

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 024 318
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **80104496.7**

(51)

Int. Cl.³: **C 09 K 13/04, B 41 N 3/02**

(22)

Anmeldetag: **30.07.80**

(30)

Priorität: **20.08.79 DE 2933686**

(71)

Anmelder: **Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **04.03.81**
Patentblatt 81/9

(72)

Erfinder: **Schmitt, Dieter Dr. Dipl.-Ing., Thomas-Edison-Strasse 6, D-6101 Dieburg (DE)**
Erfinder: **Bäumer, Wilhelm Dr., Burgweg 10, D-6101 Rossdorf (DE)**

(84)

Benannte Vertragsstaaten: **CH DE FR GB IT LI NL**

(54)

Ätzmittel und Verfahren zur Korrektur verchromter Tiefdruckzylinder.

(57)

Die Erfindung betrifft ein Ätzmittel für verchromte Oberflächen, insbesondere für die Korrektur von Tiefdruckzylindern, auf der Basis einer wässrigen salzsauren Aluminiumchloridlösung. Im Gegensatz zu bekannten Ätzmitteln mit anderen Metallchloriden werden bei Verwendung des erfindungsgemässen Ätzmittels die anfallenden Abwässer wesentlich geringer mit Schwermetallionen belastet.

EP 0 024 318 A1

Ätzmittel und Verfahren zur Korrektur
verchromter Tiefdruckzylinder

Bei der Herstellung von Tiefdruckzylindern werden in bekannter Weise die Bildvorlagen auf einen Kupfer-
5 zylinder übertragen. Dabei werden entweder durch Gravieren oder durch Ätzen auf dem Kupferzylinder kleine Näpfchen erzeugt, die durch Stege getrennt sind. Soll ein Bildteil dunkel erscheinen, so befinden sich für diesen Bereich auf dem Zylinder sehr
10 viele große und tiefe Näpfchen. Soll ein Bildteil hell erscheinen, so sind die Näpfchen entsprechend klein und flach.

Die Übertragung des Bildeindrucks auf den Zylinder in Form von kleinen und großen Näpfchen gelingt praktisch nie so exakt, daß beim Druck das entsprechende
15 Bild tatsächlich der gewünschten Vorlage entspricht. Es ist deshalb notwendig, diese Näpfchen nachträglich noch zu vergrößern oder zu verkleinern. Erscheint eine Farbe an einer Stelle zu hell, so müssen die
20 Näpfchen in diesem Bereich des Zylinders so vergrößert werden, daß mehr Druckfarbe vom Näpfchen aufgenommen und auf das Bild übertragen werden kann. Bei diesem Korrekturvorgang werden die Stege durch eine sogenannte Nachätzfarbe geschützt. Diese Nachätzfarbe ist eine
25 schwarze Paste, die mit Hilfe einer Walze in einer sehr dünnen Schicht auf die Stege im zu korrigierenden Bildbereich aufgewalzt wird. Solange die Zylinderoberfläche noch aus Kupfer besteht, wird danach durch Ätzen mit einer Eisen-III-Salzlösung das Kupfer im Näpfchen auf-
30 gelöst und dadurch das Näpfchen vergrößert.

Tiefdruckzylinder für hohe Druckauflagen müssen jedoch verchromt werden. Nach der Verchromung muß dann mit dem verchromten Zylinder ein Probedruck ausgeführt werden. Wenn dabei festgestellt wird, daß die Farbtiefe in einigen Bildbereichen zu hell erscheint, so wird auf die Stege des verchromten Zylinders in den betreffenden Bildbereichen in der vorstehend beschriebenen Weise die Nachätzfarbe aufgewalzt; Bildbereiche, die nicht korrigiert werden sollen, werden mit einem Asphaltlack abgedeckt. Nach diesen Schutzmaßnahmen wird der Zylinder mit einer Ätzlösung behandelt, die die Chromschicht in kontrollierbarer Weise auflöst, so daß das Volumen der Näpfchen vergrößert wird. Bei diesem Ätzzvorgang ist es von großer Bedeutung, daß die Ätzlösung die zu korrigierenden Bildteile gleichmäßig benetzt. Tritt nur eine teilweise Benetzung ein, so wird dieser Bildbereich ungleichmäßig geätzt und es erscheinen im Druckbild Flecken und Streifen. Von einem guten Ätzmittel wird deshalb verlangt, daß es die zu korrigierenden Zonen gleichmäßig benetzt und den Ätzzvorgang gleichmäßig startet. Es ist ferner äußerst wichtig, daß das Ätzmittel die die Stege schützende Nachätzfarbe nicht angreift. Anderenfalls werden auch die Stege angeätzt, was beim Druckvorgang zum Ausbrechen und zur Beschädigung des Zylinders führt.

