

(19)



(11)

EP 1 880 861 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
04.11.2015 Patentblatt 2015/45

(51) Int Cl.:
B41N 1/08 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06117701.0**

(22) Anmeldetag: **21.07.2006**

(54) **Aluminiumband für lithografische Druckplattenträger**

Aluminium strip for lithographic printing plate support

Bande d'aluminium pour support de plaque lithographique

(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:
23.01.2008 Patentblatt 2008/04

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

(72) Erfinder:
• **Kernig, Bernhard
50969, Köln (DE)**

• **Brinkman, Henk-Jan
53175, Bonn (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 1 598 138 EP-A1- 0 795 048
EP-A2- 0 978 573 EP-A2- 1 136 280**

EP 1 880 861 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Band zur Herstellung eines Trägers für lithografische Druckplatten bestehend aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, wobei das Band aufgrund von Warm- und/oder Kaltwalzstichen zumindest teilweise eine mikrokristalline Oberflächenschicht aufweist. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Charakterisierung einer Oberfläche eines Bandes zur Herstellung von lithografischen Druckplattenträgern.

[0002] Bänder zur Herstellung von Trägern für lithografische Druckplatten werden nach dem Gießen einer entsprechenden Aluminiumlegierung durch Walzen hergestellt. Üblicherweise wird das Band durch Warmwalzen eines Walzbarrens mit anschließendem Kaltwalzen hergestellt. Nach der Herstellung des Bandes wird dieses entfettet und auf ein Coil aufgespult. Das Coil wird beim Hersteller des Trägers für lithografische Druckplatten einer Vorbehandlung unterzogen und anschließend elektrochemisch aufgeraut. Bisher wurde die durch das Walzen eingebrachte mikrokristalline Oberflächenschicht des Aluminiumbandes durch die Vorbehandlung zu einem großen Teil entfernt, so dass die mikrokristalline Oberflächenschicht im Hinblick auf das anschließende elektrochemische Aufrauen keine Rolle mehr spielte. Mit zunehmenden Produktionsgeschwindigkeiten und daher abnehmender Beiztiefe in den vorgelagerten Reinigungsschritten sowie während des elektrochemischen Aufrauens kommt es aufgrund der nunmehr relevant werdenden mikrokristallinen Oberflächenschicht der Aluminiumbänder zu häufigeren Produktionsfehlern aufgrund von schlechten Aufrauergebnissen.

[0003] Die EP 1 136 280 A2 betrifft einen Träger für lithographische Druckplatten und dessen Herstellung, bei welcher vor einem Anodisieren die Oberfläche eines Aluminiumblechs alkalisch gebeizt wird.

[0004] Die EP 0 795 048 B1 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung der Oberfläche von Aluminiumwerkstücken durch ein Anodisieren.

[0005] In der EP 0 978 573 A2 wird ein Träger für lithographische Druckplatten aus einer Aluminiumlegierung offenbart, wobei zur Herstellung Kaltwalzen ohne Zwischenglühen zur Anwendung kommt.

[0006] Die EP 1598 138 A1 beschreibt ein Verfahren zum Texturieren eines Aluminiumblechs mit einer Prägeform.

[0007] Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Band zur Herstellung lithografischer Druckplattenträger zur Verfügung zu stellen, welches eine verbesserte mikrokristalline Oberflächenschicht aufweist, so dass höhere Produktionsgeschwindigkeiten bei der Herstellung von lithografischen Druckplattenträgern ermöglicht werden. Darüber hinaus liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Charakterisierung der Oberflächengüte der mikrokristallinen Oberflächenschicht von Bändern aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung vorzuschlagen.

[0008] Die Aufgabe wird mit einem Aluminiumband und einem Verfahren zur Charakterisierung der Oberfläche eines Aluminiumbandes mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche 1 und 5 gelöst.

[0009] Gemäß einer ersten Lehre der vorliegenden Erfindung wird die zuvor hergeleitete Aufgabe dadurch gelöst, dass bei einer flächigen Mikrosondenanalyse nach dem Mapping-Verfahren eines Oberflächenbereichs der mikrokristallinen Oberfläche des Bandes der Flächenanteil mit einem Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ von größer als 3 im Spektralbereich der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff der gemessenen mikrokristallinen Oberflächenschicht weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 7 % beträgt, wobei bei der flächigen Mikrosondenanalyse eine Anregungsspannung von 15 kV, ein Strahlstrom von 50 nA und ein Strahlquerschnitt von 1 μm , bei einer Schrittweite von 16,75 μm für den Elektronenstrahl verwendet wird.

mit einer bestimmten Häufigkeit und Größe von Oxidpartikel in der mikrokristallinen Oberflächenschicht sehr gute Aufraueigenschaften im nachgelagerten Herstellprozess für lithografische Druckplattenträger erreicht und die Produktionsgeschwindigkeiten insgesamt erhöht werden können. Die üblicherweise das elektrochemische Aufrauen störenden Oxidpartikel sind in einer so geringen Anzahl und Größe in der mikrokristallinen Oberflächenschicht des erfindungsgemäßen Bandes vorhanden, so dass die mikrokristalline Oberflächenschicht sehr gut aufgeraut werden kann und damit auch bei geringem Materialabtrag beim elektrochemischen Aufrauen aufgrund hoher Produktionsgeschwindigkeiten sehr gute Aufrauergebnisse bei der Herstellung von Druckplattenträgern erzielt werden können. Bei der flächigen Mikrosondenanalyse wird ein Oberflächenabschnitt des Bandes über einen Elektronenstrahl mit einer Anregungsspannung von 15 kV, einem Strahlstrom von 50 nA und einem Strahlquerschnitt von 1 μm mit einer Schrittweite von 16,75 μm untersucht. Die auf die Oberfläche des Bandes auftreffenden Elektronen erzeugen Röntgenbremsstrahlungen und charakteristische Röntgenemissionsspektren, deren Wellenlänge das in der Probe vorhandene Element identifizieren und dessen Intensität Auskunft über die Konzentration oder Häufigkeit des entsprechenden Elements im Messbereich des auf die zu vermessende Oberfläche auftreffenden Elektronenstrahlquerschnitts gibt. Die höchsten Intensitäten weisen die $K_{\alpha 1}$ -Linien der Röntgenemissionsspektren auf. Aufgrund der Anregungsspannung von 15 kV ist die Eindringtiefe der Elektronen auf 1 bis 2 μm begrenzt, so dass nur oberflächennahe Schichten des Bandes zur Emission der charakteristischen Röntgenemissionsspektren angeregt werden. Insbesondere deckt sich die Eindringtiefe der Elektronen mit den aus der Literatur bekannten Werten für die Dicke der mikrokristallinen Oberflächenschicht, die beim Warmwalzen des Walzbarrens entsteht und nach dem Kaltwalzen bei Endbanddicken von 0,15 bis 0,5 mm typischerweise 1 - 2 μm beträgt (siehe hierzu: Lindseth I., "Optical total reflectance, near surface microstructure, and topography of rolled Alu-

minium materials", PhD thesis, NTNO, Trondheim, Norway, 1999). Die $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff gibt nun den Gehalt an Sauerstoff von oxidischen Verbindungen in der mikrokristallinen Oberflächenschicht am entsprechenden Messpunkt an. Durch die Bildung des Verhältnisses aus dem gemessenen Mikrosondensignal einer mikrokristallinen Oberflächenschicht und dem gemittelten Oberflächensignal einer auf das Bulk-Material abgebeizten Oberflächenschicht eines Bandes werden die im Wesentlichen gleichen Beiträge des relativ dünnen Aluminiumoxidfilms auf den gemessenen Aluminiumoberflächen, welche ebenfalls zur Intensität des charakteristischen Sauerstoffspektrums beitragen, herausgemittelt, so dass das Verhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ im Wesentlichen ein Maß für den Anteil der Sauerstoffatome durch eingewalzte Oxidpartikel im Bereich des auftreffenden Elektronenstrahls der mikrokristallinen Oberflächenschicht des Bandes ist. Die Intensität des Mikrosondensignals kann damit als Maß für die Größe der Oxidpartikel verwendet werden. Aufgrund der Eindringtiefe der Elektronen von etwa 1 bis 2 μm werden insbesondere auch durch das Walzen unter die Oberfläche eingewalzte Oxidpartikel detektiert, welche als problematisch in Bezug auf das elektrochemische Aufrauen identifiziert worden sind. Durch die Begrenzung der Flächenanteile mit $I/I_{\text{bulk(avg)}} > 3$ auf unter 10%, vorzugsweise unter 7% weist das erfindungsgemäße Band zur Herstellung von lithografischen Druckplattenträgern daher eine Verteilung von relativ kleinen Oxidpartikeln auf, so dass das erfindungsgemäße Band sehr gute Aufraueigenschaften aufweist.

[0010] Erfindungsgemäßig beträgt die Dicke des Bandes 0,15 bis 0,5 mm und die Dicke der mikrokristallinen Oberflächenschicht des Bandes etwa 0,5 bis 2,5 μm .

[0011] Eine weitere Erhöhung der Prozessgeschwindigkeiten bei der elektrochemischen Aufrauen des Bandes für lithografische Druckplattenträger kann durch das erfindungsgemäße Band dadurch gewährleistet werden, dass bei der flächigen Mikrosondenanalyse nach dem Mapping-Verfahren eines Oberflächenabschnittes des Bandes der Flächenanteil mit einem Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ von größer als 4 im Spektralbereich der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff der gemessenen mikrokristallinen Oberflächenschicht weniger als 3 %, vorzugsweise weniger als 2 % beträgt. Die mikrokristalline Oberflächenschicht des erfindungsgemäßen Bandes weist in diesem Fall eine noch geringere Anzahl an größeren Oxidpartikeln auf, welche das elektrochemische Aufrauen bzw. die vorgelagerten Vorbehandlungen stören können.

[0012] Vorzugsweise besteht das Band aus einer Aluminiumlegierung vom Typ AA1050, AA1100 oder AA3103. Diese Aluminiumlegierungen haben im Hinblick auf ihre Eignung für die Herstellung von lithografischen Druckplattenträgern bereits große Anwendung gefunden.

