



(11) **EP 1 892 320 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.02.2008 Patentblatt 2008/09

(51) Int Cl.:
C25D 3/52 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06017410.9**

(22) Anmeldetag: **22.08.2006**

(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: **Schäfer, Stefan**
42651 Solingen (DE)

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

(54) **Elektrolytzusammensetzung und Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von palladiumhaltigen Schichten**

(57) Um eine Elektrolytzusammensetzung sowie ein Verfahren bereitzustellen, mit welchen es möglich ist, bei Überwindung der aus dem Stand der Technik bekannten Probleme Palladium- oder Palladiumlegierungsbeschichtungen abzuscheiden, wird mit der Erfindung hinsichtlich der Elektrolytzusammensetzung durch eine Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Palladiumschicht oder einer palladiumhaltigen Schicht auf Substratoberflächen vorgeschlagen, welche wenigstens

eine Palladiumquelle, eine Sulfonsäure sowie ein Netzmittel aufweist. Im Falle der Abscheidung von Palladium-Legierungsschichten weist die Elektrolytzusammensetzung darüber hinaus ein Legierungsmetall auf. Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung weitere schwefelhaltige Verbindungen zur Abscheidung dunkler Palladiumschichten aufweisen.

EP 1 892 320 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrolytzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Abscheidung einer Palladiumschicht oder einer palladiumhaltigen Schicht auf Substratoberflächen. Insbesondere betrifft die Erfindung eine Elektrolytzusammensetzung sowie ein Verfahren zur Abscheidung schwarzer bis grauer oder auch weißer palladiumhaltiger Schichten.

[0002] Palladiumhaltige Beschichtungen werden aus funktionalen oder dekorativen Gründen auf Substraten abgeschieden. So ist es beispielsweise in der Elektrotechnik bekannt, Palladiumschichten auf Kontaktoberflächen abzuscheiden, um deren Korrosionswiderstand und mechanische Belastbarkeit zu erhöhen. Im Bereich der dekorativen Beschichtungen werden palladiumhaltige Beschichtungen als Ersatz für beispielsweise Weißgoldschichten eingesetzt.

[0003] Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von palladiumhaltigen Schichten bekannt. So offenbart beispielsweise die US-Patentschrift US 4,411,743 eine wäßrige nitratfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung von Palladiumschichten, welche eine Säure und Palladiumsulfid aufweist, wobei 80 bis 95% des Palladiumgehaltes als Palladiumsulfat vorliegen. Die hieraus abgeschiedenen Schichten sind glänzend und rißfrei.

[0004] Die europäische Patentschrift EP 0 512 724 B1 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Oberflächen mit wenigstens zwei Schichten in Folge, wobei die erste Schicht eine Palladiumvorgalvanisierungsschicht und die zweite Schicht eine Deckschicht ist, wobei die Deckschicht eine Palladiumnickelliegierung, Palladium, Gold, Rhodium, Ruthenium, Platin, Silber oder deren Legierung sein kann. Die Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung der Palladiumvorgalvanisierungsschicht weist neben Palladium einen Komplexbildner ausgesucht aus der Gruppe bestehend aus 1,2-Diaminobutan, 1,2-Diaminopropan, 1,2-Diamino-2-methylpropan, 1,2-Diaminopentan, 1,2-Diaminohexan, 2,3-Diaminobutan, 2,3-Diaminopentan, 2,3-Diaminohexan, 3,4-Diaminohexan und höheren aliphatischen Diaminen mit benachbarten primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen besteht. Die so abgeschiedenen Schichten dienen als galvanische Vorbeschichtungen zur anschließenden Abscheidung von Palladium oder Palladiumlegierungen auf Metalloberflächen wie beispielsweise Chrom, Nickel, Bronze, Stahl oder anderen.

[0005] Die japanische Patentanmeldung JP 11153650 offenbart eine pyridinhaltige Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung von Palladium-Kupferlegierungen auf Oberflächen.

