

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer: **0 215 422 B1**

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.05.89

⑤

Int. Cl.: **C25F 3/04, B41N 3/04**

②

Anmeldenummer: **86112451.9**

②

Anmeldetag: **09.09.86**

⑤

Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger.

③

Priorität: **20.09.85 DE 3533532**

⑦

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

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.03.87 Patentblatt 87/13

⑦

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

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.05.89 Patentblatt 89/18

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
DE GB

⑤

Entgegenhaltungen:
**DE-A-3 217 499
DE-A-3 217 552
GB-A-1 544 315
GB-A-2 053 272
GB-A-2 127 435**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined
applications, C Field, vol. 7, no. 39, 17 Februar 1983. THE
PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT,
Seite 137 C 151**

EP 0 215 422 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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger, das in einem sauren, β -Diketoverbindungen enthaltenden 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 Aufrauung (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 Aufrauung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einer nachfolgenden Hydrophilierungsstufe.

Das Aufrauen wird beispielsweise in wäßrigen Säuren wie wäßrigen HCl- oder HNO_3 -Lösungen oder in wäßrigen Salzlösungen wie wäßrigen NaCl- oder $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt. Die so erzielbaren Rauhtiefen (angegeben beispielsweise als mittlere Rauhtiefen R_z) der aufgerauten 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 Aufrauung 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 Aufrauung 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 $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ -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 Rauheitswerte. 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 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oder NaCl] kann ebenfalls zu einer Beeinflussung der Topographie des aufgerauten Aluminiums führen. Die versuchsweise Gleichrichtung des Wechselstroms zeigt, daß offensichtlich beide Halbwellenarten für eine gleichmäßige Aufrauung erforderlich sind.

Die Verwendung von Salzsäure als Elektrolyt zum Aufrauen 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 Rauheitsbereiches 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 Aufrauqualität wird beispielsweise auch in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben:

- die DE-A 2 250 275 (= GB-A 1 400 918) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauung 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 2 810 308 (= US-A 4 072 589) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauung 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

- 5 – die DE-A 2 816 307 (= US-A 4 172 772) den Zusatz von Monocarbonsäuren, wie Essigsäure zu Salzsäureelektrolyten,
- die US-A 3 963 594 von Gluconsäure,
- die EP-A 0 036 672 von Citronen- oder Malonsäure und
- die US-A 4 052 275 von Weinsäure.

- 10 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 2 535 142 (= 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.

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

Die DE-A 1 621 115 (= US-A 3 632 486 und US-A 3 766 043) beschreibt eine Gleichstromaufrauung z. B. für dekorative Verkleidungen in verdünnter Flußsäure unter anodischer Schaltung des Aluminiums.

- 20 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 aufgeraut (mit 200 bis 400 C/dm²) und dann in HCl mit gepulstem Strom weiter elektrolysiert.

- 25 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 3,0% Citronensäure beansprucht.

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

Der Einsatz von Acetylaceton in einfachen Metallreinigern wird z. B. in der DE-A 1 926 809 beschrieben. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist jedoch die Erzeugung eines für lithographische Zwecke geeigneten Trägermaterials mit extrem homogener Oberflächentopographie.

- 35 Eine andere bekannte Möglichkeit, die Gleichmäßigkeit der elektrochemischen Aufrauung 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 2 650 762 (= 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 2 912 060 (= US-A 4 301 229), der DE-A 3 012 135 (= GB-A 2 047 274) oder der DE-A 3 030 815 (= US-A 4 272 342) hingewiesen,

- der Einsatz von Wechselstrom, bei dem die Anodenspannung deutlich gegenüber der Kathodenspannung erhöht wird, gemäß der DE-A 1 446 026 (= US-A 3 193 485),

- die Unterbrechung des Stromflusses während 10 bis 120 s und ein Stromfluß während 30 bis 300 s, 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 3 020 420 (= US-A 4 294 672).

- 50 Die genannten Methoden können zwar zu relativ gleichmäßig aufgerauten 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 Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger vorzuschlagen, das eine gleichmäßige, narbenfreie und flächendeckende Aufraustruktur zum Ergebnis hat und wobei auf einen großen apparativen Aufwand und/oder besonders enge Parametergrenzen verzichtet werden kann.

- 55 Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium oder seinen Legierungen für Druckplattenträger in einem sauren Elektrolyten unter der Einwirkung von elektrischem Strom. Bevorzugt wird dabei Wechselstrom eingesetzt. Aber wie aus den Beispielen 30 bis 32 hervorgeht, lassen sich auch durch Anwendung von anodischem Gleichstrom in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten gute lithographische Oberflächen erzeugen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrolyten verwendet, dem man wenigstens eine β -Diketoverbindung zusetzt.

