

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **88202291.6**

⑤① Int. Cl. 4: **C23C 22/10 , C23C 22/23 ,**  
**C25D 11/36**

㉔ Anmeldetag: **13.10.88**

③⑦ Priorität: **13.10.87 JP 257678/87**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.04.89 Patentblatt 89/16**

⑥④ 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: **Matsushima, Yasunobu**  
**5-11, Kajigaya Miyamae-Ku**  
**Kawasaki-Shi Kanagawa-Ken(JP)**  
Erfinder: **Tanaka, Shigeo**  
**2-26-37, Kohnan Kohnan-Ku**  
**Yokohama-Shi Kanagawa-Ken(JP)**  
Erfinder: **Aoki, Tomoyuki**  
**3-2-50, Minami Higashikaigan**  
**Chigasaki-Shi Kanagawa-Ken(JP)**  
Erfinder: **Ono, Yohiji**  
**12-12, Higashimachi Motogi**  
**Adachi-Ku Tokyo(JP)**

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

⑤④ **Verfahren zum Aufbringen von Konversionsüberzügen.**

⑤⑦ Bei einem Verfahren zum Aufbringen von Konversionsüberzügen mit hervorragendem Korrosionswiderstand auf Metalloberflächen arbeitet man mit Lösungen, die neben

1 bis 50 g/l Phosphat (ber. als PO<sub>4</sub>)  
0,01 bis 5 g/l Zinn  
0,2 bis 20 g/l Beschleuniger

**EP 0 312 176 A1** zusätzlich Komplexbildner in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l enthalten und einen pH-Wert von 2 bis 6 aufweisen. Als Komplexbildner werden vorzugsweise kondensierte Phosphate, insbesondere Polyphosphate, als Beschleuniger vorzugsweise Chlorat oder Bromat eingesetzt. Die Ausbildung des Konversionsüberzuges kann auf elektrochemischem Wege oder in zwei Stufen, zunächst chemisch, anschließend elektrochemisch, erfolgen.

## Verfahren zum Aufbringen von Konversionsüberzügen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Konversionsüberzügen auf Metalloberflächen mit Hilfe von Phosphat, Zinn und Beschleuniger enthaltenden wäßrigen Lösungen.

Als Beispiel für die Behandlung mittels chromfreier Lösung ist es bekannt, Metalloberflächen, z.B. aus Eisen oder Stahl, verzinktem Stahl oder Weißblech, mit Lösungen in Kontakt zu bringen, die 1 bis 50 g/l Alkaliphosphat (ber. als  $\text{PO}_4$ -Ion), 0,2 bis 20 g/l Chlorat und/oder Bromat und 0,01 bis 0,5 g/l Zinnionen enthalten und ein Gewichtsverhältnis von Chlorat zu Zinn von 0,6 bis 6 aufweist. Der pH-Wert dieser Lösungen soll im Bereich von 3 bis 6 liegen (GB-A-2 068 418). Insbesondere bei der Behandlung von aus Weißblech gefertigten Dosen wird dabei ein Konversionsüberzug mit sehr gutem Korrosionsschutz erzielt.

Nachteilig bei Anwendung dieser bekannten Lösungen ist, daß bei Stillstand der Behandlungsanlagen der Zinngehalt in der Lösung absinkt, so daß bei erneuter Inbetriebnahme Konversionsüberzüge mit minderer Qualität entstehen, es sei denn, es erfolgt zuvor eine zusätzliche Ergänzung von Zinn in der Behandlungslösung.

Bei dem in den letzten Jahren bestehenden Trend, Weißblech mit geringerer Zinnaufgabe herzustellen, kommt erschwerend hinzu, daß die bekannten Behandlungsverfahren die gestellten Anforderungen an den Korrosionsschutz der erzeugten Konversionsüberzüge nicht mehr erfüllen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von Konversionsüberzügen auf Metalloberflächen bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht besitzt, insbesondere auch bei der Behandlung von Weißblech mit geringen Zinnaufgaben zu Konversionsüberzügen mit hervorragendem Korrosionswiderstand führt und ein Absinken der Zinnkonzentration in der Behandlungslösung beim Stillstand von Behandlungsanlagen ausschließt.