Die zur Zeit handelsüblichen Ätzlösungen für Chromschichten, die als Wirkstoff Zinkchlorid enthalten, haben die Eigenschaft, die mit Nachätzfarbe eingewalzten und geschützten Stege relativ schlecht zu benetzen. Dies ist besonders ausgeprägt in Bildteilen, die sehr kleine Näpfchen und sehr breite Stege enthalten. In diesen Bereichen ist ein sehr großer Teil

der Oberfläche mit Nachätzfarbe bedeckt, die wasser-
abstoßend wirkt. Gerade diese Bereiche müssen aber
besonders gut von der Ätzlösung benetzt werden, wenn
das Entstehen von Flecken und Streifen im Druckbild
5 vermieden werden soll. Dabei muß jedoch andererseits
sichergestellt sein, daß das Ätzmittel die mit Nach-
ätzfarbe geschützten Stege nicht angreift. Wenn die
Nachätzfarbe nämlich gut benetzt wird, besteht zu-
gleich die Gefahr, daß auch die Chromschicht der da-
10 runter befindlichen Stege angegriffen wird. An die
Ätzlösungen werden deshalb Forderungen gestellt,
die sich offenbar entgegenstehen. Auch ein weiterer
Nachteil der bisher verwendeten Ätzmittel ist auf das
darin enthaltene Zinkchlorid zurückzuführen. Aus Um-
15 weltschutzgründen muß nämlich aus dem verbrauchten
Ätzmittel das Zink möglichst vollständig entfernt
werden, bevor dieses ins Abwasser gelangt. Hierzu
wird die verbrauchte Ätzmittel-lösung gewöhnlich mit
Natronlauge behandelt, wobei schwer lösliches Zink-
20 hydroxid entsteht. Es hat sich jedoch in der Praxis ge-
zeigt, daß die exakte Dosierung der Natronlauge sehr
große Schwierigkeiten bereitet. Wird zu wenig Natron-
lauge zu der Zinkionen enthaltenden verbrauchten Ätz-
lösung dosiert, so bleibt noch zu viel Zink gelöst.
25 Wird dagegen zu viel Natronlauge zudosiert, so wird
bereits ausgefälltes Zinkhydroxid wieder zum Zinkat
gelöst und gelangt so ins Abwasser. Es ist deshalb in
der Praxis nicht gelungen, den für Abwasser geforderten
Maximalwert von etwa 2 mg Zink pro l zu unterschreiten.

30 Aufgabe der Erfindung war es deshalb, ein Ätzmittel
herzustellen, das die verchromten Tiefdruckzylinder
gleichmäßig benetzt und eine einfachere Abwasserbe-

handlung möglich macht. Es wurde nun gefunden, daß ein derartiges Ätzmittel auf der Basis von Aluminiumchlorid hergestellt werden kann.

5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Ätzmittel für
verchromte Oberflächen auf der Basis einer salzsauren
wässrigen Metallchloridlösung, das dadurch gekenn-
zeichnet ist, daß es als Metallchlorid Aluminiumchlorid
und zusätzlich ein anorganisches Reduktionsmittel, einen
10 die Viskosität steuernden Zusatzstoff und n-Propanol
oder Isopropanol enthält. Gegenstand der Erfindung ist
weiterhin ein Verfahren zur Korrektur verchromter Tief-
druckzylinder unter Verwendung eines derartigen Ätz-
mittels.

15 Es wurde überraschenderweise gefunden, daß beim Korri-
gieren von verchromten Zylindern unter Verwendung des
erfindungsgemäßen Ätzmittels die Bereiche mit kleinen
Näpfchen und breiten Stegen, die durch Nachätzfarbe
geschützt sind, besonders gut benetzt werden. Trotz-
dem wird die Nachätzfarbe auf den Stegen nicht ange-
20 löst, so daß die Stege durch das erfindungsgemäße Ätz-
mittel nicht angegriffen werden. Ferner zeichnet sich
das erfindungsgemäße Ätzmittel durch ein äußerst gleich-
mäßiges Ätzen aus. Es ist damit erstmals möglich, Bild-
bereiche, die beim Druck zu schwache Farbtöne geben, so
25 zu korrigieren, daß die entsprechenden Näpfchen alle
gleichmäßig vergrößert werden. Dadurch wird das Auf-
treten von Flecken und Streifen im Druckbild vermieden.
Ferner wird durch das gute Benetzen und das gleichmäßige
Ätzen gewährleistet, daß auch Zylinderbereiche mit
30 großen Näpfchen und schmalen Stegen einwandfrei be-
arbeitet werden können. Gerade diese Bereiche mit
schmalen Stegen sind beim Druck am stärksten durch

das Rakeln gefährdet. Durch das erfindungsgemäße Ätzmittel können mit den korrigierten Zylindern wesentlich höhere Druckauflagen als bisher erreicht werden.

5 Ferner ist es bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Ätzmittels möglich, die ins Abwasser gelangenden verbrauchten Ätzlösungen in an sich üblicher Weise durch Neutralisation mit Natronlauge so weitgehend von Metallionen zu befreien, daß die vorge-

10 schriebenen maximalen Konzentrationen an diesen weit unterschritten werden. In Versuchen unter Praxisbedingungen wurden bei Anwendung des erfindungsgemäßen Ätzmittels im Abwasser jeweils etwa 0,1 mg/l an Aluminium, Nickel, Kupfer und Chrom gefunden, während bei

15 Verwendung der bisher bekannten Ätzmittel auf der Basis von Zinkchlorid die Abwasserkonzentrationen an Zink, Nickel, Kupfer und Chrom etwa 50 bis 100 mal höher waren. Es wird vermutet, daß die niedrigen

20 Schwermetallkonzentrationen bei Verwendung des erfindungsgemäßen Ätzmittels durch Adsorption der gelösten Schwermetallionen an das bei der Neutralisation ausgefällte Aluminiumhydroxid erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Ätzmittel enthalten in wäßriger Lösung 10 bis 50 Gewichtsprozent Aluminiumchlorid-

25 hexahydrat und 1 bis 5 Gewichtsprozent Salzsäure. Das anorganische Reduktionsmittel ist bevorzugt unterphosphorige Säure, die in Form eines wasserlöslichen Salzes, zum Beispiel Natrium-hypophosphit-dihydrat (1 bis 5 Gewichtsprozent) eingesetzt wird. Prinzipiell

30 kann jedoch auch eine äquivalente Menge schweflige Säure oder ein Alkalimetallsulfit verwendet werden.

Als die Viskosität steuernder Zusatzstoff kann im Prinzip jeder verwendet werden, der mit den übrigen Komponenten des erfindungsgemäßen Ätzmittels verträglich ist. Bevorzugt werden wäßrige Lösungen bzw.

5 Sole von Sorbit, niedermolekularem Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylzellulose verwendet. Die Menge dieses Zusatzmittels richtet sich nach der gewünschten Viskosität und kann daher in weiten Grenzen variiert werden.

10 So können erfindungsgemäße Ätzmittel beispielsweise 1 bis 25 Gewichtsprozent, bevorzugt 5 bis 10 Gewichtsprozent Sorbit enthalten.

Die mit dem erfindungsgemäßen Ätzmittel erzielbare Ätzgeschwindigkeit wird durch den Zusatz von n- oder

15 iso-Propylalkohol gesteuert. Ätzmittel mit einem geringen Gehalt an Alkohol erlauben hohe Ätzgeschwindigkeiten, die vorteilhaft bei der Durchführung von Korrekturen mit großen Korrekturwerten eingesetzt werden. Wenn dagegen nur eine kleine Korrektur er-

20 forderlich ist, wird vorzugsweise ein Ätzmittel mit einem höheren Gehalt an n- bzw. iso-Propylalkohol angewandt. Die verwendeten Mengen n- bzw. iso-Propylalkohol betragen zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent des Ätzmittels.

Beispiel

(a) Herstellung des Ätzmittels

3,2 kg Aluminiumchlorid-hexahydrat,
1,5 kg wäßrige Salzsäure (37 %),
5 1,0 kg wäßrige Sorbitlösung (60 %) und
0,3 kg Natriumhypophosphit-dihydrat

werden in 4 l Wasser unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung werden 500 g n-Propylalkohol zugefügt.

