

(19)



(11)

EP 1 820 866 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
08.08.2018 Patentblatt 2018/32

(51) Int Cl.:
C22B 21/06^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
20.08.2014 Patentblatt 2014/34

(21) Anmeldenummer: **06002809.9**

(22) Anmeldetag: **13.02.2006**

(54) Aluminiumcarbidfreie Aluminiumlegierung

Aluminiumcarbide-free aluminium alloy

Alliage d'aluminium sans carbure d'aluminium

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.08.2007 Patentblatt 2007/34

(73) Patentinhaber: **Hydro Aluminium Rolled Products GmbH**
41515 Grevenbroich (DE)

(72) Erfinder:

- **Droste, Werner**
53113 Bonn (DE)
- **Kernig, Bernhard, Dr.**
50969 Köln (DE)
- **Brinkman, Henk-Jan, Dr.**
53175 Bonn (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-B1- 1 937 860 **US-A- 1 743 515**
US-A- 3 721 546 **US-A- 4 003 738**

US-A1- 2004 173 053

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) -& **JP 2004 292862 A** (FURUKAWA SKY KK; FUJI PHOTO FILM CO LTD), 21. Oktober 2004 (2004-10-21)
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** Bd. 2000, Nr. 14, 5. März 2001 (2001-03-05) -& **JP 2000 309829 A** (NIPPON LIGHT METAL CO LTD), 7. November 2000 (2000-11-07) & **DATABASE WPI** Section Ch, Week 200114 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M, Seite 25, AN 2001-127819 & **JP 2000 309829 A** (NIPPON LIGHT METAL CO LTD) 7. November 2000 (2000-11-07)
- **SIMENSEN C.J.:** 'Gas-chromatographic analysis of carbides in aluminium and magnesium' **FRESENIUS Z. ANAL. CHEM.** Bd. 292, 1978, Seiten 207 - 212
- **SIMENSEN C.J. ET AL:** 'A survey of inclusions in aluminium' **ALUMINIUM** Bd. 56, Nr. 5, 1980, Seiten 335 - 340
- **SIMENSEN C.J.:** 'The effect of melt refining upon inclusions in aluminium' **METALLURGICAL TRANSACTION** Bd. 13B, Nr. 1, März 1982, Seiten 31 - 34
- **RASCH B. ET AL:** 'Refining of potroom metal using the hydro RAM crucible fluxing process' **LIGHT METALS** 1998, Seiten 851 - 854
- **RODSETH J. ET AL:** 'Solubility of carbon in aluminium and its effect upon the casting process' **LIGHT METAL** 2002,
- **ROY R.R. ET AL:** 'Inclusion removal during chlorine fluxing of aluminium alloys' **LIGHT METALS** 1998, Seiten 871 - 875

EP 1 820 866 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Aluminiumlegierung zur Herstellung eines Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger, ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung für lithographische Druckplattenträger, bei welchem bei der Herstellung der Aluminiumlegierung nach der Elektrolyse des Aluminiumoxids das flüssige Aluminium einer Mehrzahl von Reinigungsschritten zugeführt wird sowie ein Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger und eine entsprechende Verwendung des Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger.

[0002] Druckplattenträger für den lithographischen Druck aus einer Aluminiumlegierung müssen zu deren Eignung für die heutige Drucktechnik sehr hohe Anforderungen erfüllen. Einerseits muss der aus einem Aluminiumband hergestellte Druckplattenträger homogen aufgeraut werden können, wobei mechanische, chemische und elektrochemische Aufrauverfahren sowie deren Kombination angewendet werden. Andererseits werden die Druckplatten nach dem Belichten und Entwickeln häufig einem Einbrennvorgang zwischen 220 bis 300 °C bei einer Glühzeit von 3 bis 10 min. unterzogen, um die aufgebrachte Fotoschicht auszuhärten. Einerseits sind zur Erfüllung des Anforderungsprofils verschieden Aluminiumlegierungen entwickelt worden.

[0003] Andererseits wurden Weiterentwicklungen im Bereich der Beschichtungen der Druckplattenträger durchgeführt, welche die Standfestigkeit der Druckplattenträger beim Drucken und damit deren Lebensdauer weiter zu verbessern sollen. Gute Ergebnisse haben neuartige Beschichtungen erzielt, die nahezu gasdicht sind. Allerdings neigen die Druckplattenträger, hergestellt aus den bisher zur Verfügung stehenden Aluminiumlegierungen, zur Blasenbildung zwischen dem Druckplattenträger und der Beschichtung. Diese Blasenbildung führt dann schließlich zum Reißen der Beschichtung und damit zum Ausfall der Druckplatte.

[0004] Die US-Patentschrift US 4,003,738 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Carbid aus einer Aluminiumschmelze durch Begasung mit der Schmelze mit Chlorgas. Die Herstellung einer Aluminiumlegierung für lithographische Druckplattenträger wird nicht offenbart.

[0005] Aus der Druckschrift US 3,721,546 ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer carbidfreien Aluminiumlegierung bekannt, wobei das Aluminiumcarbid durch einen Graphitfilter von der Aluminiumschmelze getrennt wird. Die Eignung der offenbarten Aluminiumlegierungen für die Herstellung lithographischer Druckplattenträger wird jedoch nicht offenbart.

