

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88119523.4**

51 Int. Cl.4: **C25D 11/06 , C25D 11/18 ,  
B41N 1/08**

22 Anmeldetag: **24.11.88**

30 Priorität: **01.12.87 DE 3740698**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**07.06.89 Patentblatt 89/23**

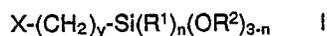
84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL SE**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Lauke, Harald, Dr.**  
**D 3,2**  
**D-6800 Mannheim 1(DE)**  
Erfinder: **Nick, Bernhard, Dr.**  
**Sinsheimer Strasse 20**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Leyrer, Reinhold, J., Dr.**  
**Menzelstrasse 4**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

54 **Verfahren zur anodischen Oxidation der Oberfläche von Aluminium oder Aluminiumlegierungen.**

57 Verfahren zur anodischen Oxidation der Oberfläche von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen in einem wäßrigen, eine oder mehrere Säuren sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe enthaltenden Elektrolyten, welcher als Zusatzstoff oder als einen der Zusatzstoffe oder als Säure oder als eine der Säuren ein Silan oder mehrere Silane der allgemeinen Formel I enthält



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

y eine ganze Zahl von 1 bis 4;

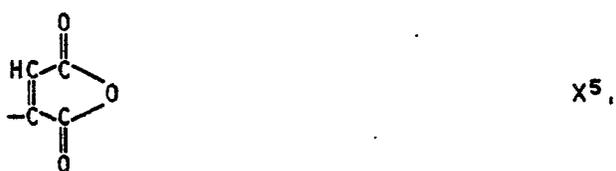
n unabhängig von y 0, 1 und 2;

R<sup>1</sup> u. R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl und C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder voneinander verschieden sind;

und

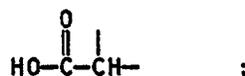
X Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>11</sup>

**EP 0 318 820 A2**



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R<sup>3</sup> Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl, Alkancarbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und Carbonsäureanhydridring, gebildet aus dem Alkancarbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und der mit R<sup>3</sup> verknüpften Methylencarbonsäuregruppe



- R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Rest R<sup>1</sup>;
- R<sup>6</sup> Wasserstoffatom und Rest R<sup>1</sup>;
- Z Wasserstoffatom und Alkalimetallkation;
- Ar C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylen; und
- Hal Chlor- und Bromatom;

wobei die Silane der allgemeinen Formel I (= Silane I) in der Elektrolytlösung in hydrolysierten und/oder kondensierter Form gelöst vorliegen, sowie die Verwendung der nach diesem Verfahren anodisch oxidierten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierung für die Herstellung von Trägern lichtempfindlicher lithographischer Druckplatten oder Offsetdruckplatten.

## Verfahren zur anodischen Oxidation der Oberfläche von Aluminium oder Aluminiumlegierungen

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur anodischen Oxidation der Oberfläche von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen in einem wäßrigen, eine oder mehrere Säuren sowie einen oder mehrere Zusatzstoffe enthaltenden Elektrolyten. Außerdem betrifft die Erfindung die  
 5 Verwendung der mit Hilfe des neuen Verfahrens erhaltenen Verfahrensprodukte für die Herstellung lichtempfindlicher lithographischer Druckplatten oder Offsetdruckplatten.

Teile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen werden wegen ihres vorteilhaften Eigenschaftsprofils in unterschiedlichen Formen auf den unterschiedlichsten technischen Gebieten verwendet. Beispielsweise dienen sie zu architektonischen Zwecken, werden für den Bau von leichten Motoren verwendet oder dienen  
 10 in der Form von Platten, Folien oder Bändern als Träger für Druckplatten, insbesondere lithographischen Druckplatten, welche man allgemein auch als Offsetdruckplatten bezeichnet.

Voraussetzung dafür, daß Teile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen trotz des stark negativen Normalpotentials  $e_0$  des  $Al^{3+}$ -Kations von -1,66 V (vgl. K.H. Näser, Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1970, 4. Auflage, Seite 370) überhaupt all  
 15 diesen Anwendungszwecken zugeführt werden können und dort ihre Vorteile entfalten können, ist die dauerhafte sog. Passivierung ihrer Oberfläche durch eine im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebaute Oberflächenschicht.

Diese Oberflächenschicht legt in der Hauptsache das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil und damit die Brauchbarkeit der Formteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen fest. Zu den wichtigsten  
 20 Eigenschaften, welche diese Oberflächenschicht aufweisen muß, gehören beispielsweise eine hohe Korrosionsbeständigkeit, ein gutes Aussehen, eine genau einstellbare Dichte, eine hohe Härte, eine gute Verschleißfestigkeit, eine hohe Aufnahmefähigkeit und Haftung für Lacke, Kunstharze und lichtempfindliche Gemische, eine gute Färbbarkeit, ein hoher Glanz oder eine gute Hydrophilie. Im Falle von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, welche als Träger für lichtempfindliche lithogra-  
 25 phische Druckplatten bzw. Offsetdruckplatten verwendet werden, werden besonders hohe Anforderungen an die Dichte, die Härte, die Verschleißfestigkeit, die Aufnahmefähigkeit und Haftung für lichtempfindliche Gemische der unterschiedlichsten Art, die Hydrophilie und darüber hinaus auch noch an die Zähigkeit und Bruchfestigkeit, die Schichtstruktur, die chemische und physikalische Stabilität und an die Farbführungsei-  
 genschaften gestellt.

Bekanntermaßen erzeugt man diese im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebauten Oberflächenschichten durch die anodische Oxidation von Formteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen in einem Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthaltenden wäßrigen Elektrolyten. Die Güte der hierdurch erzeugten Oberflächenschichten hängt hierbei vor allem von der Vorwahl der Verfahrensparameter wie Dauer der Elektrolyse, Elektrolysespannung, Stromdichte, Elektrolyttemperatur und Säurekonzentration ab.  
 35 Bei geschickter Wahl der Parameter können hierdurch brauchbare Oberflächenschichten hergestellt werden. Diese werden indes den hohen Anforderungen, welche in der Praxis an die Oberflächenschichten der zu Druckzwecken dienenden Platten, Folien oder Bändern gestellt werden, nicht in vollem Umfang gerecht.

Man hat daher schon seit langem damit begonnen, den wäßrigen Elektrolyten außer Schwefel- und/oder Phosphorsäure noch andere Säuren aus der Gruppe der anorganischen Mineralsäuren, der niedermolekularen, mono- und polyfunktionellen organischen Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren sowie der oligomeren und hochmolekularen, polyfunktionellen Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren zuzusetzen. Darüber hinaus sind bereits zahlreiche Zusatzstoffe aus der Gruppe der anorganischen und organischen Salze sowie der niedermolekularen, oligomeren und hochmolekularen, nicht sauren organischen Verbindungen molekulardispers oder kolloidal gelöst den wäßrigen Elektrolyten zugemischt worden. Anstelle einer längeren Aufzählung sei hier auf die EP-B-0 048 909 und die EP-B-0 050 216 verwiesen, worin der betreffende Stand der  
 45 Technik in extenso abgehandelt wird.

All diese stofflichen Variationen der Elektrolytzusammensetzung hatten letztlich zum Ziel, zusätzliche Freiheitsgrade bei der Wahl der Verfahrensparameter der anodischen Oxidation zu gewinnen sowie die chemische Zusammensetzung, den Aufbau und die physikalischen Eigenschaften der im wesentlichen aus  
 50 Aluminiumoxiden bestehenden Oberflächenschichten so zu verändern, daß sie das vom betreffenden Anwendungszweck geforderte Eigenschaftsprofil aufwiesen.

Indessen ist dieses Ziel bei Platten, Folien oder Bändern, welche als Träger für lichtempfindliche lithographische Druckplatten bzw. Offsetdruckplatten verwendet werden, noch immer nicht zur vollen Zufriedenheit der Praxis gelöst worden, was man allein schon an der Vielzahl der Verfahren zur Nachbesserung der mit Hilfe bekannter Verfahren der anodischen Oxidation erzeugten, im wesentlichen aus

Aluminiumoxiden aufgebauten Oberflächenschichten erkennen mag. Auch hierzu sei auf die EP-P-0 048 909 und die EP-B-0 050 216 verwiesen, worin solche Verfahren zur Nachbesserung abgehandelt werden.

Es herrscht daher noch immer ein großer Bedarf nach einem Verfahren zur anodischen Oxidation von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen, welches einfach durchzuführen ist, in bereits bestehenden Anlagen und Apparaturen keine Veränderungen und damit Neuinvestitionen notwendig macht und welches Träger für lichtempfindliche lithographische Druckplatten bzw. Offsetdruckplatten liefert, die auch die höchsten Anforderungen der Praxis erfüllen.

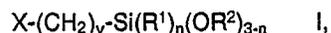
Diesem Ziel ist man zum Teil mit Hilfe des in der EP-B-048 909 beschriebenen Verfahrens zur anodischen Oxidation näher gekommen, man hat es indes nicht zur Gänze erreicht. Bei dem dort beschriebenen Verfahren werden dem wäßrigen Elektrolyten oligomere oder hochmolekulare, polyfunktionelle Säuren zugesetzt, von denen die Polyvinylphosphonsäure eine besondere Bedeutung erlangt hat. Mit Hilfe dieses bekannten Verfahrens lassen sich anodisch oxidierte Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen erzeugen, welche bei der Verwendung als Träger von lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten gewisse Vorteile hinsichtlich der Haftfähigkeit der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten auf dem Träger, der Korrosionsbeständigkeit und der Lagerfähigkeit aufweisen. Auch die aus diesen lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten hergestellten, mit aktinischem Licht bildmäßig belichteten und mit Entwicklerlösungsmitteln ausgewaschenen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten bieten hinsichtlich der Hydrophilie ihrer Trägeroberfläche und hinsichtlich der hohen Auflage an guten Druckerzeugnissen gewisse Vorteile.