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

1 bis 50 g/l Phosphat (ber. als  $\text{PO}_4$ )  
0,01 bis 5 g/l Zinn  
0,2 bis 20 g/l Beschleuniger

zusätzlich Komplexbildner in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l enthält und einen pH-Wert von 2 bis 6 aufweist.

Bei der Konzeption der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, daß durch den Komplexbildnergehalt die Zinnabscheidung aus der Behandlungslösung unterdrückt, gleichzeitig aber dessen Abscheidung auf der Werkstückoberfläche bei der Ausbildung des Konversionsüberzuges nicht unterbunden wird. Der Komplexbildner beschleunigt darüber hinaus den Beizangriff auf die Metalloberfläche und ist für ein Gleichgewicht zwischen sich lösendem Zinn (infolge des Beizangriffes) und sich als Überzugsbestandteil abscheidendem Zinn verantwortlich. Dadurch werden Schwankungen hinsichtlich der Zinnkonzentration in der Behandlungslösung weitgehend vermieden, was sich letztlich auf die Qualität, insbesondere den hohen Korrosionswiderstand des Konversionsüberzuges günstig auswirkt.

Das Phosphat kann als Alkaliphosphat, wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniummonohydrogenphosphat oder -dihydrogenphosphat, eingebracht werden. Auch kann es aus Phosphorsäure und Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid gebildet werden. Lösungen mit Phosphatkonzentrationen außerhalb des Bereiches von 1 bis 50 g/l sind nicht in der Lage, Konversionsüberzüge mit den erwünschten hervorragenden Eigenschaften zu erzeugen. Konzentrationen innerhalb des Bereiches von 2 bis 25 g/l führen zu besonders hochwertigen Konversionsüberzügen.

Bei Beschleunigerkonzentrationen unter 0,2 g/l ist die Beschleunigungswirkung bezüglich der Ausbildung des Konversionsüberzuges unzureichend. Bei Konzentrationen über 20 g/l wird kein zusätzlicher Effekt erzielt, so daß wegen der Badüberwachung und auch bereits aus wirtschaftlichen Erwägungen heraus höhere Konzentrationen nicht sinnvoll sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt, die als Beschleuniger Oxosäuren, insbesondere Chlorat und/oder Bromat, enthält. Es sind jedoch auch Nitrit und Hydroxylaminsalze geeignet.

Als Quelle für Zinnionen können insbesondere die Chloride und/oder Sulfate zwei- oder vierwertigen Zinns eingesetzt werden. Auch ist Natriumstannat geeignet. Der Bereich von 0,01 bis 5 g/l gilt für Zinn-II- bzw. Zinn-IV-Ionen, oder aber für die Summe von Zinn-II- und Zinn-IV-Ionen. Bei Konzentrationen unter 0,01 g/l läßt der Korrosionswiderstand der erzeugten Konversionsüberzüge nach. Bei Konzentrationen über 5 g/l

besteht die Gefahr, daß die Behandlungslösung instabil wird. Eine zusätzliche Verbesserung der Überzugsqualität wird zudem nicht erreicht.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt zu bringen, die als Komplexbildner kondensierte Phosphate, insbesondere Polyphosphate der allgemeinen Formel  $P_nO_{3n+1}$  mit  $n = 2, 3$  oder  $4$  enthält. Konkrete Beispiele hierfür sind Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpyrophosphat, -tripolyphosphat oder -tetrapolyphosphat. Bei Konzentrationen unter  $0,01$  g/l ist die komplexbildende Wirkung der kondensierten Phosphate nicht mehr genügend ausgeprägt, d.h. die Fähigkeit, die Zinnabscheidung zu verhindern, schwindet. Mit Konzentrationen über  $5$  g/l kann insbesondere ein zu starker Beizangriff an der Metalloberfläche verbunden sein, auch kann die Abscheidung des Zinns im Konversionsüberzug behindert werden. Anstelle der kondensierten Phosphate sind auch organische Säuren, wie Phosphonsäure, Weinsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure und Gluconsäure als Komplexbildner geeignet.