[0013] Eine im Hinblick auf die Festigkeit und Aufraubarkeit weiterverbessertes Band zur Herstellung von lithografischen Druckplattenträgern kann dadurch zur Verfügung gestellt werden, dass das Aluminiumband aus einer Aluminiumlegierung mit folgenden Anteilen an Legierungsbestandteilen in Gewichtsprozent besteht:

0,05 %	$\leq \text{Si} \leq$	0,1 %,
0,4 %	$\leq \text{Fe} \leq$	1 %,
	$\text{Cu} \leq$	0,04 %,
	$\text{Mn} \leq$	0,3 %,
0,05 %	$\leq \text{Mg} \leq$	0,3 %,
	$\text{Ti} \leq$	0,04 %,

Rest Al mit unvermeidlichen Verunreinigungen einzeln maximal 0,005 % in Summe maximal 0,15 %.

[0014] Gemäß einer zweiten Lehre der vorliegenden Erfindung wird die oben aufgezeigte Aufgabe durch ein Verfahren zur Charakterisierung einer Oberfläche eines Bandes, insbesondere eines Bandes zur Herstellung von lithografischen Druckplattenträgern dadurch gelöst, dass eine flächige Mikrosondenanalyse der mikrokristallinen Oberflächenschicht nach dem Mapping-Verfahren durchgeführt wird und die Qualität der Oberfläche des Bandes anhand der gemessenen Intensitätsverteilung im Spektralbereich der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff bewertet wird.

[0015] Wie bereits ausgeführt, bietet die flächige Mikrosondenanalyse die Möglichkeit, die mikrokristalline Oberflächenschicht auf deren Zusammensetzung hin zu untersuchen und insbesondere durch die flächige Auswertung der Intensitätsverteilung der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff die Verteilung von Oxidpartikel in der mikrokristallinen Oberflächenschicht zu bestimmen. Zwar ist eine flächige Mikrosondenanalyse nach dem Mapping-Verfahren von Oberflächen bereits bekannt. Eine Qualitätsbewertung der Oberfläche eines Bandes aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung anhand der Intensitätsverteilung im Spektralbereich der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff im Hinblick auf die Eignung zur Herstellung lithografischer Druckplattenträger wurde allerdings bisher nicht durchgeführt. Wie oben bereits ausgeführt, kann über das erfindungsgemäße Charakterisierungsverfahren die Eignung des Bandes insbesondere in nachgelagerten elektrochemischen Aufraueverfahren sicher überprüft werden.

[0016] Der Einfluss des Aluminiumoxidfilms auf der mikrokristallinen Oberflächenschicht kann gemäß einer ersten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch in dem Messergebnis reduziert werden, dass aus der gemessenen Intensitätsverteilung der Oberflächenschicht ein Flächenanteil mit einem bestimmten Wert für das Intensi-

tätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ ermittelt wird. Zusätzlich wird durch das Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ ein Maß für die Größe der Oxidpartikel in der mikrokristallinen Oberflächenschicht und über die Flächenanteile mit einem bestimmten Wert für das Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ ein Maß für die Häufigkeit der Oxidpartikel zur Verfügung gestellt. Aus dem genannten Intensitätsverhältnis ergibt sich damit ein kombiniertes Maß für die Größe und die Flächenbelegung der mikrokristallinen Oberflächenschicht mit Oxidpartikeln einer bestimmten Größe. Es hat sich herausgestellt, dass insbesondere die Kombination aus Größe und Anzahl der Oxidpartikel in der mikrokristallinen Oberflächenschicht den nachfolgenden elektrochemischen Aufräuprozess negativ beeinflussen kann, sofern vorgelagerte Beizschritte die mikrokristalline Oberflächenschicht nicht vollständig beseitigen bzw. eine aus Bulk-Material bestehende Oberfläche aufgeraut wird.

[0017] Wird eine Anregungsspannung von 5 bis 20 kV, vorzugsweise 15 kV, ein Strahlstrom von 10 bis 100 nA, vorzugsweise 50 nA und ein Strahlquerschnitt von 0,2 bis 1,5 μm , vorzugsweise 1 μm für den Elektronenstrahl verwendet, kann nicht nur die Eindringtiefe der Elektronen beschränkt werden, sondern über den Strahlstrom und den Strahlquerschnitt Anregungsdichten und Röntgenemissionsintensitäten erzielt werden, welche Messfehler bei der Bestimmung der Flächenanteile reduzieren.

[0018] Hierzu trägt auch eine Messdauer pro Messpunkt von 0,3 bis 1 s, vorzugsweise von 0,6 s bei. Darüber hinaus gewährleistet die Messzeit pro Messpunkt, dass ein ausreichend großer Bandoberflächenabschnitt in adäquater Zeit vermessen werden kann.

