(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 4 067 537 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.10.2022 Patentblatt 2022/40

(21) Anmeldenummer: **21166008.9**

(22) Anmeldetag: **30.03.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25D 3/12 *(2006.01)* ***C25D 3/30*** *(2006.01)*
C25D 3/32 *(2006.01)* ***C25D 3/60*** *(2006.01)*
C25D 7/04 *(2006.01)* ***B44B 5/00*** *(2006.01)*
B41N 3/00 *(2006.01)* ***B41F 13/10*** *(2006.01)*
B41F 13/11 *(2006.01)* ***B44B 5/02*** *(2006.01)*
B44C 1/22 *(2006.01)*

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25D 7/04; B41F 13/10; B41F 13/11; B41N 1/20; B41N 3/003; B44B 5/026; C25D 3/12; C25D 3/30; C25D 3/32; C25D 3/60; B44C 1/225

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Matthews International GmbH**
47059 Duisburg (DE)

(72) Erfinder: **Meyer Patrick René**
47259 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: **Angerhausen, Christoph**
Boehmert & Boehmert
Anwaltspartnerschaft mbB
Pettenkoferstrasse 22
80336 München (DE)

(54) VERFAHREN FÜR DIE HERSTELLUNG EINES BESCHICHTETEN TIEFDRUCK- ODER PRÄGEZYLINDERS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung eines beschichteten Tiefdruckoder Prägezylindern, wobei das Verfahren das dreidimensionale Strukturieren eines Metallmantels eines Zylinderrohlings und anschließend daran das galvanische Beschichten einer bei dem Strukturieren erzeugten dreidimensionalen Struktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die dreidimensionale Struktur bei dem galvanischen Beschichten mit einer Zinn-Nickel-Schicht in einem elektrolytischen Bad aufweisend eine wässrige Lösung von einem Nickelsalz, einem Zinnsalz, einem wasserlöslichen Ammoniumsalz und Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid beschichtet wird. Es wird weiterhin ein entsprechender Tiefdruck- oder Prägezylinder beschrieben.

EP 4 067 537 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung geht aus von einem Verfahren für die Herstellung eines beschichteten Tiefdruck- oder Prägezylinders, das das dreidimensionale Strukturieren eines Metallmantels eines Zylinderrohlings und anschließend daran das galvanische Beschichten einer bei dem Strukturieren erzeugten dreidimensionalen Struktur bzw. der gesamten Oberfläche des Mantels einschließlich der dreidimensionalen Struktur aufweist. Ein derartiges Verfahren ist aus der DE 10 2005 053 168 B4 bekannt.

[0002] Das Strukturieren kann beispielsweise das Gravieren eines unbeschichteten oder beschichteten Metallmantels des Zylinderrohlings aufweisen. Die galvanische Beschichtung hat insbesondere die Funktion, den Metallmantel vor Korrosion zu schützen und ihn beziehungsweise seine dreidimensionale Struktur gegenüber Verschleiß beständig zu machen. Besonders etabliert haben sich daher galvanisch abgeschiedene Chromschichten, die unter Verwendung eines elektrolytischen Bades aufgebracht wurden, das Chromtrioxid in wässriger Lösung aufweist. Chromtrioxid gilt jedoch als stark gesundheits- und umweltgefährdend und unterliegt nach der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung) strengen Zulassungsbeschränkungen.

[0003] Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, das eingangs beschriebene Verfahren derart weiterzuentwickeln, dass es die Verwendung von Chromtrioxid zur Bereitstellung einer korrosions- und verschleißmindernden Beschichtung für einen Tiefdruck- oder Prägezylinder verzichtbar macht.

[0004] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Der nebengeordnete Anspruch 12 betrifft einen entsprechenden Tiefdruck- oder Prägezylinder. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind jeweils Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0005] Demgemäß ist bei dem Verfahren vorgesehen, dass die dreidimensionale Struktur bei dem galvanischen Beschichten mit einer Zinn-Nickel-Schicht in einem elektrolytischen Bad aufweisend eine wässrige Lösung von einem Nickelsalz, einem Zinnsalz, einem wasserlöslichen Ammoniumsalz und einem wasserlöslichen Ammoniumsalz und Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid beschichtet wird. Es hat sich herausgestellt, dass bei der galvanische Beschichtung von Tiefdruck- oder Prägezylindern, bei denen der Mantel häufig zumindest größtenteils aus einem ggf. beschichteten (niedriglegierten) Stahl besteht, unter Anwendung des zuvor beschriebenen elektrolytischen Bads die für Tiefdruck- oder Prägezylinder erforderlichen mechanischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der erzielbaren Härte und Scherfestigkeit der auf der Strukturierung aufgebrachten Zinn-Nickel-Schicht, erreicht werden können, sodass ein vollfunktionsfähiger Ersatz für die im Stand der Technik verbreiteten galvanisch aufgebrachten Chrombeschichtungen gefunden wurde.

