

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 270 767 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

02.01.2003 Patentblatt 2003/01

(51) Int Cl.7: **C25F 1/00**

(21) Anmeldenummer: **01114981.2**

(22) Anmeldetag: **20.06.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Franz, Wolf-Dieter**

82538 Geretsried (DE)

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter**

82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk et al
König-Szynka-von Renesse
Patentanwälte**

Sollner Strasse 9

81479 München (DE)

(54) **Verfahren zum Reinigen und Passivieren von Leichtmetalllegierungsoberflächen**

(57) Die Erfindung richtet sich auf ein neues Reinigungs- und Passivierungsverfahren für die Oberflächen von Leichtmetalllegierungen, die Al und/oder Mg enthalten. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Vorbereitung einer Beschichtung, etwa einer außenstromlosen Metallisierung.

EP 1 270 767 A1

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein neues Verfahren zum Behandeln von Oberflächen von Leichtmetalllegierungen. Ziel der Behandlung ist eine Reinigung und gewisse Konservierung der gereinigten Oberfläche. Die Leichtmetalllegierungen, auf die diese Erfindung abzielt, enthalten einen wesentlichen Anteil Al und/oder einen wesentlichen Anteil Mg.

[0002] Es sind eine Vielzahl von Verfahren zum Reinigen von Leichtmetalllegierungsoberflächen bekannt. Zum Teil leiden diese bekannten Verfahren an dem Nachteil, dass eine größere Zahl aufeinander folgender Behandlungsschritte und damit ein vergleichsweise großer Aufwand nötig sind. Zu einem anderen Teil weisen die bekannten Verfahren ungenügende Reinigungswirkungen bezüglich bestimmter Substanzen auf, beispielsweise werden Trennmittelrückstände, etwa Polysilane, nicht wirklich zuverlässig entfernt.

[0003] Es ist außerdem bekannt, dass Oberflächen von Leichtmetalllegierungen nach einem Reinigungsverfahren durch oxidierende Behandlungen passiviert und damit in gewissem Sinn konserviert werden können. Der Begriff Oxidation ist hierbei im chemischen Sinn allgemein zu verstehen, er umfasst also neben der Reaktion mit Sauerstoff, die bei Legierungen mit hohem Al-Anteil in Betracht kommt, auch eine Reaktion mit Fluoridionen bei Legierungen mit höherem Mg-Anteil. Die bekannten Reinigungs- und Passivierungsverfahren sind teilweise nachteilig, weil sie gesundheitlich problematische Substanzen enthalten, etwa Salpetersäure, die nitrose Gase freisetzt. Außerdem ist es konventionellerweise schwierig, den Passivierungsschritt mit der Reinigung in solcher Weise zu kombinieren, dass die gereinigte Oberfläche vor der Passivierung nicht wieder in ihrer Qualität verschlechtert wird.

[0004] Dieser Erfindung liegt insgesamt das technische Problem zugrunde, ein sowohl hinsichtlich seiner Reinigungseigenschaften als auch hinsichtlich seiner Unempfindlichkeit gegen die Legierungszusammensetzung als auch in ökonomischer Hinsicht effizientes Verfahren zum Reinigen und Passivieren von Leichtmetalllegierungsoberflächen anzugeben.

[0005] Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zum Reinigen von Leichtmetalllegierungsoberflächen, bei dem die Oberfläche durch einen Oxidationsschritt passiviert wird, gekennzeichnet durch einen Behandlungsschritt in einer Lösung, die Phosphorsäure und einen Alkohol enthält, bei dem die Oberfläche anodisch geschaltet ist.

[0006] Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den abhängigen Ansprüchen aufgeführt.

[0007] Es hat sich herausgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen anodischen Reinigungsverfahren eine sehr gründliche und gleichzeitig breite Reinigungswirkung erzielt wird. Der anodische Reinigungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure und dem Alkohol hat so-

wohl hinsichtlich einer Entfettung als auch Anätzung der Oberfläche eine gute Effizienz und ist außerdem in der Lage, auch problematische Rückstände wie etwa Polysilantrennmittel zu entfernen.

[0008] Infolge des anodischen Betriebs ist dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren eine gewisse inhibierende Wirkung inhärent, indem durch anodische Sauerstoffreaktionen der Leichtmetalloberfläche ein zu großer Materialabtrag verhindert wird. Dies gilt sowohl für Leichtmetalllegierungen mit höherem Al-Anteil als auch für solche mit höherem Mg-Anteil.

[0009] Im Detail lässt sich die Reinigungswirkung und insbesondere die Ätzwirkung durch die Wahl der elektrischen Parameter des anodischen Reinigungsbetriebs einstellen und damit in Abhängigkeit von der speziell in Betracht kommenden Legierung optimieren. Beispielsweise kann mit einer bestimmten anodischen Stromdichte gearbeitet werden. Damit hat man einen Optimierungsparameter in der Hand, der die Lösungszusammensetzung nicht verändert. Es kann damit auch bei ein und derselben Lösung mit verschiedenen Legierungen optimal gearbeitet werden. Natürlich lässt sich auch die Lösungszusammensetzung legierungsabhängig optimieren, wenngleich die Erfinder hier keine kritischen Abhängigkeiten feststellen konnten.

[0010] Als Alkohol kommen die üblichen Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol und höherwertige Alkohole sowie deren Derivate wie etwa Isopropanol in Betracht. Außerdem aber auch Diole, Polyether und andere Alkohole. Eine günstige Wahl sind Butanol und Isopropanol. Natürlich können auch zwei oder mehrere Alkohole in Mischung auftreten.

[0011] Bei einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Fluoridionen verwendet, um eine Passivierung der Oberfläche zu erzielen. Die Fluoridionen werden in einer außerdem Phosphorsäure enthaltenen Lösung eingesetzt, wobei die Oberfläche auch bei diesem Behandlungsschritt anodisch geschaltet ist. Dieser Behandlungsschritt kann im übrigen mit dem bereits geschilderten Behandlungsschritt in der Phosphorsäure und den Alkohol enthaltenden Lösung zusammenfallen, wobei die Lösung also Phosphorsäure, den Alkohol und außerdem Fluoridionen enthält. Die Schritte können jedoch auch getrennt werden, wobei der Schritt mit der Fluoridionen enthaltenden Lösung zeitlich nach dem zunächst beschriebenen Schritt erfolgt. Bei diesem zeitlich späteren Schritt kann die Lösung zur Optimierung ihrer Reinigungseigenschaften neben der Phosphorsäure und den Fluoridionen außerdem auch den oder einen anderen Alkohol (bzw. die oder eine andere Alkoholmischung) enthalten.

[0012] Die Fluoridionen können in verschiedenster Weise vorliegen, etwa als Alkalifluorid, Ammonium-(bi)-Fluorid oder als Flusssäure.

Die Behandlung mit der Fluoridionenlösung bietet sich vor allem für Leichtmetalllegierungen mit einem wesentlichen Mg-Anteil an, in denen dann MgF_2 als oder in der Passivierungsschicht entsteht. Besonders bevorzugt ist

der Schritt mit den Fluoridionen dann, wenn die Leichtmetalllegierung einen Mg-Anteil von 50 Gewichtsprozent und darüber aufweist.

[0013] Außerdem ist der Fluoridionenschritt bevorzugt für Leichtmetalllegierungen mit einem Si-Anteil, vorzugsweise wenn dieser bei 0,1, insbesondere bei 0,5 oder 1 oder 2 Gewichtsprozent und darüber liegt. Bei kleinen Si-Konzentrationen wird man eher kleine Fluoridkonzentrationen wählen. Der Fluoridionenschritt kann also auch bei Leichtmetalllegierungen mit einem geringen oder verschwindenden Mg-Anteil vorteilhaft sein.

[0014] Das erfindungsgemäße Reinigungs- und Passivierungsverfahren kann vorteilhafterweise mit einem alkalischen Spülschritt, etwa in alkalisiertem Wasser mit einem pH-Wert von vorzugsweise 10 und darüber, abgeschlossen werden. Der alkalische Spülschritt ist insbesondere dann günstig, wenn die Passivierungsoberfläche von MgF_2 dominiert, und weniger günstig dann, wenn sie von Al_2O_3 dominiert ist, jedenfalls bei den genannten hohen pH-Werten.

[0015] Bei wesentlichen Al-Anteilen, insbesondere bei solchen von 60 Gewichtsprozent und darüber, ist es bevorzugt, dass man dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure und dem Alkohol und gegebenenfalls dem Behandlungsschritt in der Lösung mit Fluorid und u.U. weiteren Behandlungsschritten (die erfindungsgemäß jedoch nicht bevorzugt sind) abschließend einen zusätzlichen Passivierungsschritt in einem wässrigen Oxidationsmittel nachfolgen lässt. Dieses Oxidationsmittel kann beispielsweise eine Persulfatlösung oder eine Lösung von Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) sein. Der Passivierungsschritt in dem Oxidationsmittel soll dabei nach einem eventuellen Behandlungsschritt in einer Fluoridlösung erfolgen.

[0016] Der Oxidationsschritt ist auf einer fluoridbeschichteten Oberfläche einer Leichtmetalllegierung mit hohem Mg-Anteil nicht notwendig. Wenn er in zu saurem Bereich durchgeführt wird, kann er die Fluoridpassivierung auch beschädigen (etwa bei pH 6 und darunter).

[0017] Folgende quantitative Bereiche haben sich als vorteilhaft herausgestellt: Der Fluoridionenanteil in der betreffenden Gesamtlösung kann einen Wert zwischen 0,1, 0,3 oder 0,5 Gewichtsprozent als Untergrenze und 30, 20 oder 10 Gewichtsprozent als Obergrenze haben.

[0018] Die anodische Stromdichte auf der anodisch gepolten Leichtmetalllegierungsoberfläche kann vorteilhafterweise zwischen 10, 30 oder 50 A/m² als Untergrenze und 500 A/m² als Obergrenze liegen und wird, wie bereits zuvor ausgeführt, als Optimierungsparameter abhängig von der Legierungszusammensetzung, dem vertretbaren Materialabtrag und der erforderlichen Reinigungswirkung verwendet.

[0019] Günstige Temperaturen für die Lösungen der anodischen Reinigungsschritte liegen zwischen 10 und 40° C.

[0020] Die gesamte Behandlungszeit der anodischen

Reinigungsschritte (bei mehreren in der Summe) kann beispielsweise zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten liegen und hängt stark von der eingestellten Stromdichte, dem vertretbaren Materialabtrag und dem Verschmutzungsgrad ab.

[0021] Der Anteil der Phosphorsäure an den Lösungen für die anodischen Reinigungsschritte liegt bei 30-90 Vol.%, wobei die Phosphorsäure innerhalb dieses Volumenanteils 50-95 gewichtsprozentig sein kann. Das bezieht sich insbesondere auf Lösungen mit Alkoholanteil, die vorteilhafterweise außer dem genannten Volumenanteil der Phosphorsäure von 30-90 Vol.% im Rest im wesentlichen aus dem Alkohol(-gemisch) und gegebenenfalls dem Fluorid besteht.

[0022] Die Reinigungswirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist so gründlich und breit gestreut, dass chemische Vorbehandlungsschritte vor dem Einbringen in die Phosphorsäure und den Alkohol enthaltende Lösung entfallen können und aus Ökonomiegründen auch vorteilhafterweise weggelassen sollten. Die zu behandelnden Oberflächen können also direkt und trocken eingebracht werden.

[0023] Ein besonderer Vorteil der Erfindung liegt außerdem darin, dass sich auch auf regenerierten Leichtmetalllegierungen gute Ergebnisse erzielen lassen, insbesondere kein Schlamm entsteht. Die metallischen Verunreinigungen von Regeneratmaterial haben bei konventionellen Verfahren zu erheblichen Problemen in der Reinigung geführt und häufig eine Reinigung und nachfolgende gute Beschichtung ganz verhindert. Auch bei größerem Al-Anteil bleiben die Oberflächen in den erfindungsgemäßen anodischen Bädern metallisch blank, so dass die erwähnte anschließende Oxidation auch salpetersäurefrei erfolgen kann.

[0024] Eine bevorzugte Anwendung der Erfindung liegt in der Vorbereitung von Leichtmetalllegierungsoberflächen für eine anschließende Beschichtung beliebiger Art. Für die Qualität der Beschichtung kommt es auf die Sauberkeit der Oberfläche wesentlich an, und zwar sowohl im Hinblick auf die optischen Eigenschaften als auch auf die Belastbarkeit der Beschichtung. Insbesondere bezieht sich die Erfindung dabei auf eine anschließende Metallisierung, die vorzugsweise außenstromlos erfolgen sollte. Insoweit richtet sich die Erfindung auch auf das Gesamtverfahren aus der beschriebenen Reinigung und Passivierung und der nachfolgenden Beschichtung, insbesondere Metallisierung.

[0025] Im Folgenden werden zwei Ausführungsbeispiele für die Erfindung beschrieben, wobei dabei offenbarte Einzelmerkmale auch in anderen Kombinationen erfindungswesentlich sein können.

[0026] Als typisches Beispiel für eine Legierung mit höherem Mg-Anteil wird AZ91 gewählt, wobei auch AM50 oder AZ31 in Frage kämen. Die AZ91-Legierung wird ohne weitere chemische Reinigung trocken in ein Bad aus 60 prozentiger Phosphorsäure (H_3PO_4) mit 40 Vol.% Butanol eingebracht, und zwar anodisch gepolt. Die Stromdichte liegt beispielsweise bei 20 A/m² bei ei-

ner Temperatur von 25° C und einer Behandlungszeit, die etwa bei 30 s liegen kann.

[0027] Danach wird die AZ91-Legierung in ein zweites Bad gebracht, das eine mit der genannten Zusammensetzung identische Zusammensetzung aufweist, jedoch darüber hinaus 2 Gewichtsprozent Ammoniumbifluorid enthält. Es erfolgt eine weitere anodische Reinigung bei gleicher Stromdichte für weitere 20s.

[0028] Danach werden die AZ91-Teile in alkalisiertem Wasser (pH leicht über 10) gespült. Die AZ91-Oberfläche ist nun durch eine Fluoridschicht passiviert und kann in konventioneller Weise metallisiert werden. Bei dem Ausführungsbeispiel wird dazu eine chemische Konversionsbeschichtung mit Zn, Ni oder Cu oder einer Legierung daraus gewählt.

[0029] Das zweite Ausführungsbeispiel richtet sich auf eine Legierung mit hohem Al-Anteil, also technisches Aluminium, nämlich GdAlSi8Cu3. Da diese Legierung Si enthält, wird das bei dem ersten Ausführungsbeispiel erwähnte Fluoridbad auch hier verwendet. Es können die gleichen quantitativen Parameter gewählt werden, jedoch entfällt der Spülschritt in dem alkalisierten Wasser. Stattdessen wird mit neutralem Wasser (pH etwa 7) gespült und danach mit einer Persulfatlösung zusätzlich oxidiert, um die Passivierungsschicht zu verstärken. Diese Behandlung gilt auch etwa für GdAl-Si9Cu3.

[0030] Die so behandelten Teile können dann wiederum chemisch verzinkt, vernickelt oder verkupfert oder mit Legierungen daraus beschichtet werden. Bei der chemischen Konversionsbeschichtung werden die Passivierungsschichten gelöst bzw. konvertiert, so dass ein guter und direkter Kontakt zwischen den Metallen entsteht.

[0031] Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass die abschließende Oxidation der Al-Legierung salpetersäurefrei erfolgen kann, da eine metallisch blanke Oberfläche vorliegt. Somit entstehen keine nitrosen Gase wie bei konventionellen Verfahren, womit zum einen der technische Aufwand für Absaugung und Abgasreinigung entfällt und zum anderen keine Genehmigungspflicht nach den einschlägigen Vorschriften (in Deutschland BImSchG) vorliegt.

[0032] Wenn die Leichtmetalllegierungen beispielsweise aus einem Druckgussverfahren stammen, so sind sie in der Regel mit Formtrennmitteln kontaminiert. Auch diese werden bei den dargestellten Reinigungsverfahren zuverlässig und vollständig entfernt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Leichtmetalllegierungsoberflächen, bei dem die Oberfläche durch einen Oxidationsschritt passiviert wird,
gekennzeichnet durch einen Behandlungsschritt in einer Lösung, die Phosphorsäure und einen Alkohol enthält,

bei dem die Oberfläche anodisch geschaltet ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1 mit einem Behandlungsschritt in einer Lösung, die Phosphorsäure und Fluoridionen enthält, bei dem die Oberfläche anodisch geschaltet ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 mit einem abschließenden alkalischen Spülschritt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, auch in Verbindung mit Anspruch 3, bei dem die Leichtmetalllegierung Si in einem Anteil von zumindest 0,1 Gewichtsprozent enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 2, auch in Verbindung mit Anspruch 3 oder Anspruch 4, bei dem die Leichtmetalllegierung Mg in einem Anteil von zumindest 50 Gewichtsprozent enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 2, auch in Verbindung mit einem der Ansprüche 3 - 5, bei dem die Behandlungsschritte in der Lösung mit Phosphorsäure und einem Alkohol und in der Lösung mit Phosphorsäure und Fluorid in einem Behandlungsschritt in einer Lösung zusammengefasst sind, die Phosphorsäure, einen Alkohol und Fluorid enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 2, auch in Verbindung mit einem der Ansprüche 3 - 5, bei dem zunächst der Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure und einem Alkohol durchgeführt wird und daraufhin der Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure und Fluorid getrennt durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei der die Lösung mit Phosphorsäure und Fluorid außerdem einen Alkohol enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Leichtmetalllegierung Al in einem Anteil von zumindest 60 Gewichtsprozent enthält und bei dem nach einem Behandlungsschritt in der Lösung mit Phosphorsäure und einem Alkohol ein weiterer Behandlungsschritt in einem wässrigen Oxidationsmittel erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 2, auch in Verbindung mit einem der Ansprüche 3 - 8, bei dem der Fluoridanteil in der Lösung zwischen 0,1 und 10 Gewichtsprozent beträgt.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem oder den Behandlungsschritten in der oder den Lösungen mit Phosphorsäure, bei denen die Leichtmetalllegierung anodisch gepolt ist, die anodische Stromdichte im Be-

