

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **89115797.6**

Int. Cl.⁵ **C23G 1/12 , C09K 13/04 , C11D 7/08**

Anmeldetag: **26.08.89**

Priorität: **07.09.88 JP 223798/88**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.04.90 Patentblatt 90/14

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

Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(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: **Iino, Yasuo**
1-8-20, Nakahara
Hiratsuka-Shi Kanagawa-ken(JP)
Erfinder: **Ono, Yoji**
12-12, Motogihigashimachi
Adachi-ku Tokyo(JP)

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

Reiniger für Aluminium.

Der vorliegende wäßrige saure Reiniger für Aluminium weist einen Gehalt an

- o-Phosphorsäure (ber. als PO₄) von 3 bis 50 g/l, vorzugsweise 4 bis 15 g/l,
- Akzeptor für Aluminiumionen von 0,01 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,01 bis 3 g/l,
- Eisen(III)-ionen von 20 bis 170 ppm, vorzugsweise 50 bis 170 ppm,
- H₂O₂ und/oder NO₂-von 0,02 bis 3 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 1 g/l,
- gegebenenfalls Tensid

auf und besitzt zweckmäßigerweise einen pH-Wert von 0,6 bis 2.

Als Akzeptor für Aluminiumionen dienen insbesondere Schwefelsäure, organische Säuren, Borsäure, kondensierte Phosphorsäuren, organische Phosphonsäuren und/oder phosphorige Säure.

EP 0 361 102 A1

Reiniger für Aluminium

Die Erfindung betrifft einen wäßrigen sauren Reiniger für Aluminium mit einem Gehalt an Phosphorsäure.

Es ist bekannt, Aluminiumoberflächen mit Hilfe saurer Reiniger zu reinigen, die Schwefelsäure oder Fluorwasserstoff als wirksame Bestandteile enthalten. Gelegentlich enthalten derartige Reiniger geringe Mengen sechswertigen Chroms, um eine Korrosion der Reinigungsanlage zu vermeiden. Nachteilig bei den vorgenannten Reinigertypen ist, daß die in den unvermeidbar anfallenden Abwässern enthaltenen Fluorkomplex- und Chromionen nur verhältnismäßig aufwendig entfernt werden können.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Reiniger zu formulieren, die Fluor- bzw. Chromionen nicht enthalten. Derartige Reiniger enthalten beispielsweise Tensid und eine Kombination von Phosphat und Sulfationen und besitzen einen pH-Wert von maximal 2, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 (CA-A-1 207 218). Obgleich die Reinigungswirkung derartiger Reiniger beträchtlich ist, haftet ihnen das Problem an, daß sie den Edelstahl, aus dem die Reinigungsanlagen üblicherweise gefertigt werden, stark angreift. Die auf dem Edelstahl vorhandene Passivierungsschicht wird nämlich durch die Säuren zerstört, so daß die Korrosion innerhalb der Anlage ständig fortschreitet.

Ein weiteres Konzept der Reinigung von Aluminiumoberflächen sieht vor, Reiniger auf Schwefelsäure- und oder Salpetersäurebasis einzusetzen, die Eisen(III)-ionen und gegebenenfalls Tensid enthalten, aber frei von Chrom(III)-ionen sind (US-A-4 728 456). Infolge des etwas höheren pH-Wertes derartiger Reinigerlösungen und der höheren Temperaturen, bei denen sie eingesetzt werden, bilden die Eisen(III)-ionen Schlamm und verunreinigen die Waschanlage. Häufig ist auch nicht zu vermeiden, daß bei Anwendung der Reiniger im Spritzverfahren durch den Schlamm die Sprühdüsen verstopft werden.

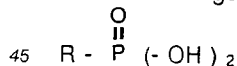
Aufgabe der Erfindung ist es, einen wäßrigen sauren Reiniger für Aluminiumoberflächen bereitzustellen, der die Nachteile der vorgenannten Reiniger nicht aufweist, bei hoher Reinigungswirkung unempfindlich bezüglich der Gehalte des Reinigers an wirksamen Substanzen ist und eine hervorragende Reinigungswirkung aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem der Reiniger der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart formuliert wird, daß er einen Gehalt an
3 bis 50 g/l o-Phosphorsäure (ber. als PO_4)
0,01 bis 10 g/l Akzeptor für Aluminiumionen
20 bis 170 ppm Eisen(III)-ionen und 0,02 bis 3 g/l H_2O_2 und/oder NO_2
aufweist.

