

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83101813.0

(51) Int. Cl.³: **B 41 N 1/08**
C 25 D 11/04

(22) Anmeldetag: 24.02.83

(30) Priorität: 18.03.82 US 359455

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.83 Patentblatt 83/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(71) Anmelder: AMERICAN HOECHST CORPORATION
Route 202-206 North
Somerville, N.J. 08876(US)

(72) Erfinder: Walls, John E.
46 Center Street
Annandale New Jersey 08801(US)

(74) Vertreter: Euler, Kurt Emil, Dr.
KALLE Niederlassung der Hoechst AG Rheingastrasse
190 Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

(54) Aluminiummaterial mit einer hydrophilen Oberflächenbeschichtung, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten.

(57) Das platten-, folien- oder bandförmige Material aus chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem und gegebenenfalls anodisch oxidiertem Aluminium oder einer seiner Legierungen trägt ein- oder beidseitig eine hydrophile Oberflächenbeschichtung auf der Basis von mindestens einer, mindestens eine ionogene funktionelle Gruppe aufweisenden Verbindung. Diese Oberflächenbeschichtung enthält ein Gemisch aus a) mindestens einem Salz mit einem Silikat-, Fluoroborat-, Tetraborat- oder Pentaborat-Anion und einem einwertigen Kation und b) mindestens einem in wäßriger Lösung alkalisch reagierenden Alkali- oder Ammoniumsalz einer Sulfon-, Phosphon- oder mindestens dreibasischen Carbonsäure oder eines noch mindestens eine saure funktionelle Gruppe aufweisenden Phosphorsäureesters, das in wäßriger Lösung mit dem Salz aus a) keinen unlöslichen Niederschlag bildet; gegebenenfalls wird diese Beschichtung noch einem sauren Nachspülschritt unterzogen. Zu den geeigneten Verbindungen des Merkmals b) gehören beispielsweise Polyvinylphosphonsäure oder Phytinsäure.

Bei dem Verfahren zur Herstellung dieses Materials wird das Aluminium entweder durch Tauchen oder durch elektrochemische Behandlung mit einer wäßrigen Lösung aus den Komponenten a) und b) in Wechselwirkung gebracht. Bevorzugte Verwendung findet dieses Material bei der Herstellung von eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offsetdruckplatten.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

82/K080

15. Februar 1982
WLK-Dr.I.-wf

Aluminiummaterial mit einer hydrophilen Oberflächenbeschichtung, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für Offsetdruckplatten

5

Die Erfindung betrifft ein platten-, folien- oder bandförmiges Material aus aufgerauhtem Aluminium oder einer seiner Legierungen mit einer hydrophilen Oberflächenbeschichtung auf der Basis von mindestens einer, mindestens
10 eine ionogene Gruppe aufweisenden Verbindung. Außerdem betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung dieses Materials und dessen Verwendung bei der Herstellung von eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offsetdruckplatten.

15

Bei der Herstellung von strahlungsempfindlich zu beschichtenden Offsetdruckplattenträgern aus Metall hat es sich in der Praxis oftmals als vorteilhaft erwiesen, die Oberfläche der Trägerplatte mit einer Substanz zu
20 behandeln, die eine schützende und hydrophilierende Zwischenschicht bildet und so der fertigen Druckplatte günstige Eigenschaften verleiht. Nach dem Stand der Technik wird grundsätzlich so vorgegangen, daß die Oberfläche des Metallträgers vor dem Auftragen der strahlungsempfindlichen Beschichtungsmasse, die dann nach dem
25 Belichten und Entwickeln die Bildstellen der druckenden Fläche der Druckform ergibt, mit einer Beschichtung versehen wird, die einerseits den Träger (d. h. die späteren Nichtbildstellen der Druckform) hydrophiliert und andererseits sowohl mit dem Metallträger als
30

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 2 -

auch mit den Bildstellen eine gute Wechselwirkung ein-
geht.

5 Aus den EP-A 0 048 909 und EP-A 0 050 216 sind Verfah-
ren zur anodischen Oxidation von platten-, folien- oder
bandförmigem Material aus Aluminium oder seinen Legie-
rungen bekannt, die in einem wäßrigen, bevorzugt mehr-
basische organische Säuren oder Ester von mehrbasischen
10 anorganischen Säuren mit freie-Säuregruppen enthalten-
den Elektrolyten durchgeführt werden. Insbesondere sind
die mehrbasischen organischen Säuren Polymere wie Poly-
vinylphosphonsäure, Polybenzolsulfonsäure oder Poly-
acrylsäure. Zu den Estern gehört beispielsweise Phytin-
säure, zu monomeren mehrbasischen organischen Säuren
15 Dodecyl-naphthalin-disulfonsäure oder Ethylendiamin-
tetraessigsäure. Die Verfahrensprodukte finden bevor-
zugt Verwendung als Trägermaterial bei der Herstellung
von eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Off-
setdruckplatten.

20 Druckplatten-Trägermaterialien werden gemäß der DE-B
14 71 707 (= US-A 3 181 461) so hergestellt, daß ano-
disch erzeugte Aluminiumoxidschichten noch mit Füll-
stoffen wie Silikaten, Bichromaten, Oxalaten oder
25 Farbstoffen in wäßriger Lösung nachbehandelt werden.
In der DE-C 16 21 478 (= US-A 4 153 461) wird für das
gleiche Anwendungsgebiet Polyvinylphosphonsäure in wäß-
riger Lösung eingesetzt. Eine elektrochemische Silika-
tisierung von bereits anodisch oxidierten Druckplatten-
30 trägern aus Aluminium unter anodischen Bedingungen

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 3 -

wird in der DE-A 25 32 769 (= US-A 3 902 976) beschrieben.

Die vorher beschriebenen Verfahren sind auch bekannt
5 für eine Behandlung von nicht anodisch oxidiertem Aluminium, für eine Silikatisierung aus der DE-C 907 147 (= US-A 2 714 066), für eine Polyvinylphosphonsäurebehandlung aus der DE-C 11 34 093 (= US-A 3 220 832) und für eine elektrochemische Silikatisierung aus der
10 DE-C 20 00 227 (= US-A 3 658 662).

