

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 666 329 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94101881.4**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: **C22B 21/06**, B41N 1/08,  
C22C 1/03

22 Anmeldetag: **08.02.94**

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen werden (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 2.2).

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.08.95 Patentblatt 95/32**

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

71 Anmelder: **VAW Aluminium AG**  
**Georg-von-Boeselager-Strasse 25**  
**D-53117 Bonn (DE)**

72 Erfinder: **Schneider, Wolfgang Dr.**  
**Ernst-Moritz-Arndt-Str. 18**  
**D-53757 Sankt Augustin (DE)**  
Erfinder: **Grzempa, Barbara Dr.**  
**Mozartstr. 38**  
**D-53115 Bonn (DE)**  
Erfinder: **Krug, Hans Peter Dr.**  
**Swistbach 42**  
**D-53359 Rheinbach (DE)**  
Erfinder: **Dietz, Wolfgang**  
**Ernteweg 11**  
**D-44534 Lünen (DE)**

74 Vertreter: **Cohausz & Florack**  
**Patentanwälte**  
**Kanzlerstrasse 8a**  
**D-40472 Düsseldorf (DE)**

54 **Aluminiumband für Offsetdruckplatten.**

57 Die Erfindung betrifft ein Aluminiumband für Offsetdruckplatten. Kennzeichen ist, daß Fremdpartikel in seinem Gefüge eine Länge von jeweils weniger als 5  $\mu\text{m}$  haben und auf 150 mm<sup>2</sup> Schlißfläche nicht mehr als 25 TiB<sub>2</sub>-Agglomerate in einer Zeilenlänge von maximal 20  $\mu\text{m}$  vorhanden sind.

**EP 0 666 329 A1**

Die Erfindung betrifft ein Aluminiumband für Offsetdruckplatten.

Als Material für Offsetdruckplatten wird überwiegend Reinaluminium (AA 1050) eingesetzt. Aber auch Legierungen vom Typ AlMn (AA 3003 bzw. 3104) oder AlMg (AA 5005) werden verwendet. Die Aluminiumbänder werden in der Weiterverarbeitung zu vorsensibilisierten Druckplatten nach alkalischer Entfettung und/oder Vorbeizung üblicherweise aufgeraut. Derzeit erfolgt dieses Aufrauen überwiegend elektrochemisch in einer wäßrigen Lösung auf Basis von Salzsäure oder Salpetersäure unter Wechselstrom, manchmal mit vorgeschalteter mechanischer Aufrauhung. Diese Aufrauhung, auch Körnung genannt, bezweckt einerseits eine bessere Haftung der anschließenden Beschichtung mit einer lichtempfindlichen Schicht, was später wesentlich die maximal erreichbare Druckauflage bestimmt, sowie andererseits die vollständige Benetzung der Nichtbildstellen mit einer geringen Wassermenge. Insbesondere aus letzterem Grund sollte die Körnung möglichst fein und gleichmäßig erfolgen. Lokale Fehlstellen, die schwächer oder ungleichmäßig aufgeraut sind, führen zu einem Abriß des Wasserfilms und damit zum Mitdrucken in den Nichtbildstellen.

Damit die elektrochemische Aufrauhung gleichmäßig erfolgt und keine streifenförmige, in Walzrichtung orientierte Topographie aufweist, muß das Aluminiumband an der Oberfläche ein möglichst feines, nicht zu lang gestrecktes Korn aufweisen. Die Kornstreckung wird über den Walzprozeß gesteuert (EP-B-0 193 710). Voraussetzung für ein gleichmäßiges und feines Korn im Band ist ein feinkristallines, globulitisches Gefüge des Gußmaterials. Aus diesem Grund wird die Reinaluminium-Schmelze vor dem Abguß mit einer AlTiB-Vorlegierung korngefeint.

