



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.04.2003 Patentblatt 2003/17

(51) Int Cl.7: **C23C 4/06**, C23C 24/10,
C22C 1/04

(21) Anmeldenummer: **02019625.9**

(22) Anmeldetag: **03.09.2002**

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

(72) Erfinder:
• **Wittmann, Markus**
84079 Bruckberg (DE)
• **Mielsch, Götz**
80992 München (DE)
• **Stothard, Nigel, Dr.**
81929 München (DE)

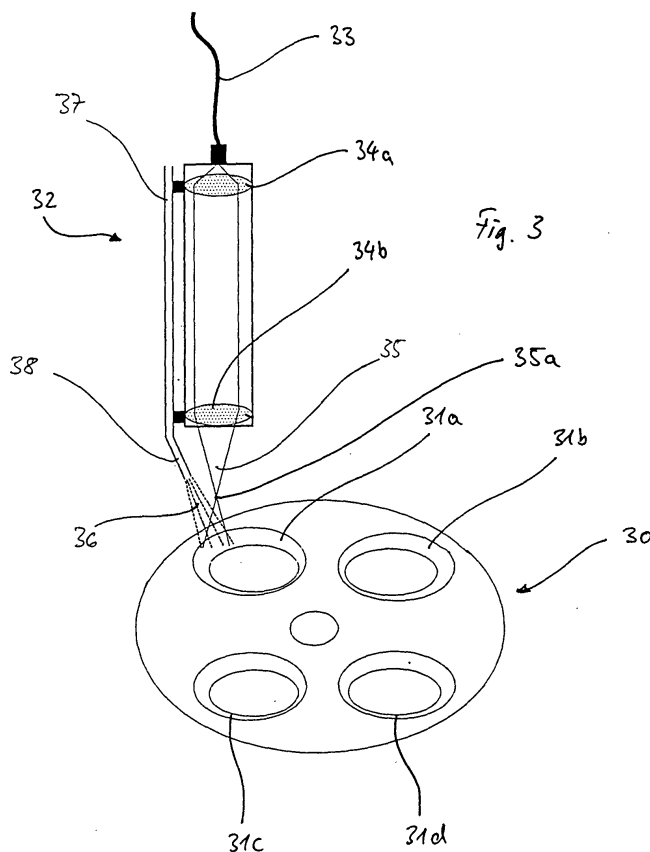
(30) Priorität: **19.10.2001 DE 10151716**

(71) Anmelder: **Bayerische Motoren Werke
Aktiengesellschaft**
80809 München (DE)

(54) **Legierungspulver zur Beschichtung sowie Beschichtungsverfahren**

(57) Ein Silizium sowie Titan umfassendes Legierungspulver (36) auf Aluminiumbasis sowie ein Verfahren zu dessen Aufbringung zur Beschichtung eines insbesondere aus einer Aluminium-Legierung bestehen-

den Bauteiles, insbesondere des Ventilsitzbereiches (31a, 31b, 31c, 31d) eines Zylinderkopfes (30) einer Brennkraftmaschine ermöglicht die Erzeugung einer Beschichtung mit einer besonderen Härte ohne Neigung zur Rissbildung.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 ein Legierungspulver zur Beschichtung eines insbesondere aus einer Aluminium-Legierung bestehenden Bauteiles, insbesondere des Ventilsitzbereiches eines Zylinderkopfes einer Brennkraftmaschine.

[0002] Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Beschichtung eines derartigen Bauteils mittels eines Hochenergiestrahles.

[0003] Um den hochbelasteten Ventilsitzbereich eines insbesondere aus einer Aluminium-Legierung bestehenden Zylinderkopfes insbesondere hinsichtlich Festigkeit, Belastbarkeit und Abrieb- und Verschleißfestigkeit zu optimieren, ist es bekannt, entsprechend belastbare Ventilsitzringe einzusetzen. Beispielsweise beschreibt die DE 197 21 406 A1 einen Ventilsitz, welcher in einen Zylinderkopf aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung eingefügt und/oder mit diesen verbunden ist.

[0004] Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Verbindung zwischen Ventilsitz und Zylinderkopf insbesondere aufgrund großer Temperaturschwankungen über einen weiten Bereich und der damit einhergehenden Wärmeausdehnung sowie der hohen Belastung sehr kritisch ist, so dass man dazu übergegangen ist, anstelle von Ventilsitzringen eine direkte Beschichtung der Sitzfläche am Zylinderkopf vorzunehmen.

[0005] In diesem Zusammenhang wird auf die EP 843 022 A1 verwiesen, die sich auf ein Verfahren zur Bildung eines Ventilsitzes mittels thermischem Spritzbeschichten bezieht.

[0006] Nach wie vor ist insbesondere der Wärmeübergang zwischen Zylinderkopf und Ventilsitz in Bezug auf die Hochtemperaturbetriebsfestigkeit sehr kritisch. Hinzu kommt eine sehr hohe Neigung der eingesetzten Ventilsitzmaterialien zur Rissbildung. Besonders schwer wiegen diese Nachteile bei Hochleistungsmotoren sowie bei Fahrzeugen, denen die Schmierwirkung des flüssigen Treibstoffes fehlt - wie beispielsweise bei Gas-/Wasserstofffahrzeugen - da hier besondere, extreme Belastungen bezüglich Temperatur und Verschleiß vorherrschen.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, einen Beschichtungswerkstoff sowie ein Verfahren zu dessen Aufbringung bereitzustellen, wodurch unter Vermeidung der genannten Nachteile ein Ventilsitzbereich mit einer besonderen Härte ohne Neigung zur Rissbildung bereitgestellt wird. Die erzeugte Beschichtung soll eine gute Verschleißbeständigkeit bei hohen Temperaturen, eine hohe Härte und Festigkeit, eine gute Wärmeleitfähigkeit und Schmierwirkung aufweisen.

[0008] Die Lösung der Aufgabe erfolgt gemäß den Merkmalen des Patentanspruchs 1 mittels eines Legierungspulvers zur Beschichtung, welches als wesentliche Bestandteile Aluminium (Al), Silizium (Si) und Titan (Ti) enthält.

[0009] Vorteilhafte Weiterbildungen des Legierungspulvers sind Gegenstand der Unteransprüche 2 bis 7.

[0010] Vorteilhaft enthält das Legierungspulver neben dem Basiselement Aluminium (Al) 10-70 gew.-%, insbesondere 20-50 gew.-% Silizium (Si) sowie 5-50 gew.-%, insbesondere 10-40 gew.-% Titan (Ti), wobei entsprechend dem Si- bzw. Ti-Anteil die Härte in weiten Grenzen - beispielsweise bis über 550 HV bei AISi50Ti30 - steuerbar ist, ohne dass eine verstärkte Neigung zur Rissbildung auftritt. Darüber hinaus wird mit dem Legierungselement Titan eine Kornverfeinerung der aus der Schmelze abgeschiedenen Silizium-Primärkristalle erreicht, so dass trotz eines hohen Siliziumanteiles kleine Korngrößen vorliegen.

[0011] Zweckmäßigerweise sind im Legierungspulver weiterhin bis zu 25 gew.-%, insbesondere 1-15 gew.-% Nickel (Ni) und/oder bis zu 20 gew.-%, insbesondere 1-10 gew.-% Kupfer (Cu) enthalten.

[0012] Ein besonderer Vorteil ergibt sich durch die Zugabe von Hochtemperaturschmierstoffen zum Legierungspulver, wobei sich Bornitrit (BN), Graphit, B_2O_3 und/oder Co/Cr_2O_2 in einer gewichtsanteiligen Menge von zusammen bis zu 20 %, insbesondere von 5-10 % als sehr geeignet herausgestellt haben. Die sich in der Schicht durchgehend bildenden taschenartigen Schmiermittelseln werden aufgrund des betriebsbedingten Verschleißes immer wieder freigelegt, so dass über die Lebensdauer eine ständige Schmierwirkung erreicht wird.

[0013] Sehr von Vorteil ist es, wenn das Legierungspulver zudem Hartstoffpartikel enthält. Als besonders zweckmäßig hat sich in diesem Zusammenhang die Zugabe von SiC und/oder B_4C gewichtsanteilig mit zusammen bis zu 30 gew.-%, insbesondere 5-20 % erwiesen.

[0014] Mit den Unteransprüchen 8 bis 11 ist ein erfindungsgemäßes Verfahren unter Verwendung des beanspruchten Legierungspulvers angegeben.