- 60 In einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man mit einem HCl- oder HNO_3 -Elektrolyten, wobei die Säurekonzentration zwischen 0,01 und 50,0 g/l, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 30,0 g/l, und die Konzentration der β -Diketoverbindung zwischen 3 g/l und der Sättigungsgrenze, besonders bevor-

zugt zwischen 40,0 g/l und 400 g/l liegt.

Als bevorzugte β -Diketoverbindung wird Acetylaceton eingesetzt. Im Rahmen der Erfindung ist auch vorgesehen, Kombinationen aus β -Diketoverbindungen einzusetzen, solange die Forderung erfüllt ist, daß der pH-Wert sauer eingestellt wird.

5 Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn man dem Elektrolyten noch Aluminiumsalze, vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 200 g/l, zusetzt.

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch bereits die durch Hydrolyse von eingesetztem Aluminiumchlorid freiwerdende Menge an Salzsäure ausreichen.

10 Das Ergebnis einer nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Oberfläche ist eine extrem flache ($R_z = 2$ bis $5 \mu\text{m}$) 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 Aufrauhs in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 60°C , die Stromdichte zwischen 3 und 130 A/dm^2 , die Verweilzeit eines aufzurauhenden Materialpunktes im Elektrolyten zwischen 10 und 300 s und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 100 cm/s . 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.

20 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 Materialien beispielsweise die folgenden eingesetzt werden, die entweder als Platte, Folie oder Band vorliegen:

25 – "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.

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

Nach dem erfindungsgemäßen elektrochemischen Aufrauerverfahren 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. Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Amidosulfonsäure, Sulfobornsteinsäure, Sulfosalicylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden.

35 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. Nach der Stufe der elektrochemischen Aufrauung 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 3 009 103 beschrieben ist.

Der Stufe einer anodischen Oxidation des Druckplattenträgermaterials aus Aluminium können auch eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgestellt werden. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophillierende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden. 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.

45 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.

50 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.

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

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 Umgebungsaufrauung 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 V4, V13 und V29 zeigen im Vergleich mit den übrigen Beispielen die

65

Wirkung des Zusatzes von β -Diketoverbindungen unter Einhaltung eines sauren pH-Wertes als Hilfsmittel zur Erzielung flacherer und trotzdem gleichmäßiger Oberflächen. Diese Oberflächeneigenschaften lassen sich ohne besonders großen apparativen Aufwand realisieren.

5 Beispiele

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

10 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-aufgerauten 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 aufgerauten bzw. fast walzblanken Oberfläche wird die Qualitätsstufe "10" (schlechtester Wert) zugeteilt.

Tabelle I

20	Beispiel Nr.	HCl g/l	HNO ₃ g/l	AlCl ₃ x6H ₂ O g/l	Al(NO ₃) ₃ xH ₂ O g/l	Art der β -Diketo- verbindung	β -Diketo- konzentration g/l	Wechsel- strom- dichte A/dm ²	Zeit s	Qualitätsklassen 1 = sehr gut 10 = extrem schlecht
	1	10		60		Acetylaceton	50	40	30	1-2
25	2	10		60		Acetylaceton	50	60	13	1-2
	3	10		60		Acetylaceton	50	60	17	1-2
	V4	10		60		—	—	60	17	5
30	5	10		60		Acetylaceton	10	40	15	1-2
	6	10		—		Acetylaceton	10	40	20	1-2
	7	10		—		Acetylaceton	10	40	25	1-2
	8	10		—		Acetylaceton	10	40	30	1
35	9	5		—		Acetylaceton	75	40	25	2
	10	5		60		Acetylaceton	75	40	30	1-2
	11	5		60		Acetylaceton	75	60	17	1
40	12	5		60		Acetylaceton	75	60	20	1
	V13	5		60		—	—	60	20	4-5
	14	12		50		Acetylaceton	100	60	17	2
	15	12		50		Acetylaceton	100	80	7	1-2
45	16	12		50		Acetylaceton	100	80	13	1-2
	17	12		50		Acetylaceton	100	100	6	1-2
	18	10		60		Dimedon	12	40	15	2-3
50	19	10		60		Dimedon	12	40	20	1-2
	20	5		30		Dimedon	12	40	20	1-2
	21	5		30		Dimedon	12	40	30	3
	22		15		60	Acetylaceton	100	100	6	2
55	23		15		60	Acetylaceton	100	100	8	2
	24		15		60	Acetylaceton	100	80	13	1-2
	25		15		60	Acetylaceton	100	80	15	2
	26		15		60	Acetylaceton	100	40	30	1-2
60	27		32		60	Acetylaceton	100	80	13	2-3
	28		15		60	Acetylaceton	100	40	25	1-2
	V29		15		60	—	—	40	25	4-5