[0019] Schließlich wird vorzugsweise ein linear fokussierendes Spektrometer mit einem Kristall mit einem Netzebenenabstand $2d$ von 6 nm, vorzugsweise ein LDE1H-Kristall verwendet. Üblicherweise ist der Kristall bei linear fokussierenden Spektrometern auf einem Rowlandkreis mit geringem Durchmesser, beispielsweise 100 mm, angeordnet. Das Spektrometer ermöglicht einerseits durch die lineare Fokussierung, dass das Röntgenemissionsspektrum, welches vom Probenfleck emittiert wird, mit ausreichender Intensität in den Detektor, vorzugsweise ein als Zählrohr ausgebildeter Detektor für Röntgenstrahlung, gebündelt wird. Der Kristall mit einem Netzebenenabstand $2d$ von 6 nm gewährleistet, dass über eine Bragg-Reflektion die $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff mit hoher Intensität wellenlängenselektiv in Richtung des optischen Detektors gebeugt wird. Durch diese Anordnung wird insbesondere ermöglicht, dass auch sehr geringe Mengen an Oxidpartikeln messbare $K_{\alpha 1}$ -Linien des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff liefern.

[0020] Es gibt nun eine Vielzahl von Möglichkeiten das erfindungsgemäße Band zur Herstellung von lithografischen Druckplattenträgern sowie das erfindungsgemäße Verfahren zur Charakterisierung eines Bandes aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung weiterzubilden und auszugestalten. Hierzu wird einerseits verwiesen auf die den Patentansprüchen 1 und 5 nachgeordneten Patentansprüche, andererseits auf die nachfolgende Beschreibung von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung. Die Zeichnung zeigt in

Fig. 1 in einer schematischen Darstellung das linear fokussierende Spektrometer des gemäß einem Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Charakterisierungsverfahrens und

Fig. 2 ein Messergebnis eines Oberflächenabschnitts eines Bandes.

[0021] Fig. 1 zeigt den typischen Aufbau des Spektrometers einer Mikrosondenanalyse, vorliegend wurde eine Mikrosonde vom Typ JEOL JXA 8200 verwendet, bei welcher ein Elektronenstrahl 1 auf eine Probe 2 abgelenkt wird. Die Elektronen werden mit einer Anregungsspannung von 15 kV, einem Strahlstrom von 50 nA und einem Strahlquerschnitt von 1 μm auf die Probe 2 gelenkt. In der Probe 2 wird dann das charakteristische Röntgenemissionsspektrum 3 erzeugt, welches durch Elektronenübergänge auf den inneren Schalen der angeregten Atome erzeugt wird. Die Wellenlänge des emittierten Spektrums ist daher charakteristisch für jedes Atom. Das in Fig. 1 dargestellte linear fokussierende Spektrometer weist zur Wellenlängenanalyse einen gebogenen Kristall 4 auf, welcher die von der Probe 2 emittierte Röntgenstrahlung wellenlängenselektiv in den Spalt eines Detektors 5 gebündelt reflektiert. Der Abnahmewinkel der charakteristischen Röntgenstrahlung α beträgt 40° . Die Position des Kristalls 4 auf dem Rowlandkreis 6, welcher hier einen Durchmesser von 100 mm aufweist, wird so eingestellt, dass nur die $K_{\alpha 1}$ -Linie des charakteristischen Röntgenspektrums von Sauerstoff in den Detektor durch Bragg-Reflektion gebeugt wird. Nachdem im Detektor über eine Messzeit von 0,6 s die Anzahl der Röntgenimpulse gezählt wurde, wird die Probe um die Schrittweite 16,75 μm weiter transportiert und ein nächster Messpunkt vermessen.

[0022] Das Spektrometer weist einen speziell zur Messung der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff angepassten und auf maximale Intensität des Sauerstoffspektrums ausgerichteten Kristall, einen Kristall vom Typ LDE1H, auf, welcher einen Netzebenenabstand $2d$ von 6 nm aufweist. Die Eindringtiefe der Elektronen in die Probe 2 beträgt bei einer Anregungsspannung von 15 kV etwa 1 bis 2 μm . Vermessen wurde auf jeder Probe eine quadratische Fläche mit einer Kantenlänge von 5,025 mm, wobei eine Schrittweite von 16,75 μm gewählt wurde, so dass insgesamt 900 Messpunkte in der quadratischen Oberfläche vermessen wurden. Fig. 2 zeigt das Messergebnis der flächigen Mikrosondenanalyse nach dem Mapping-Verfahren an einer Probe, wobei jedem Messpunkt einerseits eine quadratische Fläche mit einer Kantenlänge von 16,75 μm und andererseits das gemessene Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ zugeordnet

wird. Zu erkennen ist in Fig. 2 die in Farbwerte umgesetzten gemessenen Intensitätswerte der vermessenen Probenfläche, welche die bei den untersuchten, gewalzten Bandoberflächen typische mikroskopische Streifigkeit in Walzrichtung zeigen. Diese Streifigkeit wird auf ein Verteilen von eingewalzten Oberflächenpartikeln in Walzrichtung beim Walzen zurückgeführt. Entsprechende Mappings wurden dann bezüglich deren Flächenbelegung mit bestimmten Intensitätsverhältnissen $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ ausgewertet.