Der vorstehend definierte Reiniger enthält im wesentlichen keine Chrom-, Fluorid-, Chlorid- und/oder Chlorationen, d.h. es werden dem Reiniger derartige Ionen nicht absichtlich beigegeben, sondern gelangen allenfalls in Form unvermeidlicher Verunreinigungen in ihn hinein.

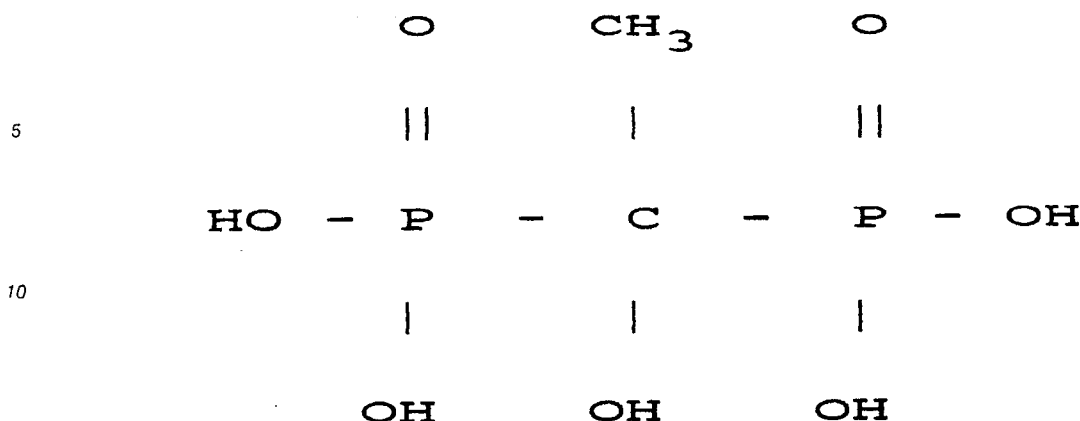
Die im Reiniger als Akzeptor für Aluminium bezeichnete Komponente kann aus einer Gruppe von einer oder mehreren Arten Verbindungen gewählt sein. Hierzu zählen beispielsweise Schwefelsäure, organische Säuren, Borsäure, kondensierte Phosphorsäuren, organische Phosphonsäuren und phosphorige Säure. Als organische Säure empfiehlt sich insbesondere eine mehrbasische Säure, wie Oxalsäure, Milchsäure, Glycolsäure, Weinsäure bzw. ähnliche Oxicarbonsäuren, sowie Zitronensäure. Geeignete kondensierte Phosphorsäuren sind beispielsweise Pyrophosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), Tripolyphosphorsäure ($\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), Tetrapolyphosphorsäure ($\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$). Geeignete organische Phosphonsäuren sind beispielsweise die nachstehend aufgeführten Verbindungsgruppen A bis C, wobei die Verwendung einer Substanz aus der Verbindungsgruppe A am vorteilhaftesten ist.

Verbindungsgruppe A: Allgemeine Formel

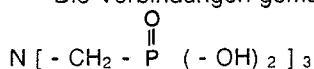


Hier bedeuten R = OH, COOH oder durch $-\text{PO}(\text{OH})_2$ substituierte Alkyl- oder Oxyalkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen.