[0006] Die japanische Offenlegungsschrift JP 2004292862 offenbart reines Aluminium, eine Al-Mn-, Al-Mn-Mg- oder Al-Mg-Legierung mit einem sehr geringen Aluminiumcarbidgehalt. Mit den genannten Aluminiumlegierungen soll nach der Lehre dieser Druckschrift erreicht werden, dass auch bei langen Lagerzeiten in der photosensitiven Schicht der lithographischen Druckplattenträger keine Fehler entstehen.

[0007] Ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierung mit geringem Aluminiumcarbidgehalt ist auch aus der US 2004/0173053 A1 bekannt.

[0008] Schließlich offenbart die Druckschrift JP 2000-309829 A ein Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen, insbesondere von Aluminiumcarbid, aus einer Aluminiumschmelze. Gemäß der japanischen Offenlegungsschrift wird der Aluminiumschmelze ein inertes Gas in einer Rührstation für eine Dauer von 30 min zugeführt. Ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierung für lithographischen Druckplattenträger ist diesem Dokument jedoch nicht zu entnehmen.

[0009] Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Aluminiumlegierung zur Herstellung eines Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger und ein entsprechendes Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger zur Verfügung zu stellen, aus welcher bzw. mit welchem lithographische Druckplattenträger hergestellt werden können, die den Einsatz von nahezu gasdichten Beschichtungen ermöglichen. Daneben liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer entsprechenden Aluminiumlegierung sowie eine vorteilhafte Verwendung des Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger vorzuschlagen.

[0010] Gemäß einer ersten Lehre der vorliegenden Erfindung wird die oben aufgezeigte Aufgabe dadurch gelöst, dass die Aluminiumlegierung einen Aluminiumcarbidgehalt von kleiner 1 ppm und die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% aufweist:

$$0,05 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%,$$

$$\text{Mn} \leq 0,3 \%,$$

$$0,4 \% \leq \text{Fe} \leq 1 \%,$$

EP 1 820 866 B2

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,5 \%,$$

5

$$\text{Cu} \leq 0,04 \%,$$

$$\text{Ti} \leq 0,04 \%,$$

10

unvermeidbare Verunreinigungen einzeln max. 0,01 %, in Summe max. 0,05 % und Rest Al.

15

[0011] Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass Druckplattenträger, welche aus einer Aluminiumlegierung mit entsprechend geringem Aluminiumcarbidgehalten hergestellt worden sind, den Einsatz von gasdichten Beschichtungen zulassen, da die Blasenbildung äußerst gering ist. Es wird vermutet, dass geringste Spuren von Aluminiumcarbid (Al_4C_3) und dessen Reaktion mit Feuchtigkeit unter Bildung von Methangas zur Blasenbildung unter den gasdichten Beschichtungen führt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass insbesondere die Zusammensetzung der Aluminiumlegierung des Druckplattenträgers eine wichtige Rolle bei der Blasenbildung spielt, obwohl man bisher davon ausgegangen war, dass es sich im Wesentlichen um einen durch die Oberfläche der Druckplattenträger versuchtes Phänomen handelt. Bisherige Aluminiumlegierungen wurden daher nicht auf einen möglichst geringen Aluminiumcarbidgehalt optimiert. Es zeigt sich jedoch, dass bereits bei einem Aluminiumcarbidgehalt von weniger als 10 ppm die Blasenbildung deutlich zurück geht und entsprechende Aluminiumlegierungen zur Herstellung geeigneter Druckplattenträger verwendbar sind. Erfindungsgemäß wird der Aluminiumcarbidgehalt der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung auf kleiner als 1 ppm eingestellt, so dass eine Blasenbildung bei gasdichter Beschichtung des Druckplattenträgers verhindert wird.

20

25

[0012] Um die weiteren, an einen lithografischen Druckplattenträger gestellten mechanischen, chemischen bzw. elektrochemischen Anforderungen zu gewährleisten, ist es auch vorteilhaft, wenn die weitere Zusammensetzung der Aluminiumlegierung einer Aluminiumlegierung vom Typ AA1xxx, AA3xxx, AA8xxx, vorzugsweise AA1050, oder AA3103 entspricht. Von den genannten Aluminiumlegierungen ist bekannt, dass sie zumindest teilweise die gestellten Anforderungen für lithographische Druckplattenträger erfüllen und bisher zu deren Herstellung verwendet wurden. Durch die erfindungsgemäße Verringerung des Aluminiumcarbidgehaltes auf weniger 1 ppm können die guten mechanischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der genannten Aluminiumlegierungen auch bei Druckplattenträgern mit einer gasdichten Beschichtung ausgenutzt werden.

30

[0013] Erfindungsgemäß weist die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% auf:

35

$$0,05 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%,$$

40

$$\text{Mn} \leq 0,3 \%,$$

$$0,4 \% \leq \text{Fe} \leq 1 \%,$$

45

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,5 \%,$$

50

$$\text{Cu} \leq 0,04 \%,$$

$$\text{Ti} \leq 0,04 \%,$$

unvermeidbare Verunreinigungen einzeln max. 0,01 %, in Summe max. 0,05 % und Rest Al.

55

[0014] Diese mit einer auf die Anmelderin zurückgehenden europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 05 022 772 geschützte Aluminiumlegierung kombiniert gute chemische und elektrochemische Aufraueigenschaften mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere nach Durchführung eines Einbrennvorgangs.

