

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 011 771
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **79104486.0**

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 11/18**

(22) Anmeldetag: **14.11.79**

(30) Priorität: **25.11.78 DE 2851153**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.80 Patentblatt 80/12

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

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Meyer, Rudolf, Dr.**
Carl-Rumpff-Strasse 25
D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Koepke, Günther, Dr.**
Am Hahnenberg 41
D-5068 Odenthal(DE)

(72) Erfinder: **Hourticolon, Roland**
Karl-Huschens-Strasse 13
D-5653 Leichlingen 1(DE)

(54) **Eloxierte Aluminiumwalzen mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit und Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche eloxierter Aluminiumwalzen werden in die Poren der Eloxalschicht nicht oder wenig korrodierende Metalle eingelagert.

EP 0 011 771 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Gs-by-kl

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.

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 Oxydation hart verchromt sind. Zum Schutz empfindlicher Materialien vor Schrammen werden die verchromten Walzen hochglanzpoliert.

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
- 5 Walzen durch Leichtmetallwalzen zu ersetzen. Besonders geeignet sind eloxierte Aluminiumwalzen. Der Eloxier-
vorgang, also das Aufbringen der äußerst harten Al_2O_3 -
Schicht (Korund) macht die Walzenoberfläche hoch ver-
schleißfest, so daß ein ideales Walzenmaterial entsteht.
- 10 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-
- 15 oder Folienbahnen. Durch den 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 Kunststofffolien ist
- 20 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 verbundenen Leuchterscheinungen
- 25 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 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).

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 eloxiertem Aluminium. Derartige Verfahren sind in der Literatur zu finden, die die Färbemöglichkeiten von eloxiertem Aluminium mit Metallsalzen beschreibt.

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

Als in die Kanäle oder Poren der Eloxalschicht einzu-
lagernde Metalle geeignet sind nicht oder wenig korro-
dierende Metalle wie z.B. Gold, Silber, Kupfer, Chrom,
Wolfram, Molybdän oder die Metalle der VIII. Gruppe des
5 Periodensystems. Vorzugsweise kommen Metalle in Frage,
die eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen und
sich relativ schwer zu einer weniger gut leitenden Ver-
bindung oxydieren lassen.

Eine besonders gute metallische elektrisch leitende
10 Verbindung der äußeren Oberfläche mit der Metallober-
fläche 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
15 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 Er-
20 findung, der Oberflächenwiderstand eloxierter Aluminium-
walzen von $10^{12} \Omega$ auf $1-100 \Omega$ herabgesetzt werden
konnte. Die Leitfähigkeit der eloxierten Aluminium-
oberfläche wurde also drastisch erhöht, so daß die
oben erwähnten Nachteile der Kontakt-Aufladung von
25 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 Ω der Walzen treten keine Funkenentladungen (sogenanntes Verblitzen) mehr auf.

hem
er-

Es ist mit den üblichen Reinigungs- oder Fettlösmitteln, 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.

ra-
a-

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.

um-

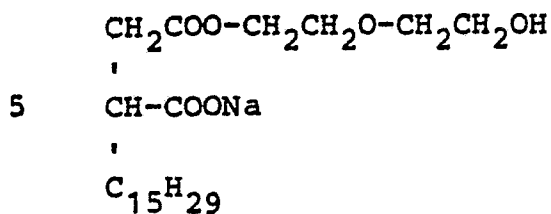
Für diesen Zweck sind alle im Handel erhältlichen wasserlöslichen Reinigungsmittel geeignet. Solche Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen waschaktive Substanzen wie z.B. Alkylbenzolsulfonate und Fettalkohole und gegebenenfalls geringe Mengen Fettsäureäthandiamid, sie

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
5 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
10 Reinigungsmittel werden im folgenden als "tensidhaltige Reinigungsflüssigkeiten" bezeichnet.

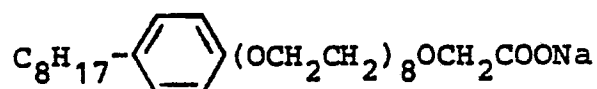
Als Beispiele seien genannt eine 33 %ige wäßrige Lösung der Natriumsalze von Oxystearylsulfat und Oleylmethyl-
15 taurin, eine Trikaliumphosphat, Polyphosphat und Natriumlaurylsulfat enthaltende wäßrige Lösung oder eine 50 %ige wäßrige Lösung von Benzyldodecylmethylammoniumchlorid.