[0006] Der Metallmantel kann beispielsweise ein Stahlmantel aus einem niedriglegiertem Stahl sein. Der Metallmantel kann vor dem galvanischen Beschichten bereits mindestens eine (galvanische) Vorbeschichtung aufweisen. Die Vorbeschichtung kann insbesondere eine Beschichtung aus einem einzigen chemischen Element oder eine legierte Beschichtung sein, welche sich von der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebrachten Zinn-Nickel-Schicht unterscheidet. Die bereits vorhandene galvanische Schicht kann beispielsweise eine Nickelschicht, eine Zinkschicht, eine Zinnschicht, eine Bronzeschicht, eine Kupferschicht, eine Messingschicht, oder eine Kombination dieser sein.

[0007] Das Nickelsalz kann Nickelchlorid und/oder das Zinnsalz kann Zinn(II)-Chlorid und/oder das wasserlösliche Ammoniumsalz kann Ammoniumhydrogendifluorid sein.

[0008] Das elektrolytische Bad kann 0,1-100 g/l, vorzugsweise 20 - 60 g/l und besonders bevorzugt 25 - 35 g/l Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid aufweisen.

[0009] Das Nickelsalz kann 150 - 400g/l, vorzugsweise 250 - 350 g/l und besonders bevorzugt 310 - 330 g/l Nickelchlorid aufweisen.

[0010] Das Zinnsalz 10 - 100 g/l, vorzugsweise 40 - 70 g/l und besonders bevorzugt 50 - 60 g/l Zinn(II)-chlorid aufweisen.

[0011] Das Ammoniumsalz kann 1 - 150 g/l, vorzugsweise 40 - 70 g/l und besonders bevorzugt 50 - 60 g/l Ammoniumbifluorid aufweisen.

[0012] Das elektrolytische Bad kann bei dem galvanischen Abscheiden einen pH-Wert von 2-4 und vorzugsweise einen pH-Wert von 2,5 bis 3 aufweisen.

[0013] Das elektrolytische Bad kann bei dem galvanischen Abscheiden eine Temperatur von 60-75°C und vorzugsweise eine Temperatur von 72 bis 75 °C aufweisen.

[0014] Eine Stromdichte durch das elektrolytische Bad kann bei dem galvanischen Abscheiden 0,5-3 A/dm^2 und vorzugsweise 0,8-1,5 A/dm^2 betragen.

[0015] Bei dem galvanischen Abscheiden kann als Anodenmaterial Zinn oder Nickel bzw. eine Zinnanode oder eine Nickelanode verwendet werden.

[0016] Das dreidimensionale Strukturieren des Mantels kann das Gravieren oder das Prägen des Mantels aufweisen.

[0017] Gemäß einem anderen Aspekt wird ein Tiefdruck- oder Prägezylindern beschrieben, der nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt worden sein kann. Der Tiefdruck- oder Prägezylinder kann einen dreidimensional strukturierten Mantel mit einem Relief aus Erhebungen und Vertiefungen zwischen benachbarten Erhebungen aufweist, wobei das Relief eine äußere Beschichtung aus einer Zinn-Nickel-Legierung aufweist.

[0018] Die äußere Beschichtung kann demnach eine galvanisch aufgebrachte Beschichtung sein. Die Zinn-Nickel-Schicht kann eine Zusammensetzung von ungefähr 65 Gew.-% Zinn und ca. 35 Gew.-% Nickel aufwei-

sen. Die Zinn-Nickel-Schicht kann eine Vickers-Härte von mindestens HV 750, bestimmt nach DIN EN ISO 4516, aufweisen. Insbesondere kann die Zinn-Nickel-Schicht eine Vickers-Härte von mehr als HV 1000 aufweisen. Die Zinn-Nickelschicht kann nach dem zuvor beschriebenen Verfahren galvanisch auf dem strukturierten Mantel des Tiefdruck- oder Prägezylinders aufgebracht worden sein.

[0019] Außer der galvanischen Abscheidung sind keine weiteren Verfahrensschritte erforderlich, um die Zinn-Nickel-Schicht mit einer Vickers-Härte von mindestens 750 auf dem Mantel auszubilden. Insbesondere ist kein gesonderter Temper-Schritt nach dem galvanischen Beschichten erforderlich.

[0020] Das Massenverhältnis von Zinn zu Nickel in der Beschichtung kann 2:1 betragen.

[0021] Es hat sich herausgestellt, dass durch die Zugabe von Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid in das elektrolytische Bad die abgeschiedenen Zinn-Nickel-Schicht geringere innere Spannungen (Stress) und damit die Schichten ein verbessertes abrassives Verhalten aufweisen.

[0022] Galvanisch abgeschiedene Zinn-Nickel-Legierungen verfügen über eine hohe Korrosionsbeständigkeit und Härte. Bei der galvanischen Abscheidung von Zinn-Nickel entsteht eine intermetallische Verbindung mit einer Legierung, die eine Zusammensetzung von ca. 65 Gew.-% Zinn und rund 35 Gew.-% Nickel aufweist.

[0023] Die Härte von konventionell hergestellten Zinn-Nickel-Legierungsschichten liegt zwischen 600 und 700 HV. Galvanisch abgeschiedene Zinn-Nickel-Schichten zeigen eine Abhängigkeit von der Elektrolytbasis des galvanischen Bades, wobei die Zugabe von Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid bei vergleichbaren Stromdichten zu der Ausbildung von Schichthärten von mehr als 750 HV geführt hat, was auf eine Kornverfeinerung zurückzuführen ist.

[0024] Die Hinzugabe von Ammoniumhydrogendifluorid als das Ammoniumsalz ergibt noch verschleißbeständigere Schichten mit einem besonders niedrigeren Reibwert und einer besonders hohen Haftfestigkeit der Beschichtung auf der dreidimensionalen Struktur.

[0025] Zinn-Nickel-Schichten weisen ihre hohe Korrosionsbeständigkeit durch die Ausbildung eines stabilen Passivfilms bestehend aus Nickelpolystannat in der Form von HO-Ni-O-Sn(OH)O auf. Sie sind beständig gegen starke Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure, und auch gegen chloridhaltige Medien.

[0026] Diese Korrosionsbeständigkeit ist stark abhängig von der Qualität der Beschichtung. Es hat sich herausgestellt, dass erfindungsgemäße Zinnnickelschichten unter Verwendung von Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Zinn-Nickel-Schichten eine deutlich geringere Tendenz zur Ausbildung von Rissen aufweisen bis hin zu völlig rissfrei ausgebildet werden können. Dadurch weisen erfindungsgemäß hergestellte Tiefdruck- oder Prägezylinder eine wesentlich höhere Korrosionsbeständigkeit auf.

Die geringere Tendenz zur Ausbildung von Rissen ist darauf zurückzuführen, dass die Hinzugabe des Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid zur Relaxation von Spannungen in der sich während des galvanischen Prozesses aufbauenden Zinn-Nickel-Schicht führt.

[0027] Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung eines beschichteten Tiefdruck- oder Prägezylindern, wobei das Verfahren das dreidimensionale Strukturieren eines Metallmantels eines Zylinderrohlings und anschließend daran das galvanische Beschichten einer bei dem Strukturieren erzeugten dreidimensionalen Struktur aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dreidimensionale Struktur bei dem galvanischen Beschichten mit einer Zinn-Nickel-Schicht in einem elektrolytischen Bad aufweisend eine wässrige Lösung von einem Nickelsalz, einem Zinnsalz, einem wasserlöslichen Ammoniumsalz und Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid beschichtet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Nickelsalz Nickelchlorid und/oder das Zinnsalz Zinn(II)-Chlorid und/oder das wasserlösliche Ammoniumsalz Ammoniumhydrogendifluorid ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das elektrolytische Bad 0,1-100 g/l, vorzugsweise 20 - 60 g/l und besonders bevorzugt 25 - 35 g/l Natrium-3-oxo-1,2-benzisothiazol-2(3H)-propansulfonat-1,1-dioxid aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem das elektrolytische Bad als das Nickelsalz 150 - 400g/l, vorzugsweise 250 - 350 g/l und besonders bevorzugt 310 - 330 g/l Nickelchlorid aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem das elektrolytische Bad als Zinnsalz 10 - 100 g/l, vorzugsweise 40 - 70 g/l und besonders bevorzugt 50 - 60 g/l Zinn(II)-chlorid aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem das elektrolytische Bad als Ammoniumsalz 1 - 150 g/l, vorzugsweise 40 - 70 g/l und besonders bevorzugt 50 - 60 g/l Ammoniumbifluorid aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorangegangen Ansprüche, bei dem das elektrolytische Bad bei dem galvanischen Abscheiden einen pH-Wert von 2-4 und vorzugsweise einen pH-Wert von 2,5 bis 3 aufweist.

8. Verfahren nach einem der vorangegangen Ansprüche, bei dem das elektrolytische Bad bei dem galvanischen Abscheiden eine Temperatur von 60-75°C und vorzugsweise eine Temperatur von 72 bis 75 °C aufweist.

9. Verfahren nach einem der vorangegangen Ansprüche, bei dem eine Stromdichte durch das elektrolytische Bad bei dem galvanischen Abscheiden 0,5-3 A/dm^2 und vorzugsweise 0,8-1,5 A/dm^2 beträgt.

10. Verfahren nach einem der vorangegangen Ansprüche, bei dem bei dem galvanischen Abscheiden als Anodenmaterial Zinn oder Nickel bzw. eine Zinnanode oder eine Nickelanode verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der vorangegangen Ansprüche, bei dem das dreidimensionale Strukturieren des Mantels das Gravieren oder das Prägen des Mantels aufweist.

12. Tiefdruck- oder Prägezylindern, der einen dreidimensional strukturierten Metallmantel mit einem Relief aus Erhebungen und Vertiefungen zwischen benachbarten Erhebungen aufweist, wobei das Relief eine äußere Beschichtung aus einer Zinn-Nickel-Legierung aufweist.

13. Tiefdruck- oder Prägezylinder nach Anspruch 12, bei dem das Massenverhältnis von Zinn zu Nickel in der Beschichtung 2:1 beträgt.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 21 16 6008

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 102 14 989 A1 (FROMMEYER GEORG [DE]; MARQUARDT WINFRIED [DE]) 30. Oktober 2003 (2003-10-30)	12	INV. C25D3/12 C25D3/30
A	* Ansprüche 1, 10 *	1-11,13	C25D3/32 C25D3/60
A	EP 1 586 465 A1 (GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE]) 19. Oktober 2005 (2005-10-19) * Ansprüche 1,6 *	1-13	C25D7/04 B44B5/00 B41N3/00 B41F13/10
A	DE 10 2015 211685 A1 (DR -ING MAX SCHLÖTTER GMBH & CO KG [DE]) 2. Juni 2016 (2016-06-02) * Ansprüche 1-13 *	1-13	B41F13/11 B44B5/02 ADD. B44C1/22
A	EP 3 259 383 B1 (DR ING MAX SCHLOETTER GMBH & CO KG [DE]) 2. Oktober 2019 (2019-10-02) * Ansprüche 1-13 *	1-13	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

C25D
B44F
B44B
B41C
B41N
B41L
B41F
B44C

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	14. September 2021	Pircher, Ernst

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 21 16 6008

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-09-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10214989 A1	30-10-2003	KEINE	
EP 1586465 A1	19-10-2005	AT 490095 T	15-12-2010
		DE 102004019187 A1	10-11-2005
		EP 1586465 A1	19-10-2005
DE 102015211685 A1	02-06-2016	KEINE	
EP 3259383 B1	02-10-2019	DE 102015202910 A1	18-08-2016
		DK 3259383 T3	28-10-2019
		EP 3259383 A1	27-12-2017
		ES 2753775 T3	14-04-2020
		PL 3259383 T3	31-03-2020
		SI 3259383 T1	31-12-2019
		WO 2016131916 A1	25-08-2016

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- DE 102005053168 B4 **[0001]**