[0015] Gemäß einer zweiten Lehre der vorliegenden Erfindung weist die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung einen

EP 1 820 866 B2

Aluminiumcarbidgehalt von kleiner 1 ppm und alternativ die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% auf:

$$0,1 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%,$$

$$\text{Mn} \leq 0,05 \%,$$

$$0,3 \% \leq \text{Fe} \leq 0,4 \%,$$

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,25 \%,$$

$$\text{Cu} \leq 0,04 \%,$$

$$\text{Ti} \leq 0,04 \%,$$

unvermeidbare Verunreinigungen einzeln max. 0,01 %, in Summe max. 0,05 % und Rest Al

[0016] Diese Aluminiumlegierung eignet sich aufgrund ihrer ausgewogenen Eigenschaften bezüglich mechanischer Stabilität, chemischer und elektrochemischer Aufräumbarkeit besonders gut zur Herstellung von lithographischen Druckplattenträgern. Wiederum wird diese Aluminiumlegierung in Bezug auf die Herstellung von mit nahezu gasdichter Beschichtung versehener Druckplattenträger durch die erfindungsgemäße Reduktion des Aluminiumcarbidgehaltes entscheidend verbessert.

[0017] Gemäß einer dritten Lehre der vorliegenden Erfindung wird die oben aufgezeigte Aufgabe verfahrensmäßig dadurch gelöst, dass nach der Elektrolyse des Aluminiumoxids das flüssige Aluminium einer Rührstation zugeführt wird, in welcher inerte Gase unter Rühren in das flüssige Aluminium eingebracht werden, wobei die Dauer des Rührens und Einblasens des inerten Gases in die Aluminiumschmelze in der Rührstation mindestens 15 min. beträgt und der Anteil der Aluminiumcarbide in der Aluminiumlegierung auf kleiner 1 ppm, gesenkt wird. Die Reinigungsschritte von Aluminiumlegierungen zielten bisher auf die Reduzierung anderer Verunreinigungen, wie beispielsweise Erdalkali- oder Alkalimetalle ab, wobei natürlich auch Aluminiumcarbide aus der Aluminiumschmelze entfernt wurden. Die Aluminiumcarbidgehalte der konventionell hergestellten Aluminiumlegierungen lagen aus diesem Grund deutlich über den erfindungsgemäßen Werten. Es hat sich aber gezeigt, dass durch gezieltes Abstimmen einzelner bekannter Reinigungsschritte auf die Entfernung von Aluminiumcarbiden aber auch durch deren Kombination mit konventionellen ausgebildeten Reinigungsschritten sehr geringe Aluminiumcarbidgehalte bei der Herstellung der Aluminiumlegierungen unmittelbar vor dem Gießen der Aluminiumlegierung erreicht werden können. Die nachfolgend beschriebenen Reinigungs- und Verarbeitungsschritte der Aluminiumlegierung können daher erfindungsgemäß sowohl einzeln als auch kombiniert angewendet werden.

[0018] Erfindungsgemäß wird nach der Elektrolyse des Aluminiumoxids das flüssige Aluminium einer Rührstation zugeführt, in welcher inerte Gase unter Rühren in das flüssige Aluminium eingebracht werden, wobei die Dauer des Rührens und Einblasens des inerten Gases in die Aluminiumschmelze in der Rührstation mindestens 15 min. beträgt. Bisher war bekannt, dass in der Rührstation unter Einblasen von inerten Gasen und Rühren im Wesentlichen die Alkali- und Erdalkalimetalle aus der Aluminiumschmelze entfernt werden. Hierzu waren Rühr- und Begasungszeiten von typischerweise 6 bis 8 min. ausreichend. Überraschenderweise wurde jedoch festgestellt, dass insbesondere bei der Elektrolyse des Aluminiumoxids in die Aluminiumschmelze gelangter Kohlenstoff, welcher im Wesentlichen zur Bildung von Aluminiumcarbidgebindungen in der Aluminiumschmelze führt, durch eine längere Dauer des Rührens und Einblasens von inerten Gasen deutlich reduziert werden kann. Eine maximale Dauer kann aus diesem Grund nicht angegeben werden. Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Dauer des Rührens und Einblasens der Gase auf etwa 15 bis 20 min. verlängert werden kann, um einen Kompromiss zwischen Wirtschaftlichkeit und effektiver Entfernung des Aluminiumcarbids aus der Aluminiumlegierung zu erzielen.

[0019] Alternativ oder kumulativ zur verlängerten Rührzeit ergibt sich eine Reduktion des Aluminiumcarbidgehaltes des geschmolzenen Aluminiums dadurch, dass das der Rührstation zugeführte flüssige Aluminium zumindest teilweise aus Kaltmetall gewonnen worden ist. Kaltmetall ist bereits aus einer Elektrolyse von Aluminiumoxid hervorgegangenes Aluminium, welches einige Verfahrensschritte nach der Elektrolyse durchlaufen ist, beispielsweise auch eine Rührstation. Der Aluminiumcarbidgehalt des zugeführten Kaltmetalls ist daher typischerweise wesentlich geringer als der eines aus

der Elektrolyse stammenden flüssigen Aluminiums. Es wird vermutet, dass der Abbrand der bei der Elektrolyse verwendeten Graphitelektroden zu dem Aluminiumcarbidgehalt der aus Aluminiumoxid erzeugten Aluminiumschmelze beitragen.

5 **[0020]** Der Aluminiumcarbidgehalt der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung wird zusätzlich dadurch weiter verringert, dass beim Rühren des flüssigen Aluminiums in der Rührstation Aluminiumfluoride zugegeben werden. Diese entfernen die Alkalimetalle Natrium, Calcium und Lithium aber auch über Oxidation insbesondere Elemente wie Titan und Phosphor. Gleichzeitig konnte jedoch festgestellt werden, dass auch der Aluminiumcarbidgehalt der Aluminiumschmelze reduziert wird.