[0006] Palladium weist eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit und gute elektrische Leitfähigkeit auf, weshalb es vielfach in funktionalen Anwendungen zum Einsatz gelangt. Für dekorative Anwendungen wiesen die bisher aus dem Stand der Technik bekannten Palla-

dium- oder Palladiumlegierungsschichten nur wenige Variationsmöglichkeiten hinsichtlich des Farbspektrums der abgeschiedenen Schichten auf. So beschränken sich die aus dem Stand der Technik bekannten Palladiumschichten meistens auf weiße Schichten. Insbesondere im Bereich der dekorativen Beschichtungen wie zum Beispiel bei Brillengestellen, Badezimmerarmaturen, Möbelbeschlägen oder auch im Bereich der Automobilindustrie sind jedoch unterschiedliche Oberflächenfarben bei gleichbleibend guten Oberflächeneigenschaften erwünscht. Insbesondere dunkle Beschichtungen sind als Oberflächen im dekorativen Bereich beliebt.

[0007] Herkömmliche Verfahren zur Abscheidung weißer Palladiumschichten weisen in der Regel alkalische ammoniumsalzhaltige Elektrolyten auf. Mit zunehmendem pH-Wert und steigender Alkalität der Bäder wird daher vielfach Ammoniak freigesetzt, was im Stand der Technik als problematisch angesehen wird.

[0008] Weiterhin können diese aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren leicht durch bereits geringe Mengen Cyanid kontaminiert werden, wobei eine Regenerierung der Elektrolyten sich aufgrund der hohen Komplexbildungskonstante für Palladiumcyanidkomplexe problematisch gestalten kann.

[0009] Neben Reinpalladiumschichten findet der Einsatz von Palladium-Nickel-Schichten häufig Anwendung in der dekorativen Oberflächenbeschichtung. Palladium-Nickel-Schichten zeichnen sich einerseits durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit und andererseits durch deutlich geringere Kosten für die Abscheidung solcher Schichten gegenüber reinen Palladium-Schichten aus, was diese daher sowohl als Zwischenschichten, als auch als Endschichten interessant macht. Darüber hinaus absorbieren Palladium-Nickel-Schichten deutlich geringere Mengen Wasserstoff als Reinpalladiumschichten, so dass dickere Schichten mit geringeren inneren Spannungen abgeschieden werden können.

[0010] Da Nickel nachweislich Allergie auslösende Wirkungen besitzt, wird die Verwendung von nickelhaltigen Schichten für Produkte, die im direkten Kontakt mit der Haut stehen, weitestgehend vermieden. Es besteht daher ein großes Interesse an Palladium-Legierungsschichten, bei dem Nickel durch physiologisch ungefährlichere Elemente, wie zum Beispiel Kupfer, ersetzt werden kann.

[0011] Es ist daher die **Aufgabe** der vorliegenden Erfindung eine Elektrolytzusammensetzung sowie ein Verfahren bereitzustellen, mit welchen es möglich ist, bei Überwindung der aus dem Stand der Technik bekannten Probleme Palladium- oder Palladiumlegierungsbeschichtungen abzuscheiden.

[0012] **Gelöst** wird diese Aufgabe hinsichtlich der Elektrolytzusammensetzung durch eine Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Palladiumschicht oder einer palladiumhaltigen Schicht auf Substratoberflächen, welche wenigstens eine Palladiumquelle, eine Sulfonsäure sowie ein Netzmittel aufweist. Im Falle der Abscheidung von Palladium-Legierungsschichten

weist die Elektrolytzusammensetzung darüber hinaus ein Legierungsmetall auf. Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung weitere schwefelhaltige Verbindungen zur Abscheidung dunkler Palladiumschichten aufweisen.

[0013] Die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung weist vorteilhafterweise als Sulfonsäure eine Mono- und/oder Disulfonsäure auf. Besonders geeignete Mono- und/oder Disulfonsäuren sind Alkylsulfonsäuren oder Alkyldisulfonsäuren wie beispielsweise Methansulfonsäure, Propansulfonsäure oder Methandisulfonsäure.