Die Qualität der Kornfeinung ist bei Reinaluminium für den Einsatz als Offsetband von besonderer Wichtigkeit. Einerseits muß eine hinreichende Kornfeinungsmenge verwendet werden, um langgestreckte Kristalle, sogenannte "Fiederkristalle", zu vermeiden. Andererseits darf diese Menge nicht zu groß sein, weil das aus der Vorlegierung stammende TiB<sub>2</sub> dazu neigt, zusammen mit anderen unerwünschten Verunreinigungen, wie Oxiden, zu agglomerieren. Beide Erscheinungen, Fiederkristalle und TiB<sub>2</sub>-Zeilen, führen im Endprodukt zu einer ungleichmäßigen bzw. lokal gestörten Aufrauhung.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Aluminiumband mit einem Gefüge bereitzustellen, das keine lokalen Inhomogenitäten aufweist und deshalb gleichmäßig aufgeraut werden kann als Voraussetzung für die gute Haftung einer bei Verwendung für Offsetdruckplatten aufgebracht

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Band aus Reinaluminium vorgeschlagen, in dem Fremdpartikel eine Länge von jeweils weniger als 5 µm haben und im Gefüge auf 150 mm<sup>2</sup> Schlißfläche nicht mehr als 25 TiB<sub>2</sub>-Agglomerate in einer Zeilenlänge von maximal 20 µm vorhanden sind.

Das Schlißbild in Fig. 1 zeigt im Bildteil a) in 1000-facher Vergrößerung die TiB<sub>2</sub>-Verteilung eines herkömmlichen Aluminiumbandes mit vielen und zu langgestreckten Zeilen agglomerierten Fremdpartikeln. Im Bildteil b) ist das Schlißbild eines erfindungsgemäßen Aluminiumbandes dargestellt. Man erkennt bei einem Vergleich der beiden Schlißbilder deutlich die geringere Ausdehnung der TiB<sub>2</sub>-Agglomerate. Die wenigen Fremdpartikel im Gefüge sind zu einer nur kurzen Zeile agglomeriert und stören in dieser Form die spätere elektrochemische Aufrauhung nicht.

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Aluminiumbandes aus Reinaluminium vom Typ Al99,5, entsprechend AA 1050, wird ein Kornfeinungsdraht aus einer AlTi<sub>3</sub>B1-Vorlegierung mit folgenden Parametern verwendet:

- TiB<sub>2</sub>-Einzelpartikel ≤ 5 µm
- TiB<sub>2</sub>-Agglomerate halbkompakt und kompakt ≤ 30 µm (lang)
- TiB<sub>2</sub>-Phasen gleichmäßig wie in Fig. 2 b)
- TiB<sub>2</sub>-Phasen nicht größer als 200 µm im Durchmesser, keine Agglomerate
- Oxide ≤ 10 µm bzw. ≤ 80 µm<sup>2</sup>; Oxidzeilen max. 200 µm lang und max. 2 Stück auf der Prüffläche von 1,3 cm<sup>2</sup> (Längsschliff).

Zum Vergleich ist in Fig. 2, Bildteil a), das Schlißbild eines handelsüblichen Kornfeinungsdrahtes wiedergegeben.

Diese Vorlegierung wird in einer Menge von 0,5 bis 0,8 kg/t in der Gießrinne der Aluminiumschmelze zugesetzt. Die sehr gut durch Ofenbehandlung gereinigte Schmelze wird hinter der Kornfeinungszugabe durch wirksame In-Line-Behandlung (Filtrierung), z.B. durch Kombination von keramischem Filter und SNIF-Box, einer zusätzlichen Reinigung zur Beseitigung evtl. noch verbliebener oder gebildeter TiB<sub>2</sub>-Oxid-Agglomerate unterworfen. Die maximale spezifische Filterleistung eines keramischen Filters beträgt 10 kg/cm<sup>2</sup> bei 35 t/h Durchsatzleistung. Die statistische Überprüfung der Filtrationswirksamkeit erfolgt durch die PoDFA-Methode.