10 **[0021]** Zur weiteren Reduktion des Aluminiumcarbidgehaltes wird das Aluminium, gemäß einer nächsten weitergebildeten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, zur Zugabe der Legierungsbestandteile einem Ofen zugeführt, wobei das Aluminium in dem Ofen für mindestens mehr als 30 min., vorzugsweise mindestens mehr als 60 min. absteht, nachdem durch Rühren und Zugabe der Legierungsbestandteile das Legieren im Ofen stattgefunden hat. Hierdurch wird erreicht, dass die zumeist in Gasbläschen des zuvor in die Aluminiumschmelze eingebrachten Gases enthaltenen Aluminiumcarbidgebindungen mit diesen zusammen an die Oberfläche der Aluminiumschmelze wandern können und dort einen Teil der von der Schmelze zu entfernenden Krätze bilden.

15 **[0022]** Erfolgt im Ofen eine Gasspülung mit reaktiven und/oder inerten Gasen, können nicht nur weitere Aluminiumcarbidgebindungen aus der Aluminiumschmelze mit dem Gas ausgespült werden, sondern auch gleichzeitig die zugegebenen Legierungsbestandteile homogen in der Aluminiumschmelze verteilt werden.

20 **[0023]** Eine weitere Entfernung von unerwünschten Substanzen aus der Aluminiumschmelze, insbesondere auch Aluminiumcarbidgebindungen, wird dadurch erreicht, dass die Aluminiumlegierung einer Rotorentgasung zugeführt und mit einem Gemisch aus inerten und/oder reaktiven Gasen, insbesondere Argon, Stickstoff und/oder Chlor, gespült wird. Durch diese Rotorentgasung können die bei der Zugabe der Legierungsbestandteile in die Aluminiumschmelze gelangten Aluminiumcarbidgebindungen sowie andere unerwünschte Verbindungen aus der Schmelze der Aluminiumlegierung entfernt werden.

25 **[0024]** Vorzugsweise kann die Aluminiumlegierung mindestens einem Seigerungsschritt unterzogen werden, bei welchem die Aluminiumlegierung auf etwas über der Solidustemperatur der Aluminiumlegierung erwärmt wird, so dass aufgeschmolzene, stark verunreinigte Phasen aus der Aluminiumlegierung ausgepresst werden können. Diese stark verunreinigten Phasen der Aluminiumlegierung enthalten zusätzlich Aluminiumcarbidgebindungen, die auf diese Weise aus der Aluminiumschmelze entfernt werden können.

30 **[0025]** Schließlich kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierung für lithographische Druckplattenträger in Bezug auf eine Verringerung des Aluminiumcarbidgehaltes dadurch weiter verbessert werden, dass die Aluminiumlegierung vor dem Strang- oder Bandguss gefiltert wird, wobei der Filter eine hohe Filtereffektivität für Partikel mit einer Größe von kleiner oder gleich $5\ \mu\text{m}$ aufweist. Es versteht sich von selbst, dass die Filtereffektivität dieser Filter auch für größere Partikel mit einer Größe von deutlich mehr als $5\ \mu\text{m}$ ebenfalls hoch ist. Es wurde festgestellt, dass die Aluminiumcarbide in der Regel vorwiegend in Verunreinigungspartikeln mit einer Größe von mehr als $10\ \mu\text{m}$ vorhanden sind, so dass durch die Filterung der Aluminiumlegierung eine zusätzliche Reduktion des Aluminiumcarbidgehaltes erzielt wird. Da die Filterung der Aluminiumlegierung unmittelbar vor dem Gießen der Aluminiumlegierung stattfindet, wird diesem Schritt, insbesondere in Kombination mit den zuvor geschilderten Maßnahmen, ein hoher Stellenwert beigemessen. Um diese Filterung zu gewährleisten werden beispielsweise zweistufige Filter eingesetzt, die aus einem ersten Keramikschaumfilter mit einem nachgeschalteten Tiefbettfilter bestehen. Vorzugsweise kann zwischen beiden Filtern die Zugabe von Kornfeinungsmaterial stattfinden, um eine möglichst hohe Effektivität des Keramikschaumfilters durch den Aufbau eines Filterkuchens und eine lange Lebensdauer des nachgeschalteten Tiefbettfilters zu gewährleisten.

45 **[0026]** Gemäß einer vierten Lehre der vorliegenden Erfindung wird die oben hergeleitete Aufgabe für ein Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger dadurch gelöst, dass diese durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Gießen einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung mit anschließendem Warm- und/oder Kaltumformen hergestellt wird, wobei die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt worden ist. Das erfindungsgemäße Aluminiumband besteht dann aus einem extrem aluminiumcarbidgearmen Werkstoff, so dass es sich ideal zur Herstellung von Druckplattenträgern mit einer gasdichten Beschichtung eignet.

50 **[0027]** Ein Aluminiumband mit nur wenigen Aluminiumcarbidgebindungen auf dessen Oberfläche und im Kernmaterial kann dadurch zur Verfügung gestellt werden, dass die Walzölrückstände auf dem Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger durch Glühen und Entfetten des Bandes entfernt worden sind.

