



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.08.2001 Patentblatt 2001/32

(51) Int Cl.7: **C23C 8/32, C21D 1/76**

(21) Anmeldenummer: **00102360.5**

(22) Anmeldetag: **04.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Edenhofer, Bernd**
47533 Kleve (DE)
- **Lohrmann, Michael**
47533 Kleve (DE)

(71) Anmelder: **Ipsen International GmbH**
47533 Kleve (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring Patentanwälte**
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Lerche, Wolfgang**
47533 Kleve (DE)

(54) **Verfahren und Verwendung einer Vorrichtung zum Nitrocarburieren von Eisenwerkstoffen**

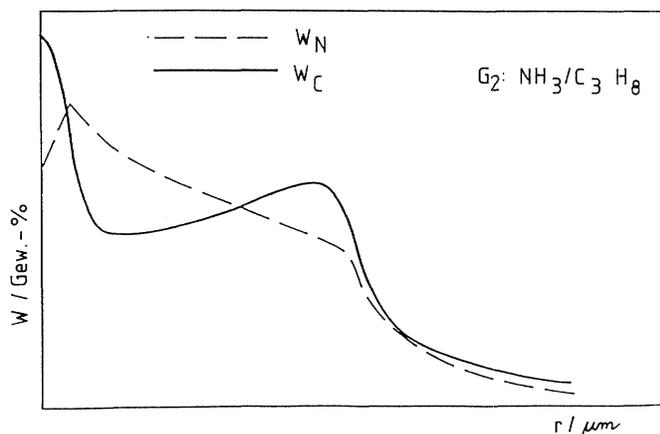
(57) Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre, insbesondere zum Nitrocarburieren von Eisenwerkstoffen.

Die Kohlungskennzahl K_C und die Nitrierkennzahl K_N des hierzu eingesetzten Reaktionsgases (G_2) sind voneinander abhängig. Dies hat zur Folge, dass die Kohlungskennzahl K_C bei vorgegebener Nitrierkennzahl K_N nur im beschränkten Maße veränderlich und insofern nur begrenzt zur Beeinflussung von Werkstückeigenschaften über die Kohlungskennzahl K_C nutzbar ist. Nachteilig ist ferner, dass die Kohlungskennzahl K_C bei den gewöhnlich eingesetzten Reaktionsgasen nicht ausreichend hohe Werte aufweist, so dass technische

Eigenschaften nicht im möglichen Umfang ausgenutzt werden können.

Um einen verbesserten Verschleiß- und Korrosionswiderstand der behandelten Werkstücke zu erzielen, wird bei einem Verfahren der voranstehend genannten Art durch geeignete Wahl der Nitrierkennzahl K_N und Kohlungskennzahl K_C eines ammoniakhaltigen Reaktionsgases (G_2) der in der Verbindungsschicht vorhandene Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt (w_N , w_C) der Randschicht der behandelten Werkstücke gezielt eingestellt, wobei zur Erzeugung eines verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehalts (w_C) in der Verbindungsschicht dem Reaktionsgas (G_2) Kohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

Fig.2



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre, insbesondere zum Nitrocarburieren von Eisenwerkstoffen. Die Erfindung bezieht sich ferner auf die Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

[0002] Zum Erzeugen von definierten Werkstückeigenschaften, wie etwa einer hohen Verschleißfestigkeit oder ausreichender Korrosionsbeständigkeit, werden metallische Werkstücke einer thermochemischen Wärmebehandlung unterzogen. Das Ergebnis der Wärmebehandlung ist etwa beim Nitrieren oder Nitrocarburieren die Anreicherung der Randschicht der Werkstücke mit Stickstoff und/oder Kohlenstoff, um hierdurch den Werkstücken die geforderten mechanischen und chemischen Eigenschaften an der Oberfläche und im Randbereich zu verleihen.

[0003] Beim Nitrieren, zum Beispiel in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre, erfolgt die Anreicherung der Randschicht mit Stickstoff dadurch, dass der in einem Reaktionsgas enthaltene Ammoniak (NH_3) bei Temperaturen von in der Regel über 500°C unter der katalytischen Wirkung der Oberfläche der zu nitrierenden Werkstücke in Stickstoff (N) und Wasserstoff (H) zerfällt. Hierbei wird an der Werkstückoberfläche das Ammoniakmolekül adsorbiert und stufenweise abgebaut, wodurch der benötigte Stickstoff in atomarer Form freigesetzt wird und zur Lösung im Eisen sowie zur Bildung von Eisennitrid (Fe_xN) zur Verfügung steht. Beim Nitrocarburieren findet darüber hinaus eine gleichzeitige Anreicherung der Randschicht mit Kohlenstoff statt. Atomarer Kohlenstoff (C) diffundiert dabei in analoger Weise durch die Werkstückoberfläche in die Randschicht ein.

