

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 514 641 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92104516.7**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 4/02, C23C 4/08**

22 Anmeldetag: **16.03.92**

30 Priorität: **22.05.91 DE 4116639**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.11.92 Patentblatt 92/48

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **SIGRI GREAT LAKES CARBON GmbH**
Rheingastrasse 182
W-6200 Wiesbaden 1(DE)

72 Erfinder: **Wohletz, Bernd**
Brachfeldstrasse 2
W-8901 Meitingen(DE)

54 **Verfahren zum Beschichten eines faserverstärkten Kunststoffkörpers.**

57 Für das Aufbringen eines festhaftenden, widerstandsfähigen metallischen oder keramischen Belages auf aus verstärkenden Fasern und einer Kunstharzmatrix bestehenden Körpern durch ein thermisches Spritz- oder ein galvanisches Auftragsverfahren wird der Körper mit einem Metalldraht umwickelt, der Draht mittels Kunstharzes fest mit der Oberfläche des faserverstärkten Körpers verbunden, die Oberfläche des so erhaltenen, umwickelten Körpers in einer solchen Weise bearbeitet, daß freiliegende, saubere, metallische Oberflächen entstehen, über die beim thermischen Spritzen oder galvanischen Auftragen die aufgetragenen Schichten durch chemische Bindungen verankert werden.

EP 0 514 641 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen eines aus mindestens einer Schicht bestehenden festhaftenden widerstandsfähigen Belages auf die Oberfläche eines aus einem Verbundwerkstoff aus faserverstärkenden Fasern und einer Kunststoffmatrix bestehenden, mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körpers.

5 Durch Verwendung von faserverstärkten Kunststoffen können im Maschinen-, Fahrzeug- und Anlagenbau erhebliche Vorteile erzielt werden. Faserverstärkte Kunststoffe sind bei guter Korrosionsbeständigkeit im allgemeinen leichter als Metalle und haben bei entsprechender Auslegung mindestens gleich gute gewichtsbezogene mechanische Eigenschaften. Diese Vorteile fallen bei schnell bewegten Teilen wie z.B. Wellen, Walzen, Rollen, Stößeln, Hebeln oder Propellern etc. besonders ins Gewicht.

10 Aus Metallen bestehende, schnelldrehende Walzen, z.B. für Papier-, Folienherstellungs- und -Verarbeitungs- oder Druckmaschinen sind wegen ihrer großen Masse erheblichen Fliehkräften ausgesetzt, die Trägheits- und damit die Antriebskräfte sind vergleichsweise groß und an den Massenausgleich werden hohe Anforderungen gestellt. Man verwendet deshalb heute für diesen Zweck Walzen aus faserverstärktem Kunststoff, insbesondere aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff, die bei gleicher Steifigkeit und verbesserter Formbeständigkeit eine wesentlich kleinere Masse als Walzen aus Metall haben (DE-GM 83 22 639).

15 Auch im Anlagen- und Behälterbau ist es vorteilhaft, sich der hohen Zug- und Biegefestigkeit, der ausgezeichneten Torsionssteifigkeit sowie der Korrosionsbeständigkeit der im Vergleich zu Metallen oder keramischen Werkstoffen leichteren faserverstärkten Kunststoffe zu bedienen.

20 Beim Einsatz für Förder- oder Transportvorgänge bzw. bei der Beaufschlagung mit relativ zu Oberflächen bewegten Stoffen erweisen sich die Oberflächen von faserverstärkten Kunststoffen jedoch häufig als zu wenig widerstandsfähig. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, die Oberflächen zur Verminderung von Abrasionserscheinungen und der Vermeidung von Produktverunreinigungen mit einem widerstandsfähigen Metall durch galvanisches Auftragen zu beschichten (DE-GM 84 06 019). Die Qualität so aufgetragener Schichten befriedigt indessen in vielen Fällen wegen zu geringer Haftfestigkeit nicht. Nach einem anderen 25 Verfahren (GB 887,366) werden Formkörper aus härtbaren Kunststoffen wie Formaldehydharzen durch Flammsspritzen mit Überzügen aus Metallen oder Legierungen versehen, die diese Teile gegen Stoß- und Schlagbeanspruchungen widerstandsfähig machen sollen. Dieses Verfahren ist nach heutigem Stand der Technik umständlich und aufwendig, die Haftfestigkeit der Schichten genügt besonders bei dynamischer Beanspruchung heutigen Anforderungen nicht und die Wahl der Materialien, die aufgespritzt und kombiniert 30 werden können, ist beschränkt. Um genügend festhaftende Schichten zu erhalten, müssen nämlich spezielle Bedingungen eingehalten werden. Das Material für die erste Schicht ist nicht frei wählbar. Sein Schmelzpunkt muß 400 °C über dem Zersetzungspunkt des Kunststoffs liegen und sein thermischer Ausdehnungskoeffizient muß größer als der des Kunststoffs sein. Außerdem ist es Bedingung, daß das Material, aus dem die zweite Schicht aufgebaut werden soll, einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten hat, 35 als die zuvor aufgetragene erste Schicht, was schon auf eine schlechte Haftung der ersten Schicht auf ihrer Unterlage schließen läßt. Die zu beschichtenden Kunststoffteile können Füllstoffe wie Kokspulver, Graphit, Holzmehl, Gesteinsmehl, Quarzpulver, Papier- oder Textilschnitzel enthalten, die möglicherweise zur Erniedrigung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten dienen sollen. Eine Mitwirkung dieser Füller bei der Verankerung der aufgespritzten Metalle auf der Kunststoffoberfläche ist in der Literaturstelle nicht angedeutet und wegen der stofflichen Unterschiede zwischen den Füller- und den Schichtmaterialien nicht möglich. 40

