

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81109192.5

(51) Int. Cl.³: **B 41 N 1/06**
B 41 N 1/20

(22) Anmeldetag: 29.10.81

(30) Priorität: 12.12.80 DE 3046757

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

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

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

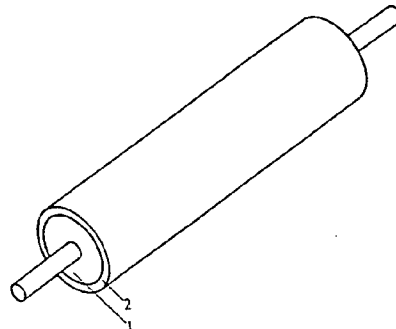
(72) Erfinder: **Fabian, Peter**
Theodor-Heuss-Strasse 4
D-6463 Freigericht 1(DE)

(72) Erfinder: **Müller, Theo**
Doelen 12
B-2170 Wuustwezel(BE)

(74) Vertreter: **Zwergel, Wilhelm et al,**
Heraeusstrasse 12 - 14
D-6450 Hanau / Main(DE)

(54) **Druckwalze in Verbundkörperbauweise.**

(57) Druckwalze in Verbundkörperbauweise, insbesondere mit Mehrschichtenaufbau und Verfahren zu ihrer Herstellung durch bestimmte thermische Spritzverfahren. Auf einem Träger wird eine Schicht aus Verbundkörpern aufgespritzt, die aus einem im jeweiligen Elektrolyten inerten, elektrisch leitenden Matrix-Material, z. B. Ventilmetalloxid besteht, an dem vor dem Aufspritzen elektrochemisch aktive Teilchen aus einem Metall der Platingruppe oder anderem Edelmetall regelmäßig über deren Oberfläche verteilt angelagert wurden.



EP 0 054 165 A2

- 3 -

Hanau, den 2. Dez. 1980
ZPL-Zw/Ft

W. C. Heracus GmbH, Hanau

Patent- und Gebrauchsmusterhilfsanmeldung

"Druckwalze in Verbundkörperbauweise"

Die Erfindung betrifft eine Druckwalze 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.

- 4 -

- 4 -

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 Klischeevorlage 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.

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.

Gelöst wird diese Aufgabe durch den besonderen Schichtaufbau des Verbundkörpers, der gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung auf einfachste Weise hergestellt werden kann.

- 5 -

- 5 -

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 teureren 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 $\text{TiO}_{1,94 - 1,96}$ mit 3 % Platin in Form feiner Teilchen gleichmäßig vermischt und angelagert an der Titanoxid-trennung 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. 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.

- 6 -

- 6 -

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 leichtdestilrierbaren Lösungsmittel aufgelöst wird.

Beispiel:

2,5 g Hexachloroplatinat werden in 120 ml Metanol gelöst. In einer Eindampfschale werden 100 g nichtstöchiometrisches Titanoxid mit Korngröße $-100 +37$ 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 $-100 +37$ mym als Spritzpulver zur Beschichtung benutzt.

- 7 -

- 7 -

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 Platingruppe 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 N-Kupfersulfatlösung in 5 % Schwefelsäure enthält. Die Elektrolysebedingungen wurden wie folgt gewählt:

Temperatur:	Raumtemperatur 20 °C
Stromstärke:	100 A/m ²
Zeit der Elektrolyse:	kathodisch 20 Min. anodisch 25 Min.

- 8 -

- 8 -

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.

- 9 -

Hanau, den 2. Dez. 1980
ZPL-Zw/Ft

W. C. Heraeus GmbH, Hanau

Patent- und Gebrauchsmusterhilfsanmeldung

"Druckwalze in Verbundkörperbauweise"

Patentansprüche

1. Druckwalze als Verbundkörper mit einem metallischen Träger und einer darauf aufgetragenen Schicht, die gegenüber dem Betriebs-Elektrolyt inert ist und die elektrisch leitend und elektrochemisch aktiv ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht gebildet ist aus einer Matrix aus einem Oxid eines Ventilmetalls wie Titan, Tantal, Niob, in der Edelmetall-Teilchen homogen verteilt sind.
2. Druckwalze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Schicht Teilchen aus Platin in einer Matrix aus Titanoxid (TiO_{2-x}) enthält, wobei $x = 0,04$ bis $0,06$ beträgt.
3. Druckwalze nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht eine Matrix aus unterstöchiometrischem Titanoxid in Form von Körnchen aufweist, an denen Platin-Teilchen in einer Menge von $0,1 - 10 \%$ vorzugsweise $1 - 5 \%$, bezogen auf die Matrixmasse, angelagert sind.

- 2 -

4. Druckwalze nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht gegenüber dem Betriebs-Elektrolyten dicht ist und ihre Dicke 50 μ bis 1 mm beträgt, insbesondere zwischen 50 und 150 μ m, vorzugsweise etwa zwischen 80 und 120 μ m beträgt.
5. Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers für eine Druckwalze, bei der auf einem Träger eine Schicht aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber dem Betriebs-Elektrolyten inerten und die elektrisch leitenden Teilchen für diese Schicht vor dem Aufbringen mit elektrochemisch aktiven Teilchen verbunden werden und diese Verbundteilchen dann 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 Spritzverfahren ein Lichtbogenspritzverfahren verwendet wird.

- 3 -

0054165

1/1

