.

Die Einordnung in die Qualitätsklassen - (Oberflächentopographie in bezug auf Gleichmäßigkeit, Narbenfreiheit und Flächendeckung) 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 30 µm und/oder einer extrem ungleichmäßig aufgerauhten bzw. fast walzblanken Oberfläche wird die Qualitätsstufe "10" (schlechtester Wert) zugeteilt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Konzentration HCl (g/l)	Konzentration $AlCl_3x6H_2O$ (g/l)	Konzentration NH_4Cl (g/l)	Stromdichte (A/dm^2)	Zeit (sec)	pH-Wert	Qualitätsklasse 1 = sehr gut 10 = extrem schlecht
1	18	60	100	80	13	< 1	2
2	18	60	100	100	10	< 1	2 - 3
3	18	60	50	100	10	< 1	4
4	18	60	50	80	13	< 1	4
5	13	60	100	60	10	< 1	2
6	13	60	100	60	13	< 1	2
7	13	60	100	60	17	< 1	1 - 2
8	13	60	100	60	20	< 1	1 - 2
V 9	13	60	-	60	10	< 1	4 - 5
V10	13	60	-	60	13	< 1	4 - 5
V11	13	60	-	60	17	< 1	5
V12	13	60	-	60	20	< 1	5 - 6
13	12	60	100	60	13	< 1	1 - 2
14	12	60	100	80	10	< 1	1 - 2
15	9	60	100	40	20	< 1	2
16	9	60	100	40	30	< 1	1 - 2
17	9	60	100	60	13	< 1	1
18	7	60	100	80	7	< 1	2
19	7	60	100	60	10	< 1	2
20	4,5	60	100	60	10	< 1	1 - 2
21	4,5	60	100	80	10	< 1	1 - 2
22	4,5	60	100	40	20	< 1	2
23	4,5	60	150	40	15	< 1	2
24	4,5	60	150	40	25	< 1	2
25	4,5	60	150	60	17	< 1	1
26	4,5	60	150	80	10	< 1	1
27	4,5	60	150	80	15	< 1	1
28	4,5	60	150	100	6	< 1	2
29	4,5	60	150	100	10	< 1	1 - 2
30	4,5	60	50	60	13	< 1	4
31	4,5	60	300	60	13	< 1	1 - 2
32	4,5	30	150	60	13	< 1	1 - 2
33	1	60	150	80	7	1,1	2
34	1	60	150	80	10	1,1	1 - 2
35	-	60	150	60	15	2,8	1 - 2
36	-	60	150	80	10	2,8	1 - 2
37	5	30	150	60	15	< 1	2
38	5	-	100	60	10	< 1	4
39	5	-	150	60	13	< 1	1 - 2
40	4,5	-	300	40	20	< 1	2

Tabelle II

Beispiel Nr.	HCl-Konzentration (g/l)	Ammoniumacetat (g/l)	Stromdichte (A/dm^2)	Zeit (sec)	pH-Wert	Qualitätsklasse 1 = sehr gut 10 = extrem schlecht
V41	3	250	60	13	6,3	9
V42	3	250	20	20	6,3	10
V43	3	150	40	10	5,9	10
V44	3	150	60	13	5,9	9
V45	15	150	60	13	5,1	8
V46	15	150	20	20	5,1	8
V47	15	250	60	13	5,4	10
V48	15	250	40	10	5,4	10

Tabelle III

Beispiel Nr.	Konzentration HCl (g/l)	Konzentration $AlCl_3x6H_2O$ (g/l)	Konzentration NH_4Cl (g/l)	Stromdichte (A/dm^2)	Zeit (sec)	R_z-Wert (µm)
V49	13	60	-	60	17	8,15
50	13	60	75	60	17	2,4
51	13	60	100	60	17	2,4
52	13	60	150	60	17	2,9
53	4,5	60	150	40	25	3,7

Tabelle IV

Beispiel Nr.	Konzentration HCl (g/l)	$AlCl_3x6H_2O$ (g/l)	Salz (g/l)	Salztyp	Stromdichte (A/dm^2)	Zeit (sec)	Qualitätsklasse 1 = sehr gut 10 = extrem schlecht
54	13	60	100	NaCl	60	17	9 - 10
55	13	60	100	NH_4Cl	60	17	1 - 2
56	13	60	100	NaCl	80	10	8 - 9
57	13	60	100	NH_4Cl	80	10	2
58	13	60	100	NaCl	100	12	9
59	13	60	100	NH_4Cl	100	12	1

Wie die Ergebnisse der Tabelle IV zeigen, führte der Ersatz von NH_4Cl durch NaCl zu sehr schlechten Qualitätsklassen (8 - 10)

Tabelle V

Beispiel Nr.	Konzentration HCl (g/l)	Ammoniumchlorid (g/l)	Temperatur °C	Stromdichte (A/dm^2)	Zeit (sec)	Qualitätsklasse 1 = sehr gut 10 = extrem schlecht
V60	10	20	20-25	20	60	7
V61	20	20	20-25	40	60	8
V62	10	20	20	40	60	8
V63	20	20	20	40	60	8

Wie die Tabelle zeigt, sind bei einer niedrigeren Ammoniumchloridkonzentration im Elektrolyten nur schlechte Qualitäten infolge von Unregelmäßigkeiten in der Topographie zu erzielen.

Ansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger mit Wechselstrom in einem chloridionenhaltigen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten wenigstens eine ammoniumionenhaltige Verbindung zugesetzt und wobei der pH-Wert auf < 4,5 eingestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gesamtchloridionenkonzentration des Elektrolyten auf höher als 8 Gew.-% einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als chloridionenhaltigen Elektrolyten Salzsäure einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salzsäurekonzentration im Elektrolyten zwischen 0,01 und 50 g/l einstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salzsäurekonzentration zwischen 0,01 und 30 g/l einstellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der ammoniumionenhaltigen Verbindung auf 40 g/l bis zur Sättigungsgrenze einstellt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der ammoniumionenhaltigen Verbindung auf 70,0 g/l bis 400 g/l einstellt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den pH-Wert auf < 3,0 einstellt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als ammoniumionenhaltige Verbindung wenigstens ein Ammoniumsalz einer anorganischen Säure einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniumchlorid einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyten zusätzlich noch wenigstens ein Aluminiumsalz zusetzt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminiumsalz einer anorganischen Säure zusetzt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumchlorid zusetzt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminiumsalz in einer Konzentration von 20 bis 200 g/l bezogen auf den Elektrolyten einsetzt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Stromdichte größer als 30 A/dm² arbeitet.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufrauhung während eines Zeitraums von 3 bis 30 sec durchführt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Aufrauhung und vor der Anodisierung eine alkalische oder vorzugsweise saure Zwischenbeize durchführt.