



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

**0 054 165
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
05.06.85

(51) Int. Cl.⁴ : **B 41 N 1/06, B 41 N 1/20**

(21) Anmeldenummer : **81109192.5**

(22) Anmeldetag : **29.10.81**

(54) **Druckwalze in Verbundkörperbauweise.**

(30) Priorität : **12.12.80 DE 3046757**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
23.06.82 Patentblatt 82/25

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : **05.06.85 Patentblatt 85/23**

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

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 496 162
DE-A- 2 343 283
US-A- 2 976 166
US-A- 3 877 975

(73) Patentinhaber : **W.C. Heraeus GmbH**
Heraeusstrasse 12-14
D-6450 Hanau/Main (DE)

(72) Erfinder : **Fabian, Peter**
Theodor-Heuss-Strasse 4
D-6463 Freigericht 1 (DE)
Erfinder : **Müller, Theo**
Doelen 12
B-2170 Wuustwezel (BE)

(74) Vertreter : **Heinen, Gerhard, Dr. et al**
W.C. Heraeus GmbH Zentralbereich Patente und
Lizenzen Heraeusstrasse 12-14
D-6450 Hanau (DE)

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Tiefdruckzylinder gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs und umfaßt ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers hierfür.

Bisher war es üblich, Druckwalzen, wie sie insbesondere in der Tiefdrucktechnik verwendet werden, aber auch bei Kopiergeräten und dergleichen, dadurch herzustellen, daß man Stahlzylinder relativ großer Länge mechanisch bearbeitet, poliert und genauestens auswuchtet, da sie im Betrieb mit hoher Geschwindigkeit umlaufen müssen. Es handelt sich bei derartigen Walzen im wesentlichen um sehr dickwandige Zylinder, da die mechanischen Anforderungen bei den hohen Druckgeschwindigkeiten erheblich sind.

Auf den Stahlzylinder als Träger wird eine Kupferschicht von etwa 1 mm Dicke auf dessen Umfang elektrolytisch niedergeschlagen. Um die Schicht glatt zu halten und gleichzeitig zu verdichten, wird sie während eines etwa 15 Stunden dauernden Schichtwachstums durch eine mitlaufende Achatrolle verdichtet. Auf diese Kupferschicht kommt dann eine Silberschicht als Trennschicht. Über der Silberschicht wird sodann ebenfalls elektrolytisch eine weitere Kupferschicht abgeschieden.

Nach den üblichen photolithographischen Arbeitsgängen erfolgt die Ätzung der Tiefdruckgruben mit einem chemischen Ätzmittel. Die Tiefe der Tiefdruckgruben beträgt etwa 20 bis 30 μm .

Im Betrieb wird vor der Druckwalze, nachdem die erforderliche Auflage einer Zeitschrift oder dergleichen gedruckt ist, der äußere Mantel von der Druckwalze mechanisch, insbesondere unter Zuhilfenahme von Zangen, abgenommen, eine neue Silberschicht aufgebracht und erneut eine Kupferschicht darauf abgeschieden, womit der Tiefdruckzylinder für die Fotobelichtung und die Ätzung einer weiteren Klickeevorlage erneut bereitsteht.

Der wesentliche Nachteil ist bei diesem Verfahren, welches über viele Jahrzehnte hinweg praktiziert wurde, vor allem, daß es nicht einfach ist, den äußeren Mantel abzuziehen und daß dabei Beschädigungen des Walzenträgers häufig auftreten. Dies wiederum erfordert Nacharbeiten der Druckwalze im Herstellerwerk, Ausbau und Wiedereinbau am Aufstellort der Druckmaschine, Transportkosten und weitere Kosten.

Aus der US-PS-3, 677, 975 ist es bekannt, einen Trägerkörper durch Flammgespritzverfahren mit einer harten, dicht abschließenden und elektrisch leitenden Ummantelung zu versehen. Dabei wird eine Mischung aus Estern oder Salzen eines Ventilmaterials und aus einem Edelmetallsalz durch Versprühen in einer oxidierenden Flamme in ein Ventilmaterialoxid-Edelmetalloxid-Gemisch umgewandelt, welches einen zusammenhängenden Überzug bildet. Als Ventilmaterial wird vorzugsweise Titan eingesetzt, während als Edelmetall Ruthenium verwendet wird. Derartige Beschichtungen wurden in der Brennstoffzellentechnik

und der Chloralkali-Elektrolyse eingesetzt.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Druckwalze in Verbundkörperbauweise derart, daß der äußere Mantel leicht und ohne Schaden für die Walze von jedermann entfernbar ist.

