

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 161 667
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 85105917.0

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 G 1/08**, **C 23 F 1/28**,
C 23 C 22/34

⑱ Anmeldetag: 14.05.85

③① Priorität: 18.05.84 **US 611663**

⑦① Anmelder: **PARKER CHEMICAL COMPANY**,
32100 Stephenson Highway, Madison Heights
Michigan 48071 (US)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.11.85
Patentblatt 85/47

⑦② Erfinder: **King, Peter**, 26500 Orchard Lake Rd.,
Farmington Hills, MI 48018 (US)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR IT LI NL SE**

⑦④ Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**, Reuterweg 14,
D-6000 Frankfurt am Main (DE)

⑤④ Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen.

⑤⑦ Bei einem Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl mit fluoridhaltigen Lösungen bringt man die Metalloberflächen zwecks Verbesserung des Korrosionswiderstandes und zwecks Beibehaltung des metallischen Aussehens mit einer Lösung in Kontakt, die Aluminiumionen, vorzugsweise in Mengen von 25 bis 250 ppm, und bis 200 ppm Fluoridionen enthält und die einen pH-Wert von 2 bis 5,5 aufweist.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Lösung zusätzlich bis 1000, insbesondere 40 bis 320 ppm Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon und/oder Hafnium.

Die bevorzugten Behandlungsbedingungen sind hinsichtlich Temperatur 26,7 bis 82 °C, insbesondere 32,2 bis 54 °C, und hinsichtlich Dauer 2 sec bis 5 min, insbesondere 5 sec bis 1 min.

EP 0 161 667 A1

PARKER CHEMICAL COMPANY
32100 Stephenson Highway
Madison Heights, Michigan 48071

10. Mai 1985
DROZ/LWÜ/2136P

Prov. Nr. 9301 M

Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen aus Eisen und Stahl mit fluoridhaltigen Lösungen.

Hierbei ist insbesondere an die Behandlung von Behältern, die aus niedriggeköhltem Stahlblech - üblicherweise als Schwarzblech bezeichnet - gefertigt werden, gedacht. Sie werden üblicherweise durch Vorverformung, Tiefziehen und Glätten hergestellt. Derartige Behälter besitzen eine wünschenswerte hellgraue glänzende Oberfläche, die sie nach einer Überzugsbehandlung mit einem klaren organischen Lack oder Bedrucken auf der äußeren Oberfläche als attraktive Verpackung geeignet machen.

Die Verfahrensfolge bei der Herstellung von Schwarzblechbehältern besteht üblicherweise im Abwickeln des mit einer Schutzölschicht versehenen Schwarzblechbandes vom Coil, im Aufbringen von Ziehschmiermitteln, in einer ersten vorläufigen Verformung zu einem Napf und im Tiefziehen und Glätten unter Ausbildung der endgültigen Form. Beim Zieh- und Glättvorgang werden gewöhnlich zusätzlich Kühlschmiermittel, wie Wasser oder wäßrige Emulsionen, die den Tiefziehprozeß erleichtern, eingesetzt. Anschließend werden die Behälter in einem Trimmer glattgeschnitten und in einem mehrstufigen Waschprozeß gereinigt. Hierbei werden zunächst in einem Reiniger mit geringer Konzentration und dann in einem Reiniger mit erhöhter Konzentration Schmiermittel, Schutz-

Öle, Kühlschmiermittel und andere Verunreinigungen entfernt. Die Behälter werden dann durch eine oder mehrere Wasserspülstufen geführt, worauf sie in einem Trockenofen vollständig getrocknet werden. Anschließend erfolgt eine ein- oder mehrstufige Lackierung und eine dekorative Bedruckung der äußeren Oberfläche. Hierbei wird üblicherweise zunächst die äußere Oberfläche mit einem Basislack oder einem dekorativen Druck und nach Trocknung mit einer äußeren Dosenlackschicht versehen. Nach dessen Härtung erfolgt eine Innenlackierung mit ebenfalls anschließender Härtung. Sofern die Deckkraft des gewählten Lackes gering ist, muß der schließlich erhaltene Behälter das glänzende, hellgraue metallische Aussehen - soweit durch den Lack sichtbar - beibehalten.

Bei der Herstellung derartiger Behälter stellt man jedoch fest, daß oft während der Trocknung Roststellen auftreten, wenn in bestimmten Bereichen zuviel Wasser zurückgehalten wird. Dies gilt insbesondere für gewölbte Böden von Dosen, Ablaufkanten oder Berührungsstellen von zwei benachbarten Behältern. Dann müssen die Behälter verworfen - oder, was sehr aufwendig ist - überarbeitet werden. Unbeabsichtigter Stillstand der Produktionslinie, bei dem die Behälter für längere Zeit in Spülprozeßstufen verbleiben, verursacht häufig auch unansehnliche Rostflecken oder -streifen, die selbst durch den Lack sichtbar sind. Sie sind auch für eine geringe Lackhaftung verantwortlich und machen mithin das Erzeugnis unverkäuflich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dessen Hilfe die vorgenannten Probleme behoben werden können. Es soll als integrierbarer Bestandteil in den mehrstufigen Reinigungs- bzw. Spülprozeß eingegliedert werden können und die wünschenswerte hellgraue glänzende Metalloberfläche zumindest so lange bewahren, bis der endgültige

Schutz durch Lackieren oder eine andersartige Oberflächenbehandlung gewährleistet ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberfläche mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Aluminiumionen und bis 200 ppm Fluoridionen enthält und die einen pH-Wert von 2 bis 5,5 aufweist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, die Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung zu bringen, die zusätzlich bis 1000 ppm Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon und/oder Hafnium enthält.

Das Aluminium kann in die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bestimmte Lösung in Form jedes löslichen und verträglichen Aluminiumsalzes eingebracht werden. Geeignete Salze sind z.B. Aluminiumfluorid, insbesondere aber Aluminiumsulfathydrat. Die Aluminiumkonzentration ist weitgehend beliebig und kann über die Löslichkeitsgrenze hinausgehen. Gewöhnlich liegt die Konzentration im Bereich von 10 bis 5000 ppm. Konzentrationen im Bereich von 25 bis 250 ppm sind bevorzugt.

Das Fluorid kann in die wäßrige Behandlungslösung als einfache Fluorverbindung, wie Fluorwasserstoffsäure, als einfaches oder Bifluoridsalz von Alkali oder Ammonium eingebracht werden. Es können ebenso komplexe Fluoride von z.B. Bor, Silizium, Aluminium, Zirkon, Hafnium und/oder Titan verwendet werden. Die Fluoridkonzentration kann ca. 5 bis 200 ppm betragen. Ein Gehalt von 10 bis 150 ppm ist bevorzugt. Die Fluoridkonzentration richtet sich im allgemeinen nach der in der Lösung vorhandenen Aluminiummenge, der Beschaffenheit der zu behandelnden Metalloberfläche, der Temperatur der Behandlungslösung und der Behandlungsdauer.

Die Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon und Hafnium können in die Lösung in Form jeder im sauren wäßrigen Medium löslichen Verbindung eingebracht werden, sofern nicht störende Badbestandteile zugeführt werden. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Kaliumfluorotitanat, Titanzirkonfluorid, Fluozirkonsäure, Ammonium- oder Alkalifluozirkonate, Zirkonfluorid, Zirkonsulfat sowie Hafniumoxid und Säuren und Salze des Hafniums, z.B. Hafniumnitrat, -fluorid oder -chlorid. Alkalifluorozirkonat, insbesondere Kaliumfluorozirkonat (K_2ZrF_6) wird bevorzugt eingesetzt, zumal hierdurch Zirkon und Fluor gleichzeitig eingebracht werden. Wenngleich die Konzentration an Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon und Hafnium bis 1000 ppm reichen kann, sind solche im Bereich von 40 bis 320 ppm bevorzugt. Die gängigste Konzentration im arbeitenden Bad liegt etwa bei 80 ppm.

