



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
02.05.2007 Patentblatt 2007/18

(51) Int Cl.:
C25D 5/14 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05109770.7**

(22) Anmeldetag: **20.10.2005**

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

(72) Erfinder: **Franz, Wolf-Dieter**
82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **Szynka, Dirk et al**
König Szynka Tilmann von Renesse
Patentanwälte Partnerschaft
Sollner Strasse 9
81479 München (DE)

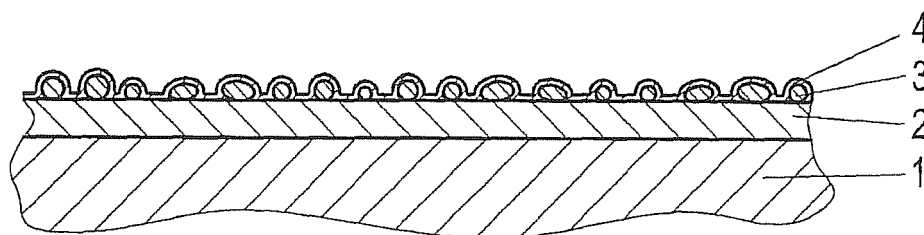
(71) Anmelder: **Franz, Wolf-Dieter**
82538 Geretsried (DE)

(54) **Herstellung seidenmatter Metalloberflächen**

(57) Die Erfindung betrifft eine galvanische Metallbeschichtung mit einstellbarem Seidenglanz, bei der ei-

ne matte Ni-Schicht auf einer glänzenden Oberfläche abgeschieden wird und mit einer Sulfamat-Ni-Schicht überzogen wird.

Fig. 4



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung seidenmatter Oberflächen von Werkstücken, insbesondere Automobilteilen.

[0002] Es ist bekannt, durch galvanische Prozesse Metalloberflächen auf unterschiedlichsten Werkstücken herzustellen. Dabei sind sowohl glänzende Oberflächen als auch matte Oberflächen möglich.

[0003] Bei bestimmten Anwendungen, insbesondere bei dekorativen Oberflächen im Automobilbereich, sind seidenmatten Metalloberflächen von Interesse. Bei der galvanischen Herstellung solcher Oberflächen stellt sich dabei das Problem, den Grad der Mattheit bzw. des Glanzes und damit die genaue Form des bei seidenmatten Oberflächen gewünschten Kompromisses zwischen Glanz und Mattheit reproduzierbar einstellen zu können.

[0004] Bekannt sind auch galvanische Verfahren, bei denen galvanische Ni-Schichten dadurch eine einstellbare Seidenmattheit erhalten, dass der galvanischen Lösung ein organischer Zusatz zugegeben wird, der sich tröpfchenartig auf die Oberfläche legt und zu Störungen der Oberflächenstruktur führt. Der Grad der Mattheit bzw. des Seidenglanzes muss dabei über die Zugabemengen vor Anfahren eines Prozesses relativ umständlich neu eingestellt werden und die organischen Zusätze müssen bei einer Prozessunterbrechung vor einem neuen Prozessanlauf ausgefiltert werden, um den neuen Prozess nicht zu stören. Die genannte Einstellung muss also mit jedem neuen Prozessanlauf neu erfolgen und ist daher aufwändig und hinsichtlich der Reproduzierbarkeit nachteilig.

[0005] Weiterhin ist es bekannt, Oberflächen, etwa Cu-beschichtete Oberflächen sandstrahlen und dann etwa mit Ni galvanisch zu beschichten. Der Seidenglanz lässt sich hierbei schlecht einstellen. Ferner zeigen sich leicht optische Fehler des Sandstrahlprozesses, etwa Glanzstellen durch während des Sandstrahlprozesses auf dem Werkstück aufliegende Partikel. Auch andere Oberflächenfehler treten vergleichsweise deutlich zu Tage.

[0006] Der Erfindung liegt das technische Problem zu Grunde, ein alternatives Verfahren zur Herstellung von seidenmatten Metalloberflächen auf Werkstücken anzugeben.

[0007] Zur Lösung dieses Problems ist vorgesehen ein Verfahren mit den Schritten: Herstellen einer glatten Oberfläche auf einem Werkstück, Aufbringen einer matten Ni-Schicht durch galvanische Abscheidung ohne organische Mattierungszusätze, Aufbringen einer Sulfamat-Ni-Schicht.