Die Aufgabe wird bei einem Tiefdruckzylinder der eingangs genannten Art erfindungsgemäß durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1 gelöst.

Die wesentlichsten Vorteile der Erfindung sind:

Eine wesentliche Zeitersparnis für den Schichtaufbau, was der Tiefdrucktechnik neue Anwendungsgebiete eröffnet.

Die Außenschicht muß nicht mehr mechanisch entfernt werden, es entfällt die Gefahr von Beschädigungen des Walzenträgers.

Hohe Materialkosteneinsparung, insbesondere an teuren Edelmetallen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert, ohne hierauf beschränkt zu sein. In einer Ausführung der Erfindung wurde eine Druckwalze in Verbundkörperbauweise hergestellt mit einem üblichen Stahlzylinder als Träger und darauf ohne Zwischenschicht wie Silber, eine Schicht abgeschieden aus einer Matrix von unterstöchiometrischem $\text{TiO}_{1,94-1,96}$ mit 3 % Platin in Form feiner Teilchen in einer Menge von 0,1 bis 10 %, vorzugsweise 1 bis 5 %, bezogen auf die Matrixmasse gleichmäßig vermischt und angelagert an der Titanoxidtrennung und danach im Plasmaspritzverfahren aufgebracht. Das Edelmetall war gleichmäßig verteilt an den Körnern des Titanoxids in der gesamten Schicht vorhanden. Die Schicht ist dicht und von glatter hoher Flächenbeschaffenheit mit einer Rautiefe kleiner als 25 μm , etwa von 5-15 μm und die erzeugte Schichtdicke lag im Bereich von etwa 100 μm , insbesondere nach mechanischer Bearbeitung wie Schleifen und Polieren. Ihre Dicke kann jedoch 50 μm bis 1 mm, insbesondere zwischen 50 und 150 μm , vorzugsweise etwa zwischen 80 und 120 μm betragen. Die Walze wurde mit gutem Erfolg betrieben und es hat sich herausgestellt, daß man Kupfer auf der Walze sehr schnell und einfach kathodisch niederschlagen und durch elektrisches Umpolen danach anodisch wieder ablösen kann.

Man hat festgestellt, daß eine Druckwalze in dieser Verbundkörperbauweise mehr als 125 Zyklen für das Aufbringen und Entfernen von Kupferschichten durchstehen kann.

Beispiel einer Herstellung

Das Matrixmaterial wie Titanoxid wird z. B. in einem Wirbelbett durch Spritzen hergestellt, wobei das Salz in einem Nebel im Gegenstrom auf das Wirbelbett gespritzt wird. Dabei werden die Teilchen des Matrixmaterials sehr homogen mit aktivem Material bedeckt, d. h., daß die Teilchen des aktiven Materials regelmäßig verteilt auf der

Oberfläche der Matrixkörner liegen. Bei dem Verfahren wird also das Matrixmaterial wie Titanoxid in Form von Pulver (Körnung) verwendet, wobei das aktive Material aus Edelmetall wie Platin in Form eines Salzes in einem leichtdestillierbaren Lösungsmittel aufgelöst wird.

Beispiel

2,5 g Hexachloroplatinat werden in 120 ml Metanol gelöst. In einer Eindampfschale werden 100 g nichtstöchiometrisches Titanoxid mit Korngröße $-100 + 37 \text{ mym}$ abgewogen. Dann wird zu diesem Titanoxid die Lösung zugegeben und anschließend wird unter ständigem Rühren über einem Wasserbad das Metanol abgedampft. Wenn das Pulver fast trocken ist, wird in einem Trockenschrank weitergetrocknet bei einer Temperatur von 105°C . Nach zwei Stunden wird das Pulver dann aus dem Ofen genommen und mit einem Mörser leicht zerkleinert, so daß das entstandene Konglomerat wieder auf ursprüngliche Korngröße gebracht wird. Jetzt wird das Pulver in einem Tiegel im Muffelofen auf 550°C 4 Stunden lang erhitzt. Wenn das Pulver aus dem Ofen kommt und abgekühlt ist, wird es mit einem Mörser leicht gemahlen bis zur ursprünglichen Korngröße. Dann wird das Pulver gesiebt und mit Korngröße $-100 + 37 \text{ mym}$ als Spritzpulver zur Beschichtung benutzt.