65

Tabelle II

Beispiel Nr.	HCl g/l	HNO ₃ g/l	Al(NO ₃) ₃ ·x H ₂ O g/l	Art der β-Diketo- verbindung	β-Diketo- konzentration g/l	Gleichstrom- dichte A/dm ²	Zeit s	Qualitätsklassen 1 = sehr gut 10 = extrem schlecht
30		15	60	Acetylaceton	10	40	20	2-3
31		15	60	Acetylaceton	10	40	25	2-3
32		15	60	Acetylaceton	10	40	30	2-3

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger in einem sauren Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten wenigstens eine β-Diketo-Verbindung zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure im Elektrolyten Salzsäure oder Salpetersäure einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säurekonzentration im Elektrolyten zwischen 0,01 und 50 g/l einstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säurekonzentration zwischen 0,01 und 30 g/l einstellt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der β-Diketo-Verbindung auf 3,0 g/l bis zur Sättigungsgrenze einstellt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der β-Diketo-Verbindung auf 40,0 g/l bis 400 g/l einstellt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetylaceton einsetzt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Elektrolyten noch wenigstens ein Aluminiumsalz zusetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminiumsalz einer anorganischen Säure zusetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumchlorid oder Aluminiumnitrat zusetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aluminiumsalz in einer Konzentration von 20 bis 200 g/l bezogen auf den Elektrolyten einsetzt.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrischer Strom Wechselstrom zur Anwendung kommt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Stromdichte größer als 30 A/dm² arbeitet.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufrauung während eines Zeitraums von 3 bis 30 s durchführt.

Claims

1. A process for the electrochemical graining of aluminum for use as printing plate supports in an acid electrolyte, characterized in that at least one β-diketo compound is added to the electrolyte.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that hydrochloric acid or nitric acid is used as acid in the electrolyte.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the acid concentration in the electrolyte is adjusted in the range between 0.01 and 50 g/l.
4. A process as claimed in claim 3, characterized in that the acid concentration is adjusted in the range between 0.01 and 30 g/l.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the concentration of the β-diketo compound is adjusted in the range from 3 g/l up to the saturation limit.
6. A process as claimed in claim 5, characterized in that the concentration of the β-diketo compound is adjusted in the range from 40 g/l to 400 g/l.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that acetyl acetone is used.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that at least one aluminum salt is additionally added to the electrolyte.
9. A process as claimed in claim 8, characterized in that the aluminum salt of an inorganic acid is added.
10. A process as claimed in claim 9, characterized in that aluminum chloride or aluminum nitrate is added.
11. A process as claimed in any of claims 8 to 10, characterized in that the aluminum salt is used in a

concentration from 20 to 200 g/l, based on the electrolyte.

12. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the electric current employed is alternating current.

13. A process as claimed in any of claims 1 to 12, characterized in that a current density greater than 30 A/dm² is used.

14. A process as claimed in any of claims 1 to 13, characterized in that graining is carried out for a period from 3 to 30 seconds.

Revendications

1. Procédé pour le grainage électrochimique d'aluminium pour supports de plaques d'impression, dans un électrolyte acide, caractérisé en ce que l'on ajoute à l'électrolyte au moins un composé β -dicéto.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'électrolyte, on utilise en tant qu'acide l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on ajuste la concentration d'acide dans l'électrolyte entre 0,01 et 50 g/litre.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on ajuste la concentration d'acide entre 0,01 et 30 g/litre.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on ajuste la concentration du composé β -dicéto dans la plage de 3,0 g/litre à la limite de saturation.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on ajuste la concentration du composé β -dicéto dans la plage de 40,0 g/litre à 400 g/litre.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise l'acétylacétone.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on ajoute encore à l'électrolyte au moins un sel d'aluminium.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on ajoute le sel d'aluminium d'un acide minéral.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on ajoute du chlorure d'aluminium ou du nitrate d'aluminium.

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise le sel d'aluminium à une concentration de 20 à 200 g/litre, par rapport à l'électrolyte.

12. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, en tant que courant électrique, on utilise du courant alternatif.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on opère avec une densité de courant supérieure à 30 A/dm².

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on effectue le grainage pendant une durée de 3 à 30 s.