Die Schmelze wird in Hot-Top-Kokillen im Strangguß zu Barren gegossen. Die Gießtemperatur soll, gemessen in der Rinne, unter 700 °C liegen, um den gewünschten Kornfeinungseffekt zu erzielen. Die Gießgeschwindigkeit darf nicht zu hoch gewählt werden, um den günstigen Einfluß der Kornfeinung zur Unterdrückung der Fiederkristalle nicht abzuschwächen. Sie sollte unter 5

mm/min liegen.

Die Gußbarren werden auf etwa 600 °C erwärmt und mindestens 4 h auf dieser Temperatur gehalten. Anschließend erfolgt die Abkühlung auf Warmwalztemperatur mit etwa 50 K/h. Das anschließende Warmwalzen erfolgt bei einer Anfangstemperatur von etwa 500 °C bis auf eine Endtemperatur von etwa 320 °C. Die Warmbandenddicke liegt im Bereich von 2,5 bis 4,5 mm. Anschließend wird das warmgewalzte Band auf eine Enddicke von 0,5 bis 0,1 mm kaltgewalzt. Eventuell erfolgt eine Zwischenglühung im Bereich von 400 bis 450 °C mit einer Haltezeit von mindestens 2 h.

Es schließt sich eine alkalische Beizentfettung an, ein Recken zur Herstellung der geforderten Bahnplanheit und evtl. eine Rückbefettung mit einem Öl als Korrosionsschutz beim Transport. Die Weiterverarbeitung zu Druckplatten erfolgt durch

- Beizen in wäßriger Lösung auf Basis NaOH,
- optional mechanische Aufrauung,
- elektrochemische Aufrauung (HNO<sub>3</sub> oder HCl) mit Wechselstrom,
- anodische Oxidation,
- ggf. Nachbehandlung der Oberfläche zur Hydrophilierung,
- Beschichtung mit lichtempfindlicher Schicht,
- Konfektionierung zu Druckplatten.

### Patentansprüche

1. Band aus Reinaluminium für Offsetdruckplatten,

**dadurch gekennzeichnet**, daß

Fremdpartikel in seinem Gefüge eine Länge von jeweils weniger als 5 µm haben, und auf 150 mm<sup>2</sup> Schlifffläche nicht mehr als 25 TiB<sub>2</sub>-Agglomerate in einer Zeilenlänge von maximal 20 µm vorhanden sind.