Dennoch weist das bekannte Verfahren noch immer Nachteile auf. So führt die im Rahmen dieses Verfahrens besonders bevorzugt verwendete Polyvinylphosphonsäure häufig im Laufe der Elektrolyse zu einer Abscheidung schwerlöslicher Polyvinylphosphonsäure-Aluminium-Komplexe auf den anodisch zu oxidierenden Oberflächen, was zu Störungen des Schichtaufbaus führt. Dies hat letztlich bei den mit aktinischem Licht bildmäßig belichteten und mit Entwicklerlösungsmitteln ausgewaschenen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten empfindliche Benetzungsstörungen zur Folge, was beim Druck zu einer schlechten Farbführung oder gar zu Ausbrüchen in den druckenden Bereichen der Druckplatten führt, wodurch sowohl die Qualität der Druckerzeugnisse als auch deren Auflage erniedrigt wird. Außerdem zeigen die nach dem bekannten Verfahren anodisch oxidierten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bei der Lagerung in ihren im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebauten Oberflächenschichten Alterungserscheinungen, welche zu verminderter Hydrophilie führen. Diese verminderte Hydrophilie macht sich dann insbesondere an der deutlich schlechteren Auswaschbarkeit der mit aktinischem Licht bildmäßig belichteten lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten und letztendlich wieder an deren mäßigem Druckverhalten sowie an der Qualität und der Auflage der Druckerzeugnisse bemerkbar.

Der Zwang, die bereits bekannten Verfahren zur anodischen Oxidation von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen weiter zu entwickeln, hat sich demnach keineswegs verringert. Im Gegenteil ist er wegen der höheren Ansprüche der Praxis noch gestiegen.

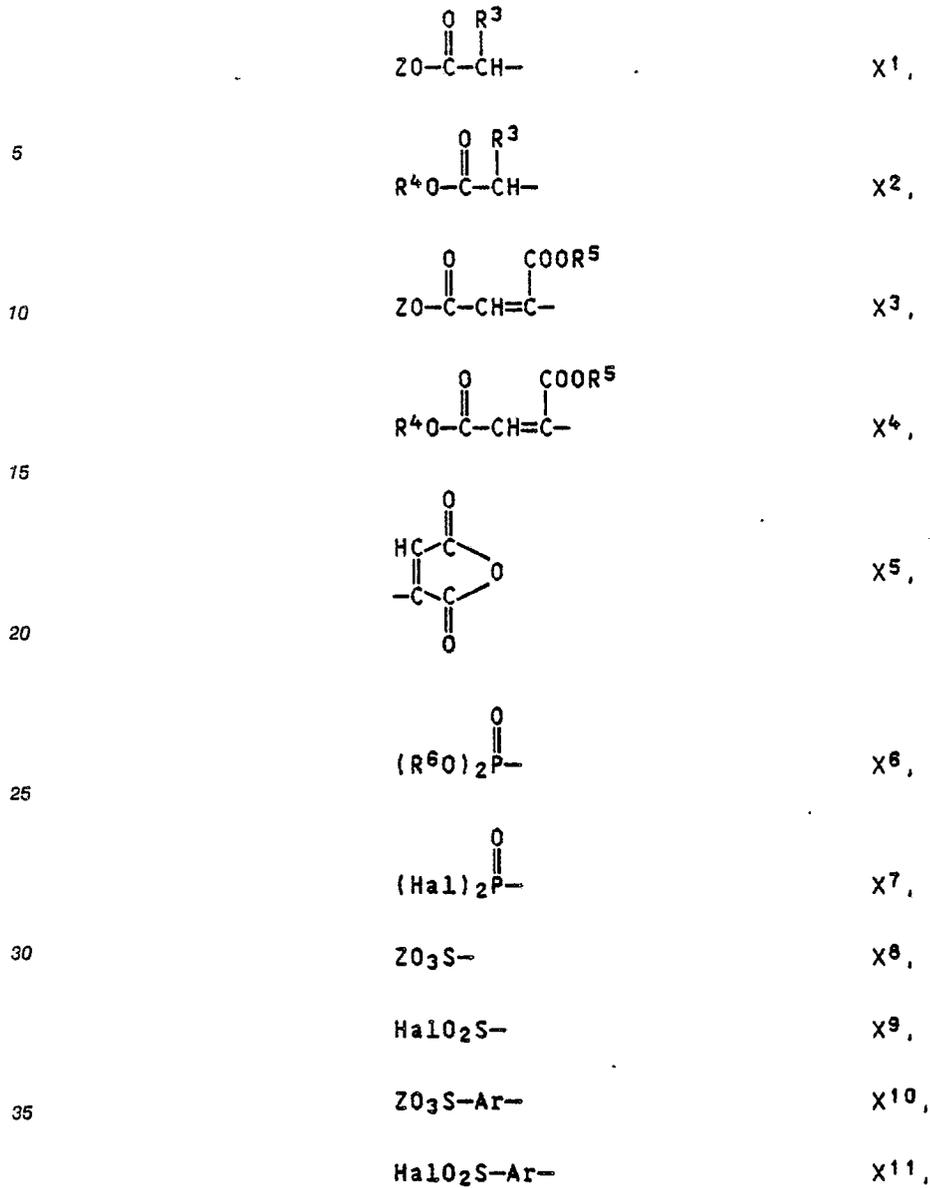
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur anodischen Oxidation von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen vorzuschlagen, welches sowohl hinsichtlich seiner Durchführung als auch hinsichtlich seiner Verfahrensprodukte und deren Folgeprodukte die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur anodischen Oxidation von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen gefunden, bei welchem man die anodische Oxidation in einem wäßrigen, eine oder mehrere Säuren sowie ggf. einen oder mehrere Zusatzstoffe enthaltenden Elektrolyten durchführt und welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierbei als Zusatzstoff oder als einem der Zusatzstoffe oder als Säure oder als eine der Säuren ein Silan oder mehrere Silane der allgemeinen Formel I verwendet,



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

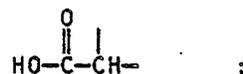
- y eine ganze Zahl von 1 bis 4;  
 n unabhängig von y 0, 1 und 2;  
 R<sup>1</sup> u. R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkyl und C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder voneinander verschieden sind; und  
 X Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>11</sup>



40 worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R<sup>3</sup> Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl, Alkancarbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und Carbonsäureanhydridring, gebildet aus dem Alkancarbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und der mit R<sup>3</sup> verknüpften Methylencarbonsäuregruppe

45



50

R<sup>4</sup> u. R<sup>5</sup> Rest R<sup>1</sup>;  
 R<sup>6</sup> Wasserstoffatom und Rest R<sup>1</sup>;  
 Z Wasserstoffatom und Alkalimetallkation;  
 Ar C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylen; und  
 Hal Chlor- und Bromatom;

55

wobei die Silane der allgemeinen Formel I (= Silane I) in der Elektrolytlösung in hydrolysierter und/oder kondensierter Form gelöst vorliegen.

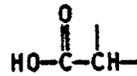
Das erfindungsgemäße Verfahren zur anodischen Oxidation von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen wird im folgenden kurz als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist der neue, hierbei zu verwendende wäßrige Elektrolyt, der die Silane der allgemeinen Formel I (= Silane I) enthält.

Beispiele geeigneter Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in den erfindungsgemäß zu verwendenden Silanen I sind Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, iso-Octyl, Nonyl, Phenyl, Benzyl, o-, m- und p-Tolyl, 2,4-Dimethylphen-1-yl, 3,5-Dimethylphen-1-yl, Naphth-1-yl und Naphth-2-yl. Hierbei sind die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in den jeweils verwendeten Silanen I gleich oder verschieden voneinander.

Geeignete Reste X in den erfindungsgemäß zu verwendenden Silanen I sind die Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>11</sup>.

Beispiele geeigneter Reste X<sup>1</sup> sind solche, in denen Z für ein Wasserstoffatom oder für ein Lithium-, Natrium- oder Kaliumkation steht und R<sup>3</sup> einen der vorstehend genannten Alkylreste R<sup>1</sup>, eine Carboxylgruppe, einen Methancarbonsäure-, Ethan-1-yl-2-carbonsäure-, Propan-1-yl-3-carbonsäure-, n-Butan-1-yl-2-, -3- oder -4-carbonsäure-, n-Pentan-1-yl-2-, -3-, -4- oder -5-carbonsäure-, n-Hexan-1-yl-6-carbonsäure-, n-Heptan-1-yl-7-carbonsäure-, n-Octan-1-yl-8-carbonsäure- oder einen n-Nonan-1-yl-9-carbonsäurerest oder einen Carbonsäureanhydridring bezeichnet, welcher aus einem der genannten Alkancarbonsäureresten mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und der damit verknüpften Methylencarbonsäuregruppe



gebildet wird, wie etwa 2,4-Dioxo-oxetan-3-yl, 2,5-Dioxo-oxalan-3-yl oder 2,6-Dioxo-oxan-3-yl.

Beispiele geeigneter Reste X<sup>2</sup> sind solche, in denen R<sup>4</sup> für einen der vorstehend genannten Reste R<sup>1</sup> steht.

Beispiele geeigneter Reste X<sup>3</sup> sind solche, in denen Z die vorstehend genannte Bedeutung hat und R<sup>5</sup> für einen der vorstehend genannten Reste R<sup>1</sup> steht.

Ein weiterer geeigneter Rest X ist der Maleinsäureanhydrid-Rest X<sup>5</sup>.

Beispiele geeigneter Reste X<sup>6</sup> sind solche, in denen R<sup>6</sup> für ein Wasserstoffatom oder für einen der vorstehend genannten Reste R<sup>1</sup> steht.

Die geeigneten Reste X<sup>7</sup> sind die Dichlor-, Dibrom- und Chlorbromphosphonylgruppen.

Die geeigneten Reste X<sup>8</sup> sind die Sulfonsäuregruppe und die Lithium-, Natrium- und Kaliumsulfonatgruppen.

Die geeigneten Reste X<sup>9</sup> sind die Sulfochlorid- und die Sulfobromidgruppen.

Beispiele geeigneter Reste X<sup>10</sup> sind Phen-1-yl-2-, -3- und -4-sulfonsäure, 2-Methyl-phen-1-yl-3-, -4-, -5- und -6-sulfonsäure, 4-Methyl-phen-1-yl-2- und -3-sulfonsäure, Benzyl-2-, -3- und -4-sulfonsäure, Naphth-1-yl-2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- und -8-sulfonsäure, Naphth-2-yl-1-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- und -8-sulfonsäure sowie den Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze dieser Sulfonsäuren.

