



(11) **EP 1 881 090 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.01.2008 Patentblatt 2008/04

(51) Int Cl.:
C25D 3/56 (2006.01) C23C 18/50 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06014519.0**

(22) Anmeldetag: **13.07.2006**

(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

(71) Anmelder: **ENTHONE, INCORPORATED**
West Haven, CT 06516 (US)

(72) Erfinder:
• **Gollan, Dieter Harald, Dr.**
04420 Markranstädt (DE)
• **Patron, Gerard**
77515 Faremoutiers (FR)

• **Helden, Thomas**
42699 Solingen (DE)
• **Kirchhof, Andreas Heinz, Dr.**
04288 Leipzig (DE)

(74) Vertreter: **Stenger, Watzke & Ring**
Intellectual Property
Am Seestern 8
40547 Düsseldorf (DE)

Bemerkungen:

Revendications modifiées conformément à la règle
137(2) CBE.

(54) **Elektrolytzusammensetzung und Verfahren zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht auf einem Gusseisen- oder Stahlsubstrat**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolytzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsschichten auf Substraten, insbesondere Gußeisen- oder Stahlsubstraten. Die erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen

weisen Aminoessigsäure auf. Die aus den erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen abgeschiedenen Legierungsschichten sind korrosionsfest, glänzend und weisen nahezu keine innere Spannung auf.

EP 1 881 090 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht auf einem Substrat, insbesondere einem Gußeisen- oder Stahlsubstrat.

[0002] Zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von Substraten insbesondere hinsichtlich ihres Korrosionswiderstandes werden diese mit galvanischen Überzügen beschichtet. Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl von unterschiedlichen Beschichtungsverfahren zur Abscheidung unterschiedlichster Metallschichten auf Substratoberflächen bekannt. Aufgrund der Tatsache, daß Zink-Nickel-Legierungen einen verbesserten Korrosionsschutz gegenüber reinen Zinkschichten aufweisen, besteht ein starkes Interesse daran, Zink-Nickel-Legierungen zur Verbesserung des Korrosionswiderstandes auf Substratoberflächen abzuscheiden.

[0003] Insbesondere um den gesteigerten Korrosionsschutzanforderungen auf Gußeisen- und Stahloberflächen und dem seitens der Automobil- und Flugzeugindustrie geforderten Verzicht auf Kadmium nachzukommen, wurden in den letzten Jahren unterschiedliche Verfahren zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsschichten auf solchen Substratoberflächen entwickelt. Gemeinsames Ziel dieser Entwicklungen war es, Zink-Nickel-Legierungen mit einem definierten Nickelanteil abzuscheiden. Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren werden in der Regel Nickelanteile zwischen 10 bis 15% abgeschieden, was einen größtmöglichen Korrosionsschutz bietet.

[0004] Um solche Zink-Nickel-Legierungen abzuscheiden, werden nach dem Stand der Technik im wesentlichen zwei unterschiedliche Elektrolyten verwendet. Diese sind zum einen alkalische Zink-Nickel-Legierungsbäder und zum anderen leichtsaure ammoniumchloridhaltige Bäder. Beide Badtypen weisen jedoch erhebliche Nachteile auf.

[0005] Bei der Anwendung alkalischer Bäder lassen sich nur niedrige Abscheidegeschwindigkeiten erreichen und es ergeben sich insbesondere Schwierigkeiten bei der Abscheidung auf Gußeisen- oder Stahlsubstraten. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß diese Bäder hohe Konzentrationen an stark komplexbildenden Stoffen enthalten, was zu einer Belastung der Abwässer mit diesen oftmals organischen Komplexbildnern führt und somit zusätzliche Abwasseraufbereitungsschritte erfordert.

[0006] Ammoniumchloridhaltige, leichtsaure Bäder zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsschichten ermöglichen zwar die Abscheidung korrosionsfester Schichten mit Nickeleinbauraten im Bereich von 10 bis 15 Massen-%, weisen aber den typischen Nachteil saurer Elektrolyten auf, oftmals ungleichmäßige Metallverteilungen in den Schichten zu erzeugen. Darüber hinaus sind die in den Elektrolyten befindlichen Ammoniumionen umweltrelevant und belasten die Abwässer stark. Die Ammoniumkonzentration in den Abwässern von Galvanobetrieben sind streng reguliert und unterliegen steter Kontrolle. Um den behördlichen Vorgaben Genüge zu leisten müssen daher aufwendige und teure Abwasserreinigungen vorgenommen werden. Ammoniumchloridhaltige Zink-Nickel-Elektrolyten zur Abscheidung entsprechender Legierungsschichten sind beispielsweise aus den US-Patenten US 4388160 und US 4765871 bekannt. Darüber hinaus ist aus der US 4832802 ein auf Nickelchlorid oder Nickelsulfat als Nickelmetallsalzträger basierender ammoniumchloridhaltiger Elektrolyt bekannt. Die zuvor genannten Elektrolyten weisen typischerweise Ammoniumchlorid in einer Konzentration bis 300 g/l auf, was eine aufwendige Abwasseraufbereitung notwendig macht.

[0007] Aufgrund der allgemeinen schlechten Schichtdicken- und Legierungselementverteilung, die beim Einsatz solcher ammoniumchloridhaltiger Elektrolyten erzielt werden und der mit dem Einsatz von Ammoniumchlorid einhergehenden Abwasserproblematik, wurden alkalisch arbeitende Zink-Nickel-Elektrolyte entwickelt.

[0008] Die aus solchen alkalischen Zink-Nickel-Elektrolyten abgeschiedenen Zink-Nickel-Legierungsschichten zeigen typischerweise Einbauraten von 10 bis 15 Massen-% Nickel.

[0009] Ein typischer Elektrolyt dieser Art, wie er auch in der US 4765871 offenbart wird weist 6 bis 17 g/l Zink, 0,8 bis 2,3 g/l Nickel und 112 bis 186 g/l Natrium- oder Kaliumhydroxid auf.

[0010] Solche Elektrolyten erweisen sich jedoch als wenig geeignet für die Beschichtung von Gußeisen oder hochfesten Stählen, wie sie beispielsweise als Konstruktionsmaterialien für Bremssättel in der Automobilindustrie eingesetzt werden. Nur nach aufwendigen Oberflächenaktivierungsmaßnahmen und/oder vorgeschalteten Zinkabscheidungen lassen sich solche Materialien in hinreichender Qualität mit einer Zink-Nickel-Legierungsschicht aus einem alkalischen Elektrolyten abgeschieden beschichten. Neben diesen Problemen verringert aber auch die geringe Abscheidegeschwindigkeit das ökonomische Ergebnis solcher Beschichtungsverfahren.

[0011] Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 101 46 559 ist ein Elektrolyt auf Basis von Kaliumchlorid und Natriumacetat bekannt, welcher darüber hinaus Salicylsäure und Nikotinsäure aufweist. Als Glanzbildnersystem weist der dort beschriebene Elektrolyt ein aus Saccharin, einem Kaliumsalz eines sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphthols und Oktanoethoxylat bestehendes System auf. Die hieraus abgeschiedenen Zink-Nickel-Legierungsschichten sind korrosionsbeständig und hochglänzend, weisen jedoch eine hohe innere Spannung auf.

[0012] Unter Berücksichtigung des zuvor Ausgeführten ist es daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Elektrolytzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht auf einem Substrat, insbesondere einem Gußeisen- oder Stahlsubstrat, zur Verfügung zu stellen, welches die aus dem Stand der Technik bekannten Probleme zu überwinden vermag.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich der Elektrolytzusammensetzung durch eine Elektrolytzusammensetzung

zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht auf einem Substrat welche dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elektrolytzusammensetzung Aminoessigsäure aufweist.

[0014] Der Zusatz von Aminoessigsäure zu einem Zink und Nickel aufweisenden Elektrolyten führt überraschenderweise zur Abscheidung von Zink-Nickel-Legierungsschichten, welche einen Nickel-Anteil von 10 bis 18 Massen-% aufweisen und nahezu keine innere Spannung besitzen.

[0015] Die erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen basieren auf einem Alkalihalogenit, vorzugsweise einem Kaliumhalogenit, besonders bevorzugt Kaliumchlorid als Leitsalz und weisen darüber hinaus ein Acetat der Gruppe bestehend aus Natriumacetat, Kaliumacetat oder Ammoniumacetat oder Mischungen derselben auf.

[0016] Die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung weist ein molares Acetat: Aminoessigsäureverhältnis von etwa 0,35 bis etwa 0,91 auf.

[0017] Weiterhin weist die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung Borsäure und ein Glanzbildnersystem bestehend aus Saccharin, Benzalaceton, Orthochlorbenzaldehyd, Oktanolethoxylat sowie einem Kaliumsalz eines sulfo-propylierten polyalkoxylierten Naphthols auf.

[0018] Hierbei kann die Konzentration der Borsäure in einem Bereich zwischen ungefähr 10 und 30, bevorzugt zwischen 15 bis 20 g/l liegen.

[0019] Das bevorzugt eingesetzte Glanzbildnersystem weist zwischen 2 bis 4 g/l Natriumsaccharin, 0,025 bis 0,2 g/l Benzalaceton, 0,006 bis 0,01 g/l Orthochlorbenzaldehyd, 0,8 - 1,2 g/l Oktanolethoxylat sowie 2,5 bis 3,2 g/l Kaliumsalz des sulfo-propylierten polyalkoxylierten Naphthols auf. Darüber hinaus kann das Glanzbildnersystem 0,5 bis 1,0 g/l Pyridinsulfonsäure aufweisen.

[0020] Das bevorzugt als Leitsalz in der Elektrolytzusammensetzung eingesetzte Kaliumchlorid kann in einer Konzentration zwischen ungefähr 190 bis 220 g/l in der Zusammensetzung enthalten sein.

[0021] Die erfindungsgemäß zugesetzte Aminoessigsäure kann in Abhängigkeit des Elektrolytsystems in einer Konzentration zwischen 10 bis 50 g/l, bevorzugt ca. 30 g/l in der Elektrolytzusammensetzung enthalten sein.

[0022] Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht auf einem Substrat, insbesondere einem Gußeisen- oder Stahlsubstrat gelöst, bei welchem das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Gußeisen- oder Eisensubstrat unter Anlegung eines Stroms mit der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung kontaktiert wird.

[0023] Hierbei kann die Temperatur der Elektrolytzusammensetzung zwischen ca. 20°C und ca. 60°C, bevorzugt zwischen 30°C und 40°C betragen.

[0024] Die zur Abscheidung der Schicht einzustellende Stromdichte kann zwischen ca. 0,5 und ca. 5 A/dm², bevorzugt zwischen 1,0 und 3,5 A/dm² eingestellt werden.

[0025] Die Erfindung soll beispielhaft anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert werden, ohne daß sich die Erfindung jedoch auf diese beschränken läßt.

Ausführungsbeispiel 1:

[0026] Ein Gußeisensubstrat wird bei einer Temperatur zwischen 33 und 36° C und bei einer eingestellten Stromdichte von 1,0 bis 3,5 A/dm² mit einer Elektrolytzusammensetzung der nachfolgenden Art kontaktiert:

Zinkchlorid:	60-70 g/l
Nickelchlorid x 6 H ₂ O:	100 - 130 g/l
Kaliumchlorid:	190 - 220 g/l
Borsäure:	15 - 20 g/l
Natriumacetat * 3H ₂ O:	25 g/l
Aminoessigsäure:	30 g/l
Natriumsaccharin:	2 - 4 g/l
Benzalaceton:	0,025 - 0,20 g/l
Orthochlorbenzaldehyd:	0,006 - 0,01 g/l
Oktanolethoxylat:	0,8 - 1,2 g/l

EP 1 881 090 A1

Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols: 2,5 - 3,2 g/l

[0027] Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

Ausführungsbeispiel 2:

5

[0028] Ein Gußeisensubstrat wird bei einer Temperatur zwischen 33 und 36° C und bei einer eingestellten Stromdichte von 1,0 bis 3,5 A/dm² mit einer Elektrolytzusammensetzung der nachfolgenden Art kontaktiert:

10

Zinkchlorid: 60 - 70 g/l

Nickelchlorid x 6 H₂O: 100 - 130 g/l

Kaliumchlorid: 190 - 220 g/l

15

Borsäure: 15 - 20 g/l

Natriumacetat * 3H₂O: 25 g/l

20

Aminoessigsäure: 30 g/l

Natriumsaccharin: 2 - 4 g/l

Benzalacetone: 0,025 - 0,050 g/l

25

Pyridinsulfonsäure: 0,5- 1,0 g/l

Oktanolethoxylate: 0,8 - 1,2 g/l

30

Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols: 2,5 - 3,2 g/l

[0029] Der pH-Wert der hier beschriebenen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 5 und 6.

Ausführungsbeispiel 3:

35

[0030] Stahlsubstrate und Stahlsubstrate für das Trommelgalvanisieren wurden bei einer Temperatur zwischen 33 und 35°C mit einer Elektrolytzusammensetzung der nachfolgenden Art kontaktiert.

Zinkchlorid: 60 - 76 g/l

40

Nickelchlorid x 6 H₂O: 100 - 130 g/l

Kaliumchlorid: 190 - 220 g/l

Borsäure: 15 - 20 g/l

45

Kaliumacetat: 25 g/l

Aminoessigsäure: 30 g/l

50

Natriumsaccharin: 2 - 4 g/l

Benzalacetone: 0,025 - 0,050 g/l

Orthochlorbenzaldehyd: 0,008 - 0,012 g/l

55

Oktanolethoxylate: 0,8 - 1,2 g/l

Kaliumsalz des sulfopropylierten polyalkoxylierten Naphtols: 2,5 - 3,2 g/l

[0031] Hierbei wurde eine Stromdichte zwischen 0,5 und 1,0 A/dm² eingestellt. Der pH-Wert der Elektrolytzusam-

mensetzung lag zwischen 5 und 6.

Patentansprüche

1. Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht auf einem Substrat, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Elektrolytzusammensetzung Aminoessigsäure aufweist.
2. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 1, aufweisend ein Acetat der Gruppe bestehend aus Natriumacetat, Kaliumacetat, Ammoniumacetat oder Mischungen dieser.
3. Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei diese ein molares Acetat: Aminoessigsäure-Verhältnis von etwa 0,35 bis etwa 0,91 aufweist.
4. Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin aufweisend wenigstens ein Alkalihalogenid, vorzugsweise Kaliumhalogenid, besonders bevorzugt Kaliumchlorid.
5. Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin aufweisend Borsäure.
6. Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin aufweisend ein Glanzbildnersystem.
7. Verfahren zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht auf einem Substrat, insbesondere einem Gußeisen- oder Stahlsubstrat, **dadurch gekennzeichnet, daß** zur Abscheidung das Substrat unter Anlegung eines Stroms mit einer Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 kontaktiert wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Substrat bei einer Temperatur zwischen ca. 20°C und ca. 60°C, bevorzugt zwischen 30°C und 40°C mit der Elektrolytzusammensetzung kontaktiert wird.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** zur Abscheidung der Schicht eine Stromdichte zwischen ca. 0,5 und ca. 5 A/dm², bevorzugt zwischen 1,0 und 3,5 A/dm² eingestellt wird.

Geänderte Patentansprüche gemäß Regel 137(2) EPÜ.

1. Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht mit einem Nickelanteil von 10 bis 18 Masse-% auf einem Substrat, wobei die Elektrolytzusammensetzung Zink- und Nickelionen enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolytzusammensetzung Aminoessigsäure und ein Acetat der Gruppe bestehend aus Natriumacetat, Kaliumacetat, Ammoniumacetat oder Mischungen dieser in einem molaren Acetat: Aminoessigsäure-Verhältnis von 0,35 bis 0,91 aufweist.
2. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 1, weiterhin aufweisend wenigstens ein Alkalihalogenid, vorzugsweise Kaliumhalogenid, besonders bevorzugt Kaliumchlorid.
3. Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin aufweisend Borsäure.
4. Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin aufweisend ein Glanzbildnersystem.
5. Verfahren zur Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierungsschicht mit einem Nickelanteil von 10 bis 18 Massen-% auf einem Substrat, insbesondere einem Gusseisen- oder Stahlsubstrat, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Abscheidung das Substrat unter Anlegung eines Stroms mit einer Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 kontaktiert wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat bei einer Temperatur zwischen 20°C und 60°C, bevorzugt zwischen 30°C und 40°C mit der Elektrolytzusammensetzung kontaktiert wird.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Abscheidung der Schicht

EP 1 881 090 A1

eine Stromdichte zwischen 0,5 und 5 A/dm² , bevorzugt zwischen 1,0 und 3,5 A/dm² eingestellt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 01 4519

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 295 967 A2 (ENTHONE [US]) 26. März 2003 (2003-03-26)	1,2,4-9	INV. C25D3/56 C23C18/50
Y	* Ansprüche 1,2,10,11,15,16 * * Seite 2, Absätze 7,9,10 * * Seite 3, Absätze 11,16,17 * * Seite 4, Absätze 18,19,22 * * Seite 4, Absatz 23 * * Beispiel 7 *	3	

X	US 4 861 442 A (TANAKA NORIKO [JP]) 29. August 1989 (1989-08-29)	1,6-9	
	* Ansprüche 1,7,8 * * Spalte 5, Absätze 15-26,33-40 * * Beispiel 5 *		

X	GB 1 498 212 A (MCGEAN CHEM CO INC) 18. Januar 1978 (1978-01-18)	1,7-9	
	* Seite 2, Zeilen 1-7; Anspruch 1 * * Beispiele VIII,IX *		

X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197723 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 1977-41161Y XP002411924 "Electrolytic plate zinc nickel alloy steel contain acetic acid salt add amino" -& SU 524 866 A1 (BURKOV V N) 15. August 1976 (1976-08-15)	1,7-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D C23C
X	* Spalte 3, Zeilen 1-5 - Spalte 4, Zeilen 1-5 * * Zusammenfassung *	1,7-9	

X	US 5 718 745 A (ITO HIDEYA [JP] ET AL) 17. Februar 1998 (1998-02-17)	1-3,6	
Y	* Spalte 5, Zeilen 36,37; Ansprüche 1,5 * * Beispiel 1 *	3	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 19. Dezember 2006	Prüfer Gault, Nathalie
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	

4
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 01 4519

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.

19-12-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1295967	A2	26-03-2003	CN 1410602 A	16-04-2003
			DE 10146559 A1	10-04-2003
			JP 2003105585 A	09-04-2003
			KR 20030025876 A	29-03-2003
			US 2003085130 A1	08-05-2003

US 4861442	A	29-08-1989	JP 1219188 A	01-09-1989
			JP 1658928 C	21-04-1992
			JP 3022477 B	26-03-1991

GB 1498212	A	18-01-1978	CA 1043733 A1	05-12-1978
			DE 2511119 A1	25-09-1975
			ES 435660 A1	16-03-1978
			FR 2264895 A1	17-10-1975
			US 3930965 A	06-01-1976

SU 524866	A1	15-08-1976	KEINE	

US 5718745	A	17-02-1998	JP 2901523 B2	07-06-1999
			JP 9049085 A	18-02-1997

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4388160 A [0006]
- US 4765871 A [0006] [0009]
- US 4832802 A [0006]
- DE 10146559 [0011]