30

35

40

45

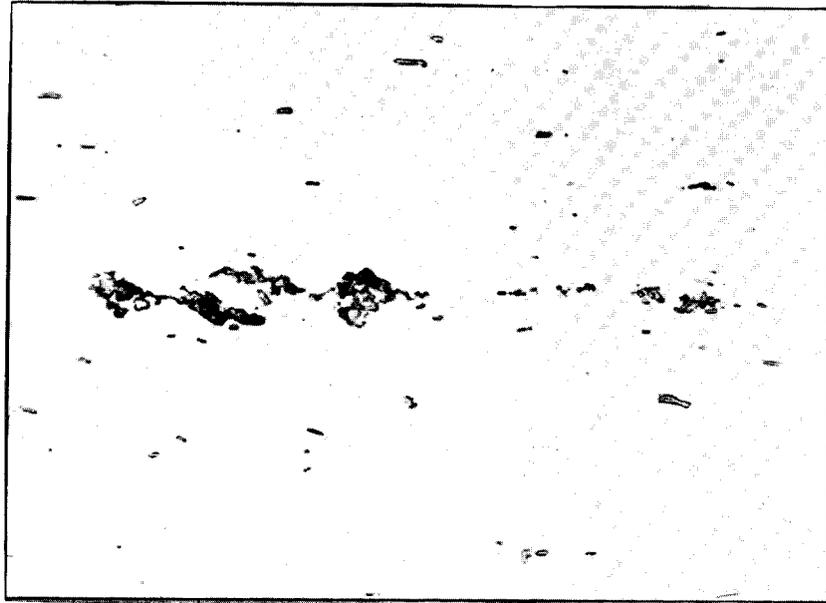
50

55

# Fig.1

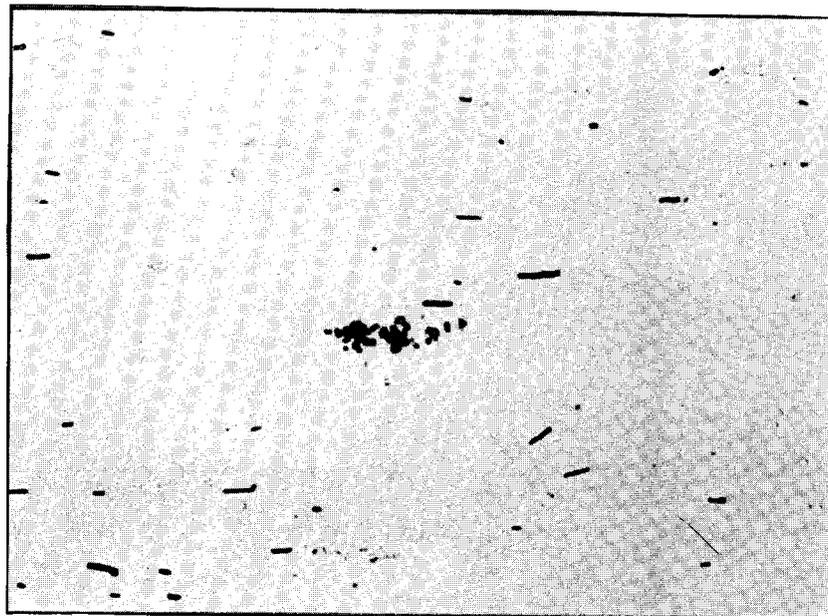
## TiB<sub>2</sub>-Verteilung

### a) Standard



20 μm

### b) Erfindung

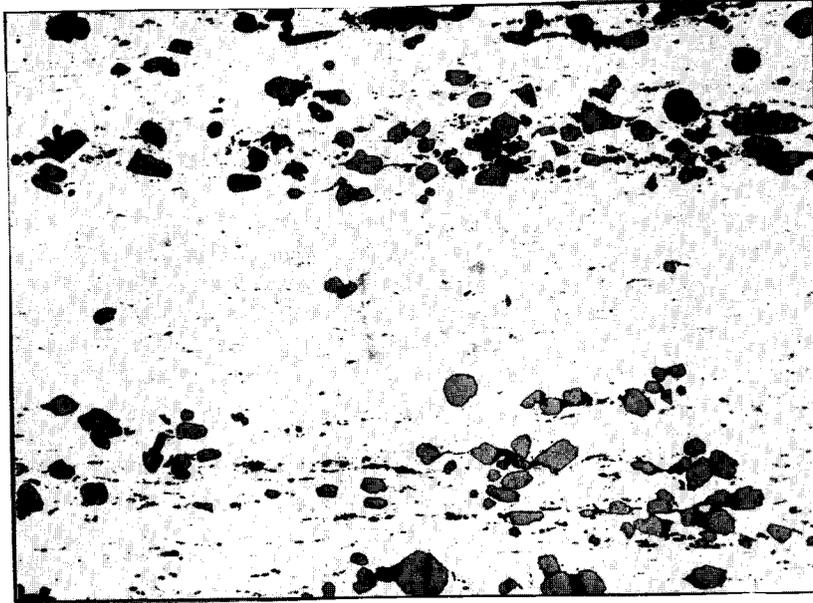


1000:1

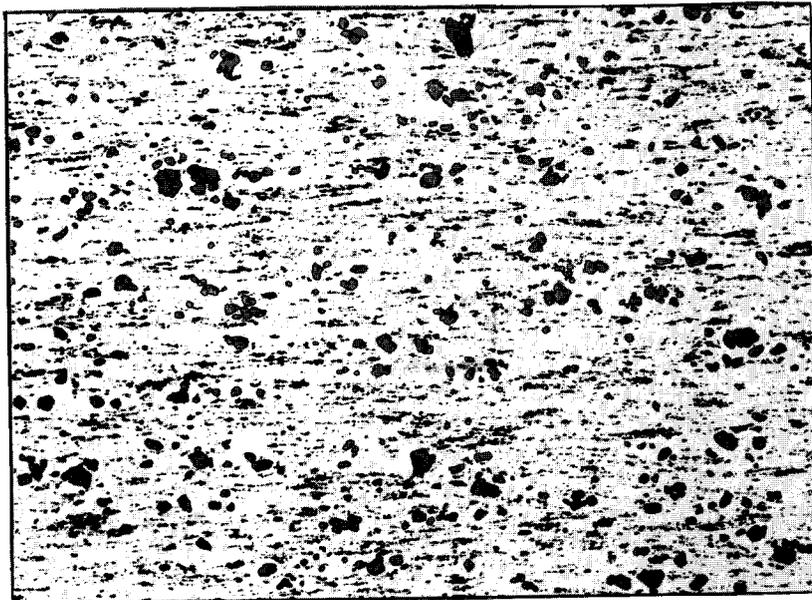
# Fig.2

TiB<sub>2</sub>-und Al<sub>3</sub>Ti-Verteilung

a) handelsüblicher KF-Draht



b) für die erfindungsgemäße Herstellung  
verwendeter KF-Draht



100:1



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	GB-A-2 216 542 (KB ALLOYS INC) * Seite 8, Absatz 2; Ansprüche 1,12,13; Beispiel 7 *	1	C22B21/06 B41N1/08 C22C1/03
Y	--- DATABASE WPI 1986 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 078312 & JP-A-61 026 746 (KOBE STEEL LTD) 6. Februar 1986 * Zusammenfassung *	1	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 123 (M-581) 17. April 1987 & JP-A-61 262 446 (KOBE STEEL LTD) 20. November 1986 * Zusammenfassung *	1	
A	--- METALLURGICAL TRANSACTIONS B. PROCESS METALLURGY, Bd.13, Nr.1, März 1982, NEW YORK US Seiten 31 - 34 CHR. J. SIMENSEN 'THE EFFECT OF MELT REFINING UPON INCLUSIONS IN ALUMINUM' * Abbildungen 1-5 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	--- US-A-4 869 750 (P.P.C. WAI ET AL) * Anspruch 1; Abbildung 8 *	1	C22B B41N B22C B22D C22C
