

Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) **EP 1 327 701 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.07.2003 Patentblatt 2003/29

(51) Int Cl.7: **C23C 22/83**

(21) Anmeldenummer: 02000569.0

(22) Anmeldetag: 10.01.2002

(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: Dr. M. Kampschulte GmbH & Co. KG 40599 Düsseldorf (DE) (72) Erfinder:

• Der Erfinder hat auf seine Nennung verzichtet.

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

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86 (2) EPÜ.

(54) Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer Metalloberfläche

(57) Um eine mit einer chrom(III)- und/oder chrom (VI)-haltigen Schutzschicht versehene Metalloberfläche, insbesondere eine chromatierte bzw. passivierte Zink- und/oder Zinklegierungsoberfläche hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit noch weiter zu verbessern, wird ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung derartiger Metalloberflächen vorgeschlagen, bei dem

nach dem Aufbringen der Schutzschicht die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche für eine vorgebbare Zeitspanne mit einer Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht und anschließend getrocknet wird.

20

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer mit einer chrom(III)- und/ oder chrom(VI)-haltigen Schutzschicht versehenen Metalloberfläche, insbesondere einer chromatierten bzw. passivierten Zinkund/oder Zinklegierungsoberfläche.

[0002] Zum Verbessern der Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstücke werden diese oftmals mit korrosionsverhindernden bzw. korrosionshemmenden Schutzschichten überzogen. So ist es üblich, eisenhaltige Werkstücke beispielsweise galvanisch mit Schichten aus Zink oder einer Zinklegierung zu überziehen. Diese Schicht kann dann durch Aufbringen einer chromhaltigen Schutzschicht noch einmal in ihrer Korrosionsbeständigkeit verbessert werden. Die chromhaltige Schutzschicht verbessert die Korrosionsbeständigkeit der Metalle beträchtlich, da sie den Beginn der Korrosion verzögert.

[0003] Zum Aufbringen einer chromhaltigen Schutzschicht sind verschiedene Verfahren bekannt.

[0004] So wird beim sogenannten Chromatieren durch Behandeln in einer sauren oder alkalischen Lösung, die Chromsäure oder Chromate sowie andere Bestandteile enthält, eine chrom(VI)-haltige Schutzschicht auf der Metalloberfläche aufgebracht. Die Behandlung kann beispielsweise durch Eintauchen der zu chromatierenden Metallteile in eine Chromatierlösung erfolgen. Aufgrund der Toxizität des sechswertigen Chroms ist das Chromatieren jedoch bedenklich, und es werden zunehmend alternative Verfahren zum Aufbringen einer chromhaltigen Schutzschicht verwendet.

[0005] So kann anstelle des Chromatierens eine Passivierung der Metalloberfläche mit einer aus chrom(III)-haltigen Lösungen abgeschiedenen Schutzschicht folgen. Das dreiwertige Chrom bietet den Vorteil, daß es verglichen mit dem sechswertigen Chrom deutlich weniger toxisch ist.

[0006] Für Passivierungslösungen auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen ist es bekannt, diesen Lösungen zur Steigerung des Korrosionsschutzes Cobaltverbindungen zuzusetzen. Die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch solche Zusätze ist jedoch beschränkt und kann durch Erhöhung des Cobaltgehaltes in der Lösung nicht beliebig gesteigert werden.

[0007] Die durch Chromatieren bzw. Passivieren gewonnenen Schichten sind unmittelbar nach dem Chromatieren bzw. Passivieren in noch feuchtem Zustand gelartig und abriebempfindlich und müssen daher einem anschließenden Trocknungsvorgang unterzogen werden, durch den sie eine Abriebfestigkeit erhalten.

[0008] Zum Überprüfen der Korrosionsbeständigkeit solchermaßen behandelter Werkstücke werden diese einem nach DIN 50021 genormten Salzsprühtest unterzogen. Das Fortschreiten der Korrosion der im Salzsprühtest befindlichen Werkstücke wird beobachtet und die Korrosionsbeständigkeit anhand der gemessenen Zeit bis zum Erreichen eines bestimmten Korrosionszu-

standes bewertet.