Mit dem Aufbringen von Schutzschichten auf aus Kunstharz, Füllstoffen und/oder Fasern hergestellten Kunststoffteilen durch Flammsspritzen befaßt sich auch die schweizerische Patentschrift 538 549. Danach können zwar nach dem Flammsspritzverfahren Schutzschichten aufgebracht werden, aber diese Schichten haben eine ungenügende Haftfestigkeit oder es treten verfahrensbedingt irreparable Beschädigungen der 45 Oberfläche des Trägerwerkstoffes, insbesondere der verstärkenden Fasern auf. Zur Lösung der Probleme wird deshalb auf den faserverstärkten Grundkörper erst eine Zwischenschicht aus einem Gewebe oder Geflecht und einem Kunstharz aufgebracht, die als Haftgrund und Puffer beim Flammsspritzen dient. Die aufgespritzten Teilchen dringen zwischen die einzelnen Gewebeporen ein und erzielen damit eine tiefe Verankerung. Auch dieses Verfahren ist technisch nicht befriedigend und zudem aufwendig, weil die 50 Herstellung der Zwischenschicht nur mit Stoffen möglich ist, die in Gewebe- oder Geflechtform zugänglich sind, die Verarbeitung von Geweben und Geflechten teurer Handarbeit oder spezieller technischer Einrichtungen bedarf und die Gewebe oder Geflechte der Oberfläche des Grundkörpers genau angepaßt werden müssen, was insbesondere bei in sich geschlossenen Oberflächen wegen des Auftretens von Stößen oder Überlappungen problematisch ist. Diese gewebehaltige Schicht dient beim Flammsspritzen als thermische 55 Barriere. Sie unterliegt deshalb hohen inneren, durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Kunstharzmatrix und Gewebematerial bedingten Spannungen, die bei einigermaßen gut haftender aufgespritzter äußerer Schicht zu inneren Defekten und Delaminierungen im Unterkörper führen können. Aber auch die Haftung der aufgespritzten Schicht läßt trotz Verbesserungen gegenüber dem Stand

der Technik zu wünschen übrig, da beim Flamspritzen die heißen Teilchen in allen Fällen zunächst auf eine Oberfläche aus Kunstharz auftreffen, das sich dabei mehr oder weniger zersetzt und wie Versuche inzwischen gezeigt haben, eine direkte chemische Verbindung des Spritzguts mit entsprechend ausgewähltem Gewebe- oder Geflechtmaterial verhindert.

5 In der Patentschrift DE 35 27 912 ist ein anderes Verfahren zum Beschichten von kohlenstoffaserverstärkten Kunststoffkörpern mit Metallen beschrieben. Eine gute Haftung der Schutzschicht wird hier durch Anwendung des Plasmaspritzverfahrens in Verbindung mit einer C-faserverstärkten Substratoberfläche auf Basis Phenolformaldehydharz erzielt. Dieses Verfahren hat zwar Eingang in die industrielle Praxis gefunden, die Haltbarkeit von nach diesem Verfahren hergestellten Schichten befriedigt jedoch auch nicht vollständig.
10 Bei starken mechanischen Belastungen wie beim Zuschneiden, beim Schleifen auf Endmaß, unter stoßartiger Belastung oder auch langer betrieblicher Beanspruchung treten noch immer Delaminierungen der Beschichtung auf.

Der Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 zu schaffen, bei dem die Wahl des verwendeten Matrixkunstharzes und die Wahl der für eine Beschichtung infrage kommenden Stoffe keinen Einschränkungen unterliegt, die Herstellung eines beschichtungsfähigen sowie eines beschichteten Verbundkörpers einfach ist und Schichten mit wesentlich verbesserter Haftfestigkeit herstellbar sind.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale der Patentansprüche 1 und 2 gelöst.

Wesentlich für die Erfindung sind folgende, zusammenwirkende Faktoren:

- 20 1. Ein mit einem Draht oder einem Band umwickelbarer Grundkörper aus faserverstärktem Kunststoff, insbesondere eine Walze, Rolle oder ein Rohr ist mit mindestens einer Lage aus auf den Grundkörper gewickeltem Draht umgeben, wobei der Draht seinerseits von einem Kunstharz umgeben ist, das eine gute Haftung auf dem Draht und auf dem Grundkörper hat. Damit ist der Draht sehr gut auf dem Grundkörper verankert.
- 25 2. Die radial nach außen weisende Oberfläche der Kunstharz-Drahtschicht des umwickelten Grundkörpers wird mindestens so weit und in einer Weise abgetragen, daß einerseits an den Drähten in Richtung der späteren Beschichtung weisende, saubere Metalloberflächen entstehen, andererseits aber die Drähte weiterhin fest auf dem Grundkörper verankert bleiben.
- 30 3. Die auf diese Oberfläche mit Hilfe eines thermischen Spritzverfahrens oder auf galvanischem Wege aufgebrachte erste Schicht findet ihre Verankerung an und in den freigelegten Oberflächenanteilen der aufgewickelten Drähte, die auf ihren nicht freigelegten Seiten fest über das Kunstharz mit dem Grundkörper verbunden sind. Die Verankerung der thermisch aufgespritzten oder galvanisch aufgetragenen Schicht wird durch eine chemische Bindung mit den über das Kunstharz auf dem Grundkörper verankerten Drähten bewirkt. Wesentlich für eine befriedigende Ausbildung einer solchen Bindung ist das
35 Fehlen einer die nach außen weisenden Drahtoberflächen bedeckenden Kunstharzhaut. Versuche haben ergeben, daß auch die Haftung der thermisch aufgespritzten Schicht drastisch verschlechtert ist, wenn die heißen Partikel erst eine Kunstharzhaut durchschlagen müssen, ehe sie die Oberflächen der über das Kunstharz verankerten oder in das Kunstharz eingebetteten Drähte erreichen oder wenn sie gar nur mechanischen Halt in der Kunstharzschicht bekommen. Einer Haftung hinderlich sind auch thermische
40 Zersetzungsprodukte, die beim Aufprall der heißen, geschmolzenen Beschichtungspartikel auf eine Kunstharzoberfläche entstehen. Im Gegensatz zu allen bisher bekannten Verfahren ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Verankerung der thermisch aufgespritzten Schicht in der Kunstharzunterlage nicht mehr notwendig.

