

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer **0 011 771**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
10.06.81

(51)

Int. Cl.³ **C 25 D 11/18**

(21)

Anmeldenummer **79104486.0**

(22)

Anmeldetag **14.11.79**

(54)

Eloxierte Aluminiumwalzen mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit und Verfahren zu deren Herstellung.

(30)

Priorität **25.11.78 DE 2851153**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.80 Patentblatt 80/12

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung
10.06.81 Patentblatt 81/23

(84)

Benannte Vertragsstaaten
BE CH DE FR GB IT

(56)

Entgegenhaltungen
DE-C-882 178
US-A-1 988 012

(73)

Patentinhaber **AGFA-GEVAERT** Aktiengesellschaft,
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72)

Erfinder **Meyer, Rudolf, Dr., Carl-Rumpff-Strasse 25,**
D-5090 Leverkusen (DE)
Erfinder **Koepke, Günther, Dr., Am Hahnenberg 41,**
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder **Hourticolon, Roland, Karl-Huschens-Strasse 13,**
D-5653 Leichlingen 1 (DE)

EP 0 011 771 B1

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).

Eloxierte Aluminiumwalzen mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit
und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft Aluminiumwalzen mit einer bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit verbesserten eloxierten Oberfläche, sowie ein Verfahren um eloxierte Aluminiumoberflächen, insbesondere die Oberfläche von Transport- und Führungswalzen elektrisch leitfähig zu machen.

5 Zum Transport bahnförmiger Materialien aus Papier oder Kunststoffolie in Bearbeitungsmaschinen werden im allgemeinen Metallwalzen verwendet. Häufig werden Stahlwalzen eingesetzt, deren Oberflächen zur Verminderung unerwünschten Abriebs oder zum Schutz von Oxidation hart verchromt sind. Zum Schutz empfindlicher Materialien vor Schrammen werden die verchromten Walzen hochglanzpoliert.

10 Diese so hergestellten Walzen haben den Nachteil, daß sie sehr schwer und somit mit einem großen Trägheitsmoment belastet sind. Beim Anfahren oder Abbremsen der Bearbeitungsmaschine oder -vorrichtung laufen diese Walzen nach und verschrammen dadurch, auch wenn sie poliert sind, die Oberflächen des Bahnmaterials. Eine Hartverchromung mit anschließendem Hochglanzpolieren der Oberflächen ist außerdem sehr teuer. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese schweren Walzen durch Leichtmetallwalzen zu ersetzen. Besonders geeignet sind eloxierte Aluminiumwalzen. 15 Der Eloxiervorgang, also das Aufbringen der äußerst harten Al_2O_3 -Schicht (Korund) macht die Walzenoberfläche hoch verschleißfest, so daß ein ideales Walzenmaterial entsteht. Die Eloxalschicht hat allerdings den Nachteil, nicht mehr metallisch leitend, sondern im Gegenteil hoch isolierend zu sein. Durch diese Eigenschaft verliert das ansonsten ideale Walzenmaterial fast jede praktische Bedeutung für die Führung und den Transport von Papier-, Film- oder Folienbahnen. Durch den 20 Kontakt der Bahnen mit der Walzenoberfläche und das wieder Lösen von den Walzen und durch die damit verbundene Reibung entstehen elektrische Aufladungen der Bahnen und Entladungen als Blitze. Die Handhabung derart aufgeladener Kunststoffolien ist schwierig und unangenehm.

Völlig unzureichend ist die Verwendung eloxierter Aluminiumwalzen zum Transport oder zur Führung photographischer Film- oder Papierbahnen, da die mit Aufladung und Entladung 25 verbundenen Leuchterscheinungen eine Vorbelichtung der photographischen Schichten verursachen und diese unbrauchbar machen.

Es ist bekannt, daß beim Aufbringen einer Eloxalschicht elektrisch oxydiertes Aluminium auf eine Aluminiumoberfläche, was gewöhnlich in Bädern durch anodische Oxydation geschieht, die Eloxalschicht nicht völlig ohne Struktur aufwächst, sondern daß auf Grund des Stromdurchflusses in 30 der wachsenden Al_2O_3 -Schicht Kanäle und Poren von wenigen μm Breite und Durchmesser erhalten bleiben, die je nach Bad und elektrischen Bedingungen verschieden sind. Diese Vorgänge werden in der Literatur beschrieben, z. B. von M. Schenk in »Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation (Verlag A. Francke, AG, Bern, 1948) oder von A. Jenny in »Die elektrodische Oxydation des Aluminiums (Verlag Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1938).