[0023] Es wurden insgesamt acht Bandproben untersucht, wobei die Bandproben jeweils aus einer Aluminiumlegierung vom Typ AA1050 bestanden. Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Größe und Häufigkeit der Oxidpartikel in der mikrokristallinen Oberflächenschicht wurde wie oben beschrieben gewählt. Um den Einfluss der mikrokristallinen Oberflächenschicht in dem gemessenen Intensitätssignal zu bestimmen, wurde zusätzlich an einer neunten Probe, welche aus einer identischen Legierung bestand, die mikrokristalline Oberflächenschicht durch Abtragen von größer 2 μm in einem Beizschritt entfernt, die Probe zur Bildung einer typischen Aluminiumoxidschicht etwa 1 Woche gelagert, ebenfalls eine flächige Mikrosondenanalyse durchgeführt und ein mittleres Intensitätssignal für das Bulk-Material $I_{\text{bulk(avg)}}$ ermittelt. Als gemittelt Intensitätssignal wurden 125 Impulse in 0,6 s bei den oben genannten Anregungs- und Detektionsbedingungen gemessen. Die an den Proben gemessenen Intensitätswerte der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff wurden durch den mittleren Intensitätswert des Bulk-Materials dividiert und in einem entsprechenden Mapping einer quadratischen Messfläche mit einer Kantenlänge von 16,75 μm zugewiesen. Anschließend wurden die Flächeninhalte in der 5,025 mm x 5,025 mm großen Gesamtmeßfläche aufsummiert, welche ein Intensitätsverhältnis von $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ größer als 3 bzw. größer als 4 aufweisen. Die in den Proben Nr. 1 bis 9 gemessenen Flächenanteile mit einem Intensitätsverhältnis von $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ größer 3 bzw. 4 sind in der Tabelle 1 zusammen mit den an den Proben gemessenen, gemittelten Intensitätswerten I_{avg} dargestellt.

Tabelle 1

Proben Nr.	Probe	I_{avg}	Flächenanteil in % mit $I/I_{\text{bulk(avg)}} > 3$	Flächenanteil in % mit $I/I_{\text{bulk(avg)}} > 4$	Bewertung
1	Vergleich	577	84	52	--
2	Vergleich	358	23,9	6,8	--
3	Vergleich	325	12,8	3,3	-
4	Erfindung	306	9,1	3,1	o
5	Erfindung	293	6,0	2,0	o
6	Erfindung	296	6,3	1,8	+
7	Erfindung	223	0,2	0	++
8	Erfindung	161	0,4	0,1	++
9	Bulk	125	0	0	++

[0024] Anschließend wurden die Proben 1 - 9 bzw. die zugehörigen Bänder einer elektrochemischen Aufräumung unterzogen und ihr Verhalten bei der elektrochemischen Aufräumung bewertet.

[0025] Es zeigte sich, dass die Proben Nr. 1, 2 und 3 Fehler beim elektrochemischen Aufräumen hervorriefen und keine Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit während des elektrochemischen Aufräumens zuließen. Während die Proben Nr. 1 und Nr. 2 im Hinblick auf das elektrochemische Aufräumen als sehr schlecht (--) bewertet wurden, so dass eine homogene Aufräumung erst bei sehr hohem Ladungsträgereintrag erreicht werden konnte, verbesserte sich die Aufräumbarkeit bei Probe Nr. 3. Allerdings zeigte die Probe Nr. 3 keine zufriedenstellende Aufräumbarkeit. Alle Proben wurden vor der Messung einer konventionellen Entfettung unterzogen.

[0026] Weniger oxidische Verunreinigungen auf der Oberfläche und damit ein zufriedenstellende Aufräueigenschaften zeigte Probe 4, auf welcher ein Flächenanteil mit einem Intensitätsverhältnis von $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ größer als 3 bzw. größer 4 von 9,1 % respektive 3,1 % ermittelt wurde. Auch die weiteren Proben 5 bis 8 zeigten zufriedenstellende (o), gute (+) oder sehr gute (++) Aufräueigenschaften. Insgesamt ergibt sich eine deutliche Korrelation zwischen den Flächenanteilen der bei einem Mikrosonden Mapping gemessenen Bereiche mit einem bestimmten Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ und den Aufräueigenschaften der mikrokristallinen Oberfläche des Bandes.

[0027] Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden dahingehend gewertet, dass das Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ ein Maß für die Größe der Oxidpartikel in der mikrokristallinen Oberflächenschicht und deren Flächenanteile die Häufigkeit von Oxidpartikeln ab einer bestimmten Größe entspricht. Bei einer sehr geringen Flächenbelegung mit größeren Oxidpartikeln verbessern sich die Aufräueigenschaften der mikrokristallinen Oberflächenschicht des Aluminiumbandes deutlich.