[0015] Nachfolgend wird ein besonders bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung unter Bezugnahme auf Figuren näher beschrieben. Dabei zeigen

Fig. 1 ein Schliffbild eines Gefüges mit hohem Si-Anteil unter Verwendung eines herkömmlichen Legierungspulvers,

Fig. 2 ein Schliffbild eines Gefüges mit hohem Si-Anteil unter Verwendung des erfindungsgemäßen Legierungspulvers sowie

Fig. 3 schematisch und beispielhaft die Aufbringung des Legierungspulvers auf den Ventilsitzbereich eines Zylinderkopfes.

[0016] Fig. 1 zeigt ein Schliffbild eines unter Verwendung eines Aluminium-Silizium-Pulvers beschichteten Bauteils aus einer Aluminiumlegierung. Gemäß dem Stand der Technik wird diese Art der Beschichtung verwendet, um insbesondere die Verschleißfestigkeit eines

Aluminium-Bauteiles durch Einlegierung bzw. Aufbringung von Legierungselementen im Bereich der Oberfläche zu erhöhen. Verwendet wurde vorliegend ein Aluminium-Silizium-Pulver, welches in schmelzflüssigem Zustand ein-/aufgebracht wird, wobei bei einer sehr hohen Si-Beigabe sich bei Abkühlung das mit Fig. 1 gezeigte Gefüge ausbildet. Deutlich erkennbar sind die im Aluminiumgrundgefüge 10 eingebetteten stangen-/lamellenartigen Siliziumkristalle 12a, 12b, 12c. Angestrebt wird eine hohe Konzentration dieser Siliziumkristalle sowie deren feste Verankerung im Aluminiumgrundgefüge 10. Bei der vorliegenden hohen Siliziumkonzentration von ca. 60 gew. % bilden sich die Siliziumpartikel stangen-/lamellenartig mit einer Größe von bis zu mehreren 100 µm aus. Dies bedingt ein sehr nachteiliges Werkstoffverhalten. Der auf diese Weise beschichtete Bereich ist sehr spröde und neigt zur Rissbildung. Einem gewünschten hohen Si-Anteil steht die nachteilige Ausbildung großer, stangen-/lamellenartiger Siliziumkristalle entgegen.

[0017] Ein Schliffbild eines mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung des erfindungsgemäßen Legierungspulvers erzeugten Gefüges zeigt Fig. 2. Das Legierungspulver enthält im vorliegenden Ausführungsbeispiel neben dem Basiselement Aluminium einen sehr hohen Siliziumanteil von ca. 62 gew.-% sowie ca. 20 gew.-% Titan. Zur Herstellung des Legierungspulvers wird eine Metallegierung mit der entsprechenden Zusammensetzung zu Pulver verarbeitet, ggf. kann es auch vorteilhaft sein, Legierungspulver verschiedener Zusammensetzung zu mischen, so dass ein Legierungspulver mit der gewünschten Zusammensetzung entsteht.

[0018] Unter Einfluss des Legierungselementes Titan (Ti) bilden sich in der Grundmatrix 20 Al-Ti-Phasen. Besonders bevorzugt wird die Ausbildung hochschmelzender Al-Ti-Phasen, wie beispielsweise Al_3Ti , deren Schmelzpunkt bei ca. 1.340°C liegt. In dieser sehr robusten Grundmatrix 20 sind Siliziumpartikel 22 eingelagert, wobei das Legierungselement Titan weiterhin bei deren Abscheidung aus der Schmelze eine Kornverfeinerung bewirkt. Das in Fig. 2 gezeigte Schliffbild zeigt diese Grundmatrix 20 mit eingelagerten Siliziumpartikeln 22, wobei die Siliziumpartikel 22 trotz des hohen Siliziumanteils von ca. 60 Gew. % feinst dispersiert in einer Größe von nur ca. 20 µm insbesondere von 1 bis 5 µm vorliegen. Der Si-Anteil kann stark angehoben werden, ohne dass die sich aus der Schmelze bildenden Si-Primärkristalle zu groß und stangen-/lamellenartiger werden.