Beispiele geeigneter Reste X<sup>11</sup> sind die Chloride und Bromide der vorstehend genannten Sulfonsäuren X<sup>10</sup>.

In den erfindungsgemäß zu verwendenden Silanen I steht y für eine ganze Zahl von 1 bis 4, und n steht hierin unabhängig von y für 0, 1 oder 2.

Beispiele für Silane I, welche mit besonderem Vorteil bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, sind (2-Tripropoxisilylethyl)carbonsäure, (3-Trimethoxisilylpropyl)carbonsäure, (4-Trimethoxisilylbutyl)carbonsäure sowie deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester, (3-Triethoxisilylpropyl)bernsteinsäureanhydrid, (3-Triethoxisilylpropyl)maleinsäureanhydrid, (2-Trimethoxisilylethyl)phosphonsäure, (2-Trimethoxisilylethyl)phosphonsäuredimethylester, (3-Triethoxisilylpropyl)phosphonsäuredimethylester und -phosphonsäurediethylester, (2-Trimethoxisilylmethyl)phosphonsäuredichlorid, (3-Trimethoxisilylpropyl)phosphonsäuredichlorid, (3-Trimethoxisilylpropyl)phosphonsäure, 2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxisilan, 2-(4-Sulfonylphenyl)ethyltrimethoxisilan, (3-Trimethoxisilylpropyl)sulfonsäurechlorid sowie (3-Trimethoxisilylpropyl)sulfonsäure.

Die Silane I sind altbekannte Verbindungen, welche nach den üblichen und bekannten Methoden der Siliziumchemie aus käuflichen Verbindungen in einfacher Weise synthetisiert werden. Hierfür werden beispielsweise Siliziumhalogenide und die entsprechenden organischen Verbindungen verwendet, welche die jeweils gewünschten Reste -(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-X, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> der Silane I oder die Vorstufen dieser Reste enthalten.

Die Hydrolyse der Silane I erfolgt beim Lösen der Silane I im wäßrigen Elektrolyten. Bekanntermaßen

wird hierdurch die Kondensation der Silane I, welche unter Alkoholabspaltung abläuft, in Gang gesetzt. Je nach verwendetem Silan I läuft die Kondensationsreaktion mehr oder weniger vollständig ab und führt daher zu Gemischen aus hydrolysierten, kondensierten Silanen I unterschiedlichen Molekulargewichts, d.h. unterschiedlichen Kondensationsgrades. Bei der Hydrolyse der Silane I entstehen aus den Ester-, Anhydrid- oder Säurehalogenidgruppen selbstverständlich die entsprechenden freien Säuregruppen. Auch hierbei ist der Reaktionsgrad, d.h. der Hydrolysegrad, abhängig vom jeweils verwendeten Silan I. Demgemäß kann bei einem vorgegebenen Silan I der Hydrolysegrad gering, der Kondensationsgrad indes hoch sein. Ebenso kann der umgekehrte Fall eintreten, d.h. der Hydrolysegrad ist hoch, wogegen der Kondensationsgrad gering ist. Oder aber beide Reaktionen, sowohl die Hydrolyse und die Kondensation, sind bis zu einem hohem Grade, d.h. fast vollständig oder so gut wie vollständig, abgelaufen.

Außerdem erfolgt die Hydrolyse und die Kondensation der Silane I durch das Lösen der Silane I in Wasser oder wäßrig alkoholischen Lösungen vor der Zugabe dieser Lösungen zum Elektrolyten.

Da diese Reaktionsweisen der Silane I für die Verbindungen üblich, bekannt und charakteristisch sind und sie bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Silane I zwangsweise ablaufen, werden sie im folgenden nicht mehr ausdrücklich erwähnt.

Gleichgültig welche Verfahrensweise man für die Zugabe der Silane I zum wäßrigen Elektrolyten wählt, steilen sich die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens stets zuverlässig ein. Werden die Silane I bereits vor der Zugabe zum wäßrigen Elektrolyten separat hydrolysiert und/oder kondensiert, wird hierfür selbstverständlich nur soviel Lösungsmittel verwendet, daß sich nach der Zugabe der Silan I-Lösung zum wäßrigen Elektrolyten hierin die gewünschte Silan I-Konzentration einstellt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Silane I erfüllen in dem wäßrigen Elektrolyten die Funktion von Zusatzstoffen, welcher zusätzlich zu einer Säure oder zu mehreren Säuren dem wäßrigen Elektrolyten beigegeben werden. Die Silane I werden indes auch gemeinsam mit sonstigen Zusatzstoffen verwendet, welche ganz allgemein dazu dienen, bereits während der anodischen Oxidation die sich hierbei bildende Oberflächenschicht, welche in der Hauptsache aus Aluminiumoxiden aufgebaut ist, zu modifizieren oder zu färben oder auf dieser Oberflächenschicht eine weitere Schicht aus beispielsweise organischem Material abzuscheiden.

Wenn die Silane I Säuregruppen aufweisen oder bei ihrer Hydrolyse und Kondensation Säuregruppen bilden, erfüllen sie zugleich die Funktion der einzigen Säure oder die Funktion einer von mehreren Säuren des wäßrigen Elektrolyten. Üblicherweise dienen die Säuren im wäßrigen Elektrolyten der Erhöhung seiner Leitfähigkeit, außerdem haben sie bekanntermaßen einen erheblichen Einfluß auf die physikalisch chemischen und anwendungstechnischen Eigenschaften der in der Hauptsache aus Aluminiumoxiden aufgebauten Oberflächenschichten, welche sich während der anodischen Oxidation bilden.

Ob nun die Silane I ihrer Wirkung nach eher als Zusatzstoffe oder als Säuren aufzufassen sind, läßt sich nicht genau sagen, weil die Silane I bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beide Funktionen in vorteilhafter Weise erfüllen, d.h. die Silane I weisen ein anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil auf, welches ansonsten nur durch die Kombination mehrerer unterschiedlicher Stoffe bestenfalls näherungsweise erreicht werden kann.

Vorteilhafterweise enthält der wäßrige Elektrolyt die Silane I in einer Menge von, bezogen auf den Elektrolyten, 0,001 bis 50 Gew.%. Enthält der wäßrige Elektrolyt weniger als 0,001 Gew.% der Silane I, ist deren vorteilhafte technische Wirkung nicht in allen Fällen zuverlässig zu reproduzieren. Andererseits erübrigt es sich wegen der vorteilhaften technischen Wirkung der Silane I deren Gehalt im wäßrigen Elektrolyten auf über 50 Gew.% zu steigern, weil die zusätzlichen Vorteile, welche sich hierdurch noch erzielen lassen, den höheren Verbrauch an Silanen I nicht unbedingt rechtfertigen. Somit ist der Gehalt von 0,001 bis 50 Gew.% an Silanen I im wäßrigen Elektrolyten sowohl aus anwendungstechnischer Sicht als auch aus wirtschaftlichen Gründen ein optimaler Bereich, innerhalb dessen die Silan I-Konzentration breit variiert und sowohl den zu lösenden technischen Aufgaben als den apparativen Gegebenheiten in einfacher und vorteilhafter Weise angepaßt wird.

Werden beispielsweise einzig und allein die Silane I dem wäßrigen Elektrolyten zugesetzt, erweist sich ein Silan I-Gehalt von, bezogen auf den Elektrolyten, 0,05 bis 30, vorzugsweise 0,1 bis 25 und insbesondere 1 bis 10 Gew.%, als besonders vorteilhaft.

Werden die Silane I gemeinsam mit einer Säure oder mit mehreren Säuren im wäßrigen Elektrolyten verwendet, ist ein Silan I-Gehalt von, bezogen auf den Elektrolyten, 0,005 bis 25, vorzugsweise 0,05 bis 20 und insbesondere 0,08 bis 10 Gew.% von besonderem Vorteil. Hierbei ist es von zusätzlichem Vorteil, wenn der Gehalt des wäßrigen Elektrolyten an der oder den mitverwendeten Säure(n) bei 0,5 bis 50, vorzugsweise 1 bis 35 und insbesondere 3 bis 30 Gew.% liegt. Die mitverwendeten Säuren werden aus der Gruppe der anorganischen Mineralsäuren, der niedermolekularen, mono- und polyfunktionellen organischen Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren sowie der oligomeren und hochmolekularen, polyfunktionellen Carbon-,

Sulfon- und Phosphonsäuren ausgewählt. Geeignete Säuren sind aus der EP-A-0 048 909 und der EP-A-0 050 216 sowie aus dem in diesen Patentschriften ausführlich abgehandelten Stand der Technik bekannt.

Werden dem wäßrigen Elektrolyten darüber hinaus auch noch übliche und bekannte Zusatzstoffe molekulardispers oder kolloidal gelöst beigegeben, richtet sich ihre Menge vor allem nach ihrer Löslichkeit im wäßrigen Elektrolyten und danach, inwieweit sie die Löslichkeit der Silane I beeinflussen. Demnach können die üblichen und bekannten Zusatzstoffe in denjenigen Mengen zugesetzt werden, welche für das Erzielen des durch sie üblicherweise hervorgerufenen jeweiligen technischen Effekts notwendig sind, solange sie nicht eine Enthomogenisierung des wäßrigen Elektrolyten, beispielsweise durch Bildung separater flüssiger Phasen oder unlöslicher Niederschläge, bewirken. Die üblichen und bekannten Zusatzstoffe werden im allgemeinen aus der Gruppe der anorganischen und organischen Salze sowie der niedermolekularen, oligomeren und hochmolekularen nicht sauren organischen Verbindungen ausgewählt. Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind gleichfalls aus der EP-A-0 048 909 und der EP-A-0 050 216 sowie aus dem darin ausführlich abgehandelten Stand der Technik bekannt.

Erfindungsgemäß ist es von ganz besonderem Vorteil, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einen wäßrigen Elektrolyten zu verwenden, welcher neben den Silanen I Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure enthält.