Der Grundkörper aus faserverstärktem Kunststoff ist bevorzugt eine Walze, Rolle oder ein Rohr. Die
45 Erfindung ist jedoch nicht auf diese Formen beschränkt, sondern erstreckt sich auf alle mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körper.

Matrixwerkstoff für die verstärkenden Fasern können alle Kunstharze sein, aus denen Körper der oben beschriebenen Gestalt mit ausreichender Form- und Temperaturstabilität hergestellt werden können. Insbesondere sind dies die duroplastischen Harze wie Phenolformaldehyd-, Epoxid- oder Polyesterharze. Es sind
50 aber auch thermoplastische Harze wie z.B. Polypropylen, Polyamide oder Polycarbonate geeignet. Als verstärkende Fasern werden vor allem Kohlenstoffasern, wobei in diesen Begriff Graphitfasern eingeschlossen sein sollen, Glasfasern und Aramidfasern verwendet. Wo es sinnvoll ist, können auch andere Fasern, z.B. Mineralfasern wie Basaltfasern oder Steinwolle, Metallfasern und carbidische Fasern wie SiC-Whisker eingesetzt werden. Die Fasern können als Kurzschnitt- oder Stapelfasern, in Form von Geweben, Geflech-
55 ten, Gewirken oder anderen textilen Gebilden zwei oder dreidimensionaler Art oder als Endlosfasern in den Kunstharzkörper eingebunden sein.

Der als Haftvermittler für die thermisch aufgespritzte oder galvanisch abgeschiedene Schicht fungierende Draht wird durch Wickeln aufgebracht. Zweckmäßigerweise bedient man sich dabei einer der in der

industriellen Praxis bekannten Wickelmaschinen, mit denen die Wickeldichte, d.h. der Abstand der Drähte auf dem Grundkörper nach dem Bewickeln, die Drahtspannung und der Wickelwinkel eingestellt werden können. Das Kunstharz, mit dem der Draht auf dem Grundkörper verankert wird, kann vor dem oder während des Wickelvorganges aufgebracht werden. Vor dem Wickeln wird es entweder in dünner Schicht
 5 z.B. mittels eines Pinsels, einer Spachtel oder durch Spritzen auf den gereinigten, entfetteten und gegebenenfalls auf bestimmte Maße vorbereiteten Grundkörper aufgetragen. Das Auftragen während des Wickelns geschieht in der Regel durch den Draht selbst, der als Träger für das Kunstharz dient, nachdem er durch ein Harzbad geleitet worden ist. Das verwendete Kunstharz kann das gleiche wie das Matrixharz des Grundkörpers oder ein anderes sein, das den Bedingungen einer guten Verbindung zum Grundkörper
 10 und einer guten Haftung auf dem Draht gleichermaßen entspricht. Insbesondere kommen hier Phenolformaldehyd-, Epoxid- und Polyesterharze sowie Thermoplastharze infrage, deren Wärmebelastbarkeit derjenigen der genannten härtbaren Kunstharze ähnlich ist.

Der Grundkörper wird in den meisten Fällen vor dem Wickelprozeß durch Schleifen oder ein spanabhebendes Verfahren auf genaue Außenabmessungen der zu bewickelnden Oberflächen bearbeitet, damit im
 15 mit der thermisch durch Spritzen oder galvanisch aufgetragenen Schicht versehenen, fertig bearbeiteten Körper Schichten gleichmäßiger Stärke vorliegen. Dies ist besonders für die Erzielung einer gleichmäßigen Fliehkraftverteilung bei rotierenden Körpern von Vorteil. Wo keine so hohen Anforderungen an die Maßhaltigkeit der verschiedenen Schichten und/oder an die Außenabmessungen des fertigen Körpers gestellt werden, kann die Bearbeitung des Grundkörpers weniger genau durchgeführt werden oder entfallen.

Vor Beginn des eigentlichen Wickelvorgangs wird der Draht an einer Seite des Grundkörpers z.B. durch Anbinden oder Festklemmen befestigt, damit eine gewisse Drahtspannung und eine genaue Führung des Drahtes gewährleistet ist. Im allgemeinen wird der Draht so aufgewickelt, daß sich im aufgewickelten Zustand benachbarte Drähte praktisch berühren, d.h. daß der Abstand allenfalls der an ihnen haftenden, dünnen Kunstharzhaut entspricht. Die Drähte können aber auch so aufgewickelt werden, daß benachbarte
 25 Drähte im aufgewickelten Zustand einen gewissen Abstand, der ca. 3 mm nicht überschreiten sollte, haben.

Diese Ausführungsform wird dann gewählt, wenn der mit der thermisch aufgetragenen Schicht versehene Körper eine entsprechend strukturierte Oberfläche haben soll. Rautenförmige Oberflächenstrukturen erhält man z.B., wenn der Draht zweilagig im Winkel, d.h. mit sich kreuzenden Drähten aufgewickelt wird. Für den überwiegenden Teil der Anwendungsfälle reicht eine einlagige Wickelschicht aus. Die Erfindung ist
 30 jedoch nicht auf diese Ausführungsform beschränkt. Der Draht kann auch in mehreren Lagen übereinander aufgewickelt sein, wobei in diesem Falle auch Drähte unterschiedlichen Materials oder verschiedener Durchmesser eingesetzt werden können.

Der Draht kann mit geringer oder auch mit hoher Vorspannung aufgewickelt werden. Die Anwendung einer hohen Vorspannung ist z.B. dann vorteilhaft, wenn wie bei schnellrotierenden Walzen, an die
 35 Formstabilität unter dynamischer Belastung hohe Anforderungen an den Formkörper gestellt werden. Die Grenze der angewendeten Vorspannung ist einerseits bei dünnen Drähten durch deren Eigenzugfestigkeit und bei starken Drähten durch die Härte der Oberfläche und die Druckfestigkeit des Grundkörpers gegeben. Der verwendete Draht soll einen Durchmesser von mindestens 0,05 mm und höchstens 2,0 mm haben. Besonders bevorzugt sind Drahtstärken von 0,1 bis 0,2 mm. Unter dem Begriff Draht sind im Sinne
 40 der Erfindung auch schmale Metallbänder mit einer Breite von maximal 10 mm und einer Stärke von maximal 2 mm zu verstehen. Ihre Verwendung ist dann vorteilhaft, wenn als Unterlage zum thermischen Beschichten eine möglichst große metallische Fläche zur Verfügung stehen soll.

Bezüglich der stofflichen Zusammensetzung entspricht der zum Aufwickeln verwendete Draht den metallischen Materialien, aus denen die thermisch aufgespritzten Schichten bestehen können. Es können
 45 Metalle wie Nickel, Chrom, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Titan, Silicium, Aluminium, Kupfer, Zink oder Legierungen eines dieser Metalle sein. Für eine galvanische Beschichtung werden Drähte aus Nickel, Chrom, Eisen, Aluminium, Kupfer oder Zink eingesetzt.

Es ist im allgemeinen zweckmäßig, die Drähte vor ihrer Verwendung von Oberflächenverunreinigungen, speziell von Ölen, Fetten oder Schichten zu reinigen. Außerdem ist es zur Verbesserung der Haftung des
 50 Kunstharzes auf dem Draht in der Regel vorteilhaft, Drähte mit aufgerauten Oberflächen zu verwenden. Ein solches Aufrauen der Drahtoberflächen kann in bekannter Weise durch Ätzen, mechanische auf Reibung beruhende Verfahren oder durch Oxidieren geschehen.

Bei der Konzeption der gesamten Beschichtung wird von den Anforderungen an die thermisch aufgespritzte Schicht ausgehend ein Material ausgewählt, das eine gute Bindung mit dem Material der
 55 thermisch aufgespritzten Schicht ergibt und das sich als Draht gut über das vorgesehene Kunstharz auf dem Grundkörper verankern läßt. Es ist dabei nicht Bedingung, daß der im Kunstharz verankerte Draht aus dem gleichen Material wie die thermisch aufgespritzte Schicht besteht.

Nach Beendigung des Wickelprozesses wird der Draht wie zu Beginn des Wickelns wieder an dem

Grundkörper fixiert.

Der fertig gewickelte Körper wird, falls dies notwendig oder zweckmäßig ist, zunächst durch Abwischen oder Abkratzen, z.B. mit einer Spachtel, von überschüssigem, oberflächlich anhaftendem Harz befreit und dann, gegebenenfalls nach Umwickeln mit einer Trennfolie, einer Behandlung zum Aushärten des aufgebrachten Harzes zugeführt. Die Härtingsbedingungen richten sich nach dem aufgetragenen Kunstharzsystem und sind aufgrund der allgemein zugänglichen Gebrauchsanweisungen der Hersteller nach wenigen Vorversuchen festlegbar.

Nach dem Aushärten des Kunstharzes wird der mit Draht umwickelte Körper einer weiteren Oberflächenbehandlung zugeführt. Dieser Verfahrensschritt ist für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens zwingend erforderlich. Durch ihn wird die Voraussetzung geschaffen, daß eine gute chemische Bindung zwischen der thermisch aufgespritzten oder galvanisch abgeschiedenen Schicht und den Oberflächen des Drahtes erreicht wird, über die die Haftung dieser Schicht auf dem faserverstärkten Grundkörper vermittelt wird. Voraussetzung dafür ist das Entfernen der die Drahtoberflächen zunächst bedeckenden Kunstharzhaut und das Freilegen von metallischen Angriffsflächen. Dies geschieht durch mechanischen Abtrag oder durch chemische Löse- oder Ätzverfahren. Als mechanische Verfahren sind neben den spanabhebenden Verfahren vor allem Schleifen oder Sand- bzw. Pulverstrahlen vorteilhaft. Wenn die dabei erhaltenen Drahtoberflächen zu glatt sind, können sie z.B. durch Ätzen mit Säuren oder Laugen aufgeraut werden. Unter dem Begriff "chemische Bindung" werden im Sinne der Erfindung alle Arten der chemischen Bindungen, wie ionogene, kovalente, metallische oder koordinative Bindungen verstanden. Bei dieser Bearbeitung kann der Flächenanteil der metallischen Oberflächen, die für das thermische Spritzen oder das galvanische Auftragen zur Verfügung stehen sollen, durch die Stärke der abgetragenen Schicht eingestellt werden. Bei nur geringem Abtrag, d.h. wenn, gemessen am annähernd kreisförmigen Querschnitt des Drahtes die gedachte, die Abtragshöhe markierende Sekante eine geringe Größe hat, befinden sich zwischen den Drahtwicklungen noch beträchtliche Oberflächenbereiche aus Kunstharz und die zur Verfügung stehende metallische Oberfläche ist vergleichsweise klein. Wenn durch den Abtrag die gedachte Sekante zum Durchmesser des Drahtes wird, steht die maximal mögliche metallische Oberfläche zur Verfügung. Bei dicht gewickelten Drähten ist dann, abgesehen von den die Drähte bedeckenden dünnen Kunstharzhäuten, die ganze Oberfläche metallisch. Der letztgenannte Zustand kann auch erreicht werden, wenn der Grundkörper mit einem metallischen Band umwickelt wird. Eine große metallische Oberfläche erhält man auch, wenn der Draht aus einem im Vergleich zum ausgehärteten Kunstharz sehr harten oder zähen Metall besteht und das Freilegen der blanken metallischen Oberflächen durch Pulverstrahlen geschieht. In diesem Fall wird das Kunstharz aus den zwischen den Drahtwicklungen befindlichen Zwickeln herausgestrahlt und es bleiben die Drahtkonturen im wesentlichen erhalten. Die Einstellung des tatsächlich verwendeten Oberflächenanteils wird vom Anwender des Verfahrens den Erfordernissen der gestellten Beschichtungsaufgabe gemäß auf der Basis von Vorversuchen vorgenommen.

Wenn an die Maßhaltigkeit der beschichteten Teile sehr hohe Anforderungen gestellt werden, ist es vorteilhaft, die Oberfläche des Walzenrohlings beim Freilegen der metallischen Oberflächen vor dem Beschichten bereits auf Maß und auf eine glatte Oberfläche zuzuschleifen. Die danach thermisch aufgespritzten oder galvanisch abgeschiedenen und evtl. zusätzlich aufgetragenen Schichten haben dann einen gleichmäßigeren Schichtaufbau und eine gleichmäßigere Schichtdicke und sie lassen sich dann mit geringem Aufwand auf die geforderte Oberflächengüte und, falls noch erforderlich, auf die geforderten Maße bringen.

Auf den wie im vorstehenden beschrieben vorbereiteten faserverstärkten, mit Metalldraht umwickelten Kunstharzkörper wird nach einer Reinigung von oberflächlich anhaftenden Verunreinigungen wie Staub oder einem Ölfilm, mittels eines der in der Technik wohl bekannten thermischen Spritzverfahrens mindestens eine Schicht aufgespritzt. Als Auftragsverfahren kommen vor allem das Flammgespritzen und das Plasmaspritzen unter Einschluß der Variante des Vakuumplasmaspritzens in Frage. Welches der gleichermaßen geeigneten Verfahren verwendet wird, hängt von den Gegebenheiten des Anwenders und von der Aufgabenstellung ab.

Die freigelegten metallischen Oberflächenanteile können auch der Haftgrund für galvanische Beschichtungen, die im übrigen nach den allgemein bekannten Methoden hergestellt werden, sein. Je nach Ausdehnung und Struktur der blanken metallischen Oberflächenanteile kann so auf galvanischem Wege eine Vielzahl von metallischen Oberflächenstrukturen erzeugt werden, von denen im folgenden beispielhaft einige beschrieben werden:

- in Umfangsrichtung spiralförmig verlaufende, metallbeschichtete Stege, die durch zu ihnen parallel verlaufende, tiefer liegende, aus Kunstharz bestehende Strukturen getrennt sind,
- geschlossene metallische, beschichtete Oberflächen mit in Umfangsrichtung spiralförmig verlaufenden Erhebungen,
- metallbeschichtete geschlossene, glatte Oberflächen.

Entsprechende Oberflächenstrukturen können, in allerdings nicht so ausgeprägter Form auch beim thermischen Spritzbeschichten erhalten werden.

Als Spritzgut können alle Stoffe, die im vorstehenden als Material für die Drahtwickelschicht aufgeführt worden sind, verwendet werden. Es sind Metalle wie Nickel, Chrom, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Titan, Silicium, Aluminium, Kupfer, Zink oder Legierungen eines dieser Metalle. Außerdem finden noch keramische Stoffe wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid oder eine Kombination von Siliciumkarbid mit Silicium Verwendung. Die Auswahl des jeweils eingesetzten Stoffes richtet sich nach dem vorgegebenen Verwendungszweck. Durch letzteren ist auch die Oberflächenstruktur des Körpers und die auf das thermische Beschichten folgende Nachbehandlung der Oberfläche festgelegt. Wo es nur auf Abrasionsfestigkeit ankommt oder einfache Auflage- oder Umlenkfunktionen wie z.B. bei Förder- und Walzenbändern zu erfüllen sind, kann auf eine weitere Bearbeitung verzichtet werden. Bei Anwendungen, bei denen es auf Maßhaltigkeit und hohe Oberflächengüte ankommt, wie z.B. bei Druck-, Farbauftrags-, Umlenk- oder Transportwalzen bei der Papier- oder Folienherstellung oder -Verarbeitung ist eine nachfolgende Bearbeitung durch spanabhebende Bearbeitungsverfahren, durch Schleifen, Polieren oder Läppen erforderlich.

Für manche Einsatzzwecke ist es notwendig, Körper mit einem mehrschichtigen Belag auf dem kunstharzhaltigen Grundkörper herzustellen. Dies kann z.B. der Fall sein, wenn außen eine duktile Oberfläche gefordert wird, die sich auf einer harten, zähen Unterlage abstützt oder verallgemeinert, wenn die aufgetragene Grundsicht allein dem vorgesehenen Verwendungszweck nicht genügt und durch das Aufbringen weiterer Schichten erst die geforderten Eigenschaften der Beschichtung bezüglich Härte, Rauigkeit, Haftfähigkeit, Porosität, elektrischer Leitfähigkeit, Oberflächenstruktur etc. erreicht werden können. In diesen Fällen ist es möglich, auf die erste thermisch aufgespritzte Schicht nach an sich bekannten und in der Praxis erprobten Verfahren weitere Schichten aufzutragen. Dies kann durch Fortsetzen des Auftrags mit thermischen Spritzverfahren oder, falls die Grundsicht elektrisch leitend ist, auch auf galvanischem Wege geschehen. Auf diese Weise können mehrere Schichten übereinander aufgebracht werden, wobei das verwendete Auftragsverfahren von Schicht zu Schicht gewechselt werden kann. Die schichtweise übereinander aufgetragenen Materialien gehören in der Regel unterschiedlichen Stoffen an. Sie können aber auch stofflich gleich sein.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen auf der Hand. Durch seine Variabilität ermöglicht es eine Anpassung an eine Vielzahl von technischen Problemstellungen auf einfachem Wege. Es ist nunmehr möglich, auf mit Fasern verstärkten Kunstharzkörpern ohne größeren Aufwand durch ein thermisches Spritz- oder ein galvanisches Auftragsverfahren Oberflächenbeschichtungen mit gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbesserter Haftfestigkeit und mechanischer Stabilität zu schaffen. Das Aufbringen galvanisch abgeschiedener Schichten war bis jetzt nur nach einer vorhergegangenen thermischen Spritzbeschichtung mit Metallen möglich. Die früher existenten Haftungsprobleme zwischen der thermisch aufgespritzten Schicht und dem faserverstärkten Kunstharzkörper, die

1. aus der Wirkung stark unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem faserverstärkten Kunstharzkörper und dem thermisch aufgespritzten Beschichtungsmaterial und
2. aus der Bildung von Zersetzungsprodukten des Kunstharzes während des thermischen Spritzens sowie
3. aus dem Entstehen eben solcher Zersetzungsprodukte beim thermischen Spritzen oder/und dem Vorhandensein einer Kunstharzzwischenschicht zwischen zusätzlich auf den faserverstärkten Kunstharzkörper aufgetragenen Schichten, die eine bessere Haftung der aufgespritzten Schichten bewirken sollten und der thermisch aufgespritzten Schicht

herrührten, sind für das thermische Aufspritzen der Schichten und für die Beanspruchung dieser Schichten im laufenden Betrieb praktisch bedeutungslos geworden. Die Unempfindlichkeit und die gute Haftfähigkeit der Beschichtung erkennt man daran, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtete Körper ohne Abplatzen von Teilen der Schicht mit mechanischen Trennwerkzeugen geschnitten werden können und daß die Beschichtung Schlagbeanspruchungen beim Hantieren und im Betrieb ohne Beschädigungen gewachsen ist. Das Aufbringen und Präparieren der verfahrensnotwendigen, die verbesserte Haftfähigkeit bedingenden Schicht auf dem faserverstärkten Grundkörper kann mit geringem Aufwand unter Verwendung allgemein gebräuchlicher maschineller Einrichtungen wie Wickelmaschinen rationell ausgeführt werden. Eine Schädigung außenliegender Verstärkungsfasern durch auftreffende Partikel beim thermischen Spritzen kann ausgeschlossen werden. Der Anwender des Verfahrens ist in der Wahl der Harzmatrices für die Verstärkungsfasern und der Materialien für die aufzubringenden Schichten in weiten Grenzen frei.

Die Erfindung wird durch die folgenden Ausführungsbeispiele erläutert. Sie ist jedoch nicht auf die Ausführungsformen der Beispiele beschränkt.

1. Eine 2000 mm lange hohlzylindrische Walze mit einem Innendurchmesser von 90 mm aus mit

Kohlenstoffendlosfasern verstärktem Phenolformaldehydharz, die durch Aufwickeln eines mit Phenolformaldehydharz getränkten Kohlenstoffadens auf einen zylinderförmigen Dorn in einer Vielzahl von Lagen, Aushärten des Harzes und Entformen hergestellt worden war, wurde auf einer Drehbank auf das Durchmesseraußenmaß von 100 mm zugeschliffen. Die so vorbereitete Walze wurde auf eine numerisch gesteuerte zweiachsige Wickelmaschine gespannt und zum Entfernen von störenden Oberflächenverunreinigungen mit ölnebelfreier Preßluft abgeblasen sowie mit Aceton entfettet. Danach wurde mit einem Pinsel ein Phenolformaldehydharz (Typ DW 247, Fa. Bakelite, mit 5% p-Toluolsulfonsäure als Härter, Viskosität 500 bis 1000 mPa · s) in dünner Schicht aufgetragen und zur Erzeugung einer gleichmäßig starken Schicht mit einer Ziehklinge abgezogen. Für den nun folgenden Wickelprozeß wurde ein Nickeldraht (98 % Nickel) mit einem Durchmesser von 0,2 mm verwendet. Dieser Draht wurde in einer Bohrung am äußersten Rand der Walze durch Verknoten fixiert und sodann mit einer Walzendrehzahl von 150 min⁻¹ bei einem Vorschub von 0,2 mm pro Walzenumdrehung unter einer Vorspannkraft von 6 N einlagig aufgewickelt. Am Ende des Wickelprozesses wurde der Draht mit einer Schraubklemme unter Fortbestehen der Spannkraft fixiert, die Walze aus der Wickelmaschine herausgenommen und das aufgebrachte Kunstharz bei Raumtemperatur 24 Stunden vorgehärtet. Das Endhärten erfolgte danach in einem Umlufttrockenschrank unter folgendem Temperaturprogramm:

Aufheizen auf 120 °C, 2 Stunden,

Halten auf 120 °C, 1 Stunde,

Abkühlen auf Raumtemperatur ohne Zwangskühlung.

Die Walze mit der aufgewickelten und durch ausgehärtetes Kunstharz auf ihrer Oberfläche fixierten Nickeldrahtschicht wurde auf einer Schleifmaschine mit Diamantscheibe um ca. 100 µm im Durchmesser abgeschliffen und ihre äußere Oberfläche durch Abblasen mit ölnebelfreier Preßluft entstaubt. Auf die so vorbereitete Mantelfläche der Walze wurde durch Plasmaspritzen unter Anwendung von auf diesem Gebiet der Technik üblichen Bedingungen eine Schicht aus einer Nickel/Chrom-Legierung (80 Gew.-% Nickel, 20 Gew.-% Chrom) aufgebracht. Nach der Spritzbehandlung wurden die Spitzen und Grate der aufgebrachten Beschichtung durch Bürsten mit einer Drahtbürste abgetragen und eine glatte Oberfläche erhalten.

2. Auf einer Wickelmaschine wurde auf einen Dorn von 90 mm Durchmesser ein durch ein Bad eines Epoxidharzes (Bakelite, L 20), Viskosität 800 bis 1000 mPa · s geleitetes Kohlenstoffasergroßkabel aus 40 000 Filamenten bis zu einer Schichtstärke von 10,3 mm gewickelt. Die Länge des Wickelkörpers betrug 2000 mm. Die Oberfläche des Wickelkörpers wurde mit einer Trennfolie umwickelt und der Körper in einem Umlufttrockenschrank mit folgendem Härtezyklus ausgehärtet:

Aufheizen auf 80 °C, 1 Stunde,

Haltezeit bei 80 °C, 10 Stunden,

Aufheizen von 80 °C auf 130 °C, 1 Stunde,

Haltezeit bei 130 °C, 10 Stunden,

Abkühlen ohne Zwangskühlung.

Die so erhaltene Walze wurde dann auf einer Schleifmaschine mit Diamantschleifscheibe auf einen Durchmesser von 99,9 mm abgeschliffen. Danach wurde die Walze zum Aufwickeln des Drahtes in eine in der industriellen Technik gebräuchliche numerisch gesteuerte zweiachsige, Technik gebräuchliche numerisch gesteuerte zweiachsige, mit einer Fadenspannungsanlage ausgerüstete Wickelmaschine eingespannt und ihre Oberfläche durch Abblasen mit ölnebelfreier Preßluft und Entfetten durch Abreiben mit Aceton gereinigt. Zum Beschichten wurde ein Nickeldraht, 98 % Nickel, Durchmesser 0,2 mm verwendet. Nach dem Festlegen des Drahtes auf der Walze, das in gleicher Weise wie in Beispiel 1 geschah, wurde der Draht unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied aufgewickelt, daß der Draht in der Wickelapparatur nach der Fadenspannungsanordnung durch ein Bad aus Epoxidharz (Bakelite, L 20, Viskosität 800 bis 100 mPa · s) gezogen wurde. Die dabei vom Draht auf- und mitgenommene Menge an Kunstharz reichte für den Aufbau einer gut auf dem Grundkörper haftenden Kunstharz-Draht-Schicht aus. Nach der vollständigen Bedeckung des Wickelkörpers mit Draht und Festlegen des Drahtendes auf der Walze wurde der Körper nochmals der gleichen Härtingsbehandlung wie oben unter diesem Ausführungsbeispiel beschrieben, unterworfen. Danach wurde die Walze auf einer Schleifeinrichtung mit einer Diamantschleifscheibe auf ein Endmaß von 100,0 mm abgeschliffen. Nach dem Schleifen wurde die Walze zum Beschichten nach dem Flammgespritzverfahren in eine motorgetriebene Dreheinrichtung eingespannt, die ein Rotieren um die Längsachse der Walze ermöglichte. Vor Beginn des Spritzvorganges wurde die Oberfläche der Walze von anhaftenden Staubpartikeln mittels ölnebelfreier Preßluft gereinigt. Danach wurde die Mantelfläche der Walze mit einer 100 µm starken Schicht aus einer Legierung der Zusammensetzung 78 Gew.-% Nickel, 15 Gew.-% Chrom, 7 Gew.-% Eisen nach dem Flammgespritzverfahren unter in diesem Zweig der Technik üblichen Bedingungen beschichtet. Nach dem Beschichten

wurde die Walzenoberfläche mittels Stahlbürste durch Abtragen der Spitzen geglättet.

Die bei den Beschichtungen nach den Beispielen 1 und 2 erzeugten, thermisch aufgespritzten Schichten wurden mit Schichten gleicher Zusammensetzung verglichen, die ohne Verwendung einer haftvermittelnden Zwischenschicht mit thermischen Spritzbeschichtungsverfahren nach dem Stand der Technik hergestellt worden waren. Die angewendeten Testmethoden bzw. Beanspruchungsarten und die erhaltenen Testergebnisse sowie Beobachtungen sind aus der tabellarischen Übersicht zu ersehen.

Beanspruchungsart/ Testmethode	Beispiel 1	Vergleich	Beispiel 2	Vergleich
Abreißtest mit aufgeklebtem Stempel	Abreißen des Klebstoffs von der Ober- fläche der Beschichtung	Abreißen der Beschichtung von der Walzenober- fläche	Abreißen des Klebstoffs von der Ober- fläche der Beschichtung	einfache Trennung der Beschichtung von der Walzenober- fläche beim Abreißen
Schneiden bzw. Trennen des Körpers auf End- maß mittels diamantbesetzter Trennscheibe oder Bandsäge	Sauberer Schnitt, keine sich fort- setzenden Risse oder Abplatzungen	Sauberer Schnitt, bei 30 % der Körper von der Trenn- fläche im Winkel sich erstreckende Risse, bei 10 % der Körper Ab- platzungen	Sauberer Schnitt, keine sich fortsetzenden Risse oder Abplatzungen	Schnitt mit leichten (bis 0,5 mm tiefen) Aus- brüchen in der Schicht. Verstärkte Rißbildung an der Trenn- kante (45 % der Körper), bei 30 % der Körper Ab- platzungen