[0009] Chrom-passivierte bzw. chromatierte Metalloberflächen zeigen bereits gute Korrosionsbeständigkeiten mit hohen Stundenwerten im Salzsprühtest. Dennoch gibt es Bestrebungen, die Korrosionsbeständigkeit von mit chromhaltigen Schutzschichten versehenen Metalloberflächen weiter zu verbessern.

[0010] Ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung chromatierter Metalloberflächen ist in der DE 195 12 749 A1 beschrieben. Bei dem in dieser Druckschrift beschriebenen Verfahren wird die chromatierte Metalloberfläche nach der Chromatierung zunächst einer Spülung mittels Wasser unterzogen und anschließend in eine einen Korrosionsinhibitor enthaltende wäßrige Lösung eingetaucht, wobei die wäßrige Lösung als Korrosionsinhibitor Phosphorsäureester enthält. In praktischen Versuchen der Anmelderin hat das in dieser Druckschrift beschriebene Verfahren allerdings keine wesentliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit ergeben.

[0011] Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer mit einer chrom(III)- und/ oder chrom(VI)-haltigen Schutzschicht versehenen Metalloberfläche, insbesondere einer chromatierten bzw. passivierten Zink und/oder Zinklegierungsoberfläche, anzugeben, mit welchem auch in der Praxis eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der sobehandelten Metalloberflächen erzielt werden kann.

[0012] Zur Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen, daß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art nach dem Aufbringen der Schutzschicht die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche für eine vorgebbare Zeitspanne mit einer Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht und anschließend getrocknet wird.

[0013] Es hat sich herausgestellt, daß je nach Art der chromhaltigen Schutzschicht und Beschaffenheit der darunter befindlichen Metalloberfläche durch eine erfindungsgemäße Behandlung Steigerungen der nach DIN 50021 ermittelten Salzsprühbeständigkeit zwischen einigen Stunden und einigen einhundert Stunden erreicht werden konnten.

[0014] Zur Korrosionsschutzbehandlung von in einer Chrom(VI)-lonen enthaltenden Lösung chromatierten und/oder in einer Chrom(III)-lonen enthaltenden Lösung passivierten Metalloberfläche konnten die besten Ergebnisse dann erzielt werden, wenn die mit der Schutzschicht versehenen Metalloberfläche in noch nicht getrocknetem Zustand mit der Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht wird. Wie eingangs beschrieben ist die chromhaltige Schutzschicht unmittelbar nach dem Chromatieren bzw. Passivieren noch feucht und gelartig. Wird die Metalloberfläche mit der in diesem Zustand befindlichen Schutzschicht der erfindungsgemäßen Behandlung unterzogen, werden maximale Steigerungen der Korrosionsbeständigkeit beobachtet.

[0015] Selbst bei in mit Cobaltverbindungen versehenen Passivierungsbädern auf Basis dreiwertigen Chroms passivierten Oberflächen konnte mit der erfindungsgemäßen Behandlung auch dann eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden, wenn eine Erhöhung des Cobaltgehaltes im Passivierungsbad ohne eine den Korrosionsschutz verbessernde Wirkung blieb.

[0016] Eine effektive und reproduzierbar durchführbare Möglichkeit, die zu behandelnden Metalloberflächen mit der Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt zu bringen, besteht darin, sie in die Lösung zu tauchen.

[0017] Gute Steigerungen der Korrosionsbeständigkeit konnten bei Behandlung der Metalloberflächen mit Lösungen erzielt werden, die Cobaltionen in einer Konzentration von 1 mg/l bis 50 g/l, vorzugsweise 1 mg/l bis 500 mg/l, enthielten. Die exakte Dosierung der Cobaltionen in der Behandlungslösung hängt dabei unter anderem ab von der Beschaffenheit der ggf. galvanisch hergestellten Metalloberfläche sowie der Art und Stärke der chromhaltigen Schutzschicht.

[0018] Für die Dauer der vorgebbaren Zeitspanne, während der die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche mit der Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Schutzschicht in Kontakt gebracht wird, haben sich Zeiten von 2 bis 500 Sekunden, vorzugsweise von 15 bis 350 Sekunden als geeignet erwiesen. Die Wahl der optimalen Behandlungsdauer ist ebenso wie die Wahl der Konzentration der Cobaltionen abhängig von der Beschaffenheit der ggf. galvanisch hergestellten Metalloberfläche sowie der Art und Stärke der Schutzschicht. Darüber hinaus hat auch die Höhe der Konzentration der Cobaltionen in der Lösung Einfluß auf die optimale Behandlungsdauer.

