

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 249 518 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.10.2002 Patentblatt 2002/42

(51) Int Cl. 7: C25D 7/00, C25D 17/10

(21) Anmeldenummer: 01108922.4

(22) Anmeldetag: 10.04.2001

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

(71) Anmelder: Climeta-Metall GmbH & Co. KG
79100 Freiburg (DE)

(72) Erfinder: Cohn, Heinz
79112 Freiburg (DE)

(74) Vertreter: Heinen, Detlef et al
c/o A.Braun Braun Héritier Eschmann AG,
Holbeinstraße 36-38
4051 Basel (CH)

(54) Verwendung von im wesentlichen sauerstofffreiem, dendritischem und unbeschichtetem Kupfer zur galvanischen Beschichtung von Druckzylindern

(57) Zur galvanischen Beschichtung von Druckzylindern (1), insbesondere von Tiefdruckzylindern, wird zumindest im wesentlichen sauerstofffreies, dendritisches und unbeschichtetes Kupfer verwendet. Die galvanische Beschichtung erfolgt in einem Bad (2), in wel-

ches eine Kathode (4) und eine Anode (3) eingetaucht sind, wobei der zu beschichtende Druckzylinder (1) die Kathode (4) bildet und das sauerstoffreie bzw. sauerstoffarme, dendritische und unbeschichtete Kupfer über die Anode (3) dem Bad (2) zugeführt wird.

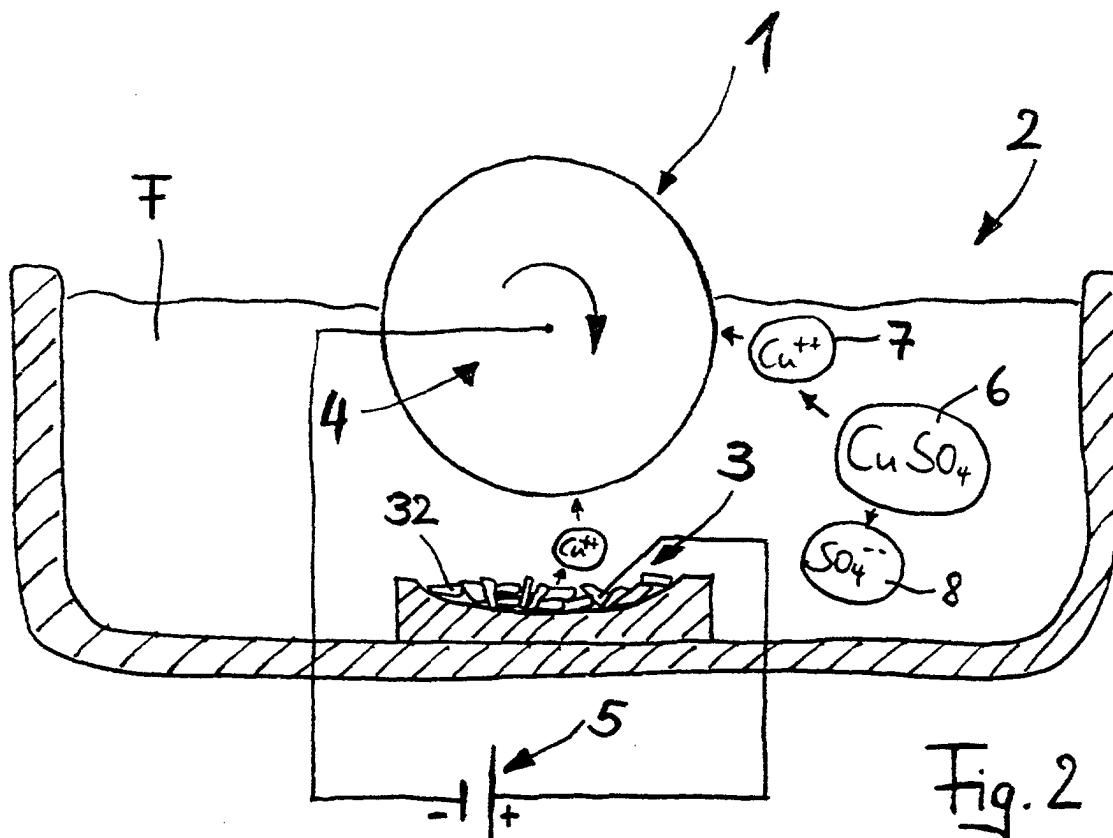


Fig. 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von zumindest im wesentlichen sauerstofffreiem, dendritischen und unbeschichtetem Kupfer zur galvanischen Beschichtung von Druckzylindern.

[0002] Beim Tiefdruck kommen Druckzylinder zum Einsatz, die so aufgebaut sein können, dass der Kern des Druckzylinders aus Stahl besteht, auf welchem eine Grundkupferschicht von 1 mm Dicke aufgebracht ist. Auf diese Grundkupferschicht wird eine Nutzkupferschicht von mindestens 0.08 mm galvanisch aufgebracht. In diese Nutzkupferschicht hinein wird mit Hilfe von Diamantsticheln die Bild- und Textinformation eingeprägt. Die so erzeugte Druckform liefert in der Druckmaschine des Tiefdrucks das gewünschte Druckergebnis. Die elektromechanische Gravur erfolgt maschinell. Nach dem Gravieren wird die Kupferoberfläche mit Chrom überzogen, um die mechanische Beständigkeit des Druckzylinders zu erhöhen. Es wird grundsätzlich mit vier Druckzylindern gedruckt, einer für den Gelb-Anteil (Yellow), einer für den BlauAnteil (Cyan), einer für den Magenta-Anteil und einer für den Schwarz-Anteil (Black).

[0003] Nach dem Druck werden die Chromschicht und die Kupferschicht vom Druckzylinder abgetragen, was beispielsweise durch Drehen erfolgen kann. Für den nächsten Druckvorgang muss dann ein "Aufkupfern" des Druckzylinders erfolgen, um die Nutzkupferschicht zu erneuern, in die hinein die nächste Bild- und Textinformation graviert wird. Danach erfolgt dann die Verchromung und ein erneuter Druck.

[0004] Das Aufkupfern erfolgt typischerweise durch galvanische Beschichtung des Druckzylinders in einem Bad. Diese Art der Beschichtung ist grundsätzlich bekannt. Der mit dem Kupfer zu beschichtende Druckzylinder bildet dabei die Kathode, während das Kupfer dem Bad über die Anode zugeführt wird. Das Bad kann beispielsweise eine Kupfersulfatlösung enthalten, wobei zur Verbesserung der Leitfähigkeit des Bades Schwefelsäure zugegeben werden kann.

[0005] Das Kupfersulfat dissoziert im Wasser, die Moleküle werden in Ionen gespalten, es liegen dann nach der Dissoziation positiv geladene Kupferionen (Kationen) und negativ geladene Sulfationen (Anionen) vor. Was die Schwefelsäure betrifft, so dissoziert diese in Wasserstoffionen (Kationen) und Sulfationen (Anionen).

[0006] Die Wasserstoffionen wandern bei der Elektrolyse zur Kathode, geben dort ihre Ladung ab und entweichen als molekularer Wasserstoff (bei richtig eingestellter Spannung nur in geringem Masse). An der Anode lösen sich Kupferionen ab und gehen in Lösung. Diese Kupferionen wandern zur Kathode, scheiden sich dort als Kupfer ab und werden entladen.

[0007] Wird nun als Kathode der zu beschichtende Druckzylinder verwendet und das Kupfer über die Anode zugeführt, so ist es unmittelbar einsichtig, dass auf

diese Weise das Aufkupfern eines Druckzylinders erfolgen kann. Diese Art der galvanischen Beschichtung von Druckzylindern mit Kupfer hat sich insbesondere im Tiefdruck etabliert.

[0008] Das hierzu regelmässig verwendete Kupfer hat einen Sauerstoffgehalt von typischerweise etwa 180-300 ppm, die Struktur dieses Kupfers weist eine zwiebelschalenförmig kristalline Orientierung auf, und das Kupfer ist - herstellungstechnisch bedingt - mit einer Wachsschicht überzogen.

[0009] Bei der Verwendung von derartigem Kupfer tritt in dem galvanischen Bad eine Schlammbildung auf, die insofern nachteilig ist, als dieser Schlamm im nachfolgenden Prozess sehr störend sein kann. Darum muss er täglich aufwendig aus der Anode heraus gespült und aus dem Elektrolyten herausgefiltert werden, damit möglichst wenig davon während des Abscheidungsprozesses in die Kupferschicht (Nutzkupferschicht) eingeschlossen werden kann.

[0010] Derartige Einschlüsse

- verlängern den nachfolgenden Schleifprozess, weil Einschlüsse plan geschliffen werden müssen,
- erhöhen die Gefahr von Fehlstellen in der Druckform und
- minimieren die Standzeit der bei der Gravur eingesetzten Diamantstichel, die sich durch solche Einschlüsse schneller abnutzen und früher ausgewechselt werden müssen. Diese Dinge führen zu einem erhöhten Zeit- und Kostenaufwand.

[0011] Ausserdem oxidiert eine Zylinderoberfläche, die mit herkömmlichem Kupfer galvanisiert worden ist, nach kurzer Zeit. Aus diesem Grund müssen Oxidflecken bei zwischengelagerten Zylindern vor der Gravur entfernt werden, weil dadurch

- Strukturen während der Gravur hervorgerufen werden können, bzw.
- die Verchromung in entsprechenden Bereichen verhindert werden kann. Auch diese Dinge führen zu einem erhöhten Kostenaufwand.

[0012] Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, Massnahmen vorzuschlagen, welche die oben genannten Probleme erheblich verringern.

[0013] Erfindungsgemäss wird daher vorgeschlagen, zumindest im wesentlichen sauerstofffreies, dendritisches und unbeschichtetes Kupfer zur galvanischen Beschichtung von solchen Druckzylindern, insbesondere Tiefdruckzylindern, in einem solchen Bad zu verwenden, in welches eine Kathode und eine Anode eingetaucht sind, wobei der zu beschichtende Druckzylinder die Kathode bildet und das sauerstofffreie bzw. sauerstoffarme, dendritische und unbeschichtete Kupfer über die Anode dem Bad zugeführt wird. Überraschenderweise führt die Verwendung dieses Kupfers dazu, dass

die Schlammbildung sehr stark reduziert wird bzw. sogar völlig unterbleibt, wodurch die nachfolgende Schleifzeit verkürzt wird und die Stichel, mit denen die Nutzkupferschicht bearbeitet wird, wesentlich längere Standzeiten aufweisen, also weniger häufig ausgetauscht werden müssen und trotzdem das Druckergebnis einwandfrei bleibt. Dies hat einerseits erhebliche Kostenersparnisse zur Folge, da der Schleifsteinverbrauch sinkt und die Stichel weniger häufig ausgetauscht werden müssen. Zum anderen bedeutet das aber auch eine Verringerung des Rüstaufwands an der Gravier- und Schleifmaschine und damit eine Kapazitätserhöhung dieser Anlagen.

[0014] Vorteilhaft ist es, wenn das Kupfer nach einem Giessdraht-Herstellungsverfahren hergestellt wird, bei dem der Giessdraht aufwärts gegossen wird, und wenn es in Giessdrahtabschnitte zerkleinert dem Bad zugeführt wird. Derartiges zumindest im wesentlichen sauerstofffreies, dendritisches und unbeschichtetes Kupfer lässt sich nämlich in besonders zuverlässiger Art und Weise nach einem Aufwärts-Giessverfahren herstellen. Solches Kupfer wird beispielsweise unter dem Handelsnamen TOP ROD von der Norddeutschen Affinerie AG, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland, in Drahtform hergestellt und vertrieben. Die Zufuhr des Kupfers in das Bad in Giessdrahtabschnitten ist insofern günstig, weil auf diese Weise die Oberfläche des Kupfers insgesamt grösser ist als etwa bei einer einstückigen Platte oder einem längeren Stück Draht, was zu einem sehr gleichmässigen Aufbau der Nutzkupferschicht führt.

[0015] Besonders vorteilhaft wirkt sich die Massnahme aus, wenn Kupfer verwendet wird, bei dem der Sauerstoffgehalt des Kupfers kleiner als 5 ppm ist, insbesondere kleiner oder gleich 3 ppm. Bei Kupfer mit einem derartig geringen Sauerstoffgehalt (man kann hier praktisch schon von sauerstofffreiem Kupfer sprechen) findet eine entweder äusserst geringe bzw. gar keine Schlammbildung mehr statt, was sich besonders vorteilhaft auf die Abnutzung der Stichel auswirkt, wie oben bereits beschrieben.

[0016] Im folgenden wird die Erfindung mit Hilfe der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen in schematischer Darstellung:

Fig. 1 einen Ausschnitt aus einem Längsschnitt durch einen Druckzylinder, wie er beispielsweise im Tiefdruck verwendet wird und

Fig. 2 ein galvanisches Bad zum Aufbringen einer Nutzkupferschicht auf einen Druckzylinder.

[0017] In Fig. 1 ist ein Ausschnitt aus einem Längsschnitt durch einen Druckzylinder 1 dargestellt, wie er beispielsweise im Tiefdruck verwendet wird. Man erkennt den Aufbau des Druckzylinders 1 mit einem Kern 10, z.B. aus Stahl, auf welchem eine Grundkupferschicht 11a und eine Nutzkupferschicht 11 aufgebracht

ist. Die Nutzkupferschicht 11 besteht erfindungsgemäss aus einem zumindest im wesentlichen sauerstofffreien, dendritischen und unbeschichteten Kupfer (d.h. es ist keine herstellungsbedingte Wachsschicht oder ähnliches aussen auf dem Kupfer vorhanden). In die Nutzkupferschicht 11 hinein werden maschinell mit Diamantsticheln die Bild- und Textdaten eingraviert, um zu dem jeweils gewünschten Druckergebnis zu kommen. Die Nutzkupferschicht 11 ist durch einen Überzug 12 z.B. aus Chrom geschützt, um die mechanische Beständigkeit zu erhöhen, der Abrieb beim Druckvorgang ist dadurch fast auf null reduziert.

[0018] Nach erfolgtem Druck wird der Überzug 12 und die Nutzkupferschicht 11 entfernt, was z.B. auf mechanische Art und Weise (z.B. durch Drehen) erfolgen kann. Ist die alte Nutzkupferschicht 11 entfernt, wird eine neue Nutzkupferschicht 11 galvanisch in noch zu beschreibender Weise auf den Kern 10 aufgebracht, die nächste Bild-Text-Vorlage eingraviert und mit einem neuen Überzug 12 aus Chrom versehen. Sodann kann der Druckzylinder 1 wieder beim Druck zum Einsatz kommen.

[0019] In Fig. 2 ist schematisch ein galvanisches Bad 2 gezeigt, in welchem die Nutzkupferschicht 11 (Fig. 1) galvanisch auf den Kern 10 (Fig. 1) des Druckzylinders 1 aufgebracht werden kann. Dazu müssen eine positive Elektrode - eine Anode 3 - und eine negative Elektrode - eine Kathode 4 vorhanden sein. Die Anode 3 und die Kathode 4 werden von einer Quelle 5 auf dem jeweiligen Potential gehalten und mit der dafür erforderlichen Ladung versorgt.

[0020] Die Kathode 4 wird dabei von dem zu beschichtenden Druckzylinder 1 bzw. von dessen Kern 10 mit der Grundkupferschicht 11a (Fig. 1) gebildet. Die Flüssigkeit F des Bades kann aus hochreinem Wasser bestehen, in welchem Kupfersulfat gelöst ist, bzw. zur Verbesserung der Leitfähigkeit wird der Flüssigkeit F auch Schwefelsäure zugesetzt, wie einleitend bereits beschrieben.

[0021] Die Anode 3 kann beispielsweise eine Anodenschale 30 (z.B. aus Titan) umfassen, welche nach oben hin offen ist und in welcher sich Giessdrahtabschnitte 32 (sogenannte "clippings") befinden, aus welchen heraus beim Beschichten Kupferionen in die Flüssigkeit F gelangen können und sich dann an der Kathode 4 als Kupfer abscheiden können. Dieser Vorgang wird im folgenden noch erläutert. Oberhalb der Anodenschale 30 ist der zu beschichtende Druckzylinder 1 angeordnet, welcher - hier etwa bis zur Hälfte in die Flüssigkeit F eingetaucht dargestellt - beim Beschichten gedreht wird.

[0022] In der Flüssigkeit F findet eine Dissoziation statt. Das heisst, dass die Kupfersulfatmoleküle 6 (CuSO_4) in Kupfer-Ionen 7 (Cu^{++}) - Kationen - einerseits und Sulfationen 8 (SO_4^{-}) andererseits - Anionen - dissoziieren. Liegen die entsprechenden Potentiale an der Kathode 4 und der Anode 3 an, so wandern die Kupfer-Ionen 7 (Cu^{++}) zur Kathode 4, welche durch den Druck-

zylinder 1 gebildet wird, und lagern sich dort an und bilden die Nutzkupferschicht 11 (Fig. 1). Der "Nachschub" an Kupferionen kommt von den Giessdrahtabschnitten 32. Aus diesen werden positiv geladene Kupferionen 7 (Cu^{++}) herausgelöst, welche dann durch die Flüssigkeit F zur Kathode 4 gelangen und sich dort anlagern und so weiter, wodurch sukzessive die Nutzkupferschicht 11 aufgebaut wird.

[0023] Die verwendeten Giessdrahtabschnitte 32 können eine zylindrische oder auch andere geometrische Gestalt (z.B. durch einen Umformprozess erzeugte kugelartige oder eiförmige Gestalt) aufweisen und sind aus einem zumindest im wesentlichen sauerstofffreien Kupfer, welches in geringem Masse andere Elemente enthalten kann, vorzugsweise durch Aufwärtsgiessen hergestellt. Dieses Kupfer ist von seinem Aufbau her dendritisch und ist unbeschichtet. Beispielsweise kann es ausser Kupfer noch enthalten: Bis zu 2 ppm Blei, bis zu 1 ppm Wismut, bis zu 1 ppm Arsen, bis zu 2 ppm Antimon, bis zu 1 ppm Zinn, bis zu 3 ppm Zink, bis zu 6 ppm Eisen, bis zu 5 ppm Nickel, bis zu 12 ppm Silber, bis zu 1 ppm Selen, bis zu 1 ppm Tellur, bis zu 6 ppm Schwefel.

[0024] Der Sauerstoffgehalt ist insbesondere kleiner als 5 ppm, ganz speziell sogar kleiner als 3 ppm. Dies führt dazu, dass es in dem galvanischen Bad zu keiner Schlammbildung kommt und dadurch die Stichel beim Gravieren der Bild-Text-Vorlage in die Nutzkupferschicht wesentlich länger im Einsatz bleiben können.

[0025] Derartiges zumindest im wesentlichen sauerstofffreies Kupfer ist beispielsweise unter der Bezeichnung "TOP-ROD" bei der Norddeutschen Affinerie AG, Hamburg, Bundesrepublik Deutschland, erhältlich. Es wird auf eine spezielle Art und Weise hergestellt, indem eine Kupferspitze, die aus einer oberhalb eines Kupferbads angeordneten Kokille herausragt, in das Bad eingetaucht wird. An der Spitze lagert sich Kupfer aus dem Kupferbad an und erstarrt. Die Kupferspitze wird mit einer im Vergleich zum sonstigen Drahtgiessen verhältnismässig langsam Vorschubgeschwindigkeit durch einen sich nach oben durch die Kokille erstreckenden Kanal gezogen, wobei die Abkühlung entlang des Kanals nach einem vorgegebenen Temperaturschema erfolgt.

[0026] Der so hergestellte Draht weist den gewünschten dendritischen Aufbau auf, ist wie oben erläutert im wesentlichen sauerstofffrei und ohne Beschichtung (z. B. Wachs), wohingegen dies bei auf herkömmlichem Wege herstelltem Kupferdraht durch das Herstellungsverfahren bedingt der Fall ist. Demgegenüber weist das auf herkömmliche Weise hergestellte Kupfer typischerweise auch einen sehr erheblichen Sauerstoffgehalt auf, typischerweise im Bereich von etwa 180-300 ppm, dessen Struktur schneckenförmig kristallin ist. Bei der Verwendung dieses herkömmlichen Kupfers kommt es aber es zu der eingangs erwähnten Schlammbildung, die durch die Verwendung des erfindungsgemässen zumindest im wesentlichen sauerstofffreien, dendri-

tischen und unbeschichteten Kupfers nicht kommt, wodurch die Diamantstichel zum Gravieren der Bild-Text-Vorlage in die Nutzkupferschicht des Druckzylinders deutlich länger im Einsatz bleiben können.

5

Patentansprüche

1. Verwendung von zumindest im wesentlichen sauerstofffreiem, dendritischem und unbeschichtetem Kupfer zur galvanischen Beschichtung von Druckzylindern (1), insbesondere Tiefdruckzylindern, in einem Bad (2), in welches eine Kathode (4) und eine Anode (3) eingetaucht sind, wobei der zu beschichtende Druckzylinder (1) die Kathode (4) bildet und das sauerstofffreie bzw. sauerstoffarme, dendritische und unbeschichtete Kupfer über die Anode (3) dem Bad (2) zugeführt wird.
2. Verwendung nach Anspruch 1, bei welcher das Kupfer nach einem Giessdraht-Herstellungsverfahren hergestellt wird, bei dem der Giessdraht aufwärts gegossen wird, wobei der Giessdraht in Giessdrahtabschnitte (32) zerkleinert dem Bad (2) zugeführt wird.
3. Verwendung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der Sauerstoffgehalt des Kupfers kleiner als 5 ppm ist, insbesondere kleiner oder gleich 3 ppm.

35

40

45

50

55

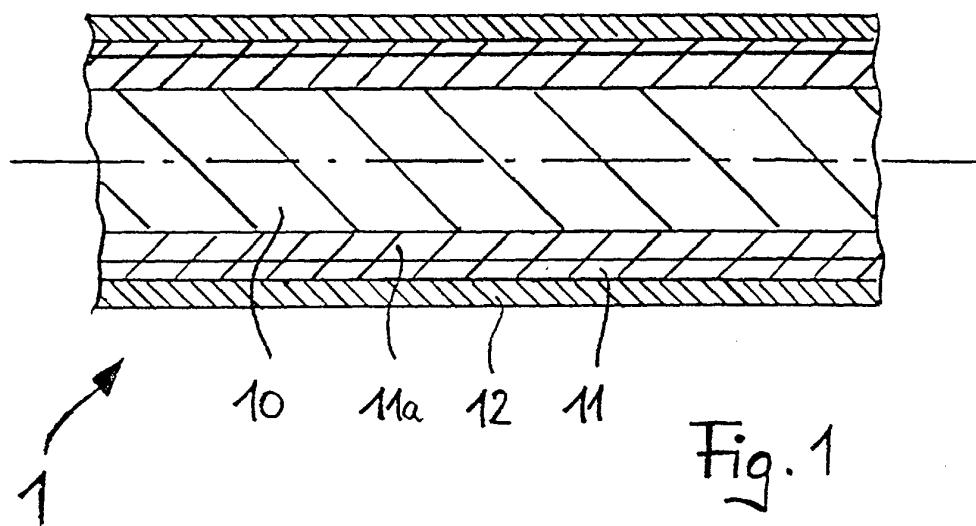


Fig. 1

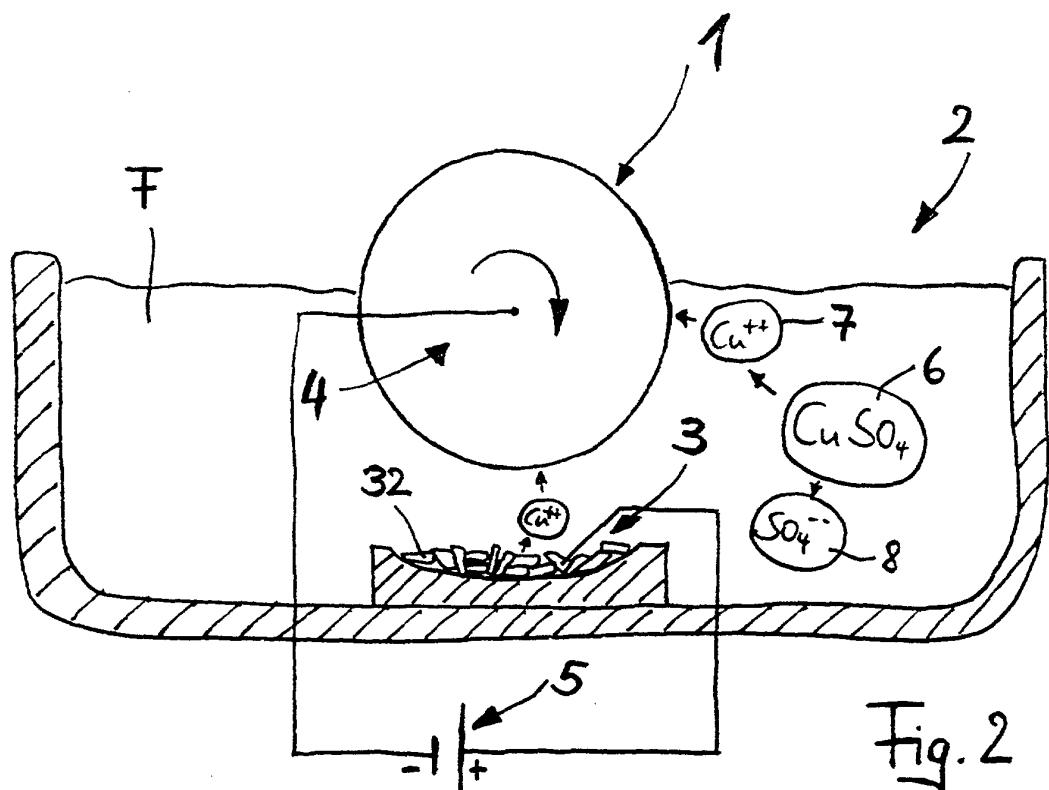


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 10 8922

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	W. MACHU: "moderne Galvanotechnik" 1954 , VERLAG CHEMIE, GMBH. , WEINHEIM XP002171693 1183	1	C25D7/00 C25D17/10
Y	* Seite 354 *	2	
Y	US 4 736 789 A (SHINOPULOS GEORGE ET AL) 12. April 1988 (1988-04-12) * Spalte 18, Zeile 25-27,41-44,62-64 *	2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31. Juli 1996 (1996-07-31) & JP 08 067932 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 12. März 1996 (1996-03-12) * Zusammenfassung * -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1996-196752 XP002170371 * Zusammenfassung *	1	
A	US 2 923 671 A (G.C. VAN TILBURG, PORT CHESTER N.Y.) 2. Februar 1960 (1960-02-02) * Spalte 1, Zeile 1-37 * * Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 3, Zeile 25 * * Spalte 4, Zeile 8-27 *	1,3	C25D B22D
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheur	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	8. August 2001	Zech, N	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 199 (C-242), 12. September 1984 (1984-09-12) & JP 59 089800 A (NIPPON KOGYO KK), 24. Mai 1984 (1984-05-24) * Zusammenfassung * -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1984-167420 XP002170372 * Zusammenfassung * -----	1, 3	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt!			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	8. August 2001	Zech, N	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument		

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

EP 01 10 8922

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.

08-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4736789	A	12-04-1988		US 4211270 A AT 2402 T AU 525808 B AU 4934079 A BR 7904844 A CA 1139529 A DE 2964712 D DK 295779 A, B EP 0007581 A FI 792348 A, B, IN 151421 A IN 154812 A JP 1448859 C JP 55061357 A JP 62053257 B PL 217429 A US 4307770 A US 4612971 A US 4683938 A ZA 7903753 A		08-07-1980 15-03-1983 02-12-1982 28-02-1980 22-04-1980 18-01-1983 17-03-1983 29-01-1980 06-02-1980 29-01-1980 16-04-1983 15-12-1984 11-07-1988 09-05-1980 10-11-1987 02-06-1980 29-12-1981 23-09-1986 04-08-1987 30-07-1980
JP 08067932	A	12-03-1996		KEINE		
US 2923671	A	02-02-1960		KEINE		
JP 59089800	A	24-05-1984		JP 1299521 C JP 60024198 B		31-01-1986 11-06-1985