Diesen Beobachtungen und Ergebnissen muß noch hinzugefügt werden, daß Beschichtungen, wie sie in den Beispielen 1 und 2 vorgenommen wurden, jedoch ohne zuvor die haftvermittelnden Flächen der in die Kunstharzzwischenschicht eingebundenen Teilchen von Kunstharz zu befreien und zu säubern, nur Haftfestigkeiten von der Güte des Vergleichsbeispiels zu Beispiel 1 erreichen.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen in klarer Weise den durch die Erfindung bewirkten technischen Fortschritt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen eines aus mindestens einer Schicht bestehenden, festhaftenden, widerstandsfähigen Belages auf die Oberfläche eines aus einem Verbundwerkstoff aus verstärkenden Fasern und einer Kunststoffmatrix bestehenden, mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körpers, dadurch gekennzeichnet, daß
 - auf die äußere Oberfläche des mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körpers ein Metalldraht gewickelt und dort mit Kunstharz fixiert wird, der stofflich dem Material entspricht, das als Beschichtungsmaterial dient oder das sich mit dem als Beschichtungsmaterial dienenden Material chemisch zu verbinden imstande ist
 - die äußere Oberfläche der aus gewickeltem Metalldraht und Kunstharz bestehenden Schicht in einer Weise und soweit behandelt wird, daß in Richtung der späteren thermischen Beschichtung zeigende, kunstharzfreie, saubere, metallische Oberflächen entstehen
 - und daß das Material für die Erzeugung mindestens der ersten Schicht des Belages mittels eines thermischen Spritzverfahrens auf die so vorbereitete äußere Oberfläche der aus gewickeltem Metalldraht und Kunstharz bestehenden Schicht aufgespritzt wird.
2. Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - auf die äußere Oberfläche des mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körpers ein Metalldraht gewickelt und dort mit Kunstharz fixiert wird, der als Basismaterial zur galvanischen Abscheidung von mindestens einer Schicht dienen kann
 - die äußere Oberfläche der aus gewickeltem Metalldraht und Kunstharz bestehenden Schicht in einer Weise und soweit behandelt wird, daß in Richtung der späteren galvanischen Beschichtung zeigende, kunstharzfreie, saubere, metallische Oberflächen entstehen
 - und daß auf die kunstharzfreien, sauberen metallischen Oberflächen galvanisch eine Schicht aus der Gruppe der Metalle Nickel, Chrom, Kupfer, Zink aufgebracht wird.
3. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Draht so auf den mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körper aufgewickelt wird, daß sich die mit Kunstharz beschichteten Drahtwicklungen seitlich berühren.
4. Verfahren nach den Patentansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Draht auf den mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körper einlagig aufgewickelt wird.
5. Verfahren nach den Patentansprüchen 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Draht auf den mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körper mehrlagig übereinander aufgewickelt wird.
6. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Draht auf den mit einem Draht oder einem Band umwickelbaren Körper unter einer Vorspannung aufgewickelt wird.
7. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des Drahtes mindestens 0,05 mm und höchstens 2,0 mm beträgt.

8. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Durchmesser des Drahtes mindestens 0,1 und höchstens 0,2 mm beträgt.

- 5 9. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 3 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Draht und das für das thermische Spritzen zum Aufbringen des festhaftenden widerstandsfähigen
Belages verwendete Material aus einem der Metalle aus der Gruppe Nickel, Chrom, Vanadium,
Mangan, Eisen, Kobalt, Titan, Silicium, Aluminium, Kupfer, Zink, oder aus einer Legierung eines Metalls
10 aus dieser Gruppe besteht.

10. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 3 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
15 der Draht aus einem der Metalle aus der Gruppe Nickel, Chrom, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt,
Titan, Silicium, Aluminium, Kupfer, Zink oder aus einer Legierung eines Metalls aus dieser Gruppe und
das für das thermische Spritzen zum Aufbringen des festhaftenden, widerstandsfähigen Belages
verwendete Material aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid oder
Siliciumcarbid/Silicium besteht.

- 20 11. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 3 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
der äußere, festhaftende, widerstandsfähige Belag durch Flamspritzen aufgebracht wird,

12. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 3 bis 10,
25 dadurch gekennzeichnet, daß
der äußere, festhaftende, widerstandsfähige Belag durch Plasmaspritzen aufgebracht wird.

13. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 3 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß
30 auf die erste, thermisch aufgespritzte Schicht des festhaftenden, widerstandsfähigen Belages minde-
stens eine weitere Schicht thermisch aufgespritzt wird.

14. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 3 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
35 auf mindestens eine der thermisch aufgespritzten Schichten, sofern sie elektrisch leitfähig ist, eine oder
mehrere Schichten galvanisch abgeschieden wird/werden.

15. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß
40 der zu beschichtende, mit einem Draht oder einem Band umwickelbare Körper eine Matrix aus
Phenolformaldehydharz hat.

16. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß
45 der zu beschichtende, mit einem Draht oder einem Band umwickelbare Körper eine Matrix aus
Epoxidharz hat.

17. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß
50 der zu beschichtende, mit einem Draht oder einem Band umwickelbare Körper mit Kohlenstoffasern
verstärkt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 4516

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y, D A, D	DE-A-3 527 912 (SIGRI GMBH) * das ganze Dokument *	1, 2 9, 11, 12, 14, 15, 17	C23C4/02 C23C4/08

Y, D	FR-A-2 105 163 (BROWN, BOVERI & CIE) * Seite 2, Zeile 25 - Zeile 38 * * Seite 4, Zeile 29 - Zeile 36 * * Seite 5, Zeile 30 - Zeile 38 *	1, 2	

A	DE-A-3 726 372 (TOYOTA GOSEI CO., LTD.) * Seite 3, Zeile 58 - Zeile 62 *	1	

A	DE-A-3 825 200 (AEG ISOLIER- UND KUNSTSTOFF GMBH) * Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 49 *	1	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05 AUGUST 1992	Prüfer JOFFREAU P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
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 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	