[0019] Als einzustellender pH-Wert für die Cobaltionen enthaltende Lösung, mit der die Metalloberflächen behandelt werden, hat sich ein pH-Wert von 2 bis 9, vorzugsweise von 4 bis 7, als günstig erwiesen.

[0020] Um eine Verschleppung von Chemikalien in eine Einrichtung zu vermeiden, in der die Metalloberfläche mit der Lösung in Kontakt gebracht wird, kann die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche gespült werden, bevor sie mit der Lösung in Kontakt gebracht wird. Ebenso ist es gemäß einer Weiterbildung der Erfindung möglich, die Metalloberfläche zu spülen, nachdem sie mit der Lösung in Kontakt gebracht worden ist. Erst im Anschluß an eine solche Spülung erfolgt dann vorzugsweise das abschließende Trocknen.

[0021] Für das abschließende Trocknen haben sich Temperaturen von 50° C bis 110° C als besonders geeignet erwiesen.

[0022] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Ausführungsbeispiele stellen lediglich Möglichkeiten dar, das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen und sollen den Umfang der sich an die Beschreibung anschließenden Patentansprüche nicht beschränken.

Beispiel 1:

[0023] Eine Schraube wurde mit einem aus einem alkalischen Bad abgeschiedenen Zink-Eisen-Überzug von 8μm Stärke versehen und anschließend in eine silberfreie Schwarzchromatierung getaucht. Danach wurde das Teil bei 60° C getrocknet und nach einer 48-stündigen Lagerung im Salzsprühtest nach DIN 50021 geprüft. Bis zum ersten Auftreten von Weißrost vergingen 480 Stunden.

[0024] In einem Parallelversuch wurde eine gleichartige Schraube ebenso behandelt wie oben beschrieben, jedoch wurde die Schraube nach dem Chromatieren in der Schwarzchromatierung gespült und dann für 2 Minuten in eine 100 mg/l CoCl₂ enthaltende, wäßrige Lösung getaucht. Anschließend wurde die Schraube gespült und unter den zuvor geschilderten Bedingungen getrocknet. Nach einer 48-stündigen Lagerung wurde im Salzsprühtest nach DIN 50021 eine Salzsprühbeständigkeit bis zum ersten Auftreten von Weißrost von 624 Stunden ermittelt.

[0025] In diesem Beispiel ergab sich somit eine im Salzsprühtest gemessene Steigerung der Korrosionsbeständigkeit von 144 Stunden und damit mehr als 25%.

Beispiel 2:

[0026] Eine Spaxschraube wurde mit 10µm Zink beschichtet und in einer Blaupassivierung auf Basis dreiwertiger Chromverbindungen blau passiviert. Nach dem Trocknen und einer 48-stündigen Lagerung ergab sich für dieses Teil im Salzsprühtest nach DIN 50021 eine Weißrostbeständigkeit von 8 Stunden. In einem Parallelversuch wurde eine gleichartige Schraube wie oben beschrieben behandelt, wurde jedoch nach dem Passivieren in der Blaupassivierung ohne Zwischenspülung in ein Bad mit 5 mg/l Cobaltchlorid für 60 Sekunden getaucht. Anschließend wurde die Schraube wieder gespült und in einem dem Parallelversuch gleichenden Vorgang getrocknet. Nach einer 48-stündigen Lagerung wurde bis zum ersten Auftreten von Weißrost eine Salzsprühbeständigkeit von 120 Stunden ermittelt.

[0027] In diesem Beispiel konnte somit eine Steigerung der Salzsprühbeständigkeit von 112 Stunden ermittelt werden. Die Korrosionsbeständigkeit konnte um einen Faktor 15 gesteigert werden.

Beispiel 3:

[0028] Ein Blechteil wurde in einem alkalischen Zink-Nickel-Bad mit einem 5 μ m starken Zink-Nickel-Überzug versehen, anschließend in einer Gelbchromatierung chromatiert, gespült und bei 60° C getrocknet. [0029] In einem Parallelversuch wurde ein gleichermaßen vorbehandeltes Blechteil nach dem Gelbchromatieren gespült und in eine 5 mg/l Cobaltchlorid- und 300 mg/l CoSO₄ enthaltende Lösung 5 Minuten einge-

taucht. Nach dieser Behandlung wurde das Teil gespült und ebenfalls bei 60° C getrocknet. Beide Teile wurden nach 48-stündiger Lagerung im Salzsprühtest nach DIN 50021 geprüft. Während das nicht in der cobaltionenhaltigen Lösung behandelte Teil eine Weißrostbeständigkeit von 800 Stunden zeigte, wies das in der Lösung erfindungsgemäß behandelte Teil eine Beständigkeit von 1550 Stunden auf.

[0030] In diesem Versuch konnte die Korrosionsbeständigkeit mithin um 750 Stunden erhöht werden, was nahezu einer Verdopplung entspricht.

Beispiel 4:

[0031] Ein Blechteil wurde in einer gebrauchten, cobalthaltigen Dickschichtpassivierung, die schon einen sehr hohen Eisengehalt von 300 mg/l aufwies, bei 60° C passiviert, gespült und getrocknet. Dieses Teil wies im Salzsprühtest eine Beständigkeit bis zum Erstangriff von 24 Stunden auf. Diese vergleichsweise schlechte Korrosionsbeständigkeit war infolge des aufgrund der Verwendungszeit erhöhten Eisengehaltes der Lösung nicht anders zu erwarten.

[0032] Unter Verwendung des gleichen Bades wurde ein identisches Blechteil passiviert, anschließend in einer Lösung aus 1 g/l Cobaltsulfat für 30 Sekunden getaucht, gespült und getrocknet. Dieses Teil wies im Salzsprühtest eine Beständigkeit von immerhin noch 216 Stunden auf.

[0033] Durch die erfindungsgemäße Behandlung konnte in diesem Versuch die Korrosionsbeständigkeit um 192 Stunden bzw. um den Faktor 9 gesteigert werden.

[0034] Wie oben bereits ausgeführt, ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. So kann zur Trocknung beispielsweise eine kalte Lufttrocknung verwendet werden, sowie Heißtrocknung mittels Umluft oder im Temperofen mit Temperaturen bis zu 160° C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer mit einer chrom(III)-und/oder chrom(VI)-haltigen Schutzschicht versehenen, chromatierten bzw. passivierten Zink- und/oder Zinklegierungsoberfläche, wobei nach dem Aufbringen der Schutzschicht die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche für eine vorgebbare Zeitspanne mit einer Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht und anschließend getrocknet wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Schutzschicht durch Chromatieren in einer Chrom-(VI)-lonen enthaltenden Lösung und/oder Passivieren in einer Chrom-(III)-lonen enthaltenden Lösung auf die Metalloberfläche aufgebracht ist und daß die mit der Schutzschicht versehene

Metalloberfläche in noch nicht getrocknetem Zustand mit der Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht wird.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche in die Cobaltionen enthaltende Lösung getaucht werden.
- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Cobaltionen in der Lösung auf zwischen 1 mg/l und 50 g/l eingestellt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Cobaltionen in der Lösung auf zwischen 1 mg/l und 500 mg/l eingestellt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgebbare Zeitspanne, während der die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche mit der Lösung in Kontakt gebracht wird, auf 2 bis 500 sec festgelegt wird.
 - **6.** Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, **daß** die vorgebbare Zeitspanne auf 15 bis 350 sec festgelegt wird.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Cobaltionen enthaltende Lösung auf einen pH-Wert von 2 bis 9, vorzugsweise von 4 bis 7 eingestellt wird.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche gespült wird, bevor sie mit der Lösung in Kontakt gebracht wird.
- 40 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche, nachdem sie mit der Lösung in Kontakt gebracht worden ist, gespült wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen bei Temperaturen von 50°C bis 110°C erfolgt.

60 Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86(2) EPÜ.

1. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer mit einer chrom(III)-und/oder chrom(VI)-haltigen Schutzschicht versehenen, chromatierten bzw. passivierten Zink- und/oder Zinklegierungsoberfläche, wobei nach dem Aufbringen der Schutzschicht die mit der Schutzschicht versehene Metalloberflä-

che für eine vorgebbare Zeitspanne mit einer Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht und anschließend getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet,

daß die Schutzschicht durch Chromatieren in einer Chrom-(VI)-Ionen enthaltenden Lösung und/oder Passivieren in einer Chrom-(III)-Ionen enthaltenden Lösung auf die Metalloberfläche aufgebracht ist und daß die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche in noch nicht getrocknetem Zustand mit der Cobaltionen enthaltenden, wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht wird.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche in die Cobaltionen enthaltende Lösung getaucht werden.
- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration 20 der Cobaltionen in der Lösung auf zwishen 1 mg/l und 50 g/l eingestellt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Cobaltionen in 25 der Lösung auf zwischen 1 mg/l und 500 mg/l eingestellt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgebbare Zeitspanne, während der die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche mit der Lösung in Kontakt gebracht wird, auf 2 bis 500 sec festgelegt wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die vorgebbare Zeitspanne auf 15 bis 350 sec festgelegt wird.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Cobaltionen enthaltende Lösung auf einen pH-Wert von 2 bis 9, vorzugsweise von 4 bis 7 eingestellt wird.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der Schutzschicht versehene Metalloberfläche gespült wird, bevor sie mit der Lösung in Kontakt gebracht wird.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche, nachdem sie mit der Lösung in Kontakt gebracht worden ist, gespült wird.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen bei 55 Temperaturen von 50°C bis 110°C erfolgt.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 02 00 0569

	EINSCHLÄGIG	- Companyor			
Kategorie	Kennzeichnung des Doku der maßgeblich	ments mit Angabe, soweit erforderlich, nen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)	
X	US 4 145 234 A (ME 20. März 1979 (1979 * Ansprüche; Beisp	9-03-20)	1,3,4, 6-9,11	C23C22/83	
X	28. März 1995 (1995	ERCE JOHN R ET AL) 5-03-28) 19 - Spalte 3, Zeile 11	1,3-11		
X	US 5 958 511 A (DOU 28. September 1999 * Ansprüche *	1,3-11			
A	WO 99 35307 A (YOSH CORP (US)) 15. Juli * das ganze Dokumer	1-11			
A,D	DE 195 12 749 A (HE CO) 24. Oktober 199 * Ansprüche *	1-11	DECHEDONIEST		
į				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI.7)	
ŀ				C23C	
İ					
			'	•	
Derve	linganda Racharchanhariaht	rde für alle Patentananrüske eretallt	†		
	Recherchenort	rde für alle Patentansprüche erstellt Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
	MÜNCHEN	17. April 2002	Maur	ger, J	
	TEGORIE DER GENANNTEN DOK	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
X : von t Y : von t ande A : techr	pesonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kate nologischer Hintergrund	tet E : älteres Patentdo nach dem Anmel g mit einer D : in der Anmeldungorie L : aus anderen Grū	kument, das jedoc dedatum veröffen g angeführtes Dol nden angeführtes	tlicht worden ist Kument Dokument	
O : nicht	nologischer Hintergrund ischriftliche Offenbarung chenliteratur			,ùbereinstimmendes	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 02 00 0569

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.

17-04-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US	4145234	Α	20-03-1979	KEINE			
US	5401337	A	28-03-1995	US	5226976	 А	13-07-1993
				AU	1042295	Α	23-05-1995
				CA	2175481	A1	11-05-1995
				EP	0726969	A 1	21-08-1996
				WO	9512695	A1	11-05-1995
				ZA	9408356	Α	26-06-1995
				AU	1921892	Α	17-11-1992
				BR	9205896		02-08-1994
				CA	2106953		16-10-1992
				EP	0580765		02-02-1994
				WO 	9218661	A1	29-10-1992
US	5958511	Α	28-09-1999	AU	6967498	Α	13-11-1998
				BR	9808561	Α	23-05-2000
				EP	0975439	A1	02-02-2000
				WO	9847631	A 1	29-10-1998
				ZA	9803260	Α	19-10-1998
WO	9935307	 A	15-07-1999	JP	11200066	A	27-07-1999
				AU	2101199	Α	26-07-1999
				TW	412600	В	21-11-2000
			·	WO	9935307	A1	15-07-1999
DE.	19512749	Α	24-10-1996	DE	19512749	A1	24-10-1996

EPO FORM P0461

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