55 **[0028]** Vorzugsweise wird das Aluminiumband unter Verwendung eines sauren oder basischen Mediums einer ersten Entfettung und anschließend unter Verwendung eines Beizprozess einer weiteren Reinigung unterzogen, so dass die Entfernung von Aluminiumcarbidge auf der Oberfläche noch gründlicher ist. Damit kann ein Aluminiumband mit einer weiter verringerten Menge an Aluminiumcarbidgebindungen auf dessen Oberfläche zur Verfügung gestellt werden. Wie bereits zuvor beschrieben, weist die Aluminiumlegierung des erfindungsgemäßen Aluminiumbandes selbst sehr geringe Anteile an Aluminiumcarbidgebindungen auf, so dass in Kombination mit der dann nahezu aluminiumcarbidgefreien Oberfläche

des Aluminiumbandes ein für die Beschichtung mit gasdichten Beschichtungen ideales Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger zur Verfügung steht.

[0029] Schließlich wird gemäß einer fünften Lehre der vorliegenden Erfindung die oben aufgezeigte Aufgabe in Bezug auf die Verwendung des Aluminiumbandes dadurch gelöst, dass das erfindungsgemäße Aluminiumband zur Herstellung von lithographischen Druckplattenträgern mit einer gasdichten Beschichtung verwendet wird.

[0030] Es gibt nun eine Vielzahl von Möglichkeiten die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung zur Herstellung eines Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger, das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung sowie das erfindungsgemäße Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger und dessen Verwendung auszugestalten und weiterzubilden. Hierzu wird verwiesen einerseits auf die den unabhängigen Patentansprüchen 1, 2, 3 und 11 nachgeordneten Patentansprüchen. Andererseits wird verwiesen auf die Beschreibung eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer Aluminiumlegierung in Verbindung mit der Zeichnung.

[0031] In der Zeichnung zeigt die einzige Figur schematisch die Folge der einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung eines Ausführungsbeispiels einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung.

[0032] Gemäß dem in der einzigen Figur dargestellten Ausführungsbeispiel beginnt die Herstellung einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung durch eine Elektrolyse 1 von Aluminiumoxid. Das flüssige Aluminium wird dann einer Rührstation 2 zugeführt, alternativ oder kumulativ zu dem direkt aus Aluminiumoxid gewonnenen Aluminium kann, wie in der Figur dargestellt, Kaltmetall 3 der Rührstation zugeführt werden. Das Kaltmetall enthält, wie bereits zuvor beschrieben, weniger Aluminiumcarbid als eine unmittelbar aus Aluminiumoxid hergestellte Aluminiumschmelze, da letztere durch Abbrand der Graphitelektroden zusätzlich Kohlenstoffverbindungen und damit auch Aluminiumcarbid enthält. Um die Aluminiumcarbide aus der Aluminiumschmelze zu entfernen wird in der Rührstation 2 das Einleiten von inerten Gasen oder einem Gasgemisch und das Rühren länger, als üblicherweise vorgesehen, durchgeführt. Die minimale Begasungs- und Rührzeit sollte zwischen 10 und 20 min. liegen. Es können aber auch längere Rühr- und Begasungszeiten eingestellt werden. Anschließend wird die Aluminiumschmelze einem Ofen 4 zugeführt. Anschließend werden im Ofen 4 eine Gasspülungen mit reaktiven und/oder inerten Gasen vorgenommen und die Legierungsbestandteile zugegeben. Die Gasspülungen führen zu einer weiteren Reduzierung des Aluminiumcarbidgehaltes in der Aluminiumschmelze. Anschließend steht die Aluminiumlegierung im Ofen einen bestimmten Zeitraum ab, damit die zuvor in der Schmelze gelösten Gasbläschen genügend Zeit haben, um an die Oberfläche der Aluminiumschmelze zu gelangen. Das Abstehen der Schmelze im Ofen kann für einen Zeitraum von 15 bis 90 min., vorzugsweise von 30 bis 60 min. vorgenommen werden. Die bei der Gasspülung mit reaktiven und/oder inerten Gasen an die Oberfläche der Aluminiumschmelze gelangten Gasbläschen werden durch Abkrätzen der Aluminiumlegierung von der Schmelze abgeschöpft und somit aus der Aluminiumlegierung entfernt. Die Krätze enthält dann die aus der Aluminiumschmelze ausgeschwemmten Aluminiumcarbide.

[0033] Nach der Behandlung im Ofen 4 wird die flüssige Aluminiumlegierung einer Rotorentgasung 5 zugeführt, welche beispielsweise nach dem SNIF-Verfahren (Spinning Nozzle Inert Flotation) arbeitet, beispielsweise mit Argon und/oder Chlor gespült. Durch die feinen Gasbläschen werden wiederum die Verunreinigungen an die Badoberfläche geschwemmt, wobei die Einspreisung von Chlor insbesondere das Abbinden von Natrium- und Kalziumverunreinigungen zu Salzen verursacht, die dann mit den Gasbläschen in einer Krätzeschicht auf der Aluminiumlegierung abgelagert werden. Die Krätzeschicht wird dann wieder entfernt.

[0034] Schließlich wird die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung vor dem Gießen vorzugsweise einem Filtern mit einem Filter 6 unterzogen, welcher eine hohe Filtereffektivität für Partikel mit einer Größe von kleiner oder gleich 5 μm aufweist. Beispielsweise können Filter 6 mit einer Filtereffektivität von mindestens 50% für diese Partikel verwendet werden. Da Aluminiumcarbide in der Regel an größeren Partikeln, zumeist mit einer Größe von etwa 10 μm anhaften, kann der Aluminiumcarbidgehalt der Aluminiumlegierung durch den Filterschritt effektiv weiter reduziert werden. Anschließend kann die Aluminiumlegierung einem kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Gießverfahren 7, 8 zugeführt werden.