[0019] Je nach Anteil Titan (Ti) und/oder Silizium (Si) lässt sich in breiten Grenzen die Macrohärte - beispielsweise bis über 550 HV bei AlSi50Ti30 - steuern, wobei dennoch eine verstärkte Neigung zur Rissbildung vermieden wird. Gegebenenfalls vorteilhaft wirkt sich Beigabe kleiner Mengen Nicken (Ni) im Bereich 1 bis 15 Gew. % und/oder Kupfer (Cu) im Bereich 1 bis 10 Gew. % aus.

[0020] Als sehr vorteilhaft hat es sich weiterhin herausgestellt, dem Legierungspulver einen Hochtemperaturschmierstoff wie beispielsweise Bornitrit (BN) beizugeben, wodurch der Einsatz in Hochleistungsmotoren und Gas-/Wasserstoffmotoren begünstigt wird. Dabei wird das Beschichtungspulver mit einem sehr feinen Bornitrit-Staub so aufbereitet, dass die Legierungspulverkörner vollständig von BN umhüllt werden. Zweckmäßig kann es gemäß eines weiteren Ausführungsbeispiels auch sein, einen zweiten Pulverturm bzw. eine zweite Pulverdüse zur gleichzeitigen Beförderung des Basislegierungspulvers und des BN vorzusehen und beide erst kurz vor/bei Aufbringung zu mischen.

[0021] Beim Erstarren der Schmelze nach dem Beschichten bilden sich in der Schicht kleine, als Schmieraschen wirkende, aus Bornitrit bestehende Inseln, welche bei betriebsbedingtem Verschleiß immer wieder freigelegt werden. Über die Lebensdauer der beschichteten Fläche wird so eine ständige Schmierwirkung erreicht. Ein Anteil von 5 bis 10 gew.-% ist in der Regel ausreichend, wobei ggf. bis zu 20 gew.-% BN beige-mischt werden können. Auf gleiche Art und Weise können andere Hochtemperaturschmierstoffe - wie beispielsweise Graphit, B_2O_3 und/oder Co/Cr_2O_3 - dem Pulverwerkstoff zugegeben werden.

[0022] Eine weitere Verschleißbeständigkeit der Gefügematrix kann weiterhin durch Zugabe von Hartstoffpartikeln erreicht werden. Beispielsweise lässt sich SiC und/oder B_4C als Verschleißschutzträger gewichtsanteilig bis zu 30 %, insbesondere 5 bis 20 %, einlagern. In Verbindung mit einem Kraftstoff wie Gas oder Wasserstoff bzw. bei Hochleistungsmotoren übernimmt B_4C durch seine Oxidation zu B_2O_3 auch die Rolle eines Festschmierstoffes.

[0023] Die Beschichtung erfolgt - wie in Fig. 3 dargestellt - mittels einer Beschichtungslanze 32, welche eine Zuführung 37 für das Legierungspulver sowie einen Lichtleiter 33 zur Einkopplung eines Laserstrahles umfasst. Als Laser wird ein Diodenlaser oder ein Festkörperlaser wie Nd:YAG-Laser mit einer Leistung von ca. 3kW verwendet. Das Legierungspulver wird durch die Zuführung 37 einer Düse 38 zugeführt, aus der ein Pulverstrahl 36 austritt; der aus dem Lichtleiter 33 austretende Laserstrahl wird mittels einer mehrere optische Elemente - schematisch und beispielhaft mit 34a, 34b angedeutet - fokussiert. Die Beschichtungslanze 32 ist relativ zum Bauteil 30 drehbar und/oder verschieblich, so dass eine gezielte bereichsweise Beschichtung des Bauteiles 30 möglich ist; ggf. ist der Fokus des Laserstrahls 35 und/oder die Düse 38 verstellbar.

[0024] Das aus der Düse 38 austretende Legierungspulver wird in Richtung des zu beschichtenden Bauteiles versprüht, wobei es zumindest teilweise durch die Hitze des Laserstrahles aufgeschmolzen wird. Der Pulverstrahl 36 wird dabei in die Nähe des Laserstrahles 35 oder durch diesen hindurch geführt. Der Pulverstrahl tritt derart aus der Düse 38 aus, dass beim Auftreffen auf die zu beschichtende Bauteiloberfläche 31a des

Bauteiles 30 der erforderliche Bereich mit der gewünschten Menge Legierungspulver beaufschlagt wird. Der Fokus 35a des Laserstrahles 35 wird dabei so eingestellt, dass er genau auf der Bauteiloberfläche liegt; falls die Erhitzung hier zu stark ist, kann es auch vorteilhaft sein, die Beschichtungslanze 32 derart zu führen, dass die Bauteiloberfläche oberhalb oder unterhalb des Fokus 35a zu liegen kommt. Die Energiedichte im Brennfleck des Laserstrahles beträgt dabei ca. 10^4 W/cm^2 .