Zur Einstellung des pH-Wertes wird zweckmäßigerweise Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder aber Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxid verwendet. Der einzustellende pH-Bereich von  $2$  bis  $6$  ist insofern von Bedeutung, als bei einem pH-Wert unter  $2$  der Korrosionswiderstand des gebildeten Konversionsüberzuges gering wird und bei einem pH-Wert oberhalb  $6$  die Tendenz besteht, daß Zinnionen aus der Lösung ausfallen und mithin eine ordnungsgemäße Überzugsbildung nicht mehr gewährleistet ist.

Die Ausbildung des Konversionsüberzuges erfolgt üblicherweise nach dem Verfahrensschema

1. Reinigung mit einem mildalkalischen Reiniger
2. Wasserspülen
3. Behandlung zur Ausbildung des Konversionsüberzuges bei Temperaturen von Raumtemperatur bis  $90^\circ\text{C}$ , zwecks Beschleunigung der Schichtausbildung zweckmäßigerweise bei  $50$  bis  $60^\circ\text{C}$ , im Tauchen oder Spritzen für die Dauer von  $10$  bis  $120$  sec
4. Wasserspülen
5. Trocknen.

Entsprechend einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung, die mit einer Verkürzung der Behandlungsdauer verbunden ist, erfolgt die Ausbildung des Konversionsüberzuges auf elektrochemischem Wege. Diese Ausführungsform ist insbesondere für die Behandlung von Bandmaterial aus Weißblech von Vorteil. Außerdem ist der Korrosionswiderstand des gebildeten Konversionsüberzuges besonders hoch. Hierzu wird das Weißblech als Anode gegen Graphit, Edelstahl und dergleichen als Kathode geschaltet, ein Elektrodenabstand von etwa  $10$  bis  $500$  mm sowie eine Stromdichte von ca.  $0,1$  A/dm<sup>2</sup> für die Dauer von  $0,5$  bis  $60$  sec eingestellt. Es kann Gleich- oder Wechselstrom verwendet werden.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird der Konversionsüberzug in zwei Stufen, zunächst chemisch, dann elektrochemisch erzeugt. Hierdurch wird eine nochmalige Steigerung des Korrosionswiderstandes erzielt. Zinn-II bzw. Zinn-IV und Phosphat sind die wesentlichen, den Konversionsüberzug bildenden Bestandteile. Die Schichtausbildung beginnt mit dem Beizangriff der sauren Lösung auf die Metalloberfläche. Sie wird durch die Wirkung der Beschleuniger, insbesondere der Oxosäuren, intensiviert. Der Komplexbildner kontrolliert die Zinnabscheidung durch Ausbildung eines Chelatkomplexes mit Zinn, welches anderenfalls leicht aus der Behandlungslösung ausfallen würde, und stellt die zur Überzugsbildung jeweils erforderlichen Zinnionen in kontrollierter Weise zur Verfügung. Eine andere, dem Komplexbildner zukommende Rolle besteht darin, die durch den Beizangriff aus der Metalloberfläche herausgelösten Metallionen zu binden und in kontrollierter Weise wieder zur Überzugsbildung zur Verfügung zu stellen. Schließlich ist der Komplexbildner für eine gleichmäßige Überzugsausbildung verantwortlich, indem er auf den Beizangriff Einfluß nimmt.

Wenn sämtliche verfahrenswesentlichen Parameter eingehalten werden, ist die Entstehung hochwertiger, insbesondere hochkorrosionsfester Konversionsüberzüge gewährleistet. Die Überzüge besitzen ferner hervorragende Eigenschaften als Basis für eine anschließende Lackierung, Bedruckung und dergleichen hinsichtlich Korrosionswiderstand, Haftung und Glanz.

Die Behandlungslösung erfährt selbst nach langen Stillstandzeiten praktisch keine Verringerung des Zinngehaltes, so daß das Verfahren danach unverzüglich wiederaufgenommen werden kann und sogleich einwandfreie Konversionsüberzüge erhalten werden.

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

#### Beispiel 1

Aus Weißblech gefertigte Dosen wurden in einem mildalkalischen Reiniger einer Konzentration von  $1$  Gew.-% in Wasser gereinigt. Danach erfolgte die Überzugsausbildung im Spritzen während  $20$  sec mit den

nachfolgend aufgeführten Lösungen. Nach einer Wasserspülung wurde mit vollentsalztem Wasser einer Qualität von mindestens 300.000 Ohm x cm für die Dauer von 10 sec gespritzt und abschließend in einem Heißluftofen bei 200 °C innerhalb von 3 min getrocknet. Die Aufbringung des Konversionsüberzuges erfolgte jeweils mit einer frisch angesetzten Überzugslösung und einer solchen, die einen Tag gestanden hatte, für

5 jeweils 10 Dosen pro Liter Lösung.

Beschaffenheit der verwendeten Behandlungslösung:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 Gew.-%)	15 g/l (PO <sub>4</sub> 11 g/l)
NaClO <sub>3</sub>	6 g/l
SnCl <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	0,6 g/l (Sn 0,2 g/l)
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> • 10H <sub>2</sub> O	1,5 g/l (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,6 g/l)
pH 3,1	mit Natronlauge eingestellt
Behandlungstemperatur	60 °C

#### Beispiel 2

20 Die Behandlung von Weißblechdosen erfolgte nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensgang mit folgender Lösung:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 Gew.-%)	2,8 g/l (PO <sub>4</sub> 2 g/l)
NaClO <sub>3</sub>	0,3 g/l
SnCl <sub>2</sub> • 2H <sub>2</sub> O	0,04 g/l (Sn 0,02 g/l)
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> • 10H <sub>2</sub> O	0,05 g/l (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,02 g/l)
pH 5,7	mit Natronlauge eingestellt
Behandlungstemperatur	70 °C

#### Beispiel 3

35 Nach dem Verfahrensgang von Beispiel 1 wurden Weißblechdosen mit folgender Lösung behandelt:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 Gew.-%)	55 g/l (PO <sub>4</sub> 40 g/l)
NaBrO <sub>3</sub>	17 g/l
SnCl <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	13,2 g/l (Sn 4,5 g/l)
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	6,5 g/l (P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> 4,5 g/l)
pH 2,2	mit Natronlauge eingestellt
Behandlungstemperatur	60 °C

#### Beispiel 4

50 Zur Behandlung gemäß Beispiel 1 diene folgende Lösung:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 Gew.-%)	15 g/l (PO <sub>4</sub> 11 g/l)
NaClO <sub>3</sub>	6 g/l
SnCl <sub>2</sub> • 2H <sub>2</sub> O	0,2 g/l (Sn 0,1 g/l)
SnCl <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	0,3 g/l (Sn 0,1 g/l)
Na <sub>5</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	0,9 g/l (P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> 0,6 g/l)
pH 3,8	mit Natronlauge eingestellt
Behandlungstemperatur	60 °C

## Vergleichsbeispiel 1

Zur Behandlung von Weißblechdosen entsprechend dem Verfahrensgang von Beispiel 1 diene folgende Lösung:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 Gew.-%)	15 g/l (PO <sub>4</sub> 11 g/l)
NaClO <sub>3</sub>	6 g/l
SnCl <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	0,6 g/l (Sn 0,2 g/l)
pH 3,8	mit Natronlauge eingestellt
Behandlungstemperatur	60 °C

## Vergleichsbeispiel 2

Entsprechend dem Verfahrensgang von Beispiel 1 wurden Weißblechdosen mit folgender Lösung behandelt:

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75 Gew.-%)	15 g/l (PO <sub>4</sub> 11 g/l)
NaClO <sub>3</sub>	6 g/l
SnCl <sub>4</sub> • 5H <sub>2</sub> O	0,6 g/l (Sn 0,2 g/l)
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> • 10H <sub>2</sub> O	21 g/l (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 8 g/l)
pH 3,1	mit Natronlauge eingestellt
Behandlungstemperatur	60 °C

In den Behandlungslösungen von Beispiel 1 bis 4 und Vergleichsbeispiel 1 und 2 wurde der Zinngehalt nach Ansatz und nach eintägigem Stehen ermittelt. Außerdem wurden die mit Konversionsüberzügen versehenen Weißblechdosen dem Korrosionstest und dem Lackhaftungstest unterworfen.