[0004] Von besonderer Bedeutung hinsichtlich der geforderten Eigenschaften der behandelten Werkstücke ist der im Allgemeinen zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $30\ \mu\text{m}$ dicke äußerste Randschichtbereich, die sogenannte Verbindungsschicht, die beim Nitrieren oder Nitrocarburieren vorwiegend aus hexagonalem ϵ -Nitrid ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) und kubisch-flächenzentriertem γ -Nitrid (Fe_4N) besteht. Die Wahl der Prozessparameter Temperatur und Behandlungsdauer, jedoch vor allem die Zusammensetzung des verwendeten Reaktionsgases haben entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Verbindungsschicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich der Anteil der durch die Oberfläche in die Randschicht diffundierenden Elemente, etwa Stickstoff (N), Kohlenstoff (C) oder auch Sauerstoff (O) und Schwefel (S), bei gegebenen Prozessparametern Temperatur und Behandlungsdauer durch die Reaktionsgaszusammensetzung bestimmt wird.

[0005] Die durch den Quotienten des Partialdrucks von Ammoniak (p_{NH_3}) und der 1,5-fachen Potenz des Partialdrucks von Wasserstoff ($p_{\text{H}_2}^{3/2}$) gebildete Nitrierkennzahl $K_N = p_{\text{NH}_3} / p_{\text{H}_2}^{3/2}$ und die zum Beispiel durch

den Quotienten des Quadrats des Partialdrucks von Kohlenmonoxid (p_{CO}^2) und des Partialdrucks von Kohlendioxid (p_{CO_2}) gebildete Kohlungskennzahl $K_C = p_{\text{CO}}^2 / p_{\text{CO}_2}$ oder alternativ durch den Quotienten des Partialdrucks von Methan (p_{CH_4}) und des Quadrats des Partialdrucks von Wasserstoff ($p_{\text{H}_2}^2$) gebildete Kohluskennzahl $K_C = p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^2$ des Reaktionsgases geben Aufschluss über den in der Verbindungsschicht maßgeblich in Abhängigkeit von den Prozessparametern Temperatur und Behandlungsdauer sowie der Reaktionsgaszusammensetzung hervorgerufenen Gehalt an Stickstoff bzw. Kohlenstoff. So beläuft sich die Kohluskennzahl K_C bei einem im Hinblick auf einen optimierten Gehalt an ϵ -Nitrid üblicherweise zum Nitrocarburieren eingesetzten Reaktionsgas mit einer Zusammensetzung aus 50 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 50 Vol.-% Endogas auf Werte zwischen 1,5 und 2,5, wenn sich der Anteil an während des Nitrocarburierens umgesetztem Ammoniak in der Gasatmosphäre zwischen 15 Vol.-% und 40 Vol.-% bewegt. Bedeutend niedriger ist hingegen die Kohluskennzahl K_C bei einem Reaktionsgas mit einer Zusammensetzung aus 50 Vol.-% NH_3 , 45 Vol.-% N_2 und 5 Vol.-% CO_2 .

[0006] Wird das Nitrocarburieren mit einem Anteil an Kohlendioxid in der Gasatmosphäre zwischen 0 Vol.-% und 7 Vol.-% und einem Anteil an Ammoniak zwischen 0 Vol.-% und 40 Vol.-% durchgeführt, so nimmt die Kohluskennzahl K_C Werte zwischen 0 und 0,5 an. Aufgrund des durch die Formel:



beschriebenen Gleichgewichts der Komponenten Kohlenmonoxid (CO), Wasserdampf (H_2O), Kohlendioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) in der Gasatmosphäre, sind die Nitrierkennzahl K_N und die Kohluskennzahl K_C voneinander abhängig.

[0007] Dies hat zur Folge, dass die Kohluskennzahl K_C bei vorgegebener Nitrierkennzahl K_N nur im beschränkten Maße veränderlich und insofern nur begrenzt zur Beeinflussung von Werkstückeigenschaften nutzbar ist. Nachteilig ist ferner, dass die Kohluskennzahl K_C bei den gewöhnlich eingesetzten Reaktionsgasen nicht ausreichend hohe Werte aufweist, so dass die durch den Gehalt an Kohlenstoff in der Verbindungsschicht beeinflussten technischen Eigenschaften von metallischen Werkstücken, wie etwa die Verschleißfestigkeit oder die Korrosionsbeständigkeit, nicht im möglichen Umfang ausgenutzt werden können.

[0008] Der Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, ein Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke dahingehend weiterzubilden, dass sich ein verbesserter Verschleiß- und Korrosionswiderstand der behandelten Werkstücke erzielen lässt.

[0009] Diese Aufgabe ist bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch **gelöst**, dass durch geeignete Wahl der Nitrierkennzahl K_N

und Kohlenskennzahl K_C eines ammoniakhaltigen Reaktionsgases der in der Verbindungsschicht vorhandene Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt der Randschicht der behandelten Werkstücke gezielt eingestellt wird, wobei zur Erzeugung eines verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehalts in der Verbindungsschicht dem Reaktionsgas Kohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

[0010] Ein solches Verfahren macht sich die überraschende Erkenntnis zu Eigen, dass die bislang verfahrensbedingte Koppelung der Kohlenskennzahl K_C an die Nitrierkennzahl K_N durch das aufgrund der Zugabe von Kohlenwasserstoffen in das Reaktionsgas bewirkte zusätzliche Kohlenstoffangebot in der Gasatmosphäre aufgehoben wird. Durch die Zugabe von Kohlenwasserstoffen als Kohlenstoffspender lässt sich danach die Kohlenskennzahl K_C unabhängig von der Nitrierkennzahl K_N verändern. Dies hat zur Folge, dass sich vergleichsweise hohe Werte für die Kohlenskennzahl K_C in der Gasatmosphäre erreichen lassen. Indem der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt in der Verbindungsschicht verfahrensgemäß durch die Vorgabe der Kohlenskennzahl K_C und der Nitrierkennzahl K_N gezielt eingestellt werden, ist daher ein verhältnismäßig hoher Gehalt an Kohlenstoff in der Verbindungsschicht, der den Verschleiß- und Korrosionswiderstand signifikant verbessert, sichergestellt.

[0011] Als besonderes vorteilhaft hat sich herausgestellt, ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n} , vorzugsweise Ethylen (C_2H_4) oder Propylen (C_3H_6), zuzusetzen. Von Vorteil ist aber auch, gesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n+2} , vorzugsweise Ethan (C_2H_6) oder Propan (C_3H_8), zuzugeben. Denn durch thermische Spaltung der gesättigten Kohlenwasserstoffe während des Verfahrensablaufs können ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen.

[0012] Um eine determinierte Kohlenskennzahl K_C in der Gasatmosphäre zu gewährleisten, werden die Kohlenwasserstoffe zweckmäßigerweise während der gesamten Wärmebehandlung zugegeben. In alternativer Weiterbildung der Erfindung können die Kohlenwasserstoffe vorteilhafterweise auch nur während des Haltens auf einer bestimmten Temperatur, vorzugsweise einer Nitriertemperatur zwischen 500 °C und 700 °C, zugegeben werden. Im Hinblick auf eine bezüglich der geforderten Werkstückeigenschaften optimierte Verfahrensführung kann es außerdem zweckdienlich sein, die Kohlenwasserstoffe erst zum Ende des Haltens auf Nitriertemperatur zuzugeben.

[0013] Eine besonders vorteilhafte Verfahrensführung ist ferner dann gegeben, wenn die Kohlenwasserstoffe diskontinuierlich, etwa nur zu bestimmten Zeiten, zugegeben werden, wodurch eine prozessangepasste Verfahrensführung ermöglicht wird. Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung, werden je nach Zusammensetzung des Reaktionsgases Kohlenwasserstoffe in einem Anteil von 3 Vol.-% bis 25 Vol.-% zugegeben. Eine solche Begrenzung der Zugabe von Kohlenwasserstoffen je nach Zusammensetzung des

Reaktionsgases bietet den Vorteil, dass eine verstärkte Abscheidung von freiem Kohlenstoff, der im Allgemeinen zu einem unerwünschten Verrußen, beispielsweise des Innenraums von Wärmebehandlungsöfen, führt, vermieden wird. In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird ein Reaktionsgas mit einer Zusammensetzung aus 95 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 5 Vol.-% Propan (C_3H_8) vorgeschlagen, das auch in wirtschaftlicher Hinsicht günstig herzustellen ist.

[0014] Schließlich wird die Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens vorgeschlagen, die aus einem Wärmebehandlungssofen mit einem beheizbaren, gasdichten Innenraum zum Nitrocarburieren von metallischen Werkstücken und mit einer Einrichtung zum dosierten Zugeben von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen besteht.

[0015] Einzelheiten und weitere Vorteile der Gegenstände der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines bevorzugten Ausführungsbeispiels. In der zugehörigen Zeichnung zeigen im Einzelnen:

Fig. 1 ein den Gehalt von Stickstoff und Kohlenstoff in der Verbindungsschicht eines nitrocarburierten Werkstücks in Abhängigkeit vom Randabstand zeigendes Diagramm bei Verwendung eines konventionellen Reaktionsgases und

Fig. 2 ein Fig. 1 entsprechendes Diagramm bei Verwendung eines Reaktionsgases, dem ein Kohlenwasserstoff zugegeben ist.

[0016] In den Fig. 1 und 2 ist der Gehalt an Kohlenstoff w_C und Stickstoff w_N der Verbindungsschicht zweier nitrocarburierter Werkstückproben in Abhängigkeit vom Randabstand r der Verbindungsschicht dargestellt. Zur vergleichenden Analyse der chemischen Zusammensetzung der Verbindungsschichten wurden die identischen Werkstückproben der Stahlsorte 16 Mn Cr 5 (Werkstoff-Nr. 1.7131) in einer ammoniakhaltigen Gasatmosphäre eines Kammerofens auf eine Nitriertemperatur von ca. 580 °C aufgeheizt. Während sodann die erste Werkstückprobe mit einem konventionellen Reaktionsgas G_1 , bestehend aus 50 Vol.-% NH_3 , 45 Vol.-% N_2 und 5 Vol.-% CO_2 , bei einer verhältnismäßig hohen Nitrierkennzahl von $K_N = 3,1$ und einer zugehörigen Kohlenskennzahl von $K_C = 0,2$ (bezogen auf das Verhältnis CO/CO_2) behandelt wurde, ist die zweite Werkstückprobe durch ein einen Kohlenwasserstoffzusatz aufweisendes Reaktionsgas G_2 mit der Zusammensetzung 95 Vol.-% NH_3 und 5 Vol.-% C_3H_8 bei in etwa gleicher Nitrierkennzahl von $K_N = 3,3$, aber höherer Kohlenskennzahl von $K_C = 0,45$ (bezogen auf das Verhältnis CH_4/H_2) nitrocarburiert worden. Der den Kammerofen dabei durchströmende Volumenstrom der Reaktionsgase G_1 , G_2 betrug jeweils ca. 4 m³/h. Nach ca. 180 min Nitrocarburierdauer wurden die Proben in einer

Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Die im Anschluss bestimmte Verbindungsschicht betrug jeweils ca. 16 µm - 18 µm.

[0017] Der Vergleich der in den Fig. 1 und 2 gezeigten Elemententiefenprofile zeigt, dass der Stickstoffgehalt in beiden Fällen in die Tiefe allmählich und nahezu übereinstimmend abnimmt. Lediglich in einem Bereich nahe der Oberfläche ist der Stickstoffgehalt bei der mit dem Reaktionsgas G_1 behandelten Werkstückprobe etwas höher.

[0018] Dagegen unterscheiden sich die Tiefenprofile von Kohlenstoff beträchtlich voneinander. Die Kurve des Kohlenstoffgehalts bei der mit dem Reaktionsgas G_2 behandelten Werkstückprobe liegt bis über die Mitte der Verbindungsschicht erheblich über dem mit dem Reaktionsgas G_1 erzielten Kohlenstoffgehalt und nimmt erst dann einen in etwa mit diesem übereinstimmenden und zum Abfall des Stickstoffgehalts ungefähr parallelen Verlauf ein. Der Verlauf des Gehalts an Kohlenstoff in den Fig. 1 und 2 bestätigt somit, dass durch den Propanzusatz im Reaktionsgas G_2 ein höherer Kohlenstoffgehalt in der Verbindungsschicht erzeugt wird, der von einer höheren Kohlungskennzahl K_C des Reaktionsgases G_2 herrührt und nicht zuletzt zu einem verbesserten Verschleiß- und Korrosionswiderstand der Werkstückprobe führt.

Bezugszeichenliste

[0019]

W_C Kohlenstoffgehalt

W_N Stickstoffgehalt

r Randabstand

G_1 Reaktionsgas

G_2 Reaktionsgas

Patentansprüche

1. Verfahren zur Wärmebehandlung metallischer Werkstücke in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre, insbesondere zum Nitrocarburieren von Eisenwerkstoffen, bei dem durch eine unabhängige Wahl der Nitrierkennzahl K_N und Kohlungskennzahl K_C eines ammoniakhaltigen Reaktionsgases (G_2) der in der Verbindungsschicht vorhandene Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt (w_N , w_C) der Randschicht der behandelten Werkstücke gezielt eingestellt wird, wobei zur Erzeugung eines verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehalts (w_C) in der Verbindungsschicht dem Reaktionsgas (G_2) Kohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n} , vorzugsweise Ethylen (C_2H_4) oder Propylen (C_3H_6), oder gesättigte Kohlenwasserstoffe des Typs C_nH_{2n+2} , vorzugsweise Ethan (C_2H_6) oder Propan (C_3H_8), zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe während der gesamten Wärmebehandlung zugegeben werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe lediglich während des Haltens auf einer bestimmten Temperatur, vorzugsweise einer Nitriertemperatur zwischen 500 °C und 700 °C, zugegeben werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe erst zum Ende des Haltens auf Nitriertemperatur zugegeben werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe diskontinuierlich zugegeben werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass je nach Zusammensetzung des Reaktionsgases (G_2) Kohlenwasserstoffe in einem Anteil von 3 Vol.-% bis 25 Vol.-% zugegeben werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch ein Reaktionsgas (G_2) mit einer Zusammensetzung aus 95 Vol.-% Ammoniak (NH_3) und 5 Vol.-% Propan (C_3H_8).

9. Verwendung einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bestehend aus einem Wärmebehandlungsofen mit einem beheizbaren, gasdichten Innenraum zum Nitrocarburieren von metallischen Werkstücken und mit einer Einrichtung zum dosierten Zugeben von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen.