Ein Stahlzylinder mit einem Durchmesser von etwa 200 bis 400 mm und einer Länge bis etwa 2000 mm wird nach üblicher Vorbehandlung, wie z. B. Sandstrahlen mittels eines Plasmabrenners, Typ F 4 (Firma Plasmatechnik), mit dem aktivierten Pulver, d. h. Titanoxid mit daran angelagertem Platin beschichtet. An Stelle von Platin wurde auch Iridium oder Ruthenium auch als Oxid mit dem Ventilmetalloxid gemischt und gleichmäßig verteilt angelagert. Auch die anderen Edelmetalle der Platingruppe und Gold und Silber sind geeignet. Sie erfüllen ebenfalls die Bedingung gut elektrisch leitend und elektrochemisch aktiv zu sein, was auch für die erwähnten Oxide der Platinmetallgruppe gilt. Die elektrische Leitfähigkeit steigt in der Regel mit zunehmendem Prozentgehalt an Edelmetall in dem vermischten bzw. verbundenen Pulver: Matrix plus aktive Teilchen. Andererseits wird man wegen des hohen Preises der Edelmetalle versucht sein, den Anteil zu begrenzen. Das Ventilmetalloxid ist üblicher Art, z. B. wie das käuflich erhältliche Titanoxid unter dem Handelsnamen «Amperit» (Firma Starck).

Die Bedingungen des Plasmaspritzverfahrens waren Stromstärke 400 A, Spannung 70 Volt, Plasmagas Stickstoff 26 l pro Minute, Wasserstoff 2 l pro Minute, Spritzabstand 150 mm.

An Stelle des Plasmaspritzverfahrens kann auch ein übliches Lichtprobenspritzverfahren angewendet werden.

Auf der Spritzschicht wird dann eine Kupferschicht galvanisch niedergeschlagen, z. B. mit einem Elektrolyt der $0,5 \text{ N-Kupfersulfatlösung}$ in 5 % Schwefelsäure enthält. Die Elektrolysebe-

dingungen wurden wie folgt gewählt:

Temperatur: Raumtemperatur 20°C

Stromstärke: 100 A/m^2

Zeit der Elektrolyse: kathodisch 20 Min. anodisch 25 Min.

Die gewählte Herstellung hat die in der Beschreibung erwähnten Vorteile gebracht.

Für den Erfolg maßgebend sehen es die Erfinder vor allem an, daß die elektrochemisch aktiven Teilchen vor dem Aufbringen durch eines der erwähnten thermischen Spritzverfahren mit dem im jeweiligen Elektrolyten inerten und elektrisch leitenden Matrixmaterial verbunden ist.

In der beigefügten Zeichnung ist eine Druckwalze in Verbundkörperbauweise dargestellt, die einen Träger 1 und eine Schicht 2 aufweist, welche gemäß dem Hauptanspruch zusammengesetzt ist.

Patentansprüche

1. Tiefdruckzylinder mit einem metallischen Grundkörper und zumindest einer galvanisch niedergeschlagenen, elektrisch leitenden Schicht, in die die Druckform eingebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Grundkörper eine chemisch inerte, elektrochemisch aktive Teilchenverbundschicht gebildet ist aus einer Matrix von unterstöchiometrischem Titanoxid der Form TiO_{2-x} , wobei $x = 0,04$ bis $0,06$ beträgt, mit in regelmäßiger Verteilung daran angelagerten Edelmetallteilchen der Platin-Gruppe.

2. Tiefdruckzylinder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetallteilchen Platinteilchen sind.

3. Tiefdruckzylinder nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß an die Matrix-Schicht die Platinteilchen in einer Menge von $0,1$ bis 10% , vorzugsweise 1 bis 5% , bezogen auf die Matrixmasse, angelagert sind.