A	--- US-A-4 790 873 (A.J. GESING ET AL) * Spalte 2, Zeile 37 - Zeile 56; Anspruch 1 *	1	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 77 (C-159) 30. März 1983 & JP-A-58 009 946 (KOBE SEIKOSHO KK) 20. Januar 1983 * Zusammenfassung *	1	
			--- -/--
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	26. Juli 1994	Gregg, N	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer		nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		-----	
P : Zwischenliteratur		* : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 1881

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 14, 7. Oktober 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 140407, HOLZE, JOACHIM ET AL 'Grain refinement of cast aluminum strip with aluminum-titanium-boron master alloy wire' * Zusammenfassung * & ALUMINIUM (DUESSELDORF) (1991), 67(5), 463-8, 473 CODEN: ALUMAB;ISSN: 0002-6689, 1991 ---	1
A	JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, Bd.66, 1984, AMSTERDAM NL Seiten 195 - 204 A.ABDEL-HAMID ET AL 'NATURE ET MORPHOLOGIE DES CRISTAUX RICHES EN TI ET EN B DANS LES ALLIAGES AL-TI-B RICHES EN AL' -----	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchanort	Abchlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	26. Juli 1994	Gregg, N
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 01.92 (P04C03)

RECHERCHIERTE  
SACHGEBIETE (Int.Cl.6)