Neben den vorgenannten Badbestandteilen enthält die Lösung Wasserstoffionen in einer solchen Menge, daß ein pH-Wert von 2 bis 5,5 resultiert. Bei pH-Werten oberhalb 5,5 wird keine sichtbare Behandlung bzw. Überzugsausbildung erhalten und demzufolge kein Korrosionsschutz geschaffen. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß der einzustellende pH-Wert von der Behandlungsdauer, der Badtemperatur und beispielsweise dem Spritzdruck, aber auch von der Konzentration der anderen Badbestandteile abhängt. Als Leitlinie gilt, daß bei einer Behandlungszeit von 30 sec bis 1 min bei einer Badtemperatur von etwa 49°C und normalem Spritzdruck ein pH-Wert von 4,0 bis 4,5 besonders günstige Ergebnisse erzielen läßt.

Die wäßrige Behandlungslösung wird üblicherweise aus einem Konzentrat durch Verdünnen mit Wasser erhalten. Sowohl Ansatz- als auch Ergänzungskonzentrat enthalten etwa 1 bis 25, vorzugsweise 2,5 bis 10, g/l Aluminium, 0,1 bis 5 g/l Fluorid sowie in bevorzugter Ausführungsform bis 10 g/l

Titan, Zirkon und/oder Hafnium. Der pH-Wert des Konzentrates liegt in der Regel im Bereich von 0 bis 4.

Die wäßrige saure Behandlungslösung wird auf die Oberfläche von Eisen oder Stahl mit einer Temperatur von 26,7 bis 82°C, vorzugsweise von 32,2 bis 54°C zur Einwirkung gebracht. Die Behandlungsdauer kann 2 sec bis 5 min, vorzugsweise 5 sec bis 1 min, betragen. Der Kontakt der Metalloberfläche mit der Lösung kann im Tauchen, Fluten und insbesondere im Spritzen erfolgen. Die Spritzbehandlung ist auch deswegen von Vorteil, weil die konventionelle Waschbehandlung, in die das erfindungsgemäße Verfahren integriert werden kann, insbesondere wegen der Form der zu behandelnden Behälter und des erforderlichen gründlichen Kontaktes mit der Lösung in der Regel ohnehin als Spritzverfahren konzipiert ist.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in der zweiten Stufe eines dreistufigen Waschverfahrens, in der dritten Stufe eines fünfstufigen Waschverfahrens oder in der vierten Stufe eines sechsstufigen Waschverfahrens erfolgen. Im Falle des sechsstufigen Waschverfahrens wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der vierten Stufe in der fünften Stufe mit Wasser und in der sechsten Stufe mit vollentsalztem Wasser gespült, bevor die Trocknung im Umluftofen geschieht. Die Dauer des Kontaktes zwischen Metalloberfläche und Behandlungslösung ist weitgehend durch die Arbeitsweise der vorhandenen Anlage bestimmt. Auch bei der Einstellung der Behandlungstemperatur wird man sich üblicherweise nach den ansonsten in der Anlage herrschenden Behandlungstemperaturen richten.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde ein zur Verdünnung mit Wasser geeignetes Konzentrat, enthaltend

6,5 g/l	Fluoborsäure (HBF_4)
8 g/l	Kaliumfluorozirkonat (K_2ZrF_6)
130 g/l	Aluminiumsulfathydrat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$)
Rest	Wasser

hergestellt. Der pH-Wert betrug ca. 0,7.

Die Behandlungslösung wurde durch Zusatz von 3 l des vorgenannten Konzentrates zu 140 l Wasser gewonnen. Der pH-Wert wurde auf 3,8 bis 4,5 eingestellt.

Die Behandlung eines Schwarzblechbehälters erfolgte in einer fünfstufigen Waschanlage mit den Stufen alkalische Reinigung, Wasserspülung, Behandlung mit der obengenannten Behandlungslösung während einer Dauer von 1 min, Wasserspülung und Spülung mit vollentsalztem Wasser. Der so behandelte Behälter mit einem Rest Wasser im gewölbten Boden wurde dann bei 163°C getrocknet. An der Behälteroberfläche war kein Rost sichtbar.

Eine kontinuierliche Behandlungslinie für Schwarzblechdosen mit den gleichen Behandlungsstufen wie vorstehend wurde für eine halbe Stunde angehalten. Danach zeigten die Dosen in der Stufe 2 Anflug von Rost, wohingegen die Dosen in den Stufen 1, 3, 4 und 5 keinen sichtbaren Rost aufwiesen.

Beispiel 2

In einer Pilotanlage der im Beispiel 1 genannten Art wurden Schwarzblechdosen nach dem Verfahrensgang alkalische Reini-

gung, Wasserspülung, Kontaktieren mit einer wäßrigen Lösung, die 200 ppm Aluminium, 75 ppm HBF_4 , 80 ppm Zirkon enthielt und einen pH-Wert von 4,4 aufwies, Wasserspülung, Spülung mit vollentsalztem Wasser behandelt. Die einzelnen Behandlungstanks waren von praktisch gleicher Länge, so daß die Behandlungszeiten mit jeweils 40 sec praktisch gleich waren. Die Temperatur der in der dritten Stufe applizierten Lösung betrug 49°C.

Bei einem Stillstand der Anlage über einen Zeitraum von 35 min zeigten die mit der wäßrigen sauren Behandlungslösung behandelten Dosen keinerlei Rost. Demgegenüber zeigten die noch nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten, also lediglich gereinigten und gespülten Dosen nahezu sofort Rost.

Beispiel 3

Schwarzblechdosen wurden nach dem Verfahrensgang gemäß Beispiel 2 behandelt mit der Ausnahme, daß der pH-Wert der wäßrigen sauren Lösung der Stufe 3 auf 3,5 eingestellt war. Nach der abschließenden Spülbehandlung wurden die Dosen während 3 min bei 193°C im Ofen getrocknet. Die Dosen zeigten eine braun-goldene Verfärbung, was dann nicht tolerierbar ist, wenn nur eine Endbehandlung mit einem Klarlack vorgesehen ist

Beispiel 4

Es wurden Schwarzblechdosen wiederum nach dem Verfahrensgang gemäß Beispiel 2 behandelt mit der Ausnahme, daß der pH-Wert der sauren Behandlungslösung in Stufe 3 auf 5,5 eingestellt war. Nach der Ofentrocknung waren die Dosen glänzend und ohne wesentliche Verfärbung. Lediglich einige der Dosen zeigten lokale Verfärbungen an der Bodenwölbung, den Kanten und

Berührungsflächen zweier benachbarter Dosen. Einige Dosen, die der Anlage vor der Ofentrocknung entnommen worden waren und daher feucht blieben, zeigten recht schnell Rost.

Beispiel 5

Nach dem Schema des Beispiels 1 wurde eine Reihe von Behandlungslösungen angesetzt, die sich hinsichtlich des Gehaltes von Titan, Zirkon, Hafnium unterschieden. Schließlich wurde als Kontrolllösung eine Lösung hergestellt, die nur Fluorid enthielt und frei von Aluminium, Zirkon, Titan und Hafnium war. Bei den erstgenannten Lösungen wurde das Zirkon als Kaliumfluorozirkonat, das Hafnium als Hafniumdioxid (HfO_2) und das Titan als Hexafluorotitansäure eingebracht. Bei einem Verfahrensgang entsprechend Beispiel 1 wurden Schwarzblechdosen in einem 19 l fassenden Spritztank während 1 min bei 49°C behandelt. Sämtliche Behandlungslösungen hatten einen pH-Wert von 4,3 und einen Gehalt an Fluorid von 100 ppm (eingebracht als HBF_4). Der Gehalt der Lösung an Aluminium sowie an Titan, Zirkon und/oder Hafnium (in ppm) sowie die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben. Zur Bewertung sind das Aussehen des Dosenmantels und des Dosenbodens nach der Ofentrocknung herangezogen worden.

Tabelle 1

Einfluß von Zr, Hf und Ti auf die Korrosion und das Dosen-
sehen nach Ofentrocknung:

Ergebnis

<u>Al (ppm)</u>	<u>Metall</u>	<u>(ppm)</u>	<u>Dosenmantel</u>	<u>Dosenboden</u>
100	--	--	hell	keine Flecken
--	Zr	50	dunkel	Flecken
--	--	--	dunkel	Flecken
100	Zr	80	hell	Flecken
200	Zr	80	hell	keine Flecken
20	Ti	80	dunkel	Flecken
200	Ti	80	hell	keine Flecken
0	Hf	80	dunkel	Flecken
200	Hf	80	hell	keine Flecken

Bei einem weiteren Vergleichsversuch wurden wäßrige Lösungen eingesetzt, die frei von Fluorid waren und bei einem pH-Wert von 4,3 lediglich Aluminiumionen in einer Menge von 250 ppm enthielten. Bei Anwesenheit von überschüssigem Wasser im gewölbten Dosenboden wurde während der Ofentrocknung ein Rosten des Bodens festgestellt.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurde der Effekt des pH-Wertes auf das Aus-
sehen der Dose bewertet, wobei zwei unterschiedliche Behand-

lungslösungen mit identischen Bedingungen hinsichtlich Kontaktzeit von 5 sec, Temperatur von 49°C und Fluoridkonzentration von 100 ppm (eingebracht als HBF_4) zum Einsatz kamen. Eine dieser Lösung enthielt 200 ppm Aluminiumionen und keines der Metalle Titan, Zirkon und Hafnium. Die zweite Behandlungslösung hatte einen Gehalt von 50 ppm Zirkon und war frei von Aluminium.

Es wurden Korrosion und Aussehen der Dosen nach einem Anlagenstillstand bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Einfluß von Zr, Al und pH bei 5 sec Behandlungsdauer auf Korrosion und Dosenaussehen während Anlagenstillstandes:

Ergebnis

Metall (ppm)	pH	Dosenmantel	Dosenboden
Al 200	5.0	hell	Rost und Flecken
Al 200	4.6	hell	Rost und Flecken
Al 200	4.1	hell	keine Flecken
Al 200	3.2	hell	keine Flecken
Al 200	2.9	hell	keine Flecken
Al 200	2.0	hell	Rost und Flecken
Zr 50	5.0	hell	Rost und Flecken
Zr 50	4.4	hell	keine Flecken
Zr 50	4.1	hell	keine Flecken
Zr 50	3.8	hell	keine Flecken
Zr 50	3.0	hell	Flecken
Zr 50	2.5	dunkel	Rost und Flecken

Aus Tabelle 2 ergibt sich, daß bei einer Behandlungsdauer von 5 sec die besten Resultate mit Behandlungslösungen mit einem pH-Wert von über 2 und unter 4,6, die Aluminium enthalten und frei von Zirkon sind, erhalten werden.

Mit einer Zirkon enthaltenden Behandlungslösung (frei von Aluminium) werden die besten Ergebnisse bei einem pH-Wert im Bereich von oberhalb 3 und unterhalb 5 erzielt.

Die vorstehenden Beispiele veranschaulichen deutlich den Einfluß von Fluorid bei der Vermeidung bzw. starken Verminderung des Rostens bei Schwarzblechdosen und die Wirksamkeit des Aluminiums bei der Verhinderung einer Verfärbung der behandelten Dose.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen aus Eisen oder Stahl mit fluoridhaltigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die Aluminiumionen und bis 200 ppm Fluoridionen enthält und die einen pH-Wert von 2 bis 5,5 aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die zusätzlich bis 1000 ppm Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon und/oder Hafnium enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die 10 bis 5000, vorzugsweise 25 bis 250 ppm Aluminiumionen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die mindestens 10 ppm Fluoridionen enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die maximal 150 ppm Fluoridionen enthält.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die 40 bis 320 ppm Ionen mindestens eines der Metalle Titan, Zirkon, Hafnium enthält.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen bei einer Temperatur von 26,7 bis 82°C, vorzugsweise 32,2 bis 54°C, mit der Lösung in Kontakt bringt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen für eine Dauer von 2 sec bis 5 min, vorzugsweise 5 sec bis 1 min, mit der Lösung in Kontakt bringt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

0161657

EP 85105917.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	EP - A1 - 0 058 257 (METALLGESELLSCHAFT AG, SOCIETE CONTINENTALE PARKER) * Ansprüche *	1	C 23 G 1/08 C 23 F 1/28 C 23 C 22/34
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 8, No. 178, 16. August 1984 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 87 C 238 * Kokai-No. 59-74 281 (METSUKU K.K., 26-04-1984) *	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 23 G C 23 F C 23 C C 09 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 15-07-1985	Prüfer SLAMA
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			