[0035] Optional kann die Aluminiumlegierung mindestens einem Seigerungsschritt in einer nicht dargestellten Seigerungsstation unterzogen werden, bei welchem die Aluminiumlegierung auf eine Temperatur knapp oberhalb der Solidustemperatur der Aluminiumlegierung erhitzt wird. Stark verunreinigte Phasen der Aluminiumschmelze schmelzen unterhalb der Solidustemperatur auf, so dass diese aus der Aluminiumschmelze gepresst und entfernt werden können. Da die verunreinigten Phasen in der Regel auch Aluminiumcarbide enthalten, wird deren Anteil in der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung durch die optionale Seigerung weiter verringert.

[0036] Schöpfproben der Aluminiumlegierung, welche nach der Filterung und damit unmittelbar vor dem Gießen gezogen wurden, zeigten einen extrem geringen Aluminiumcarbidanteil von weniger als 1 ppm.

Patentansprüche

1. Aluminiumlegierung zur Herstellung eines Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierung einen Aluminiumcarbidgehalt von kleiner 1 ppm und die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% aufweist:

$$0,05 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%,$$

$$\text{Mn} \leq 0,3 \%,$$

$$0,4 \% \leq \text{Fe} \leq 1 \%,$$

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,5 \%,$$

$$\text{Cu} \leq 0,04 \%,$$

$$\text{Ti} \leq 0,04 \%,$$

unvermeidbare Verunreinigungen einzeln max. 0,01 %, in Summe max. 0,05 % und Rest Al.

2. Aluminiumlegierung zur Herstellung eines Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumlegierung einen Aluminiumcarbidgehalt von kleiner 1 ppm und alternativ die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% aufweist:

$$0,1 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%,$$

$$\text{Mn} \leq 0,05 \%,$$

$$0,3 \% \leq \text{Fe} \leq 0,4 \%,$$

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,25 \%,$$

$$\text{Cu} \leq 0,04 \%,$$

$$\text{Ti} \leq 0,04 \%,$$

unvermeidbare Verunreinigungen einzeln max. 0,01 %, in Summe max. 0,05 % und Rest Al.

3. Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumlegierung nach Anspruch 1 oder 2 für lithographische Druckplattenträger, bei welchem bei der Herstellung der Aluminiumlegierung nach der Elektrolyse des Aluminiumoxids das flüssige Aluminium bis zum Gießen der Aluminiumlegierung einer Mehrzahl von Reinigungsschritten zugeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Elektrolyse des Aluminiumoxids das flüssige Aluminium einer Rührstation zugeführt wird, in welcher inerte Gase unter Rühren in das flüssige Aluminium eingebracht werden, wobei die Dauer des Rührens und Einblasens des inerten Gases in die Aluminiumschmelze in der Rührstation mindestens 15 min.

EP 1 820 866 B2

beträgt und der Anteil der Aluminiumcarbide in der Aluminiumlegierung auf kleiner 1 ppm, gesenkt wird.

- 5
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet, dass das der Rührstation zugeführte flüssige Aluminium zumindest teilweise aus Kaltmetall gewonnen worden ist.
- 10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass beim Rühren des flüssigen Aluminiums in der Rührstation Aluminiumfluoride zugegeben werden.
- 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium zur Zugabe der Legierungsbestandteile einem Ofen zugeführt wird und in dem Ofen für mindestens mehr als 30 min., vorzugsweise mindestens mehr als 60 min., absteht, nachdem durch Rühren und Zugabe der Legierungsbestandteile das Legieren im Ofen stattgefunden hat.
- 20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass im Ofen eine Gasspülung mit inerten und/oder reaktiven Gasen erfolgt.
- 25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung nach dem Ofen einer Rotorentgasung zugeführt und mit einem Gemisch aus inerten und/oder reaktiven Gasen, insbesondere Argon, Stickstoff und/oder Chlor gespült wird.
- 30
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung mindestens einem Seigerungsschritt unterzogen wird.
- 35
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung vor dem Strang- oder Bandguss gefiltert wird, wobei der Filter eine hohe Filtereffektivität für Partikel mit einer Größe von kleiner oder gleich 5 µm aufweist.
- 40
11. Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger hergestellt durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Gießen einer Aluminiumlegierung nach Anspruch 1 oder 2, mit anschließender Warm-und/oder Kaltumformung, wobei die Aluminiumlegierung unter Verwendung eines Verfahrens nach Anspruch 3 bis 10 hergestellt ist.
- 45
12. Aluminiumband nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass die Walzölrückstände auf dem Aluminiumband für lithographische Druckplattenträger durch Glühen und Entfetten des Bandes entfernt worden sind.
13. Aluminiumband nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumband unter Verwendung eines sauren oder basischen Mediums einer ersten Entfettung und anschließend unter Verwendung eines Beizprozesses einer weiteren Entfettung unterzogen wird.
14. Verwendung des Aluminiumbandes für lithographische Druckplattenträger nach einem der Ansprüche 11 bis 13 zur Herstellung von lithographischen Druckplattenträgern mit einer gasdichten Beschichtung.