[0025] Es erfolgt ein kombiniertes Auf-/Einbringen des Legierungspulvers im zu beschichtenden Bereich - dem Ventilsitzbereich. Vorliegend erfolgt ein Einlegieren im 1/10 mm-Bereich verbunden mit einem Aufbringen einer einige Millimeter, ca. 2-3 mm, dicken Schicht; die mit Figur 2 gezeigte und beschriebene Verschleißschutzschicht ist auf diese Weise fest im Grundmaterial verankert.

[0026] Während des Beschichtungsvorganges wird das Bauteil - der Zylinderkopf - zweckmäßigerweise gekühlt. Dabei wird ein Kompromiss zwischen einer schnellen Wärmeabfuhr zur Verhinderung eines zu weiten Aufschmelzens des Grundwerkstoffes, zwischen einem idealen Gradientenverlauf zur Ausbildung des gewünschten Gefüges und zwischen einem langsamen Abkühlen und geringen Temperaturdifferenzen zur Vermeidung von Rissen gefunden.

[0027] Um die Bildung unerwünschter Oxide zu vermeiden, erfolgt der gesamte Beschichtungsvorgang unter Schutzgasatmosphäre wie beispielsweise unter Argon oder Stickstoff. Der Pulverwerkstoff wird mit Schutzgas verdüst, wobei das Schutzgas in der Zuführung 37 mitgeführt oder in einer separaten Leitung zum Bereich der Düse 38 geleitet wird.

[0028] Alternativ zur beschriebenen Aufbringung des Legierungspulvers kann das Legierungspulver auch beispielsweise in Form einer Paste auf den zu beschichtenden Bereich aufgebracht werden. Die Beschichtungslanze umfasst dann lediglich die Lasereinrichtung und gegebenenfalls eine Schutzgaszuführungseinrichtung, wodurch sie baulich stark vereinfacht ist.

[0029] Der zu Beschichtung vorgesehene Zylinderkopfhohling wird insgesamt mit einem gewissen Aufmaß gefertigt, so dass nachfolgend eventuell bei der Beschichtung auftretender Wärmeverzug in der Endbearbeitung ausgeglichen werden kann. Die Vorbearbeitung der zu beschichtenden Ventilsitzbereiche erfolgt mit einem gewissen Untermaß, da dort eine Schicht aufgebracht wird. Während der Beschichtung des Ventilsitzbereiches 31a, 31b, 31c, 31d verfährt die Beschichtungslanze 32 mit einer Lineargeschwindigkeit von bis zu 3 m/min und wird dabei entsprechend gedreht. Es werden mehrere aneinanderliegende Raupen - je nach breite ein bis zwei - mit einem Überlappungsgrad von ca. 30-50% aufgetragen. Abschließend wird der beschichtete Bereich spanend endbearbeitet.

Patentansprüche

1. Legierungspulver zur Beschichtung eines insbesondere aus einer Aluminium-Legierung bestehenden Bauteiles, insbesondere des Ventilsitzbereiches eines Zylinderkopfes einer Brennkraftmaschine, **dadurch gekennzeichnet, dass** als wesentliche Bestandteile Aluminium (Al), Silizium (Si) und Titan (Ti) enthalten sind.
2. Legierungspulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben dem Basiselement Aluminium (Al) 10-70 gew.-%, insbesondere 20-50 gew.-% Silizium (Si) sowie 5-50 gew.-%, insbesondere 10-40 gew.-% Titan (Ti) enthalten sind.
3. Legierungspulver nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** bis zu 25 gew.-%, insbesondere 1-15 gew.-% Nickel (Ni) und/oder bis zu 20 gew.-%, insbesondere 1-10 gew.-% Kupfer (Cu) enthalten sind.
4. Legierungspulver nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Hochtemperaturschmierstoff enthalten ist.
5. Legierungspulver nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** Bornitrit (BN), Graphit, B_2O_3 und/oder $\text{Co/Cr}_2\text{O}_2$ gewichtsanteilig mit zusammen bis zu 20 %, insbesondere mit 5-10 % enthalten sind.
6. Legierungspulver nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Hartstoffpartikel enthalten sind.
7. Legierungspulver nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** SiC und/oder B_4C gewichtsanteilig mit zusammen bis zu 30 %, insbesondere 5-20 % enthalten sind.
8. Verfahren zur Beschichtung eines insbesondere aus einer Aluminium-Legierung bestehenden Bauteiles, insbesondere des Ventilsitzbereiches (31a, 31b, 31c, 31d) eines Zylinderkopfes (30) einer Brennkraftmaschine unter Verwendung eines Legierungspulvers nach einem der vorhergehenden Ansprüche mittels eines Hochenergiestrahls, insbesondere eines Laserstrahls (35), wobei das Legierungspulver (36) zumindest teilweise von der festen in die schmelzflüssige Phase umgewandelt und in einem Schmelzbad auf die Bauteiloberfläche auf-/eingebracht wird, worauf sich beim folgenden Erstarrungsprozess in der Gefügegrundmatrix eine hochschmelzende intermetallische Al-Ti Phase (20) mit eingelagerten Si-Partikeln (22) ausbildet.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet,**

zeichnet, dass das Legierungspulver mittels einer geeigneten eine Düse (38) umfassenden Pulverfördereinrichtung, welche mit dem Laserstrahl (35) zusammenwirkt, auf die Bauteiloberfläche aufgebracht wird, indem das Pulver im Laserstrahl (35) oder zumindest in dessen Nähe wenigstens teilweise aufgeschmolzen wird. 5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bauteil (30) während des Beschichtens gekühlt wird. 10

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung unter Schutzgasatmosphäre erfolgt. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

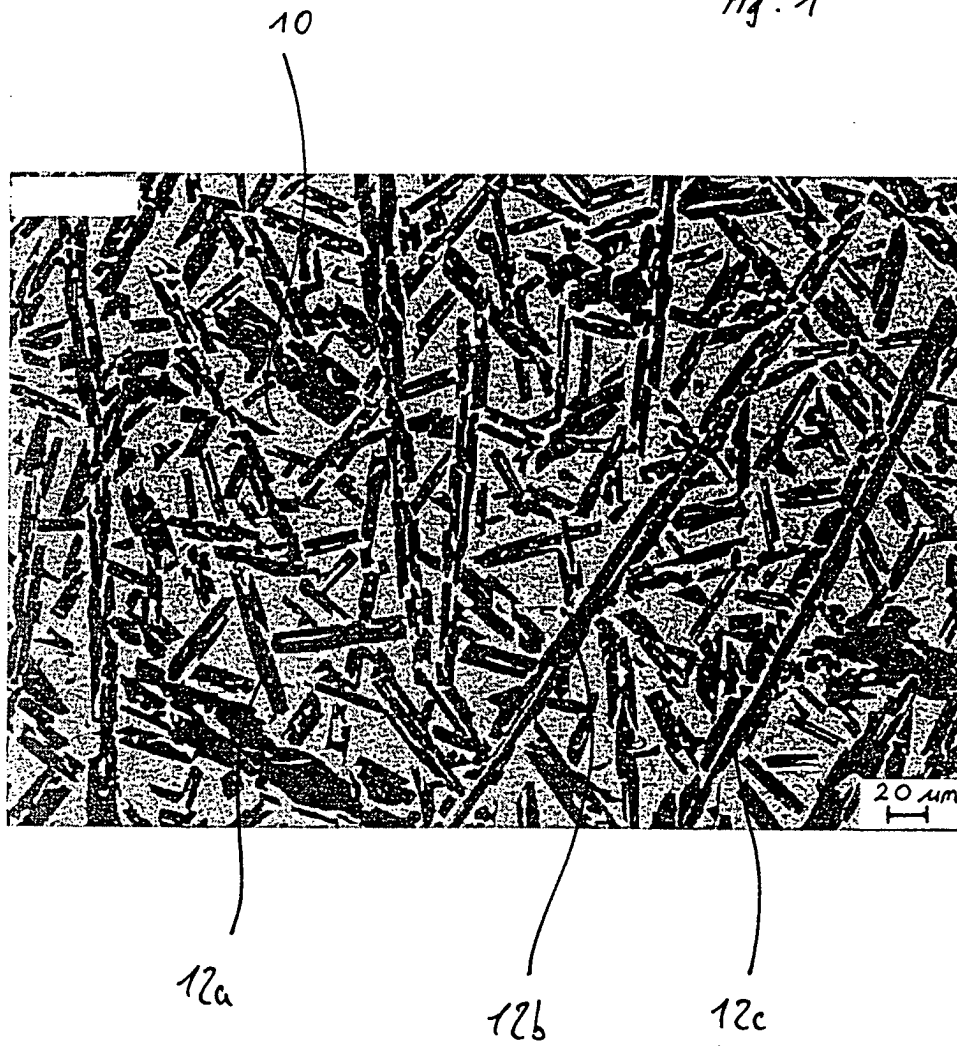
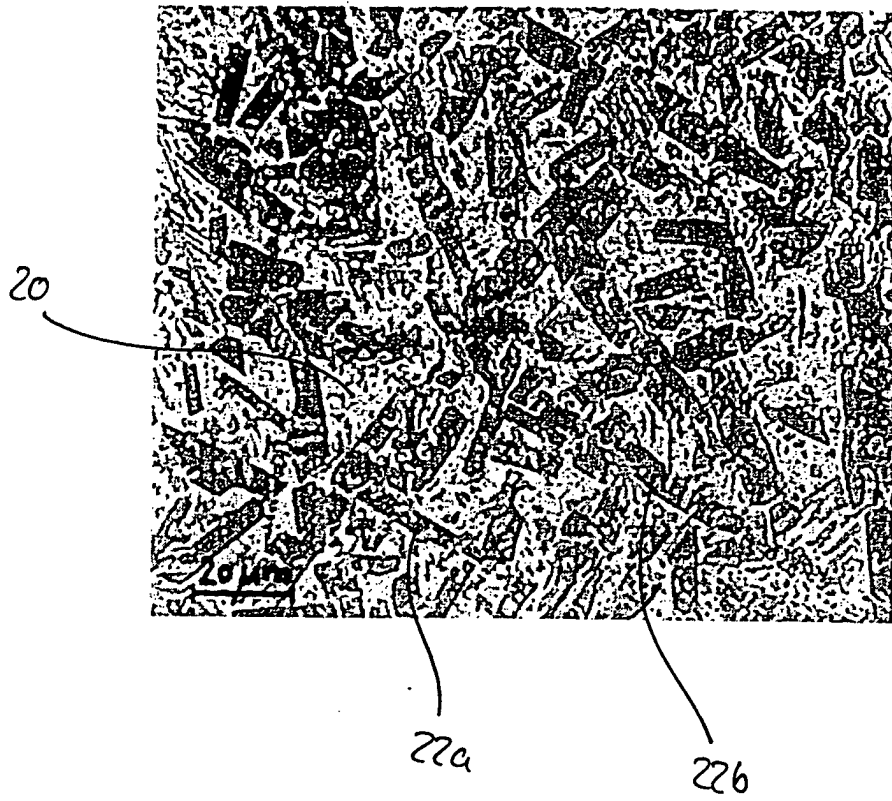
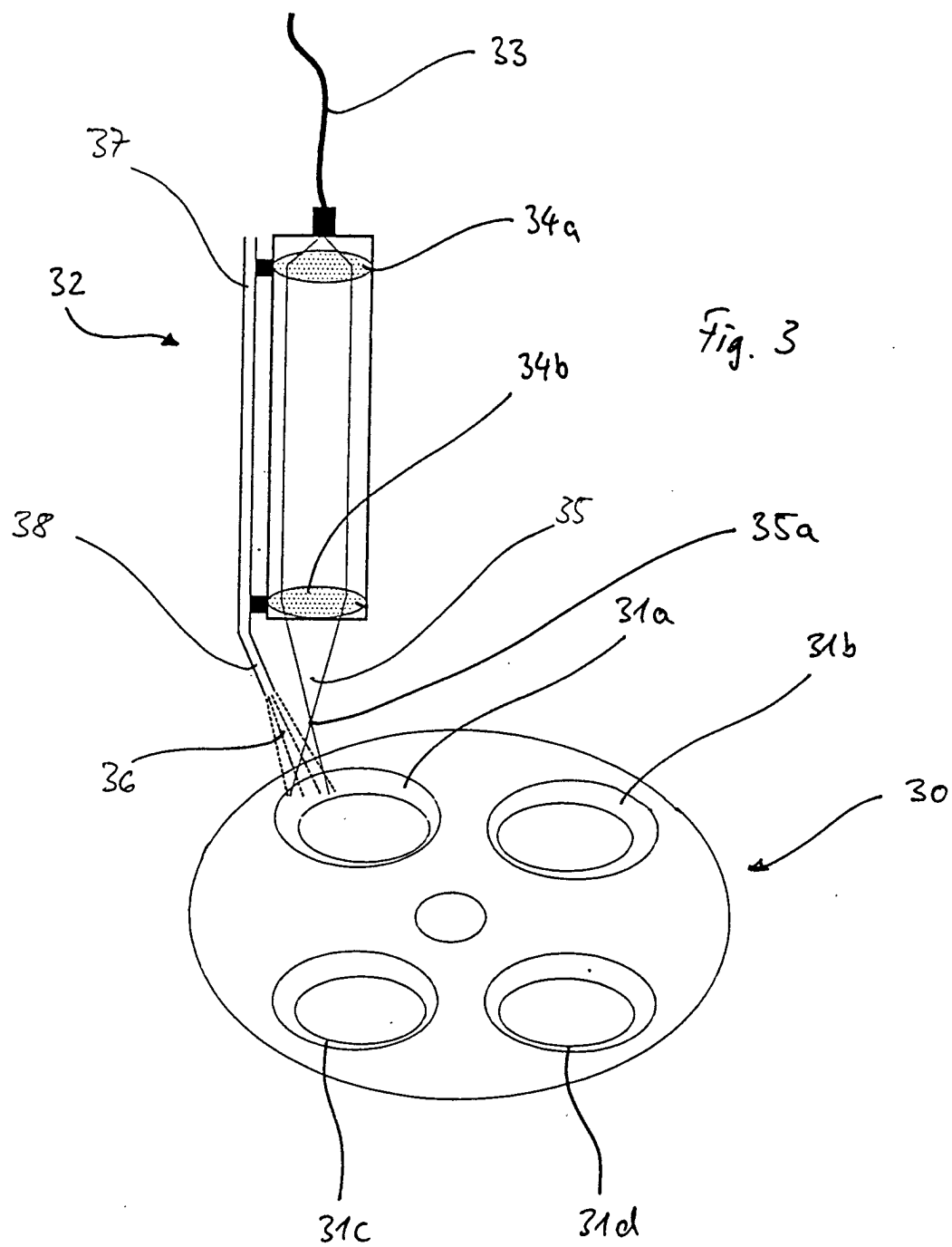