Außerdem ist es erfindungsgemäß von ganz besonderem Vorteil, das erfindungsgemäße Verfahren zweistufig durchzuführen, d.h., daß man hierbei zunächst die Oberfläche der Platten, Folien und Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen zunächst in einem bekannten wäßrigen Elektrolyten und hiernach in der zweiten Stufe in dem erfindungsgemäß zu verwendenden, die Silane I enthaltenden, wäßrigen Elektrolyten anodisch oxidiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Apparaturen oder Anlagen ausgeführt, wie sie für die anodische Oxidation von Aluminium üblich und bekannt sind. Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert daher keine Neuinvestitionen in speziell hierfür zu entwickelnde Apparaturen und Anlagen, im Gegenteil, es werden noch nicht einmal größere Umbauten bei bereits vorhandenen Apparaturen und Anlagen notwendig.

Die Apparaturen und Anlagen, in denen das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt wird, umfassen im wesentlichen Elektrolysetröge, regelbare Strom- und Spannungsquellen, Halterungen für die Platten, Folien oder Bänder und die üblichen und bekannten Regel- und Meßeinrichtungen. Außerdem können die Elektrolysetröge Rührwerke, Kühleinrichtungen und Einrichtungen für die Zu- und Abfuhr des wäßrigen Elektrolyten sowie für dessen Reinigung enthalten. Die Halterungen sind selbstverständlich mit den jeweiligen Strom- und Spannungsquellen verbunden. Diese bekannten Apparaturen und Anlagen können für den kontinuierlichen oder den diskontinuierlichen Betrieb ausgelegt sein, d.h., daß das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren diskontinuierlich durchgeführt, ändern sich während seines Ablaufs einige oder alle seiner Verfahrensparameter von einem vorgewählten Ausgangszustand aus zu einem gewünschten Endzustand hin. So werden beispielsweise die Temperatur des wäßrigen Elektrolyten, die Stromspannung, die Stromdichte und/oder die Säure- und Zusatzstoffkonzentration während der anodischen Oxidation in vorbestimmter Weise geändert, um einen ganz besonders vorteilhaften technischen Effekt zu erzielen.

Ebenso ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter zwangsweisem Konstanthalten einiger oder aller Verfahrensparameter durchzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird indes auch kontinuierlich durchgeführt, wobei man, wie es dem Wesen eines kontinuierlichen Verfahrens entspricht, die Verfahrensparameter in dem gewünschten Bereich zwangsweise konstant hält und wobei man die Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen kontinuierlich durch den wäßrigen Elektrolyten hindurchführt.

Gleichgültig, ob man das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführt, liegt hierbei die Temperatur des erfindungsgemäß zu verwendenden Elektrolyten in dem Bereich von -2 bis +60 °C. Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet sowohl bei kontinuierlicher als auch bei diskontinuierlicher Fahrweise Gleichspannung, Wechselspannung oder von Wechselspannung überlagerte Gleichspannung von 1 bis 75 V. Bei beiden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich Strommengen im Bereich von 2 bis 100 kC/m<sup>2</sup> als vorteilhaft erwiesen. Besonders vorteilhafte Verfahrensergebnisse werden bei einer Dauer der anodischen Oxidation von 4 Sekunden bis 5 Minuten erhalten.

Es ist von Vorteil, die überwiegende Anzahl der Verfahrensparameter des erfindungsgemäßen Verfahrens aus den vorstehend angegebenen Bereichen auszuwählen. Es ist von besonderem Vorteil, alle Verfahrensparameter aus diesen Bereichen auszuwählen. Nach der Auswahl und der Einstellung der Verfahrensparameter werden diese bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in ihrer Mehrzahl über den gesamten Verlauf der anodischen Oxidation hinweg in dem vorstehend angegebenen Bereich zwangsweise konstant gehalten. Oder aber diese Verfahrensparameter werden ausgewählt und eingestellt, wonach sich

einige oder alle der Verfahrensparameter im Verlauf der anodischen Oxidation, vom Ausgangszustand aus ausgehend, solange ändern, bis der gewünschte Endzustand erreicht wird. Diese Änderung wird nach einem bestimmten Programm durchgeführt oder resultiert automatisch aus der Wechselwirkung der sich ändernden Verfahrensparameter untereinander und mit der sich ändernden Beschaffenheit der zu oxidierenden Oberfläche. Hierbei ist es von ganz besonderem Vorteil, wenn beim Erreichen des gewünschten Endzustands die Verfahrensparameter innerhalb der vorstehend angegebenen Bereiche liegen.

Besonders ausgezeichnete Verfahrensergebnisse liefert dasjenige erfindungsgemäße Verfahren, bei welchem man die anodische Oxidation bei Temperaturen von  $-2$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$  mit einer Gleichspannung von  $1$  bis  $75\text{ V}$  bei einer Strommenge von  $2$  bis  $100\text{ kC/m}^2$  innerhalb einer Zeitspanne von  $4$  Sekunden bis  $5$  Minuten unter Verwendung eines wäßrigen Elektrolyten, welcher, bezogen auf seine Gesamtmenge,  $0,05$  bis  $50\text{ Gew.}\%$  der Silane I enthält, durchführt.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine auf diesem technischen Gebiet übliche und bekannte Reinigung der Oberfläche der Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen vorausgehen. Beispiele geeigneter Reinigungsverfahren sind das Spülen mit Wasser, wäßrigalkalischen Lösungen, Säuren und organischen Lösungsmitteln. Die bekannten Reinigungsverfahren können außerdem bekanntermaßen in geeigneter Weise miteinander kombiniert werden. Hierzu wird z.B. auf die DE-B-29 12 060 verwiesen.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren kann überdies eine auf diesem technischen Gebiet übliche und bekannte mechanische, chemische und/oder elektrochemische Aufrauung der Oberfläche der Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen vorausgehen. Üblicherweise schließt sich diese Aufrauung der Reinigung an und ist üblicherweise gefolgt von einem weiteren Reinigungsschritt. Beispiele geeigneter Aufrauverfahren sind aus der DE-A-25 57 222, der DE-A-26 50 762 oder der DE-B-29 12 060 bekannt.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren können sich übliche und bekannte Nachbehandlungsverfahren für die im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebaute Oberflächenschicht anschließen. Beispiele geeigneter Nachbehandlungsverfahren sind das Versiegeln, das Härten und das Hydrophilieren der Oberflächenschicht. Für das Versiegeln kommt bekanntermaßen die Behandlung mit heißem Wasserdampf, und für das Härten und/oder Hydrophilieren kommt bekanntermaßen die chemische und die elektrochemische Nachbehandlung mit Halogeniden und Säuren in Betracht. Hierzu sei z.B. auf die DE-C-26 07 207 verwiesen. Dieser Nachbehandlung kann sich desweiteren ein Trocknungsschritt anschließen.

Überdies können nach der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens oder nach der hiernach durchgeführten Nachbehandlung Silane I auf die dann vorliegende, im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebaute Oberflächenschicht aufgetragen werden, um deren ohnedies schon vorzügliches Eigenschaftsprofil noch weiter zu verbessern.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist zahlreiche besondere Vorteile auf, welche in dieser Fülle nicht zu erwarten waren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Apparaturen und Anlagen durchgeführt werden, wie sie für die anodische Oxidation üblich und bekannt sind. Hierbei liefert das erfindungsgemäße Verfahren in einfacher Weise zuverlässig Verfahrensprodukte mit vorzüglichen anwendungstechnischen Eigenschaften. Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert daher keine Neuinvestitionen in speziell hierfür zu entwickelnde Apparaturen und Anlagen.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten, im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebauten Oberflächenschichten auf den Formteilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen weisen ein gutes Aussehen, eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit, eine vorzügliche Härte, eine sehr gute Verschleißfestigkeit und eine sehr gute Anfärbbarkeit auf, so daß die betreffenden Formteile auch für architektonische Zwecke, z.B. als Fensterrahmen, Türgewandungen oder Abdeckplatten oder für den Leichtmaschinenbau mit Vorteil verwendet werden können. Hierbei erweist es sich als ein weiterer ganz besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß hiermit die Dichte und die Struktur der betreffenden Oberflächenschichten in einfacher Weise einerseits breit variiert und andererseits sehr exakt in einem Dickenbereich von  $0,1$  bis  $150\text{ g/m}^2$ , was in etwa  $0,1$  bis  $200\text{ }\mu\text{m}$  entspricht, eingestellt werden kann.

Mit besonderem Vorzug wird das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung lichtempfindlicher lithographischer Druckplatten bzw. Offsetdruckplatten verwendet, weil hierbei seine zahlreichen Vorteile in besonders hohem Maße zu Tage treten.

So weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebauten Oberflächenschichten der anodisch oxidierten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen zusätzlich zu den vorstehend aufgeführten Vorzügen eine besonders hohe Aufnahmefähigkeit und Haftung für Lacke, Kunstharze und lichtempfindliche Gemische der unterschiedlichsten Zusammensetzung auf. Darüber hinaus sind die Oberflächenschichten hart, verschleiß- und abriebfest

und darüber hinaus auch noch sehr zäh und bruchfest. Überdies sind sie sehr hydrophil und weisen eine hohe chemische und physikalische Stabilität bei der Lagerung und vorzügliche Farbführungseigenschaften beim Drucken auf. Dabei können die Oberflächenschichten in ihrer Dichte, Dicke und Struktur breit variiert und vorzüglich den aufzutragenden, lichtempfindlichen Gemischen und den drucktechnischen Anforderungen angepaßt werden.

Hervorzuheben ist, daß die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten, 0,05 bis 1,5 mm dicken anodisch oxidierten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium und Aluminiumlegierungen, welche im folgenden als "Träger" bezeichnet werden, mit lichtempfindlichen Gemischen der unterschiedlichsten Zusammensetzung in einer Dicke von 0,1 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$  bedeckt werden können und in dieser Weise lichtempfindliche lithographische Druckplatten bzw. Offsetdruckplatten liefern, welche sowohl der raschen bildmäßigen Belichtung mit computergesteuerten Lasern, d.h. kohärentem aktinischem Licht, als auch der konventionellen bildmäßigen Belichtung mit inkohärentem aktinischem Licht durch eine Negativvorlage hindurch zugänglich sind.