[0028] Das die Oxidpartikel den wesentlichen Beitrag zu der gemessenen Verteilung des Intensitätsverhältnisses

$I/I_{\text{bulk(avg)}}$ darstellen, konnte durch die Proben Nr. 5 nachgewiesen werden. Die Probe Nr. 5 entspricht der vormals untersuchten Probe Nr. 2, welche zusätzlich einer selektiv auf die eingewalzten Partikel wirkende Oberflächenbeize unterzogen worden ist. Die Oberfläche der Proben Nr. 5 wurde mit einer 10 % H_3PO_4 -Lösung bei 80 °C etwa 10 s lang gebeizt. Da die Phosphorsäure die Aluminiummatrix nahezu nicht angreift und lediglich die Oxidpartikel selektiv entfernt, konnte der Flächenanteil mit einem Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ größer als 4 von 23,9 % auf 6,0 % verringert werden. Der Flächenanteil bei der Mikrosondenmessung mit einem Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ größer als 4 konnte durch Anwendung der Phosphorsäurebeize von 6,8 % auf 2,0 % gesenkt werden. Gleichzeitig gelang es damit, die Eigenschaften im Hinblick auf ein elektrochemisches Aufräumen von schlecht auf zufriedenstellend zu verbessern.

[0029] Zum Vergleich sind in der Tabelle 1 die Messwerte der Bulkprobe 9 dargestellt. Durch die Entfernung der mikrokristallinen Oberflächenschicht lassen sich keine größeren oxidischen Einschlüsse auf der Oberfläche der Bulkprobe 9 nachweisen. Die Messwerte für die Flächenanteile von $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ liegen durchweg bei null und die Aufraubarkeit war sehr gut. Die dennoch gemessene Intensität der charakteristischen Röntgenemissionsspektrums des Sauerstoffs wird auf die Ausbildung einer natürlichen Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche zurückgeführt. Um eine möglichst praxisnahe Korrektur des Einflusses der Aluminiumoxidschicht auf das Messergebnis der Mikrosondenmessung zu erzielen, wurde die Probe 9 nach Abtragen der mikrokristallinen Oberflächenschicht etwa 1 Woche gelagert, so dass sich eine ausreichend dicke Aluminiumoxidschicht bilden konnte. In der im vorliegenden Ausführungsbeispiel gewählten Messzeit von 0,6 s wurde über die Probenfläche ein mittleres Intensitätssignal $I_{\text{bulk(avg)}}$ von 125 Impulse gemessen.

[0030] Die verbesserten elektrochemischen Aufraueigenschaften der erfindungsgemäßen Proben Nr. 4 bis 8 machen sich insbesondere in einem reduzierten Ladungsträgerreintrag zur vollständigen Aufrauhung beim elektrochemischen Aufrauen der Oberfläche der Proben bemerkbar. Insofern kann ein Band für lithografische Druckplattenträger zur Verfügung gestellt werden, welches höhere Prozessgeschwindigkeiten bei der elektrochemischen Aufrauhung bzw. bei der Fertigung von lithografischen Druckplattenträgern zulässt.

Patentansprüche

1. Band zur Herstellung eines Trägers für lithografische Druckplatten bestehend aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, wobei das Band aufgrund von Warm- und/oder Kaltwalzstichen zumindest teilweise eine mikrokristalline Oberflächenschicht aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass bei einer flächigen Mikrosondenanalyse nach dem Mapping-Verfahren eines Oberflächenbereichs der mikrokristallinen Oberfläche des Bandes der Flächenanteil mit einem Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ von größer als 3 im Spektralbereich der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff der gemessenen mikrokristallinen Oberflächenschicht weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 7 % beträgt, wobei bei der flächigen Mikrosondenanalyse eine Anregungsspannung von 15 kV, ein Strahlstrom von 50 nA und ein Strahlquerschnitt von 1 μm , bei einer Schrittweite von 16,75 μm für den Elektronenstrahl verwendet wird, dass die Dicke des Bandes 0,15 bis 0,5 mm beträgt und dass die Dicke der mikrokristallinen Oberflächenschicht des Bandes 0,5 bis 2,5 μm beträgt.
2. Band nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass bei der flächigen Mikrosondenanalyse nach dem Mapping-Verfahren eines Oberflächenabschnittes des Bandes der Flächenanteil mit einem Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ von größer als 4 im Spektralbereich der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff der gemessenen mikrokristallinen Oberflächenschicht weniger als 3 %, vorzugsweise weniger als 2 % beträgt.
3. Band nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass das Band aus einer Aluminiumlegierung vom Typ AA1050, AA1100 oder AA3103 besteht.
4. Band nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumband aus einer Aluminiumlegierung mit folgenden Anteilen an Legierungsbestandteilen in Gewichtsprozent besteht:

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,1 \%,$$

EP 1 880 861 B1

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

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

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

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

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

Rest Al mit unvermeidlichen Verunreinigungen einzeln maximal 0,005 % in Summe maximal 0,15 %.

5. Verfahren zur Charakterisierung einer Oberfläche eines Bandes aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, insbesondere eines Bandes nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine flächige Mikrosondenanalyse der mikrokristallinen Oberflächenschicht nach dem Mapping-Verfahren durchgeführt wird und die Qualität der Oberfläche des Bandes anhand der gemessenen Intensitätsverteilung im Spektralbereich der $K_{\alpha 1}$ -Linie des Röntgenemissionsspektrums von Sauerstoff bewertet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus der gemessenen Intensitätsverteilung der Oberflächenschicht ein Flächenanteil mit einem bestimmten Wert für das Intensitätsverhältnis $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ ermittelt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Anregungsspannung von 5 bis 20kV, vorzugsweise 15 kV, ein Strahlstrom von 10 bis 100 nA, vorzugsweise 50 nA und ein Strahlquerschnitt von 0,2 bis 1,5 μm , vorzugsweise 1 μm des Elektronenstrahls verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Messdauer pro Messpunkt von 0,3 bis 1s, vorzugsweise 0,6 s gewählt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein linear fokussierendes Spektrometer mit einem Kristall mit einem Netzebenenabstand 2d von 6 nm, vorzugsweise ein LDE1H-Kristall verwendet wird.

Claims

1. Strip for the production of a substrate for lithographic printing plates consisting of aluminium or an aluminium alloy, the strip having at least to some extent a microcrystalline surface layer due to hot and/or cold roll passes, **characterised in that** in a two-dimensional microprobe analysis according to the mapping method of a surface region of the microcrystalline surface of the strip, the surface portion with an intensity ratio $I / I_{\text{bulk(avg)}}$ of more than 3 in the spectral range of the $K_{\alpha 1}$ line of the X-ray emission spectrum of oxygen of the measured microcrystalline surface layer is less than 10 %, preferably less than 7 %, wherein for the two-dimensional microprobe analysis, an excitation voltage of 15 kV, a beam current of 50 nA and a beam cross section of 1 μm with a step size of 16.75 μm for the electron beam is used, that the thickness of the strip is 0.15 to 0.5 mm, and that the thickness of the microcrystalline surface layer is 0.5 to 2.5 μm .
2. Strip according to claim 1, **characterised in that** in the two-dimensional microprobe analysis according to the mapping method of a surface portion of the strip, the surface portion with an intensity ratio $I / I_{\text{bulk(avg)}}$ of more than

4 in the spectral range of the $K_{\alpha 1}$ line of the X-ray emission spectrum of oxygen of the measured microcrystalline surface layer is less than 3 %, preferably less than 2 %.

3. Strip according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the strip consists of an aluminium alloy of type AA1050, AA1100 or AA3103.

4. Strip according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the aluminium strip consists of an aluminium alloy having the following proportions of alloy constituents in percent by weight:

$$0.05 \% \leq \text{Si} \leq 0.1 \%,$$

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

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

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

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

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

remainder Al with unavoidable impurities
individually maximum 0.005 %, in total maximum 0.15 %.

5. Method for the characterisation of a surface of a strip of aluminium or an aluminium alloy, in particular a strip according to claims 1 to 4, **characterised in that** a two-dimensional microprobe analysis of the microcrystalline surface layer is carried out according to the mapping method and the quality of the surface of the strip is assessed using the measured intensity distribution in the spectral range of the $K_{\alpha 1}$ line of the X-ray emission spectrum of oxygen.

6. Method according to claim 5, **characterised in that** a surface portion having a specific value for the intensity ratio $I / I_{\text{bulk(avg)}}$ is determined from the measured intensity distribution of the surface layer.

7. Method according to claim 5 or claim 6, **characterised in that** an excitation voltage of from 5 to 20 kV, preferably 15 kV, a beam current of from 10 to 100 nA, preferably 50 nA and a beam cross section of from 0.2 to 1.5 μm , preferably 1 μm of the electron beam are used.

8. Method according to any one of claims 5 to 7, **characterised in that** a measurement duration per measuring point of from 0.3 to 1 s, preferably 0.6 s is selected.

9. Method according to any one of claims 5 to 8, **characterised in that** a linear-focussing spectrometer with a crystal having an interplanar spacing $2d$ of 6 nm, preferably an LDE1H crystal is used.

Revendications

1. Bande destinée à la fabrication d'un support pour des plaques d'impression lithographiques se composant d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, sachant que la bande présente au moins partiellement une couche superficielle microcristalline en raison de passes de laminage à chaud et/ou à froid, **caractérisée en ce que** lors d'une analyse

EP 1 880 861 B1

de surface par microsonde selon le procédé de mappage d'une zone superficielle de la surface microcristalline de la bande, le pourcentage de surface avec un rapport d'intensité $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ supérieur à 3 dans la région spectrale de la ligne $K_{\alpha 1}$ du spectre d'émission de rayons X de l'oxygène de la couche superficielle microcristalline mesurée est inférieur à 10 %, de préférence inférieur à 7 %, sachant que lors de l'analyse de surface par microsonde, une tension d'excitation de 15 kV, un courant de faisceau de 50 nA et une section de faisceau de 1 μm , pour un incrément de 16,75 μm pour le faisceau d'électrons sont employés, que l'épaisseur de la bande fait de 0,15 à 0,5 mm et que l'épaisseur de la couche superficielle microcristalline de la bande fait de 0,5 à 2,5 μm .