4. Tiefdruckzylinder nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht gegenüber dem Betriebs-Elektrolyten dicht ist und ihre Dicke $50 \text{ }\mu\text{m}$ bis 1 mm beträgt, insbesondere zwischen 50 und $150 \text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise etwa zwischen 80 und $120 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung eines Tiefdruckzylinders, bei dem auf einen Träger eine Schicht aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung der Schicht zunächst inerte, elektrisch leitende Teilchen aus unterstöchiometrischem Titanoxid der Form TiO_{2-x} , wobei $x = 0,04$ bis $0,06$ beträgt, bereitgestellt werden, an die dann elektrochemisch aktive Teilchen der Platingruppe angelagert werden und daß die so erhaltenen Verbundteilchen durch ein thermisches Spritzverfahren auf den Träger aufgebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als thermisches Spritzverfahren ein Plasmaspritzverfahren verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als thermisches Spritzver-

fahren ein Lichtbogenspritzverfahren verwendet wird.

Claims

1. Intaglio cylinder comprising a metal base member and at least one galvanically deposited electrically conductive layer into which is inset the printing block or plate, characterised in that the base member has thereon a chemically inert and electrochemically active composite particle layer formed from a matrix of sub-stoichiometric titanium oxide in the form TiO_{2-x} , $x = 0.04$ to 0.06 , with particles of precious metals of the platinum group being deposited thereon in uniform distribution.

2. Intaglio cylinder according to claim 1, characterised in that the precious metal particles are platinum particles.

3. Intaglio cylinder according to claim 2, characterised in that the platinum particles are deposited on the matrix layer in a quantity of 0.1 to 10% , preferably 1 to 5% , related to the matrix composition.

4. Intaglio cylinder according to one of the claims 1 to 3, characterised in that the layer is dense with respect to the operating electrolyte and that its thickness amounts to between $50\text{ }\mu\text{m}$ and 1 mm , in particular to 50 to $150\text{ }\mu\text{m}$, and preferably between say 80 and $120\text{ }\mu\text{m}$.

5. Method for production of an intaglio cylinder, in which a layer is placed on a carrier, characterised in that inert electrically conductive particles of sub-stoichiometric titanium oxide of the form TiO_{2-x} , with $x = 0.04$ to 0.06 , are initially prepared, which then have deposited on them electrochemically active particles of the platinum group, and that the composite particles so obtained are deposited on the carrier by means of a heat spraying process, for forming the layer.

6. Method according to claim 5, characterised in that a plasma jet method is utilised as a heat spraying process.

7. Method according to claim 5, characterised in that an arc deposition method is utilised as a heat spraying process.

Revendications

1. Cylindre d'impression en creux ayant un corps métallique de support et au moins une couche électriquement conductrice, déposée par électrolyse, dans laquelle est placé le cliché, caractérisé en ce qu'une couche composite de particules électrochimiquement active, chimiquement inerte d'une gangue d'un oxyde de titane sous-stœchiométrique de la forme TiO_{2-x} , où $x = 0,04$ à $0,06$, avec des particules de métal noble du groupe du platine fixées à celle-ci en distribution régulière, est formée sur le corps de support.

2. Cylindre d'impression en creux selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de métal noble sont des particules de platine.

3. Cylindre d'impression en creux selon la revendication 2, caractérisé en ce que les particules de platine sont fixées à la couche de gangue en quantité de $0,1$ à 10% , de préférence de 1 à 5% , par rapport à la masse de la gangue.

4. Cylindre d'impression en creux selon une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche est étanche à l'électrolyte opératoire et son épaisseur est de $50\text{ }\mu\text{m}$ à 1 mm , en particulier entre 50 et $150\text{ }\mu\text{m}$, de préférence entre environ 80 et $120\text{ }\mu\text{m}$.

5. Procédé pour la fabrication d'un cylindre d'impression en creux, dans lequel on applique une couche sur un support, caractérisé en ce que pour la formation de la couche, on prépare d'abord des particules inertes électriquement conductrices d'oxyde de titane sous-stœchiométrique de la forme TiO_{2-x} , où $x = 0,04$ à $0,06$, auxquelles on fixe ensuite des particules électrochimiquement actives du groupe du platine, et en ce que les particules composites ainsi obtenues sont appliquées sur le support par une technique de pulvérisation thermique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise comme technique de pulvérisation thermique une technique de pulvérisation par plasma.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise comme technique de pulvérisation thermique une technique de pulvérisation à l'arc électrique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4

0 054 165