reich von 10 - 500 A/m² liegt.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem oder den Behandlungsschritten in der oder den Lösungen mit Phosphorsäure, bei denen die Leichtmetalllegierung anodisch gepolt ist, die Temperatur der Lösung zwischen 10° und 40° C liegt. 5
13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem oder den Behandlungsschritten in der oder den Lösungen mit Phosphorsäure, bei denen die Leichtmetalllegierung anodisch gepolt ist, die Gesamtbehandlungszeit zwischen 10 Sekunden und 5 Minuten liegt. 10
15
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem während dem oder den Behandlungsschritten in der oder den Lösungen mit Phosphorsäure, bei denen die Leichtmetalllegierung anodisch gepolt ist, der Phosphorsäureanteil im Bereich von 30 - 90 Vol.% liegt. 20
15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem der Rest der Lösung im wesentlichen aus zumindest einem Alkohol und gegebenenfalls zumindest einem Fluorid besteht. 25
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, bei dem die Phosphorsäure in dem Volumenanteil 50 - 95 gewichtsprozentig ist. 30
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Leichtmetalllegierungs Oberfläche ohne chemische Vorbehandlung in die Lösung mit Phosphorsäure und dem Alkohol eingebracht wird. 35
18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Leichtmetalllegierung aus Regeneratmaterial besteht. 40
19. Verfahren zum Beschichten einer Leichtmetalllegierungs Oberfläche, bei dem die Leichtmetalllegierungs Oberfläche zunächst mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 18 gereinigt und passiviert und danach beschichtet wird. 45
20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem die Beschichtung eine außenstromlose Metallisierung ist. 50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 4981

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	FR 2 298 619 A (SOCIETE DE VENTE DE L'ALUMINIUM PECHINEY) 20. August 1976 (1976-08-20) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 2 *	1,11,14,16,17,19	C25F1/00
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; LARKE, L. W. ET AL: "A method for the electrolytic polishing and etching of some aluminum-silver alloys, commercial pure aluminum, and pure magnesium" retrieved from STN Database accession no. 44:17183 CA XP002186406 * Zusammenfassung * & METALLURGIA (1950), 41, 172-4, 1950,	1	
A	US 5 997 721 A (P. K. F. LIMBACH) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) * Spalte 8; Ansprüche 1-10 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198604 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M12, AN 1986-025789 XP002186407 & JP 60 248898 A (TAGUCHI C), 9. Dezember 1985 (1985-12-09) * Zusammenfassung *	1	C25F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. Dezember 2001	Prüfer Groseiller, 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 : 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 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 01 11 4981

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

21-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2298619 A	20-08-1976	FR 2298619 A1	20-08-1976
		BE 837729 A1	14-05-1976
		BR 7600349 A	31-08-1976
		CA 1061281 A1	28-08-1979
		CH 609383 A5	28-02-1979
		DE 2601861 A1	29-07-1976
		DK 20976 A	23-07-1976
		ES 444500 A1	16-05-1977
		GB 1480993 A	27-07-1977
		IT 1054281 B	10-11-1981
		JP 1066500 C	30-09-1981
		JP 51098638 A	31-08-1976
		JP 56009239 B	27-02-1981
		LU 74193 A1	31-12-1976
		NL 7600634 A	26-07-1976
		SE 417219 B	02-03-1981
		SE 7600541 A	23-07-1976
		US 4196060 A	01-04-1980
US 5997721 A	07-12-1999	AT 190678 T	15-04-2000
		AU 4267096 A	10-07-1996
		CA 2208109 A1	27-06-1996
		DE 69515691 D1	20-04-2000
		DE 69515691 T2	20-07-2000
		EP 0795048 A1	17-09-1997
		ES 2143085 T3	01-05-2000
		WO 9619596 A1	27-06-1996
		JP 10510881 T	20-10-1998
JP 60248898 A	09-12-1985	KEINE	

EPO FORM P0461

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