Beispiele für lichtempfindliche Gemische, welche auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Träger aufgebracht werden können und hierauf die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten bilden, sind all diejenigen Gemische, welche in der Form von lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten durch die bildmäßige Belichtung mit kohärentem oder inkohärentem aktinischem Licht

(a) in ihren belichteten Bereichen druckfarbenannehmend und/oder unlöslich werden, wobei ihre nicht belichteten Bereiche ggf. mit einer Entwicklerflüssigkeit ausgewaschen werden können, oder

(b) in ihren belichteten Bereichen druckfarbenabstoßend und/oder löslich werden, wobei die belichteten Bereiche ggf. mit einer Entwicklerflüssigkeit ausgewaschen werden können, oder

(c) in ihren belichteten Bereichen elektrisch leitfähig werden und in ihren nicht belichteten Bereichen ihre elektrisch isolierende Wirkung bewahren, so daß sie latente elektrostatische Bilder zu liefern vermögen.

Typische Beispiele für lichtempfindliche Aufzeichnungsschichten lichtempfindlicher lithographischer Druckplatten oder Offsetdruckplatten der unter Punkt (a) genannten Art sind die in der DE-C-26 07 207 beschriebenen, welche vor allem der bildmäßigen Belichtung mit Laserlicht zugänglich sind. Außerdem kommen hierfür die üblichen und bekannten Aufzeichnungsschichten in Betracht, welche im wesentlichen aus

(a<sub>1</sub>) einem hydrophilen Polymeren wie Gelatine oder Leim und einem lichtempfindlichen Metallsalz,

(a<sub>2</sub>) einem hydrophilen Polymeren wie Gelatine, Fischleim, Gummiarabikum, Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Copolymerisaten aus Polyvinylmethylether und Maleinsäureanhydrid und dem Tetrazoniumsalz einer Diaminoverbindung wie p-Aminodiphenylamin, Benzidin, Diamidin oder Toluidin,

(a<sub>3</sub>) einem Diazoharz, welches man im wesentlichen aus Formaldehyd und einem Diphenylamin-diazoniumsalz hergestellt hat,

(a<sub>4</sub>) einer Azidverbindung wie Natrium-4,4'-diazidostilben-2,2'-disulfonat, Natrium-1,5-diazidonaphthalin-3,7-disulfonat, Natrium-3'-azido-4-azidobenzalacetophenon-2-sulfonat, Natrium-4,4'-diazidostilben- $\alpha$ -carboxylat, Natrium-di-(4-azido-2'-hydroxybenzal)-aceton-2-sulfonat, Natrium-4-azidobenzalacetophenon-2-sulfonat oder Natrium-4,4'-diazidodiphenyl-3,3'-disulfonat und Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Gelatine, Kasein, Albumin, Gummiarabikum, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder einem alkohollöslichen Polyamid,

(a<sub>5</sub>) einer Azidverbindung wie 4,4'-Diazidostilben, 4,4'-Diazidochalcon oder 4,4'-Diazidobenzalacetone und einem cyclisierten Kautschuk, synthetischem Kautschuk oder einem sonstigen in organischen Lösungsmitteln löslichen Polymeren,

(a<sub>6</sub>) einer Verbindung, welche beim Bestrahlen mit aktinischem Licht dimerisiert, wie z.B. Polyvinylcinnamat, Poly(vinylcinnamoyl-*o*-ethylether), Poly(ethylcinnamatacrylat), Poly(ethylcinnamatmethacrylat), Poly(p-vinylphenylcinnamat), Poly(vinylbenzalacetophenon), Poly(vinylcinnamylidenacetat), Allylacrylatpräpolymere oder Derivate von Polyesterharzen von p-Phenylendiacylsäure und mehrwertigen Alkoholen,

(a<sub>7</sub>) mindestens einem in Entwicklerflüssigkeiten löslichen oder leicht dispergierbaren, polymeren Bindemittel, mindestens einem mit den jeweiligen Bindemitteln verträglichen, photopolymerisierbare olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltenden Monomeren und mindestens einem Initiator der Photopolymerisation

oder aus

(a<sub>3</sub>) mindestens einem Diazoharz, welches man im wesentlichen aus Formaldehyd und einem Diphenylamin-diazoniumsalz hergestellt hat, und mindestens einem in wäßrigen Entwicklerflüssigkeiten löslichen oder leicht dispergierbaren Polymerisat als Bindemittel bestehen.

5 Die lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (a<sub>1</sub>) bis (a<sub>3</sub>) von lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten werden bei der bildmäßigen Belichtung mit inkohärentem aktinischem Licht durch eine Negativvorlage hindurch oder mit Laserlicht in ihren belichteten Bereichen unlöslich und nehmen darin die für den Offsetdruck typischen Druckfarben vom Typ "Öl-in-Wasser" an, wogegen ihre unbelichteten Bereiche mit Entwicklerflüssigkeiten ausgewaschen werden können. Hierbei wird die hydrophile und druckfarbabstoßende Oberfläche der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Träger der lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten freigelegt, wodurch die Differenzierung der Oberfläche der Druckplatten in farbführende Bildbereiche und farbabstoßende Nichtbildbereiche erreicht wird.

15 Typische Beispiele für lichtempfindliche Aufzeichnungsschichten lichtempfindlicher lithographischer Druckplatten oder Offsetdruckplatten der unter Punkt (b) genannten Art bestehen im wesentlichen aus

(b<sub>1</sub>) einer Chinondiazidoverbindung wie Naphthochinon-1,2-diazidosulfonatester, -sulfonsäure, -sulfonsäurechlorid oder -sulfonsäureamid und einem alkalilöslichen Bindemittel,

(b<sub>2</sub>) einer Verbindung, welche bei der Belichtung Säure abspaltet, einer monomeren oder polymeren Verbindung, welche mindestens eine durch Säure abspaltbare C-O-C-Gruppe, wie etwa eine o-Carbonsäureestergruppe oder eine Carbonsäureamidacetalgruppe, aufweist, und ggf. einem Bindemittel oder aus

(b<sub>3</sub>) einer Verbindung mit mindestens zwei aromatischen und/oder heteroaromatischen o-Nitrocarbinolestergruppierungen, einer vernetzend wirkenden Verbindung mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, welche beim Erhitzen mit Carboxylgruppen zu reagieren vermögen, und einem diese Reaktion beschleunigenden Katalysator wie etwa Iodonium-, Sulfoxonium- oder Pyrlyliumsalze.

30 Die lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (b<sub>1</sub>) bis (b<sub>3</sub>) der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten werden bei der bildmäßigen Belichtung mit inkohärentem aktinischem Licht durch eine Negativvorlage hindurch oder mit Laserlicht in ihren belichteten Bereichen löslich, wonach diese mit Entwicklerflüssigkeiten ausgewaschen werden können. Hierdurch wird die hydrophile und daher farbabstoßende Oberfläche der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Träger der lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten freigelegt. Die nicht belichteten Bereiche dagegen bleiben unlöslich und nehmen die für den Offsetdruck typischen Druckfarben vom Typ "Öl-in-Wasser" an, wodurch auch hier letztlich die Differenzierung der Druckplattenoberflächen in farbführende Bildbereiche und farbabstoßende Nichtbildbereiche erzielt wird.

35 Typische Beispiele für lichtempfindliche Aufzeichnungsschichten lichtempfindlicher lithographischer Druckplatten der unter Punkt (c) genannten Art werden allgemein als elektrographische Aufzeichnungsschichten bezeichnet und bestehen im wesentlichen aus mindestens einem in Entwicklerflüssigkeiten löslichen leicht dispergierbaren Bindemittel, mindestens einem Photoleiter und mindestens einem Sensibilisator. Diese elektrographischen Aufzeichnungsschichten werden mittels einer Hochspannungscorona mit einem Oberflächenpotential von mehreren hundert Volt beladen und hiernach mit inkohärentem aktinischem Licht durch eine Negativvorlage hindurch oder mit Laserlicht bildmäßig belichtet, wodurch sie in ihren belichteten Bereichen elektrisch leitend werden, so daß das Oberflächenpotential über die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Träger abfließen kann. In ihren nicht belichteten Bereichen bleibt indes die elektrisch isolierende Wirkung der elektrographischen Aufzeichnungsschichten erhalten, so daß insgesamt latente elektrostatische Bilder resultieren, welche mittels üblicher und bekannter Toner sichtbar gemacht werden können. Die in dieser Weise hergestellten Tonerbilder werden durch Erhitzen fixiert. Hiernach werden die belichteten und daher unbetonerten Bereiche der elektrographischen Aufzeichnungsschichten ausgewaschen, wodurch auch hier wiederum, wie vorstehend beschrieben, die für den Offsetdruck typische Differenzierung der Druckplattenoberfläche in farbführende Bildbereiche und farbabstoßende Nichtbildbereiche resultiert.

Gleichgültig welche Art von lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten man für die Herstellung der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten auswählt und ungeachtet dessen, ob diese lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten nach ihrer Herstellung

55 - durch eine Negativvorlage hindurch mit kurz- oder langwelligem ultraviolettem Licht oder mit sichtbarem Licht oder mit ultraviolettem, sichtbarem oder infrarotem Laserlicht bildmäßig belichtet und hiernach  
- mit organischen, wäßrig-alkalischen oder wäßrig-alkoholischen Entwicklerflüssigkeiten oder mit Wasser

ausgewaschen werden,

treten die besonderen Vorteile der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Träger offen zu Tage. Hierbei ist insbesondere die hohe Lichtempfindlichkeit der lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten zu nennen, welche es ermöglicht auch die feinsten und kritischsten Bildmotive von Bildvorlagen (Negativvorlagen) völlig detailgetreu, rasch und zuverlässig wiederzugeben.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind damit nicht ausgeschöpft, sondern machen sich auch noch bei den lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten bemerkbar, welche man aus den lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten hergestellt hat. So sind die betreffenden Druckplatten unter Druckbedingungen abriebfest und liefern hervorragende Druckerzeugnisse in vorteilhaft hoher Auflage.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in hervorragender Weise anhand von lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten deutlich, welche lichtempfindliche Aufzeichnungsschichten (a<sub>7</sub>), (a<sub>8</sub>) oder (c) enthalten.

