

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 536 531 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92115022.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C25F 3/04, B41N 3/03**

(22) Anmeldetag: **03.09.92**

(30) Priorität: **09.09.91 DE 4129909**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.04.93 Patentblatt 93/15

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI NL

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

(72) Erfinder: **Brenk, Michael, Dr.**
Marcobrunner Strasse 26
W-6200 Wiesbaden(DE)

(54) **Verfahren zum Aufrauen von Aluminium bzw. von Aluminiumlegierungen als Trägermaterial für Druckplatten und eine Druckplatte.**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufrauen von Aluminium bzw. von Aluminiumlegierungen als Trägermaterial für Druckplatten, bei dem zwei elektrochemische Aufrauhschritte unmittelbar hintereinander folgen, an die ein Beizschritt anschließt. Aus diesem Trägermaterial werden durch Beschichten mit lichtempfindlichen Schichten Druckplatten hergestellt, die belichtet und entwickelt entsprechende Druckformen mit sehr gleichmäßiger Topographie, hoher Auflagenstabilität und guter Feuchtmittelführung ergeben.

EP 0 536 531 A2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufrauen von Aluminium bzw. von Aluminiumlegierungen als Trägermaterial für Druckplatten, bei dem zwei elektrochemische Aufrauhschritte unmittelbar hintereinander folgen, und eine Druckplatte aus einem Trägermaterial, das nach dem Verfahren hergestellt ist.

Druckplatten, vor allem Offsetdruckplatten, bestehen in der Regel aus einem Träger und mindestens einer darauf angeordneten strahlungsempfindlichen Schicht, wobei diese Schicht bei nicht-vorbeschichteten Platten vom Verbraucher oder bei vorbeschichteten Platten vom Hersteller auf den Schichtträger aufgebracht wird.

Als Schichtträger 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, gelegentlich auch Körnung oder Ätzung genannt, eine chemische oder elektrochemische Oxidation und/oder eine Behandlung mit Hydrophilierungsmitteln.

In den modernen kontinuierlich arbeitenden Hochgeschwindigkeitsanlagen zum Herstellen von Druckplattenträgern und/oder vorbeschichteten Druckplatten wird oftmals eine Kombination der genannten Bearbeitungsschritte angewandt, insbesondere eine Kombination aus elektrochemischer Aufrauung und anodischer Oxidation, gegebenenfalls mit einem nachfolgenden Hydrophilierungsschritt.

Das Aufrauen kann in wäßrigen Säuren, z. B. wäßrigen HCl- oder HNO₃-Lösungen, oder in wäßrigen Salzlösungen, z. B. wäßrigen NaCl- oder Al(NO₃)₃-Lösungen, unter Einsatz von Wechselstrom durchgeführt werden. Die so erzielbaren Rauhtiefen der aufgerauhten Oberfläche, angegeben beispielsweise als mittlere Rauhtiefen R_z, liegen im Bereich von 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 mittlere Rauhtiefe R_z wird das arithmetische Mittel aus den Einzelrauhtiefen fünf aneinandergrenzender Einzelmeßstrecken berechnet.

Die Aufrauung erfolgt u. a. zur Verbesserung der Haftung der Reproduktionsschicht auf dem Schichtträger und der Feuchtmittelführung der aus der Druckplatte durch Belichten und Entwickeln entstehenden Druckform.

Die Wasserführung ist ein für Offsetdruckplatten wichtiges Qualitätsmerkmal. Sie wird in der Druckschrift "Ermittlung einer optimalen Wasserführung zur Steigerung der Leistungsfähigkeit des Offsetdruckes" (Albrecht, J.; Rebner, W., Wirz, B., Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen 1966, Seite 7) definiert als die Dosierung und Steuerung der Befeuchtung der Druckform während des Auflagendruckes. Die Wasserführung hängt unter anderem auch von der Oberflächenrauigkeit der Druckform, d. h. Körnung der Oberfläche, ab. Die Probleme unzureichender Wasserführung sind hinlänglich bekannt: Wird zu viel Wasser benötigt, um die nichtdruckenden Teile einer Druckform von Farbe freizuhalten, so kann mehr Wasser in die Farbe einemulgieren, der Druck wird flau. Es kann ferner zu Wassermarken kommen, wobei das Papier feucht wird. Es können des weiteren Passerprobleme auftreten, und beim Rollenoffsetdruck besteht eine erhöhte Gefahr des Reißens der Papierbahn. Damit sind nur einige der Probleme genannt. Hinweise auf die Bedeutung einer korrekten Wasserführung sind auch der Schrift "Beitrag zur Analyse des Offsetprozesses", Seiten 17/18 (Decker, P.; Polygraph Verlag, Frankfurt am Main) zu entnehmen. Dort wird über die Folgen zu hoher und zu niedriger Feuchtmittelführung diskutiert. Dieser Begriff ist insofern treffender als der Begriff "Wasserführung", als beim Offsetdruck im allgemeinen nicht reines Wasser zur Feuchtung verwendet wird, sondern dem Wasser meist mehrere Komponenten beigefügt sind.

In der zitierten Schrift werden die oben schon genannten Nachteile einer überhöhten Feuchtmittelführung aufgezählt. Allerdings ist auch eine zu geringe Feuchtmittelführung von Nachteil. Wird der Druckplatte in der Druckmaschine durch eine zu niedrige Einstellung des Feuchtwerkes zu wenig Feuchtmittel angeboten oder benötigt die Druckplatte mehr Feuchtmittel als das Feuchtwerk der Druckmaschine aus konstruktiven oder sonstigen Gründen liefern kann, so können auch sonst nichtdruckende Teile der Druckplatte Farbe annehmen und mitdrucken, wobei insbesondere feine Rasterflächen für das Mitdrucken empfindlich sind. Das Mitdrucken von Nichtbildstellen innerhalb von Rasterflächen ist als "Zuschmieren" bekannt.

Erstrebenswert ist also eine Druckplatte, die nur sehr wenig Feuchtmittel benötigt, um feine Raster, aber auch großflächige Nichtbildstellen, noch frei von Farbe zu halten, die andererseits aber auch ein neutrales Verhalten gegenüber großen Feuchtmittelmengen zeigt und auch dann noch einwandfreie Drucke liefert, wenn durch betriebsbedingte Schwankungen das Feuchtmittelangebot zeitweise über das normale Maß hinausgeht.