Fig.1

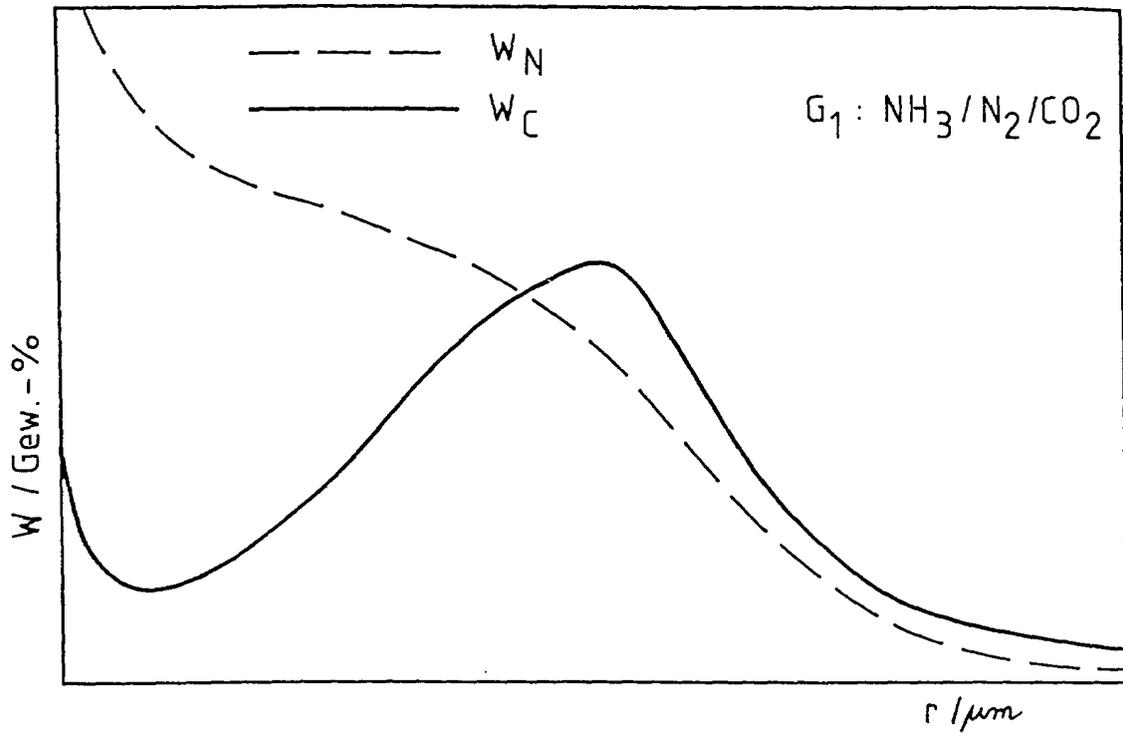
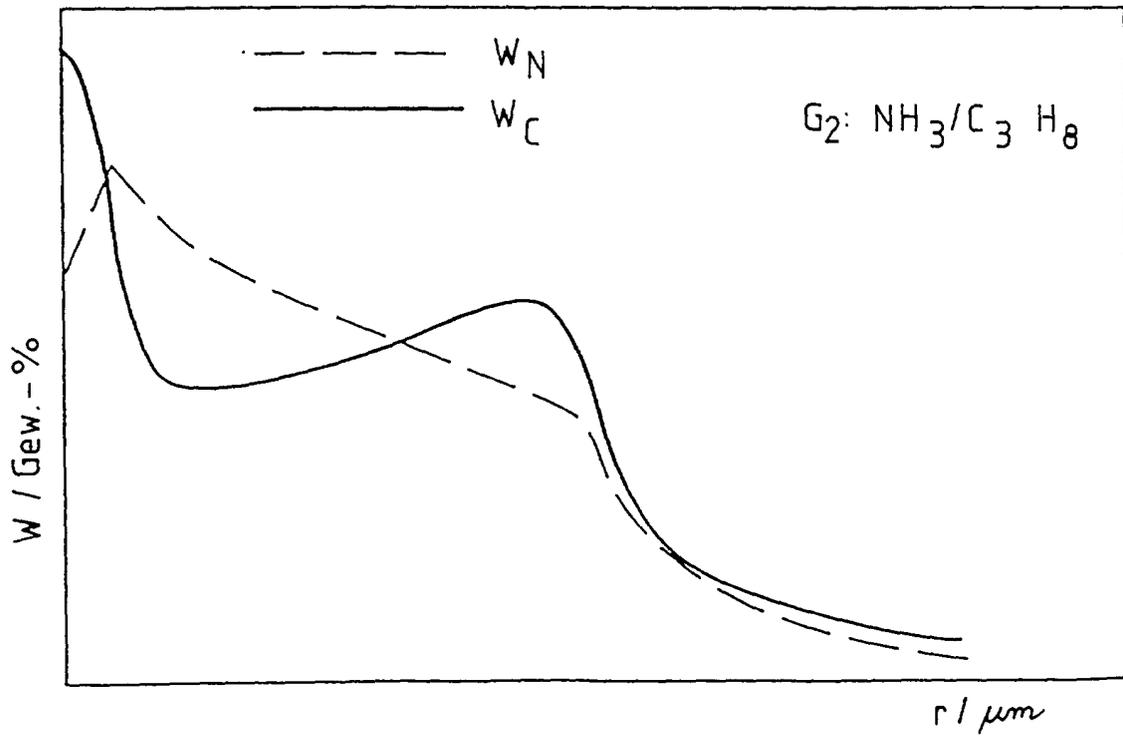


Fig.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 2360

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	DE 40 33 706 A (BERNS HANS PROF DR ING) 21. Februar 1991 (1991-02-21) * Ansprüche 1-3 *	1,2	C23C8/32 C21D1/76
Y	DE 41 27 063 A (KUNZE JOACHIM DR RER NAT ;HUCHEL UWE (DE); BERG HANS JOACHIM (DE);) 27. Februar 1992 (1992-02-27) * Anspruch 2 *	1,2	
Y	DE 195 09 614 A (HOFFMANN HANS RUEDIGER DR ING) 26. September 1996 (1996-09-26) * Ansprüche 1-5 *	1,2	
A	DE 197 19 225 C (LEVERKUS VOLKER DIPL ING) 6. August 1998 (1998-08-06) * Spalte 7, Zeile 28 - Zeile 40; Ansprüche 1,5 *	1,2	
A	DE 39 37 699 A (THAELMANN SCHWERMASCHBAU VEB) 16. Mai 1991 (1991-05-16) * Ansprüche 1-3 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C C21D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 6. Juli 2000	Prüfer Kesten, W
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 Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 2360

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4033706 A	21-02-1991	KEINE	
DE 4127063 A	27-02-1992	DD 297053 A	02-01-1992
DE 19509614 A	26-09-1996	KEINE	
DE 19719225 C	06-08-1998	KEINE	
DE 3937699 A	16-05-1991	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82