Die Herstellung dieser lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch

(i) Herstellen eines Gemischs, welches aus den Komponenten der betreffenden lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht (a<sub>7</sub>), (a<sub>8</sub>) oder (c) besteht, mittels üblicher und bekannter Knet-, Misch- oder Lösungstechniken,

(ii) Lösen des in dieser Weise hergestellten lichtempfindlichen Gemischs in einem geeigneten Lösungsmittel,

(iii) Ausgießen der resultierenden Lösung auf die Oberfläche des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Trägers, wodurch eine lösungsmittelfeuchte lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht (a<sub>7</sub>), (a<sub>8</sub>) oder (c) auf dem Träger resultiert, und

(iv) Trocknen der in dieser Weise hergestellten lösungsmittelfeuchten lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht, wodurch auf dem Träger die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht (a<sub>7</sub>), (a<sub>8</sub>) oder (c) resultiert.

Die in dieser Weise hergestellte lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht (a<sub>7</sub>) oder (a<sub>8</sub>) kann hiernach in üblicher und bekannter Weise mattiert, mit einer in den betreffenden Entwicklerlösungsmitteln für (a<sub>7</sub>) oder (a<sub>8</sub>) löslichen oder leicht dispergierbaren, glatten oder mattierten Deckschicht überzogen oder mit einer leicht ablösbaren, glatten oder mattierten Deckfolie bedeckt werden. Die Deckschicht und die Deckfolie können indes bekanntermaßen auch zusammen verwendet werden, wobei die Deckschicht der jeweiligen lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht unmittelbar aufliegt.

Beispiele geeigneter Bindemittel für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (a<sub>7</sub>) sind Methylmethacrylat/Methacrylsäure-Copolymerisate, Styrol/Methacrylsäure-Copolymerisate, Methacrylsäure/Acrylsäure-Copolymerisate, Polyurethane oder ungesättigte Polyester und Polyesterurethane.

Beispiele geeigneter Monomeren mit photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Gruppen für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (a<sub>7</sub>) sind Mono-, Di- oder Poly(meth)acrylate, wie sie durch die Veresterung von Monoalkoholen, Diolen und Polyolen mit Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Derivaten erhalten werden.

Beispiele geeigneter Initiatoren der Photopolymerisation sind Benzoin, Benzoinether, Benzilacetale, Acylphosphinoxide, Michler's Keton, Anthrachinone, arylsubstituierte Imidazole, Acridine, Phenazine oder Verbindungen, welche bei der Belichtung leicht Halogenatome abspalten.

Darüber hinaus können für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (a<sub>7</sub>) Inhibitoren der thermischen Polymerisation, Farbstoffe, Pigmente, photochrome Verbindungen oder Systeme, sensitometrische Regler, Weichmacher, Verlaufshilfsmittel, Mattierungsmittel oder Gleitmittel mitverwendet werden.

All diese Komponenten für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (a<sub>7</sub>) werden in den üblichen und bekannten Mengen verwendet. Diese Mengen gehen z.B. aus der EP-A-0 089 802 hervor.

Beispiele geeigneter Diazoharze für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (a<sub>8</sub>) sind die Kondensationsprodukte von Diphenylamin-4-diazoniumsulfat, -hexafluorophosphat, -tetrafluorophosphat oder -tetrafluorborat mit Formaldehyd oder die Kondensationsprodukte von 3-Methoxydiphenylamin-4-diazoniumsulfat mit 4,4'-Bismethoxymethyl-diphenylether, welche als Mesitylsulfonat- oder Methansulfonatsalze isoliert werden.

Beispiele geeigneter Bindemittel für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten ( $a_8$ ) sind Copolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Crotonsäure als wesentlicher Komponente mit Acrylnitril, Alkyl(meth)acrylaten wie Ethylmethacrylat und mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten wie 2-Hydroxyethylmethacrylat.

5 Beispiele geeigneter Lösungsmittel für die Komponenten der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten ( $a_8$ ) sind die in der DE-A-36 27 585 genannten, von denen entgegen den dort gemachten Angaben Diacetonalkohol ganz besonders bevorzugt wird.

Darüber hinaus können für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten ( $a_7$ ) organische Oligocarbonsäuren wie Weinsäuren, Farbstoffe, Pigmente, Verlaufshilfsmittel, Weichmacher und die  
10 üblichen und bekannten Stabilisatoren für Diazoharze verwendet werden.

All diese Komponenten für die Herstellung der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten ( $a_8$ ) werden in den üblichen und bekannten Mengen verwendet. Diese Mengen gehen z.B. aus der DE-A-36 27 585 hervor.

15 Beispiele geeigneter Bindemittel für die Herstellung der elektrographischen Aufzeichnungsschichten (c) sind Celluloseether, Polyesterharze, Polyvinylchloride, Polycarbonate oder Copolymerisate wie Styrol/Maleinsäureanhydrid-, Vinylchlorid/Maleinsäureanhydrid-, Styrol/Maleinsäureanhydrid/(Meth)Acrylsäure- oder Styrol/(Meth)Acrylsäure-Copolymerisate.

Beispiele geeigneter Photoleiter für die Herstellung der elektrographischen Aufzeichnungsschichten (C) sind die üblichen und bekannten Oxazole, Oxidiazole, Triazole, Azomethine, Pyrazoline, Imidazole,  
20 Arylamine, 1,3-Dithiole, Benzotriazole, Triazolylpyridine, Pyrazolotriazole, Triphenyltriazole, Hydrazone, Poly-(N-vinylcarbazol) oder Arylaminpolymere.

Beispiele geeigneter Sensibilisatoren für die Herstellung der elektrographischen Aufzeichnungsschichten (c) sind die Farbstoffe aus den Klassen der Triarylmethan-, Cyanin-, Xanthen-, Azo-, Phthalocyanin-, Naphtholactam- oder der Isoindoleninfarbstoffe.

25 Darüber hinaus können für die Herstellung der elektrographischen Aufzeichnungsschichten (c) Verlaufshilfsmittel, Weichmacher, Haftvermittler, Füllstoffe oder Metallkomplexe wie Metallacetylacetonate mitverwendet werden.

All diese Komponenten für die Herstellung der elektrographischen Aufzeichnungsschichten (c) werden in den üblichen und bekannten Mengen verwendet. Diese Mengen gehen z.B. aus der EP-A-0 131  
30 215 hervor.

Diese lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten mit einem Träger, welcher nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidiert worden ist, und der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht ( $a_7$ ), ( $a_8$ ) oder (c) liefern nach der für sie jeweils typischen, üblichen und bekannten Belichtung und Entwicklung hervorragende lithographische Druckplatten oder Offsetdruckplatten, welche  
35 erneut die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens dokumentieren.

Die Belichtung und Entwicklung von lichtempfindlichen Druckplatten mit der Aufzeichnungsschicht ( $a_7$ ) wird im einzelnen in der EP-A-0 089 802 beschrieben.

Die Belichtung und Entwicklung von lichtempfindlichen Druckplatten mit der Aufzeichnungsschicht ( $a_8$ ) geht in ihren Details aus der DE-A-36 27 585 hervor.

40 Die Belichtung und Entwicklung von lichtempfindlichen Druckplatten mit der Aufzeichnungsschicht (c) ist in all ihren Merkmalen aus der EP-A-0 131 215 bekannt.

Diese lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten, welche unter Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren anodisch oxidierten Träger hergestellt worden sind, zeichnen sich insbesondere durch eine vorzügliche Hydrophilie in ihren Nichtbildbereichen und durch eine vorzügliche Haftung  
45 ihrer Bildbereiche auf den Trägern aus. Darüber hinaus liefern sie beim Drucken exzellente Druckerzeugnisse in sehr hohen Auflagen.

#### Beispiele und Vergleichsversuche

50

In den folgenden Beispielen und Vergleichsversuchen wurden die lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten zum Testen ihrer Farbführungseigenschaften und der Hydrophilie ihrer Nichtbildbereiche mit einer Offsetdruckfarbe vom Typ "Öl-in-Wasser" eingegeben. Hiernach wurde die Offsetdruckfarbe wieder mit Wasser abgespült. Anschließend wurde visuell beurteilt, ob und in welchem Ausmaß die  
55 jeweiligen hydrophilen Nichtbildbereiche die Druckfarbe angenommen und zurückgehalten hatten. Die jeweiligen Ergebnisse der visuellen Beurteilung wurden wie folgt benotet:

Note 1 (die Druckfarbe läßt sich vollkommen abspülen, es ist keinerlei Farbannahme in den Nichtbildbereichen erkennbar, die Offsetdruckplatte genügt in dieser Hinsicht den höchsten Qualitätsansprüchen und ist für besonders schwierige Anwendungen beim Offsetdruck geeignet)

Note 2 (in den Nichtbildbereichen sind nach dem Abspülen noch Farbreste erkennbar, die aber durch Reiben entfernt werden können, die Offsetdruckplatte ist für den Offsetdruck sehr gut verwendbar)

Note 3 (die Farbreste in den Nichtbildbereichen lassen sich auch nicht mehr durch Reiben entfernen, die Offsetdruckplatte ist für den Offsetdruck nicht verwendbar)

Note 4 (hinsichtlich der Farbannahme von Bild- und Nichtbildbereichen ist keine Differenzierung mehr erkennbar; die Druckplatte ist gleichmäßig eingefärbt und daher für den Offsetdruck völlig untauglich)

10

Desweiteren wurden in den folgenden Beispielen und Vergleichsversuchen die lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten zum Testen der Festigkeit, mit welcher die Bildbereiche auf den Trägern haften, mit einem Tampon, welcher mit einer offsettypischen, handelsüblichen, wäßrig-alkalischen Entwicklerflüssigkeit getränkt war, abgerieben. Hiernach wurde visuell beurteilt, ob und in welchem Ausmaß die feinen Bildmotive geschädigt worden waren. Die jeweils erhaltenen Ergebnisse der visuellen Beurteilung wurden wie folgt bewertet:

20

**robust** (selbst nach mehrmaligem Abreiben ist keine Veränderung der Bildbereiche der Offsetdruckplatte zu erkennen)

25

**etwas empfindlich** (nach längerem Reiben sind die Grautonfelder der Tonwerte 0,5 % und 1 % nicht mehr korrekt wiedergegeben, es sind zwar kleine Bildpunkte abgerieben worden, die Offsetdruckplatte ist dennoch gut verwendbar)

30

**empfindlich** (nach längerem Reiben sind die Grautonfelder der Tonwerte 2 %, 3 %, 4 % und 5 % zwar nicht mehr korrekt wiedergegeben, die Offsetdruckplatte ist indes für den Druck noch verwendbar)

35

**zu empfindlich** (durch das Reiben lassen sich sogar die Volltonflächen entfernen, die Offsetdruckplatte ist für den Druck völlig untauglich).