2. Bande selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** lors de l'analyse de surface par microsonde selon le procédé de mappage d'une zone superficielle de la bande, le pourcentage de surface avec un rapport d'intensité de $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ supérieur à 4 dans la région spectrale de la ligne $K_{\alpha 1}$ du spectre d'émission de rayons X de l'oxygène de la couche superficielle microcristalline mesurée est inférieur à 3 %, de préférence inférieur à 2 %.
3. Bande selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la bande est composée d'un alliage d'aluminium de type AA1050, AA1100 ou AA3103.
4. Bande selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la bande d'aluminium est composée d'un alliage d'aluminium ayant les teneurs suivantes en pourcents en poids dans les composantes d'alliage :

$$0,05 \% \leq \text{Si} \leq 0,1 \%,$$

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

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

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

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

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

le reste étant de l'Al avec des impuretés inévitables, au maximum individuellement de 0,005 % en somme au maximum de 0,15 %.

5. Procédé de caractérisation d'une surface d'une bande d'aluminium ou d'un alliage d'aluminium, en particulier d'une bande selon les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**une analyse de surface par microsonde selon le procédé de mappage est effectuée et la qualité de la surface de la bande est évaluée à l'aide de la répartition d'intensité mesurée dans la région spectrale de la ligne $K_{\alpha 1}$ du spectre d'émission de rayons X de l'oxygène.
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce qu'**un rapport de surface avec une valeur définie pour le rapport d'intensité $I/I_{\text{bulk(avg)}}$ est calculé à partir de la répartition d'intensité mesurée de la couche superficielle.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce qu'**une tension d'excitation de 5 à 20 kV, de préférence de 15 kV, un courant de faisceau de 10 à 100 nA, de préférence de 50 nA et une section de faisceau de 0,2 à 1,5 μm , de préférence de 1 μm du faisceau d'électrons est employé.
8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce qu'**une durée de mesure par point de mesure de

EP 1 880 861 B1

0,3 à 1s, de préférence 0,6 s est sélectionnée.

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, **caractérisé en ce qu'**un spectromètre à focalisation linéaire avec un cristal ayant une distance entre plans réticulaires 2d de 6 nm, de préférence un cristal LDE1H, est employé.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

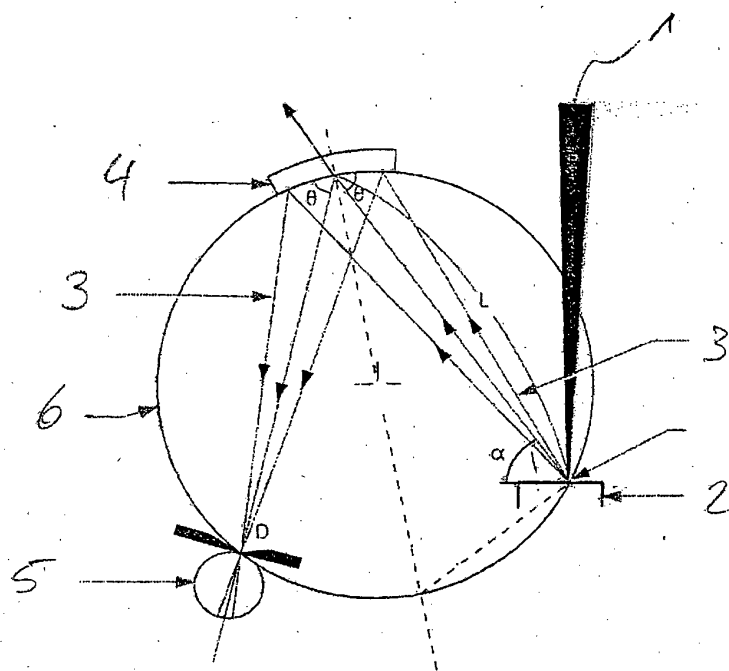


Fig. 1

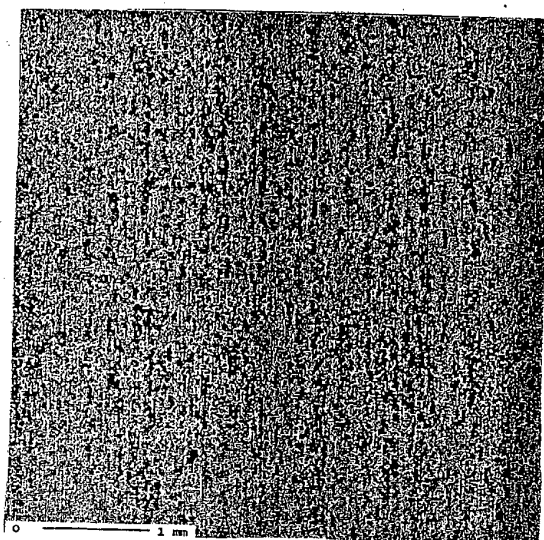


Fig. 2

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

- EP 1136280 A2 [0003]
- EP 0795048 B1 [0004]
- EP 0978573 A2 [0005]
- EP 1598138 A1 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **LINDSETH I.** Optical total reflectance, near surface microstructure, and topography of rolled Aluminium materials. *PhD thesis*, 1999 [0009]