35 Es ist auch bekannt, die Kanäle nach dem Eloxierprozeß zu verschließen, z. B. durch Kochen in Wasser. Eine andere bekannte Möglichkeit ist, die Kanäle oder Poren dazu zu benutzen, das gebildete Al_2O_3 einzufärben. Darauf beruht die außerordentliche Variabilität der Farbnuancen von eloxierten Aluminium. Derartige Verfahren sind in der Literatur zu finden, die die Färbemöglichkeiten von eloxiertem Aluminium mit Metallsalzen beschreibt.

40 So berichten Hübner/Schiltknecht 1961 in »Praxis der anodischen Oxydation« (Aluminium-Verlag Düsseldorf) über anorganische Färbungen mittels Metallsalzen und deren Umsetzung in fein verteilte Niederschläge von reinen Metallen, z. B. eine gelbe Färbung durch Kupfer oder braune Färbung durch Silber.

45 Die Verfasser beschreiben auch ein Verfahren nach welchem in die Poren der Eloxalschicht lichtempfindliches Silberhalogenid eingelagert und damit die Möglichkeit geschaffen wird, durch Belichtung und Entwicklung photographisch relativ unempfindliche, aber mechanisch sehr stabile photographische Bilder herzustellen.

Eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit so behandelter Aluminiumoberflächen wurde in keinem Fall beobachtet.

50 Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, die elektrische Leitfähigkeit von Eloxalschichten auf Aluminiumwalzen zu verbessern und damit eine elektrostatische Aufladung des Bahnmaterials, das mit diesen Walzen befördert wird, zu unterdrücken.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in die vorher gereinigten Poren der eloxierten Aluminiumoberflächen Metallsalze eingelagert werden, die Metallsalze zu Metall reduziert 55 werden und so eine elektrisch leitende Verbindung der eloxierten Außenoberfläche mit der metallischen darunter liegenden Aluminiumoberfläche geschaffen wird.

Als in die Kanäle oder Poren der Eloxalschicht einzulagernde Metalle geeignet sind nicht oder wenig korrodierende Metalle wie z. B. Gold, Silber, Kupfer, Chrom, Wolfram, Molybdän oder die Metalle der VIII. Gruppe des Periodensystems. Vorzugsweise kommen Metalle in Frage, die eine gute elektrische 60 Leitfähigkeit besitzen und sich relativ schwer zu einer weniger gut leitenden Verbindung oxydieren lassen.

Eine besonders gute metallische elektrisch leitende Verbindung der äußeren Oberfläche mit der

Metalloberfläche des Walzenkörpers wird dadurch erreicht, daß den Metallsalzlösungen Netzmittel zugesetzt werden, die das Eindringen der Metallsalzlösungen fördern.

Es hat sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, die eloxierten Oberflächen vor der Behandlung mit einer wäßrigen tensidhaltigen Reinigungslösung in einem Ultraschallbad zu behandeln.

Für den Fachmann war es überraschend, daß durch das relativ einfache und preiswerte Verfahren der Erfindung, der Oberflächenwiderstand eloxierter Aluminiumwalzen von $10^{12} \Omega$ auf $1-100 \Omega$ herabgesetzt werden konnte. Die Leitfähigkeit der eloxierten Aluminiumoberfläche wurde also drastisch erhöht, so daß die oben erwähnten Nachteile der Kontakt-Aufladung von Walzenoberflächen und Bahnmaterialien beseitigt oder auf ein Minimum reduziert wurden. Mit gutem Erfolg können die in erfindungsgemäßer Weise ausgerüsteten Walzen zum Transport photographischer Papiere und Filme verwendet werden, denn bei einem Oberflächenwiderstand von $1-100 \Omega$ der Walzen treten keine Funkenentladungen (sogenanntes Verblitzen) mehr auf.

Es ist mit den üblichen Reinigungs- oder Fettlösungsmitteln, mit denen solche Walzen üblicherweise behandelt werden, nicht möglich, die Metalle aus den Poren oder Kanälen zu entfernen, so daß eine dauerhafte gut leitende Verbindung entsteht.

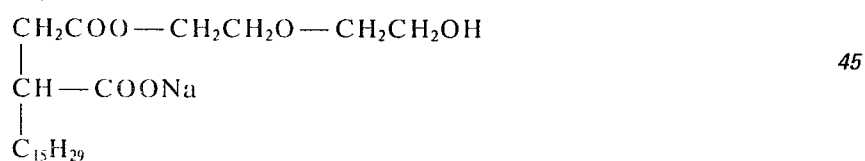
Eine wichtige Maßnahme vor der erfindungsgemäßen Behandlung einer eloxierten Aluminiumwalze ist die gründliche Reinigung der eloxierten Oberfläche, um evtl. verschmierte Poren oder Kanäle zu öffnen. Besonders bewährt hat sich hierzu ein Ultraschallbad mit einer Reinigungslösung bei 80°C , eine anschließende Spülung in Wasser und gründliche Trocknung. Zur Reinigung der Oberfläche im Ultraschallbad wird die Aluminiumwalze in die Reinigungsflüssigkeit eingetaucht und das Bad der Wirkung einer Ultraschallquelle ausgesetzt.

Für diesen Zweck sind alle im Handel erhältlichen wasserlöslichen Reinigungsmittel geeignet. Solche Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen waschaktive Substanzen wie z. B. Alkylbenzolsulfonate und Fettalkohole und gegebenenfalls geringe Mengen Fettsäureäthandiamid, sie enthalten weiter Phosphate wie z. B. Pyrophosphat und Tripolyphosphat, sonstige anorganische Salze wie Natriumsulfat und evtl. Natriumchlorid, gelegentlich auch Natriumsilikate, Borax und Soda. Sie können neben den genannten waschaktiven ferner Substanzen, vorwiegend nichtionogene Verbindungen insbesondere die Additionsprodukte von Äthylenoxyd an Fettalkohole oder Alkylphenole und die Klarheit fördernde hydrotrope Zusätze wie Harnstoff, Alkohole oder andere organische Lösungsmittel enthalten. Die erfindungsgemäß verwendeten Reinigungsmittel werden im folgenden als »tensidhaltige Reinigungsflüssigkeiten« bezeichnet.

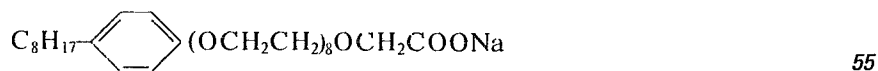
Als Beispiele seien genannt eine 33%ige wäßrige Lösung der Natriumsalze von Oxystearylsulfat und Oleylmethyltaurin, eine Trikaliumphosphat, Polyphosphat und Natriumlaurylsulfat enthaltende wäßrige Lösung oder eine 50%ige wäßrige Lösung von Benzyl dodecylmethylammoniumchlorid.

Um optimale Leitfähigkeit zu erreichen ist es erforderlich, die Poren und Kanäle, die im Bereich von μm und sehr klein sind, bis zum Grund hin mit Metallsalzen zu füllen und anschließend eine möglichst vollständige Reduktion der Metallsalze zu Metallen zu erreichen. Dies wird durch den Zusatz von Netzmitteln zu den Metallsalzlösungen und den Reduktionslösungen unterstützt.

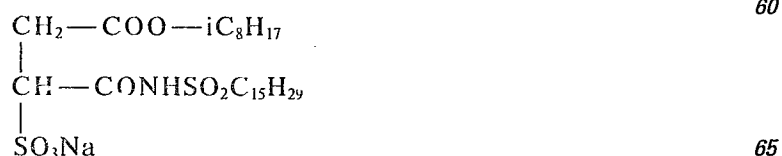
Als Netzmittel können außer Saponin auch andere oberflächenaktive Verbindungen verwendet werden. Beispielhaft seien Netzmittel genannt, die Äthylenoxideinheiten neben Carboxylgruppen enthalten, wie die Verbindungen



oder

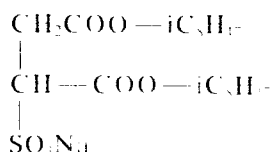


weiter Bernsteinsäurederivate wie die Netzmittel



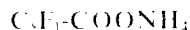
oder

5



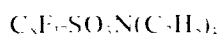
10

oder auch anionische Netzmittel vom perfluorierten Typ, wie z.B. die Verbindungen



15

oder



20

Weitere, im Zusammenhang mit der Erfindung geeignete fluorhaltige Netzmittel werden in der BE-PS 742 680 und in den DE-OS 1 942 665 und 1 950 121 beschrieben.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. Prozentangaben bedeuten, wenn nicht anders vermerkt, Gewichtsprozent.