Fig. 2







Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 9625

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 584 (C-1013), 24. Dezember 1992 (1992-12-24) -& JP 04 235246 A (NIPPON CEMENT CO LTD), 24. August 1992 (1992-08-24) * Zusammenfassung *	1-11	C23C4/06 C23C24/10 C22C1/04
X	US 5 833 772 A (FORWALD KARL ET AL) 10. November 1998 (1998-11-10) * Zusammenfassung; Beispiel 2 *	1-7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 382 (C-1085), 19. Juli 1993 (1993-07-19) -& JP 05 065572 A (HONDA MOTOR CO LTD), 19. März 1993 (1993-03-19) * Zusammenfassung *	1,8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C23C C22C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 21. Januar 2003	Prüfer Alvazzi Delfrate, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503.03.R2 (P04003)

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

EP 02 01 9625

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.

21-01-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 04235246 A	24-08-1992	JP 3081256 B2	28-08-2000
US 5833772 A	10-11-1998	NO 924442 A	19-05-1994
		AT 170114 T	15-09-1998
		AU 5578594 A	08-06-1994
		DE 69320649 D1	01-10-1998
		DE 69320649 T2	01-04-1999
		EP 0668806 A1	30-08-1995
		JP 2821269 B2	05-11-1998
		JP 8502554 T	19-03-1996
		WO 9411138 A1	26-05-1994
JP 05065572 A	19-03-1993	KEINE	

SPO FORM P461

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