Es kann zwar der Feuchtmittelverbrauch einer Druckplatte mit genügender Genauigkeit objektiv gemessen werden, nicht jedoch die Feuchtmittelführung, da es für einige der oben erwähnten nachteiligen Erscheinungen, z. B. das Zuschmieren, keine objektive Meßmethode gibt (Decker, P., in "Beitrag zur Analyse...", Seite 18). Deshalb wird die Feuchtmittelführung einer Druckplatte hier qualitativ mit den

Adjektiven "sehr gut", "gut", "befriedigend", "ausreichend", "mäßig", "schlecht", "sehr schlecht" beurteilt. Es wird später im Rahmen der Erläuterung der Beispiele beschrieben werden, unter welchen Bedingungen diese Adjektive der Beurteilung zugrunde gelegt werden.

Ein weiteres Qualitätsmerkmal einer Offsetdruckplatte ist die Helligkeit und die Gleichmäßigkeit der Helligkeit des Trägermaterials. Die Helligkeit kann beispielsweise so gemessen werden, wie es in der DIN-Norm 6174 in der Fassung vom Januar 1979 beschrieben ist. Dort wird auch erwähnt, wie die Gleichmäßigkeit des Farbeindrucks quantifiziert werden kann. Als Maß für die Gleichmäßigkeit dient dort der Wert δE_{ab}^* , der aus den drei Farbwerten L^* , a^* und b^* berechnet werden kann. Ein Träger darf nicht zu dunkel sein, damit nicht zuviel des eingestrahlten Lichtes von der Trägersoberfläche selbst absorbiert wird und auf diese Weise für photochemische Reaktionen in der eigentlichen lichtempfindlichen Schicht verlorengeht. Ebenso sollte die Oberfläche gleichmäßig hell sein, damit die Lichtempfindlichkeit nicht von Ort zu Ort auf der Druckplatte variiert.

Durch das Belichten bzw. Bestrahlen und Entwickeln bzw. Entschichten bei elektrophotographisch arbeitenden Reproduktionsschichten, werden auf der Druckplatte die beim späteren Drucken farbführenden Bildstellen und die feuchtmittelführenden Nichtbildstellen, bei denen es sich im allgemeinen um die freigelegte Trägersoberfläche handelt, erzeugt, und dadurch die eigentliche Druckform erstellt. Auf die spätere Topographie und damit auf die Feuchtmittelführung der aufzurauhenden Oberfläche haben sehr verschiedene Parameter 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 werden. Die Elektrolytzusammensetzung wird bei mehrmaligem Gebrauch des Elektrolyten beispielsweise hinsichtlich der H^+ - (H_3O^+)-Ionenkonzentration, meßbar über den pH-Wert, und der Al^{3+} -Ionenkonzentration verändert, wobei Auswirkungen auf die Oberflächentopographie zu beobachten sind. Die Temperaturvariation zwischen 16 °C und 90 °C zeigt einen verändernden Einfluß erst ab etwa 50 °C, der sich beispielsweise durch den starken Rückgang der Schichtbildung auf der Oberfläche bemerkbar macht. Die Aufrauhdauer 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 Rauigkeitswerte. Wenn die Säurekonzentration im Bereich von 0,5 und 2 % HCl liegt, treten nur unwesentliche Veränderungen in der Lochstruktur auf, unter 0,5 % HCl findet nur ein lokaler Angriff an der Oberfläche und bei hohen Werten ein unregelmäßiges Auflösen von Aluminium statt. Wird statt Wechselstrom gepulster Gleichstrom verwendet, zeigt sich, daß offensichtlich beide Halbwellenarten für eine gleichmäßige Aufrauung erforderlich sind. In dieser Literaturstelle wird darauf hingewiesen, daß das Hinzufügen von Sulfationen zunehmend zu unerwünschten, groben, nicht homogenen Aufraustrukturen führt, die für lithographische Zwecke nicht geeignet sind.

Schwierig gestaltet sich in reinen Salzsäureelektrolyten die Einstellung einer flachen und gleichmäßigen Oberflächentopographie, und es ist hierbei 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 22 50 275 (= GB-A 1 400 918) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauung von Aluminium für Druckplattenträger wäßrige Lösungen eines Gehaltes von 1,2 bis 1,5 Gew.-% an HNO_3 oder von 0,4 bis 0,6 Gew.-% an HCl und gegebenenfalls 0,4 bis 0,6 Gew.-% an H_3PO_4 ,
- die DE-A 28 10 308 (= US-A 4 072 589) nennt als Elektrolyten bei der Wechselstrom-Aufrauung von Aluminium wäßrige Lösungen eines Gehaltes 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 ist der Zusatz von

- Monocarbonsäuren, z. B. Essigsäure, in der DE-A 28 16 307 (= US-A 4 172 772),
- Gluconsäure in der US-A 3 963 594,
- Citronen- und Malonsäure in der EP-A 0 036 672 und
- Weinsäure in der US-A 4 052 275

beschrieben. Alle diese organischen Elektrolytbestandteile haben den Nachteil, bei hoher Strombelastung, die mit hoher Spannungsbelastung gleichzusetzen ist, elektrochemisch instabil zu werden und sich zu zersetzen.

In der DE-A 35 03 927 ist Ammoniumchlorid als anorganischer Zusatz zu einem HCl-Elektrolyten beschrieben.

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

Aus der JP-A 91 334/78 ist eine Wechselstromaufrauhung in einem Elektrolyten aus Salzsäure und einem Alkalihalogenid zur Erzeugung eines lithographischen Trägermaterials bekannt.

In der DE-A 16 21 115 (= US-A 3 632 486 und US-A 3 766 043) ist eine Gleichstromaufrauhung in verdünnter Flußsäure erwähnt, wobei das Aluminiumband als Kathode geschaltet ist.

Eine andere bekannte Möglichkeit, die Gleichmäßigkeit zu verbessern, ist die Modifizierung der eingesetzten Stromform. Dazu zählen beispielsweise

- 10 - Wechselstrom, bei dem die Anodenspannung und der anodische coulombische Eingang größer als die Kathodenspannung und der kathodische coulombische Eingang sind (DE-A 26 50 762 = US-A 4 087 341), wobei im allgemeinen die anodische Halbperiodenzeit des Wechselstromes geringer als die kathodische Halbperiodenzeit eingestellt wird; auf diese Methode wird beispielsweise auch in der DE-A 29 12 060 (= US-A 4 301 229), der DE-A 30 12 135 (= GB-A 2 047 274) oder der DE-A 30 30 815 (= US-A 4 272 342) hingewiesen,
- 15 - Wechselstrom, bei dem die Anodenspannung deutlich gegenüber der Kathodenspannung erhöht ist (DE-A 14 46 026 = 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 MgCl₂-Zusatz eingesetzt werden (GB-A 879 768). Ein ähnliches Verfahren mit einer Unterbrechung des Stromflusses in der Anoden- oder Kathodenphase ist auch in der DE-A 30 20 420 (= US-A 4 294 672) beschrieben.