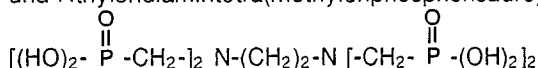
Eine besonders geeignete Verbindung aus der Gruppe A ist beispielsweise Hydroxyläthyliden-1,1-diphosphonsäure der nachstehenden Formel



Die Verbindungen gemäß B und C sind Aminotri(methylenphosphonsäure) der Formel



und Äthylendiamintetra(methylenphosphonsäure) der Formel



Von den vorgenannten Verbindungen können eine oder mehrere dem Reiniger zugegeben werden. Die Konzentration beträgt 0,01 bis 10 g/l. Bei weniger als 0,01 g/l ist die Wirkung bezüglich der Aufnahme von aus der Aluminiumoberfläche herausgelösten Aluminiumionen zu gering. Infolge dessen kann es zu einer Anreicherung von Aluminiumionen in der Reinigungslösung kommen, wodurch die Ätzwirkung und die Fähigkeit, auf der Aluminiumoberfläche vorhandene Flecken zu entfernen, absinkt. Bei Konzentrationen von mehr als 10 g/l wird eine Steigerung der Wirkung nicht erreicht, so daß diese Konzentration als Obergrenze zu gelten hat.

Entsprechend einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung formuliert man den Reiniger in der Weise, daß der Akzeptor für Aluminiumionen eine Konzentration von 0,1 bis 3 g/l aufweist.

Die im Reiniger vorhandenen Eisen(III)-ionen dienen insbesondere der Passivierung der Oberflächen der Reinigungsanlage. Sie werden beispielsweise als Eisen(III)-sulfat oder Eisen(III)-nitrat zugesetzt. Beträgt die Konzentration an Eisen(III) weniger als 20 ppm, so ist deren Wirkung, die Korrosion der Reinigungsanlage und insbesondere der Transportelemente, beispielsweise für Aluminiumdosen, zu gering. Bei Konzentrationen oberhalb von 170 ppm ist eine weitere Steigerung der korrosionsschützenden Wirkung praktisch nicht mehr vorhanden, so daß 170 ppm als Obergrenze zu wählen sind. Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, den Reiniger mit einer Konzentration an Eisen(III)-ionen im Bereich von 50 bis 170 ppm zu konzipieren.

Das als Oxidationsmittel wirkende H_2O_2 oder Nitrit dient wie der Gehalt des Reinigers an Eisen(III)-ionen der Passivierung der Oberflächen der Reinigungsanlage zugleich aber auch dazu, die durch Reduktion der Eisen(III)-ionen entstehenden Eisen(II)-ionen erneut zu oxidieren. Sofern die Konzentration des Oxidationsmittels unter 0,02 g/l liegt, ist dessen Wirkung nicht ausreichend, wo hingegen bei Konzentrationen oberhalb 3 g/l kein zusätzlicher Effekt zu beobachten ist.

Entsprechend einer zweckmäßigen Weiterbildung des erfindungsgemäßen Reinigers wird der Gehalt an H_2O_2 und/oder NO_2 auf eine Konzentration von 0,1 bis 1 g/l eingestellt. Als geeignete Verbindung, mit der das Nitrit in den Reiniger eingebracht werden kann, ist insbesondere Natriumnitrit zu nennen. Der Verwendung von H_2O_2 ist jedoch der Vorzug zu geben, da bei Verwendung von Nitrit die Bildung von Stickoxiden nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Die Konzentration der Phosphorsäure hat sich im Bereich von 3 bis 50 g/l zu bewegen. Bei Konzentrationen von weniger als 3 g/l ist die Reinigungswirkung unzureichend, bei einer Erhöhung der Konzentration über 50 g/l hinaus wird ein zusätzlicher Reinigungseffekt nicht erzielt. Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sollte die Phosphorsäurekonzentration im Bereich von 4 bis 15 g/l liegen.

Entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Reinigers, insbesondere, wenn ölige oder fettige Verunreinigungen von der Aluminiumoberfläche zu entfernen sind, besteht darin, einen Gehalt an Tensid, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, vorzusehen. Geeignete Tenside sind

(1) nichtionogene Tenside der allgemeinen Formel $\text{R}(\text{OR}')_n\text{OH}$, wobei R eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen oder eine Alkylarylgruppe ist und R' eine zweiwertige Gruppe darstellt, die aus Äthylen, Propylen

oder Mischungen hiervon ausgewählt ist,

(2) der allgemeinen Formel $A(R'O)_nH$, in der A für den Rest der Abietinsäure steht und R' die bereits zu (1) genannte Bedeutung besitzt.