Zur Ermittlung des Korrosionswiderstandes wurden die behandelten Dosen in Leitungswasser von 60 °C für die Dauer von 30 min eingetaucht und die Rostentwicklung bewertet.

Aus der nachfolgenden Tabelle ergibt sich, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Weißblechdosen einen deutlich besseren Korrosionswiderstand aufweisen als die gemäß den Vergleichsversuchen behandelten Dosen.

Tabelle

Ergebnisse des Korrosionstestes					
		frisch angesetzte Lösung		nach eintägigem Stehen *	
		Sn-Gehalt (ppm)	Entwicklung v. rotem Rost (%)	Sn-Gehalt (ppm)	Entwicklung v. rotem Rost (%)
Beispiele	1	200	0	200	0
	2	20	8	20	8
	3	4500	5	4500	5
	4	200	0	200	0
Vergleichsbeispiele	1	200	10	0	100
	2	200	20	200	20

\* und Behandlung von 10 Dosen/l

Zur Ermittlung der Lackhaftung wurden auf die mit den Konversionsüberzügen versehenen Dosen ein Epoxy-Harnstofflack einer Dicke von 5 bis 7  $\mu\text{m}$  aufgebracht und bei 210 °C eingebrannt (Dauer 10 min). Nach 24-stündigem Stehenlassen wurden die Dosen in eine 1 Gew.-% wäßrige Zitronensäurelösung von 95 bis 97 °C getaucht und 60 min darin belassen. Anschließend wurde mit Wasser gespült und getrocknet.

Danach wurden die Proben mit einem bis auf die Metalloberfläche reichenden Gitterschnitt und dann mit Cellophan-Klebeband durch kräftiges Andrücken versehen. Nach dem Abreißen des Klebebandes zeigte sich, daß die Lackhaftung durchgängig hervorragend war, d.h. keinerlei Lackablösung festzustellen war.

### Ansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Konversionsüberzügen auf Metalloberflächen mit Hilfe von Phosphat, Zinn und Beschleuniger enthaltenden wäßrigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die neben

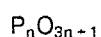
1 bis 50 g/l Phosphat (ber. als  $\text{PO}_4$ )  
0,01 bis 5 g/l Zinn  
0,2 bis 20 g/l Beschleuniger

zusätzlich Komplexbildner in einer Menge von 0,01 bis 5 g/l enthält und einen pH-Wert von 2 bis 6 aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die 2 bis 25 g/l Phosphat enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die als Beschleuniger Oxosäuren, insbesondere Chlorat und/oder Bromat, enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung in Kontakt bringt, die als Komplexbildner kondensierte Phosphate, insbesondere Polyphosphate der allgemeinen Formel



mit  $n = 2,3$  oder 4 enthält.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Konversionsüberzug auf elektrochemischem Wege erzeugt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Konversionsüberzug in zwei Stufen, zunächst chemisch, anschließend elektrochemisch, erzeugt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 20 2291

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,A	GB-A-2 068 418 (NIHON PARKERIZING) * Ansprüche 1-6 * ---	1-3	C 23 C 22/10 C 23 C 22/23 C 25 D 11/36
A	DE-C- 974 196 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Ansprüche *	4	
A	* Ansprüche * ---	4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 107, Nr. 6, 10. August 1987, Seite 560, Zusammenfassung 48290z, Columbus, Ohio, US; & JP-A-62 50 496 (NIPPON KOKAN K.K.; NIHON PARKERIZING CO. LTD) ---	1,5	
A	FR-A-2 262 134 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) ---		
A	US-A-2 930 723 (R.F. DRYSDALE) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C 22/00 C 25 D 11/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-01-1989	Prüfer TORFS F.M.G.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	