25

Beispiel 1

Eine Aluminiumplatte mit einer in bekannter Weise hergestellten 70 µm dicken Harteloxalaufgabe wird mit einer 33%igen wäßrigen Lösung der Natriumsalze von Oxystearylsulfat und Oleylmethyltaurin bei 80° C in einem Ultraschallbad gereinigt, anschließend in Wasser gespült und getrocknet.

30

Mit einem Pinsel wird eine 30%ige wäßrige H_2PtCl_6 -Lösung aufgetragen und getrocknet. Anschließend wird das Platinsalz mit Hilfe einer gesättigten wäßrigen SnCl_2 -Lösung reduziert. Dieser Vorgang kann mehrmals wiederholt werden. Der Oberflächenwiderstand der trockenen Platte sinkt durch die Behandlung von $10^{12} \Omega$ auf 95Ω .

35

Beispiel 2

Die Reinigung der eloxierten Aluminiumplatte und der Metallsalzauftrag erfolgen wie in Beispiel 1 angegeben. Die Reduktion wird mit einer 2%igen Phenidonlösung in Aceton durchgeführt. Als Netzmittel werden 3 cm³ pro Liter Phenidonlösung einer 4%igen wäßrigen Lösung der Verbindung der Formel $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ zugesetzt.

40

Beispiel 3

In Abwandlung des Beispiels 1 wird als Metallsalzlösung eine wäßrige 1n HAuCl_4 -Lösung mit 5 cm³ pro Liter einer 10%igen wäßrigen Saponinlösung verwendet. Die Reduktion erfolgt mit 4%iger wäßriger Hydrazinlösung.

45

50

Beispiel 4

In Abwandlung des Beispiels 1 wird als Metallsalzlösung eine 15%ige wäßrige Na_2PdCl_4 -Lösung mit 3 cm³ pro Liter einer 4%igen wäßrigen Lösung des Netzmittels der Formel $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ verwendet.

55

Die Reduktion erfolgt mit einer 2%igen Phenidonlösung in Aceton.

Beispiel 5

60

Eine gesättigte wäßrige AgNO_3 -Lösung mit 3 cm³ pro Liter einer 4%igen wäßrigen Lösung des Netzmittels der Formel $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wird mehrmals auf die nach Beispiel 1 hergestellte Eloxalschicht aufgetragen. Die Reduktion erfolgt mit einer Mischung 1 : 1 von 2%iger Phenidonlösung in Aceton mit 4%iger wäßriger Hydrazinlösung. Die Reduktionslösung enthält 3 cm³ pro Liter der 4%igen wäßrigen Lösung des Netzmittels der Formel $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

65

Beispiel 6

Eine gesättigte wäßrige AgNO_3 -Lösung mit 3 Gew.-% pro Liter einer 10%igen wäßrigen Lösung des Netzmittels Saponin wird auf die Eloxalschicht entsprechend Beispiel 1 aufgetragen. Anschließend wird in einer wäßrigen 2 n NaCl-Lösung gebadet. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Dann wird folgende Reduktionslösung eingesetzt: 5

Lösung 1	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	100 g	
	H_2O	400 cm ³	
Lösung 2	FeSO_4	100 g	10
	Citronensäure	1 g	
	H_2O	300 cm ³	

Es werden 4 Volumenteile der Lösung 1 und 1 Volumenteil der Lösung 2 gemischt und 5 Volumenteile Wasser zugefügt. Das Gemisch läßt man 5 Minuten bei 20°C auf die Eloxalschicht einwirken. 15

Beispiel 7

Die entsprechend Beispiel 1 behandelte Eloxalschicht wird mehrmals mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Chromalaun gebadet. Die Reduktion erfolgt anschließend mit 2%iger wäßriger Hydrazinlösung. 20

Beispiel 8

Eine gesättigte wäßrige CuCl_2 -Lösung wird auf die Eloxalschicht des Beispiels 1 gebracht und anschließend mit 2%iger wäßriger Hydrazinlösung reduziert. 25

Beide Lösungen enthalten 5 cm³ pro Liter einer 10%igen wäßrigen Saponinlösung als Netzmittel, um zu gewährleisten, daß die Lösungen der Metallsalze und die Reduktionsmittel bis zum Grunde der Poren und Kanäle der Eloxalschicht auf das metallische Aluminium vordringen können. 30

Die nach den Beispielen hergestellten leitfähigen Schichten auf den Außenseiten der Eloxalschichten haben Oberflächenwiderstände zwischen 1 Ω und 100 Ω je nach Behandlungszeit, Wiederholung der Behandlung und Netzmittelmenge.