40

#### Beispiel 1

45

Die anodische Oxidation von Aluminiumplatten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren; Versuchsvorschrift:

50

Aluminiumbleche der Abmessungen 280x250x0,3 mm wurden alkalisch gereinigt, in Salzsäure der Konzentration 20 g/l bei einer Stromdichte von 60 A/dm<sup>2</sup> während 15 Sekunden elektrochemisch aufgeraut, hiernach erneut alkalisch gereinigt und anschließend anodisch oxidiert. Für die anodische Oxidation wurde ein wäßriger Elektrolyt aus 30 %iger Schwefelsäure verwendet, welcher 0,1 Gew.% 3-(Triethoxisilylpropyl)-bernsteinsäureanhydrid enthielt, die Strommenge lag bei 20 kC/m<sup>2</sup>, die Elektrolysetemperatur war 30 °C, und die Elektrolysedauer betrug 40 Sekunden.

55

Hiernach waren die Platten mit einer dichten, einheitlichen, gutaussehenden Oberflächenschicht bedeckt, welche in der Hauptsache aus Aluminiumoxiden aufgebaut war. Weitere Vorteile wurden bei der Verwendung der Platten als Träger von Offsetdruckplatten offenbar.

#### Beispiel 2

Die anodische Oxidation von Aluminiumplatten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren; Versuchsvorschrift:

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß anstelle von (3-Triethoxisilylpropyl)bernsteinsäureanhydrid (2-Trimethoxisilylethyl)phosphonsäure Verwendung fand. Hierbei wurden die gleichen vorteilhaften Ergebnisse wie bei Beispiel 1 erhalten. Weitere Vorteile wurden bei der Verwendung der Platten als Träger von Offsetdruckplatten offenbar.

#### Vergleichsversuch 1

Die anodische Oxidation von Aluminiumplatten nach einem herkömmlichen Verfahren; Versuchsvorschrift:

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß anstelle von 0,1 Gew.% (3-Triethoxisilylpropyl)bernsteinsäureanhydrid 1 Gew.% Polyvinylphosphonsäure verwendet wurde.

Die hierbei erhaltene Oberflächenschicht erschien auf den ersten Blick von gleicher Güte zu sein, wie die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte, indessen offenbarten sich ihre Mängel bei der Verwendung der Platten als Träger von Offsetdruckplatten.

#### Vergleichsversuch 2

Die anodische Oxidation von Aluminiumplatten nach einem herkömmlichen Verfahren; Versuchsvorschrift:

Beispiel 1 wurde ohne Silan I und ohne Polyvinylphosphonsäure wiederholt.

Die hierbei erhaltene Oberflächenschicht war weniger dicht, uneinheitlich und weniger gutaussehend als diejenige aus dem Beispiel 1 oder 2. Weitere Mängel offenbarten sich bei der Verwendung der Platten als Träger für Offsetdruckplatten.

#### Beispiele 3 bis 5

Die Verwendung der gemäß Beispiel 1 anodisch oxidierten Aluminiumplatten als Träger der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten von lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten; Versuchsvorschrift:

Es wurden drei lichtempfindliche Gemische (a<sub>7</sub>), (a<sub>8</sub>) und (c) durch Lösen der betreffenden Komponenten in einem geeigneten Lösungsmittel hergestellt. Die Lösungen wurden auf die Träger in der Weise ausgegossen und anschließend getrocknet, daß die lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten (a<sub>7</sub>), (a<sub>8</sub>) und (c) in der gewünschten Dicke und der gewünschten Zusammensetzung resultierten.

Die so erhaltenen lichtempfindlichen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten wurden in der für sie jeweils typischen, üblichen und bekannten Weise durch ein Standardnegativ (UGRA-Testkeil) hindurch bildmäßig mit inkohärentem aktinischem Licht belichtet und anschließend entwickelt.

Hiernach wurde die Qualität der so erhaltenen lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten in der vorstehend beschriebenen Weise getestet und benotet. Die betreffenden Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Anschließend wurden die Offsetdruckplatten auf Druckzylinder aufgespannt und für den Endlosdruck auf einem handelsüblichen Offsetdruckwerk verwendet. Die Beurteilung der Qualität der hierbei erhaltenen Druckerzeugnisse und deren Auflage findet sich gleichfalls in der Tabelle 1.

Für das Beispiel 3 wurde die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht (a<sub>7</sub>) verwendet. Diese bestand, bezogen auf ihre Gesamtmenge, aus

59 Gew.%	eines Copolymerisats, hergestellt aus Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäure (Bindemittel),
30 Gew.%	1,4-Butandiol-diglycidyletherdiacrylat (Monomer),
2 Gew.%	Michler's Keton (Photoinitiator),
6 Gew.%	2-(4'-Methoxinaphth-1'-yl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin (Chloratome abspaltender Coinitiator),
1 Gew.%	Viktoriareinblau (C.I. BB7) und
2 Gew.%	Benzolsulfonsäure-n-butylamid (Weichmacher).

Das Schichtgewicht der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht ( $a_7$ ) lag bei 2 g/m<sup>2</sup>. Sie wurde mit Hilfe einer Quecksilberhochdrucklampe während 25 Sekunden bildmäßig belichtet (Leistungsaufnahme: 3 kW) und hiernach mit einem wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungsmittel in einer Entwicklungsmaschine der Marke  $\text{\textcircled{R}}$ nylolith 650-W2 der BASF AG entwickelt.

Für das Beispiel 4 wurde die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht ( $a_8$ ) verwendet. Diese bestand, bezogen auf ihre Gesamtmenge, aus

86 Gew.%	eines Copolymerisats, hergestellt aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, Acrylnitril, Ethylmethacrylat und Methacrylsäure (Bindemittel),
2 Gew.%	Weinsäure,
11,9 Gew.%	des Kondensationsproduktes von Diphenylamin-4-diazoniumhexafluorosphat mit Formaldehyd (Diazoniumsalz) und
0,1 Gew.%	Viktoriareinblau (C.I. BB7).

Das Schichtgewicht der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht ( $a_8$ ) lag bei 2,5 g/m<sup>2</sup>. Die Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen entsprechen denjenigen des Beispiels 3, nur daß eine Belichtungszeit von 45 Sekunden gewählt wurde (Leistungsaufnahme: 3 kW).

Für das Beispiel 5 wurde die elektrophotographische Aufzeichnungsschicht (c) verwendet. Diese bestand, bezogen auf ihre Gesamtmenge, aus

54,6 Gew.%	eines Copolymerisats aus Styrol und Methacrylsäure (Bindemittel),
45 Gew.%	2,5-Bis-(4'-N,N-diethylamino-phen-1'-yl)-1,3,4-oxdiazol (Photoleiter) und
0,4 Gew.%	C.I. Basis Red 1 (Sensibilisator).

Die Aufzeichnungsschicht (c) wurde mittels einer Hochspannungscorona von -6,75 kV aus einem Abstand von 1 cm mit einem Oberflächenpotential von -850 V beladen. Hiernach wurde sie mit Hilfe einer Reprokamera mit vier Halogenstrahlern zu je 1000 W während 15 Sekunden bildmäßig belichtet, wodurch ein latentes elektrostatisches Ladungsbild erzeugt wurde, das mittels eines handelsüblichen Toners betonert wurde. Dieses Tonerbild wurde durch Erhitzen fixiert, wonach man das fixierte Tonerbild auf der Aufzeichnungsschicht (c) in der bei Beispiel 3 angegebenen Weise entwickelte.

Beispiele 6 bis 8

Die Verwendung der gemäß Beispiel 2 anodisch oxidierten Aluminiumplatten als Träger der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten von lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten; Versuchsvorschrift:

Die Beispiele 3 bis 5 wurden wiederholt, nur daß anstelle der Träger aus Beispiel 1 diejenigen aus Beispiel 2 verwendet wurden.

Die Beurteilung der Qualität der Offsetdruckplatten aus den Beispielen 6 bis 8 findet sich gleichfalls in

der Tabelle 1.

Vergleichsversuche 3 bis 5

5

Die Verwendung der gemäß Vergleichsversuch 1 anodisch oxidierten Aluminiumplatten als Träger der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten von lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten; Versuchsvorschrift:

10

Die Beispiele 3 bis 5 wurden wiederholt, nur daß anstelle der Träger aus Beispiel 1 diejenigen aus dem Vergleichsversuch 1 verwendet wurden.

Die Beurteilung der Qualität der Offsetdruckplatten aus den Vergleichsversuchen 3 bis 5 findet sich gleichfalls in der Tabelle 1.

15

Vergleichsversuche 6 bis 8

20 Die Verwendung der gemäß Vergleichsversuch 2 anodisch oxidierten Aluminiumplatten als Träger der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschichten von lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten; Versuchsvorschrift:

25 Die Beispiele 3 bis 5 wurden wiederholt, nur daß anstelle der Träger aus Beispiel 1 diejenigen aus dem Vergleichsversuch 2 verwendet wurden.

Die Beurteilung der Qualität der Offsetdruckplatten aus den Vergleichsversuchen 6 bis 8 findet sich gleichfalls in der Tabelle 1.

30 Die Tabelle 1, welche die Beurteilungen aller aus den Beispielen 3 bis 8 und den Vergleichsversuchen 3 bis 8 erhaltenen Offsetdruckplatten zusammenfaßt, dokumentiert anschaulich und praxisbezogen, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur anodischen Oxidation von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen den herkömmlichen Verfahren eindeutig überlegen ist. Dabei können die Beispiele und Vergleichsversuche wie folgt direkt miteinander verglichen werden:

- 35 - Beispiel 3 mit Beispiel 6, Vergleichsversuch 3 und Vergleichsversuch 6 (lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht a<sub>7</sub>);
- Beispiel 4 mit Beispiel 7, Vergleichsversuch 4 und Vergleichsversuch 7 (lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht a<sub>8</sub>);
- Beispiel 5 mit Beispiel 8, Vergleichsversuch 5 und Vergleichsversuch 8 (lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht c).