(3) Nichtionische, kationische Tenside mit der allgemeinen Grundformel

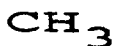
5



10



15



20

in der R eine Alkylgruppe mit 12 bis 22 C-Atomen darstellt.

Weiterhin ist es vorteilhaft, die Komponenten derart zu wählen, daß der pH-Wert des Reinigers im Bereich von 0,6 bis 2 liegt.

Der erfindungsgemäße Reiniger wird üblicherweise bei Temperaturen, die zwischen Normaltemperatur und 80 °C liegen, vorzugsweise jedoch bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 60 °C eingesetzt. Die Applikation erfolgt im Spritz- oder im Tauchverfahren. Das Spritzverfahren ist bevorzugt.

Die Vorzüge des erfindungsgemäßen Reinigers ergeben sich insbesondere aus folgenden Fakten.

1. Phosphorsäure besitzt eine höhere Ätzwirkung als Schwefelsäure, es ist daher möglich, die Reinigungstemperatur, die im Falle der Anwendung von Schwefelsäure bei etwa 70 °C liegt, erheblich, beispielsweise auf Temperaturen im Bereich von 50 bis 60 °C, zu senken.

2. Bei herkömmlichen Reinigern auf Basis Phosphorsäure tritt der Nachteil auf, daß durch Herauslösen von Aluminiumionen aus der Aluminiumoberflächen leicht die Reinigungsleistung abnimmt. Durch die Zugabe des Akzeptors für Aluminiumionen im erfindungsgemäßen Reiniger wird dieser Nachteil behoben, so daß die Reinigungsleistung längere Zeit aufrechterhalten bleibt. Das heißt, die sonst auftretende Störung der Reinigungswirkung der Phosphorsäure wird durch den Gehalt des Akzeptors für Aluminiumionen ausgeschlossen. Infolge des Gehaltes des Reinigers an Akzeptor kann die zulässige Aluminiumkonzentration bis auf einen Wert von 10 g/l ansteigen. Würde der Reiniger diesen Akzeptor nicht enthalten und die Aluminiumionenkonzentration etwa 500 ppm übersteigen, so würde bereits die Ätzeigenschaft beeinträchtigt, insbesondere würde es auf der Aluminiumoberfläche leicht zu Fleckenbildung kommen. Überdies wäre eine nachfolgende Behandlung der Aluminiumoberfläche, z.B. durch Erzeugung von Konversionsüberzügen erschwert. Bereits durch die höheren zulässigen Gehalte an Aluminiumionen lassen sich die Standzeit des Reinigers beträchtlich erhöhen und damit können die Reinigungskosten stark absenken.

3. Der Gehalt des Reinigers an Eisen(III)-ionen wirkt sich insbesondere insofern vorteilhaft aus, als ein Korrosionsangriff auf die Reinigungsanlage unterbleibt, d.h. die sonst häufig zu beobachtende Zerstörung der auf der Edelstahloberfläche vorhandenen Passivschicht unterbleibt. Das schließlich vorhandene Oxidationsmittel H_2O_2 und/oder NO_2 gewährleistet, daß eine Reduktion der Eisen(III)-ionen zu Eisen(II)-ionen während des Reinigungsvorganges vermieden wird und infolgedessen der auf den Gehalt an Eisen(III)-ionen zurückzuführende Effekt des Erhalts der Passivschicht auf Edelstahl aufrechterhalten bleibt.

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

50

Beispiele

Es wurden insgesamt 8 Reiniger angesetzt, die die in der Tabelle 1 aufgeführte Zusammensetzung aufwiesen. Die Angaben hinsichtlich Phosphorsäure beziehen sich auf 100 %-ige Phosphorsäure, sofern als Akzeptor für Aluminiumionen Schwefelsäure eingesetzt worden ist, ebenfalls auf 100 %-ige Schwefelsäure. Die Angaben bezüglich des Tensides beziehen sich auf die oben genannten Tensidgruppen 1 bis 3.

