

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 86111976.6

(51) Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/24**
C 23 C 22/30, C 23 C 22/33

(22) Anmeldetag: 29.08.86

(30) Priorität: 05.09.85 JP 194940/85

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 18.03.87 Patentblatt 87/12

(84) Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR IT NL SE

(71) Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
 15-1, 1-Chome, Nihonbashi
 Chuo-ku Tokyo 103(JP)

(72) Erfinder: **Saeki, Kenshi**
 Nihon Parkerizing Co., Ltd. No. 15-1, 1-Chome
 Nihonbashi Chuo-ku Tokyo(JP)

(72) Erfinder: **Oyama, Kazuyuki**
 Nihon Parkerizing Co., Ltd. No. 15-1, 1-Chome
 Nihonbashi Chuo-ku Tokyo(JP)

(72) Erfinder: **Kawasaki, Iwao**
 Nihon Parkerizing Co., Ltd. No. 15-1, 1-Chome
 Nihonbashi Chuo-ku Tokyo(JP)

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

(54) **Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Zink und/oder Zinklegierungen.**

(57) Bei einem Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen wird insbesondere zur Erhöhung der Standzeit des Behandlungsbades bei bleibender Schichtqualität die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt gebracht, die

- 10 bis 100 g/l Chromsäure (ber. als CrO₃)
- 1 bis 21 g/l Chrom-Ionen (ber. als Cr)
- 0,1 bis 4 g/l Phosphationen und (ber. als PO₄)
- 0,1 bis 4 g/l Fluorozirkonationen (ber. als ZrF₆)

enthält, in der das Gewichtsverhältnis
 von Chrom-VI : Chrom-III auf (1,5 bis 5) : 1
 von Chromsäure : Fluorozirkonat auf (5 bis 100) : 1 und
 von Phosphat : Fluorozirkonat auf (0,5 bis 2) : 1
 und deren pH-Wert vorzugsweise auf 0,6 bis 4 eingestellt ist,
 und die Chromatierungslösung anschließend aufgetrocknet.

Besonders vorteilhaft ist der Einsatz einer Chromatierungslösung, die zusätzlich 0,1 bis 200 g/l Silikat bzw. Kieselsäure enthält und in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure : Kieselsäure (10 bis 0,5) : 1 ist. Das Schichtgewicht sollte nach dem Aufrocknen 10 bis 200 mg/m², vorzugsweise 15 bis 100 mg/m² (ber. als Cr), betragen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen mittels wäßriger saurer Chromatierungslösungen, die Chrom-VI, Chrom-III und Phosphat enthalten.

Bei der Erzeugung von Konversionsschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von Chromatierungslösungen erlangen sogenannte Auftrockenverfahren, d.h. Verfahren, bei denen die Chromatierungslösung ohne Wasserspülung bei Umgebungstemperatur oder insbesondere erhöhter Temperatur aufgetrocknet wird, zunehmend an Bedeutung. Der Vorzug derartiger Verfahren liegt insbesondere darin, daß kein Spülwasser anfällt und daß die so erhaltenen Konversionsschichten einen hervorragenden Korrosionswiderstand vermitteln. Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, daß sich die Behandlungslösungen z.B. durch Eintrag von Zink oder Reduktion von Chrom-VI zu Chrom-III weniger stark verändern als diejenigen, bei denen die Ausbildung der Konversionsschicht in ständigem Kontakt mit der Lösung erfolgt.

Dennoch läßt es sich auch bei Auftrockenverfahren nicht gänzlich vermeiden, daß z.B. durch den Vorgang des Abquetschens überschüssiger Behandlungslösung von der Metalloberfläche Ionen aus der Metalloberfläche in die Lösung gelangen. In gleicher Weise findet auch eine gewisse Anreicherung von durch Reduktion gebildeten Chrom-III-Ionen statt.

Die Folge der vorstehend geschilderten Effekte ist, daß mit zunehmender Alterung der Chromatierungslösung die hiermit erzeugten Konversionsschichten nicht mehr die Qualität besitzen, die anfänglich mit einer frischen Chromatierungslösung erhalten wurde. Ein Neuansatz des Behandlungsbades in gewissen zeitlichen Abständen ist daher unvermeidlich.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen bereitzustellen, dessen Chromatierungslösung eine längere Standzeit besitzt, das zu hervorragenden Konversionsschichten hinsichtlich Korrosionsschutz und Haftvermittlung für einen gegebenenfalls anschließend aufgetragenen Lack führt und das dennoch einfach in der Durchführung ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, die

- 10 bis 100 g/l Chromsäure (ber. als CrO_3)
- 1 bis 21 g/l Chrom-Ionen (ber. als Cr)
- 0,1 bis 4 g/l Phosphationen (ber. als PO_4) und
- 0,1 bis 4 g/l Fluorozirkonationen (ber. als ZrF_6)

enthält, in der das Gewichtsverhältnis

- von Chrom-VI : Chrom-III auf (1,5 bis 5) : 1
- von Chromsäure : Fluorozirkonat auf (5 bis 100) : 1 und
- von Phosphat : Fluorozirkonat auf (0,5 bis 2) : 1

eingestellt ist und man die Chromatierungslösung anschließend aufrocknet.

Das Verfahren ist zur Behandlung von Werkstücken geeignet, die aus massivem Zink bzw. massiven Zinklegierungen bestehen, insbesondere aber mit Zink bzw. Zinklegierungen beschichtet sind, z.B. verzinktes Stahlblech oder -band.

Zum Ansatz der Chromatierungslösung wird Chromsäure in einfachster Weise als solche eingebracht. Die Chrom-III-Ionen können über geeignete Salze, mit besonderem Vorteil jedoch durch Reduktion von Chrom-VI mittels z.B. Oxalsäure, Tanninsäure, Stärke, Alkohol, Hydrazin oder Zitronensäure, zugeführt werden. Der Phosphatgehalt kann durch Zugabe von Phosphorsäure, Ammonphosphat und dergl. eingestellt werden. Die Bemessung des Fluorozirkonatgehaltes kann durch Eintrag von Ammoniumhexafluorozirkonat oder der freien Säure erfolgen.

Bei der Zugabe der Badbestandteile sollte darauf geachtet werden, daß ein Eintrag von Alkaliionen möglichst unterbleibt.

Die Konzentrationen der wirksamen Bestandteile der Chromatierungslösung sind insofern kritisch, als bei einer Chromsäurekonzentration unter 10 g/l die erzeugten Konversionsschichten nicht die erforderliche Qualität besitzen, bei einer Konzentration über 100 g/l infolge eines zu hohen Schichtgewichtes die Lackhaftung sinkt. Bei Chromkonzentrationen unter 1 g/l läßt insbesondere der Korrosionsschutz nach. Auch ist festzustellen, daß dann nur bestimmte Lacke aufgebracht werden können, d.h. die

sonst gegebene universelle Art der Lackierung geht teilweise verloren. Bei Konzentrationen über 21 g/l bereitet es Schwierigkeiten, die Bildung von Niederschlägen in der ChromatierungsLösung zu vermeiden.

Das Phosphat, das mit in die Konversionsschicht eingebaut wird, ist insbesondere für das gleichmäßige Aussehen der Konversionsschicht und die hervorragende Haftvermittlung für einen anschließend aufgetragenen Lack verantwortlich. Sofern dessen Konzentration unter 0,1 g/l liegt, sind die vorgenannten Effekte nur in geringem Maße vorhanden. Bei Konzentrationen über 4 g/l nimmt der Anteil des Phosphates in der Konversionsschicht stark zu, was mit einem verminderten Korrosionswiderstand verbunden ist. Das Fluorozirkonat-Ion intensiviert den Beizangriff auf der Zinkoberfläche. Seine Fähigkeit, Metallionen komplex zu binden, dürfte maßgeblich für die Erhöhung der Standzeit der ChromatierungsLösung bzw. für deren Fähigkeit, über einen längeren Zeitraum Konversionsschichten von hervorragender Qualität zu bilden, sein. Bei Konzentrationen unter 0,1 g/l ist diese Wirkung nicht hinreichend ausgeprägt, bei Konzentrationen über 4 g/l ist der Beizangriff auf die Zinkoberfläche sehr stark. Dadurch gelangen zu große Zinkmengen in die ChromatierungsLösung, wodurch der Vorteil der erhöhten Standzeit verlorenght.

Das Gewichtsverhältnis Chrom-VI : Chrom-III bestimmt ebenfalls die Gleichmäßigkeit der erzeugten Konversionsschichten, ist aber auch für die hohe Standzeit der ChromatierungsLösung und die universelle Art der Lackierung verantwortlich. Beim Verlassen des Bereiches sind diese Vorzüge nicht mehr gegeben. Auch die

Gewichtsverhältnisse von Chromsäure : Fluorozirkonat und von Phosphat : Fluorozirkonat sind insofern kritisch, als beim Verlassen der Bemessungsregel die günstigen Ergebnisse hinsichtlich Korrosionswiderstand, Haftvermittlung und universeller Lackierbarkeit verlorengelassen.

Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn man entsprechend einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure : Fluorozirkonat auf (10 bis 40) : 1 eingestellt ist.

Der Korrosionswiderstand und die Haftvermittlung der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Konversionsschicht lassen sich weiter verbessern, wenn entsprechend einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt gebracht wird, die zusätzlich 0,1 bis 200 g/l Silikat bzw. Kieselsäure enthält. Bei geringeren Gehalten ist die erzielte Verbesserung nur sehr geringfügig, bei höheren Gehalten steigt das Schichtgewicht beträchtlich an, wodurch die Lackhaftung verringert wird. Die besten Resultate werden erzielt, wenn man gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure : Kieselsäure auf (10 bis 0,5) : 1 eingestellt ist.

Schließlich ist es zweckmäßig, die Metalloberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt zu bringen, deren

pH-Wert im Bereich von 0,6 bis 4 liegt.

Der Einsatz der Chromatierungslösung erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur, die etwa von Umgebungstemperatur bis 50°C reicht. Der Kontakt mit der aus Zink oder einer Zinklegierung bestehenden Oberfläche erfolgt am zweckmäßigsten durch Rollenauftrag, Spritzen oder Tauchen. Eventuelle überschüssige Chromatierungslösung sollte möglichst unverzüglich, z.B. mittels Quetschrollen, entfernt werden. Hierdurch läßt sich in besonders einfacher Weise erreichen, daß ein bestimmtes und konstantes Schichtgewicht resultiert. Eine besonders günstige Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die Metalloberfläche mit der Phosphatierungslösung derart in Kontakt zu bringen, daß nach dem Auftrocknen ein Schichtgewicht von 10 bis 200 mg/m², vorzugsweise von 15 bis 100 mg/m² (ber. als Cr), resultiert.

Die z.B. unter Verwendung von Abquetschrollen entfernte überschüssige Chromatierungslösung kann dem Behandlungsbad wieder zugeführt und dadurch wiederverwendet werden.

Im Anschluß an die Applikation der Chromatierungslösung wird ohne Zwischenspülung getrocknet. Dies kann bei Umgebungstemperatur oder bei erhöhter Temperatur, z.B. im Umluftofen, erfolgen.

Bei sinnvoller Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Standzeit der Chromatierungslösung praktisch unbegrenzt und die erzeugten Konversionsschichten von hervorragender Qualität. Sinnvoll bedeutet hierbei zum einen, innerhalb des üblichen Verfahrensablaufes

Entfetten/Reinigen, Wasserspülen, Applizieren der Chromatierungslösung und Trocknen durch gründliches Spülen Sorge dafür zu tragen, daß möglichst wenig Verunreinigungen in die Chromatierungslösung gelangt. Zum anderen sollte beim In-Kontakt-Bringen mit der Chromatierungslösung darauf geachtet werden, daß möglichst keine überschüssige Chromatierungslösung aufgebracht wird oder - falls dies nicht gelingt - überschüssige Chromatierungslösung möglichst schnell entfernt wird, damit praktisch kein durch den Beizangriff gelöstes Zink bzw. gebildetes Chrom-III in die wieder zu entfernende Lösung gelangt. Sollte sich dennoch eine gewisse Anreicherung insbesondere von Zinkionen nicht vermeiden lassen, kann durch an sich bekannte Ionenaustauscher-Verfahren ein Überschuß entfernt werden.

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

Beispiele

Eingeölte Bleche aus feuerverzinktem Stahl wurden nach dem Verfahrensgang alkalische Entfettung, Wasserspülung, Abquetschen mit Rollen, Rollenauftrag der Chromatierungslösung bei Raumtemperatur und Trocknen behandelt. Die Zusammensetzungen der hierfür verwendeten Chromatierungslösungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben. Die mit sämtlichen Chromatierungslösungen erzeugten Schichtgewichte lagen bei 20 bis 25 mg/m² (ber. als Cr).

Tabelle 2 enthält Angaben über den mit den Konversionsschichten erzielten Korrosionswiderstand und die Lackhaftung. Dabei ist in Spalte 2 die nach 48- bzw. 72-stündigem Salzsprühtest ermittelte Korrosion, bezogen auf die gesamte Fläche, in Prozent wiedergegeben. In der Spalte 3 sind die bezüglich der Lackhaftung erzielten Testergebnisse aufgeführt. Die Prüfbleche waren zu deren Ermittlung mit einem Melamin-Alkydlack von 25 μ m Dicke versehen worden. Die Bewertung geschah durch Ermittlung der Lackentfernung nach dem Aufkleben und Abreißen eines Klebebandes mit den Noten 5 bis 1. Hierbei bedeuten

- 5 keine Lackentfernung
- 4 Lackentfernung bis 10 % der Gesamtfläche
- 3 Lackentfernung von 11 bis 30 % der Gesamtfläche
- 2 Lackentfernung von 31 bis 50 % der Gesamtfläche
- 1 Lackentfernung von 51 % und mehr der gesamten Fläche.

Beim Gitterschnitt wird der Überzug zuvor mit einem Schneidegerät im Abstand von 1 mm bis zum metallischen Untergrund angeritzt, so daß ein Gitter mit mehreren im Winkel von 90° aufeinanderliegenden Ritzspuren entsteht. Im Erichsen-Test wird das Prüfblech zuvor durch Eindrücken einer Kugel langsam verbeult, bis eine Wölbung mit einer Höhe von 7 mm entsteht. Bei der Schlagtiefung läßt man aus einer Höhe von 30 cm einen Fallkörper mit einem Gewicht von 1 kg und einem Stempeldurchmesser von 12,7 mm auf das Prüfblech fallen. Bewertet werden Ober- und Rückseite des verformten Bereiches.

In Spalte 4 ist die Lackunterwanderung lackierter und mit einem Kreuzschnitt versehener Bleche nach 144-stündiger Salzsprühbehandlung angegeben. Zur Bestimmung wurde im Bereich der Ritzstelle Klebeband aufgepreßt und anschließend abgerissen. Die Zahlenangaben verstehen sich als von der Ritzstelle ausgehend nach einer Seite gemessen.

T a b e l l e 1

Bestandteil der Chromatierungs- lösung g/l	Beispiel		Vergleichsbeispiel			
	1	2	1	2	3	4
CrO ₃	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6
Cr ³⁺ (erhalten durch Reduktion mit Ethanol)	1,8	1,8	-	1,8	1,8	-
PO ₄ (Phosphorsäure)	0,9	0,9	-	0,9	-	0,9
ZrF ₆ (H ₂ ZrF ₆)	0,7	0,7	-	-	0,7	0,7
SiO ₂ (Kiesel- säure-Aerosol)	-	9,0	-	-	-	-

T a b e l l e 2

Chroma- tie- rungs- lösung	Korrosion		Lackhaftung				Lack- unter- wande- rung (mm)
	48 h	72 h	Gitter- schnitt- Test	Erich- sen- Tie- fung	Schlagtiefung		
					Ober- seite	Rück- seite	
Beispiel							
1	0	5	4	3	2	1	1,1
2	0	2	5	5	5	4	0,9
Vergleichs- beispiel							
1	60	80	4	3	2	1	3,6
2	30	60	4	3	2	1	2,4
3	15	40	4	3	2	1	1,8
4	5	20	4	3	2	1	1,2

In einem weiteren Versuch wurde durch kontinuierliche Behandlung von Blech in den Chromatierungs-lösungen gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 der Grad der Zinkanreicherung und insbesondere deren Auswirkung auf den Korrosionswiderstand bei einer Salzsprühbehandlung von 48 bis 72 Stunden untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 niedergelegt.

T a b e l l e 3

Chromatie- rungs- lösung	Zinkgehalt in der Chromatie- rungs-lösung (g/l)	Korrosion	
		48 h	72 h
Beispiel 1	0	0	5
	1,0	0	5
	2,0	0	2
	3,0	2	5
	4,0	10	15
Vergleichs- beispiel 1	0	45	80
	0,5	70	100
	0,8	100	100
	1,2	100	100

Schließlich wurde bei einem weiteren Versuch der Einfluß der Veränderung der wirksamen Badbestandteile auf den

Chromgehalt in der Konversionsschicht und auf den Korrosionswiderstand bei der Salzsprühprüfung von 48 bzw. 72 Stunden Dauer untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.

T a b e l l e 4

Bestandteile der Chromatierungs- lösung (g/l)				Chromgehalt der Konver- sionsschicht (mg/m ²)	Korrosion	
CrO ₃	Cr ³⁺	PO ₄	ZrF ₆		48 h	72 h
8,6	1,2	0,6	0,5	15	2	10
12,6	1,8	0,9	0,7	22	0	5
18,9	2,7	1,3	1,1	33	0	5

Bei sämtlichen Prüfungen zeigte sich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Konversionsschichten von hervorragender Qualität hinsichtlich Korrosionswiderstand und Haftvermittlung bei anschließender Lackierung sind. Auch wird deutlich, daß die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einsatz kommenden Chromatierungs-lösungen einen beträchtlichen Zinkgehalt tolerieren, ohne daß damit eine wesentliche Verschlechterung des Korrosionswiderstandes verbunden wäre.

- 1 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Konversionsschichten auf Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen mittels wäßriger saurer Chromatierungslösungen, die Chrom-VI, Chrom-III und Phosphat enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, die

10 bis 100 g/l Chromsäure (ber. als CrO_3)
1 bis 21 g/l Chrom-Ionen (ber. als Cr)
0,1 bis 4 g/l Phosphationen (ber. als PO_4) und
0,1 bis 4 g/l Fluorozirkonationen (ber. als ZrF_6)

enthält, in der das Gewichtsverhältnis

von Chrom-VI : Chrom-III auf (1,5 bis 5) : 1
von Chromsäure : Fluorozirkonat auf (5 bis 100) : 1 und
von Phosphat : Fluorozirkonat auf (0,5 bis 2) : 1

eingestellt ist und man die Chromatierungslösung anschließend aufrocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure : Fluorozirkonat auf (10 bis 40) : 1 eingestellt ist.

- 2 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, die zusätzlich 0,1 bis 200 g/l Silikat bzw. Kieselsäure enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, in der das Gewichtsverhältnis von Chromsäure : Kieselsäure (10 bis 0,5) : 1 ist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer Chromatierungslösung in Kontakt bringt, deren pH-Wert im Bereich von 0,6 bis 4 liegt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberfläche mit der Chromatierungslösung derart in Kontakt bringt, daß nach dem Auftrocknen ein Schichtgewicht von 10 bis 200 mg/m², vorzugsweise von 15 bis 100 mg/m² (ber. als Cr), resultiert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0214571
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 86111976.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	FR - A1 - 2 550 551 (NIPPON LIGHT METAL COMPANY LIMITED) * Zusammenfassung; Ansprüche *	1	C 23 C 22/24 C 23 C 22/30 C 23 C 22/33
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 6, Nr. 106, 16. Juni 1982 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 69 C 108 * Kokai-Nr. 57-35 685 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.) *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Vol. 6, Nr. 98, 8. Juni 1982 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 109 C 106 * Kokai-Nr. 57-29 581 (SUMITOMO KINZOKU KOGYO K.K.) *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 23 C
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 19-11-1986	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 : mündliche 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			