(b) Anwendung

10 Ein verchromter Tiefdruckzylinder mit einer 6 µm starken Chromauflage, bei dem die Stege in üblicher Weise durch Überwalzen mit einer Nachätzfarbe geschützt sind, wird mit dem nach (a) hergestellten Ätzmittel übergossen. Die gesamte übergossene
15 Fläche wird gleichmäßig benetzt; nach etwa 30 sec. beginnt die Ätzung in allen Näpfchen gleichmäßig. Bildbereiche mit tiefen Farbtönen, d.h. mit tiefen Näpfchen und einer etwas dünneren Chromauflage sind nach etwa 4 Minuten soweit durchgeätzt, daß
20 die darunter befindliche Kupferoberfläche sichtbar wird. Bildbereiche mit flacheren Näpfchen und einer dementsprechend etwas stärkeren Chromauflage sind nach 6 Minuten bis auf die darunterliegende Kupferschicht durchgeätzt. Nach ausreichender
25 Ätzung wird das Ätzmittel mit Wasser abgespült und die Nachätzfarbe von den Stegen mit Toluol abgewaschen. Nach dem Trocknen wird durch mikroskopische Untersuchung festgestellt, daß die Stege

nicht angegriffen sind und alle Näpfchen, die mit dem Ätzmittel in Berührung gekommen waren, gleichmäßig vergrößert sind.

5 Bei Anwendung einer sonst gleichartig zusammengesetzten Ätzmischung mit 600 g n-Propylalkohol beträgt die Durchätzzeit an den Stellen mit der schwächsten Chromauflage 6 Minuten. Auch von dieser Ätzmischung werden die mit Nachätzfarbe geschützten Stege nicht angegriffen.

10 (c) Abwasseruntersuchung

Die abgespülte Ätzmittellösung wurde mit verdünnter Natronlauge neutralisiert (pH 7). Die ausgefällten Metallhydroxide wurden abfiltriert und das Filtrat auf Aluminium, Kupfer, Nickel und Chrom analysiert.
15 Dabei wurden Metallgehalte von weniger als 0,1 mg/l gefunden.

Bei einem Parallelversuch mit einem handelsüblichen Ätzmittel auf der Basis von Zinkchlorid wurden nach gleicher Aufarbeitung etwa 20 mg/l Zink und
20 je 2 - 12 mg/l an Kupfer, Nickel und Chrom gefunden.

Analoge Ergebnisse werden mit Ätzmischungen erhalten, die anstelle der Sorbitlösung eine wässrige Lösung von Polyvinylpyrrolidon bzw. ein Hydroxy-äthylzellulose-Sol enthalten.

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
D a r m s t a d t

Patentansprüche:

1. Ätzmittel für verchromte Oberflächen auf der Basis einer ein anorganisches Reduktionsmittel enthalten- den wässrigen salzsauren Metallchloridlösung, dadurch gekennzeichnet, daß es als Metallchlorid Aluminiumchlorid enthält.
2. Ätzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen die Viskosität steuernden Zusatzstoff enthält.
3. Ätzmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn- zeichnet, daß es zusätzlich n- oder iso-Propyl- alkohol enthält.
4. Ätzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 50 Gewichtsprozent Aluminiumchlorid enthält.
5. Ätzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der die Viskosität steuernde Zusatzstoff ein wässriges Sol einer Hydroxyäthyl- oder Hydroxy- propylzellulose, eine wässrige Sorbitlösung oder eine wässrige Lösung eines wasserlöslichen Polymeren ist.

6. Ätzmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 - 10 Gewichtsprozent n- oder iso-Propylalkohol enthält.
7. Ätzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel unterphosphorige Säure oder schwefelige Säure oder ein wasserlösliches Salz einer dieser Säuren ist.
8. Verfahren zur Korrektur verchromter Tiefdruckzylinder durch Aufwalzen einer die Stege schützenden Nachätzfarbe, Behandlung mit einem Ätzmittel und anschließenden Abwaschen des Ätzmittels und der Nachätzfarbe, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zylinder mit einem Ätzmittel nach den Ansprüchen 1 - 7 behandelt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024318
Nummer der Anmeldung
EP 80 10 4496

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 4 022 619</u> (V.A. PAGLIARO) * Anspruch 1 * --	1,4,7	C 09 K 13/04 B 41 N 3/02
	<u>US - A - 2 599 914</u> (P.J. HARTSUCH) * Anspruch 2 * --	1	
	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 84, 1976, Seite 649, Nr. 68620s Columbus, Ohio, U.S.A. & JP - A - 75 62827 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 29-05-1975 * Zusammenfassung * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 09 K 13/00 B 41 N 3/02 C 23 F 1/00
	<u>NL - A - 75 00133</u> (GRAFIMEX EUROPE) * Anspruch 1 * --	1,4	
A	<u>DE - A - 2 240 585</u> (S. VON KRIES)		
A	<u>DE - A - 2 654 408</u> (BADENIA VERLAG)		
A	<u>DE - A - 2 234 272</u> (C.W. FORESTER)		
A	<u>US - A - 2 687 345</u> (M.H. MURRAY)		
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			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
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 20-11-1980	Prüfer TORFS