Ein chemisch aufgerauhter Aluminiumträger für Druckplatten wird gemäß der DE-B 11 18 009 (= US-A 2 922 715) zuerst thermisch mit einer wäßrigen Natriumsilikatlösung
15 behandelt und danach in einer wäßrigen Citronen- oder Weinsäurelösung gehärtet.

Aus der US-A 3 030 210 ist eine hydrophile Schicht auf Aluminiumträgern von Druckplatten bekannt, die durch
20 thermische Behandlung von Aluminium mit einer wäßrigen Lösung eines Gehalts an a) Alkali- oder Erdalkaliphosphaten mit glasartiger Schichtstruktur, b) Alkalisilikaten und c) Alkali- oder Erdalkaliboraten, -phosphomolybdaten oder -silicomolybdaten erzeugt wird.

25 In den älteren, nicht-vorveröffentlichten DE-A 31 26 626 und DE-A 31 26 636 werden platten-, folien- oder bandförmige Trägermaterialien für Offsetdruckplatten auf der Basis von chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch
30 aufgerauhtem und meistens auch anodisch oxidiertem Alumi-

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 4 -

nium oder einer seiner Legierungen beschrieben, die eine hydrophile Beschichtung aus einem komplexartigen Umsetzungsprodukt tragen, das aus a) einem wasserlöslichen Polymeren mit aa) Phosphor oder Schwefel enthaltenden funktionellen Gruppen, z. B. Polyvinylphosphonsäure oder
5 einem Salz mit einem einwertigen Kation, oder ab) Carboxylat-, Carbonsäureamid- oder Carbonsäureamidgruppen und b) einem Salz eines mindestens zweiwertigen Metallkations erhalten wird.

10

Das Aufbringen von Silikaten sowohl auf elektrochemischem als auch auf thermischem Wege ist ein Verfahren zur Herstellung von "keramikartigen", nicht-porösen, hydrophilen Schichten auf Aluminium, das insbesondere für vom Ver-
15 braucher strahlungsempfindlich zu beschichtende Trägermaterialien und in geringerem Maße für großtechnisch strahlungsempfindlich vorbeschichtete Offsetdruckplatten geeignet ist. Die deutlichsten Vorteile beim Silikatisierungsverfahren sind das rasche Freilaufen der Druckformen aufgrund der "keramikartigen" Beschaffenheit ihrer Ober-
20 fläche und die Lagerbeständigkeit über längere Zeiträume ohne Verlust an Hydrophilie vor dem Aufbringen der strahlungsempfindlichen Beschichtung. Wegen der alkalischen Natur des verwendeten Natriumsilikats können jedoch bei
25 bereits strahlungsempfindlich vorbeschichteten Platten Lagerprobleme auftreten, dies gilt auch dann, wenn diese vor dem Aufbringen einer strahlungsempfindlichen Beschichtung gut abgespült werden. Aber auch das Spülen ist ein kritischer Punkt, insbesondere nach der thermischen
30 Silikatisierung, da dabei große Mengen an Wasser benötigt

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 5 -

werden. Die elektrochemische Silikatisierung ist etwas weniger problematisch, da bei diesem Verfahren schwach-sauer gespült werden kann. Grundsätzlich darf die Natriumsilikat-Lösung selbst nicht sauer gestellt werden, 5 weil sich dabei sonst ein unlöslicher Kieselsäure-Niederschlag bilden würde.

Behandlungen mit organischen Säuren wie Polyvinylphosphonsäure haben den Vorteil, daß sie eine saure Oberfläche erzeugen, die insbesondere mit Diazoniumverbindungen enthaltenden negativ-arbeitenden strahlungsempfindlichen Schichten gut verträglich ist. Sowohl thermische als auch elektrochemische Verfahren bewirken eine bessere Haftung zwischen der aufgerauhten Aluminiumoberfläche und der aufgetragenen strahlungsempfindlichen Schicht und führen so zu einem besseren Druckverhalten. Diese vorteilhafte Wirkung der organischen Säuren liegt möglicherweise daran, daß sie eine chemische Wechselwirkung mit dem Aluminium und mit den Molekülen der strahlungsempfindlichen Beschichtung eingehen, und zwar - mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit - durch kovalente Bindung im erstgenannten und ionische Bindung im letztgenannten Fall, wodurch sich auch ausgezeichnet lagerfähige strahlungsempfindlich vorbereichichte Druckplatten ergeben. Jedoch weisen die mit diesen Säuren hydrophilierten Oberflächen auch einige Nachteile auf. Dazu zählen beispielsweise, daß die vorbereitete Oberfläche zwischen dem Zeitpunkt der Herstellung und dem Zeitpunkt der strahlungsempfindlichen Beschichtung nicht zu lange lagern darf, daß die Hydro-

10
15
20
25
30

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 6 -

philie manchmal nicht so gut wie bei silikatisierten
Platten ist und daß die Druckformen nicht immer die
Fähigkeit besitzen, sauber freizulaufen und in den
Nichtbildstellen auch sauber zu bleiben, insbesondere
5 wenn die Druckmaschine während des Druckvorgangs über
einen längeren Zeitraum abgeschaltet wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Material und ein Ver-
fahren vorzuschlagen, mit deren Hilfe die genannten
10 Vorteile der Behandlungen sowohl mit organischen Säuren
als auch mit "keramikartige" Schichten bildenden Ver-
bindungen im wesentlichen erreicht und die nach einer
getrennten Behandlung mit diesen Varianten auftretenden
unerwünschten Eigenschaften weitestgehend unterdrückt
15 werden.

Die Erfindung geht aus von dem bekannten platten-, fo-
lien- oder bandförmigen Material aus chemisch, mecha-
nisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtem und gege-
20 benenfalls anodisch oxidiertem Aluminium oder einer
seiner Legierungen mit einer ein- oder beidseitig auf-
gebrachten hydrophilen Oberflächenbeschichtung auf der
Basis von mindestens einer, mindestens eine ionogene
funktionelle Gruppe aufweisenden chemischen Verbindung.
25 Das erfindungsgemäße Material ist dann dadurch gekenn-
zeichnet, daß die hydrophile Oberflächenbeschichtung
ein Gemisch aus

a) mindestens einem Salz mit einem Silikat-, Fluorobo-
30 rat-, Tetraborat- oder Pentaborat-Anion und einem
einwertigen Kation, und

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 7 -

b) mindestens einem in wäßriger Lösung alkalisch reagierenden Alkali- oder Ammoniumsalz einer Sulfon-, Phosphon- oder mindestens dreibasischen Carbonsäure oder eines noch mindestens eine saure funktionelle Gruppe aufweisenden Phosphorsäureesters, das in wäßriger Lösung mit dem Salz aus a) keinen unlöslichen Niederschlag bildet,

enthält und gegebenenfalls noch einem sauren Nachspülschritt unterzogen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Salze nach b) aus wäßrigen Lösungen der Säuren oder sauren Ester durch Titration mit einer wäßrigen Alkali- oder Ammoniumhydroxidlösung bis zum Erreichen eines alkalischen pH-Werts hergestellt.

Die auf das Material aufgebrachte Beschichtung kann beispielsweise als korrosionsbeständige Oberfläche, als Dielektrikum, als Sperrschicht oder insbesondere als hydrophilierende Zwischenschicht bei der Herstellung von Offsetdruckplatten aus einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Beschichtung dienen. Es hat sich gezeigt, daß die Behandlung von mindestens einer Oberfläche eines Aluminiummaterials der oben beschriebenen Art mit dem eine "keramikartige" Schicht bildenden Gemisch nach dieser Erfindung der Oberfläche günstige Eigenschaften verleiht, die sie in ihrer Gesamtstruktur insbesondere für die Anwendung als Träger von Offsetdruckplatten, aber auch als ein Teil von Kondensatoren geeignet machen.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 8 -

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Materials wird von Aluminium oder seinen Legierungen ausgegangen, wozu beispielsweise solche mit einem Gehalt von mehr als 98,5 % an Al und Anteilen an Si, Fe, Ti, Cu und Zn zählen. Die Materialien werden noch mechanisch (z. B. durch Bürsten und/oder mit Schleifmittelbehandlungen), chemisch (z. B. durch Ätzmittel) und/oder elektrochemisch (z. B. durch Wechselstrombehandlung in wäßrigen Säure- oder Salzlösungen) aufgerauht. Dieser Aufrauhs-
stufe kann sich auch noch eine anodische Oxidation anschließen, um beispielsweise die Abriebs- und die Haftungseigenschaften der Oberfläche zu verbessern.

Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Materials verläuft so, daß zur Oberflächenbeschichtung

c) eine alkalisch reagierende wäßrige Lösung aus mindestens einem Alkali- oder Ammoniumsalz einer Sulfon-, Phosphon- oder mindestens dreibasischen Carbonsäure oder eines noch mindestens eine saure funktionelle Gruppe aufweisenden Phosphonsäureesters hergestellt,

d) zu dieser Lösung mindestens ein Salz mit einem Silikat-, Fluoroborat-, Tetraborat- oder Pentaborat-Anion und einem einwertigen Kation, gegebenenfalls in wäßriger Lösung, ohne Bildung eines unlöslichen Niederschlags zugemischt,

e) die Lösung enthaltend das Gemisch aus c) und d) mit mindestens einer Oberfläche des Materials aus Alumi-

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 9 -

nium oder einer seiner Legierungen in Wechselwirkung
gebracht und gegebenenfalls

- 5 f) die Oberflächenbeschichtung noch mit einer sauren
wäßrigen Lösung gespült wird.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Säuren oder sauren
Estern zählen bevorzugt die polymeren Verbindungen wie
Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylsulfonsäure, hydroly-
10 sierte Copolymere aus Methylvinylether und Maleinsäure-
anhydrid, Polybenzolphosphonsäure (Kondensationsprodukt
aus Benzolphosphonsäure und Formaldehyd), Polystyrol-
sulfonsäure, Poly-diisopropyl-benzolsulfonsäure (Konden-
sationsprodukt aus Diisopropyl-benzolsulfonsäure und
15 Formaldehyd), Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure,
aber auch monomere Verbindungen wie Phytinsäure, 2-Ethyl-
hexanphosphonsäure, Mellithsäure oder Pyromellithsäure.

Diese werden in wäßriger Lösung mit einer wäßrigen Lösung
20 eines Alkali- oder Ammoniumhydroxids bis zu einem pH-Wert
im Alkalischen titriert; zu geeigneten Hydroxiden zählen
Kalium-, Lithium-, Natrium- und Ammoniumhydroxid. Es wird
vorzugsweise so lange titriert, bis ein pH-Wert von min-
destens 8,0, insbesondere von etwa 8,0 bis 10,5, erreicht
25 ist. Ferner ist wichtig, daß die Säure so ausgewählt und
die Titration bis auf einen solchen pH-Wert geführt wird,
daß das Titrationsprodukt als wäßrige Lösung anfällt und
sich kein Niederschlag bildet, wenn dieses Produkt mit
den in der Beschichtungslösung zu verwendenden Silikaten
30 und/oder Boraten versetzt wird.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 10 -

Dem Titrationsprodukt werden anschließend damit verträgliche Silikate und Borate zugemischt, so daß sich eine wäßrige Lösung ergibt. Die Silikate können dabei Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze sein, die am besten geeignet sind, wenn sie ein Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von mindestens 1:1, insbesondere von mindestens 2:1 und bevorzugt von mindestens 2,5:1, aufweisen. Für Offsetdruckplattenträger sind Natriumsilikat, Natriumfluoroborat und Natriummetaborat am zweckmäßigsten. Will man lediglich eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit erreichen, so sind weitere geeignete Verbindungen Ammoniumpentaborat, Kalium- und Natriumtetraborat. Im allgemeinen werden bei den Boraten Natrium-, Lithium-, Kalium- und Ammoniumtetra- und -pentaborate bevorzugt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Ausgangsbasis für die Komponente b) bzw. c) eine wäßrige Lösung der Säure oder des sauren Esters einer Konzentration von 1 bis 80 g/l, insbesondere von 5 bis 20 40 g/l und bevorzugt von 10 bis 20 g/l. Die Lösung der Säure oder des sauren Esters wird mit einer wäßrigen Alkali- oder Ammoniumhydroxidlösung auf einen pH-Wert im Alkalischen, bevorzugt auf einen pH-Wert von 8,0 bis 10,5 titriert. Diesem Titrationsprodukt wird anschließend das Silikat oder Borat im Anteil von 5 bis 120 g/l, insbesondere von 15 bis 80 g/l und bevorzugt von 40 bis 25 70 g/l beigemischt. Beispielsweise wird eine wäßrige Polyvinylphosphonsäure-Lösung in einer Konzentration von 10 g/l mit einer wäßrigen Ammoniumhydroxid-Lösung auf 30 einen pH-Wert von 9,5 titriert und mit 70 g/l an festem

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 11 -

Natriumsilikat versetzt, bei dem das Verhältnis SiO_2 : Na_2O etwa 2,5:1 beträgt.

- 5 Mit der so hergestellten Beschichtungslösung wird dann das oben beschriebene Aluminiummaterial kontinuierlich in einer Bandanlage oder diskontinuierlich behandelt. Diese Behandlung kann auf chemischem (d.h.nicht-elektrochemischem) oder elektrochemischem Wege erfolgen, wobei die elektrochemische Behandlung die bevorzugte Oberfläche ergibt. Wird ein chemisches Beschichtungsverfahren gewählt, so kann die Aluminiumplatte entweder mit der Beschichtungslösung besprüht oder in diese eingetaucht werden, während die Lösung auf einer Temperatur von 60 bis 100 °C, insbesondere von 75 bis 100 °C und bevorzugt von 85 bis 100 °C, gehalten wird. Die Behandlung soll mindestens 20 sec dauern, bei einer Behandlungsdauer über 60 sec hinaus wird keine wesentliche weitere Verbesserung der Oberfläche mehr festgestellt.
- 15
- 20 Beim elektrochemischen Auftragsverfahren wird das Aluminium als Anode in ein Bad aus der Beschichtungslösung eingetaucht. Die Temperatur der Lösung wird über deren Erstarrungspunkt gehalten und beträgt im allgemeinen 5 bis 90 °C, insbesondere 10 bis 60 °C und bevorzugt 20 bis 40 °C. Die Kathode aus beispielsweise Blei wird so in die Lösung eingetaucht, daß sie einen Abstand von 2 bis 75 cm zur Anode hat. Der Abstand Kathode/Anode beträgt insbesondere 5 bis 25 cm, bevorzugt 10 bis 15 cm. Es wird Gleichstrom oder pulsierender Strom angelegt, der eine Spannung von 1 bis 120 V oder höher haben kann,
- 25
- 30

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 12 -

solange es nicht zur Lichtbogenbildung kommt. Vorzugsweise liegt die Spannung bei 10 bis 90 V, insbesondere bei 20 bis 30 V; die Stromdichte liegt im allgemeinen zwischen 3 und 30 A/dm². Die beste Oberfläche erhält
5 man, wenn sauer, d. h. mit verdünnter wäßriger Lösung einer Säure wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure nachgespült wird, um auf diese Weise aus den Salzen wieder die Säureform zu bilden. Doch auch ohne diese Umwandlung, d. h. durch Spülung mit Wasser allein, erfüllt
10 die Oberfläche ihren Zweck.

Bei der Herstellung von Offsetdruckplatten wird die so hydrophilierte und mit einer Zwischenschicht versehene Aluminiumoberfläche mit einer für den Offsetdruck geeigneten strahlungsempfindlichen Masse ein- oder beidseitig
15 beschichtet. Die Druckplatte wird durch eine photographische Vorlage bestrahlt, entwickelt und als Druckform auf einer Druckmaschine zur Herstellung zahlreicher Drucke von einer Vorlage eingesetzt. Für die praktische
20 Durchführung dieser Erfindung können mit gutem Erfolg die üblichen strahlungsempfindlichen Reproduktionsschichten verwendet werden, die sich für Offsetdruckzwecke eignen und bei Bestrahlung mit aktinischem Licht und UV-Licht oder anderen Bestrahlungsquellen reagieren.
25 Das können negativ- oder positiv-arbeitende Reproduktionsschichten sein, wobei negativ-arbeitende strahlungsempfindliche Schichten, beispielsweise Diazoniumsalze und photopolymerisierbare Verbindungen, und positiv-arbeitende strahlungsempfindliche Schichten, beispielsweise aromatische o-Chinondiazidverbindungen wie
30

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 13 -

die o-Benzochinondiazide und o-Naphthochinondiazide,
enthalten. Die strahlungsempfindliche Reproduktions-
schicht kann ferner harzartige Bindemittel wie Poly-
vinylformal-Harze oder Phenol/Kresol-Formaldehyd-Harze
5 enthalten. Weitere Bestandteile können die dem Fachmann
bekannten Tenside, UV-Absorber, Farbstoffe und Füllmit-
tel sein.

Es hat sich gezeigt, daß die nach dieser Erfindung her-
10 stellbaren Trägermaterialien auf dem Offsetdruckplatten-
Anwendungsgebiet im Hinblick auf das trockene und nasse
Einfärben, die Bildhaftung, die Lagerbeständigkeit der
noch nicht strahlungsempfindlich beschichteten Oberflä-
che, den Kontaktwinkel eines auf die Oberfläche aufge-
15 brachten Flüssigkeitstropfens und die Beständigkeit ge-
genüber SnCl_2 eine wesentliche Verbesserung im Vergleich
zu einer Oberfläche aufweisen, die mit den jeweils al-
lein eingesetzten Einzelkomponenten hergestellt werden.