Um optimale Leitfähigkeit zu erreichen ist es erforderlich,
20 lich, die Poren und Kanäle, die im Bereich von μ m 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 Metall-
25 salzlösungen und den Reduktionslösungen unterstützt.

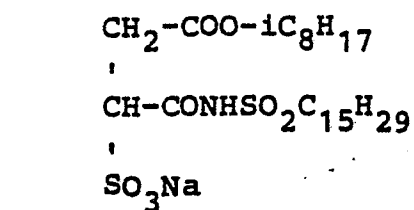
Als Netzmittel können außer Saponin auch andere oberflächenaktive Verbindungen verwendet werden. Beispielsweise seien Netzmittel genannt, die Äthylenoxidentheiten neben Carboxylgruppen enthalten, wie die Verbindungen



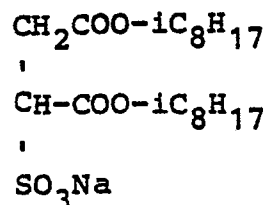
oder



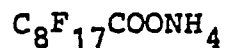
weiter Bernsteinsäurederivate wie die Netzmittel



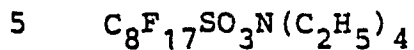
10 oder



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



oder



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

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

Beispiel 1

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

Mit einem Pinsel wird eine 30 %ige wäßrige H_2PtCl_6 -Lösung aufgetragen und getrocknet. Anschließend wird
10 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 .

15 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
20 pro Liter Phenidonlösung einer 4 %igen wäßrigen Lösung der Verbindung der Formel $C_8F_{17}SO_3N(C_2H_5)_4$ zugesetzt.

Beispiel 3

In Abwandlung des Beispiels 1 wird als Metallsalzlösung eine wäßrige 1n HAuCl_4 -Lösung mit 5 cm^3 pro Liter einer 10 %igen wäßrigen Saponinlösung verwendet. Die Reduktion erfolgt mit 4 %iger wäßriger Hydrazinlösung.

Beispiel 4

In Abwandlung des Beispiels 1 wird als Metallsalzlösung eine 15 %ige wäßrige $\text{Na}_2 \text{PdCl}_4$ -Lösung mit 3 cm^3 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.

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

Beispiel 5

Eine gesättigte wäßrige AgNO_3 -Lösung mit 3 cm^3 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 cm^3

pro Liter der 4 %igen wäßrigen Lösung des Netzmittels der Formel $C_8F_{17}SO_3N(C_2H_5)_4$.

Beispiel 6

5 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

10	Lösung 1	$K_2Cr_2O_4$	100 g
		H_2O	400 cm ³
	Lösung 2	$FeSO_4$	100 g
		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
15 Eloxalschicht einwirken.

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.

Beispiel 8

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

- 10 Beide Lösungen enthalten 5 cm^3 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.

- 15 Die nach den Beispielen hergestellten leitfähigen Schichten auf den Außenseiten der Eloxalschichten haben Oberflächenwiderstände zwischen $1 \text{ } \Omega$ und $100 \text{ } \Omega$ je nach Behandlungszeit, Wiederholung der Behandlung und Netzmittelmenge.

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

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.
5
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.
10
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
15
20 die Oberfläche danach mit der wäßrigen Lösung eines Reduktionsmittels für das Metallsalz behandelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Walze zur Reinigung der Oberfläche in die wäßrige tensidhaltige Reinigungsflüssigkeit einge-

taucht und das Bad der Wirkung eines Ultraschallgebers ausgesetzt wird.

- 5 5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Metallsalzlösung ein Netzmittel enthält.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen von Metallsalzen aus der Gruppe Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Wolfram, Molybdän oder der VIII. Gruppe des periodischen Systems verwendet werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

09.11771
Nummer der Anmeldung

EP 79 10 4486

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 1 988 012</u> (MASON) * Seite 1, Zeile 43 *		C 25 D 11/18
	--		
A	<u>DE - C - 882 178</u> (VEREINIGTE ALU-MINIUM WERKE A.G.) * Seite 1, Zeilen 16-27 *		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 25 D 11/18 C 23 C 3/02 B 65 H 27/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 27-02-1980	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP	