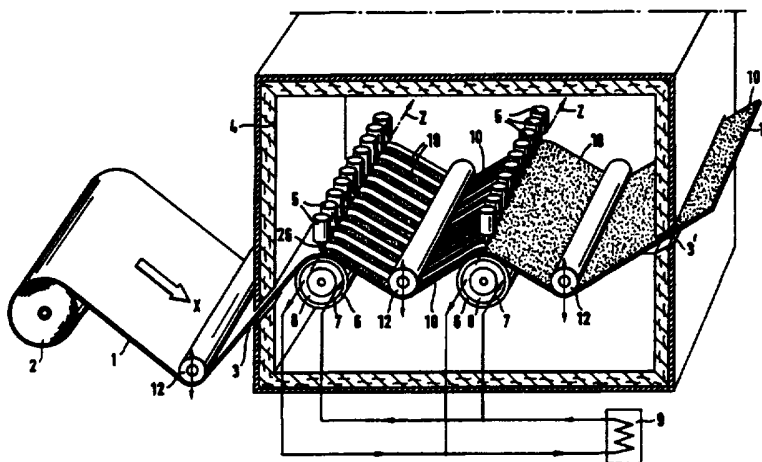


PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 4/12, B05B 7/22, B41N 3/03, H05H 1/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29443 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. September 1996 (26.09.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01118 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1996 (15.03.96) (30) Prioritätsdaten: 195 09 635.5 17. März 1995 (17.03.95) DE 196 10 015.1 14. März 1996 (14.03.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningsstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÜHN, Heinrich [DE/DE]; Diethricher Strasse 6, D-65611 Brechen (DE). ESCHER, Claus [DE/DE]; Potsdamerstrasse 9, D-65719 Hofheim (DE). LANDES, Klaus [DE/DE]; Melchiorstrasse 23, D-81479 München (DE). HASLBECK, Peter [DE/DE]; Eisenhoferstrasse 5, D-82256 Fürstenfeldbruck (DE). GASCHLER, Otfried [DE/DE]; Köhlstrasse 21, D-65205 Wiesbaden (DE). MÜLLER, Markus [CH/CH]; Hintermat- tenstrasse 410, CH-5606 Dintikon (CH). MUNTWYLER, Peter [CH/CH]; Allmenweg 7, CH-5610 Wohlen (CH).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: THERMAL DEPOSITION METHOD FOR DEPOSITING THIN CERAMIC LAYERS AND AN ASSOCIATED DEVICE**(54) Bezeichnung:** THERMISCHES AUFTRAGSVERFAHREN FÜR DÜNNE KERAMISCHE SCHICHTEN UND VORRICHTUNG ZUM AUFTRAGEN**(57) Abstract**

The invention concerns a method of coating a base with a plasma-sprayed layer with a spray powder contained in the molten state in the plasma. In the proposed process, the powder is introduced via powder feed ducts in the vicinity of the neutrode(s) or anode(s) or between the two into a channel of a plasma spray device, at least one arc being at least 20 mm in length at least some of the time and the base to be coated being a so-called continuous strip or large-surface unit of at least 0.005 m². The invention also concerns a device for coating a base, comprising a number of plasma spray devices and at least one noise-protection cabinet; the plasma spray devices each comprise at least one neutrode and at least one anode for producing an arc of at least 20 mm in length and for heating a spray powder. The spray powder is introduced in the vicinity of the anode(s) or neutrode(s) and/or between the two, and the device is provided with a device for micro-roughing the article in the form of a mechanical, physical or radiation micro-roughing unit.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers mit einer plasmagespritzten Schicht mittels eines im Plasma aufgeschmolzenen Spritzpulvers, bei dem das Spritzpulver über Pulverzuführungen im Bereich der Neutrode/Neutroden, im Bereich der Anode/Anoden oder dazwischen in einen Kanal eines Plasmaspritzgeräts eingebracht wird, bei dem mindestens ein Lichtbogen eine Länge von mindestens 20 mm mindestens zeitweilig aufweist und bei dem der Grundkörper ein sogenanntes Endlosband ist oder ein großflächiges Format von mindestens 0,005 m². Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers, die mehrere Plasmaspritzgeräte und mindestens eine Lärmschutzkabine enthält, bei der die Plasmaspritzgeräte jeweils mindestens eine Neutrode und mindestens eine Anode zur Erzeugung eines Lichtbogens von mindestens 20 mm Länge und zur Erhitzung eines Spritzpulvers aufweisen, bei der das Spritzpulver im Bereich der Anode/Anoden oder/und im Bereich der Neutrode/Neutroden oder/und dazwischen zugeführt wird und bei der die Vorrichtung eine Einrichtung zum Mikroaufrauen des Grundkörpers enthält, die eine Einrichtung zur mechanischen, physikalischen oder strahlenden Mikroaufrauung ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Thermisches Auftragsverfahren für dünne keramische Schichten und Vorrichtung zum Auftragen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers mit einer plasmagespritzten Schicht mittels eines im Plasma aufgeschmolzenen Spritzpulvers, eine Vorrichtung, die mehrere Plasmaspritzgeräte und mindestens eine Lärmschutzkabine enthält, sowie die Verwendung des beschichteten Grundkörpers.

Zur Auftragung von keramischen Schichten sind Plasmaspritzverfahren bekannt, bei denen Plasmaspritzgeräte mit einem instationären Kurzlichtbogen verwendet werden. Der Lichtbogen arbeitet hierbei oszillierend mit beispielsweise etwa 2000 Hz und kann Fußpunkte in einem Abstand von der Kathode in der Größenordnung von etwa 10 mm und 40 mm bilden. Ein auf diese Weise erzeugter heißer Gasstrahl wird zur additiven Aufbringung von pulverförmigen Materialien auf Grundkörpern im Sinne einer mechanischen Verklammerung benutzt. Die Verfahren werden zum größten Teil zur Beschichtung von Einzelstücken, die z.T. auch gebündelt vorliegen können, sowohl in der Einzel-, als auch in der Serienfertigung eingesetzt. Ferner ist aus DE-A-43 15 813 und DE-A-42 10 900 bekannt, daß die Grundkörper als rotationssymmetrische oder auch als ebene Flächen mit Bewegungseinrichtungen wie z.B. Roboter gleichmäßig mit Schichten von $> 50 \mu\text{m}$ beschichtet werden können. Desweiteren ist aus DE-A-42 10 900 bekannt, daß die Wärmeeinwirkung besonders bei dünnen oder von der Masse kleinen Grundkörpern durch Kühlung mit Druckluft oder flüssigem Kohlendioxid zur Vermeidung von Form- und Gefügeänderungen des Grundkörpers kompensiert werden muß.

DE-C2-41 05 407, DE-C1-41 05 408 und DE-GM 92 15 133 lehren Plasmaspritzgeräte, die mehrere Kathoden, mehrere Neutroden und eine

ringförmige Anode aufweisen können. EP-A-0 596 830 beschreibt ein Plasmaspritzgerät, bei dem das Spritzpulver entweder axial durch die Kathode oder durch eine vor der Anode angebrachte Halterung in den Gasstrahl eingebracht wird; hierbei wurde das Spritzpulver u.a. hinter der Anode in den Gasstrahl eingebracht. DE-A-43 44 692 lehrt ein Verfahren zur Aufrauung von Grundkörpern.

Aus WO 94/05507 ist ein thermisches Verfahren zur Beschichtung von dünnen Folien mit oxidischen Schichten durch Plasmaspritzen in Schichtdicken von etwa $< 20 \mu\text{m}$ bekannt. Es sind dies Schichten aus oxidischen Werkstoffen, die zum Zwecke der Hydrophilierung auf dünne Grundkörper aus Metallen, Kunststoffen oder auf Papier enthaltende Materialien für Offsetdruckplatten aufgetragen werden.

Dieses Verfahren läßt sich jedoch in der Praxis zur Beschichtung von dünnen Folien nur schwer realisieren. Bedingt durch die Verwendung des in Beispiel 1 in WO 94/05507 aufgeführten Plasmaspritzgeräts, das mit einem instationären Kurzlichtbogen arbeitet, wird bei diesem Verfahren eine erhebliche elektrische Energie zur Erzeugung des heißen Plasmagasstrahls eingesetzt, die wiederum zu einem erheblichen Teil als Wärme an den Grundkörper abgegeben wird. Die bei diesem Verfahren übliche zusätzliche Verwendung von besonders wärmeleitfähigen Plasmagasen wie Wasserstoff und/oder Stickstoff unterstützt diesen Prozeß. In der Folge muß diese Wärme, um die Ebenheitsabweichung des Grundkörpers zu minimieren oder die mechanische Festigkeit zu bewahren, durch Kühlung mit erheblichem Aufwand abgeführt werden. Bei mehreren herkömmlichen Plasmaspritzgeräten ist es kaum möglich, die Wärme ausreichend abzuleiten. Insbesondere bei der Herstellung besonders dünner Schichten ist der mit instationären Plasmaspritzgeräten verknüpfte schwankende Energie- und damit Materialauftrag kritisch.

Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist darin zu sehen, daß bei einem

intensiven Aufschmelzen von Keramikpulver, das besonders bei der Herstellung von dünnen Schichten gefordert ist, durch eine punktuelle Plasmastrahlaufbringung eine relativ kleine Fläche von z.B. etwa 12 mm Durchmesser belegt wird. Dies führt zwangsläufig bei einer Flächenbeschichtung zur Verwendung von sehr vielen Plasmaspritzgeräten oder von komplizierten mechanischen Bewegungseinrichtungen, die das Verfahren aufgrund der Erschütterungen und hohen Temperaturbelastung unsicher gestalten.

Ferner ist ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens darin zu sehen, daß die Lärmemission sehr hoch ist. So werden z.B. bei dem Betrieb von mehreren Plasmaspritzgeräten nach dem Stand der Technik mit der Zahl der Geräte ansteigend nach DIN 45630 und DIN 45635 Lärmpegel von etwa 120 bis zu 140 dB (A) gemessen. Ein Schallschutz kann hierbei nur ungenügend realisiert werden, da die Beschichtungsanlage zweckmäßigerweise für eine kontinuierliche Zu- bzw. Abfuhr des vorzugsweise bandförmigen Grundkörpers möglichst Öffnungen haben sollte. Ein Betreten der Anlage selbst zu kurzen Wartungszwecken während des Betriebs ist in diesem Fall nicht zulässig, so daß zwangsläufig Betriebsunterbrechungen zum Betreten der Anlage erforderlich sind.

Aus DE-AS-23 48 717 ist ein weiteres Verfahren zur thermischen Beschichtung von flächenförmigen Folien nach dem Plasmaspritzverfahren zur Verwendung der beschichteten Körper als Feuchtmittelführungen bei Druckplatten bekannt. Es sind Schichten aus pulverförmigen Werkstoffen aus schwer oder unlöslichen Carbonaten, Silikaten oder Quarz, die eine relativ grobe Oberflächenstruktur ergeben. Dieses Verfahren hat neben den bereits in WO 94/05507 geschilderten Nachteilen den zusätzlichen Nachteil, daß diese Schichten oberflächlich mechanisch bearbeitet werden müssen, um mit feiner Oberflächentopographie eingesetzt werden zu können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein effizientes, serienfähiges Beschichtungsverfahren vorzuschlagen zur kontinuierlichen gleichmäßigen thermischen Aufbringung von Schichten auf Grundkörpern größerer Fläche, mit dem die unterschiedlichsten Grundkörper aus metallischen oder organischen Werkstoffen oder Verbundkörpern wie z.B. Kunststoffmetallkompositen beschichtet werden können. Ferner ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein thermisches Beschichtungsverfahren vorzuschlagen, mit dem wahlweise dünne und dicke Schichten aufgebracht werden können und bei dem der Grundkörper im Bedarfsfall von der Plasmaspritzschicht abgelöst oder abgetragen werden kann. Außerdem ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine für diese Beschichtungsverfahren geeignete Vorrichtung vorzuschlagen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers mit einer plasmagespritzten Schicht mittels eines im Plasma aufgeschmolzenen Spritzpulvers gelöst, bei dem das Spritzpulver über Pulverzuführungen im Bereich der Neutrode/Neutroden, im Bereich der Anode/Anoden oder dazwischen in einen Kanal eines Plasmaspritzgeräts eingebracht wird, bei dem mindestens ein Lichtbogen eine Länge von mindestens 20 mm mindestens zeitweilig aufweist und bei dem der Grundkörper ein sogenanntes Endlosband ist oder ein großflächiges Format von mindestens $0,005 \text{ m}^2$. Die Aufgabe wird ferner erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers gelöst, die mehrere Plasmaspritzgeräte und mindestens eine Lärmschutzkabine enthält, bei der die Plasmaspritzgeräte jeweils mindestens eine Neutrode und mindestens eine Anode zur Erzeugung eines Lichtbogens von mindestens 20 mm Länge und zur Erhitzung eines Spritzpulvers aufweisen, bei der das Spritzpulver im Bereich der Anode/Anoden oder/und im Bereich der Neutrode/Neutroden oder/und dazwischen zugeführt wird und bei der die Vorrichtung eine Einrichtung zum Mikroaufrauen des Grundkörpers enthält, die eine Einrichtung zur mechanischen, physikalischen oder strahlenden Mikroaufrauhung ist.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Plasmaspritzgerät kann mit mehr als einer Kathode, mit mindestens einer Neutrode und mit mindestens einer Anode ausgestattet sein zur Erzeugung eines Lichtbogens von mindestens 20 mm Länge und zur Erhitzung eines Spritzpulvers, wobei das Spritzpulver im Bereich der Anode/Anoden oder/und im Bereich der Neutrode/Neutroden oder/und dazwischen zugeführt werden kann. Vorzugsweise weist es mindestens drei Kathoden oder/und drei Anoden auf. Es kann auch mit mindestens einer ringförmig ausgebildeten Kathode versehen sein. Die Kathode bzw. die Kathoden können mittig auf der Längsachse des Plasmageräts oder in Form eines Ringes, ovalen Ringes oder Polygons bevorzugt symmetrisch zur Längsachse angeordnet sein und aus einem oder mehreren Elementen wie z.B. Segmenten bestehen, vor allem bei Mehrkathodenplasmaspritzgeräten. Auch die Anode bzw. die Anoden können aus einem oder mehreren Elementen bestehen, letzteres bevorzugt bei Mehrkathodenplasmaspritzgeräten. Die Anode bzw. die Elemente der Anoden können auch in Form eines Ringes, ovalen oder andersartig verformten Ringes bzw. Polygons angeordnet sein. Zwischen Kathode/Kathoden und Anode/Anoden können ein oder mehrere Neutroden positioniert sein, insbesondere mindestens drei Neutroden, vor allem, um den Lichtbogen zu verlängern. Lichtbögen, die kürzer als 20 mm sind, werden als Kurzlichtbogen bezeichnet. Ein Lichtbogen von mehr als 30 mm Länge ist zu bevorzugen.

Das Plasmaspritzgerät kann einen Querschnitt des vom Innendurchmesser/von Innendurchmessern der Neutrode/Neutroden oder/und der Anode/Anoden gebildeten Kanals aufweisen in kreisförmiger, polygonaler oder annähernd kreisförmiger bis polygonaler Ausbildung. Der durch den Innendurchmesser der Neutroden gebildete Kanal kann einen Durchmesser von mindestens 5 mm aufweisen, vorzugsweise von 10 bis 15 mm. Er kann sich konisch oder annähernd konisch in Strahlrichtung aufweiten.

Das Zuführen des Pulvers kann in den Anoden, zwischen den Anoden, vor oder

als Teilmenge auch hinter den Anoden erfolgen. Die Pulverzuführungen können in einem Winkel von $+70^\circ$ bis -30° bezogen auf die Senkrechten zur Längsachse des Plasmaspritzgerätes in den Ebenen aus den Senkrechten und der Längsachse angeordnet sein, wobei die Winkelauslenkung um $+70^\circ$ in Richtung auf die Kathode weist. Sie können mittig auf die Fußpunkte der Lichtbögen gerichtet sein. Das Zuführen des Pulvers erfolgt vorzugsweise am thermisch am stärksten belasteten Teil des Plasmaspritzgerätes, also im Bereich der Anode oder in Teilen, die unmittelbar dem Lichtbogen und der Plasmahitze ausgesetzt sind, wie den Neutroden oder zwischen den Neutroden. Daher wird nicht nur der an den freien Plasmastrahl gebundene Energieanteil zum Aufschmelzen des Spritzmaterials genutzt. Pulveranschmelzungen an der Anodenwand, die insbesondere bei feinkörnigem Pulver auftreten und zu ca. 500 bis 2000 μm großen Tropfen führen können, werden hierdurch und durch eine geeignete Brennerkonstruktion weitgehend oder gänzlich vermieden.

Für ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Plasmaspritzgerätes kann es wesentlich sein, daß der Lichtbogen bzw. die Lichtbögen stationär oder nahezu stationär betrieben werden. Das instationäre Verhalten äußert sich bei konstanter Stromstärke in hochfrequenten Spannungsschwankungen und somit auch in Leistungs- und Plasmahitzeschwankungen, sodaß sich die auf diese Weise erzeugten Spritzschichten durch einen merklich erhöhten Anteil an nicht aufgeschmolzenen Partikeln und ein inhomogeneres Gefüge bemerkbar machen.

Mit einem solchen Verfahren zum Betreiben eines Plasmaspritzgerätes ist es möglich, daß zum Beschichten eines Quadratmeters eines Grundkörpers mit einer Aluminiumoxid-reichen Schicht in der Größenordnung von etwa 1 μm Schichtdicke im kontinuierlichen Betrieb eine elektrische Energie von nicht mehr als 0,6 kWh benötigt wird, vorzugsweise nicht mehr als 0,4 kWh, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,2 kWh. Diese Verbrauchswerte gelten auch für eine Schichtdicke bis zu 10 μm pro μm dieser Schicht. Mit diesem Verfahren gelingt es, zum großflächigen Beschichten eines Grundkörpers im kontinuierlichen

Betrieb den Lärm des einzelnen Plasmaspritzgeräts auf nicht mehr als 110 dB (A), vorzugsweise nicht mehr als 95 dB (A), besonders bevorzugt nicht mehr als 85 dB (A) zu halten. Der beschichtete Grundkörper kann im Gasstrahl gekühlt werden. Die Temperaturbelastung kann soweit gesenkt werden, daß die Rückseite des Grundkörpers beim kontinuierlichen Beschichten mit einer Temperatur von nicht mehr als 200 °C, vorzugsweise nicht mehr als 180 °C, besonders bevorzugt nicht mehr als 160 °C belastet wird.

Für den Betrieb eines Plasmaspritzgerätes für das erfindungsgemäße Verfahren zum Beschichten - z.B. mit einem "Triplex-Brenner" der Sulzer Metco AG - wird nur eine Leistung von etwa 12 bis 20 kW, höchstens bis 25 kW benötigt. Im Falle einer Leistungsaufnahme von insgesamt etwa 16 kW werden in der Größenordnung von 2,5 kW von der Plasmaspritzschicht, vom Grundkörper und von der Behandlungswalze, werden etwa 8 kW vom Kühlwasser des Brenners und werden etwa 5,5 kW von Gasen/Luft aufgenommen. Eine Absaugeinrichtung transportiert das heiße Gas und die heiße Luft mit etwa 80 °C Temperatur weg. Der Grundkörper erfährt bei geeigneter Auslegung der Bedingungen eine Behandlungstemperatur von nur etwa 160 °C auf seiner Rückseite. Das Kühlmedium der Behandlungswalze, vorzugsweise Wasser, strömt mit einer Geschwindigkeit von beispielsweise 2 m/s. Der Betrieb eines solchen Plasmaspritzgerätes verursacht einen Lärm in der Größenordnung von 82 bis 85 dB (A), so daß 40 derartige Plasmaspritzgeräte im Betrieb einen Lärm von etwa 100 dB (A) erzeugen.

Im Vergleich hierzu wird für den Betrieb eines konventionellen Plasmaspritzgerätes, z.B. eines Brenners vom Typ F4 der Sulzer Metco AG, eine Leistung von etwa 43 kW benötigt, von denen etwa 22 kW vom Kühlwasser des Plasmaspritzgerätes, etwa 14,5 kW von Gasen/Luft und etwa 6,5 kW von der Plasmaspritzschicht, vom Grundkörper und von der Behandlungswalze aufgenommen werden. Eine Absaugeinrichtung transportiert das heiße Gas, das eine Temperatur von etwa 160 °C aufweist, weg. Der Grundkörper erfährt

hierbei, ohne Kühlung der Behandlungsrolle, eine Behandlungstemperatur von mindestens 300 °C auf der Rückseite. Der Betrieb eines solchen Plasmaspritzgerätes verursacht einen Lärm in der Größenordnung von 120 dB (A), so daß 40 derartige Plasmaspritzgeräte im Betrieb einen Lärm von etwa 135 dB (A) erzeugen.

Mit einem solchen Verfahren zum Betreiben eines Plasmaspritzgerätes ist es möglich, den in einem einzelnen Schuß erzeugten Spritzfleck so zu gestalten, daß er einen effektiven Durchmesser der Partien, die dicker sind als die halbe Maximaldicke des Spritzflecks, von über 25 mm, vorzugsweise von über 35 mm, besonders bevorzugt von über 45 mm aufweist. Üblicherweise vergrößert sich der Spritzfleck bei Verwendung von mehr als einer Kathode in einem Plasmaspritzgerät im Vergleich zum Plasmaspritzen mit einem Einkathodenbrenner. Mit einem "Triplex-Brenner" der Sulzer Metco AG können Spritzflecke erzielt werden, die aus drei teilweise überlagerten Einzelspritzflecken bestehen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer Ausführungsform für eine Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers entsprechend der Erfindung beschrieben:

Figur 1 stellt beispielhaft einen Ausschnitt aus einer Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers dar. Ein Grundkörper 1 wird in Bewegungsrichtung X von einem Grundkörpervorrat 2 abgewickelt und hierbei durch einen schlitzförmigen Einlaß 3 in eine Lärmschutzkabine 4 geführt. Plasmaspritzgeräte 5 stehen in zwei Reihen in Richtung Z quer zur Bewegungsrichtung X angeordnet oberhalb der Behandlungswalzen 6, über die der Grundkörper 1 geführt wird. Die von den Plasmaspritzgeräten 5 entwickelte Hitze wird teilweise durch das in Strömungsrichtung 7 strömende Kühlmedium 8 des Kreislaufkühlsystems 9 abgeführt. Über die Plasmaspritzgeräte 5 wird auf dem Grundkörper 1 eine Plasmaspritzschicht 10 aufgetragen, die ab der ersten

Reihe von Plasmaspritzgeräten 5 in einzelnen Streifen und ab der zweiten Reihe von Plasmaspritzgeräten 5 vollflächig aufgetragen ist. 11 stellt den plasmabeschichteten Grundkörper dar. Über weitere Walzen 12, die in der Senkrechten einstellbar oder frei beweglich sind, wird der Grundkörper geführt und gespannt. Der plasmabeschichtete Grundkörper 11 wird durch einen Auslaß 3' aus der Lärmschutzkabine 4 herausgeführt.

Figur 2 gibt einen Ausschnitt aus der erfindungsgemäßen Vorrichtung wieder, bei der ein Plasmaspritzgerät 5 über einer von einem Kühlmedium 8 durchflossenen Behandlungswalze 6 angeordnet ist. Das schematisch dargestellte Plasmaspritzgerät 5 besteht unter anderem aus einem Gehäuse mit Isolationseinrichtung 20, mehreren Kathoden 21, mehreren Neutroden 22 und der Anode 23. Im Bereich der Anode 23 wird das Spritzpulver über die Zuführung 24 zugeführt. Der über mehrere Lichtbögen 25 erzeugte Plasmastrahl 26, der kontinuierlich in den freien Plasmastrahl 26 übergeht, wird im Bereich des Kanals 27 ausgebildet. Die im Plasmastrahl und im freien Plasmastrahl 26 an- oder/und aufgeschmolzenen und in Richtung auf den Grundkörper 1 transportierten Spritzpulver bilden auf dem Grundkörper eine Plasmaspritzschicht 10 aus. Das Plasmaspritzgerät verfügt über Anschlüsse für elektrischen Strom, Kühlflüssigkeit, Plasmagas und Kühlgas. Eine Absaugeinrichtung 28 transportiert das heiße Gas weg. Die Behandlungswalze 6 wird mittels Kühlmedium 8 gekühlt.

Figur 3 gibt eine mögliche Anordnung der verschiedenen Einrichtungen einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers wieder. Der vom Grundkörpervorrat 2 abgezogene Grundkörper 1 wird zuerst in mindestens einer Einrichtung zum Mikroaufrauhen oder/und zum Aufbringen eines Haftvermittlers behandelt und anschließend in einer Einrichtung zum Reinigen I des Grundkörpers 1, insbesondere durch Abblasen, Absaugen oder/und Behandlung mit einem flüssigen Reinigungsmittel und anschließender Trocknung insbesondere von Staub, Strahlkorn oder/und abgetragenen Material

befreit. Danach wird der behandelte Grundkörper 1 in einer Lärmschutzkabine 4 mit regelmäßig angeordneten Plasmaspritzgeräten 5 beschichtet. Der plasmabeschichtete Grundkörper 11 wird in einer Einrichtung zum Reinigen II von losen Partikeln, insbesondere Staub und freien Plasmapartikeln, bevorzugt durch Abblasen oder Absaugen befreit. In der Einrichtung zum Beschichten mit einem organischen Material können organische Materialien wie beispielsweise Pigmente, Schmiermittel oder Gemische aus Lösungsmitteln mit polymeren Bindemitteln oder/und Farbbildnern für den zukünftigen Einsatz z.B. als Druckplatte, als Katalysator, als Verschleißschutz oder als geschmierte Schutzschicht aufgebracht werden, ggbfs. in mehreren aufeinanderfolgenden Einrichtungen. In der Einrichtung zum Beschichten mit einem anorganischen Material können die anorganischen Materialien wie Edelmetall, Edelmetall-Verbindungen, sonstige katalytische Materialien oder deren Vorstufen, anorganische Schmiermittel, Pigmente usw. für den zukünftigen Einsatz z.B. als Katalysator oder geschmierte Schutzschicht aufgebracht werden, ggbfs. in mehreren aufeinanderfolgenden Einrichtungen. In der Einrichtung zum Formatieren und Konditionieren, die evtl. auch aus mehreren einzelnen Einrichtungen bestehen kann, werden ggbfs. die Grundkörper von der Plasmaspritzschicht entfernt, werden ggbfs. die plasmabeschichteten Grundkörper oder die vom Grundkörper befreiten Plasmaspritzschichten durch Prägen, Stanzen, Schneiden oder ähnliche Bearbeitungsverfahren auf ein individuelles Format - z.B. mit einer spezifischen, meist vom Rechteck abweichenden Form und ggbfs. mit Aussparungen - gebracht, werden diese Körper ggbfs. mit anderen Elementen z.B. durch Kleben oder Schweißen gefügt oder/und z.B. durch Biegen oder Pressen geformt, z.B. gekrümmt, um die Produkte fertigzustellen, bevor sie in die Einrichtung zum Prüfen und in die Einrichtung zum Versenden gebracht werden. Die Reihenfolge der einzelnen Prozeßschritte bzw. Einrichtungen kann in gewissem Umfang variieren; es können u.U. einzelne Prozeßschritte bzw. Einrichtungen entfallen oder umgekehrt zusätzliche Prozeßschritte bzw. Einrichtungen hinzugefügt werden.

Figur 4 stellt einen vergrößerten Querschnitt durch einen plasmabeschichteten und mit organischem Material beschichteten Grundkörper 30 dar, der zu einer Druckplatte weiterverarbeitet wurde. Der mikrogerauhte Grundkörper 31 wird von einer sehr dünnen Plasmaspritzschicht 10 mit einer Lage aus fladenförmigen Gebilden 32 und aufsitzenden annähernd kugelförmigen Gebilden 33 überlagert. Die aus organischem Material bestehende Beschichtung 34 ist im Einsatz z.B. als Druckplatte mit einem Muster der Beschichtung 34 versehen, bei denen die ausgesparten Bereiche 35 der Beschichtung 34 mit einer Wasserschicht 36 bedeckt sind.

Figur 5 gibt die Topographie von zwei mikrogerauhten Grundkörpern 31, a und b, wieder, wie sie im Tastschnittverfahren mit einem Rauheitsmeßgerät und mit einem Tastnadelradius von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ über eine Vielzahl von Meßlinien auf einer Meßfläche gemessen wurde. Probe a aus Aluminium weist eine Oberfläche auf, die nach einem herkömmlichen Sandstrahlverfahren mit größerem Strahlkorn aufgerauht wurde. Die Topographie zeigt deutlich viele Vertiefungen, die von Verformungen des Grundkörpers in der Oberflächen-nahen Schicht begleitet sind und zu Verzug geführt haben. Probe b wurde dagegen mit sehr feinem Strahlkorn gestrahlt und zeigt auf seiner Oberfläche eine größere Zahl an feinen Verklammerungsspitzen. Bei diesem Rauungsverfahren konnten die Verformungen minimiert werden, so daß ein Verzug des Grundkörpers nahezu vermieden wurde.

Die nachfolgende Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung dient im Zusammenhang mit den Figuren der näheren Erläuterung.

Als Grundkörper wird eine Metall-, Legierungs- oder Kunststoffolie bevorzugt von einer Rolle als sogenanntes Endlosband, das Enden aufweisen kann, kontinuierlich und mit gleichbleibender Geschwindigkeit abgewickelt oder als flächiges Format transportiert. Der Grundkörper ist ein sogenanntes Endlosband - beispielsweise mit einer Breite von 20, 40, 70, 120, 250, 400, 750, 1200

oder 1800 mm Breite - oder ein großflächiges Format von mindestens 0,005 m², beispielsweise von 0,01, 0,05, 0,15, 0,4, 0,8, 1,2 oder 3 m² Fläche. Der Grundkörper hat gewöhnlich eine Dicke von ≤ 3 mm, meistens eine Dicke von ≤ 2 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,6 mm, besonders bevorzugt von 0,12 bis 0,35 mm, mit einer Oberfläche, die nahezu frei von groben organischen oder/und anorganischen Rückständen, vor allem Sand und Schmutz, ist. Im bevorzugten Oberflächenzustand ist sie annähernd frei von natürlichen oder synthetischen Rückständen durch den Zieh- oder Walzvorgang und für einen besonders bevorzugten Zustand unterliegt sie einem zusätzlichen Entfettungsschritt.

Als Werkstoffe für den Grundkörper können Metalle oder Legierungen, Kunststoffe, Füller-haltige Kunststoffe, papierhaltige Materialien, Verbundwerkstoffe oder als Körper auch Verbundkörper, insbesondere Aluminium in einer Reinheit von etwa 99,5 %, Aluminiumqualitäten von verminderter Reinheit, Aluminiumlegierungen, kaschierte Aluminiumfolien, Kupfer, Kupferlegierungen, Stähle, Edel- oder veredelte Stähle, papierhaltige Massen, Metall-haltige Verbundkörper wie z.B. verzinnnte Weißbleche, verzinkte Bleche, verkupferte oder vernickelte Bleche oder Metall-Kunststoff-Komposite wie z.B. geklebte oder aufextrudierte Metallfolien auf einer Kunststoffolie oder kaschierte Metallfolien auf Papiermassen eingesetzt werden. Insbesondere Grundkörper aus gewalztem Aluminium und gewalzten Aluminiumlegierungen vertragen üblicherweise nur eine Temperaturbelastung bis etwa 180 °C ohne Beeinträchtigung der Festigkeit und Härte, da bei noch höherer Temperatur ein Weichglühen stattfindet.

Als Kunststoffe für Grundkörper können vorzugsweise thermoplastische Polyester verwendet werden, wobei polyethylenterephthalathaltige Homo- und Copolymere sowie Mischungen davon mit anderen Polyestern oder Polyamiden besonders geeignet sind. Die Kunststoffe können ferner noch Füllstoffe in einer Menge von bis zu 5 Gew.-% enthalten, wobei anorganische Füllstoffe wie

Tonerde, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid besonders geeignet sind. Vorzugsweise befinden sich wenigstens 1,5 Gew.-% Füllstoffe in dem Kunststoff. Insbesondere die Kunststoffe können ferner mit einem zusätzlichen Haftvermittler wie z.B. Harz und/oder Metallfilmen versehen sein, der ggbf. vor der Plasmabeschichtung aufgetragen wird. Da das Auftragen eines Haftvermittlers häufig eine mikroaufrauhende Wirkung mit sich bringt, kann die mikrogerauhte Oberfläche auch auf diesem Wege erzeugt werden.

Der Grundkörper besitzt eine mikrogerauhte Oberfläche, die vorzugsweise durch physikalische und/oder mechanische Trockenverfahren erzeugt wird, aber auch chemisch gewonnen werden kann. Die rauhe Oberfläche hat eine Topographie, wie sie als Oberflächencharakter (Beuth-Kommentar "Technische Oberflächen", Teil 2: Oberflächenatlas, 1985) nach DIN 4761, Seite 101, "Aluminiumlegierungen", oder besonders bevorzugt, Seite 143, "Stein", definiert ist. Die Rauheit gemessen als Mittenrauhwert R_a nach DIN 4768 beträgt üblicherweise weniger als 4 μm , vorzugsweise 0,2 bis 2 μm , insbesondere 0,3 - 1,2 μm , bezogen auf Mittelwerte aus jeweils 10 Messungen.

Der mikrogerauhte Grundkörper kann als solcher auch bereits in vorgefertigter Form vorliegen. Der Rauhungsvorgang kann z.B. durch ein mechanisches Verfahren wie einen Walz- oder/und Prägevorgang, durch ein physikalisches Verfahren oder durch Druckstrahlen, Sandstrahlen oder Bürsten vorgenommen worden sein. Unter physikalischen Mikroaufrauhmethoden sind u.a. Koronaentladungen, Kondensatorentladungen und Lichtbogenübertragungen zu verstehen, die ebenfalls in die Linienfertigung einbezogen werden können. Vorteilhaft wird die erfindungsgemäße Mikroaufrauhung jedoch in einem zusätzlichen Verfahrensschritt vor dem thermischen Beschichtungsvorgang durchgeführt, wie es beispielsweise in DE-A-43 44 692 beschrieben ist.

Sandstrahlverfahren sind in der Linienfertigung zur Mikroaufrauhung besonders geeignet. In diesem Verfahrensschritt wird der Grundkörper bevorzugt auf einer

Behandlungsrolle, die als verschleißbeständiger Körper mit einer flexiblen Gummiauflage versehen sein kann, formschlüssig anliegend mechanisch so aufgeraut, daß eine mikrorauhe Oberfläche entsteht, ohne den Grundkörper durch Verzug zu schädigen.

Sandstrahlverfahren zum Entrosten, zum Entfernen von Lackschichten oder zum Verfestigen von Oberflächen sind zwar schon bekannt, es war aber überraschend, daß sich dünne Folien verzugsarm mit besonders gleichmäßigen mikrorauen Oberflächentopographien versehen lassen.

Erfindungsgemäß wird vorteilhafterweise ein Druckstrahlverfahren mit mehreren Düsen eingesetzt, bei dem der Strahldruck im Bereich von 0,5 bis 2 bar, vorzugsweise von 0,6 bis 1,5 bar, liegt. Das Druckstrahlen wird in DIN 8200 beschrieben. Der Abstand der Düse von dem Grundkörper liegt im Bereich von 30 bis 200 mm, vorzugsweise von 50 bis 80 mm. Als Strahlmittel sind scharfkantige Strahlmittel besonders geeignet, insbesondere mineralische Strahlmittel wie Al_2O_3 mit einer Korngröße im Bereich von 10 bis 100 μm , vorzugsweise von 20 bis 50 μm . Die Strahlmittelmenge beträgt dabei 200 bis 1200 g je m^2 des Grundkörpers, wobei diese gleichbleibend dosiert wird.

Ein weiteres alternatives Sandstrahlverfahren, das Strahlen mit sogenannten Schleuderrädern wie in DIN 8200 definiert, wird ebenfalls erfindungsgemäß besonders vorteilhaft eingesetzt. Es werden ein oder mehrere Schleuderräder gleichmäßig dosiert mit Strahlmittel beaufschlagt. Als Strahlmittel sind scharfkantige mineralische Strahlmittel, metallische Strahlmittel wie z.B. spratzige oder kantige Edelpulver oder auch abriebfestes Kunststoffgranulat in einem Korngrößenbereich von 10 bis 500 μm geeignet. Die Schleuderräder sind in ihrer Leithülseausführung und in der Schaufelausbildung so gestaltet, daß ein gleichförmiges homogenes großflächiges Strahlbild in einer Breite bis zu 1000 mm entsteht. Die Strahlmittelmenge beträgt dabei 200 bis 3000 g, vorzugsweise 500 bis 1500 g je m^2 Grundkörper.

Die Strahlmittel aus beiden Verfahrensschritten werden kontinuierlich durch Entfernung von Staubpartikeln aufbereitet. Die anfallenden Reststoffe können im Stoffkreislauf sortenrein zurückgeführt werden. Die sich auf den Grundkörpern befindlichen Stäube werden abgesaugt und ebenfalls in diesen Kreislauf einbezogen.

Eine Kombination der beschriebenen Mikroaufrauverfahren ist ebenfalls erfindungsgemäß möglich. So ist ein Mikroaufrauverfahren z.B. als Walz- und/oder Prägevorgang-Druckstrahlen, Walz- und/oder Prägevorgang-, Schleuderradstrahlen oder Schleuderradstrahlen-Druckstrahlen von wirtschaftlicher und technischer Bedeutung.

Der Grundkörper kann vor dem Plasmabeschichten mechanisch in mindestens einer Richtung gedehnt werden. Die Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers kann auch mindestens eine Einrichtung zum Ablängen oder/und Formatieren des Grundkörpers aufweisen; sie kann zusätzlich mindestens eine Heiz- oder/und Kühleinrichtung aufweisen.

Der mikrogerauhte Grundkörper, der vorzugsweise aus dünnen bandförmigen Folien besteht, kann in dem nachfolgenden Schritt einer Beschichtungsstation mit mindestens einem Mehrkathodenlanglichtbogenplasmaspritzgerät zugeführt werden.

Der mikrogerauhte Grundkörper, der vorzugsweise eine Breite ≥ 100 mm aufweist, wird kontinuierlich zur Plasmaspritzbeschichtung durch einen Einlaß in eine Schall- und Blendschutzhaube und durch einen Auslaß ins Freie geführt. Der Einlaß und der Auslaß sind bevorzugt so gestaltet, daß die Schallemission bei kontinuierlichem Betrieb in dem Raum außerhalb der Schallschutzkabine 85 dB (A) unterschreitet.

In dem Behandlungsschritt Plasmaspritzen wird der Grundkörper über eine oder

mehrere Behandlungswalzen mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 10 bis 200 m/min in Richtung X unter dem heißen Gasstrahl der Plasmaspritzgeräte bewegt.

Eine Verwendung von mehreren Plasmaspritzgeräten ist für eine Serienfertigung notwendig; die Zahl der Plasmaspritzgeräte wird wesentlich von der Breite des Grundkörpers und der Bewegung bzw. festen Positionierung der Plasmaspritzgeräte während des Beschichtens bestimmt und kann beispielsweise 2, 6, 12, 24, 36, 48 und 64 betragen. So kann bei einer besonders vorteilhaften Verwendung der Grundkörper mit z.B. 40 stationär arbeitenden Plasmaspritzgeräten auf einer Bandbreite von 1200 mm über die gesamte Bandbreite beschichtet werden.

Die Behandlungswalzen, die aus Stahl, Aluminium- oder sonstigen Metallegierungen bestehen können, haben erfindungsgemäß die Aufgabe, die Wärme aus dem thermischen Prozeß, mit der der Grundkörper zwangsläufig beaufschlagt wird, aufzunehmen. Wärmeableitende Fließmedien wie z.B. Wasser, die in Fließrichtung mit Fließgeschwindigkeiten bis zu 5 m/s, bevorzugt 0,2 bis 3 m/s, durch den Walzenkörper geführt werden, unterstützen den Prozeß der Wärmeableitung besonders wirkungsvoll. Die erwärmten Fließmedien werden vorteilhaft in einem Kreislaukühlsystem nach dem Verlassen der Behandlungswalzen rückgekühlt. Weitere Walzen dienen insbesondere zum formschlüssigen Anlegen des Grundkörpers an die Behandlungswalzen.

Die Plasmaspritzgeräte sind vorteilhaft parallel zur Richtung Z angeordnet. Der Abstand der Plasmaspritzgeräte in Richtung Z wird durch die beeinflussbare Plasmaspritzstrahlbreite und die Plasmaspritzstrahlgeometrie vorgegeben und beträgt mehr als 10 mm für die relativ dick und gleichmäßig in einem Schuß eines Plasmaspritzgerätes aufgebrachte Spritzschicht, vorzugsweise 20-50 mm. Die Plasmaspritzgeräte sind besonders vorteilhaft auf mehrere Behandlungsrollen verteilt, dadurch wird der Abstand der Plasmaspritzgeräte in

Richtung Z um den Faktor der Anzahl der Behandlungswalzen erhöht. Die über einer Behandlungswalze angeordneten Plasmaspritzgeräte können auch abwechselnd versetzt sein.

Die Plasmaspritzgeräte sind erfindungsgemäß besonders vorteilhaft in fester Position zur Richtung Z angeordnet. Gerade für besonders dünne und temperaturempfindliche Folien wie z.B. Kunststofffolien oder bei höchsten Bandgeschwindigkeiten kann jedoch eine Hin- und Herbewegung der Plasmaspritzgeräte in Richtung Z während des Betriebs von Vorteil sein.

Bei einer Unterbrechung des Transports des Grundkörpers in Richtung X können die Plasmaspritzgeräte vorteilhaft von der Behandlungswalze abgeschwenkt werden. Der Abstand vom Gasaustritt an der Unterkante der Plasmaspritzgeräte zur Oberfläche des Grundkörpers beträgt vorzugsweise 40 bis 200 mm, besonders bevorzugt 50 bis 100 mm.

Der thermische Prozeß, das Plasmaspritzen, kann mit einem Mehrkathodenlanglichtbogenplasmaspritzgerät mit indirektem Plasmatron mit mindestens zwei elektrisch voneinander getrennten Kathoden in einer vorzugsweise ringförmigen Anordnung um den Plasmakanal vorgenommen werden. Der Plasmakanal wird durch mehrere voneinander elektrisch isolierte Neutroden und mindestens einer sich anschließenden Anode gebildet. Der annähernd rohrförmige Plasmakanal besitzt einen Durchmesser von etwa 6 bis 20 mm, bevorzugt von 8 bis 15 mm und eine Länge von mindestens 20 mm, bevorzugt von 30 bis 80 mm, besonders bevorzugt von 32 bis 70 mm. Diese Anordnung läßt sich besonders gut zum Erhitzen von plasmabildenden Gasen oder Gasmischungen, die durch einen Ringkanal zugegeben werden können, nutzen. Gasmischungen aus den bevorzugten Gasen Argon und Helium, die im Vergleich zu Molekülgasen wie H_2 , N_2 usw. bei gleicher Enthalpie eine höhere Temperatur aufweisen, lassen sich erfindungsgemäß besonders gut nutzen, wobei der Heliumanteil 5 bis 50 Vol.-%, bevorzugt 10 bis 40 Vol.-% beträgt.