[0008] Bevorzugte Ausgestaltungen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben und werden im Folgenden näher erläutert.

[0009] Die Grundidee der Erfindung besteht darin, eine matte Ni-Schicht auf einer glatten Werkstückoberfläche aufzubringen und die Mattheit über die Stärke der Ni-Schicht einzustellen. Dabei richtet sich die Erfindung

auf galvanische Ni-Schichten, bei denen keine organischen Mattierungszusätze verwendet werden. Vielmehr kann es sich bei einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung um eine an sich bekannte Wattsche Ni-Schicht handeln, die technisch einfach und leicht beherrschbar ist.

[0010] Auf die matte Ni-Schicht soll dann eine weitere Sulfamat-Ni-Schicht aufgebracht werden. Diese hat erfindungsgemäß den Vorteil und die Funktion, die mehr oder weniger kornähnliche Struktur der matten Ni-Schicht etwas zu verrunden und damit etwas weniger rau und verschmutzungsempfindlich zu gestalten.

[0011] Insgesamt ergibt sich aus dem Zusammenwirken der abhängig von der Stärke der matten Ni-Schicht noch durch einen mehr oder weniger ausgeprägten Restglanz in Erscheinung tretenden glatten Oberfläche auf dem Werkstück mit der durch die matte Ni-Schicht verliehenen Mattheit und schließlich der erläuterten Verrundung durch die Sulfamat-Ni-Schicht ein optisch attraktiver und vor allem gut reproduzierbarer Seidenglanz. Dieser steht in seiner optischen Qualität den erwähnten Ni-Schichten mit organischen Mattierungszusätzen in keiner Weise nach. Darüber hinaus lässt sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad durch verschiedene galvanische Parameter, insbesondere durch Behandlungszeit und/oder Stromstärke, leicht und gut einstellbar steuern. Die Notwendigkeit der Filterung der Lösungen zum Ausfiltern von organischen Mattierungszusätzen entfällt zudem.

[0012] Die erwähnte Sulfamat-Ni-Schicht wird vorzugsweise durch eine weitere Abschlusschicht gegen Umwelteinflüsse geschützt, wobei diese Abschlusschicht natürlich auch dekorative Funktion haben kann. Bevorzugt ist insbesondere eine galvanische Cr-Schicht, die etwa eine Dicke zwischen 0,1 und 3 µm haben kann, wobei eine Untergrenze von 0,5 µm bzw. eine Obergrenze von 1 µm besonders bevorzugt in Betracht kommt. Hier kann ein konventioneller und durch kommerziell erhältliche Lösungen verfügbarer Glanzchromprozess verwendet werden, weil die seidenmatte Charakteristik der Oberfläche bereits vorhanden ist.

[0013] Die Erfindung ist jedoch nicht auf Cr-Schichten eingeschränkt. Es können auch andere dekorative Schichten Verwendung finden, etwa Ag, Au oder Pt-Metalle. In Betracht kommen auch Schwarzschrömschichten, Ti-Schichten, insbesondere gesputterte Ti-Schichten, oder auch nichtmetallische Schichten wie (klare) Lacke oder (gesputterte) Keramikschichten.

[0014] Die glatte Oberfläche auf dem Werkstück unter der matten Ni-Schicht kann beispielsweise eine polierte Werkstückoberfläche selbst sein oder auch eine aufgetragene Metallschicht. Wenn hier eine erfindungsgemäß bevorzugte Glanz-Ni-Schicht Verwendung findet, hat diese den besonderen Vorteil, etwaige Oberflächenfehler und -störungen sehr gut einzuebnen. Sie kann also den letztlich den Glanzanteil der fertigen erfindungsgemäßen Metalloberfläche mitbestimmenden Glanz in seiner Qualität verbessern. Galvanische Prozesse für

Glanz-Ni-Schichten sind allgemein bekannt und müssen hier nicht im Einzelnen dargelegt werden. Es sind kommerzielle Lösungen verfügbar, die etwa Ni-Sulfat, organische Glanzzusätze und sog. Einebner enthalten können. Geeignete Stromdichten in diesem Bereich liegen bei 1 bis 3 A/dm². Es kann ferner von Vorteil sein, unter der Glanz-Ni-Schicht schon eine glänzende Metallschicht, etwa eine Cu-Schicht, vorzusehen.