20 In der vorstehenden Beschreibung und den nachfolgenden
Beispielen bedeuten %-Angaben, wenn nichts anderes be-
merkt wird, immer Gew.-%. Gew.-Teile stehen zu Vol.-
Teilen im Verhältnis von g zu cm^3 . Im übrigen werden
u. a. folgende Methoden zur Parameterbestimmung in den
25 Beispielen angewandt:

Die Prüfung der Hydrophilie der erfindungsgemäß herge-
stellten Trägermaterialien wird anhand von Randwinkel-
messungen gegenüber einem aufgesetzten Wassertropfen
30 durchgeführt, dabei wird der Winkel bestimmt zwischen

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 14 -

der Trägeroberfläche und einer durch den Berührungspunkt des Tropfens gelegten Tangente, er liegt im allgemeinen zwischen 0 und 90°. Die Benetzung ist umso besser, je kleiner der Winkel ist.

5

SnCl₂-Test

(nach US-A 3 902 976, Spalte 5, Zeilen 35 bis 48):

Als Maß für die Alkaliresistenz und Dichte einer Schicht auf Aluminium gilt die Auflösegeschwindigkeit der
10 Schicht in sec in einer gesättigten wäßrigen SnCl₂-Lösung. Die Schicht ist umso alkalibeständiger je länger sie zur Auflösung braucht. Die Schichtdicken sollten in etwa vergleichbar sein, da sie natürlich auch einen Parameter für die Auflösegeschwindigkeit darstellen. Man
15 bringt einen Tropfen einer Lösung aus einer gesättigten wäßrigen SnCl₂-Lösung auf die zu untersuchende Oberfläche und bestimmt die Zeitspanne bis zum Auftreten von metallischem Zinn, was an einer Dunkelfärbung zu erkennen ist.

20

Das Schichtgewicht der erfindungsgemäß erzeugten Zwischenschicht kann quantitativ durch Entschichten in einer wäßrigen Chromsäure/Phosphorsäure-Standardlösung (1,95 % CrO₃, 3,41 % H₃PO₄ - 85%ig) bei ca. 82 °C in 15
25 min ermittelt werden.

Vergleichsbeispiel VI

Mehrere Platten der Aluminiumlegierung "3003" werden mit einem handelsüblichen alkalischen Entfettungsmittel be-
30 handelt und dann in einer 1,0 n wäßrigen NaOH-Lösung bei

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 15 -

Raumtemperatur während 20 sec angeätzt. Die so vorbereitete Aluminiumplatte wird gründlich mit Wasser abgespült und sofort in eine elektrisch isolierte Wanne mit einem Gehalt an einer 1%igen wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPS) eingetaucht. Zu beiden Seiten des Aluminiums wird je eine Bleielektrode mit den gleichen Abmessungen wie die Aluminiumplatte angeordnet, wobei jede dieser Elektroden einen Abstand von 10 cm vom Aluminium hat. Es wird Gleichstrom angelegt, und es werden das Aluminium als Anode und die Bleielektroden als Kathoden geschaltet, die Badtemperatur wird auf 25 °C gehalten, und beim Einschalten des Stroms beträgt die Gleichspannung 30 V. Mit 1280 Coulomb wird eine Beschichtung eines Schichtgewichts von 350 mg/m² erzeugt. Die Platte wird gut abgespült und trockengetupft. Bei der so hergestellten Oberfläche benötigt das SnCl₂ 101 sec bis es die elektrochemisch erzeugte Oberflächenbeschichtung vollständig durchwandert hat. Zur Ermittlung des hydrophilen Verhaltens wird die Platte trocken eingefärbt, wonach sich die Druckfarbe durch leichtes Abspülen mit Wasser ohne weiteres wieder von der Oberfläche entfernen läßt. In gleicher Weise hergestellte Platten werden bei Raumtemperatur gealtert, und nach 7 Tagen wird eine dieser Platten trocken eingefärbt, wonach sich die Druckfarbe erneut abnehmen läßt. Nach 10 Tagen Alterung ist es dagegen schwieriger, die Farbe zu entfernen, und nach 14 Tagen läßt sich die Druckfarbe überhaupt nicht mehr ablösen.

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 16 -

Eine der nicht-gealterten Platten wird mit einer negativ-arbeitenden strahlungsempfindlichen Lösung beschichtet, die ein Pigment, etwa 7,5 Gew.-Teile eines Polyvinylformal-Harzes und etwa 2,5 Gew.-Teile eines Polykondensationsprodukts aus 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsalz und 4,4'-Bismethoxy-methyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat, in etwa 90 Vol.-Teilen eines Lösemittelgemisches aus Ethylenglykolmonomethylether/Essigsäurebutylester enthält. Nach dem Trocknen und Belichten durch eine Vorlage wird mit einem wäßrig-alkoholischen Entwickler behandelt. Von der Druckform lassen sich auf einer Bogendruckmaschine 70.000 einwandfreie Drucke herstellen. Während des Betriebs der Druckmaschine wird mehrmals die Feuchtwasserzufuhr unterbrochen, so daß die Druckfarbe vollflächig auf die Platte aufgerollt wird. Die Feuchtwalze wird dann wieder angestellt und beobachtet, wie rasch und vollständig die Druckfarbe vom Plattenhintergrund verschwindet. Beim ersten Versuch läßt sich die Farbe gut entfernen, beim zweiten Versuch dauert dieser Vorgang länger, ist jedoch erfolgreich. Beim dritten Versuch tont die Platte, und es kann kein einwandfreier Druck mehr hergestellt werden. Um mit guter Qualität weiterdrucken zu können, muß der Hintergrund dann zuerst mit einer Reinigungsflüssigkeit gesäubert werden. Eine weitere Plattenprobe wird 48 Stunden nach der Herstellung der Oberflächenbeschichtung mit der strahlungsempfindlichen Beschichtung versehen. Die Platte wird in einzelne Teilproben aufgeteilt, die alle bei 100 °C gealtert werden, wobei alle 30 min Muster entnommen und ausgewertet werden. Bis zu einer

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 17 -

Alterungsdauer von etwa 4,5 h erweist sich dieses Verfahrensprodukt noch als brauchbar.

Beispiele 1 bis 9 und Vergleichsbeispiele V2 bis V5

- 5 Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele, in denen die im Vergleichsbeispiel V1 und der Beschreibung angegebenen Prüfmethoden angewendet werden, veranschaulichen die erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten und vergleichen die dabei erzielten Ergebnisse mit den Er-
- 10 gebnissen bei bekannten Verfahren (Vergleichsversuche). Vergleichsbeispiel V2 wird nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V1 durchgeführt, es wird jedoch anstelle einer elektrochemischen Behandlung eine Tauchbehandlung in einer wäßrigen PVPS-Lösung durchgeführt.
- 15 Vergleichsbeispiel V3 wird nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V2 durchgeführt, es wird jedoch eine wäßrige Natriumsilikatlösung eingesetzt. Vergleichsbeispiel V4 wird nach den Angaben des Vergleichsbeispiel V1 durchgeführt, es wird jedoch eine wäßrige Natrium-
- 20 silikatlösung eingesetzt. Vergleichsbeispiel V5 wird nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V1 durchgeführt, es wird jedoch eine wäßrige Lösung aus dem Titrationsprodukt von PVPS und Ammoniumhydroxid verwendet. Die Beispiele 1, 3, 4, 7 und 9 werden nach den
- 25 Angaben des Vergleichsbeispiels V1 durchgeführt, es wird jedoch als Elektrolyt jeweils eine Lösung mit einem Gehalt gemäß der Erfindung eingesetzt (siehe Tabelle). Die Beispiele 2 und 5 werden nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V2 durchgeführt, es wird jedoch
- 30 im Tauchbad jeweils eine Lösung mit einem Gehalt gemäß

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 18 -

der Erfindung eingesetzt (siehe Tabelle). Das Beispiel
6 wird nach den Angaben des Vergleichsbeispiels V1
durchgeführt, es wird jedoch mit einer Temperatur
unterhalb des erfindungsgemäß beanspruchten Bereichs
5 gearbeitet. Das Beispiel 8 wird nach den Angaben des
Beispiels 5 durchgeführt, die Oberfläche wird aber
elektrochemisch behandelt.

10 In den Vergleichsbeispielen V1 und V2 hat die beschich-
tete Platte eine gute Auflagenhöhe und ein gutes Alte-
rungsverhalten; in diesen Vergleichsbeispielen ist nur
Polyvinylphosphonsäure in der hydrophilierenden Behand-
lungslösung enthalten. Platten mit gutem Alterungsver-
halten des noch nicht strahlungsempfindlich beschich-
15 teten Trägers und gutem Verhalten bei dem in regelmä-
ßigen Abständen wiederholten Tonungstest, was auf eine
hohe Hydrophilie des Trägers hinweist, sind in den
Vergleichsbeispielen V3 und V4 zu finden, in denen eine
wäßrige Natriumsilikatlösung verwendet wird. Als Indiz
20 dafür, daß die Veränderung des pH-Werts nicht der ent-
scheidende Parameter im erfindungsgemäßen Verfahren
ist, werden die Bedingungen des Vergleichsbeispiels V1
im Vergleichsbeispiel V5 nachgestellt, der pH-Wert wird
jedoch mit einer wäßrigen Ammoniumhydroxid-Lösung auf
25 9,5 eingestellt. Die so hergestellte Oberfläche ist für
das Anwendungsgebiet Offsetdruck nicht brauchbar. Im
Beispiel 7 wird eine erfindungsgemäße Lösung für das
elektrochemische Verfahren verwendet, so daß ein un-
mittelbarer Vergleich mit den Vergleichsbeispielen
30 V1 und V4 möglich ist. Dabei zeigt sich, daß alle

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

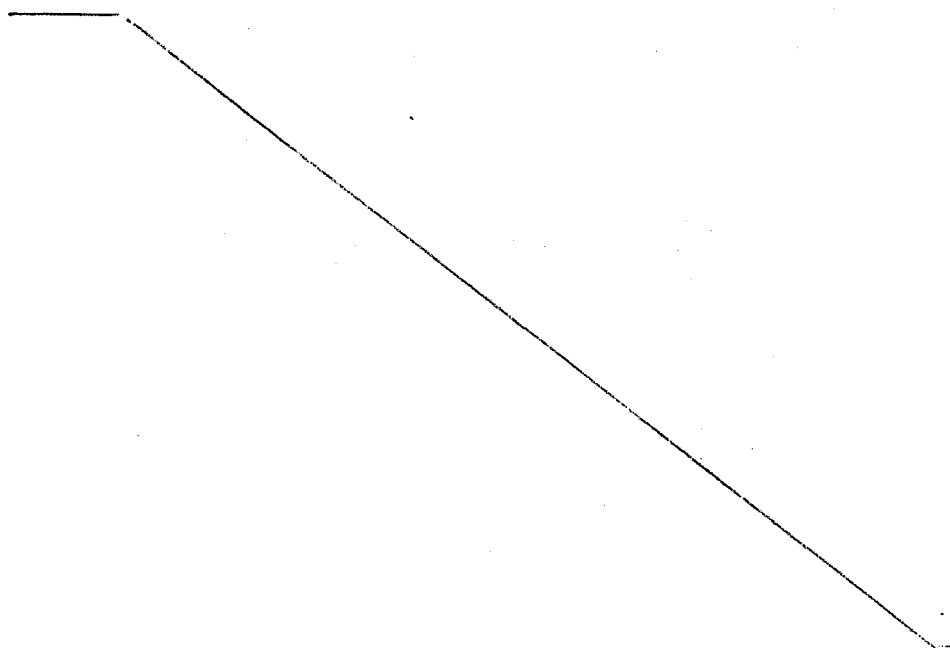
- 19 -

für das Gebiet des Offsetdrucks relevanten Ergebnisse des Beispiels 7 besser als im Vergleich sind. Die Verwendung dieser Lösung in einem thermischen Tauchbad, wie im Beispiel 5 durchgeführt, bringt eine Verbesserung gegenüber den Vergleichsbeispielen V2 und V3. In den Beispielen 5 bis 8 wird eine Lösung gleichartigen Gehalts bei unterschiedlichen Temperaturen angewendet, um die Bedeutung höherer Temperaturen für das Tauchverfahren und niedrigerer Temperaturen für die elektrochemische Verfahrensvariante nachzuweisen. Obwohl die Ergebnisse dieser Versuche insgesamt annehmbar bis gut sind, ist die elektrochemische Verfahrensvariante deutlich besser, wenn sie bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt wird, während das Tauchverfahren bei höheren Temperaturen bessere Ergebnisse liefert. Die Beispiele 1 bis 4 und 9 veranschaulichen weitere Ausführungsvarianten der Erfindung, bei denen entweder elektrochemisch oder im Tauchverfahren gearbeitet wird.

20

25

30



Tabelle

Bei- spiel bzw. Ver- gleichs- bei- spiel	Gehalt der wäßrigen Behandlungs- lösung	Verfahrens- bedingungen (Temperatur, Zeit, Typ)	Gewicht der hydrophilen Beschichtung (mg/m ²)	SnCl ₂ - Test (sec)	Altern des Trägers bei Raumtempe- ratur (Tage bis zum Versagen)	Auflagen- höhe (in 1000 Stück)	Prüfung auf Tonen (Anzahl der Prüfzyklen bis zum Tonen)	Altern bei 100 °C (in h)
V2	2 g/l PVPS	66°C, 30 sec Tauchen	37	10	9	55	2	3,50
V3	70 g/l Na ₂ SiO ₃	82°C, 60 sec Tauchen	schwierig zu bestimmen (vermutl. et- wa 25)	10	> 30	25	5	0,75
V4	70 g/l Na ₂ SiO ₃	82°C, 30 V Gleichstrom 1800 Coulomb	schwierig zu bestimmen (vermutl. et- wa 250)	155	> 60	35	9	1,50
V5	10 g/l PVPS, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. Na ₄ OH- Lösung	25°C, 30 V Gleichstrom 1280 Coulomb	87	38	1	Platte wegen Tonens in den Nichtbildstellen für diese Versuche nicht geeignet		
1	a) 10 g/l PVPS, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NH ₄ OH- Lösung b) 50 g/l Kalium- pentaborat	25°C, 30 V Gleichstrom 720 Coulomb	273	158	> 30	70	7	4,00

Tabelle (Fortsetzung I)

Bei- spiel bzw. Ver- gleichs- bei- spiel	Gehalt der wäßrigen Behandlungs- lösung	Verfahrens- bedingungen (Temperatur, Zeit, Typ)	Gewicht der hydrophilen Beschichtung (mg/m ²)	SnCl ₂ - Test (sec)	Altern des Trägers bei Raumtempe- ratur (Tage bis zum Versagen)	Auflagen- höhe (in 1000 Stück)	Prüfung auf Tonen (Anzahl der Prüfzyklen bis zum Tonen)	Altern bei 100 °C (in h)
2	a) 10 g/l PVPS, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NH ₄ OH- Lösung b) 50 g/l Kalium- pentaborat	66°C, 30 sec Tauchen	36	11	22	50	3	2,00
3	a) 25 g/l Phytin- säure, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NaOH- Lösung b) 50 g/l Natri- umfluorborat	25°C, 30 V Gleichstrom auf 945 Coulomb	335	147	30	65	6	3,50
4	a) 25 g/l Phytin- säure, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NaOH- Lösung b) 50 g/l Natri- umfluorborat	82°C, 30 V Gleichstrom auf 1030 Coulomb	317	131	24	60	5	3,00
5	a) 10 g/l PVPS, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NH ₄ OH- Lösung b) 50 g/l Na ₂ SiO ₃	66°C, 30 sec Tauchen	42	12	30	45	5	2,00

Tabelle (Fortsetzung II)

Bei- spiel bzw. Ver- gleichs- bei- spiel	Gehalt der wäßrigen Behandlungs- lösung	Verfahrens- bedingungen (Temperatur, Zeit, Typ)	Gewicht der hydrophilen Beschichtung (mg/m ²)	SnCl ₂ - Test (sec)	Altern des Trägers bei Raumtempe- ratur (Tage bis zum Versagen)	Auflagen- höhe (in 1000 Stück)	Prüfung auf Tonen (Anzahl der Prüfzyklen bis zum Tonen)	Altern bei 100 °C (in h)
6	a) 10 g/l PVPS, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NH ₄ OH- Lösung b) 50 g/l Na ₂ SiO ₃	25°C, 30 sec Tauchen	18	7	3	20	2	1,00
7	a) 10 g/l PVPS titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NH ₄ OH- Lösung b) 50 g/l Na ₂ SiO ₃	25°C, 30 V Gleichstrom 1920 Coulomb	416	174	> 60	75	9	4,50
8	a) 10 g/l PVPS, titriert auf pH 9,5 mit wäßr. NH ₄ OH- Lösung b) 50 g/l Na ₂ SiO ₃	66°C, 30 V Gleichstrom 2040 Coulomb	370	139	> 30	65	7	3,50
9	a) 15 g/l hydroli- siert. Vinylme- thylether/Male- insäureanhydrid Copolymeres ti- triert mit wäß- rig. KOH-Lösung auf pH 9,5, b) 50 g/l Kalium- tetraborat	25°C, 30 V Gleichstrom 1960 Coulomb	345	154	> 60	70	8	3,50