Die genannten Methoden ergeben Aluminiumoberflächen, die zwar eine relativ gleichmäßige Lochgrößenverteilung haben, erfordern jedoch einen verhältnismäßig großen apparativen Aufwand und sind auch nur in sehr engen Parametergrenzen anwendbar. Außerdem sind die Träger nur schwer mit gleichmäßiger Helligkeit zu produzieren.

Eine andere aus der Patentliteratur bekannte Verfahrensweise ist die Kombination zweier Aufrauhverfahren. Dies hat gegenüber einem einstufigen Prozeß den Vorteil, daß je nach Prozeßführung der Einfluß der einen oder der anderen Stufe in gewissen, durch die Eigenschaften der einzelnen Stufen vorgegebenen Grenzen überwiegen kann.

In den US-A 3 929 591, GB-A 1 582 620, JP-A 123 204/78, DE-A 30 31 764 (= GB-A 2 058 136), DE-A 30 36 174 (= GB-A 2 060 923), EP-A 0 131 926, DE-A 30 12 135 (= GB-A 2 047 274) und JP-B 16 918/82 sind die Kombination einer im ersten Schritt mechanisch erfolgenden Vorstrukturierung, gefolgt von einer gegebenenfalls stattfindenden chemischen Reinigung (Beizung) mit einer elektrochemischen Aufrauhung mittels modifiziertem Wechselstrom in Salz- oder Salpetersäure enthaltenden Elektrolyten beschrieben, wobei anschließend ein weiterer Reinigungsschritt stattfinden kann.

Diese Verfahren nutzen den Vorteil einer Doppelaufrauhung, mit einer mechanischen Aufrauhung als erstem Schritt, wodurch insbesondere eine Stromersparnis erzielt wird.

Aus der DE-A 38 36 810 ist eine Doppelaufrauhung mit zwei elektrochemischen Aufrauhschritten und einer zwischen den beiden Aufrauhschritten stattfindenden Ätzbehandlung bekannt.

Für die Herstellung von Kondensatoren aus Aluminiumfolien sind verschiedene zweistufige Verfahren bekannt. In der US-A 4 525 249 ist ein Verfahren beschrieben, das in der ersten Stufe Salzsäure benutzt, in der zweiten Stufe die Aluminiumfolie stromlos mit einer verdünnten Salpetersäure behandelt, die außerdem noch Aluminium in der Form von Aluminiumnitrat enthält. Dieser Prozeß liefert keine Oberflächen, die den heute an Offsetdruckplatten gestellten hohen Anforderungen genügen können.

Ebenfalls bekanntgeworden sind zweistufige Verfahren, die in beiden Stufen elektrochemische Prozesse anwenden. Bei dem Verfahren nach der US-A 4 721 552 enthält der erste Elektrolyt Salzsäure, während der zweite Elektrolyt neben Salpetersäure noch Salzsäure enthalten kann. Ein ähnlicher Prozeß ist in der JP-A 86/051 396 beschrieben. Diese bekannten Verfahren liefern zwar für lithographische Zwecke brauchbare Oberflächen, doch reichen diese in der Feinheit der Oberflächenstruktur nicht an diejenigen heran, die nach der Lehre der DE-A 37 17 654 erzielt werden.

Die US-A 4 437 955 offenbart einen zweistufigen elektrochemischen Aufrauhprozeß zur Herstellung von Kondensatoren mit einem salzsäurehaltigen Elektrolyten im ersten Schritt und einem chlorid- und sulfationhaltigen Elektrolyten im zweiten Schritt. Der Elektrolyt der zweiten Stufe ist nicht sauer, und in dieser Stufe wird mit Gleichstrom gearbeitet.

Ein weiteres, zweistufiges, elektrochemisches Verfahren zur Herstellung einer Kondensatorfolie ist in der US-A 4 518 471 beschrieben. Dort sind die Elektrolyten in beiden Bädern identisch und enthalten verdünnte Salzsäure und Aluminiumionen. Die Bäder werden bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben, nämlich

in der ersten Stufe bei 70 bis 85 °C und in der zweiten Stufe bei 75 bis 90 °C.

Die nach den in den beiden letztgenannten, für Elektrolytkondensatoren optimierten Verfahren erzeugten Oberflächen sind für eine Anwendung in der Lithographie zu narbig.

In der DE-A 38 36 810 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Aluminium für die Herstellung von Druckplattenträgern ebenfalls in zwei Schritten aufgeraut wird. Dort wird zwischen dem ersten und dem zweiten Aufrauhschritt eine Beizung vorgenommen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Platten, besonders wenn im letzten Beizschritt chloridhaltige Elektrolyten verwendet werden, oberflächlich ungleichmäßig und recht dunkel werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aufrauhung von Aluminium für Druckplattenträger der eingangs beschriebenen Art so zu verbessern, daß neben einer gleichmäßig hellen, sehr feinen, narbenfreien, flächendeckenden Aufrauhsstruktur der Aluminiumoberfläche der Druckplattenträger sehr gute reprographische und drucktechnische Eigenschaften, insbesondere hohe Druckauflagen der fertigen Druckformen, erhalten werden.

Weiterhin ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das die gezielte Produktion von Druckplattenträgern, deren Eigenschaften in weiten Bereichen steuerbar sind, erlaubt und ohne anlagentechnische Änderungen unterschiedlich strukturierte Oberflächen der Druckplattenträger, entsprechend den wechselnden Marktanforderungen, liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der erste elektrochemische Aufrauhschritt in einem Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure und Chloridionen oder Nitrationen enthaltenden Elektrolyten, der anschließende zweite elektrochemische Aufrauhschritt in einem Elektrolyten mit den gleichen oder unterschiedlichen Konzentrationsanteilen der Zusätze wie beim ersten Aufrauhschritt abläuft und daß zuletzt eine Beizung der Trägermaterialoberfläche durchgeführt wird.

Die weitere Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 15.

Durch den Beizschritt werden unerwünschte Beläge, die die Oberfläche ungleichmäßig und dunkel machen, von der Oberfläche des Trägermaterials entfernt.

Es zeigte sich dabei, daß in jedem Falle neben den hervorragenden reprographischen Eigenschaften und der guten Feuchtmittelführung ausgezeichnete Druckeigenschaften, wie eine höhere Druckauflage, hinzutreten.

Eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Oberfläche ist eine hochgleichmäßige Trägeroberfläche mit ausgezeichneten lithographischen Eigenschaften. Sie weist Helligkeiten auf, die im Bereich von $L=60$ bis $L=90$ variierbar sind, und Unregelmäßigkeiten in der Helligkeit von nicht mehr als $\delta E_{ab}^* = 2$. Die Werte für die Helligkeit und die Ungleichmäßigkeit werden so gemessen, wie es in der DIN-Norm 6174 in der Fassung vom Januar 1979 beschrieben ist.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich mit Bändern aus Aluminium oder seinen Legierungen durchgeführt werden. Im allgemeinen liegen die Verfahrensparameter im kontinuierlichen Verfahren während des Aufrauhschrittes in folgenden Bereichen: die Temperatur des Elektrolyten zwischen 20 und 80 °C, die Stromdichte zwischen 3 und 180 A/dm², die Verweilzeit einer aufzurauhenden Materialstelle im Elektrolyten zwischen 5 und 300 s und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des aufzurauhenden Materials zwischen 5 und 200 cm/s. Durch die kontinuierliche Fahrweise und die gleichzeitige Freisetzung von Al-Ionen und den Verbrauch an H⁺ wird dabei eine ständige Nachführung der Elektrolytzusammensetzung durch die entsprechenden verdünnten Säuren notwendig.

Im diskontinuierlichen Verfahren liegen die erforderlichen Stromdichten zwischen 3 und 40 A/dm² und die Verweilzeiten zwischen 30 und 300 s. Auf die Strömung des Elektrolyten kann dabei auch verzichtet werden.

Neben sinusförmigen Wechselspannungen mit Netzfrequenz können auch überlagerte Wechselspannungen und Spannungen niedrigerer Frequenz als Netzfrequenz eingesetzt werden. Als aufzurauhende Materialien werden beispielsweise als Platte, Folie oder Band eingesetzt:

- "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.

Das Verfahren ist ebenso erfolgreich bei anderen Aluminiumlegierungen anwendbar.

Als Abschluß des Aufrauhsverfahrens erfolgt beispielsweise eine anodische Oxidation des Aluminiums, wodurch die Abrieb- und die Haftungseigenschaften der Oberfläche des Trägermaterials verbessert werden.

Zur anodischen Oxidation können die üblichen Elektrolyte wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalizylsäure oder deren Mischungen eingesetzt werden. Es wird beispielsweise auf folgende Standardmethoden für die anodische Oxidation von Aluminium hingewiesen (siehe dazu z. B. M. Schenk, Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxidation, Francke Verlag, Bern 1948, Seite 760; Praktische Galvanotechnik, Eugen Leutze Verlag, Saulgau 1970, Seiten 395 ff. und Seiten 518/519; W. Hübner und C. T. Speiser, Die Praxis der anodischen Oxidation des Aluminiums, Aluminium Verlag, Düsseldorf 1977, 3. Auflage, Seiten 137 ff.):

- Das Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren, bei dem in einem wäßrigen Elektrolyten aus üblicherweise ca. 230 g H_2SO_4 pro 1 Liter Lösung bei 10 bis 22 °C und einer Stromdichte von 0,5 bis 2,5 A/dm² während 10 bis 60 min anodisch oxidiert wird. Die Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Elektrolytlösung kann dabei auch bis auf 8 bis 10 Gew.-% H_2SO_4 (ca. 100 g/l H_2SO_4) verringert oder auch auf 30 Gew.-% (363 g/l H_2SO_4) und mehr erhöht werden.
- Die "Hartanodisierung" wird mit einem wäßrigen H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten einer Konzentration von 166 g/l H_2SO_4 (oder ca. 230 g/l H_2SO_4) bei einer Betriebstemperatur von 0 bis 5 °C, bei einer Stromdichte von 2 bis 3 A/dm², einer steigenden Spannung von etwa 25 bis 30 V zu Beginn und etwa 40 bis 100 V gegen Ende der Behandlung und während 30 bis 200 min durchgeführt.

Neben den im vorhergehenden Absatz bereits genannten Verfahren zur anodischen Oxidation von Druckplattenträgermaterialien können beispielsweise noch die folgenden Verfahren zum Einsatz kommen: die anodische Oxidation von Aluminium in einem wäßrigen, H_2SO_4 enthaltenden Elektrolyten, dessen Al^{3+} -Ionengehalt auf Werte von mehr als 12 g/l eingestellt wird, in einem wäßrigen, H_2SO_4 und H_3PO_4 enthaltenden Elektrolyten oder in einem wäßrigen, H_2SO_4 , H_3PO_4 und Al^{3+} -Ionen enthaltenden Elektrolyten.

Zur anodischen Oxidation wird bevorzugt Gleichstrom verwendet, es kann jedoch auch Wechselstrom oder eine Kombination dieser Stromarten (z. B. Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom) eingesetzt werden. Die Schichtgewichte an Aluminiumoxid bewegen sich im Bereich von 1 bis 10 g/m², entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,0 µm.

Nach der elektrochemischen Aufräuhung und vor einer anodischen Oxidation kann auch eine modifizierende Behandlung, die einen Flächenabtrag von der aufgerauhten Oberfläche bewirkt, angewendet werden. Diese Behandlung kann sowohl in sauren als auch in basischen Medien durchgeführt werden.

Eine solche modifizierende Zwischenbehandlung liefert durch die Entfernung feiner Strukturen u. a. eine gleichmäßig helle Oberfläche, und in der Fläche wird die Wasserführung der Platten verbessert.

Der anodischen Oxidation des Druckplattenträgermaterials aus Aluminium können eine oder mehrere Nachbehandlungsstufen nachgeschaltet sein. Dabei wird unter Nachbehandeln insbesondere eine hydrophilisierende chemische oder elektrochemische Behandlung der Aluminiumoxidschicht verstanden, beispielsweise eine Tauchbehandlung des Materials in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäure-Lösung, eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen Alkalisilikatlösung oder eine elektrochemische Behandlung (Anodisierung) in einer wäßrigen Alkalisilikatlösung. Diese Nachbehandlungsstufen dienen insbesondere dazu, die bereits für viele Anwendungsgebiete ausreichende Hydrophilie der Aluminiumoxidschicht noch zusätzlich zu steigern, ohne die übrigen bekannten Eigenschaften dieser Schicht zu beeinträchtigen.

Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Trägermaterial wird durch Beschichten mit einer lichtempfindlichen Schicht zu einer Druckplatte.

Als lichtempfindliche Reproduktionsschichten sind grundsätzlich alle Schichten geeignet, die nach dem Belichten, einer nachfolgenden Entwicklung und/oder Fixierung, eine bildmäßige Fläche liefern, von der gedruckt werden kann und/oder die ein Reliefbild einer Vorlage darstellen. Die Reproduktionsschichten werden entweder beim Hersteller von vorsensibilisierten Druckplatten oder direkt vom Verbraucher auf eines der üblichen Trägermaterialien aufgebracht.