[0015] Die matte galvanische Ni-Schicht wird vorzugsweise als an sich bekannte und technisch gut beherrschte Wattsche Ni-Schicht aufgebracht, d. h. als galvanische Ni-Schicht ohne organische Mattierungszusätze. Hierbei entsteht eine mikroskopisch knollenartige Schichtstruktur, bei der sich über die Stromstärke und/oder Beschichtungszeit die Knollengrößen und Knollenabstände einstellen lassen, die letztlich die Mattheit bestimmen. Eine maximale Mattheit entsteht, wenn die Knollen praktisch abstandslos dicht liegen. Hier sind Stromstärken im Bereich von 0,1 bis 2 A/dm², besser 0,1 bis 1 A/dm², bevorzugt. Die Schichtstärke der matten Schicht sollte vergleichsweise gering sein und kann zwischen 0,05 und 5 µm liegen, wobei Obergrenzen von 4 µm, 3 µm, 2 µm und besonders bevorzugter Weise 1 µm sowie Untergrenzen von 0,075 µm und besonders bevorzugter Weise 0,1 µm noch günstiger sind. Die Schichtdicke wird letztlich nach optisch/ästhetischen Gesichtspunkten bestimmt.

[0016] Die galvanische Abscheidung einer Sulfamat-Ni-Schicht ist ebenfalls konventionell und bekannt. Die entsprechenden Lösungen enthalten Nickelsulfamat, also das Salz der Amidoschwefelsäure. Die Sulfamat-Ni-Schicht verrundet und verstärkt zwar die erwähnte knollenartige oder in anderer Weise matte Ni-Schicht etwas, ebnet sie jedoch nicht wirklich ein. Die Sulfamat-Ni-Schicht verstärkt insbesondere auch die Korngröße, ohne an der oben mit "knollig" bezeichneten Körnigkeit Grundsätzliches zu ändern. Sie erhält also den Mattierungscharakter, erhöht evtl. den Glanz nur ein wenig, sorgt aber vor allem für eine aus Gründen der Stabilität und Belastbarkeit erhöhte Materialstärke und für eine bessere Wischempfindlichkeit bzw. bessere Schmutzabweisungseigenschaften. Die durch die Verrundung verringerte Rauheit bietet Verschmutzungen weniger Halt. Eine günstige Stärke für die Sulfamat-Ni-Schicht liegt im Bereich von 5 und 20 µm, wobei eine Untergrenze von 10 bzw. eine Obergrenze von 15 µm bevorzugter sind. Es wurde bereits erwähnt, dass eine schützende Abschlusschicht bevorzugt ist. Wenn die metallische Ni-Farbe von Interesse ist, kann hier auch ein Klarlack Verwendung finden.

[0017] Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht neben den guten optischen Eigenschaften und der guten Belastbarkeit und Schmutzunempfindlichkeit erfindungsgemäßer Oberflächen darin, dass durch galvanische Parameter in sehr einfacher Weise der Glanzgrad bzw. Mattheitsgrad eingestellt werden kann. Es können mit ein und demselben Grundprozess, also gleich bleibenden Lösungszusammensetzungen, identischen Bädern

usw., unterschiedliche optische Eigenschaften erzeugt werden. Insbesondere kann von Charge zu Charge einfach über die Stromstärke, oder noch günstiger über die Behandlungszeit, die Mattheit eingestellt werden. Je dicker die matte Ni-Schicht ist, umso höher ergibt sich der Mattheitsgrad.

[0018] Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, das in den Figuren schematisch dargestellt ist.

[0019] Die Figuren 1 - 5 zeigen verschiedene Zwischenstadien eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0020] Als Ausführungsbeispiel wird ein innerer Türgriff eines Pkw aus Kunststoff seidenmatt metallisiert. Figur 1 zeigt schematisch eine Oberfläche des Kunststofftürgriffs 1. Auf diese Oberfläche wird gemäß Figur 2 in an sich bekannter Weise eine Glanz-Ni-Schicht 2 abgeschieden. Dazu kann die Oberfläche des Kunststofftürgriffs zuvor bekeimt und beispielsweise mit einer chemisch abgeschiedenen dünnen Metallschicht für den Galvanikprozess vorbereitet werden.

[0021] Die Glanz-Ni-Schicht 2 wird in einem Standardgalvanikprozess bei 2 A/dm² aus einer wässrigen Lösung abgeschieden, die etwas 180 g/l Nickelsulfat, etwa 150 g/l Nickelchlorid und etwa 50 g/l Borsäure als pH-Puffer sowie bei Glanz-Ni-Bädern handelsübliche organische Glanzzusätze enthält. Beispielsweise kommt das Bad Slotonik-50 der Fa. Schlötter in Betracht.

[0022] Die Glanz-Ni-Schicht 2 hat die Aufgabe eine möglichst fehlerfreie glänzende Grundlage bereitzustellen und zeichnet sich durch ihre guten Fähigkeiten zur Einebnung anfänglich vorhandener Imperfektionen aus. Ihre Dicke ist für das nachfolgende Verfahren nicht wirklich wesentlich und hängt einerseits von der angestrebten Gesamtmaterialdicke, vor allem auch im Hinblick auf Strapazierfähigkeit, und von den einzuebnenden Oberflächenfehlern ab. Typische Größenordnungen liegen im Bereich von 10-30 µm.

[0023] Auf der Glanz-Ni-Schicht 2 wird gemäß Figur 3 eine matte Wattsche Ni-Schicht 3 aufgebracht. Dies erfolgt bei einer Stromdichte von etwa 0,5 A/dm² aus einer wässrigen Lösung mit 210 g/l Nickelsulfat, 35 g/l Nickelchlorid und 40 g/l Borsäure ohne weitere Zusätze. Der bevorzugte Schichtdickenbereich liegt zwischen 0,1 und 1 µm, wobei über die Schichtdicke die Mattheit der letztlich resultierenden Schicht eingestellt wird. Bei diesem Ausführungsbeispiel werden 0,2 µm abgeschieden.

[0024] Figur 3 veranschaulicht, dass diese Schichtstärke nur im Sinne einer Mittelwertbildung sinnvoll ist. Tatsächlich erfolgt das Wachstum stark körnig oder "knollenartig", wobei die in Figur 3 schematisch eingezeichneten einzelnen Körner mit zunehmender gemittelter Schichtdicke größer werden und abnehmende mittlere Abstände haben. Bei deutlich größeren Schichtdicken liegen die Körner letztlich dicht vor, wodurch sich eine matte Schicht ergibt, die den Glanz der darunter liegenden Glanz-Ni-Schicht 2 nicht mehr hindurch lässt.

[0025] Im nächsten Schritt, der in Figur 4 veranschaulicht ist, wird eine Sulfamat-Ni-Schicht 4 auf der Watt-

schen Ni-Schicht 3 abgeschieden. Die Körner werden hierdurch verstärkt, die Ecken etwas verrundet und insbesondere die am Rande der Körner liegenden Nischen und Winkel ausgefüllt.

[0026] Hier wird bei einer galvanischen Stromdichte von 1 A/dm² eine 12 µm starke Schicht abgeschieden. Die wässrige Lösung enthält 36 Vol.-% 60 Gew.-%ige Nickelsulfamatlösung. Die galvanische Lösung enthält 5 g/l Nickelchlorid und 35 g/l Borsäure. In Betracht kommt beispielsweise das Bad Schlötter MS.

[0027] Schließlich wird darauf, wie Figur 5 zeigt, optional eine Abschlussschicht aufgebracht. Bei diesem Ausführungsbeispiel handelt es sich dabei um eine übliche Glanz-Cr-Schicht 5 der Stärke 1,5 µm. Hier kommt das Schlötter-Bad Slotochrom GC10 mit sechswertigem Cr oder Slotochrom 50 mit dreiwertigem Cr in Betracht.

[0028] Damit ist die Gesamtschicht in Folge der Eigenschaften der Cr-Oberfläche gut gegen Umwelteinflüsse geschützt und oxidationsbeständig. Sie zeigt letztlich einen metallischen Cr-Glanz, der hier erwünscht ist. In Folge der etwas verrundenden Eigenschaften der Sulfamat-Ni-Schicht sind die Schmutzempfindlichkeit und die Rauheit deutlich verbessert und für Anwendungen im Innenraum von Kraftfahrzeugen gut geeignet.

[0029] Nach Wunsch können natürlich auch andere Abschlussschichten und damit andere Färbungen verwendet werden. Dies ändert am Grundprinzip der Erzeugung eines Seidenglanzes durch das Zusammenwirken einer glänzenden Metallschicht, hier der Glanz-Ni-Schicht, und einer darauf liegenden matten Ni-Schicht vergleichsweise geringer Stärke, nichts.

[0030] Insgesamt handelt es sich bei dem Ausführungsbeispiel um eine einfache Prozessführung mit einer Kontrolle der wesentlichen Schichteigenschaften über die Behandlungszeit, insbesondere einer Kontrolle der Mattheit des resultierenden Seidenglanzes über die Zeit des Wattschen Nickelprozesses. Die geschilderten Nachteile organischer Mattierungszusätze entfallen. Der Prozess ist damit praxistauglich, gut reproduzierbar und kostengünstig.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer seidenmatten Metalloberfläche auf einem Werkstück (1) mit den Schritten:
 - Herstellen einer glatten Oberfläche (2) auf einem Werkstück (1),
 - Aufbringen einer matten Ni-Schicht (3) durch galvanische Abscheidung ohne organische Mattierungszusätze,
 - Aufbringen einer Sulfamat-Ni-Schicht (4).
2. Verfahren nach Anspruch 1, mit dem zusätzlichen Schritt: Aufbringen einer weiteren Abschlussschicht (5) auf der Sulfamat-Ni-Schicht (4).

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die Abschlussschicht eine galvanische Cr-Schicht (5) ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem die Abschlussschicht (5) zwischen 0,1 und 3 µm stark ist.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die glatte Werkstückoberfläche durch galvanische Abscheidung einer Glanz-Ni-Schicht (2) hergestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die Stromdichte auf dem Werkstück während der galvanischen Abscheidung zwischen 1 und 3 A/dm² beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die matte Ni-Schicht als Wattsche Ni-Schicht (3) aufgebracht wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Stromdichte auf dem Werkstück während dem Aufbringen der Wattschen Ni-Schicht (3) zwischen 0,1 und 2 A/dm² beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die matte Ni-Schicht (3) zwischen 0,05 und 5 µm stark ist.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Stromdichte auf dem Werkstück während dem Aufbringen der Sulfamat-Ni-Schicht (4) zwischen 0,1 und 2 A/dm² beträgt.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Sulfamat-Ni-Schicht (4) zwischen 5 und 20 µm stark ist.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das Werkstück ein Automobilteil (1) ist und die seidenmatten Metalloberfläche eine dekorative Oberfläche des Automobilteils (1) ist, insbesondere für den Innenraum eines Automobils.
13. Verfahren zur Herstellung seidenmatter Metalloberflächen auf einer Mehrzahl Werkstücke (1) beinhaltend ein Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die hergestellten Metalloberflächen (1) unterschiedlich matt sind und die unterschiedlichen Mattheiten durch unterschiedliche Stärken der matten Ni-Schicht (3) eingestellt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die jeweiligen Stärken der matten Ni-Schicht (3) über die Zeitdauer der galvanischen Abscheidung eingestellt werden.

Fig. 1

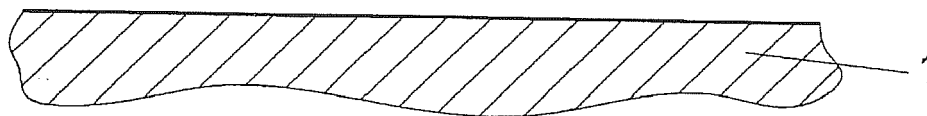


Fig. 2

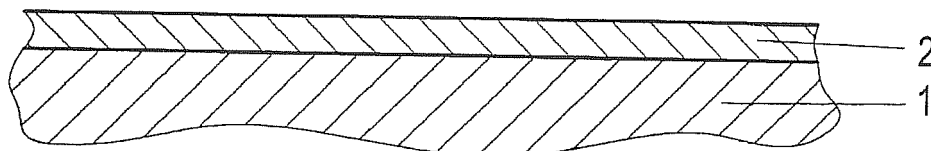


Fig. 3

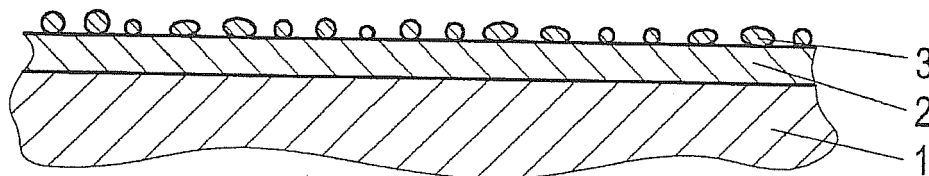


Fig. 4

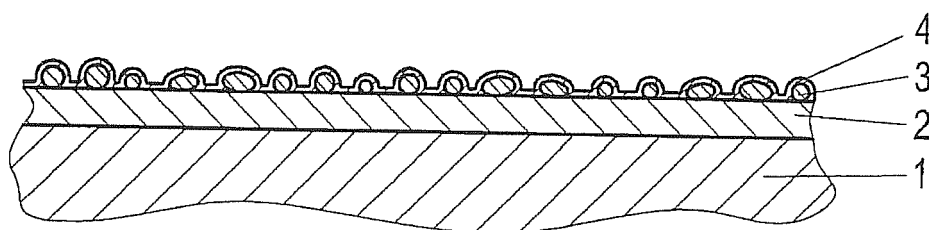
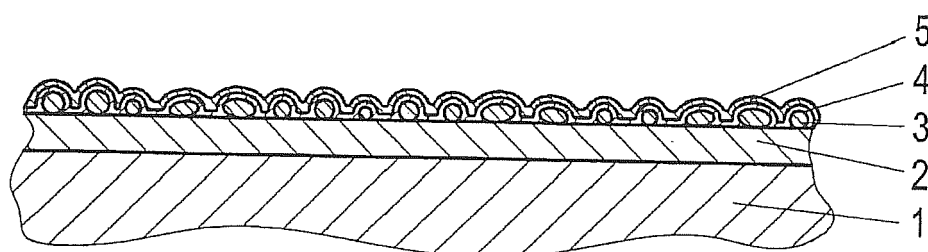


Fig. 5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 10 9770

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 3 644 183 A (JULES MARIE ODEKERKEN) 22. Februar 1972 (1972-02-22) * Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 55 * * Beispiel 1 *	1-14	C25D5/14
A	GB 1 074 389 A (N.V.RESEARCH HOLLAND) 5. Juli 1967 (1967-07-05) * das ganze Dokument *	1-14	
A	US 3 152 971 A (TOMASZEWSKI THADDEUS W ET AL) 13. Oktober 1964 (1964-10-13) * Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 4, Zeile 29 *	1-14	
A	EP 0 431 228 A (KANTO KASEI CO., LTD) 12. Juni 1991 (1991-06-12) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 *	1-9,12	
A	GB 1 515 361 A (ELECTROFOILS LTD) 21. Juni 1978 (1978-06-21) * Seite 2, Zeile 39 - Zeile 45 *	1,13,14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	US 3 449 223 A (JULES MARIE ODEKERKEN) 10. Juni 1969 (1969-06-10) * Spalte 1, Zeile 31 - Spalte 4, Zeile 39 *	1,13,14	C25D C22D C23C
A	WO 2004/090198 A (HILLE & MUELLER GMBH; KOSSLERS, HELMUT; STROTBK, TILMAN) 21. Oktober 2004 (2004-10-21) * Ansprüche 1,2 *	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 23. März 2006	Prüfer Desbois, V
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 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	

6
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 05 10 9770

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.

23-03-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3644183	A	22-02-1972	GB 1056222 A NL 127557 C NL 287612 A	25-01-1967
GB 1074389	A	05-07-1967	KEINE	
US 3152971	A	13-10-1964	DE 1248413 B GB 936172 A NL 125956 C NL 125957 C NL 125958 C NL 267500 A NL 267501 A NL 267502 A SE 301742 B SE 307713 B SE 307714 B US 3152972 A US 3152973 A	24-08-1967 04-09-1963 17-06-1968 13-01-1969 13-01-1969 13-10-1964 13-10-1964
EP 0431228	A	12-06-1991	JP 1309997 A JP 1616002 C JP 2040756 B US 4960653 A	14-12-1989 30-08-1991 13-09-1990 02-10-1990
GB 1515361	A	21-06-1978	KEINE	
US 3449223	A	10-06-1969	DE 1496928 A1 GB 1042355 A NL 123689 C NL 279109 A SE 313476 B	23-10-1969 14-09-1966 11-08-1969
WO 2004090198	A	21-10-2004	DE 10316612 A1	04-11-2004

EPO FORM P0461

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