

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 900 653 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**10.03.1999 Patentblatt 1999/10**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B41C 1/10**, B41M 5/36,  
B41M 5/40

(21) Anmeldenummer: **98116562.4**

(22) Anmeldetag: **02.09.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **08.09.1997 DE 19739302**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**  
**51373 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Griess, Willi-Kurt Dr.**  
**55252 Mainz-Kastel (DE)**  
• **Jung, Jörg Dr.**  
**65429 Flörsheim (DE)**

(74) Vertreter:  
**Plate, Jürgen, Dr. et al**  
**Patentanwaltskanzlei Zounek,**  
**Industriepark Kalle-Albert,**  
**Rheingaustrasse 190**  
**65203 Wiesbaden (DE)**

(54) **Positiv arbeitendes, IR-sensitives Gemisch, damit hergestelltes thermisch bebilderbare Aufzeichnungsmaterial sowie Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck**

(57) Die Erfindung betrifft ein positiv arbeitendes, IR-sensitives Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches, zumindest quellbares Bindemittel und in einem solchen Bindemittel dispergierte Rußpartikel umfaßt, wobei die dispergierten Rußpartikel die für die bildmäßige Differenzierung wesentliche strahlungsempfindliche Komponente bilden. Sie betrifft ferner ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht aus diesem Gemisch. Gegebenenfalls befindet sich auf der strahlungsempfindlichen Schicht noch eine Deckschicht. Auch ohne Deckschicht ist das Material unempfindlich für Weißlicht. Durch bildmäßiges Bestrahlen mit IR-Strahlung, speziell aus IR-Lasern oder IR-Laserdioden, und anschließendes Entwickeln mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler läßt sich aus dem Aufzeichnungsmaterial eine Druckform für den Offsetdruck herstellen.

**EP 0 900 653 A1**

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein positiv arbeitendes, IR-sensitives Gemisch, ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Druckform aus dem Aufzeichnungsmaterial.

[0002] Konventionell werden zur Herstellung von Druckformen für den Offsetdruck Aufzeichnungsmaterialien verwendet, deren strahlungsempfindliche Schicht im ultravioletten und/oder sichtbaren Bereich empfindlich ist. Durch eine Filmvorlage hindurch wird die Schicht mit Strahlung der entsprechenden Wellenlänge bebildert und anschließend entwickelt. Neuere Verfahren kommen ohne eine solche Filmvorlage aus. Die Bildeingabe erfolgt dann mit Laserstrahlen aus digital gesteuerten Lasern ("computer-to-plate"-Verfahren). Laser, die Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichts emittieren, sind jedoch relativ teuer und benötigen spezielle Aufzeichnungsmaterialien [wie sie beispielsweise in der EP-A 0 573 805 (= CA-A 2 097 038) und der EP-A 0 704 764 beschrieben sind].

[0003] Infrarot-Laser, insbesondere Infrarot-Laserdioden, sind dagegen deutlich preiswerter. Dafür werden jedoch Aufzeichnungsmaterialien gebraucht, die im IR-Bereich, d.h. im Bereich von etwa 700 bis 1.100 nm, sensibilisiert sind. Zahlreiche dieser Materialien haben den weiteren Vorteil, daß sie im ultravioletten und sichtbaren Bereich (im folgenden bezeichnet als UV/VIS) nicht empfindlich sind und folglich bei Tageslicht oder normalem weißem Kunstlicht verarbeitet werden können. Beispiele dafür sind in den DE-A 25 12 038 (= GB-A 1 489 308), WO 90/12342 sowie EP-A 0 562 952, 0 580 393 und 0 773 112 zu finden. Daneben sind auch Materialien bekannt, die sowohl im UV/VIS- als auch im IR-Bereich sensibilisiert sind (EP-A 0 625 728 und 0 672 954). Die strahlungsempfindliche Schicht dieser Materialien enthält einen IR-Absorber, ein Resol, einen Novolak sowie eine Verbindung, die bei Bestrahlung eine Säure hervorbringt. Die bei der bildmäßigen Belichtung photochemisch gebildete Säure bewirkt eine Vernetzung von Resol und Novolak beim nachfolgenden Erwärmen des Aufzeichnungsmaterials. Durch eine wäßrig-alkalische Entwicklerlösung lassen sich dann die nicht belichteten Bereiche der Schicht selektiv entfernen.

[0004] Das Aufzeichnungsmaterial gemäß der WO 96/20429 umfaßt eine Schicht, die einen IR-Absorber und einen 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäureester oder -carbonsäureester und ein Phenolharz oder einen Ester aus einer 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäure oder -carbonsäure und einem Phenolharz enthält. Die Schicht wird mit UV-Strahlung vollflächig und anschließend mit IR-Laserstrahlen bildmäßig belichtet. Durch die Einwirkung der IR-Strahlen werden bestimmte Bereiche der zunächst löslich gemachten Schicht wieder unlöslich. Es handelt sich also um ein negativ arbeitendes System. Die Verarbeitung des

Materials ist somit relativ aufwendig.

[0005] In der nicht vorveröffentlichten DE-A 19712323 ist schließlich ein thermisch bebildbares Material beschrieben, dessen strahlungsempfindliche Schicht einen IR-Absorber (in der Regel Ruß), eine UV-empfindliche Diazoverbindung und ein Bindemittel enthält. Das Material läßt sich folglich nur bei gelbem Sicherheitslicht handhaben. Durch Hinzufügen einer Deckschicht läßt sich die Weißlichtempfindlichkeit beseitigen. Dies erfordert jedoch einen zusätzlichen Herstellungsschritt.

[0006] Es bestand daher weiterhin ein Bedarf an Aufzeichnungsmaterialien, die sich mit IR-Strahlen bebildern lassen, jedoch gegenüber UV/VIS-Strahlung unempfindlich sind. Sie sollen über den gesamten IR-Bereich sensibilisiert sein, sich jedoch bei normaler Beleuchtung verarbeiten lassen, so daß die bisher übliche gelbe Sicherheitsbeleuchtung überflüssig wird. Zur Entwicklung sollen - wie bei konventionellen Druckplatten - wäßrig-alkalische Lösungen ausreichend sein.

[0007] Gelöst wird die Aufgabe mit einem positiv arbeitenden, IR-sensitiven Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches oder zumindest quellbares Bindemittel und in einem solchen Bindemittel dispergierte Rußpartikel enthält. Es enthält jedoch keine Komponenten, die unter der Einwirkung von UV/VIS-Strahlung eine wesentliche Änderung der Löslichkeit des Gemisches bzw. der daraus hergestellten Schicht in wäßrigem Alkali bewirken.

[0008] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer positiv arbeitenden, IR-sensitiven Schicht aus diesem Gemisch. Die dispergierten Rußpartikel bilden darin die für die bildmäßige Differenzierung wesentliche strahlungsempfindliche Komponente. "Bildmäßige Differenzierung" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Lösungsgeschwindigkeit der bestrahlten Bereiche in einem wäßrig-alkalischen Entwickler so weit über der der nichtbestrahlten Bereiche liegt, daß die bestrahlten Bereiche beim Entwickeln vollständig entfernt werden, während die nicht-bestrahlten Bereiche praktisch intakt bleiben. Weitere Komponenten, die eine bildmäßige Differenzierung bewirken, sind in dem Gemisch folglich nicht enthalten. Insbesondere sind keine UV/VIS-empfindlichen Komponenten enthalten. Unter "IR-sensitiv" soll hier - wie allgemein üblich - verstanden werden, daß das Gemisch bzw. die daraus gebildete Schicht für Strahlung mit einer Wellenlänge von 700 bis 1.100 nm sensitiv ist.

[0009] Rußpigmente, beispielsweise solche gemäß der WO 96/20429, eignen sich besonders als IR-absorbierende Komponente, denn sie absorbieren über einen breiten IR-Wellenlängenbereich. Es können daher sowohl Nd-YAG-Laser, die bei einer Wellenlänge von 1064 nm arbeiten, als auch preiswerte Laserdioden, die bei 830 nm arbeiten, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Rußpartikel mit einem mittleren Primärteichendurchmesser von 10 bis 220 nm, besonders bevorzugt 35 bis

110 nm, und insbesondere 45 bis 100 nm. Mit dem Begriff "Primärteilchen" sind dabei gemäß DIN 53206 kleinste Teilchen (Einzelteilchen) gemeint, aus denen pulverförmige Stoffe aufgebaut sind. Sie sind elektronenmikroskopisch als Einzelindividuen erkennbar. Geeignete Ruße sind insbesondere Flamm-, Furnace-, Gas- oder Channelruße sowie solche, die nach dem thermal-black-Verfahren oder dem acetylene-black-Verfahren hergestellt sind (vergl. Firmenschrift der Degussa AG "What is carbon black"). Die nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller bestimmte Oberfläche ("BET-Oberfläche") der Rußpartikel liegt im allgemeinen bei 5 bis 500 m<sup>2</sup> pro Gramm, bevorzugt bei 8 bis 250 m<sup>2</sup> pro Gramm. Besonders geeignet sind Ruße, die eine Dibutylphthalat-Absorption von mehr als 30 ml pro 100 g, insbesondere mehr als 40 ml pro 100 g, aufweisen und solche, die an ihrer Oberfläche oxidiert sind, wodurch saure Einheiten entstehen. Neutrale Ruße sind daneben ebenso geeignet, wie auch Ruße mit basischen Gruppen an der Oberfläche.

**[0010]** Die Dispergierung der Rußpartikel mit dem Bindemittel kann in allgemein bekannten Vorrichtungen erfolgen. Beispielsweise kann die Mischung aus Pigment und Bindemittel erst in einem Dissolver dispergiert und dann in einer Kugelmühle feindispersiert werden. Die dabei verwendeten organischen Lösemittel können von den eigentlichen Beschichtungslösemitteln verschieden sein, vorzugsweise sind sie jedoch identisch. Besonders geeignete Lösemittel sind Propylenglykolmonomethylether (PGME), Propylenglykolmonomethylacetat (PGMEA), Ethyllactat, Butanon,  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran sowie Gemische davon. Die Stabilität der so erzeugten Dispersionen läßt sich in manchen Fällen durch Zugabe von Tensiden und/oder Verdickungsmitteln noch verbessern. In wäßrig-alkalischen Lösungen lösliche Tenside und Verdickungsmittel sind dabei besonders bevorzugt. Der Anteil der Rußpartikel beträgt allgemein 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

**[0011]** Das IR-strahlungsempfindliche Gemisch bzw. die daraus geformte Schicht enthält mindestens ein polymeres Bindemittel. Dabei sind Bindemittel mit aciden Gruppen, deren pK<sub>s</sub>-Wert bei weniger als 13 liegt, besonders gut geeignet, um zu gewährleisten, daß die Schicht in wäßrigem Alkali löslich oder quellbar ist.

**[0012]** Beispiele dafür sind Polykondensate, wie man sie bei der Umsetzung von Phenolen oder sulfamoyl- oder carbamoyl-substituierten Aromaten mit Aldehyden oder Ketonen erhält. "Phenole" können in diesem Zusammenhang neben Phenol auch substituierte Phenole sein, wie Resorcin, Cresol, Xylenol oder Trimethylphenol. Der Aldehyd ist vorzugsweise Formaldehyd. Novolake, speziell Cresol/Formaldehyd- und Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolake, sind besonders geeignete Polykondensate. Geeignet sind auch Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Diolen oder Diaminen, solange sie acide Einheiten der genannten Art

aufweisen. Weiterhin zu nennen sind Polymere mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamiden oder Aryl-(meth)acrylaten, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere Carboxylgruppen, phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen aufweisen. Spezifische Beispiele sind Polymere mit Einheiten aus (2-Hydroxy-phenyl)-(meth)acrylat, aus N-(4-Hydroxy-phenyl)-(meth)acrylamid, aus N-(4-sulfamoyl-phenyl)-(meth)acrylamid, aus N-(4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-(meth)acrylamid, aus 4-Hydroxystyrol oder aus Hydroxyphenyl-maleimid. Die Polymere können zusätzlich Einheiten aus anderen Monomeren, die keine aciden Gruppen besitzen, enthalten. Das sind beispielsweise Einheiten aus Olefinen oder Vinylaromaten, Methyl-(meth)acrylat, Phenyl-(meth)acrylat, Benzyl-(meth)acrylat, Methacrylamid oder Acrylnitril. Der Begriff "(meth)acrylat" steht dabei für "acrylat und/oder methacrylat". Entsprechendes gilt für "(meth)acrylamid" und "(Meth)acrylsäure". Der Anteil des Bindemittels beträgt allgemein 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das Bindemittel zu mindestens 50 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-% oder mehr, aus Novolak.

**[0013]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Gemisch bzw. die strahlungsempfindliche Schicht noch Verbindungen, die die Resistenz gegenüber dem Entwickler und/oder Verarbeitungskemikalien (dazu gehören das beim Drucken verwendeten Feuchtmittel, Plattenreiniger usw.) verbessern, und/oder Verbindungen, die die Entwicklungsgeschwindigkeit steuern. Geeignet zur Erhöhung der Resistenz gegenüber wäßrig-alkalischen Entwicklern sind beispielsweise Ketone (speziell Diarylketone wie Benzophenon und Naphthalin-2-yl-phenylketon), Chinone (speziell Phenanthrenchinon), Idenone (speziell 2,3-Diphenylidenon), Chromen-4-one (speziell 3-Phenylchromen-4-on,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoflavon), Xanthon, Meldrumsäure, Sulfone (speziell Diphenylsulfon) und Sulfonsäureester (speziell para-Toluolsulfonsäure-phenylester und Naphthalin-1-sulfonsäure-phenylester). Darüber hinaus können auch polymere Verbindungen, wie Polyphthalaldehyd, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Poly(4-hydroxystyrol) mit geschützten Hydroxygruppen, Poly(meth)acrylat oder Nitrocellulose eingesetzt werden. Der Anteil dieser Verbindungen beträgt allgemein 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches bzw. der Schicht.

**[0014]** Zur Steuerung der Entwicklungsgeschwindigkeit dienen allgemein Verbindungen, die in dem wäßrig-alkalischen Entwickler besser bzw. schneller löslich sind als das Bindemittel selbst. Solche Verbindungen sind beispielsweise Polyhydroxyaromaten (speziell 2,4-Dihydroxy-benzophenon, 2,3,4-Trihydroxy-benzophe-

non, 2,3,4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon und Pyrogallol), aromatische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren (speziell Benzoesäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure = Trimellitsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure = Trimesinsäure, Salicylsäure, 4-Hydroxy-benzoesäure, 3,4,5-Trihydroxy-benzoesäure = Gallussäure und 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure), aliphatische Di- oder Polycarbonsäuren (speziell Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure), Sulfonsäuren (speziell para-Toluolsulfonsäure und Camphersulfonsäure), sowie Verbindungen mit N-H aciden Gruppen (speziell Phthalimid und Saccharin). Auch polymere Verbindungen können die Entwicklungsgeschwindigkeit steuern, insbesondere solche mit einer Säurezahl von mehr als 100. Zu nennen sind hier Mischpolymere mit einer ausreichenden Anzahl an (Meth)acrylsäure-Einheiten sowie teilverseifte Polyvinylacetate, deren freie, nicht acetalisierte Hydroxygruppen mit säurehaltigen Resten modifiziert sind. Der Anteil dieser Verbindungen beträgt allgemein 0,5 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches bzw. der Schicht.

**[0015]** Schließlich kann die strahlungsempfindliche Schicht auch noch weitere, in solchen Schichten allgemein übliche Zusätze in untergeordneten Mengen enthalten. Dazu gehören Farbstoffe und Tenside (bevorzugt fluorhaltige Tenside oder Silikon-Tenside). Darüber hinaus kann die Schicht neben den Rußpartikeln noch weitere IR-Absorber enthalten, wie Squarylium-, Cyanin-, Merocyanin- oder Pyryliumverbindungen. Verbindungen, die unter der Einwirkung von IR-Strahlung Säure bilden, können ebenfalls vorhanden sein. Dazu zählen beispielsweise *para*-Chinondiiminium-Farbstoffe, wie <sup>®</sup>Cyasorb IR-165 von American Cyanamid. Die weiteren IR-Absorber sind jedoch nicht in solchen Mengen vorhanden, daß sie für sich allein in der Lage wären, eine ausreichende bildmäßige Differenzierung zu bewirken. Ihr Anteil sollte nicht über 40 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, hinausgehen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Rußpartikel.

**[0016]** Der Schichtträger in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist bevorzugt eine Folie oder Platte aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung oder ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie. Die Aluminiumoberfläche ist vorzugsweise mechanisch und/oder elektrochemisch aufgeraut und anodisch oxidiert. Sie kann daneben noch mit einer geeigneten, in der Regel polymeren Verbindung, hydrophiliert sein. Gut geeignet für diesen Zweck sind Verbindungen mit Phosphonsäure oder Phosphonateinheiten, insbesondere Polyvinylphosphonsäure. Der eigentlichen Aufrauung kann noch eine Entfettung, gegebenenfalls auch eine weitere mechanische und/oder chemische Aufrauung vorgeschaltet sein.

**[0017]** Auf diesen Schichtträger wird dann eine Lösung des beschriebenen IR-strahlungsempfindlichen

Gemisches aufgebracht und getrocknet. Als Beschichtungslösemittel sind die bereits genannten, allgemein üblichen organischen Lösemittel, wie sie auch bei der Dispergierung des Rußes eingesetzt werden können, geeignet. Nach dem Trocknen hat die IR-strahlungsempfindliche Schicht allgemein ein Schichtgewicht von 0,5 bis 5,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 1,0 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>, entsprechend etwa 0,5 bis 5,0 µm, bevorzugt etwa 1,0 bis 3,0 µm.

**[0018]** Um die Kratzfestigkeit des Aufzeichnungsmaterial zu verbessern und zu vermeiden, daß bei der bildmäßigen Bestrahlung Teile der Schicht weggeschleudert werden, kann auf der IR-sensitiven Schicht noch eine Deckschicht aufgebracht werden. Die Deckschicht besteht allgemein aus wasserlöslichen polymeren Bindemitteln, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiften Polyvinylacetaten, Gelatine, Kohlenhydraten oder Hydroxyethyl-cellulose. Sie ist durchlässig für IR- und UV/VIS-Strahlung. Ein entsprechendes Aufzeichnungsmaterial mit einer UV/VIS-undurchlässigen Deckschicht ist in der gleichzeitig eingereichten Anmeldung DE-A 197 39 299. Die Deckschicht wird hergestellt aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion, die gegebenenfalls auch geringe Mengen an organischen Lösemitteln, d.h. weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungslösemittel für die Deckschicht, enthalten kann. Die Dicke der Deckschicht beträgt allgemein bis zu 5 µm, bevorzugt 0,1 bis 3,0 µm. Darüber hinaus enthält das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial im allgemeinen keine weiteren Schichten.

**[0019]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck aus dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial. In diesem Verfahren wird das Aufzeichnungsmaterial zunächst mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend in einem üblichen wäßrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt. Beim Entwickeln wird die eventuell vorhandene wasserlösliche Deckschicht mitentfernt. In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Deckschicht vor oder nach der Bebilderung mit IR-Strahlen, jedoch vor der Entwicklung, mit Wasser entfernt. Besonders geeignet zur Bebilderung mit Infrarotstrahlen sind Außen- oder Innentrommelbelichter mit Laserdioden (Emissionsmaximum 830 nm) oder Nd-YAG-Laser (Emissionsmaximum 1064 nm). Die für eine bildmäßige Differenzierung erforderliche Strahlungsenergie wird so gewählt, daß nach der Entwicklung ein schleierfreies Bild entsteht. Das bedeutet, daß die Schicht in den bestrahlten Bereichen nach der Entwicklung vollständig entfernt ist. Bei der Bestrahlung wird, falls überhaupt, allenfalls ein geringer Anteil der IR-sensitiven Schicht abgetragen. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial zeichnet sich zudem durch einen relativ großen "Belichtungsspielraum" aus. Das bedeutet, es wird erst "überbelichtet" bei Bestrahlung

mit sehr hoher Energie.

**[0020]** Zur Entwicklung können für Positiv-Platten allgemein übliche Entwickler eingesetzt werden. Bevorzugt sind Entwickler auf Silikat-Basis, die ein Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu Alkalioxid von mindestens 1 aufweisen. Dadurch ist sichergestellt, daß die Aluminiumoxidschicht des Trägers nicht geschädigt wird. Bevorzugte Alkalioxide sind  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ , sowie Mischungen davon. Neben Alkalisilikaten kann der Entwickler weitere Komponenten enthalten, wie Puffersubstanzen, Komplexbildner, Entschäumer, organische Lösemittel in geringen Mengen, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Tenside und/oder Hydrotrope. Die Entwicklung erfolgt meistens in maschinellen Verarbeitungsanlagen.

**[0021]** Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der fertigen Druckform, und damit zur Steigerung der möglichen Druckauflage, kann sie kurzzeitig auf erhöhte Temperaturen erwärmt werden ("Einbrennen"). Dadurch steigt auch die Resistenz der Druckform gegenüber Auswaschmitteln, Korrekturmitteln und UV-härtbaren Druckfarben. Eine solche thermische Nachbehandlung ist u.a. in der DE-A 14 47 963 (= GB-A 1 154 749) beschrieben.

**[0022]** Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern, ohne damit eine Einschränkung zu bewirken. Prozente sind darin Gewichtsprozente, Verhältnisse sind Gewichtsverhältnisse, soweit nicht anders angegeben. "Gt" steht für Gewichtsteil(e).

#### Beispiel 1:

**[0023]** Es wurde eine Beschichtungsdispersion hergestellt aus

11,0 Gt	Rußdispersion der im folgenden angegebenen Zusammensetzung,
12,0 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak ( <sup>®</sup> Alnovol SPN 400 von Vianova Resins GmbH, 45,3%ig in Propylenglykol-monomethylether-acetat),
52,0 Gt	Propylenglykol-monomethylether (PGME) und
25,0 Gt	Tetrahydrofuran.

**[0024]** Dabei bestand die Rußdispersion aus

10,0 Gt	Ruß ( <sup>®</sup> Printex 25),
59,99 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak ( <sup>®</sup> Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
30,0 Gt	PGME und
0,01 Gt	Silikonöl.

**[0025]** Die Beschichtungslösung wurde durch "spin-coating" auf eine in Salzsäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug die Schichtdicke 2 µm.

**[0026]** Die thermische Bebilderung erfolgte dann mit einer digitalen Rastervorlage in einem Außentrommelbelichter mit einer IR-Laserdiodenleiste (Emissionsmaximum: 830 nm; Leistung jeder einzelnen Diode: 40 mW, Schreibgeschwindigkeit: 1 m/s; Strahlbreite: 10 µm). Es wurde mit einer Energie von 400 mJ/cm<sup>2</sup> bestrahlt.

**[0027]** Die Entwicklung erfolgte in einer herkömmlichen Verarbeitungsanlage mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1,0 m/min bei einer Temperatur von 25 °C mit einem wäßrigen Kaliumsilikat-Entwickler, der  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (Normalität: 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 Gew.-% O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 Gew.-% Pelargonsäure enthält. Mit beiden Aufzeichnungsmaterialien wurde eine Punktauflösung von 1 bis 99 % eines 60er Rasters erreicht. Der Bildhintergrund war schleierfrei. Mit den so hergestellten Offsetdruckplatten konnten mehr als 40.000 einwandfreie Drucke hergestellt werden.

#### Beispiel 2:

**[0028]** Eine Aluminiumfolie (wie im Beispiel 1 beschrieben) wurde durch Aufschleudern beschichtet mit einer Dispersion aus

11,00 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak ( <sup>®</sup> Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),
0,35 Gt	2,3,4-Trihydroxy-benzophenon,
11,00 Gt	Rußdispersion (wie im Beispiel 1),
52,65 Gt	PGME und
25,00 Gt	Tetrahydrofuran.

**[0029]** Weitere Abwandlungen bestanden darin, die 0,35 Gt 2,3,4-Trihydroxy-benzophenon durch die gleiche Menge an 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure, durch die 0,8fache Menge an Saccharin oder die 1,35fache Menge an Phthalimid zu ersetzen. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug das Schichtgewicht 2 g/m<sup>2</sup>. Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial wurde dann gemäß Beispiel 1 aus einer digitalen Rastervorlage thermisch bebildert. Um ein schleierfreies Bild zu erhalten, genügte bereits eine Bestrahlungsenergie von 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Die Entwicklerresistenz war jedoch etwas geringer als im Beispiel 1. Die Punktauflösung und die Druckeigenschaften der so erhaltenen Druckform waren mit der aus Beispiel 1 vergleichbar. Die Spitzpunkte waren vom Entwickler etwas stärker angegriffen worden, so daß der Tonwertumfang bei 3 bis 99 % des 60er Rasters lag.

#### Beispiel 3:

**[0030]** Eine Aluminiumfolie (wie im Beispiel 1 beschrieben) wurde durch Aufschleudern beschichtet mit einer Dispersion aus

9,70 Gt	Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak
---------	------------------------------------

(®Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),  
 0,80 Gt Poly(4-hydroxy-styrol) mit einem  $M_w$  von  
 4.000 bis 6.000 und einem  $M_n$  von 2.100  
 bis 3.100 (®Maruka Lyncur M, Typ S-2,  
 von Maruzen Petrochemical Co., Ltd.),  
 8,00 Gt Rußdispersion (wie im Beispiel 1),  
 50,00 Gt PGME und  
 31,50 Gt Tetrahydrofuran.

**[0031]** Die thermische Bebilderung erfolgte dann wie  
 im Beispiel 1. Die Bestrahlungsenergie betrug 150  
 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Auf diese Weise wurde ein schleierfreies Bild  
 erhalten. Punktfang und Druckeigenschaften der so  
 erhaltenen Druckform waren praktisch identisch mit der  
 aus Beispiel 2.

#### Beispiel 4:

**[0032]** Es wurde eine Beschichtungsdispersion herge-  
 stellt aus

8,60 Gt Rußdispersion der im folgenden angege-  
 benen Zusammensetzung,  
 9,60 Gt Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak  
 (®Alnovol SPN 400, 45,3 %ig in PGMEA),  
 0,40 Gt Polymethacrylat-Harz (®Elvacite 2013 von  
 DuPont de Nemours),  
 1,40 Gt Poly(4-hydroxy-styrol) (®Maruka Lyncur M,  
 Typ S-2),  
 0,01 Gt Silikonöl zur Verbesserung der Oberflä-  
 chenstruktur,  
 49,99 Gt PGME und  
 30,00 Gt Tetrahydrofuran.

**[0033]** Dabei bestand die Rußdispersion aus

5,00 Gt Ruß (Spezienschwarz 250 der Degussa  
 AG),  
 66,00 Gt Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak  
 (®Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),  
 28,99 Gt PGME und  
 0,01 Gt Silikonöl.

**[0034]** Ein Trägermaterial gemäß Beispiel 1 wurde wie  
 dort beschrieben beschichtet und bildmäßig mit IR  
 bestrahlt. Eine Bestrahlungsenergie von 250  $\text{mJ}/\text{cm}^2$   
 reicht dabei aus, um ein schleierfreies Bild zu erhalten.  
 Die Entwicklerresistenz war deutlich verbessert. Mit der  
 so erhaltenen Druckform ließen sich mehr als 50.000  
 einwandfreie Drucke herstellen.

#### Beispiel 5:

**[0035]** Es wurde eine Beschichtungsdispersion herge-  
 stellt aus

8,50 Gt Rußdispersion der im folgenden angege-  
 benen Zusammensetzung,

11,00 Gt Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak  
 (®Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),  
 0,40 Gt Benzophenon,  
 0,01 Gt Silikonöl,  
 49,99 Gt PGME und  
 30,00 Gt Tetrahydrofuran.

**[0036]** Dabei bestand die Rußdispersion aus

5,00 Gt Ruß (Spezienschwarz 250),  
 66,00 Gt Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak  
 (®Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),  
 28,99 Gt PGME und  
 0,01 Gt Silikonöl.

**[0037]** Die Dispersion wurde auf den aus Beispiel 1  
 bekannten Aluminiumträger aufgeschleudert und  
 anschließend getrocknet. Bebildert wurde das so erhal-  
 tene Aufzeichnungsmaterial ebenfalls wie im Beispiel 1.  
 Bei einer Bestrahlungsenergie von 450  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  wurde  
 nach dem Entwickeln ein schleierfreies Bild erhalten.  
 Das Material zeigte eine deutlich verbesserte Resistenz  
 gegenüber dem Entwickler. Mit der daraus erhaltenen  
 Druckform ließen sich mehr als 50.000 einwandfreie  
 Drucke herstellen.

#### Beispiel 6:

**[0038]** Es wurde eine Beschichtungsdispersion herge-  
 stellt aus

8,00 Gt Rußdispersion der im folgenden angege-  
 benen Zusammensetzung,  
 11,58 Gt Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak  
 (®Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),  
 0,15 Gt Nitrocellulose (Walsroder Nitrocellulose E  
 330 von Wolff Walsrode AG),  
 0,26 Gt Poly(4-hydroxy-styrol) (®Maruka Lyncur M,  
 Typ S-2),  
 0,01 Gt Silikonöl zur Verbesserung der Oberflä-  
 chenstruktur,  
 54,00 Gt PGME und  
 26,00 Gt Tetrahydrofuran.

**[0039]** Dabei bestand die Rußdispersion aus

5,00 Gt Ruß (Spezienschwarz 250),  
 66,00 Gt Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak  
 (®Alnovol SPN 400, 45,3%ig in PGMEA),  
 28,99 Gt PGME und  
 0,01 Gt Silikonöl.

**[0040]** Die Dispersion wurde auf den aus Beispiel 1  
 bekannten Aluminiumträger aufgeschleudert und  
 anschließend getrocknet. Bebildert wurde das so erhal-  
 tene Aufzeichnungsmaterial ebenfalls wie im Beispiel 1.  
 Bei einer Bestrahlungsenergie von 250  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  wurde  
 nach dem Entwickeln ein schleierfreies Bild erhalten.

Das Material zeigte eine deutlich bessere Resistenz gegenüber dem Entwickler. Mit der daraus erhaltenen Druckform ließen sich mehr als 50.000 einwandfreie Drucke herstellen.

#### Beispiel 7:

**[0041]** Es wurde eine Beschichtungsdispersion hergestellt aus

34,00 Gt	Rußdispersion (wie in Beispiel 4 beschrieben),	5
6,70 Gt	Poly(4-hydroxy-styrol), worin 30 % der Hydroxygruppen in <i>tert.</i> -Butoxycarbonyloxygruppen und 15 % in 2,3-Dihydroxy-propoxy-Gruppen umgewandelt waren (Herstellung siehe EP-A 683 435),	10
0,01 Gt	Silikonöl,	15
42,00 Gt	PGME und	
34,00 Gt	Tetrahydrofuran.	20

**[0042]** Die Beschichtungsdispersion wurde dann analog zu Beispiel 1 auf einen Aluminiumträger gemäß Beispiel 1 aufgeschleudert und getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Schicht lag bei 2 g/m<sup>2</sup>.

**[0043]** Nach der Bebilderung mit IR-Strahlung wurde das Aufzeichnungsmaterial 1 min lang bei 28 °C entwickelt in einem Entwickler aus

5,5 Gt	Natriumsilikat-nonahydrat,	30
3,4 Gt	Trinatriumphosphat-dodecahydrat,	
0,4 Gt	Mononatriumphosphat (wasserfrei) und	
90,7 Gt	vollentsalztem Wasser.	

**[0044]** Der Tonwertumfang der so hergestellten Druckform betrug 2 bis 98 % eines 60er Rasters.

#### Beispiele 8 - 14:

**[0045]** Die Beispiele 1 bis 7 wurden wiederholt mit der Abweichung, daß auf die strahlungsempfindliche Schicht durch Spin-coating noch eine 7 %ige Lösung eines Polyvinylalkohols (88 % hydrolysiert, 12 % der Hydroxygruppen sind noch acetyliert; Viskosität 4 mPa s, gemessen an einer 4 %igen wäßrigen Lösung; <sup>®</sup>Mowiol 4-88 der Hoechst AG) aufgebracht wurde. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C betrug die Dicke der so hergestellten Deckschicht 1 bis 3 µm. Die bildmäßige IR-Bestrahlung erfolgte praktisch wie bei den Aufzeichnungsmaterialien ohne Deckschicht, allein eine geringfügig höhere Laserleistung war erforderlich. Die Entwicklungszeit mußte um etwa 20% verlängert werden, um jeweils eine vergleichbare Druckform zu erhalten.

#### **Patentansprüche**

1. Positiv arbeitendes, IR-sensitives Gemisch, das ein

in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches, zumindest quellbares Bindemittel und in einem solchen Bindemittel dispergierte Rußpartikel umfaßt, wobei die dispergierten Rußpartikel die für die bildmäßige Differenzierung wesentliche strahlungsempfindliche Komponente bilden.

2. Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rußpartikel einen mittleren Primärteilchendurchmesser von 10 bis 220 nm, bevorzugt 35 bis 110 nm, besonders bevorzugt 45 bis 100 nm, aufweisen.

3. Gemisch gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche der Rußpartikel bei 5 bis 500 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 8 bis 250 m<sup>2</sup>/g, beträgt.

4. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Anteil der Rußpartikel 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

5. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel acide Gruppen mit einem pK<sub>s</sub>-Wert von weniger als 13 enthält.

6. Gemisch gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polykondensationsprodukt ist aus Phenolen oder sulfamoyl- oder carbamoyl-substituierten Aromaten mit Aldehyden oder Ketonen, ein Umsetzungsprodukt von Diisocyanaten mit Diolen oder Diaminen oder ein Polymer mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamiden oder Aryl-(meth)acrylaten, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere Carboxylgruppen, phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen enthalten.

7. Gemisch gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polykondensationsprodukt ein Novolak, bevorzugt ein Cresol/Formaldehyd- oder ein Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak, ist, wobei der Anteil an Novolak bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bindemittel.

8. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

9. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht zusätzlich mindestens eine Verbindung enthält, die ihre Resistenz gegenüber wäßrig-alkalischen Entwicklern und/oder Verarbeitungsschemikalien erhöht, wobei deren Anteil bevorzugt 0,5 bis 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches. 5 10
10. Gemisch gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die zur Erhöhung der Resistenz dient, ein Keton, ein Chinon, ein Indenon, ein Chromen-4-one, Xanthon, Meldrumsäure, ein Sulfon, ein Sulfonsäureester, ein Polyphthalaldehyd, Nitrocellulose, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, ein Poly(4-hydroxy-styrol) mit geschützten Hydroxygruppen oder ein Poly(meth)acrylat ist. 15 20
11. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine Verbindung enthält, die die Entwicklungsgeschwindigkeit steuert, wobei deren Anteil bevorzugt 0,5 bis 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches. 25 30
12. Gemisch gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Steuerung der Entwicklungsgeschwindigkeit dienende Verbindung ein Polyhydroxyaromat, eine aromatische Mono-, Di- oder Polycarbonsäure, eine aliphatische Di- oder Polycarbonsäure, eine Sulfonsäure, eine Verbindung mit N-H acider Gruppe oder ein Polymer mit einer Säurezahl von mehr als 100 ist. 35 40
13. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 besteht. 45
14. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf der strahlungsempfindlichen Schicht eine Deckschicht aus mindestens einem wasserlöslichen polymeren Bindemittel befindet, wobei die Deckschicht bevorzugt eine Dicke bis zu 5,0 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 3,0 µm, aufweist. 50
15. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche polymere Bindemittel Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiftes Polyvinylacetat, Gelatine, ein Kohlenhydrat oder Hydroxyethyl-cellulose ist. 55
16. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine Aluminiumfolie oder -platte oder ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie ist, wobei die Aluminiumoberfläche vorzugsweise mechanisch und/oder elektrochemisch aufgeraut und anodisch oxidiert, besonders bevorzugt zusätzlich auch noch hydrophiliert ist.
17. Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16 mit Infrarotstrahlung, bevorzugt mit Infrarot-Laserstrahlung, bildmäßig bestrahlt und anschließend in einem üblichen wäßrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 6562

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 780 239 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 25. Juni 1997 * Beispiele *	1, 13	B41C1/10 B41M5/36 B41M5/40
P, X	US 5 786 125 A (HIRANO TSUMORU ET AL) 28. Juli 1998 * Beispiele *	1, 13	
X	& JP 09 120157 A	1, 13	
X	GB 2 077 452 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 16. Dezember 1981 * Beispiel 1 *	1, 13	
D, X	GB 1 489 308 A (SCOTT PAPER CO) 19. Oktober 1977 * Beispiele *	1, 13	
D, X	EP 0 773 112 A (AGFA GEVAERT NV) 14. Mai 1997 * Beispiele *	1, 13	
P, X	EP 0 819 980 A (AGFA GEVAERT NV) 21. Januar 1998 * Beispiel 1 *	1, 13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
D, E	EP 0 867 278 A (AGFA GEVAERT AG) 30. September 1998 * Beispiele *	1, 13	B41C B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Januar 1999	Prüfer Heywood, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 6562

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-01-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0780239	A	25-06-1997	JP	8276558 A	22-10-1996
US 5786125	A	28-07-1998	JP	9120157 A	06-05-1997
GB 2077452	A	16-12-1981	JP	1498801 C	29-05-1989
			JP	56148590 A	18-11-1981
			JP	63042593 B	24-08-1988
			JP	1262521 C	25-04-1985
			JP	57059799 A	10-04-1982
			JP	59035799 B	30-08-1984
			DE	3115860 A	04-02-1982
			US	4547456 A	15-10-1985
GB 1489308	A	19-10-1977	CA	1050805 A	20-03-1979
			DE	2512038 A	02-10-1975
			FR	2264671 A	17-10-1975
			JP	50158405 A	22-12-1975
EP 0773112	A	14-05-1997	JP	9171250 A	30-06-1997
EP 0819980	A	21-01-1998	JP	10142780 A	29-05-1998
EP 0867278	A	30-09-1998	DE	19712323 A	01-10-1998
			JP	10293398 A	04-11-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82