Zu den lichtempfindlichen Reproduktionsschichten zählen solche, wie sie z. B. in "Light-Sensitive Systems" von Jaromir Kosar, John Wiley & Sons Verlag, New York 1965, beschrieben sind: Die ungesättigte Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen diese Verbindungen beim Belichten isomerisiert, umgelagert, cyclisiert oder vernetzt werden (Kosar, Kapitel 4), wie z. B. Cinnamate; die photopolymerisierbare Verbindungen enthaltenden Schichten, in denen Monomere oder Präpolymere gegebenenfalls mittels eines Initiators beim Belichten polymerisieren (Kosar, Kapitel 5); und die o-Diazo-chinone wie Naphthochinondiazide, p-Diazo-chinone oder Diazoniumsalz-Kondensate enthaltenden Schichten (Kosar, Kapitel 7).

Zu den geeigneten Schichten zählen auch die elektrophotographischen Schichten, d. h. solche die einen anorganischen oder organischen Photoleiter enthalten. Außer den lichtempfindlichen Substanzen können diese Schichten selbstverständlich noch andere Bestandteile, z. B. Harze, Farbstoffe, Pigmente, Netzmittel, Sensibilisatoren, Haftvermittler, Indikatoren, Weichmacher oder andere übliche Hilfsmittel, enthalten.

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

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgerauten Materialien für Druckplattenträger weisen eine gleichmäßige Helligkeit und eine sehr gleichmäßige Topographie auf, was in positiver Weise die Auflagenstabilität und die Feuchtmittelführung beim Drucken von aus diesen Trägern hergestellten Druckformen beeinflusst. Es treten weniger häufig unerwünschte "Narben" auf, die mit der Umgebungsaufrauung verglichen markante Vertiefungen bilden; diese können sogar vollständig unterdrückt sein.

Das Verfahren nach der Erfindung wird im folgenden anhand der in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Beispiele sowie Vergleichsbeispiele näher beschrieben.

Ein Aluminiumträgermaterial wird zunächst während 60 s in einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 20 g/l NaOH bei Raumtemperatur gebeizt. Die Aufrauung erfolgt in den jeweils angegebenen Elektrolytsystemen der Aufrauhschufen A, B, C, D durch Kombination von zwei Aufrauhschritten, wobei jeweils alle möglichen Kombinationen der Elektrolytsysteme der Aufrauhschritte A bis D, einschließlich der Kombination eines der Aufrauhschritte mit sich selbst, z. B. A-A, B-B, C-C, D-D, möglich ist.

Die Einordnung in die Qualitätsklassen, unter Berücksichtigung der Oberflächentopographie in bezug auf Gleichmäßigkeit, Narbenfreiheit und Flächendeckung erfolgt durch visuelle Beurteilung unter dem Mikroskop, wobei einer homogen-aufgerauten und narbenfreien Oberfläche die Qualitätsstufe "10" (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 "0" (schlechtester Wert) zugeteilt.

Als weiteres Kriterium für die Qualität wird die Helligkeit und die Gleichmäßigkeit der Helligkeit der Trägeroberfläche angeführt, die als L-Wert und δE -Wert in den nachfolgenden Tabellen angegeben sind. Je größer der L-Wert, desto größer die Helligkeit, und je größer der δE -Wert ist, desto stärker schwankt die Helligkeit von Ort zu Ort auf der Trägeroberfläche.

Die folgenden Aufrauhschritte A bis D werden angewandt:

- A elektrochemische Aufrauung in einem Elektrolyten, der 10 g/l HCl (gerechnet als 100%ig) und 65 g/l Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) enthält, bei einer Temperatur von 35 °C,
- B elektrochemische Aufrauung in einem Elektrolyten, der 9 g/l Salpetersäure (gerechnet als 100%ig) und 67 g/l Aluminiumnitrat [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] enthält, bei einer Temperatur von 40 °C,
- C elektrochemische Aufrauung in einem Elektrolyten, der 28 g/l Schwefelsäure und 100 g/l Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) enthält, bei einer Temperatur von 45 °C und
- D elektrochemische Aufrauung in einem Elektrolyten, der 25 g/l Schwefelsäure und 130 g/l Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) enthält, bei einer Temperatur von 40 °C.

Die Spalte 2 der folgenden Tabellen gibt das im ersten Schritt benutzte Aufrauungsverfahren an, die Spalten 3 und 4 die Aufrauzeit sowie die Stromdichte, Spalte 5 gibt das im zweiten Schritt benutzte Aufrauungsverfahren an, die Spalten 6 und 7 die Aufrauzeit sowie die Stromdichte, die Spalte 8 enthält den oben erläuterten L-Wert, der ein Maß für die Helligkeit ist, und Spalte 9 enthält die Einordnung des Trägers in Qualitätsklassen, die im vorausgegangenen Abschnitt erläutert wurde, die Spalte 10 gibt die Gleichmäßigkeit δE der Helligkeit wieder.

In jedem der in der Tabelle 1 angegebenen Fälle werden die Träger nach beiden Aufrauhschritten in einem dritten Schritt noch alkalisch gebeizt. Als Beizlösung wird in diesem Fall eine wäßrige Lösung von 20 g/l NaOH und 2 g/l Natriumcarbonat (wasserfrei) bei Raumtemperatur von 20 bis 24 °C verwendet. Die Konzentration sowohl von Salz als auch von Säure können variiert werden. Dann muß evtl. die Temperatur oder die Beizzeit angepaßt werden. Die Beizzeit liegt bei 15 s, kann jedoch zwischen 5 und 120 s liegen. Auf keinen Fall sollte sie in dieser Beizlösung länger als 300 s betragen.

Tabelle 1

1.Aufrauhschritt				2.Aufrauhschritt					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	Verfahren	Zeit s	Stromdichte A/dm ²	Verfahren	Zeit s	Stromdichte A/dm ²	Helligkeit L*	Note	δE
1	A	20	100	D	15	40	65,5	7	0,4
2	A	20	100	D	20	40	69,2	7	0,3
3	C	10	40	B	15	40	71,4	10	0,3
4	C	10	40	B	20	40	80,0	10	0,6
5	B	30	60	D	10	40	83,4	7	0,8
6	C	30	60	D	15	60	81,2	6	0,8
7	D	8	35	B	20	40	78,6	9	0,7
8	B	15	80	B	25	40	69,8	8	0,8
9	B	30	40	A	25	90	75,8	8	0,9
10	A	20	100	A	10	60	77,6	7	1,2
11	C	20	100	C	13	60	74,1	7	0,9
12	A	20	100	C	17	60	72,4	7	0,8
13	D	30	60	C	10	40	77,3	7	0,5
14	D	30	60	C	15	40	78,3	7	0,6
15	D	30	60	D	40	90	79,4	6	0,8
16	B	30	60	C	10	80	75,6	7	1,1
17	B	30	60	C	10	40	73,5	7	0,8
18	D	30	60	A	15	80	75,1	8	0,5
19	B	30	60	D	10	40	81,4	7	0,8
20	A	30	80	B	15	40	82,1	8	1,1
21	A	10	80	C	10	40	81,1	7	0,9
22	C	30	60	D	15	60	81,3	6	0,8
23	C	10	40	B	15	40	79,6	10	0,4
24	C	10	40	A	20	40	71,6	10	0,5
25	C	10	40	A	10	60	72,0	8	0,6

Tabelle 2 enthält Vergleichsbeispiele von Trägern, die nicht nach den Verfahren gemäß der Erfindung hergestellt wurden. Die Träger wurden bis auf den Beizschritt nach den beiden Aufrauhschritten unter identischen Bedingungen hergestellt wie die Träger der Tabelle 1. Statt des Beizschrittes nach den beiden Aufrauhschritten wurde zwischen die beiden Aufrauhschritte ein Beizschritt eingefügt. Dieser, in der Tabelle 2 nicht aufgeführte Beizschritt ist ein alkalisches Beizen. Als Beizlösung wurde in diesem Falle eine wäßrige Lösung von 20 g/l NaOH und 2 g/l Natriumcarbonat (wasserfrei) bei Raumtemperatur von 20 bis 24 °C verwendet. Die Tauchzeit betrug einheitlich 30 s. Die schlechtere Qualität der Träger ist aus der Tabelle 2 im Vergleich zu Tabelle 1 ersichtlich. Die Träger sind dunkler als die erfindungsgemäß hergestellten, die Helligkeit ist unregelmäßiger.

Tabelle 2

5	1. Aufrauhschritt				2. Aufrauhschritt					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Nr.	Verfahren	Zeit s	Stromdichte A/dm ²	Verfahren	Zeit s	Stromdichte A/dm ²	Helligkeit L*	Note	δE
10	V1	A	20	100	D	15	40	59,5	6	3,4
	V2	A	20	100	D	20	40	59,2	5	2,3
	V3	C	10	40	B	15	40	59,4	4	2,3
	V4	C	10	40	B	20	40	60,0	5	6,6
	V5	B	30	60	D	10	40	59,9	6	3,1
15	V6	C	30	60	D	15	60	50,2	4	3,8
	V7	D	8	35	B	20	40	59,5	4	6,7
	V8	B	15	80	B	25	40	59,8	3	4,8
	V9	B	30	40	A	25	90	55,6	6	2,9
	V10	A	20	100	A	10	60	55,6	4	2,2
20	V11	C	20	100	C	13	60	54,1	5	2,9
	V12	A	20	100	C	17	60	52,4	6	4,8
	V13	D	30	60	C	10	40	57,3	6	15,5
	V14	D	30	60	C	15	40	58,3	7	0,6
	V15	D	30	60	D	40	90	59,4	5	6,8
25	V16	B	30	60	C	10	80	55,6	4	5,1
	V17	B	30	60	C	10	40	55,6	4	6,8
	V18	D	30	60	A	15	80	55,1	4	5,5
	V19	B	30	60	D	10	40	51,4	7	2,8
	V20	A	30	80	B	15	40	52,1	6	2,1
30	V21	A	10	80	C	10	40	53,1	6	5,9
	V22	C	30	60	D	15	60	51,3	4	5,8
	V23	C	10	40	B	15	40	69,6	7	4,4
	V24	C	10	40	A	20	40	61,6	6	5,5
	V25	C	10	40	A	10	60	62,0	6	6,6

35 Die Tabelle 3 enthält wiederum Vergleichsbeispiele, die nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind. Hier wurde weder zwischen den beiden Aufrauhschritten noch nach den Aufrauhschritten gebeizt. Die Träger sind insgesamt noch ungleichmäßiger als die Vergleichsbeispiele der Tabelle 2, deren Träger nach dem ersten Aufrauhschritt gebeizt wurden.

40

45

50

55

Tabelle 3

	1.Aufrauhschritt				2.Aufrauhschritt					
5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Nr.	Verfah	Zeit	Stromdichte	Verfah	Zeit	Stromdichte	Helligkeit	Note	δE
10		ren	s	A/dm²	ren	s	A/dm²	L*		
	V26	A	20	100	D	15	40	58,5	6	3,0
	V27	A	20	100	D	20	40	58,2	5	3,3
	V28	C	10	40	B	15	40	57,4	4	3,3
	V29	C	10	40	B	20	40	58,0	5	7,7
15	V30	B	30	60	D	10	40	59,4	6	4,1
	V31	C	30	60	D	15	60	50,2	4	4,1
	V32	D	8	35	B	20	40	58,5	4	6,7
	V33	B	15	80	B	25	40	59,8	3	4,8
	V34	B	30	40	A	25	90	54,6	6	4,9
20	V35	A	20	100	A	10	60	55,6	4	4,2
	V36	C	20	100	C	13	60	53,1	5	2,9
	V37	A	20	100	C	17	60	52,4	6	4,8
	V38	D	30	60	C	10	40	56,3	6	15,5
	V39	D	30	60	C	15	40	58,3	7	3,6
25	V40	D	30	60	D	40	90	56,4	5	6,8
	V41	B	30	60	C	10	80	54,6	4	5,1
	V42	B	30	60	C	10	40	55,2	4	7,8
	V43	D	30	60	A	15	80	54,1	4	6,5
	V44	B	30	60	D	10	40	51,1	7	3,8
30	V45	A	30	80	B	15	40	52,1	6	2,7
	V46	A	10	80	C	10	40	54,4	6	6,5
	V47	C	30	60	D	15	60	50,3	4	5,9
	V48	C	10	40	B	15	40	69,4	7	4,4
	V49	C	10	40	A	20	40	61,2	6	5,3
35	V50	C	10	40	A	10	60	61,5	6	6,7
	V51	A	20	50	-	-	-	59,8	5	2,3
	V52	B	20	80	-	-	-	57,6	6	3,0
	V53	C	10	100	-	-	-	62,3	7	2,5
	V54	D	10	90	-	-	-	62,4	7	2,2

Die Beispiele V51 bis V54 der obigen Tabelle sind Träger, die einer Aufrauung in nur einer Stufe unterworfen wurden.

In der Tabelle 4 finden sich die Ergebnisse von Trägern, die in der gleichen Weise wie die Träger in der Tabelle 1 aufgeraut wurden. Sie unterscheiden sich von den in Tabelle 1 beschriebenen durch die Beizung. In jedem der in der Tabelle 4 angegebenen Fälle werden die Träger nach beiden Aufrauhschritten in einem dritten Bearbeitungsschritt sauer gebeizt. Als Beizlösung wird in diesem Fall eine wäßrige Lösung von 100 g/l H₂SO₄ und 5 g/l Aluminiumsulfat (wasserfrei) bei 45 °C verwendet. Diese Konzentrationen können variiert werden. Die Säurekonzentration kann im Bereich von 10g/l bis 500g/l liegen, auch die Aluminiumkonzentration kann verändert werden. Bei geringen Säurekonzentrationen ist es ratsam, die Temperatur zu erhöhen. Die Beizzeit liegt bei 60 s, kann jedoch zwischen 10 und 300 s liegen. Auf keinen Fall sollte sie in dieser Beizlösung länger als 500 s betragen.

Tabelle 4

1.Aufrauhschritt				2.Aufrauhschritt					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	Verfahren	Zeit s	Stromdichte A/dm ²	Verfahren	Zeit s	Stromdichte A/dm ²	Helligkeit L*	Note	δE
26	A	20	100	D	15	40	64,5	7	0,6
27	A	20	100	D	20	40	68,2	7	0,4
28	C	10	40	B	15	40	69,8	10	0,8
29	C	10	40	B	20	40	79,5	10	0,9
30	B	30	60	D	10	40	83,0	7	0,7
31	C	30	60	D	15	60	81,0	6	1,9
32	D	8	35	B	20	40	78,2	9	1,4
33	B	15	80	B	25	40	69,2	8	0,9
34	B	30	40	A	25	90	75,1	8	0,9
35	A	20	100	A	10	60	76,6	7	1,3
36	C	20	100	C	13	60	73,1	7	1,1
37	A	20	100	C	17	60	72,0	7	1,8
38	D	30	60	C	10	40	77,2	7	0,7
39	D	30	60	C	15	40	78,1	7	0,7
40	D	30	60	D	40	90	79,1	6	0,9
41	B	30	60	C	10	80	75,6	7	1,5
42	B	30	60	C	10	40	72,4	7	0,9
43	D	30	60	A	15	80	74,0	8	0,8
44	B	30	60	D	10	40	80,1	7	0,9
45	A	30	80	B	15	40	81,8	8	1,5
46	A	10	80	C	10	40	81,0	7	1,2
47	C	30	60	D	15	60	80,3	6	1,2
48	C	10	40	B	15	40	77,6	10	0,8
49	C	10	40	A	20	40	68,6	10	0,7
50	C	10	40	A	10	60	71,0	8	0,8

Einige der auf diese Weise hergestellten Platten wurden für weitere Versuche ausgewählt. Die Platten wurden mit einer Lösung beschichtet, die folgende Zusammensetzung hat (Gt = Gewichtsteile, Vt = Volumenteile):

6,6 Gt	Kresol-Formaldehyd-Novolak mit einem Erweichungsbereich von 105 bis 120 °C nach DIN 53 181,
1,1 Gt	des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der
0,6 Gt	Naphtochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),
0,24 Gt	2,2'-Bis-(naphtochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5))-dinap-
0,08 Gt	hthyl-(1,1')-methan,
91,36 Gt	Naphtochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfochlorid-(4),
	Kristallviolett,
	Lösemittelgemisch aus 4 Vt Ethylenglykolmonomethylether,
	5 Vt Tetrahydrofuran und 1 Vt Butylacetat.

Die beschichteten Träger werden im Trockenkanal bei Temperaturen bis 120 °C getrocknet. Die so hergestellten Druckplatten werden unter einer Positivvorlage belichtet und mit einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

5,3 Gt	Natriummetasilikat • 9H ₂ O
3,4 Gt	Trinatriumphosphat
0,3 Gt	Natriumdihydrogenphosphat (wasserfrei)
91,0 Gt	Wasser.

5

Mit den entwickelten Platten wurde gedruckt und die Platten bezüglich Druckauflage und Feuchtmittelführung getestet. Es zeigte sich, daß diese Eigenschaften durch die Beizung nach den beiden Aufrauhstufen in gewünschter Weise beeinflußt werden können und durchweg gut sind. In der Tabelle 5 sind die ausgewählten Träger mit ihren Nummern in den Tabellen 1 bis 4 und die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Eines der Ergebnisse ist die Qualität der Wasserführung. Sie kann, wie oben schon beschrieben, nur schwer quantifiziert werden. Deshalb wurden in der Tabelle 5 folgende Bewertungen vorgenommen:

15	sehr schlecht	Die Feuchtmittelmenge muß in einem sehr engem Unterbereich des gesamten Einstellbereiches der Feuchtmitteldosierung gehalten werden und die Druckplatte benötigt mehr als 100 Bogen um freizulaufen.
	schlecht	Die Feuchtmittelmenge muß in einem engen Unterbereich des gesamten Einstellbereiches der Feuchtmitteldosierung gehalten werden und benötigt 50-100 Bogen um freizulaufen.
20	ausreichend	Die Feuchtmittelmenge kann innerhalb eines Bereiches von 20% des möglichen Feuchtmittel-dosierungsbereiches ohne Schaden an der Qualität des Druckes gefahren werden und ist nach weniger als 50 Bogen freigelaufen.
	befriedigend	Die Feuchtmittelmenge kann innerhalb eines Bereiches von 25% des möglichen Feuchtmittel-dosierungsbereiches ohne Schaden an der Qualität des Druckes gefahren werden und ist nach weniger als 30 Bogen freigelaufen.
25	gut	Die Feuchtmittelmenge kann innerhalb eines Bereiches von 25% des möglichen Feuchtmittel-dosierungsbereiches ohne Schaden an der Qualität des Druckes gefahren werden und ist nach weniger als 20 Bogen freigelaufen.
30	sehr gut	Die Feuchtmittelmenge kann innerhalb eines Bereiches von 25% des möglichen Feuchtmitteldosierungsbereiches ohne Schaden an der Qualität des Druckes gefahren werden und ist nach weniger als 15 Bogen freigelaufen.

Tabelle 5

35

40

Träger	Auflage	Wasserführung
1	170 000	gut
3	180 000	sehr gut
9	150 000	sehr gut
17	330 000	sehr gut
24	190 000	befriedigend
28	130 000	sehr gut
48	145 000	gut

45

Die Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse von einigen Druckformen, die aus nicht erfindungsgemäßen Trägern hergestellt wurden, und die entweder in der Druckauflage oder in der Wasserführung nicht an die Druckformen der Tabelle 5 heranreichen.

50

55

Tabelle 6

5

10

15

Träger	Auflage	Wasserführung
V1	80 000	befriedigend
V5	60 000	schlecht
V31	150 000	sehr schlecht
V21	30 000	gut
V33	90 000	schlecht
V38	30 000	schlecht
V48	145 000	schlecht
V51	120 000	schlecht
V52	140 000	sehr schlecht
V53	80 000	befriedigend
V54	60 000	befriedigend

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zum Aufrauen von Aluminium bzw. von Aluminiumlegierungen als Trägermaterial für Druckplatten, bei dem zwei elektrochemische Aufrauhschritte und ein Beizschritt erfolgen, dadurch gekennzeichnet, daß der erste elektrochemische Aufrauhschritt in einem Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure und Chloridionen oder Nitrationen enthaltenden Elektrolyten, der anschließende zweite elektrochemische Aufrauhschritt in einem Elektrolyten mit den gleichen oder unterschiedlichen Konzentrationsanteilen der Zusätze wie beim ersten Aufrauhschritt abläuft und daß zuletzt eine Beizung der Trägermaterialoberfläche durchgeführt wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß je zwei Aufrauhschritte aus einer Gruppe von Aufrauhschritten A, B, C, D, unter Einschluß der Kombination zweier identischer Aufrauhschritte, miteinander kombiniert werden, daß der Aufrauhschritt
- 30 A in einem Elektrolyten, der Salzsäure und Aluminiumchlorid,
B in einem Elektrolyten, der Salpetersäure und Aluminiumnitrat,
C in einem Elektrolyten, der Schwefelsäure und Aluminiumchlorid und
35 D in einem Elektrolyten, der weniger Schwefelsäure und mehr Aluminiumchlorid als der Elektrolyt des Aufrauhschrittes C
- enthält, erfolgt und daß an die beiden Aufrauhschritte eine rein chemische Beizung in einem sauren oder alkalischen Bad anschließt.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Aufrauung kontinuierlich erfolgt, wobei während der Aufrauhschritte A, B, C, D die Temperatur des Elektrolyten in dem einzelnen Aufrauhschritt zwischen 20 und 80 °C, die Stromdichte zwischen 3 und 180 A/dm², die Verweilzeit einer aufzurauhenden Trägermaterialstelle im Elektrolyten 5 bis 300 s und die Elektrolytströmungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des Trägermaterials 5 bis 200 cm/s beträgt.
- 45 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Aufrauung diskontinuierlich erfolgt, wobei während der Aufrauhschritte A, B, C, D die Temperatur des Elektrolyten in dem einzelnen Aufrauhschritt zwischen 20 und 80 °C, die Stromdichte zwischen 3 und 40 A/dm², die Verweilzeit einer aufzurauhenden Trägermaterialstelle im Elektrolyten 30 bis 300 s beträgt.
- 50 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Aufrauhschritten A, B, C, D sinusförmige Wechselspannungen mit Netzfrequenz oder überlagerte Wechselspannungen niedriger Frequenz als die Netzfrequenz an die Elektrolytbäder und Trägermaterialien angelegt werden.
- 55 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß durch ständige Nachführung der entsprechend verdünnten Säuren in die Elektrolyten der einzelnen Aufrauhschritte die Elektrolytzusammensetzung konstant gehalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufrauhschritt A in einem Elektrolyten, der 10 g/l HCl und 65 g/l Aluminiumchlorid ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) enthält, bei einer Temperatur von 35 °C, während einer Verweilzeit von 10 bis 30 s und einer Stromdichte von 40 bis 100 A/dm² erfolgt.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufrauhschritt B in einem Elektrolyten, der 9 g/l Salpetersäure und 67 g/l Aluminiumnitrat [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] enthält, bei einer Temperatur von 40 °C, während einer Verweilzeit von 15 bis 30 s und einer Stromdichte von 40 bis 80 A/dm² erfolgt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufrauhschritt C in einem Elektrolyten, der 28 g/l Schwefelsäure und 100 g/l Aluminiumchlorid [$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] enthält, bei einer Temperatur von 45 °C, während einer Verweilzeit von 10 bis 30 s und einer Stromdichte von 40 bis 100 A/dm² erfolgt.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufrauhschritt D in einem Elektrolyten, der 25 g/l Schwefelsäure und 130 g/l Aluminiumchlorid [$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] enthält, bei einer Temperatur von 40 °C, während einer Verweilzeit von 8 bis 40 s und einer Stromdichte von 35 bis 90 A/dm² erfolgt.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die rein chemische Beizung als anodische Oxidation des Trägermaterials in einem Elektrolyten erfolgt, der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Amidosulfonsäure, Sulfobernsteinsäure, Sulfosalizylsäure oder deren Mischungen enthält.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beizlösung eine wäßrig-saure Lösung von 10 bis 500 g/l, insbesondere von 100 g/l H_2SO_4 und 3 bis 20 g/l, insbesondere 5 g/l wasserfreiem Aluminiumsulfat ist und daß die Beizzeit 10 bis 300 s, insbesondere 60 s, bei einer Temperatur von 45 °C beträgt.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beizlösung eine wäßrig-alkalische Lösung von 10 bis 100 g/l, insbesondere 20 g/l NaOH und 2 g/l wasserfreiem Natriumcarbonat ist und daß die Beizzeit 5 bis 120 s, insbesondere 15 s, bei einer Raumtemperatur von 20 bis 24 °C beträgt.
- 35 14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die anodische Oxidation mit Gleichstrom, Wechselstrom oder mit einer Kombination aus Gleichstrom mit überlagertem Wechselstrom erfolgt.
- 40 15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der anodischen Oxidation, die zu Schichtgewichten von 1 bis 10 g/m² an Aluminiumoxid, entsprechend einer Schichtdicke von etwa 0,3 bis 3,9 µm führt, ein oder mehrere hydrophilisierende, chemische oder elektrochemische Behandlungsschritt(e) der Aluminiumoxidschicht durch Tauchbehandlung in einer wäßrigen Polyvinylphosphonsäurelösung, einer wäßrigen Alkalisilikatlösung oder einer Anodisierung in einer wäßrigen Alkalisilikatlösung folgen.
- 45 16. Druckplatte aus einem Trägermaterial, das nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 hergestellt ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial mit einer Lösung folgender Zusammensetzung beschichtet ist (Gt = Gewichtsteile, Vt = Volumenteile):

6,6 Gt	Kresol-Formaldehyd-Novolak mit einem Erweichungsbereich von 105 bis 120 °C,
1,1 Gt	des 4-(2-Phenyl-prop-2-yl)-phenylesters der
0,6 Gt	Naphtochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonsäure-(4),
0,24 Gt	2,2'-Bis-(naphtochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfonyloxy-(5))-dinap-
0,08 Gt	hthyl-(1,1')-methan,
91,36 Gt	Naphtochinon-(1,2)-diazid-(2)-sulfochlorid-(4),
	Kristallviolett,
	Lösemittelgemisch aus 4 Vt Ethylenglykolmonomethylether,
	5 Vt Tetrahydrofuran und 1 Vt Butylacetat.

- 55 17. Druckplatte nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des beschichteten Trägermaterials bei Temperaturen bis zu 120 °C erfolgt.