Zum Vergleich wurden 5 Reiniger angesetzt, deren Beschaffenheit ebenfalls in der Tabelle 1 angege-

ben ist. Hinsichtlich Phosphorsäurekonzentration, Schwefelsäurekonzentration und Art des Tensides gelten die oben gemachten Bemerkungen.

Als Oxidationsmittel wurde mit Ausnahme der Beispiele 6 und 7 H_2O_2 verwendet, das als 100 % H_2O_2 angegeben ist. In den Beispielen 6 und 7 wurde NaNO_2 verwendet.

5 Als Testmaterial dienten Behälter aus Aluminiumblech der Legierung 3004, die zuvor tiefgezogen und geglättet waren, und die aufgrund dieser Vorbehandlung mit Schmieröl und Flecken behaftet waren. Die Applikation des Reinigers erfolgte bei 60 bis 75 °C im Spritzen für die Dauer von 50 sec. Anschließend wurde 10 sec mit Leitungswasser gespritzt und nochmals mit vollentsalztem Wasser nachgespült. Anschließend erfolgte eine Trocknung bei 180 °C.

10 Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wurden die Testmaterialien auf Aussehen, Fleckenentfernung und Benetzbarkeit und die Anlage auf Korrosion überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Die Ermittlung des Aussehens erfolgte anhand der getrockneten Behälter mit dem bloßen Auge gemäß der Wertskala

5 = gesamte Oberfläche weiß (Optimum)

15 4 = sehr schwach grau

3 = schwach grau

2 = teilweise grau

1 = gesamte Oberfläche grau.

Die Bestimmung der Fleckenentfernung geschah durch Aufdrücken und Abziehen eines Klebebandes im Inneren des zuvor getrockneten Behälters. Anschließend wurde das Klebeband auf ein weiß lackiertes Brett geklebt und der mit bloßem Auge erkennbare Verschmutzungsgrad des Klebebandes ermittelt

5 = kein feststellbarer Schmutz (Optimum)

4 = Spuren von Schmutz

3 = Schmutz in geringem Ausmaß

25 2 = Schmutz in mittlerem Ausmaß

1 = schwarzer Schmutz auf der gesamten Oberfläche.

Zur Bestimmung der Wasserbenetzbarkeit wurde der einzelne Behälter 30 sec mit Wasser gespült und anschließend die von Wasser benetzte Oberfläche in % gemessen.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

| | Phosphorsäure | Akzeptor | Fe ³⁺ | Oxidationsmittel | Tensid | | pH | Temperatur | Alu-Ionen-Konzentration |
|--------------------|---------------|----------|------------------|------------------|--------|------------|------|------------|-------------------------|
| | g/l | g/l | g/l | g/l | g/l | | | ° C | g/l |
| Beispiel | | | | | | | | | |
| 1 | 6 | 1 | 0,05 | 0,5 | 0,4 | Tensid (1) | 1,57 | 70 | 1,5 |
| 2 | 15 | 1 | 0,15 | 0,5 | 0,4 | Tensid (2) | 1,37 | 60 | 1,5 |
| 3 | 6 | 0,5 | 0,1 | 0,5 | 0,4 | Tensid (1) | 1,8 | 70 | 1,5 |
| 4 | 6 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 0,4 | Tensid (2) | 1,8 | 60 | 1,5 |
| 5 | 3 | 1 | 0,1 | 0,5 | 0,4 | Tensid (1) | 1,63 | 70 | 0,3 |
| 6 | 6 | 0,1 | 0,15 | 1 | 4 | Tensid (2) | 1,61 | 65 | 1,5 |
| 7 | 6 | 3 | 0,15 | 0,5 | 0,4 | Tensid (1) | 1,36 | 70 | 1,5 |
| 8 | 50 | 0,01 | 0,15 | 0,5 | 0,4 | Tensid (2) | 1,1 | 60 | 1,5 |
| Vergleichsbeispiel | | | | | | | | | |
| 1 | 0 | 10 | 0,1 | 0,5 | 0,4 | Tensid (1) | 1,0 | 70 | 1,5 |
| 2 | 6 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | Tensid (2) | 1,8 | 70 | 0,5 |
| 3 | 0 | 12,5 | 1,0 | 1,0 | 0,4 | Tensid (1) | 0,9 | 70 | 1,5 |
| 4 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0,4 | Tensid (2) | 1,4 | 70 | 0,3 |
| 5 | 50 | 0 | 0,15 | 0,5 | 0,4 | Tensid (1) | 1,36 | 70 | 1,5 |

