

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 115 006
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83112721.2

(51) Int. Cl.³: C 23 C 3/00

(22) Anmeldetag: 17.12.83

(30) Priorität: 31.12.82 DE 3248778

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.08.84 Patentblatt 84/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Sirinyan, Kirkor, Dr.
Humperdinckstrasse 12
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(72) Erfinder: Lange, Peter Michael, Dr.
Walter-Flex-Strasse 9
D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Merten, Rudolf, Dr.
Berta-von-Suttner-Strasse 55
D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Mitschker, Alfred, Dr.
Am Gartenfeld 50
D-5068 Odenthal-Holz(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung metallisierter poröser Festkörper.

(57) Die Metallisierung poröser Festkörper, wie z.B. Ionenaustauscher, durch Beladen der Oberflächen der metallfreien Substrate mit Übergangsmetallionen und anschließende Behandlung mit Reduktionsmitteln läßt sich dadurch verbessern, daß man die Substrate vor oder nach der Metallionenbeladung mit Elementen der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems bzw. deren Verbindungen aktiviert und gegebenenfalls sensibilisiert. Die Metallisierungsprodukte sind wertvolle Hydrierungskatalysatoren.

EP 0 115 006 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen K/by-c

Verfahren zur Herstellung metallisierter poröser Festkörper

Poröse Festkörper gewinnen als Adsorbentien und Katalysatoren zunehmend an Bedeutung. Sie unterscheiden sich von anderen Festkörpern dadurch, daß sie eine Hohlraumstruktur besitzen. Diese Hohlraumstruktur wird durch
5 ein System von Poren gebildet. Die Form und Öffnungsweite der Poren reichen dabei von makroskopischen Vertiefungen und Rissen mit einigen µm Durchmesser bis zu Hohlräumen mit Öffnungsweiten, die in der Größenordnung von Moleküldurchmessern liegen. Die Mehrzahl der syn-
10 thetisch hergestellten Adsorbentien besitzen Poren, die unterschiedliche Größenbereiche umfassen, wobei ihre Verteilung in den wenigsten Fällen homogen ist.

Poröse Festkörper finden sich in zahlreichen Stoffklassen der Chemie. Zu ihnen zählen anorganische Verbindungen wie
15 Siliziumderivate, Metalloxide, Aktivkohlen usw. aber auch poröse Metalle und Legierungen sowie teilweise vernetzte Polymere, insbesondere Ionenaustauscher.

Poröse Festkörper besitzen um Größenordnungen höhere spezifische Oberflächen als Metalle. Infolgedessen sind die Effekte bei Oberflächenreaktionen an solchen Festkörpern größer. Interessant ist deshalb ein Verfahren,
5 mit dem man die chemische Beschaffenheit der Oberfläche bzw. der Matrix durch Abscheiden einer dünnen, diffusen Metallauflage gezielt ändern kann.

Einer der wichtigsten Vorteile der Kombination des Metalls mit der Hohlraumgeometrie des Trägermaterials ist beispielsweise einfacheres Ableiten von Reaktionswärme, bedingt durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Metalls;
10 Steuern von Schichtdichten und Zwischenkornvolumina sowie das Vermeiden der dadurch verbundenen Druckverluste durch Anlegen von äußeren Magnetfeldern, bei Anwendung im
15 Wirbel- oder Schwebebett.

Die Herstellung metallisierter poröser Festkörper ist an sich bekannt. Dabei geht man im allgemeinen so vor, daß man die porösen Substrate mit Ionen der Übergangsmetalle, vorzugsweise Ru, Pd, Pt, Ag und Ni, belädt
20 und anschließend mit einem Reduktionsmittel, vorzugsweise Wasserstoff (vgl. DE 16 43 044, DE 25 53 762, US 35 38 019, US 30 13 987 und DDR 40 953) oder Hydrazin, Dithionit, Borhydrid usw. (vgl. DE 28 49 026, DE 20 03 522, DE 18 00 380, FR 22 70 238, US 40 76 622
25 Chem. Abstr. 67, 36671 s (1967)) behandelt oder auf die Substrate aufgebrachte Metallverbindungen thermisch zersetzt (vgl. US 30 13 987 und 39 54 883).

Diese Verfahren weisen jedoch diverse Nachteile auf. Vor allem ist zu bemängeln, daß sie nicht universell anwendbar sind. Verfahren, die beispielsweise bei Verwendung von sehr edlen Metallen, wie Pd und Pt, zufriedenstellend verlaufen, versagen oft völlig, wenn man weniger edle Metalle, wie Ni und Co, einsetzt.

Es wurde nun gefunden, daß man praktisch alle Übergangsmetalle einwandfrei, d.h. ohne wesentliche Beeinträchtigung der Porenstruktur, auf den genannten Substraten aufbringen kann, wenn man diese vor oder nach der Beladung mit Übergangsmetallionen mit den Metallionen der Elemente der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems bzw. deren Verbindungen aktiviert und die Aktivierungslösungen, sofern solche noch vorhanden sind, mit z.B. einer SnCl_2 -Lösung sensibilisiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen folgendermaßen durchgeführt:

Zunächst werden poröse Festkörper mit den zu reduzierenden Metallionen beladen. Das Beladen kann nach üblichen Verfahren erfolgen. Die Metallionenbeladung ist sowohl in wäßrigen als auch in organischen Medien möglich. Als in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Metallionen kommen vor allem Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Co, Pd und Pt bzw. deren Gemische untereinander in Betracht. Bevorzugt sind Co und insbesondere Ni. Die beladenen Festkörper werden gewaschen und gegebenenfalls von Lösungsmitteln bzw. überschüssigen Metallionen befreit.

Die Aktivierung ist sowohl mit ionogenen und/oder kolloidalen als auch mit organischen Addukten der Elemente der 1. und 8. Nebengruppe des Periodensystems möglich, wobei die Elemente Au, Ag, Pd, Pt und Cu besonders bevorzugt eingesetzt werden. Ihre Menge pro Liter Lösungsmittel soll 0,1 - 15 g betragen, wobei die Mengen von 0,3 - 1,5 g/l besonders bevorzugt eingesetzt werden.

Als Aktivierungsmetall ist Palladium als Sol oder insbesondere in Form einer metallorganischen Verbindung bevorzugt.

Die für die Metallbindung erforderlichen Gruppen des organischen Teiles der metallorganischen Verbindungen sind an sich bekannt (vgl. DE 30 25 307). Es handelt sich zum Beispiel um C-C- oder -C-N-Doppel- und Dreifachbindungen und um Gruppen, die einen Chelat-Komplex ausbilden können, z.B. OH-, SH-, CO- oder COOH-Gruppen. Die Verwendung der metallorganischen Verbindungen, die außer den zur Metallbindung erforderlichen Gruppen hinaus wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe aufweisen, hat den Vorteil, daß eine bessere Fixierung der Aktivierungskeime an der Substratoberfläche erzielt wird.

Besonders geeignet für eine Fixierung des Aktivators an der Substratoberfläche sind funktionelle Gruppen wie Carbonsäuregruppen, Carbonsäurehalogenidgruppen, Carbonsäurehydridgruppen, Carbonestergruppen, Carbonamid- und Carbonimidgruppen, Aldehyd- und Ketongruppen, Ether-

gruppen, Sulfonsäurehalogenidgruppen, Sulfonsäureestergruppen, halogenhaltige heterocyclische Reste, wie Chlor-triazinyl-, -pyrazinyl-, -pyrimidinyl- oder -chinoxalinyllgruppen, aktivierte Doppelbindungen, wie bei Vinylsulfonsäure- oder Acrylsäurederivaten, Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Isocyanatgruppen, Olefingruppen und Acetylengruppen sowie Mercaptogruppen und Epoxidgruppen, ferner höherkettige Alkyl- oder Alkenylreste ab C₈, insbesondere Olein-, Linolein-, Stearin- oder Palmitingruppen.

- 10 Die organometallischen Aktivatoren werden als Lösung, Dispersion, Emulsion oder Suspension in einem organischen Lösungsmittel oder als Mischung mit einem organischen Lösungsmittel eingesetzt. Auch Lösungsmittelmischungen können Verwendung finden. Dagegen empfiehlt
15 es sich nicht, in diese Lösungsmittel Polymere, Präpolymere oder andere lackbildende Systeme einzuarbeiten.

Als Lösungsmittel sind besonders polare, protische und aprotische Lösungsmittel wie Wasser, Methylenchlorid, Chloroform, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Aceton,
20 Ethylenglykol und Tetrahydrofuran geeignet, die mit anderen Lösungsmitteln wie Benzin, Ligroin, Toluol usw. verschnitten werden können.

Mit diesen Lösungen werden die Matrices der zu metallisierenden Substrate benetzt, wobei die Einwirkungs-
25 dauer vorzugsweise 1 Sekunde bis 20 Minuten beträgt. Besonders geeignet sind dazu Verfahren wie das Eintauchen der Partikeln in die Lösungen oder das Besprühen mit den Aktivierungslösungen.

Nach der Benetzung wird das Lösungsmittel entfernt. Dabei werden niedrig siedende Lösungsmittel bevorzugt durch Verdampfen, z.B. im Vakuum, entfernt. Bei höher siedenden Lösungsmitteln sind andere Verfahren, wie Extraktion mit
5 einem Lösungsmittel, in dem die organischen Verbindungen unlöslich sind, angebracht.

Die Aktivierung kann auch vor dem Beladen mit Metallionen durchgeführt werden. Die so vorbehandelten Oberflächen müssen gegebenenfalls sensibilisiert werden.

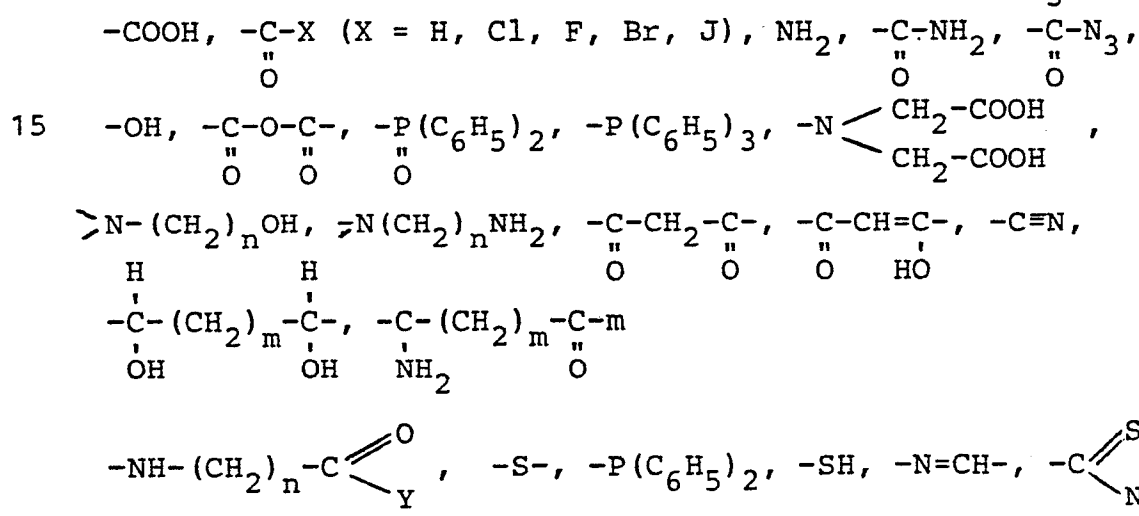
10 Die so aktivierten Festkörper können direkt zur stromlosen Metallisierung eingesetzt werden. Es kann aber auch erforderlich sein, die Oberfläche durch Spülen von Sensibilisierungsmittelresten zu befreien.

Bevorzugt wird die Metallisierung in wäßriger Lösung
15 durchgeführt. Es sich auch andere Lösungsmittel wie Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe einsetzbar. Darüber hinaus können auch Suspensionen oder Aufschlämmungen der Reduktionsmittel verwendet werden. Als Reduktionsmittel kommen bevorzugt Alkaliborane, Dimethyl-, Di-
20 ethyl-Aminoborane, Alkalihypophosphit oder Formalin bzw. ihre Gemische in Betracht. Ihre Mengen sollen bevorzugt bei 10-200 g/l liegen, wobei sie in besonderen Fällen darüber oder darunter liegen können. Die Reduktion kann
bei Temperaturen von -15 bis zum jeweiligen Siedepunkt
25 des Lösungsmittels durchgeführt werden, wobei die Raumtemperatur besonders bevorzugt wird. Die Reduktionsbäder

können in besonderen Fällen mit Komplexbildnern wie Zitrat-Ionen (Natriumzitrat, Ammoniumzitrat, Zitronensäure) und Ammonium-Kationen (NH_4OH , NH_4Cl) oder Ammoniak versetzt werden.

- 5 Zur Durchführung des neuen Verfahrens sind grundsätzlich alle bekannten porösen Festkörper mit einer Oberfläche von 1 - 2000 m^2/g geeignet. In diesem Zusammenhang seien solche auf der Basis von SiO_2 , Aktivkohle, Metalloxide und organischen Polymeren wie Polystyrol, Divinylbenzol, 10 Polyurethan, Polyisopren, Polybutadien, Polyvinylchlorid, Polyvinylpyridin, Phenolharze und Epoxidharze erwähnt.

Solche poröse Festkörper, die zur Fixierung von Ionen geeignete Ankergruppen oder Chelatbildner wie $-\text{SO}_3\text{H}$,



- wobei $n = 0-6$, $m = 1-6$ und $\text{Y} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{J}$, enthalten, 20 werden zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt eingesetzt.

In diesem Zusammenhang seien die handelsüblichen zwitter-
ionischen Ionenaustauscher sowie saure, neutrale oder
basische Ionenaustauscher, "Snake in Cage"-Harze, Mosaik-
harze, "interpenetrating network" oder Kombinationen der
5 vorgeannten Systeme erwähnt.

Der Metallanteil der verfahrensgemäß beladenen Festkörper
soll 5-95 Gew.-% betragen.

Beispiel 1

5 g makroporöse Festkörper auf der Basis von Styrol/DVB (Divinylbenzol) mit effektiver Korngröße von ca. 0,5 mm und chelatbildenden Imindiacetat-Ankergruppen werden unter
5 Einwirkung von schwach saurer 10 %iger NiSO_4 -Lösung (pH $\sim$ 4) mit Ni^{2+} -Ionen beladen, mit destilliertem Wasser gewaschen, im Trockenschrank bei 40°C über Nacht getrocknet, in einem Aktivierungsbad aus 0,7 g 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydridpalladiumdichlorid und
10 500 ml Methylenchlorid im Verlaufe von 5 Minuten aktiviert, bei RT (Raumtemperatur) getrocknet und dann in einem Reduktionsbad aus 2,0 g Citronensäure, 0,35 g Borsäure, 5,0 g Dimethylaminoboran und 85 ml destilliertem Wasser im Verlaufe von 50 Minuten metallisiert. Man erhält ein
15 metallisiertes Material, dessen Porenstruktur von der Metallaufgabe nicht beeinflußt wird.

5 g der oben angegebenen metallisierten Festkörper wurden in einem Autoklaven mit 80 ml Ethanol und 12,31 g Nitrobenzol versetzt, bei 100 bar H_2 -Druck und 100°C
20 3 h bis zur Druckkonstanz gerührt und dann abgekühlt. Nach dem Abfiltrieren des Festkörpers konnte im Filtrat gaschromatographisch kein Nitrobenzol mehr gefunden werden. Das eingesetzte Nitrobenzol war zu Anilin reduziert worden.

25 Beispiel 2

7,5 g stark saure, makroporöse Festkörper in Wasserstoff-

Form mit ca. 18 % DVB vernetzter Matrix, einem Schüttgewicht von 800 g/l, effektiver Korngröße von 0,6 mm und Sulfonsäure Anker-Gruppen werden unter Einwirkung von einer schwach schwefelsauren CuSO_4 -Lösung mit Cu^{2+} -Ionen
5 beladen, mit destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet in einem Aktivierungsbad aus 0,65 g Butadienpalladiumdichlorid und 1500 ml 1,1,1-Trichlorethan im Verlaufe von 5 Min. aktiviert, im Trockenschrank bei 50°C getrocknet und dann in einem Reduktionsbad aus 1,2 g Formalin, 1,5 g
10 Borsäure, 1,75 g Weinsäure und 82 ml destilliertem Wasser bei 30°C im Verlaufe von 80 Minuten metallisiert. Man bekommt ein poröses, metallisiertes Probegut, dessen Hohlraumstruktur vom Metall nicht verändert wird.

Beispiel 3

15 10 g makroporöse Festkörper gemäß Beispiel 1 werden unter Einwirkung von schwach saurer wäßriger 8 %iger CoSO_4 -Lösung (pH 5) mit Co^{2+} -Ionen beladen, gemäß Beispiel 1 getrocknet, aktiviert und dann in einem Reduktionsbad gemäß Beispiel 1 metallisiert. Man bekommt ein durch-
20 gehend metallisiertes Probegut, dessen poröse Struktur von der Metallaufgabe nicht beeinflusst wird.

10 g der oben angegebenen metallisierten Festkörper wurden in einem Autoklaven mit 160 ml Ethanol und 24,62 g Nitrobenzol versetzt, bei 100 bar H_2 -Druck und 100°C
25 2,5 h bis zur Druckkonstanz gerührt. Nach dem Abfüllen des Reaktionsmediums und der Filtration der porösen Festkörper wurde die Reaktionslösung gaschromatographisch untersucht. Aus den Analysen geht hervor, daß das eingesetzte Nitrobenzol zu Anilin reduziert worden ist.

Beispiel 4

10 g stark saure, makroporöse Festkörper in Wasserstoff-
Form mit ca. 18 % DVB vernetzter Matrix, effektiver Korn-
größe von 0,48 mm und SO_3H -Ankergruppen werden unter Ein-
5 wirkung von schwach saurer CoCl_2 -Lösung ($\text{pH} \sim 5$) mit Co-
Ionen beladen, mit destilliertem Wasser und dann mit
Methanol gewaschen, gemäß Beispiel 1 aktiviert und an-
schließend in einem Reduktionsbad aus 5,7 g Dimethylamino-
boran und 90 g destilliertem Wasser bei RT im Verlaufe
10 von 30 Minuten metallisiert. Man erhält ein poröses,
metallisiertes Probegut.

Beispiel 5

10 g makroporöse Festkörper nach Beispiel 4 werden ge-
mäß Beispiel 1 mit Ni^{2+} -Ionen beladen, gemäß Beispiel 2
15 aktiviert, getrocknet und dann in einem Reduktionsbad
aus 15 g Dimethylaminoboran und 82 g destilliertem Wasser
bei 60°C im Verlaufe von 45 Minuten metallisiert. Man
erhält ein sowohl an der Oberfläche, als auch in der
Matrix metallisiertes, makroporöses Probegut.

20 10 g der oben angegebenen metallisierten Festkörper wur-
den in einem Autoklaven mit 160 ml Ethanol und 24,62 g
Nitrobenzol versetzt und gemäß Beispiel 4 hydriert. Es
konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden, daß aus
dem Nitrobenzol mit 100 %igen Ausbeuten Anilin entstan-
25 den ist.

Beispiel 6

10 g makroporöse Festkörper gemäß Beispiel 1 werden unter
Einwirkung von schwach saurer wäßriger 8 %iger CoSO_4 -Lö-
sung (pH $\sim$ 5) mit Co^{2+} -Ionen beladen, gemäß Beispiel 1 ge-
5 trocknet und dann mit einem handelsüblichen, kolloidalen
Pd-Aktivator aktiviert, mit salzsaurer SnCl_2 -Lösung (pH 2)
sensibilisiert, mit destilliertem Wasser gewaschen und dann
in einem Reduktionsbad gemäß Beispiel 1 metallisiert. Man
bekommt ein durchgehend metallisiertes Probegut, dessen
10 poröse Struktur von der Metallaufgabe nicht beeinflußt
wird.

Beispiel 7

10 g der in Beispiel 1 aufgeführten Festkörper werden
unter Einwirkung von schwach saurer, wäßriger Salzlösung
15 aus 3 % NiSO_4 und 9 % CoCl_2 bei RT mit Ni^{2+} und Co^{2+} -
Ionen beladen, und dann gemäß Beispiel 4 metallisiert.
Man bekommt ein an der Oberfläche bzw. in der Matrix
metallisiertes, poröses Probegut.

Beispiel 8

20 10 g der in Beispiel 1 aufgeführten, makroporösen Fest-
körper werden nach Beispiel 3 mit Co^{2+} -Ionen beladen,
gemäß Beispiel 1 aktiviert und dann in einem Reduktions-
bad, welches aus 15 g Natriumhypophosphit, 17 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
und 200 ml destilliertem Wasser besteht, bei RT im Ver-
25 laufe von 35 Min. mit einer makroporösen Metallaufgabe
versehen.

Beispiel 9

10 g der in Beispiel 2 aufgeführten, porösen Festkörper werden nach Beispiel 1 mit Ni^{2+} -Ionen beladen, in einem Aktivierungsbad, welches aus 0,7 g 1,5-Cyclooctadien-
5 palladiumchlorid und 1 l Trichlorethan bestehen, im Verlaufe von 2 Min. aktiviert, mit Methanol gewaschen und dann in einem Reduktionsmittel aus 23 g Dimethylaminoboran, 21 g Malonsäure, 15 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei 40°C im Verlaufe von 45 Min. metallisiert. Man bekommt ein poröses,
10 metallisiertes Probegut.

Beispiel 10

50 g handelsübliche Kieselgel mit einer Korngrößenverteilung von 0,2 bis 0,5 mm werden unter Einwirkung von neutraler, wäßriger 10 %iger NiCl_2 -Lösung beladen, bei
15 50°C unter Vakuum getrocknet, gemäß Beispiel 1 aktiviert und anschließend gemäß Beispiel 5 metallisiert. Man erhält ein poröses, metallisiertes Probegut mit einer Metallaufgabe von 6 Gew.-%.

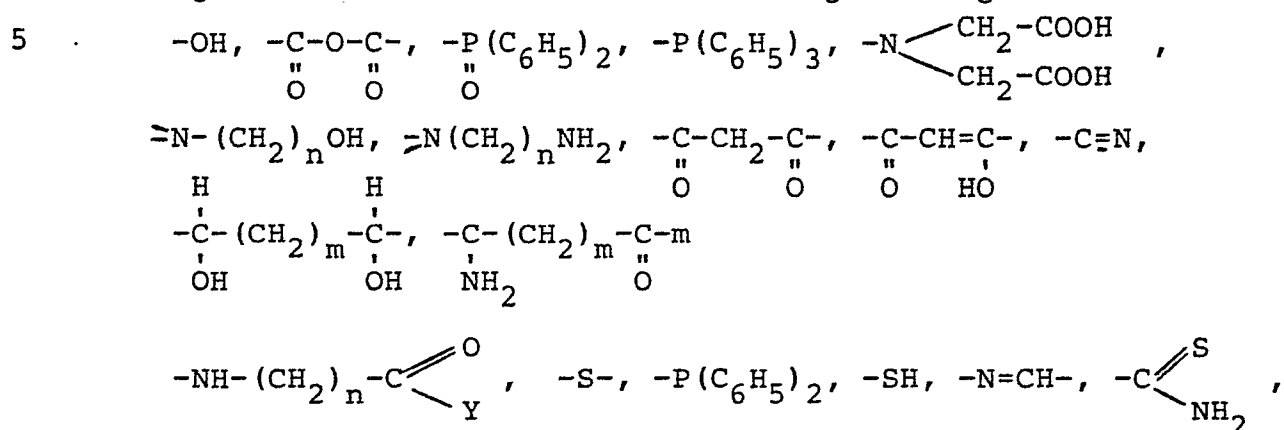
Beispiel 11

20 50 g der in Beispiel 10 aufgeführten, porösen Festkörper werden unter Einwirkung von neutraler, wäßriger 15 %iger CuSO_4 -Lösung beladen, bei 50°C unter Vakuum getrocknet, gemäß Beispiel 9 aktiviert und anschließend in einem Reduktionsbad gemäß Beispiel 2 metallisiert. Man bekommt
25 ein poröses, metallisiertes Probegut mit einer Metallaufgabe von 8 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung metallisierter poröser Festkörper durch Beladen der Oberflächen der metallfreien Substrate mit Übergangsmetallionen und anschließende Behandlung mit Reduktionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substrate vor oder nach der Metallionenbeladung mit Elementen der 1. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems bzw. deren Verbindungen aktiviert und gegebenenfalls sensibilisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallfreien Substrate mit Ni- oder Co-Ionen beladen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierung mittels metallorganischer Verbindungen, die außer den zur Metallbindung erforderlichen Gruppen mindestens eine weitere funktionelle Gruppe zur Verankerung dieser Verbindungen auf dem Substrat aufweisen, erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Aktivierungsmetall Palladium verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als poröse Festkörper Ionenaustauscher metallisiert werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die porösen Festkörper zur Fixierung der Metallionen geeignete Ankergruppen wie $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{J}$), NH_2 , $-\text{C}-\text{NH}_2$, $-\text{C}-\text{N}_3$,



wobei $n = 0-6$, $m = 1-6$ und $\text{Y} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{J}$, enthalten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallanteil 5-95 Gew.-% des Gesamtgewichtes des metallisierten Festkörpers beträgt.

8. Metallisierte poröse Festkörper erhalten gemäß Verfahren des Anspruchs 1.

9. Verwendung der metallisierten porösen Festkörper gemäß Anspruch 8 als Hydrierkatalysatoren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0115006

Nummer der Anmeldung

EP 83 11 2721

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	US-A-4 364 803 (NIDOLA) * Spalte 5, Zeilen 26-40; Spalte 9, Beispiel 5 *	1-8	C 23 C 3/00
X	US-A-3 222 218 (BELTZER) * Spalte 4, Zeilen 43-52; Spalte 7, Beispiel 6 *	1,2,4,5,7,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 23 C C 25 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 09-04-1984	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
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			