Die Messung der Oberflächenwiderstände wurde nach DIN 53 482, Methode A, bei 20°C und 60% relativer Luftfeuchte durchgeführt. 35

Patentansprüche

1. Aluminiumwalze mit eloxierter poröser Oberfläche für den Transport und/oder die Führung von elektrisch aufladbaren blatt- oder bandförmigen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß in den Poren der eloxierten Oberfläche nicht oder wenig korrodierende Metalle eingelagert sind. 40

2. Aluminiumwalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren der eloxierten Oberfläche ein Metall aus der Gruppe Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Wolfram, Molybdän oder der VIII. Gruppe des periodischen Systems enthalten. 45

3. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumwalzen, mit eloxierter poröser Oberfläche, die eine verbesserte Oberflächenleitfähigkeit besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Walze zunächst mit einer wäßrigen tensidhaltigen Reinigungsflüssigkeit gereinigt wird, die so gereinigte poröse Oberfläche mit einer wäßrigen Metallsalzlösung getränkt und die Oberfläche danach mit der wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels für das Metallsalz behandelt wird. 50

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Walze zur Reinigung der Oberfläche in die wäßrige tensidhaltige Reinigungsflüssigkeit eingetaucht und das Bad der Wirkung eines Ultraschallgebers ausgesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Metallsalzlösung ein Netzmittel enthält. 55

6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen von Metallsalzen aus der Gruppe Kupfer, Silber, Gold, Wolfram, Molybdän oder der VIII. Gruppe des periodischen Systems verwendet werden. 60

Claims

1. Aluminium rollers having porous surfaces of anodised oxide for the transport and/or guiding of materials in the form of sheets or bands which are capable of being electrically charged, characterised 65

in that metals which have little or no tendency to corrosion are deposited in the pores of the anodised oxide surface.

2. Aluminium rollers according to Claim 1, characterised in that the pores of the anodised surface contain a metal from the group comprising copper, silver, gold, chromium, tungsten, molybdenum and Group VIII of Periodic System.

3. Process for the manufacture of aluminium rollers having an anodised porous surface with improved surface conductivity, characterised in that the surface of the rollers is first cleaned with an aqueous cleaning liquid containing surface active agent, the cleaned porous surface is then impregnated with an aqueous metal salt solution and the surface is subsequently treated with the aqueous solution of a reducing agent for the metal salt.

4. Process according to Claim 3, characterised in that for cleaning the surface the rollers are immersed in the aqueous cleaning liquid containing surface active agent and the bath is exposed to the action of a source of ultra-sound.

5. Process according to Claims 3 and 4, characterised in that the aqueous metal salt solution contains a wetting agent.

6. Process according to Claims 3 to 5, characterised in that aqueous solutions of metal salts taken from the group comprising copper, silver, gold, chromium, tungsten, molybdenum and Group VIII of the Periodic System are used.

Revendications

1. Rouleau en aluminium à surface poreuse oxydée électrolytiquement pour le transport et/ou le guidage de matières en feuilles ou en bandes pouvant être chargées électriquement, caractérisé en ce que des métaux non corrosifs ou peu corrosifs sont incorporés dans les pores de la surface oxydée électrolytiquement.

2. Rouleau en aluminium suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les pores de la surface oxydée électrolytiquement contiennent un métal choisi parmi le groupe comprenant le cuivre, l'argent, l'or, le chrome, le tungstène et le molybdène, ou un métal du groupe VIII du Tableau Périodique.

3. Procédé de fabrication de rouleaux en aluminium ayant une surface poreuse oxydée électrolytiquement, ces rouleaux ayant une meilleure conductivité superficielle, caractérisé en ce qu'on nettoie tout d'abord la surface des rouleaux avec un liquide de nettoyage aqueux contenant des agents tensio-actifs, on imprègne la surface poreuse ainsi nettoyée avec une solution aqueuse d'un sel métallique, puis on traite cette surface avec la solution aqueuse d'un agent réducteur pour le sel métallique.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que, pour nettoyer sa surface, on plonge le rouleau dans le liquide de nettoyage aqueux contenant des agents tensio-actifs et on expose le bain à l'action d'un générateur d'ultrasons.

5. Procédé suivant les revendications 3 et 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse d'un sel métallique contient un agent mouillant.

6. Procédé suivant les revendications 3 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise des solutions aqueuses de sels de métaux choisis parmi le groupe comprenant le cuivre, l'argent, l'or, le chrome, le tungstène et le molybdène, ou un métal du groupe VIII du Tableau Périodique.