Claims

- 50
1. Aluminium alloy for producing an aluminium strip for lithographic print plate carriers,
characterised in that
the aluminium alloy has an aluminium carbide content of less than 1 ppm and has the following alloying constituents in % by weight:

55

$$0.05 \quad \% \quad \leq \quad \text{Mg} \leq 0.3 \quad \%,$$

EP 1 820 866 B2

$$\text{Mn} \leq 0.3 \%,$$

5 $0.4 \quad \% \leq \quad \text{Fe} \leq 1 \%,$

$$0.05 \quad \% \leq \quad \text{Si} \leq 0.5 \%,$$

10

$$\text{Cu} \leq 0.04 \%,$$

15

$$\text{Ti} \leq 0.04 \%,$$

unavoidable impurities individually max. 0.01%, in total max. 0.05% and remainder Al.

2. Aluminium alloy for producing an aluminium strip for lithographic print plate carriers,

20 **characterised in that**
the aluminium alloy has an aluminium carbide content of less than 1 ppm and, as an alternative, has the following alloying constituents in % by weight:

25

$$0.1 \quad \% \leq \quad \text{Mg} \leq 0.3 \%,$$

$$\text{Mn} \leq 0.05 \%,$$

30

$$0.3 \quad \% \leq \quad \text{Fe} \leq 0.4 \%,$$

$$0.05 \quad \% \leq \quad \text{Si} \leq 0.25 \%,$$

35

$$\text{Cu} \leq 0.04 \%,$$

40

$$\text{Ti} \leq 0.04 \%,$$

unavoidable impurities individually max. 0.01%, in total max. 0.05% and remainder Al.

- 45 **3.** Method for producing an aluminium alloy according to claim 1 or 2 for lithographic print plate carriers, in which during the production of the aluminium alloy after the electrolysis of the aluminium oxide, the liquid aluminium, up to the casting of the aluminium alloy, is supplied to a plurality of purification steps, **characterised in that** after the electrolysis of the aluminium oxide, the liquid aluminium is supplied to a stirring station, in which inert gases are introduced into the liquid aluminium whilst stirring, the duration of the stirring and blowing in of the inert gas into the aluminium melt in the stirring station being at least 15 min. and the proportion of aluminium carbides in the aluminium alloy is lowered by one or more purification steps to less than 1 ppm.
- 50 **4.** Method according to claim 3, **characterised in that** the liquid aluminium supplied to the stirring station is obtained at least partially from cold metal.
- 55 **5.** Method according to claim 3 or 4, **characterised in that** aluminium fluorides are added during the stirring of the liquid aluminium in the stirring station.
- 6.** Method according to any one of claims 3 to 5, **characterised in that** to add the alloying constituents, the aluminium

is supplied to a furnace and is left to stand in the furnace for at least more than 30 min., preferably at least more than 60 min., after the alloying has taken place in the furnace by stirring and the addition of the alloying constituents.

- 5
7. Method according to any one of claims 3 to 6,
characterised in that
a gas flushing with inert and/or reactive gases takes place in the furnace.
- 10
8. Method according to any one of claims 3 to 7,
characterised in that
the aluminium alloy is supplied, after the furnace, to a rotor degassing and is flushed with a mixture of inert and/or reactive gases, in particular argon, nitrogen and/or chlorine.
- 15
9. Method according to any one of claims 3 to 8,
characterised in that
the aluminium alloy is subjected to at least one segregation step.
- 20
10. Method according to any one of claims 3 to 9,
characterised in that
the aluminium alloy is filtered prior to the continuous or strip casting, the filter having a high filter effectivity for particles with a size of less than or equal to 5 µm.
- 25
11. Aluminium strip for lithographic print plate carriers produced by continuous or discontinuous casting of an aluminium alloy according to claim 1 or 2, with subsequent hot and/or cold forming, the aluminium alloy being produced using a method according to claim 3 to 10.
- 30
12. Aluminium strip according to claim 11,
characterised in that
the rolling oil residues on the aluminium strip for lithographic print plate carriers have been removed by annealing and degreasing the strip.
- 35
13. Aluminium strip according to claim 11 or 12,
characterised in that
the aluminium strip is subjected to a first degreasing using an acid or alkaline medium and then subjected to a further degreasing using a pickling process.
- 40
14. Use of the aluminium strip for lithographic print plate carriers according to any one of claims 11 to 13 for producing lithographic print plate carriers with a gas-tight coating.

40 **Revendications**

- 45
1. Alliage d'aluminium permettant de fabriquer une bande d'aluminium destinée à des supports de plaques d'impression lithographiques,
caractérisé en ce que
ledit alliage d'aluminium présente une teneur en carbure d'aluminium inférieure à 1 ppm, et les composants d'alliage suivants, exprimés en % en poids :

50
$$0,05 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%,$$

$$\text{Mn} \leq 0,3 \%,$$

55
$$0,4 \% \leq \text{Fe} \leq 1 \%,$$

EP 1 820 866 B2

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,5 \%,$$

5

$$\text{Cu} \leq 0,04 \%,$$

$$\text{Ti} \leq 0,04 \%,$$

10 des impuretés inévitables dont chacune représente au maximum 0,01 %, leur somme représentant au maximum 0,05 %, et le reste étant de l'Al.

2. Alliage d'aluminium permettant de fabriquer une bande d'aluminium destinée à des supports de plaques d'impression lithographiques,

15 **caractérisé en ce que**
ledit alliage d'aluminium présente une teneur en carbure d'aluminium inférieure à 1 ppm et, en variante, les composants d'alliage suivants, exprimés en % en poids :

20

$$0,1 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%,$$

$$\text{Mn} \leq 0,05 \%,$$

25

$$0,3 \% \leq \text{Fe} \leq 0,4 \%,$$

30

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,25 \%,$$

$$\text{Cu} \leq 0,04 \%,$$

35

$$\text{Ti} \leq 0,04 \%,$$

des impuretés inévitables dont chacune représente au maximum 0,01 %, leur somme représentant au maximum 0,05 %, et le reste étant de l'Al.