40

45

50

55

55 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50

Tabelle 1

Die Beurteilung der Qualität von lithographischen Druckplatten oder Offsetdruckplatten mit in erfindungsgemäßer Weise anodisch oxidierten Trägern (Beispiele 3 bis 5 in Verbindung mit Beispiel 1; Beispiele 6 bis 8 in Verbindung mit Beispiel 2) und derjenigen von Druckplatten mit in herkömmlicher Weise anodisch oxidierten Trägern (Vergleichsversuche 3 bis 5 in Verbindung mit Vergleichsversuch 1; Vergleichsversuche 6 bis 8 in Verbindung mit Vergleichsversuch 2)

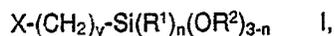
Beispiel Nr.	Farbführungseigenschaften und Hydrophilie	Haftfestigkeit	Druckverhalten	
			Qualität der Druckerzeugnisse	Höhe der Auflage
3	1	etwas empfindlich	sehr gut	hoch
4	1	etwas empfindlich	sehr gut	hoch
5	1	etwas empfindlich	sehr gut	hoch
6	1	etwas empfindlich	sehr gut	sehr hoch
7	1	robust	exzellent	sehr hoch
8	1	robust	exzellent	sehr hoch
Vergleichsversuch				
3	1	empfindlich	mäßig	niedrig
4	2	etwas empfindlich	mäßig bis schlecht	niedrig
5	2	etwas empfindlich	schlecht	niedrig
6	4	robust	untauglich, keine Druckversuche	Versuch wurde abgebrochen
7	3	etwas empfindlich	schlecht	Versuch wurde abgebrochen
8	3	etwas empfindlich	schlecht	Versuch wurde abgebrochen

**Ansprüche**

5

1. Verfahren zur anodischen Oxidation der Oberfläche von Platten, Folien oder Bändern aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen in einem wäßrigen, eine oder mehrere Säuren sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe enthaltenden Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei als Zusatzstoff oder als einen der Zusatzstoffe oder als Säure oder als eine der Säuren ein Silan oder mehrere Silane der allgemeinen Formel I verwendet,

10



worin die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

15

y eine ganze Zahl von 1 bis 4;

n unabhängig von y 0, 1 und 2;

R<sup>1</sup> u. R<sup>2</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl und C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Aryl, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder voneinander verschieden sind; und

20

X Reste X<sup>1</sup> bis X<sup>11</sup>

25



30



35



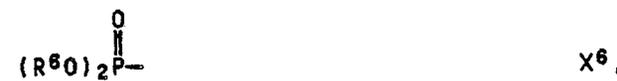
40



45



50



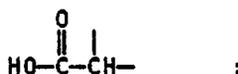
55

	$(\text{Hal})_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{P}-$	X <sup>7</sup> ,
5	ZO <sub>3</sub> S-	X <sup>8</sup> ,
	HalO <sub>2</sub> S-	X <sup>9</sup> ,
10	ZO <sub>3</sub> S-Ar-	X <sup>10</sup> ,
	HalO <sub>2</sub> S-Ar-	X <sup>11</sup> ,

15 worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R<sup>3</sup> Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl, Alkancarbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und Carbonsäureanhydridring, gebildet aus dem Alkancarbonsäurerest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und der mit R<sup>3</sup> verknüpften Methylencarbonsäuregruppe

20



25 R<sup>4</sup> u. R<sup>5</sup> Rest R<sup>1</sup>;  
 R<sup>6</sup> Wasserstoffatom und Rest R<sup>1</sup>;  
 Z Wasserstoffatom und Alkalimetallkation;  
 Ar C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Arylen; und  
 Hal Chlor- und Bromatom;

30

wobei die Silane der allgemeinen Formel I (= Silane I) in der Elektrolytlösung in hydrolysierter und/oder in kondensierter Form gelöst vorliegen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt, bezogen auf seine Gesamtmenge, 0,001 bis 50 Gew.% eines oder mehrere der Silane I enthält.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zu dem wäßrigen Elektrolyten eines oder mehrere der nicht hydrolysierten und/oder nicht kondensierten Silane I hinzugibt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zu dem wäßrigen Elektrolyten eines oder mehrere der Silane I in hydrolysierter und/oder kondensierter Form hinzugibt.

40

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt mindestens eine Säure aus der Gruppe der anorganischen Mineralsäuren, der niedermolekularen, mono- und polyfunktionellen organischen Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren sowie der oligomeren und hochmolekularen, polyfunktionellen Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren enthält.

45

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der wäßrige Elektrolyt einen oder mehrere weitere Zusatzstoffe aus der Gruppe der anorganischen und organischen Salze sowie der niedermolekularen, oligomeren und hochmolekularen, nicht sauren organischen Verbindungen molekulardispers oder kolloidal gelöst enthält.

50

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die anodische Oxidation der Oberfläche der Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bei Temperaturen von -2 bis +60 °C mit einer Gleichspannung von 1 bis 75 V bei einer Strommenge von 2 bis 100 kC/m<sup>2</sup> innerhalb einer Zeitspanne von 4 Sekunden bis 5 Minuten und in einem Elektrolyten, welcher, bezogen auf seine Gesamtmenge, 0,05 bis 50 Gew.% eines oder mehrerer der Silane I enthält, durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die anodische Oxidation diskontinuierlich durchführt, wobei sich einige oder alle Verfahrensparameter von dem vorgewählten Anfangszustand aus im Verlaufe der anodischen Oxidation so lange ändern, bis der gewünschte Endzustand erreicht wird.

55

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die anodische Oxidation diskontinuierlich durchführt, wobei die Mehrzahl ihrer Verfahrensparameter über den gesamten Verlauf der anodischen Oxidation hinweg zwangsweise in dem gewünschten Bereich konstant gehalten werden.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die anodische Oxidation kontinuierlich durchführt, wobei die betreffenden Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen kontinuierlich durch den wäßrigen Elektrolyten geführt werden und wobei die Verfahrensparameter der anodischen Oxidation in dem gewünschten Bereich zwangsweise konstant gehalten werden.
- 5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die hierbei verwendeten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen vor der anodischen Oxidation reinigt und hiernach mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch aufraut.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der anodisch oxidierten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit heißem  
10 Wasserdampf behandelt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der anodisch oxidierten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen einer hydrophilierenden Nachbehandlung unterwirft.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 für die Herstellung lichtempfindlicher lithographischer  
15 Druckplatten bzw. Offsetdruckplatten, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei die im wesentlichen aus Aluminiumoxiden aufgebaute, hydrophile, chemisch und physikalische stabile Oberflächenschicht oder 0,05 bis 1,5 mm dicken, anodisch oxidierten Platten, Folien oder Bänder aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen mit einer lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht bedeckt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht durch Mischen ihrer Komponenten, Gießen aus Lösung und Trocknen erzeugt.  
20
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht durch die bildmäßige Belichtung mit kohärentem oder inkohärentem aktinischem Licht in ihren belichteten Bereichen druckfarbannehmend und/oder unlöslich wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht belichteten Bereiche der  
25 bildmäßig belichteten Aufzeichnungsschicht mit einer Entwicklerflüssigkeit ausgewaschen werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei eine wäßrig alkoholische Entwicklerflüssigkeit verwendet.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht im wesentlichen aus einem Diazoharz und einem in wäßrigen Entwicklerflüssigkeiten löslichen  
30 oder leicht dispergierbaren Polymerisat als Bindemittel besteht.
20. Verfahren nach Anspruch 15 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht durch Gießen aus einer Lösung ihrer Komponenten in Diacetonalkohol erzeugt.
21. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht im wesentlichen aus mindestens einem in Entwicklerflüssigkeiten löslichen oder leicht  
35 dispergierbaren, polymeren Bindemittel, mindestens einem mit dem jeweiligen Bindemittel verträglichen, photopolymerisierbare olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltenden Monomeren und mindestens einem Initiator der Photopolymerisation besteht.
22. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht durch die bildmäßige Belichtung mit kohärentem oder inkohärentem aktinischem Licht in ihren  
40 belichteten Bereichen druckfarbanstoßend und/oder löslich wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die belichteten Bereiche der bildmäßig belichteten Aufzeichnungsschicht mit einer Entwicklerflüssigkeit ausgewaschen werden.
24. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche oder elektrophotographische Aufzeichnungsschicht durch die Belichtung mit kohärentem oder inkohärentem  
45 aktinischem Licht in ihren belichteten Bereichen elektrisch leitfähig wird und in ihren nicht belichteten Bereichen ihre elektrisch isolierende Wirkung bewahrt.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrophotographische Aufzeichnungsschicht im wesentlichen aus mindestens einem in wäßrig alkalischen Entwicklerflüssigkeiten löslichen  
50 oder leicht dispergierbaren Bindemittel, mindestens einem Photoleiter und mindestens einem Sensibilisator besteht.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei
- (i) die elektrophotographische Aufzeichnungsschicht mittels einer Hochspannungscorona mit einem Oberflächenpotential von mehreren hundert Volt belädt und
  - (ii) hiernach bildmäßig belichtet, wodurch ein latentes elektrostatisches Bild erzeugt wird, wonach  
55 man
  - (iii) das latente elektrostatische Bild mit einem Toner betonert und
  - (iv) das resultierende Tonerbild durch Erhitzen fixiert, wonach man

(v) die nicht belichteten und daher unbetonerten Bereiche der elektrophotographischen Aufzeichnungsschicht mit einem wäßrigalkalischen Entwickler auswäscht.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht in ihrer Oberfläche mattiert.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 23 oder nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit einer glatten oder matten, in der betreffenden Entwicklerflüssigkeit löslichen oder leicht dispergierbaren Deckschicht überzieht.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 23 oder nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der lichtempfindlichen Aufzeichnungsschicht mit einer hiervon leicht ablösbaren, glatten oder matten Deckfolie bedeckt.

30. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der Deckschicht mit einer hiervon leicht ablösbaren, glatten oder matten Deckfolie bedeckt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55