Bevorzugt wird die elektrische Leistung in Höhe von etwa 10 bis 30 kW in Form von Gleichstrom appliziert. Die Stromstärke, gemessen als Gesamtstrom, kann vorzugsweise 200 bis 500 A betragen. Durch einen Stromteiler kann der Strom auf der Kathodenseite in zwei oder mehr Teilströme entsprechend der Anzahl der Kathoden aufgeteilt werden. Der Anodenring kann so gestaltet sein, daß das Spritzpulver - bevorzugt in die Anode - durch ein oder mehrere Öffnungen von vorzugsweise 0,5 bis 3,5 mm, insbesondere 1 bis 2,5 mm Durchmesser mit Hilfe von Trägergasen in einem Winkel von $+70^\circ$ bis -30° , bezogen auf die Achse senkrecht zur Strahlachse eingegeben wird. Die Anzahl der Bohrungen entspricht vorteilhafterweise der Anzahl der Kathoden oder ist mit ganzen Zahlen multipliziert. Die Spritzpulvermenge wird kann durch eine oder mehrere Pulverdosiereinrichtungen gleichmäßig mit einer Mengentoleranz $\leq |\pm 5|$ Gew.-% vorgegeben. Die Gesamtpulvermenge kann vorteilhaft durch einen Pulverteiler in mindestens zwei bevorzugt gleich große Teilmengen aufgeteilt werden. Im Bedarfsfall, insbesondere bei Verwendung metallischer Pulver, ist unter Schutzgas oder Vakuum zu arbeiten.

Die pulverförmigen keramischen Spritzpulver sind in ihrer chemischen und morphologischen Zusammensetzung in DIN 32 529 , Ausgabe 4/1991, spezifiziert. Der Grundkörper kann mit einem Material reich an einem Oxid, Silicat, Titanat, Borid, Carbid, Nitrid, Metall, Metall-Legierung oder/und anorganischem Pigment, insbesondere an Aluminiumoxid, Spinell, Titanborid, Aluminium, Nickel, Kupfer, Nickel-haltiger Legierung oder Kupfer-haltiger Legierung beschichtet werden. Erfindungsgemäß werden zur Erzeugung der feinen Schicht Pulver oder Pulvergemische mit Korngrößen von $\leq 60 \mu\text{m}$, bevorzugt von $\leq 32 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $\leq 24 \mu\text{m}$, eingesetzt, gemessen nach der Methode der Laserlichtbeugung Microtrac. Die keramischen Pulver und Pulvergemische können auch Materialien wie Titanate, Silikate oder/und Spinelle enthalten und liegen bevorzugt als geschmolzene oder gesinterte und gegebenenfalls auch gebrochene Körner im blockigen Zustand vor. Bevorzugt liegt die Korngrößenverteilung dieses Pulvers oder Pulvergemisches vorwiegend

im Größenbereich von 3 bis 12 μm , bestimmt nach der Laserlichtbeugung Microtrac. Bei dieser bevorzugten Korngrößenverteilung können Körnungsanteile von $\leq 3 \mu\text{m}$ als Unterkorn in Mengen von $\leq 15 \text{ Vol.-%}$ und von $> 12 \mu\text{m}$ als Überkorn in Mengen von $\leq 15 \text{ Vol.-%}$ vorhanden sein.

Im Rahmen der Erfindung ist es ferner möglich, von einer agglomerierten Körnung aus keramischen und organischen Bindern wie z.B. Polyvinylalkohol auszugehen. Die Agglomeration wird vorteilhaft durch einen Verdüsungsvorgang mit anschließender Trocknung und/oder Sichtung vorgenommen. Die Agglomeratgröße beträgt vorzugsweise 5 bis 100 μm , insbesondere 10 bis 60 μm , wobei entsprechendes Unter- und Überkorn vorhanden sein kann. Die Körnungen im Agglomerat weisen insbesondere eine Korngröße von $\leq 12 \mu\text{m}$ auf, bevorzugt von $\leq 6 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt von etwa 0,5 bis 3 μm .

Darüberhinaus ist es von Vorteil, mechanische Mischungen oder agglomerierte Körnungen der beschriebenen Art, die aus Einzelkörnungen aus Keramik und Metall wie z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ -Aluminiumlegierung oder keramische Agglomerate mit Metallumhüllung zu verwenden, wobei der metallische Anteil in dem Plasmastrahl zum Teil oder völlig oxidiert werden kann.

Eine beliebige Kombination aus blockigen, agglomerierten oder/und verdüsten Pulvern ist ebenfalls möglich. Vorzugsweise wird zur Erzeugung einer dünnen haftfesten Schicht ein Pulver oder ein Pulvergemisch mit einer bimodalen oder multimodalen Korngrößenverteilung benutzt.

Unter dem Begriff dünne Schichten sind Schichten zu verstehen, die eine mittlere Dicke von 0,1 bis 20 μm , bevorzugt von 0,2 bis 8 μm , besonders bevorzugt von 0,4 bis 5 μm aufweisen. Andererseits kann es für bestimmte Anwendungen von Vorteil sein, wenn Schichten mit einer Dicke über 50 μm , über 80 μm , über 120 μm oder sogar über 300 μm gespritzt werden. Dicke

Schichten können es erforderlich machen, daß über mehrere Anordnungen von Plasmaspritzgeräten mehrere Einzelschichten übereinandergelagert werden, um die erforderliche Dicke zu erzielen. Dicke Schichten sind insbesondere erforderlich, wenn der Grundkörper in einem anschließenden Schritt entfernt werden soll, beispielsweise durch Ablösen, Auflösen oder Abtragen. Die erfindungsgemäßen Schichten enthalten üblicherweise einen hohen Anteil an näherungsweise fladenförmigen Gebilden, die nebeneinander und ggbs. auch übereinander gelagert sind und eine poröse oder nahezu dichte Schicht ergeben. Die Schicht und insbesondere ihre Oberfläche kann einen Anteil an vorwiegend kleinen, annähernd kugelförmigen Gebilden aufweisen. Der Anteil an vorwiegend kleinen, annähernd kugelförmigen Gebilden an der Gesamtzahl der aufgetragenen einzelnen Gebilde beträgt mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 10 %, besonders bevorzugt 30 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 %.

Die Schichtdicke kann gravimetrisch aus der Differenz der Wägungen des beschichteten Grundkörpers abzüglich des unbeschichteten oder bevorzugt durch mindestens drei Querschliffe und mikroskopische Beurteilung bestimmt werden. Die Haftfestigkeit kann dadurch ermittelt werden, daß ein Klebestreifen auf den beschichteten Grundkörper angepreßt und danach ruckartig senkrecht zu der Beschichtungsoberfläche abgezogen wird. Dabei darf das Beschichtungsmaterial an der Klebeschicht nicht anhaften bleiben. In einem weiteren Test zur Haftfestigkeitsprüfung dürfen durch Biegen des Grundkörpers um 90° die Schichten nicht abplatzen, wobei der Radius von der Dicke des Grundkörpers abhängt und z.B. bei einer Dicke von 0,3 mm vorzugsweise einen Radius in der Größenordnung von 1 mm aufweist.

Die Topographie und die Dicke der Schicht auf den Grundkörpern kann so gestaltet werden, daß die Plasmaspritzschicht als Funktionsschicht z.B. als Verschleißschicht, zur Aufnahme von Lacken oder Klebeschichten, zur Verwendung direkt als Katalysator, zur Aufbringung von Katalysatoren, zur

Herstellung von Katalysatoren oder von Vorrichtungen zur Katalyse von chemischen Reaktionen oder zur Herstellung von Feuchtmittelführungen in der Drucktechnik, vor allem Offsetdruckplatten, Verwendung findet.

Die erfindungsgemäß aufgetragene keramische oder metallkeramische Schicht besitzt Eigenschaften, die bei einer Verwendung als Funktions- oder Multifunktionsschicht von entscheidender Bedeutung sind. So ist sie, bedingt durch die Restporosität, geeignet, Katalysatoren aufzunehmen, direkt als Katalysator zu wirken oder als dünne Verschleißschicht u.a. zur Aufnahme von dünnen Decklackschichten zu dienen. Sie kann hydrophil und gegen Feuchtemittel korrosionsbeständig sein. Ferner erfüllt sie mehrere Funktionen, die bei der Verwendung als hydrophile Schicht und einer anschließenden Beschichtung mit lichtempfindlichen Harzen zur Verwendung als Offsetdruckplatten von positiver Wirkung sind.

Aus dem Zusammenwirken von Mikroaufrauung, Plasmaspritzen mit einem Langlichtbogenplasmaspritzgerät und verwendetem Spritzpulver werden erfindungsgemäß Schichten auf dem Grundkörper erzeugt, die zur Verwendung für Druckplatten eine Rauheit mit einer Rauhtiefe R_z nach DIN 4768 in der Größenordnung von 4 bis 10 μm aufweisen, wobei die Rauheit durch fladenförmige, zum Teil zerklüftete Gebilde von meistens mehr als 5 μm oder mehr als 10 μm Größe und besonders vorteilhaft durch eine Vielzahl von gerundeten und runden Spritztröpfchen vorwiegend in der Größe von 0,5 bis 3 μm , die haftfest mit der Beschichtung als gleichmäßig verteilte Kornstreuung verbunden sind, gebildet wird. Für etliche andere Anwendungen der beschichteten Grundkörper können die Oberflächen rauher ausgebildet sein als für Druckplatten. Sie weisen dann meistens eine Rauhtiefe R_z von weniger als 30 μm , vorzugsweise von weniger als 20 μm auf.

Die so gestalteten Schichten werden zweckmäßigerweise einer Reinigung durch Abblasen oder Absaugen der nicht haftenden Staubpartikel unterzogen. Die

Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers kann eine Einrichtung zum Entfernen des Grundkörpers von der plasmagespritzten Schicht aufweisen, die insbesondere zum Ablösen, Abtragen oder/und zum Auflösen des Grundkörpers dient.

Im Rahmen der Erfindung ist es möglich, die mit keramischen Schichten belegten Grundkörper auf Produktgrößen durch Stanzen, Schneiden o.ä. zu formatieren. Die so gewonnenen Formate können auch als klebbare Folien - vor allem als Verschleißschutz - verwendet werden, beispielsweise durch Auftragen einer klebenden Beschichtung oder einer beiderseitig klebenden Folie auf die Rückseite des Grundkörpers bzw. der Plasmaspritzschicht. Desweiteren ist es möglich, flächige Formate mit derart gestalteten Oberflächen im Zusammenwirken mit Schmierstoffen besonders vorteilhaft einzusetzen. Eine weitere erfindungsgemäße Anwendung ist dahingehend gegeben, daß die beschichteten Grundkörper auf einen Druckzylinder als Blindplatten aufgespannt eine dauerbeständige gute Feuchtmittelführung im Offsetdruckverfahren ergeben.

In einem weiteren Behandlungsschritt können die beschichteten Grundkörper zur Verwendung als Schichtträger im weiteren Herstellungsverfahren nach dem Plasmaspritzen mindestens einem weiteren Beschichtungsprozeß unterzogen werden. Die Beschichtung des Grundkörpers erfolgt vorteilhaft durch Aufschleudern, Sprühen, Tauchen, Walzen, mittels Beschichtungsdüsen, Rakeln oder durch Gießantrag. Die aufgebrachten Massen können organische Lösungen, wässrige Lösungen, lichtempfindliche oder/und strahlungsempfindliche Gemische oder Aufzeichnungsmaterialien enthalten. Ferner kann es von Vorteil sein, wenn diese Massen zusätzlich Füllstoffe wie Mineralien, amorphe Substanzen, Gläser, Keramiken, andere Hartstoffe oder Kunststoffe enthalten.

Als Schichtträger wird der plasmabeschichtete Grundkörper bezeichnet, der mit

einer weiteren Schicht belegt werden kann.

Ein entsprechend beschichteter Grundkörper mit hydrophilen Eigenschaften kann als Schichtträger mit lichtempfindlichen oder strahlungsempfindlichen Gemischen oder Aufzeichnungsmaterialien z.B. als Offsetdruckplatte verwendet werden.

Als Schichtträger kann für diesen Verwendungszweck der beschichtete, unbehandelte Grundkörper verwendet werden. In einer anderen Ausgestaltung als Offsetdruckplatte kann der Schichtträger einer zusätzlichen chemischen Behandlung nach einem trockenen oder naßchemischen Verfahren z.B. mit Polyvinylphosphorsäure, Silikaten, Phosphaten, Hexafluorzirkonaten oder/und hydrolisiertem Tetraethylorsilikat unterworfen sein.

Auf den behandelten oder unbehandelten Schichtträger werden Gemische aus strahlungsempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien, Lösungsmitteln und polymeren Bindemitteln oder sonstigen Substanzen wie Farbstoffen, Farbbildnern u.a. aufgetragen.

Als strahlungsempfindliche Substanzen in den Aufzeichnungsmaterialien werden insbesondere Diazoniumsalze verwendet, z.B. Derivate der 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonsäure, bevorzugt als Ester, bzw. Kondensationsprodukte kondensationsfähiger aromatischer Diazoniumsalze, z.B. von Diphenylamin-4-diazoniumsalzen mit Aldehyden, bevorzugt mit Formaldehyd. Mit besonderem Vorteil werden Mischkondensationsprodukte verwendet, die außer den Diazoeinheiten noch andere, nicht lichtempfindliche Einheiten enthalten, die von kondensationsfähigen Verbindungen, insbesondere aromatischen Phenolen, Carbonsäuren, Phosphonsäuren, Thiolen, Säureamiden oder -imiden abgeleitet sind. Diese Kondensationsprodukte sind beispielsweise in der DE-A 20 24 244 und in der DE-A 27 39 774 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien enthalten weiterhin ein polymeres, wasserunlösliches, in wässrig-alkalischer Lösung lösliches oder dispergierbares Bindemittel. Der Anteil an einer Diazoniumverbindung in der lichtempfindlichen Schicht liegt im allgemeinen bei 5 bis 80 Gew.-%, der Anteil an polymeren Bindemitteln bei 20 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe in der Schicht.

Beispiele für polymere Bindemittel sind Polyvinylestercopolymere, Polyvinylacetale, Acryl-Methacrylsäureesterpolymere, welche aromatische oder aliphatische Hydroxyl-, Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphonsäure-, Säureamid- oder Imid-Einheiten enthalten, Kresol-Formaldehyd-Novolake oder Copolymere des Hydrostyrols, des Hydroxyphenyl- oder Dihydroxyphenylmethacrylat- oder Dihydroxyphenylmethacrylamids, des Hydroxybenzyl- oder Dihydroxybenzylmethacrylat- bzw. Dihydroxybenzylmethacrylamids.

Das Aufzeichnungsmaterial wird in einem Lösungsmittelgemisch gelöst, das mit den Bestandteilen des Gemisches nicht irreversibel reagiert. Das Lösungsmittel ist auf das vorgesehene Beschichtungsverfahren, die Schichtdicke und die Trocknungsbedingungen abzustimmen. Als Lösungsmittel geeignet sind Ketone, wie Butanon- Methylethylketon, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan, Alkohole, wie Methanol- Ethanol- oder Propanol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Glykolmonoether, wie Ethylenglykolmonoalkylether Propylenglykolmonoalkylether und Ester, wie Butylacetat- und Propylenglykolmonoalkyletheracetat. Es können auch Gemische verwendet werden, die zudem noch für spezielle Zwecke Lösungsmittel wie Acetonitril, Dioxan, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder Wasser enthalten können. Glykolmonomethylether, Ethylenglykolmonomethylether und Propylenglykolmonomethylether sind besonders bevorzugt.

Ferner werden den Gemischen oft noch andere Substanzen zur Verbesserung der Eigenschaften wie Chemikalienbeständigkeit, Haftung, Färbung oder Farbänderung bei weiteren Behandlungsschritten zugegeben. Es sind dies z.B. Polyglykole, Fluor- oder Siliconadditive, UV-Absorber, Weichmacher, Indikatorfarbstoffe, Farbstoffe, Pigmente und Farbbildner. Verbindungen mit Säurecharakter wie Mineralsäuren und organische Säuren zur Diazostabilisierung können ebenfalls enthalten sein.

Diese Auftragsmassen werden in solchen Mengen aufgetragen, daß auf dem Schichtträger nach einer Trocknung in einem zweckmäßigerweise in der Linie angeordneten Durchlaufumlufttrockner bei Temperaturen von 70 bis 140°C bei einer Durchlaufzeit von 0,5 bis 4 min eine getrocknete fest haftende Beschichtung entsteht, die bevorzugt eine Schichtmasse von 0,5 bis 3 g/m² hat.

Nach diesem Prozeß können die Druckplatten auf ihre endgültige Größe aus dem bandförmigen Material zugeschnitten werden. Die Platten haben eine solche Ebenheit, daß sie in einem Vakuumkontakt-Kopierrahmen durch eine Filmvorlage hindurch bestrahlt werden können. Die Alkalibeständigkeit ist besonders gut, so daß mit einer wässrig-alkalischen Lösung die Druckmuster entwickelt werden können.

Die Platten können vorteilhaft konserviert werden. Eine zusätzliche Wärmebehandlung zur Aushärtung der Schicht ist ebenfalls möglich.

Die erfindungsgemäß hergestellten Druckplatten ergeben in der Druckmaschine ein gutes Freilaufverhalten, gute Wasserführung und eine besonders gute Wiedergabe der Feinlinien und Rasterpunkte, so daß im FOGRA-UGRA-Offset-Testkeil 1982 die Keilstufe 4 offen ist, eine Wiedergabe der Kreislinien bei 10 µm im gedeckten Zustand erfolgt und im offenen Zustand bereits bei 8 µm erreicht ist.

Ferner zeichnet die Platten eine gute Wasserführung im Nichtbildstellenanteil und eine besonders hohe Auflagenstabilität aus. Eine zusätzliche Wärmebehandlung des Druckmusters bei etwa 200 bis 250°C kann die Auflagestabilität um 300 bis 500 % erhöhen.

Bei Versuchen mit einem Mehrkathodenlanglichtbogenplasmaspritzgerät, wie es in Figur 2 dargestellt ist, wurde unter verschiedenen Betriebsbedingungen überraschend gefunden, daß sich besonders dünne, flexible und abriebbeständige Beschichtungen mit geringen Schichtdickentoleranzen ohne mechanische Bearbeitung besonders vorteilhaft herstellen lassen. Ferner wurde bei den Versuchen überraschend gefunden, daß nicht nur die positiven Eigenschaften des stationären Langlichtbogens im Vergleich zu Plasmaspritzgeräten mit instationärem Kurzlichtbogen sich in einem besseren Aufschmelzverhalten niederschlugen, sondern bei einem stationären Lichtbogen sich auch besonders gut die einzelnen anodischen Fußpunkte des Mehrkathodenplasmaspritzgeräts zum Einbringen von pulverförmigen keramischen Werkstoffen im Bereich der Anode bzw. der Anoden eignen. Durch die Eintragung des Pulvers im Bereich der Anode, z.B. über ein oder mehrere Bohrungen, die insbesondere dort auf die Positionen der Fußpunkte des Lichtbogens gerichtet sind, konnte der flächige Auftrag des Pulvers so gestaltet werden, daß ein besonders gleichmäßiges, großflächiges und gut aufgeschmolzenes Auftragsbild erhalten wird, das vor allem zur Auftragung auf großflächigen Grundkörpern geeignet ist. Ein weiterer Effekt, der sich positiv bei der Beschichtung bemerkbar macht, wurde dadurch erreicht, daß die elektrische Leistung zur Erzeugung des Gasstrahls bei einer besonders guten Aufschmelzung des Pulvers im Vergleich zu den instationären Kurzlichtbogenplasmaspritzgeräten wesentlich herabgesetzt werden konnte. Die mit diesem Effekt verbundene geringere Wärmeeinbringung in den Foliengrundkörper macht sich generell positiv in Form geringerer notwendiger Kühlleistung bemerkbar, so daß sich besonders Foliengrundkörper, die sich im Gefüge bei Temperaturbelastung verändern oder besonders

temperaturempfindliche Foliengrundkörper wie Kunststofffolien und Verbundkörper wie papierhaltige Grundkörper, Metallkunststoff- oder aus hoch- und niederschmelzendem Metall wie z.B. Stahl mit Zinn oder wie Verbundwerkstoffe mit Bestandteilen von sehr unterschiedlichen Eigenschaften vorteilhaft beschichtet werden. Weitere Vorteile bei dieser Art der Betriebsweise konnten dadurch erreicht werden, daß die Emission durch Lärmbelastung besonders gesenkt wird, z.B. auf 82 dB(A) bei einem einzelnen Plasmaspritzgerät, mit der Folge, daß bei der Verwendung von mehreren solcher Plasmaspritzgeräte die Lärmdämmmaßnahmen so reduziert werden können, daß es möglich wird, die Grundkörper kontinuierlich durch Öffnungen in der Schallschutzkabine zuzuführen. Ferner ist es durch die geringere Lärmemission möglich, kurzzeitige Wartungsmaßnahmen durch Personal in der Schallschutzkabine gefahrlos vorzunehmen, ohne den Betrieb der Plasmaspritzgeräte und der übrigen Anlage zu unterbrechen mit der Folge von An- und Abfahrverlusten.

Beispiele:

Beispiel 1

Ein matt gewalztes, von Walzschmiermitteln befreites Aluminiumfolienband mit einer Dicke von 300 μm und einer Breite von 1200 mm, Wandstärke Nr. 30205, mit einer Rauheit gemessen als Mittenrauhwert R_a nach DIN 4768 von 0,2 bis 0,45 μm , bezogen auf Mittelwerte von jeweils 10 Messungen, wurde in einem ersten Arbeitsschritt einem Sandstrahlprozeß zur Mikroaufrauung nach dem Druckstrahlverfahren unterzogen. Als Strahlmittel wurde ein geschmolzenes und gebrochenes scharfkantiges Aluminiumoxidpulver verwendet mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 99 Gew.-%, das eine Korngröße von 12 bis 40 μm mit einem Über- bzw. Unterkornanteil von ca. 5 % hatte, gemessen nach der Methode der Laserlichtbeugung von Microtrac. Das Strahlmittel wurde mit einer

mechanischen Dosiervorrichtung gleichförmig in Mengen von 550 g je m² Aluminiumfolienband aufgegeben und mit Druckluft von 0,6 bar beschleunigt. Das Strahlmittel konnte nach einem Sichtungsvorgang, in dem die Körnung < 3 µm entfernt wurde, wiederverwendet werden. Durch den Sandstrahlprozeß entstand eine feinkörnige Oberfläche, deren Topographie nach DIN 4761 "Oberflächenatlas", Seite 143, "Stein", zu definieren war. Die Oberfläche hatte eine Rauheit gemessen als Mittenrauhwert R_a nach DIN 4768 von 0,8 bis 1,2 µm, bezogen auf Mittelwerte über jeweils zehn Meßwerte.

Nach dem Mikroaufrauen wurde die Oberfläche durch Absaugen des lose anhaftenden Staubes gereinigt. Das gereinigte Folienband wurde dann in einem nächsten Verfahrensschritt durch Erhitzen des Spritzpulvers in einem heißen Plasmastrahl und durch Aufspritzen auf die mikrogeraute Oberfläche mit einer Plasmaspritzschicht überzogen. Bei diesem Verfahrensschritt wurde das Folienband durch zwei Behandlungswalzen, die elektrisch angetrieben waren, mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit von 50 m/min unter den heißen Gasstrahlen hindurchbewegt. Die Behandlungswalzen wurden mit Wasser von einer Temperatur von etwa 15 °C mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 m/s durchströmt. Das Folienband wurde durch drei weitere Walzen so geführt, daß das Folienband auf einer Länge von etwa 0,3 m mit einer Kraft von 10 N an den Behandlungswalzen anlag.

Der Austritt der heißen Gase aus 40 Plasmaspritzgeräten war parallel zur Mittelachse der Behandlungswalzen angeordnet. Die Plasmaspritzgeräte hatten einen Abstand Gasaustritt - Folienoberfläche von 70 mm und waren in Abständen von 30 mm gleichmäßig über den zwei Behandlungsrollen verteilt. Im folgenden werden die für jedes einzelne Plasmaspritzgerät identischen Bedingungen beschrieben. Der einzelne heiße Gasstrahl wurde in einem Kanal von 40 mm Länge, gemessen als Abstand Kathodenende - Anodenende, und einem Durchmesser von 10 mm erzeugt. Die elektrische Leistung von 16 kW Gleichstrom wurde über drei ringförmig angeordnete Kathoden von 3 mm

Durchmesser und dem Anodenring appliziert. Es entstanden drei Lichtbögen mit dezenten Fußpunkten, die sich nahezu nicht einbrennen und in der Lichtbogenlänge stationär waren. Der Nachweis der stationären Fußpunkte wurde über die Messung der tatsächlichen Lichtbogenspannung erbracht und betrug nahezu konstant 57 Volt. Das zu erhitzende Plasmagas bestand aus einer Mischung aus 58 Volumenanteilen Argon und 42 Volumenanteilen Helium. Das in den ringförmigen Anodenring in der Achse der Anordnung der Kathoden in einem Winkel von 90 ° durch drei Bohrungen injizierte Pulver hatte eine Korngröße D_{50} von 7 μm , gemessen als Medianwert nach der Methode Laserlichtbeugung "Microtrac". Das Aluminiumoxidpulver hatte einen Al_2O_3 -Gehalt von 99,5 % und lag in geschmolzener und gebrochener blockiger Form (entsprechend DIN 32529/4-91, Bild A1) vor. Die Pulverfördermenge betrug 6 g/min und wurde gleichmäßig mit einer Toleranz von $\pm 5 \%$ durch einen mechanisch angetriebenen Pulverdosierer vorgegeben, mit einem Trägergas von 5 l Argon beschleunigt und durch einen Pulverteiler in drei gleichgroße Teilströme aufgeteilt.

Der heiße, das geschmolzene Pulver transportierende Gasstrahl erzeugte auf dem Grundkörper eine Temperatur von weniger als 160 °C, gemessen mit Temperaturmeßstreifen, die auf die Rückseite des Folienbandes geklebt waren. Die Zugfestigkeit des Aluminiumfolienbandes von 160 MPa/mm² wurde durch den Wärmeeinfluß nicht negativ beeinflusst.

Die durch den Gasstrahl erzeugte Lärmemission betrug 85 dB (A) pro Gasstrahl. 40 Plasmaspritzgeräte verursachten eine Lärmemission von 101 dB (A), gemessen in der die Plasmaspritzvorrichtung umhüllenden Lärmschutzkabine. Ein Betreten der Lärmschutzkabine zu kurzzeitigen Wartungsarbeiten war mit einem Gehörschutz nach DIN 32.760 möglich. Außerhalb der Lärmschutzkabine, die aus einem Gehäuse mit einer Wandung aus einer 100 mm dicken Mineralfaserschicht bestand, wurde gemäß Unfallverhütungsvorschrift Lärm nach DIN 45630 und DIN 45635 ein Lärmpegel

von 80 dB (A) ermittelt.

Die in diesem Versuch erzeugte Schicht hatte ein Gewicht von 2 g/m^2 , bestimmt nach der Methode der "Differenzwägung". Die Schicht bestand aus näherungsweise fladenförmigen, z.T. zerklüfteten Gebilden von vorwiegend 80 bis $700 \text{ } \mu\text{m}^2$ Grundfläche, die flächenförmig aneinander und teilweise oder auch weitgehend übereinander gelegt eine in etwa gleichmäßige Belegung mit einer Schichtdicke von vorwiegend 0,3 bis $1 \text{ } \mu\text{m}$ ergaben. Auf den flächenförmigen Gebilden befanden sich fest anhaftende runde oder gerundete Partikel von 0,5 bis $2 \text{ } \mu\text{m}$ Durchmesser in gleichmäßiger statistischer Verteilung. Die Oberflächenanalyse wurde in einem Rasterelektronenmikroskop vorgenommen. Die Schichtdicke wurde durch die Methode des Aufbringens einer sauren Kupfersulfatlösung und des Abscheidens von Kupfer bestimmt. Nach einer Einwirkungszeit von 2 bis 3 Minuten war an der Oberfläche ohne optische Hilfsmittel eine erste kupferfarbene Verfärbung zu erkennen als Anzeichen für das Auftreffen der Lösung auf den Grundkörper. Ein weiteres Qualitätsmerkmal wurde durch die Bestimmung der Rauhtiefe R_z nach DIN 4768 erzielt. Die an jeweils 10 Stellen gemessene und daraus gemittelte Rauhtiefe R_z betrug etwa 5 bis $6 \text{ } \mu\text{m}$. Die Haftfestigkeit der Schicht wurde durch ein Klebeband, das fest auf die Schicht angeedrückt wurde und dann senkrecht zur Oberfläche ruckartig entfernt wurde, bestimmt. An der Klebeoberfläche befanden sich keine abgelösten Schichten. Durch ein Biegen eines 30 mm breiten Streifens um 90° mit einem Radius in der Größenordnung von 1 mm konnte die Schicht nicht durch Ausbrüche oder flächige Ablösung von der verbleibenden Fläche entfernt werden.

Das nach Beispiel 1 gefertigte Folienband wurde entsprechend den nachfolgend beschriebenen Beispielen 2 bis 5 in zusätzlichen Verfahrensschritten weiterbehandelt.

Beispiel 2

Der mit Aluminiumoxid beschichtete Aluminiumkörper wurde im folgenden Verfahrensschritt durch ein Tauchbad mit Polyvinylphosphorsäure geführt. Anschließend wurde der überschüssige Flüssiganteil durch Quetschwalzen entfernt.

In einem weiteren Verfahrensschritt wurde auf die so vorbehandelte Folie durch einen Gießantrag eine positive Diazokopierschicht aufgetragen. Die Diazokopierschicht hatte folgende Zusammensetzung: 5 Gew.-% Kresol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783 und DIN 53240 (entsprechend einem Hydroxylgruppengehalt von 7,5 mmol/g und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 10.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie GPC mit einem Polystyrol-Standard), 1,2 Gew.-% Veresterungsprodukt aus 3 mol 1,2 Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 0,15 Gew.-% 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid, 0,1 Gew.-% Viktoriareinblau (C.I. 44045), 93,55 Gew.-% Gemisch aus Butanon und Propylenglykolmonomethylether (40/60). Die aufgebrachte Kopierschicht wurde in einem Durchlaufumlufttrockner bei 125 °C getrocknet. Die getrocknete Kopierschicht hatte ein Gewicht von 2,4 g/m².

Das bandförmige Material wurde auf eine Größe von 750 x 550 mm zugeschnitten. Die Platten fanden Verwendung als Offsetdruckplatten. Zur Erzeugung eines Druckmusters wurden die Platten mit einer positiven Testvorlage in einem Vakuum-Kontaktkopierrahmen durch Evakuieren kontaktiert und mit einer 5-kW-Metallhalogenid-dotierten Quecksilberdampflampe im Abstand von 110 cm auf UGRA-K 4 belichtet. Entwickelt wurde in einem Tauchbadentwicklungsgerät mit Bürsten bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 0,8 m/min in einem Entwicklungsbad aus 0,45 mol/l Na₂SiO₃, 10,00 g/l Benzoesäure und 1,00 g/l Nonylphenoethoxylat mit einem HLB-Wert von 13.

Die so ermittelten kopiertechnischen Eigenschaften stellten sich wie folgt dar:

Im FOGRA-UGRA-Offset-Testkeil 1982 wurde bei der offenen Stufenkeilwiedergabe die Stufe 4 erreicht. Die Kreislinienwiedergabe im gedeckten Zustand erfolgte bei 10 μm und im offenen Zustand bereits bei 8 μm .

Die so erhaltenen Druckmuster fanden Verwendung als Druckplatten in einer Offsetdruckmaschine mit folgenden drucktechnischen Eigenschaften: Zwei übliche Feuchtmittel aus 30 Vol.-% Isopropanol und 70 Vol.-% Wasser bzw. 30 Vol.-% Isopropanol, 1 Vol.-% Phosphorsäure und 69 Vol.-% Wasser zeigten keinen Angriff. Es lag im Vergleich zu herkömmlichen Druckplatten kein erhöhter Feuchtmittelbedarf vor. Nach einer Druckauflage von 300.000 Exemplaren ohne Qualitätsverlust wurde der Druckversuch abgebrochen.

Beispiel 3

Ein mit Aluminiumoxid beschichteter Aluminiumgrundkörper mit einem Schichtgewicht von 8 g Aluminiumoxid je m^2 Grundkörper wurde ebenfalls wie im Beispiel 2 in einem Tauchbad behandelt. Danach wurden die Platten auf eine Größe von 750 x 550 mm zugeschnitten. Die Platten fanden Verwendung als "Blinddruckplatte" in einer Offsetdruckmaschine. Erst nach einer Überrollung von 1 Million Umdrehungen war ein Abrieb festzustellen.

Beispiel 4

Das nach Beispiel 1 gefertigte Folienband wurde, jedoch ohne den Verfahrensschritt Tauchbadimprägnierung, durch einen Gießantrag mit einer negativen Diazokopierschicht versehen. Diese Diazokopierschicht hatte folgende Zusammensetzung: 1,70 Gew.-% des Umsetzungsproduktes eines Polyvinylbutyrals mit einem Molekulargewicht von 70.000 bis 80.000, das 71 Gew.-% Vinylbutyral, 2 Gew.-% Vinylacetat und 27 Gew.-% Vinyl-Alkoholeinheiten enthält, mit Propenylsulfonylisocyanat, 0,60 Gew.-% eines Diazoniumsalz-Polykondensationsproduktes aus 1 mol 3-Methoxy-diphenylamin-

4-diazoniumsulfat und 1 mol 4,4-Bis-methoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylensulfonat, 0,09 Gew.-% Viktoriareinblau FGA (C.I. Basic Blue 81) und 0,07 Gew.-% 85prozentiger Phosphorsäure und 60 Gew.-% 2-Methoxyethanol und 20 Gew.-% Butylacetat.

Die aufgebrachte Kopierschicht wurde in einem Durchlaufumlufttrockner bei einer Durchlaufzeit von 1 min bei 125 °C getrocknet. Das Schichtgewicht betrug als Trockenmasse 1 g/m². Der bandförmige Grundkörper wurde ebenfalls auf eine Größe von 750 x 550 mm zugeschnitten. Die Platten fanden ebenfalls Verwendung als Offsetdruckplatten. Die Platten wurden, wie unter Beispiel 2 beschrieben, belichtet und entwickelt; es wurde jedoch von einer negativen Testvorlage ausgegangen und ein anderes Entwicklungsbad verwendet, das folgende Zusammensetzung aufwies: 4 Gew.-% Pelargonsäure Na-Salz, 1 Gew.-% Ethylendiamintetramethylenphosphonat Na-Salz, 1 Gew.-% Phenoxethanol, 2 Gew.-% Kaliumsilikat und 93 Gew.-% Wasser.

Die kopiertechnischen Eigenschaften und die drucktechnischen Eigenschaften waren vergleichbar mit denen des Beispiels 2.

Beispiel 5

Ein gemäß Beispiel 1 beschichteter Aluminiumkörper wurde mit einem Schichtgewicht von 20 g Aluminiumoxid je m² Grundkörper versehen. Um dieses Schichtgewicht zu erreichen, wurde die Pulverfördermenge auf 30 g/min erhöht und die Bandgeschwindigkeit auf 10 m/min reduziert.

Der so mit Aluminiumoxid beschichtete Grundkörper fand als leicht wechselbarer Verschleißbelag auf einer Papierleitwalze aus Aluminium Verwendung. Die Papierleitwalze war so gestaltet, daß die Folie um die Walze gelegt wurde und mit Klemmvorrichtungen ähnlich wie bei einem Druckzylinder fest um den Walzenkörper angelegt war. Es war möglich, den Verschleißbelag

ohne Ausbau der Walze zu erneuern. Ferner konnten die angelegten Platten mit einem PTFE-haltigen Harz überzogen werden zum Zwecke einer besseren Reinigung und einer Erhöhung der Gleitfähigkeit.

Vergleichsbeispiel 6

Ein Aluminiumfolienband wurde wie in Beispiel 1 ausgeführt mit einer Dicke von 300 μm und einer Breite von 500 mm über eine nicht von Fließmedien durchströmte Behandlungswalze aus Stahl mit einer Geschwindigkeit von 50 m/min unter den Gasstrahlen von fünf Einkathodenkurzlichtplasmaspritzgeräten mit instationärem Brennverhalten vom Typ F4 nach dem Stand der Technik des Herstellers Plasmatechnik AG/Sulzer Metco AG, Wohlen, Schweiz, hindurchbewegt. Der Abstand Gasaustritt - Folienoberfläche betrug 70 mm. Die Plasmaspritzgeräte waren in einem Abstand von 20 mm parallel zur Mittelachse der Behandlungswalze angeordnet, so daß ein Bereich von 100 mm beschichtet wurde. Der heiße Gasstrahl wurde in einem Kanal von 7 mm Durchmesser mit einer elektrischen Leistung von 43 kW erzeugt. Die tatsächliche Lichtbogenspannung des instationären Lichtbogens betrug im Maximum 72 V und im Minimum 40 V und bewegte sich in einer Frequenz von etwa 2000 Hz. Das zu erhitzende Plasmagas bestand aus einer Mischung von 23 Vol.-% Wasserstoff und 77 Vol.-% Argon. Das in einem Abstand von 5 mm vor der Anode über einen Kanal von 1,8 mm Durchmesser in einer Menge von 6 g/min injizierte Aluminiumoxidpulver mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 99,5 % hatte eine Korngröße von $< 15 \mu\text{m}$, gemessen nach der Methode des "Coulter Counter". Es wurde mit einem mechanischen Pulverdosiierer aufgegeben.

Der heiße Gasstrahl mit dem geschmolzenen Pulver erzeugte auf dem Grundkörper eine Temperatur von mehr als 300 °C. Diese Temperatur wurde mit auf der Rückseite des Grundkörpers aufgeklebten Temperaturmeßstreifen bestimmt, obwohl die Behandlungsrolle unmittelbar hinter den Plasmaspritzgeräten mit Druckluft gekühlt wurde. Die Zugfestigkeit des

Aluminiumfolienbandes sank jedoch deswegen von 160 MPa/mm² auf 120 MPa/mm².

Die durch den Gasstrahl erzeugte Lärmemission betrug 120 dB (A) je Gasstrahl, so daß bei fünf Plasmaspritzgeräten bereits eine Lärmemission von 127 dB (A), also etwa das Dreifache des einzelnen Plasmaspritzgerätes, erreicht wurde.

Die nach diesem Vergleichsbeispiel erzeugte Schicht hatte ein Gewicht von 3 g/m², bestimmt nach der Methode der "Differenzwägung". Die Schichtdicke wurde nach der gleichen Methode wie in Beispiel 1 bestimmt und ergab eine Einwirkungszeit von zwei Minuten. Die ebenfalls an zehn Stellen gemessene und gemittelte Rauhtiefe R_z betrug 7 bis 8,5 µm. Die Haftfestigkeit war identisch mit der in Beispiel 1.

Die so beschichteten Grundkörper wurden gemäß Beispiel 2 mit einer Kopierschicht überzogen, belichtet und zu einer Druckplatte entwickelt. Die erhaltene Druckplatte hatte in den kopiertechnischen Eigenschaften eine im Vergleich zu Beispiel 2 verminderte Qualität. Die Kreislinienwiedergabe im gedeckten Zustand erfolgte bei 20 µm und im offenen Zustand bei 15 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers mit einer plasmagespritzten Schicht mittels eines im Plasma aufgeschmolzenen Spritzpulvers, dadurch gekennzeichnet, daß das Spritzpulver über Pulverzuführungen im Bereich der Neutrode/Neutroden, im Bereich der Anode/Anoden oder dazwischen in einen Kanal eines Plasmaspritzgeräts eingebracht wird, daß mindestens ein Lichtbogen eine Länge von mindestens 20 mm mindestens zeitweilig aufweist und daß der Grundkörper ein sogenanntes Endlosband ist oder ein großflächiges Format von mindestens 0,005 m².
2. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Grundkörper eine Schicht aus näherungsweise fladenförmigen Gebilden aufgebracht wird, die einen Anteil an vorwiegend kleinen, annähernd kugelförmigen Gebilden trägt.
3. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an vorwiegend kleinen, annähernd kugelförmigen Gebilden an der Gesamtzahl der aufgebrachten einzelnen Gebilde mindestens 5 % beträgt, vorzugsweise mindestens 10 %, besonders bevorzugt 30 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 50 %.
4. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lärmschutzkabine mit mindestens einem Auslaß für den beschichteten Grundkörper eingesetzt wird und daß der aus der Lärmschutzkabine im kontinuierlichen Betrieb des Beschichtens großformatiger Grundkörper dringende Lärm nicht mehr als 110 dB (A) beträgt.
5. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der Lärmschutzkabine dringende Lärm nicht mehr als 95 dB (A), besonders bevorzugt nicht mehr als 85 dB (A) beträgt.

6. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper vorzugsweise ein sogenanntes Endlosband ist oder ein großflächiges Format von mindestens 0,01 m², besonders bevorzugt von mindestens 0,05 m² Größe.
7. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper eine Breite von mindestens 20 mm, vorzugsweise von mindestens 120 mm, besonders bevorzugt von mindestens 250 mm aufweist.
8. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper eine Dicke von bis zu 3 mm aufweist, vorzugsweise von 0,1 bis 0,6 mm, besonders bevorzugt von 0,12 bis 0,35 mm.
9. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper aus einem Metall oder einer Legierung, einem Kunststoff, einem Füller-haltigen Kunststoff, einem Papier-haltigen Material, einem Verbundwerkstoff oder einem Verbundkörper besteht.
10. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper aus Aluminium, einer Aluminiumlegierung, einer kaschierten Aluminiumfolie oder einer Kunststoffolie, insbesondere aus Polyester, besteht.
11. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper vor dem Plasmabeschichten mit einem Haftvermittler beschichtet wird.
12. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche

1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper durch ein mechanisches Verfahren wie z.B. einen Walz- oder Prägevorgang, durch physikalische Verfahren wie z.B. Koronaentladungen, Kondensatorentladungen oder Lichtbogenübertragungen oder durch Druckstrahlen, Sandstrahlen oder Bürsten oder durch chemische Verfahren oder durch Aufbringen eines Haftvermittlers mikraufgeraut wird.

13. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper durch Schleuderradstrahlen mikraufgeraut wird.

14. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper durch eine Kombination mehrerer Aufrauhverfahren mikraufgeraut wird.

15. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper zum Plasmabeschichten eine mikraufgeraute Oberfläche aufweist, bei der der Mittenrauhwert R_a als Mittelwert aus zehn Einzelmessungen $\leq 4 \mu\text{m}$, vorzugsweise 0,2 bis $2 \mu\text{m}$, insbesondere 0,3 bis $1,2 \mu\text{m}$ beträgt.

16. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper in einer Lärmschutzkabine geführt wird.

17. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper durch einen Schlitz in eine Lärmschutzkabine eingebracht wird.

18. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper im Inneren der

Lärmschutzkabine über mehrere Walzen geführt wird.

19. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper über mit einem Fließmedium gekühlte Walzen geführt wird.

20. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper unter mindestens einer regelmäßigen Anordnung von Plasmaspritzgeräten beschichtet wird.

21. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper bei einem stationären oder nahezu stationären Brennverhalten des Plasmaspritzgerätes beschichtet wird.

22. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper bei einem instationären Brennverhalten des Plasmaspritzgerätes beschichtet wird.

23. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper mit einem oxidischen, silicatischen, boridischen oder nitridischen Material oder einem Gemisch dieser Materialien beschichtet wird.

24. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper mit einem Material reich an einem Oxid, Silicat, Titanat, Borid, Carbid, Nitrid, Metall, Metall-Legierung oder/und anorganischem Pigment, insbesondere an Aluminiumoxid, Spinell, Titanborid, Aluminium, Nickel, Kupfer, Nickel-haltiger Legierung oder Kupfer-haltiger Legierung beschichtet wird.

25. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete Grundkörper im Gasstrahl gekühlt wird.
26. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper vor dem Plasmabeschichten mechanisch in mindestens einer Richtung gedehnt wird.
27. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete Grundkörper durch einen Schlitz aus der Lärmschutzkabine geleitet wird.
28. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper von der Plasmaspritzschicht weitgehend oder gänzlich entfernt wird.
29. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete Grundkörper oder eine Plasmaspritzschicht, deren Grundkörper entfernt wurde, auf Format geschnitten wird.
30. Verfahren zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete Grundkörper oder eine Plasmaspritzschicht, deren Grundkörper entfernt wurde, durch Prägen, Stanzen, Schneiden oder ähnliche Bearbeitungsverfahren auf ein individuelles Format gebracht wird, mit anderen Elementen gefügt oder/und geformt wird.
31. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers, die mehrere Plasmaspritzgeräte und mindestens eine Lärmschutzkabine enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmaspritzgeräte jeweils mindestens eine Neutrode und mindestens eine Anode zur Erzeugung eines Lichtbogens von mindestens

20 mm Länge und zur Erhitzung eines Spritzpulvers aufweisen, daß das Spritzpulver im Bereich der Anode/Anoden oder/und im Bereich der Neutrode/Neutroden oder/und dazwischen zugeführt wird und daß die Vorrichtung eine Einrichtung zum Mikroaufrauhen des Grundkörpers enthält, die eine Einrichtung zur mechanischen, physikalischen oder strahlenden Mikroaufrauung ist.

32. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrere Walzen zum Führen des Grundkörpers enthält.

33. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Walze durch ein Fließmedium gekühlt wird.

34. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmaspritzgeräte in einer regelmäßigen Anordnung positioniert sind.

35. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Plasmaspritzgeräte über mindestens einer Walze oder mindestens einer anders geformten Führungshilfe zum Führen des Grundkörpers angeordnet sind.

36. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Lärmschutzkabine mindestens einen Einlaß zum Einbringen eines Grundkörpers besitzt.

37. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Lärmschutzkabine mindestens einen Auslaß zum Herausführen des plasmabeschichteten

Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht, deren Grundkörper entfernt wurde, besitzt.

38. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einrichtung zum Aufbringen eines Haftvermittlers enthält.

39. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum Mikroaufrauen eine Druckstrahl-, Sandstrahl- oder Schleuderradstrahleinrichtung ist.

40. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß in der Einrichtung zum Mikroaufrauen des Grundkörpers mehrere Aufraueinrichtungen miteinander kombiniert sind.

41. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einrichtung zum Reinigen des Grundkörpers enthält.

42. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einrichtung zum Beschichten des plasmabeschichteten Grundkörpers mit einem Haftvermittler enthält.

43. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einrichtung zum Reinigen des plasmabeschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht, deren Grundkörper entfernt wurde, enthält.

44. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Einrichtung zum Ablängen oder/und Formatieren des Grundkörpers oder/und des plasmabeschichteten Grundkörpers besitzt.

45. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einrichtung zum mechanischen Beanspruchen des Grundkörpers in mindestens einer Richtung vor den Plasmaspritzgeräten aufweist.

46. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zum mechanischen Beanspruchen des Grundkörpers mindestens eine Heiz- oder/und Kühleinrichtung aufweist.

47. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Einrichtung zum Entfernen des Grundkörpers von der plasmagespritzten Schicht aufweist, insbesondere zum Ablösen, Abtragen oder/und zum Auflösen des Grundkörpers.

48. Vorrichtung zum Beschichten eines Grundkörpers nach einem der Ansprüche 31 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Einrichtung zum Konditionieren der beschichteten Grundkörper oder einer Plasmaspritzschicht, deren Grundkörper entfernt wurde, als Präge-, Stanz-, Schneid- oder ähnliche Bearbeitungseinrichtung zur individuellen Formatierung, als Fügeeinrichtung zum Fügen mit anderen Elementen oder/und eine Formgebungseinrichtung enthält.

49. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Herstellung von Druckplatten, Blinddruckplatten oder

Feuchtmittelführungen in der Drucktechnik.

50. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Herstellung von verschleißfesten Lagen und Körpern wie z.B. auf Walzen aufspannbare Verschleißplatten.

51. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Aufnahme von Lacken, Klebeschichten oder andersartigen organischen Materialien oder Materialgemischen.

52. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Aufbringung von Katalysatoren.

53. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 als Katalysator oder zur Herstellung von Katalysatoren oder/und von Vorrichtungen zur Katalyse von chemischen Reaktionen.

54. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Herstellung von aufklebbaren Folien.

55. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur Herstellung von Solarabsorbern in Solarkollektoren.

56. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1

bis 30 zur Beschichtung von Kohlenstoffkörpern.

57. Verwendung eines beschichteten Grundkörpers oder einer Plasmaspritzschicht ohne Grundkörper hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 30 als Verschleißschuttschicht oder als geschmierte Schutzschicht.

58. Platte für eine Druckmaschine, die einen Grundkörper und eine plasmagespritzte Schicht enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die plasmagespritzte Schicht aus näherungsweise fladenförmigen Gebilden aufgebaut wird, der vorwiegend kleinere, annähernd kugelförmige Gebilde auflagern.

59. Platte nach Anspruch 58, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Druckplatte, eine Blinddruckplatte, eine Platte für eine Papierleitwalze oder eine Feuchtmittelführung ist.

60. Platte nach Anspruch 58 oder 59, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Druckplatte ist, bei der im FOGRA-UGRA-Offset-Testkeil 1982 etwa die Keilstufe 4 offen ist oder/und Linien von 12 oder 8 μm Stärke erkennbar sind.

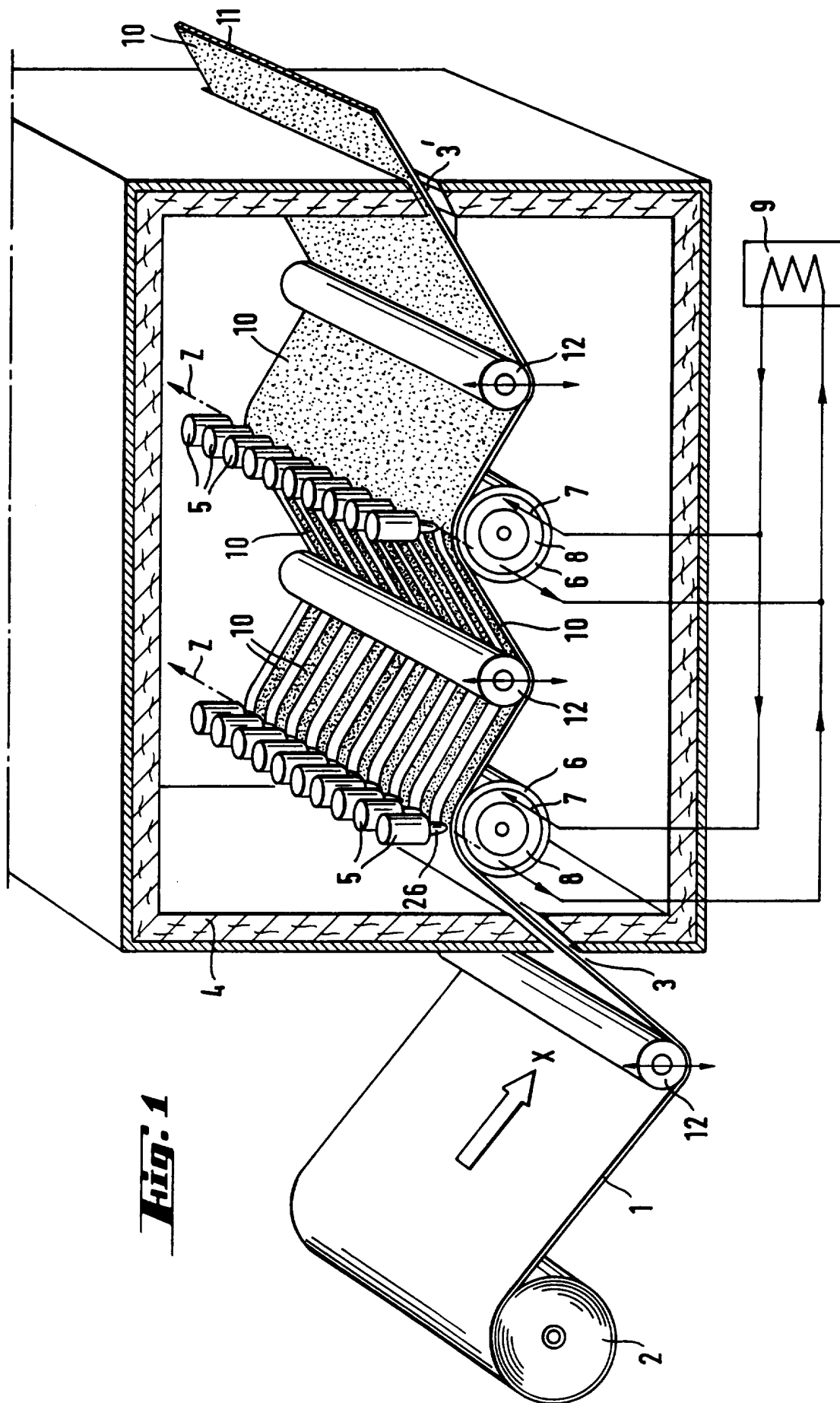
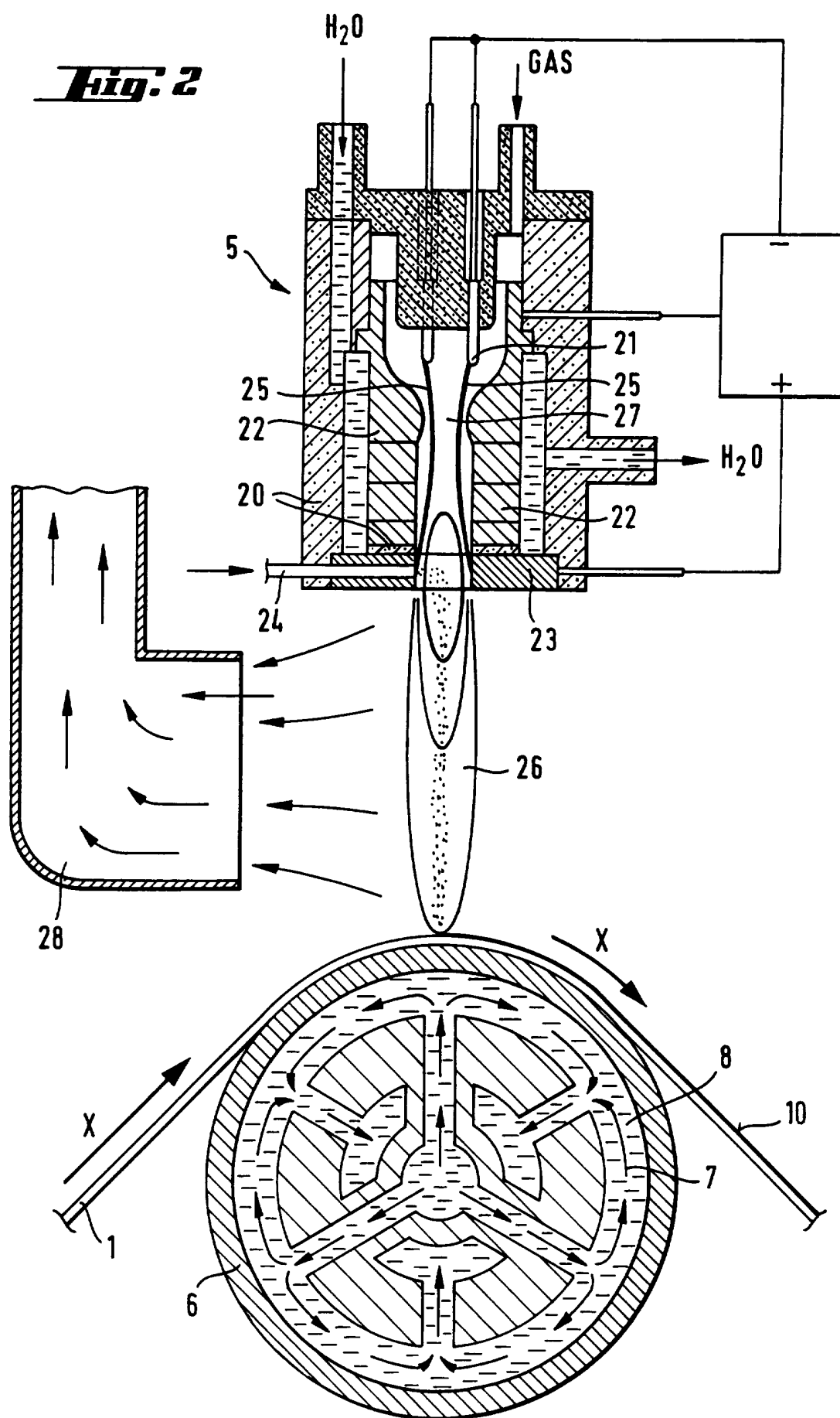


Fig. 1

Fig. 2

3/4

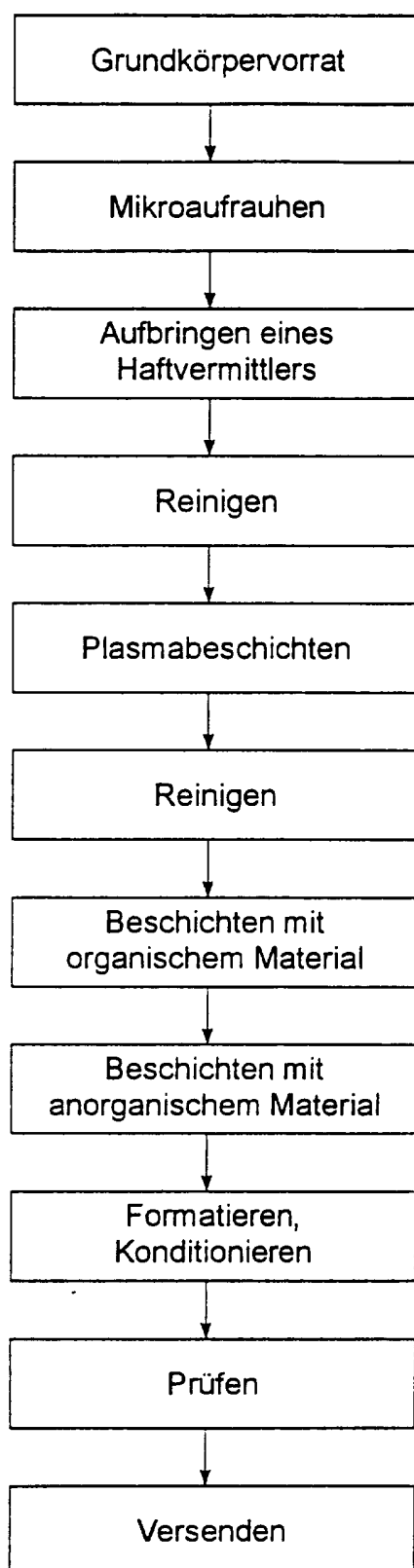


Fig. 3

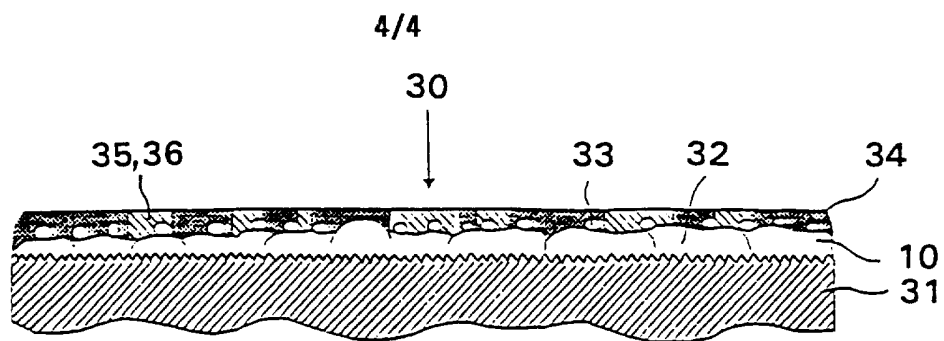


Fig. 4

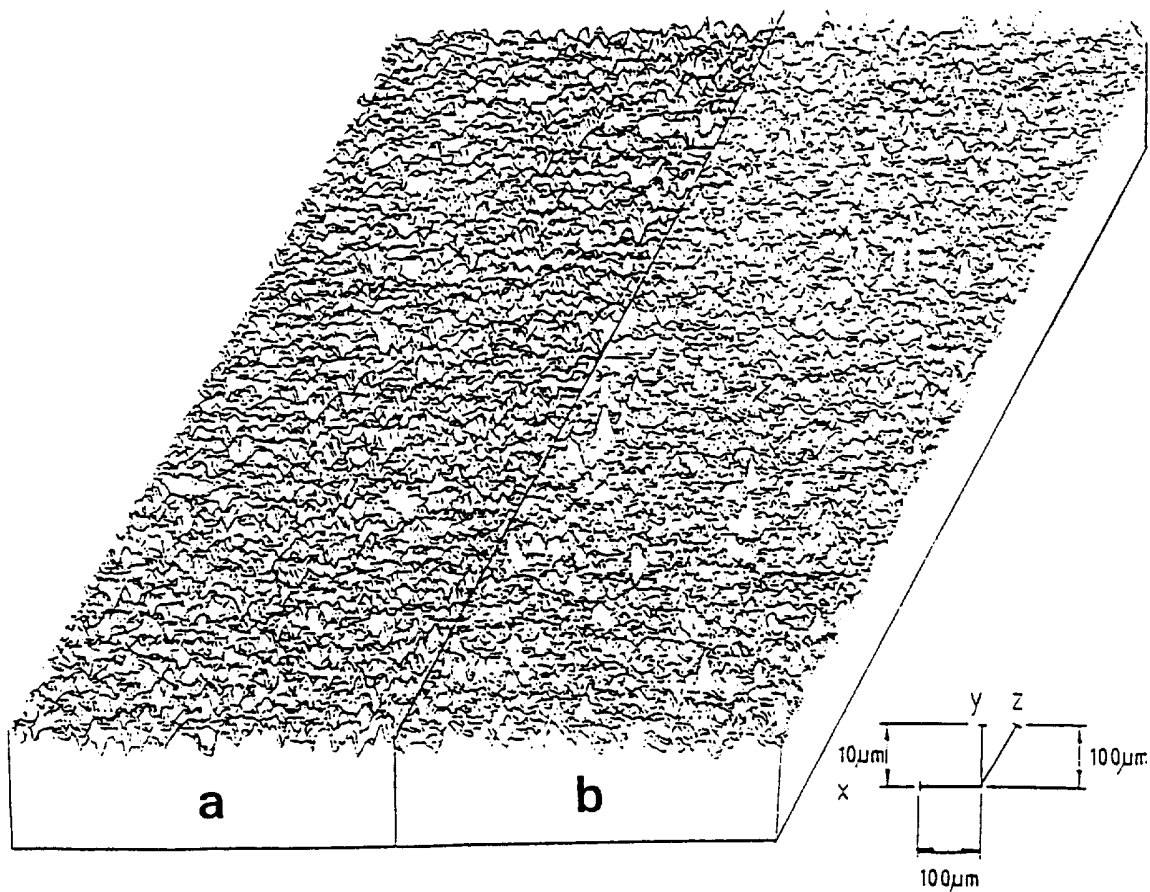


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 96/01118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C4/12 B05B7/22 B41N3/03 H05H1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C B05B B41N H05H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,94 05507 (HORSELL GRAPHIC INDUSTRIES) 17 March 1994 cited in the application	1,31
A	see claims 1,3,11-25 ---	6-10,49
Y	EP,A,0 423 370 (LENINGRADSKY POLITEKHNICHESKY I. I. M. I. KALININA) 24 April 1991 see page 9, line 21 - line 30; examples 1-3 --- -/--	1,31



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 1996

Date of mailing of the international search report

29. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/01118

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WELDING INTERNATIONAL, vol. 7, no. 10, 1993, ABINGTON, CAMBRIDGE, GB, pages 788-792, XP000397733 S V PETROV: "technology and equipment for depositing coatings in gas-air plasma" see page 790, column 1, line 1 - line 5; figure 1 ---	1,31
A	GB,A,978 934 (LEO MATVAY) 1 January 1965 see page 3, line 1 - line 34 see page 4, line 81 - line 97; claims 1-7; figure 1 ---	1,23,24, 31
A	EP,A,0 249 238 (THE PERKIN-ELMER CORPORATION) 16 December 1987 see page 9, column 15, line 31 - line 42 see figures 1-6 ---	1,31
A	GB,A,967 445 (THE BRITISH OXYGEN COMPANY) 19 August 1964 see claims 1-7; figure 1 ---	1,31
A	WO,A,89 10422 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS) 2 November 1989 see claims 11,18-24; figures 3,4 ---	1,11,19, 31-33, 35,38, 42,46,50
A	FR,A,2 301 155 (DSO"TSCHERNA METALURGIA") 10 September 1976 see page 6, line 6 - line 17 ---	4,16
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-005206 XP002008694 & SU,A,1 781 314 (KIRO) , 15 December 1992 see abstract ---	4,16
A	EP,A,0 213 371 (FUJI PHOTO FILM) 11 March 1987 see claims 1,2,5,10 ---	12-15
A	DE,A,43 15 813 (HOECHST) 17 November 1994 cited in the application see claims 1,4,8; figure 1 ---	12-14
A	FR,A,2 534 494 (INVENTING) 20 April 1984 see page 6 - page 14; figure 1 ---	6-8,12, 13,19, 23,24

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/01118

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 120 899 (HOMOGENEOUS METALS) 18 August 1972 see claims 1-8; figure 1 ---	9,10,14
A	DE,A,27 05 420 (KOVACS JOSEPH ALEXANDER) 18 August 1977 see claims 1,5; figures 1,2 ---	20
A	DE,A,38 44 290 (URANIT) 21 December 1989 see claim 1 -----	12,25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/01118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9405507	17-03-94	GB-A- 2277383 AU-B- 4977693 EP-A- 0659119 JP-T- 8501505	26-10-94 29-03-94 28-06-95 20-02-96
EP-A-423370	24-04-91	AU-B- 5449190 WO-A- 9012123	05-11-90 18-10-90
GB-A-978934		US-A- 3246114	12-04-66
EP-A-249238	16-12-87	US-A- 4780591 CA-A- 1285997 DE-A- 3774936 JP-A- 63040300	25-10-88 09-07-91 16-01-92 20-02-88
GB-A-967445		NONE	
WO-A-8910422	02-11-89	DE-A- 3813803 DE-D- 58905675 EP-A- 0364547 JP-T- 2504044	09-11-89 28-10-93 25-04-90 22-11-90
FR-A-2301155	10-09-76	BG-A- 20930 AU-B- 1100976 BE-A- 838473 CA-A- 1064693 GB-A- 1540123 SE-B- 428882 SE-A- 7600982 US-A- 4077357	20-01-76 18-08-77 28-05-76 23-10-79 07-02-79 01-08-83 13-08-76 07-03-78
EP-A-213371	11-03-87	JP-C- 1778431 JP-B- 4067516 JP-A- 62027192 US-A- 4714528	28-07-93 28-10-92 05-02-87 22-12-87
DE-A-4315813	17-11-94	WO-A- 9426534 EP-A- 0700340	24-11-94 13-03-96
FR-A-2534494	20-04-84	SE-B- 437682	11-03-85

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern al Application No

PCT/EP 96/01118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2534494		AT-B- 384035	25-09-87
		CH-A- 663043	13-11-87
		DE-A- 3336707	19-04-84
		GB-A,B 2129834	23-05-84
		GB-A,B 2164062	12-03-86
		JP-C- 1615515	30-08-91
		JP-B- 2036671	20-08-90
		JP-A- 59085867	17-05-84
		SE-A- 8205806	14-04-84
US-A- 4600599	15-07-86		

FR-A-2120899	18-08-72	BE-A- 776976	17-04-72
		CA-A- 944632	02-04-74
		DE-A- 2163190	13-07-72
		GB-A- 1357770	26-06-74
		US-A- 3742585	03-07-73

DE-A-2705420	18-08-77	CA-A- 1050832	20-03-79

DE-A-3844290	21-12-89	EP-A- 0375914	04-07-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 96/01118

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C4/12 B05B7/22 B41N3/03 H05H1/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C B05B B41N H05H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO,A,94 05507 (HORSELL GRAPHIC INDUSTRIES) 17.März 1994 in der Anmeldung erwähnt	1,31
A	siehe Ansprüche 1,3,11-25 ---	6-10,49
Y	EP,A,0 423 370 (LENINGRADSKY POLITEKHNICHESKY I. I. M. I. KALININA) 24.April 1991 siehe Seite 9, Zeile 21 - Zeile 30; Beispiele 1-3 --- -/--	1,31

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17.Juli 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

29.07.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01118

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WELDING INTERNATIONAL, Bd. 7, Nr. 10, 1993, ABINGTON,CAMBRIDGE,GB, Seiten 788-792, XP000397733 S V PETROV: "technology and equipment for depositing coatings in gas-air plasma" siehe Seite 790, Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 5; Abbildung 1	1,31
A	GB,A,978 934 (LEO MATVAY) 1.Januar 1965 siehe Seite 3, Zeile 1 - Zeile 34 siehe Seite 4, Zeile 81 - Zeile 97; Ansprüche 1-7; Abbildung 1	1,23,24, 31
A	EP,A,0 249 238 (THE PERKIN-ELMER CORPORATION) 16.Dezember 1987 siehe Seite 9, Spalte 15, Zeile 31 - Zeile 42 siehe Abbildungen 1-6	1,31
A	GB,A,967 445 (THE BRITISH OXYGEN COMPANY) 19.August 1964 siehe Ansprüche 1-7; Abbildung 1	1,31
A	WO,A,89 10422 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS) 2.November 1989 siehe Ansprüche 11,18-24; Abbildungen 3,4	1,11,19, 31-33, 35,38, 42,46,50
A	FR,A,2 301 155 (DSO"TSCHERNA METALURGIA") 10.September 1976 siehe Seite 6, Zeile 6 - Zeile 17	4,16
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 94-005206 XP002008694 & SU,A,1 781 314 (KIRO) , 15.Dezember 1992 siehe Zusammenfassung	4,16
A	EP,A,0 213 371 (FUJI PHOTO FILM) 11.März 1987 siehe Ansprüche 1,2,5,10	12-15
A	DE,A,43 15 813 (HOECHST) 17.November 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4,8; Abbildung 1	12-14
A	FR,A,2 534 494 (INVENTING) 20.April 1984 siehe Seite 6 - Seite 14; Abbildung 1	6-8,12, 13,19, 23,24

	-/--	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 96/01118

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR,A,2 120 899 (HOMOGENEOUS METALS) 18.August 1972 siehe Ansprüche 1-8; Abbildung 1 ---	9,10,14
A	DE,A,27 05 420 (KOVACS JOSEPH ALEXANDER) 18.August 1977 siehe Ansprüche 1,5; Abbildungen 1,2 ---	20
A	DE,A,38 44 290 (URANIT) 21.Dezember 1989 siehe Anspruch 1 -----	12,25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01118

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9405507	17-03-94	GB-A- 2277383	26-10-94
		AU-B- 4977693	29-03-94
		EP-A- 0659119	28-06-95
		JP-T- 8501505	20-02-96
EP-A-423370	24-04-91	AU-B- 5449190	05-11-90
		WO-A- 9012123	18-10-90
GB-A-978934		US-A- 3246114	12-04-66
EP-A-249238	16-12-87	US-A- 4780591	25-10-88
		CA-A- 1285997	09-07-91
		DE-A- 3774936	16-01-92
		JP-A- 63040300	20-02-88
GB-A-967445		KEINE	
WO-A-8910422	02-11-89	DE-A- 3813803	09-11-89
		DE-D- 58905675	28-10-93
		EP-A- 0364547	25-04-90
		JP-T- 2504044	22-11-90
FR-A-2301155	10-09-76	BG-A- 20930	20-01-76
		AU-B- 1100976	18-08-77
		BE-A- 838473	28-05-76
		CA-A- 1064693	23-10-79
		GB-A- 1540123	07-02-79
		SE-B- 428882	01-08-83
		SE-A- 7600982	13-08-76
		US-A- 4077357	07-03-78
EP-A-213371	11-03-87	JP-C- 1778431	28-07-93
		JP-B- 4067516	28-10-92
		JP-A- 62027192	05-02-87
		US-A- 4714528	22-12-87
DE-A-4315813	17-11-94	WO-A- 9426534	24-11-94
		EP-A- 0700340	13-03-96
FR-A-2534494	20-04-84	SE-B- 437682	11-03-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01118

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2534494		AT-B- 384035	25-09-87
		CH-A- 663043	13-11-87
		DE-A- 3336707	19-04-84
		GB-A,B 2129834	23-05-84
		GB-A,B 2164062	12-03-86
		JP-C- 1615515	30-08-91
		JP-B- 2036671	20-08-90
		JP-A- 59085867	17-05-84
		SE-A- 8205806	14-04-84
		US-A- 4600599	15-07-86

FR-A-2120899	18-08-72	BE-A- 776976	17-04-72
		CA-A- 944632	02-04-74
		DE-A- 2163190	13-07-72
		GB-A- 1357770	26-06-74
		US-A- 3742585	03-07-73

DE-A-2705420	18-08-77	CA-A- 1050832	20-03-79

DE-A-3844290	21-12-89	EP-A- 0375914	04-07-90