40

3. Procédé permettant de fabriquer un alliage d'aluminium selon les revendications 1 ou 2 destiné à des supports de plaques d'impression lithographiques, ledit procédé consistant à fabriquer l'alliage d'aluminium de manière à soumettre, suite à l'électrolyse de l'oxyde d'aluminium, l'aluminium liquide à une pluralité d'étapes de purification avant de procéder à la coulée,

45 **caractérisé en ce que**
suite à l'électrolyse de l'oxyde d'aluminium, l'aluminium liquide est acheminé vers un poste d'agitation au sein duquel on introduit sous agitation des gaz inertes dans l'aluminium liquide, la durée de l'agitation et de l'insufflation du gaz inerte dans l'aluminium en fusion au sein du poste d'agitation étant supérieure ou égale à 15 min., et la proportion des carbures d'aluminium dans l'alliage d'aluminium étant abaissée à une valeur inférieure à 1 ppm.

50

4. Procédé selon la revendication 3,
caractérisé en ce que
l'aluminium liquide, qui est acheminé vers le poste d'agitation, a été obtenu au moins en partie à partir de métal froid.

55

5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4,
caractérisé en ce que
l'on ajoute des fluorures d'aluminium lorsque l'aluminium liquide est agité au sein du poste d'agitation.

EP 1 820 866 B2

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5,
caractérisé en ce qu'
en vue d'y ajouter les composants d'alliage, l'aluminium est acheminé vers un four pour ensuite, une fois l'alliage réalisé au sein dudit four en agitant et en ajoutant les composants d'alliage, le laisser reposer dans ledit four pendant au moins plus de 30 min, de préférence pendant au moins plus de 60 min.
 7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 6,
caractérisé en ce qu'
au sein dudit four, on met en oeuvre un balayage gazeux avec des gaz inertes et/ou réactifs.
 8. Procédé selon l'une des revendications 3 à 7,
caractérisé en ce qu'
après avoir quitté le four, l'alliage d'aluminium est acheminé vers un processus de dégazage rotatif pour y subir un barbotage au moyen d'un mélange de gaz inertes et/ou réactifs, s'agissant notamment d'argon, d'azote et/ou de chlore.
 9. Procédé selon l'une des revendications 3 à 8,
caractérisé en ce que
l'alliage d'aluminium est soumis à au moins une étape de ségrégation.
 10. Procédé selon l'une des revendications 3 à 9,
caractérisé en ce que
l'alliage d'aluminium est filtré avant d'être mis en oeuvre dans une coulée continue ou réalisée sous forme de bandes, le filtre présentant à cet effet une efficacité de filtrage élevée en ce qui concerne des particules dont la taille est inférieure ou égale à 5 µm.
 11. Bande d'aluminium destinée à des supports de plaques d'impression lithographiques, fabriquée par coulée continue ou discontinu d'un alliage d'aluminium selon la revendication 1 ou 2 pour ensuite subir une déformation à chaud et/ou à froid, ledit alliage d'aluminium étant fabriqué en mettant en oeuvre un procédé selon la revendication 3 à 10.
 12. Bande d'aluminium selon la revendication 11,
caractérisée en ce que
les résidus d'huile de laminage, qui sont présents sur la bande d'aluminium destinée à des supports de plaques d'impression lithographiques, sont enlevés en soumettant la bande à un recuit et un dégraissage.
 13. Bande d'aluminium selon les revendications 11 ou 12,
caractérisée en ce que
ladite bande d'aluminium est soumise à un premier dégraissage à l'aide d'un milieu acide ou alcalin, et ensuite à un autre dégraissage en mettant en oeuvre un processus de décapage.
 14. Utilisation de la bande d'aluminium destinée à des supports de plaques d'impression lithographiques selon l'une des revendications 11 à 13, pour fabriquer des supports de plaques d'impression lithographiques pourvues d'un revêtement étanche aux gaz.

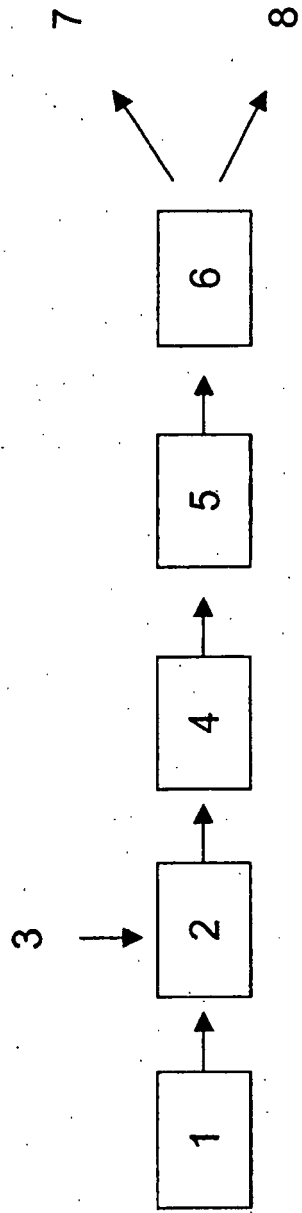


Fig. 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4003738 A [0004]
- US 3721546 A [0005]
- JP 2004292862 B [0006]
- US 20040173053 A1 [0007]
- JP 2000309829 A [0008]
- EP 05022772 A [0014]