[0014] Die weitere schwefelhaltige Verbindung in der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung kann eine schwefelhaltige Aminosäure sein. Schwefelhaltige Aminosäuren die vorteilhafterweise in den erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen eingesetzt werden können sind beispielsweise Cystein, Methionin, Homocystein, Cystathionin oder Derivate dieser.

[0015] Als Palladiumquelle in den erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen können Palladiumsalze oder auch Palladiumkomplexe dienen. In den Elektrolytzusammensetzungen einsetzbare Palladiumquellen sind beispielsweise Palladiumdichlorid, Palladiumdibromid, Palladiumsulfat, Palladiumnitrat, Palladiumoxid, Diamminpalladium(II) oder Tetramminpalladium(II)chlorid.

[0016] Als Legierungsmetall kann die Elektrolytzusammensetzung erfindungsgemäß beispielsweise Kupfer aufweisen. Als Kupferquelle können Kupfersalze oder auch Kupferkomplexe dienen. Erfindungsgemäß einsetzbare Kupferquellen in der Elektrolytzusammensetzung sind beispielsweise Kupfermethansulfonat oder Kupfersulfat.

[0017] Als Netzmittel weist die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung wenigstens ein sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol und/oder ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat auf. Vorteilhafterweise werden die Netzmittel in der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung in Form ihrer Alkalisalze eingesetzt.

[0018] Durch Zugabe geeigneter Zusätze wird somit erfindungsgemäß ein Verfahren bereitgestellt, mit welchem es möglich ist, sowohl weiße Reinpalladium- und Palladiumlegierungen abzuscheiden, als auch graue bis schwarze Reinpalladium- oder Palladiumlegierungen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Art Baukastensystem verwendet werden, welches auf einer gleichbleibenden Basischemie aufbaut.

[0019] Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung einer Palladium- oder Palladiumlegierungsschicht auf einem Substrat gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das zu beschichtende Substrat mit einer Elektrolytzusammensetzung, wenigstens aufweisend eine Palladiumquelle, eine Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie eine weitere schwefelhaltige Verbindung, in Kontakt gebracht wird, wobei zumindest zeitweise zwischen der zu

beschichtenden Substratoberfläche und einer Gegenelektrode ein elektrischer Strom angelegt wird.

[0020] Die Stromdichte des hierbei anzulegenden Stroms kann erfindungsgemäß zwischen ungefähr 0,25 A/dm² und ungefähr 1,0 A/dm², bevorzugt zwischen ungefähr 0,3 A/dm² und ungefähr 0,8 A/dm² eingestellt werden.

[0021] Das mit einer Palladium- oder Palladiumlegierungsschicht zu beschichtende Substrat kann mit der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung bei einer Temperatur zwischen ungefähr 20° C und ungefähr 45° C in Kontakt gebracht werden.

[0022] Allgemein lassen sich mit den erfindungsgemäßen Elektrolyten und dem erfindungsgemäßen Verfahren unterschiedlichste Substrate wie beispielsweise Messing-, Bronze-, Gold-, Silber- oder Nickelsubstrate beschichten. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Vorbeschichtung der Substrate mit einer Gold- oder Palladiumanstrichschicht (Goldstrike oder Palladiumstrike) erwiesen.

[0023] Die nachfolgenden Beispiele stehen exemplarisch für die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung sowie das erfindungsgemäße Verfahren, wobei sich der erfindungsgemäße Gedanken nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränken lässt.

Beispiele:

Beispiel 1

[0024] Ein vergoldetes Messingblech wurde bei 40° 5 Minuten unter Einstellung einer Stromdichte von 0,8 A/dm² mit einem erfindungsgemäßen Elektrolyten der nachfolgenden Zusammensetzung kontaktiert.

3 g/l Palladium (Metall)
150 ml Methansulfonsäure
2,5 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
2,5 g/l sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol

[0025] Unter den zuvor genannten Bedingungen wurde eine 0,9 µm dicke Palladiumreinschicht mit der Farbe von Edelstahl abgeschieden.

Beispiel 2

[0026] Ein mit Bronze beschichtetes Messingblech wurde bei einer Temperatur von 35°C 5 Minuten lang bei einer eingestellten Stromdichte von 0,8 A/dm² mit der nachfolgenden Elektrolytzusammensetzung kontaktiert.

3 g/l Palladium (Metall)
0,6 g/l Kupfer (Metall)
100 ml Methansulfonsäure
2,5 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
2,5 g/l sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol

[0027] Unter den zuvor genannten Bedingungen wurde eine Palladium-Kupfer-Legierungsschicht abgeschieden, welche bei einem edelstahlfarbenen Aussehen einen Palladiumgehalt von 80% und einen Kupfergehalt von 20% aufweist.

Beispiel 3

[0028] Ein Messingblech wurde bei 35°C 5 Minuten lang bei einer eingestellten Stromdichte von 0,8 A/dm² mit der nachfolgenden Elektrolytzusammensetzung kontaktiert.

4 g/l Palladium (Metall)
2 g/l Kupfer (Metall)
100 ml/l Methansulfonsäure
2,5 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
2,5 g/l sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol

[0029] Unter den zuvor beschriebenen Bedingungen wurde eine Palladium-Kupfer-Legierungsschicht von 0,8 µm Dicke abgeschieden. Die abgeschiedene Schicht war edelstahlfarben und wies eine Zusammensetzung von 70% Palladium und 30% Kupfer auf.

Beispiel 4

[0030] Ein mit Weisspalladium beschichtetes Messingblech wurde bei 30°C 5 Minuten lang bei einer eingestellten Stromdichte von 0,3 A/dm² mit der nachfolgenden Elektrolytzusammensetzung kontaktiert.

4 g/l Palladium (Metall)
2 g/l Kupfer (Metall)
1 g/l Methionin
150 ml/l Methansulfonsäure
5,0 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
2,5 g/l sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol

[0031] Unter den zuvor genannten Bedingungen wurde eine 0,3 µm dicke Palladium-Kupfer-Legierungsschicht abgeschieden. Die abgeschiedene Schicht erschien anthrazitgrau in der Farbe und wies eine Zusammensetzung von 50% Palladium und 50% Kupfer auf.

Patentansprüche

1. Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Palladiumschicht oder einer palladiumhaltigen Schicht auf einer Substratoberfläche, wenigstens aufweisend eine Palladiumquelle, eine Sulfonsäure sowie ein Netzmittel.
2. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 1, aufweisend eine weitere schwefelhaltige Verbindung.

3. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung als Sulfonsäure eine Mono- und/oder Disulfonsäure, bevorzugt in Form ihrer Alkylderivate aufweist.
4. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung als weitere schwefelhaltige Verbindung eine Aminosäure aufweist.
5. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Aminosäure wenigstens eine Verbindung der Gruppe bestehend aus Cystein, Methionin, Homocystein, Cystathionin oder Derivate dieser ist.
6. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung als Palladiumquelle wenigstens eine Verbindung der Gruppe bestehend aus Palladiumdichlorid, Palladiumdibromid, Palladiumsulfat, Palladiumnitrat, Palladiumdioxid, Diamminpalladium(II)hydroxid, Dichlorodiamminpalladium(II), Dinitrodiamminpalladium(II) oder Tetramminpalladium(II)chlorid aufweist.
7. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung als Netzmittel wenigstens ein sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol und/oder ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat aufweist.
8. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei die Zusammensetzung das Netzmittel in Form eines Alkalisalzes aufweist.
9. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung zur Abscheidung einer Palladium-Legierungsschicht ein Legierungsmetall aufweist.
10. Elektrolytzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Zusammensetzung als Legierungsmetall Kupfer aufweist.
11. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung einer Palladium- oder Palladiumlegierungsschicht auf einem Substrat, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu beschichtende Substrat mit einer Elektrolytzusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Kontakt gebracht wird, wobei zumindest zeitweise zwischen der zu beschichtenden Substratoberfläche und einer Gegenelektrode ein elektrischer Strom angelegt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Stromdichte zwischen ungefähr 0,25 A/dm² und ungefähr 1,0 A/dm², bevorzugt

zwischen ungefähr $0,3 \text{ A/dm}^2$ und ungefähr $0,8 \text{ A/dm}^2$ eingestellt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zu beschichtende Substrat mit der Elektrolytzusammensetzung bei einer Temperatur zwischen ungefähr 20°C und ungefähr 45°C in Kontakt gebracht wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 01 7410

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 4 430 172 A (BRUGGER ROBERT [DE] ET AL) 7. Februar 1984 (1984-02-07) * Spalte 4, Zeilen 3-28 *	1-3,6,9, 11-13	INV. C25D3/52 C25D3/56
X	US 4 066 517 A (STEVENS PETER ET AL) 3. Januar 1978 (1978-01-03) * Beispiel 5 *	1-3,6,9, 11-13	
X	US 5 342 504 A (HIRANO TOMIO [JP] ET AL) 30. August 1994 (1994-08-30) * Spalte 2, Zeilen 13-30; Ansprüche 1-3,6 *	1,3,6,9, 11	
X	US 4 911 799 A (ABYS JOSEPH A [US] ET AL) 27. März 1990 (1990-03-27) * Anspruch 1 *	1,3,6,11	
A	DE 37 06 497 A1 (TECHNIC [US]) 3. September 1987 (1987-09-03) * Seite 4, Zeilen 26-50; Anspruch 1 *	1-9, 11-13	
A	US 4 911 798 A (ABYS JOSEPH A [US] ET AL) 27. März 1990 (1990-03-27) * Ansprüche 1-4 *	10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 17. Januar 2007	Prüfer HAMMERSTEIN, G
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 : mündliche 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	

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 06 01 7410

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.

17-01-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4430172 A	07-02-1984	AT 377790 B	25-04-1985
		AT 338182 A	15-09-1984
		AU 537532 B2	28-06-1984
		AU 8818982 A	17-03-1983
		BE 894190 A1	16-12-1982
		BR 8205303 A	16-08-1983
		FR 2512845 A1	18-03-1983
		GB 2106140 A	07-04-1983
		IT 1152087 B	24-12-1986
		JP 1329678 C	30-07-1986
		JP 58055586 A	01-04-1983
		JP 60053118 B	22-11-1985
		NL 8203518 A	05-04-1983
		SE 8205087 A	08-09-1982
		ZA 8206663 A	27-07-1983
US 4066517 A	03-01-1978	KEINE	
US 5342504 A	30-08-1994	AU 3402993 A	07-10-1993
		DE 69303308 D1	01-08-1996
		DE 69303308 T2	19-12-1996
		EP 0563587 A1	06-10-1993
		ES 2089609 T3	01-10-1996
		JP 5271980 A	19-10-1993
US 4911799 A	27-03-1990	CA 2023871 A1	01-03-1991
		DE 69008974 D1	23-06-1994
		DE 69008974 T2	01-09-1994
		EP 0415631 A1	06-03-1991
		HK 43295 A	31-03-1995
		JP 2609349 B2	14-05-1997
		JP 3090590 A	16-04-1991
DE 3706497 A1	03-09-1987	GB 2187204 A	03-09-1987
		NL 8700479 A	16-09-1987
		US 4673472 A	16-06-1987
US 4911798 A	27-03-1990	CA 2003861 A1	20-06-1990
		EP 0375225 A2	27-06-1990
		JP 2221392 A	04-09-1990

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 4411743 A [0003]
- EP 0512724 B1 [0004]
- JP 11153650 B [0005]