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

82/K080

- 23 -

15. Februar 1982
WLK-Dr.I.-wf

Patentansprüche

- 1 Platten-, folien- oder bandförmiges Material aus
5 chemisch, mechanisch und/oder elektrochemisch auf-
gerauhtem und gegebenenfalls anodisch oxidiertem Alu-
minium oder einer seiner Legierungen mit einer ein-
oder beidseitig aufgetragenen hydrophilen Oberflä-
chenbeschichtung auf der Basis von mindestens einer,
10 mindestens eine ionogene funktionelle Gruppe auf-
weisenden chemischen Verbindung, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die hydrophile Oberflächenbeschichtung
ein Gemisch aus
- 15 a) mindestens einem Salz mit einem Silikat-, Fluoro-
borat-, Tetraborat- oder Pentaborat-Anion und
einem einwertigen Kation und
- b) mindestens einem in wäßriger Lösung alkalisch
20 reagierenden Alkali- oder Ammoniumsalz einer
Sulfon-, Phosphon- oder mindestens dreibasischen
Carbonsäure oder eines noch mindestens eine saure
funktionelle Gruppe aufweisenden Phosphorsäure-
esters, das in wäßriger Lösung mit dem Salz aus
25 a) keinen unlöslichen Niederschlag bildet,
- enthält und gegebenenfalls noch einem sauren Nach-
spülschritt unterzogen wird.
- 30 2 Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Salze nach b) aus wäßrigen Lösungen der

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 24 -

Säuren oder sauren Ester durch Titration mit einer wäßrigen Alkali- oder Ammoniumhydroxidlösung bis zum Erreichen eines alkalischen pH-Werts hergestellt werden.

5

- 3 Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Lösungen 1 bis 80 g/l an Säuren oder sauren Estern enthalten und der pH-Wert bei 8,0 bis 10,5 liegt.

10

- 4 Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze nach b) Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der polymeren Verbindungen Polyvinylphosphonsäure, Polyvinylsulfonsäure, hydrolysiertes Copolymer aus Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid, Polybenzolphosphonsäure, Polystyrolsulfonsäure, Poly-diisopropylbenzolsulfonsäure, Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure sind.

15

20

- 5 Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze nach b) Natrium-, Lithium-, Kalium- oder Ammoniumsalze der monomeren Verbindungen Phytinsäure, 2-Ethyl-hexanphosphonsäure, Mellithsäure oder Pyromellithsäure sind.

25

- 6 Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze nach a) Natrium-, Kalium- oder Lithiumsilikate, Ammoniumpentaborat, Kaliumtetraborat oder Natriumfluoroborat sind.

30

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 25 -

- 7 Verfahren zur Herstellung eines Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Oberflächenbeschichtung
- 5 c) eine alkalisch reagierende wäßrige Lösung aus mindestens einem Alkali- oder Ammoniumsalz einer Sulfon-, Phosphon- oder mindestens dreibasischen Carbonsäure oder eines noch mindestens eine saure funktionelle Gruppe aufweisenden Phosphorsäureesters hergestellt,
- 10 d) zu dieser Lösung mindestens ein Salz mit einem Silikat-, Fluoroborat-, Tetraborat- oder Pentaborat-Anion und einem einwertigen Kation, gegebenenfalls in wäßriger Lösung, ohne Bildung eines unlöslichen Niederschlags zugemischt,
- 15 e) die Lösung enthaltend das Gemisch aus c) und d) mit mindestens einer Oberfläche des Materials aus Aluminium oder einer seiner Legierungen in Wechselwirkung gebracht und gegebenenfalls
- 20 f) die Oberflächenbeschichtung noch mit einer sauren wäßrigen Lösung gespült wird.
- 25 8 Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze nach d) in wäßriger Lösung eines Gehalts von 5 bis 120 g/l eingesetzt werden.
- 9 Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe e) während mindestens 20 sec
- 30

AMERICAN HOECHST CORPORATION
Somerville, N.J. 08876/USA

- 26 -

bei einer Temperatur von 60 bis 100 °C durch Tauchen durchgeführt wird.

- 10 Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekenn-
5 zeichnet, daß die Stufe e) während mindestens 5 sec
bei einer Temperatur von 5 bis 90°C elektrochemisch
durchgeführt wird.
- 11 Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet,
10 daß ein Gleichstrom einer Stromdichte von 3 bis 30
A/dm² eingesetzt wird.
- 12 Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche
1 bis 6 als Trägermaterial bei der Herstellung von
15 eine strahlungsempfindliche Schicht tragenden Offset-
druckplatten.

91

.-.-.-.

20

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0089510

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 1813

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	US-A-3 756 826 (W.G. ZELLEY et al.) * Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 31; Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 9 *	1-4,6-12	B 41 N 1/08 C 25 D 11/04
Y	--- US-A-3 468 725 (F. UHLIG) * Spalte 2, Zeilen 23-59; Spalte 3, Zeilen 50-67 *	1-4,6-12	
Y	--- DE-A-2 243 178 (SUMITOMO CHEMICAL CO.) * Seite 3, Zeile 16 - Seite 5, Zeile 20 *	1-4,6-12	
Y	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 88, Nr. 8, 20. Februar 1978, Seite 372, Nr. 56381j, Columbus, Ohio, USA H. TAKAHASHI et al.: "Anodization of aluminum in neutral borate baths" & ARUMINYUMU KENKYU KAISHI 1977, 118, 25 * Zusammenfassung *	1,6,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) B 41 N 1/08 B 41 N 3/00 C 25 D 11/04 C 25 D 11/08 C 25 D 11/10 C 25 D 11/12
Y,D	--- US-A-3 658 662 (E.A. CASSON et al.) * Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 3, Zeile 5; Beispiel I *	1,6,7	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-06-1983	Prüfer MARKOWSKI V.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN 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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)														
Y	US-A-4 148 649 (E. GOLDA et al.) * Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 4, Zeile 53 * -----	1,6,7															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-06-1983	Prüfer MARKOWSKI V.F.														
<table><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	