Tabelle 2

| | | | | | |
|----|--------------------|----------|-----------------|---------------|----------------------|
| 5 | | Aussehen | Fleckentfernung | Benetzbarkeit | Korrosion der Anlage |
| | Beispiel | | | | |
| 10 | 1 | 5 | 5 | 100 % | nicht festgest. |
| | 2 | 5 | 5 | " | " |
| | 3 | 5 | 5 | " | " |
| | 4 | 4 | 4 | " | " |
| | 5 | 4 | 4 | " | " |
| 15 | 6 | 5 | 5 | " | " |
| | 7 | 5 | 5 | " | " |
| | 8 | 5 | 5 | " | " |
| | Vergleichsbeispiel | | | | |
| 20 | 1 | 2 | 2 | 80 % | nicht festgest. |
| | 2 | 2 | 2 | " | " |
| | 3 | 3 | 3 | 90 % | " |
| | 4 | 2 | 2 | 80 % | starke Korros. |
| | 5 | 3 | 3 | 90 % | nicht festgest. |

Ansprüche

- 5 1. Wäßriger saurer Reiniger für Aluminium mit einem Gehalt an Phosphorsäure, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - 3 bis 50 g/l o-Phosphorsäure (ber. als PO_4)
 - 0,01 bis 10 g/l Akzeptor für Aluminiumionen
- 10 20 bis 170 ppm Eisen(III)-ionen
 - 0,02 bis 3 g/l H_2O_2 und/oder NO_2^-
2. Reiniger nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Schwefelsäure, organischer Säure, Borsäure, kondensierter Phosphorsäure, organischer Phosphonsäure und/oder phosphoriger Säure als Akzeptor für Aluminiumionen.
- 15 3. Reiniger nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,1 bis 3 g/l Akzeptor für Aluminiumionen.
4. Reiniger nach Anspruch 1, 2 oder 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 50 bis 170 ppm Eisen(III)-ionen.
5. Reiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
 - 20 0,1 bis 1 g/l H_2O_2 bzw. NO_2^- .
6. Reiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 4 bis 15 g/l o-Phosphorsäure.
7. Reiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Tensid, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 g/l.
- 25 8. Reiniger nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 0,6 bis 2.

30

35

40

45

50

55



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | EP 89115797.6 | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|--|------------------------------------|---|--|---|---|---|---------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------------|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4) | | | | | | | | | | | | | | |
| D, A | <u>CA - A - 1 207 218</u> (PARKER CHEMICAL COMPANY) * Ansprüche 1-3, 6, 7 * -- | 1-3, 6-8 | C 23 G 1/12 C 09 K 13/04 C 11 D 7/08 | | | | | | | | | | | | | | |
| A | <u>DE - A1 - 3 223 603</u> (AMCHEM PRODUCTS, INC.) * Ansprüche 4, 5, 7 * -- | 1-3, 6, 7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| A | <u>EP - A1 - 0 275 043</u> (NIHON PARKERIZING CO. LTD.) * Zusammenfassung; Spalte 2, Zeilen 16-25 * ---- | 1, 2, 8 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | C 23 G C 09 K C 11 D | | | | | | | | | | | | | | |
| Recherchenort WIEN | | Abschlußdatum der Recherche 14-12-1989 | Prüfer HAUSWIRTH | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table> | | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | A : technologischer Hintergrund | | O : mündliche Offenbarung | | P : Zwischenliteratur | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN | E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist | | | | | | | | | | | | | | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument | | | | | | | | | | | | | | | | |
| A : technologischer Hintergrund | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| O : mündliche Offenbarung | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P : Zwischenliteratur | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | | | | | | | | | | | | | | | | |