(11) EP 1 970 461 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

17.09.2008 Patentblatt 2008/38

(21) Anmeldenummer: 07005301.2

(22) Anmeldetag: 14.03.2007

(51) Int Cl.:

C22C 38/18 (2006.01) C23C 30/00 (2006.01)

C23C 4/08 (2006.01) B32B 15/01 (2006.01)

(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 MT NL PL PT RO SE SI SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT 80333 München (DE)

(72) Erfinder:

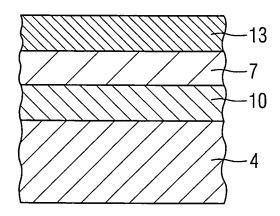
- Barnikel, Jochen, Dr.
 45470 Mühlheim an der Ruhr (DE)
- Schmitz, Friedhelm 46537 Dinslaken (DE)

(54) Turbinenbauteil mit Wärmedämmschicht

(57) Die Erfindung betrifft die Anwendung von Wärmedämmschichten (7) auf Dampfkraftwerkskomponenten und weist im Wesentlichen eine Haftschicht und/oder eine Erosionsschutzschicht (13) auf, die im Vergleich zu einem Grundwerkstoff (4) oder der keramischen Wärmedämmschicht (7) ähnliche oder gleiche Wärmeausdehnungskoeffizienten hat und im Wesentlichen einen Chro-

manteil von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Cr aufweist, wobei zur Reduzierung der Versprödung dem Werkstoff ein Aluminiumgehalt von 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Aluminium hinzulegiert wird. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer eisenbasierten Schicht, wobei die Schicht durch thermisches Spritzen aufgebracht und ein eisenbasiertes Pulver verwendet wird, das 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Cr aufweist.

FIG 4



EP 1 970 461 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine eisenbasierte Legierung nach Anspruch 1, eine Schutzschicht nach Anspruch 10, ein Schichtsystem nach Anspruch 11 und ein Verfahren zur Herstellung der eisenbasierten Schicht gemäß Anspruch 16.

1

[0002] Schutzschichten für metallische Bauteile, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind im Stand der Technik in großer Anzahl bekannt. Die meisten dieser Schutzschichten sind unter dem Sammelnamen MCrAIY bekannt, wobei M für mindestens einer der Elemente aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und weitere Bestandteile Chrom, Aluminium und Yttrium. [0003] Wärmedämmschichten, die auf Turbinenbauteilen aufgebracht werden, sind beispielsweise in der EP 1 541 810 A1 beschrieben. Die Bemühung um die Steigerung der Eintrittstemperaturen des Frischdampfes bei Dampfturbinen hat eine große Bedeutung, denn für die Erzielung eines optimalen thermischen Wirkungsgrades ist die Eintrittstemperatur des Frischdampfes eine wichtige Bestimmungsgröße. Durch den Einsatz speziell entwickelter ferritischer Grundwerkstoffe für thermisch hoch belastete Turbinenbauteile lassen sich derzeit Frischdampftemperaturen von ca. 620°C erreichen. Durch den Einsatz von Wärmedämmschichten auf diesen Grundwerkstoffen soll eine Frischdampfeintrittstemperatur gesteigert werden oder bei gleicher Frischdampftemperatur der Einsatz von kostengünstigen Werkstoffen ermöglicht werden.

[0004] Zur Erzielung einer hinreichenden Beständigkeit gegen Oxidation und Korrosion der ferritischen Grundwerkstoffen muss auf Schutzschichten zurückgegriffen werden. Neben der hinreichenden chemischen Beständigkeit einer Schutzschicht muss eine Schutzschicht auch gegenüber guten mechanischen Eigenschaften, nicht zuletzt im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff, aufweisen. Insbesondere muss die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventuellen Verformungen des Grundwerkstoffes folgen zu können und nicht zu reißen, da auf diese Weise Angriffspunkte für Oxidation und Korrosion geschaffen würden.

[0005] Es ist von Vorteil, bei der Verwendung von Wärmedämmschichten auf Dampfturbinenkomponenten eine Haftschicht zwischen dem Grundwerkstoff und der Wärmedämmschicht anzuordnen. Die Haftschicht bewirkt zum einen eine gute Haftung der Wärmedämmschicht auf dem Grundwerkstoff und zum anderen einen Schutz des Grundwerkstoffes gegen Oxidation und Korrosion.

[0006] Um die Wärmedämmschicht gegen Erosion und Korrosion zu schützen kann eine weitere Schutzschicht auf der Wärmedämmschicht angeordnet, die als Top-Coating bezeichnet wird. Haftschichten und/oder Top-Coatings aus Ni-Cr 80/20 und/oder MCrAIY sind besonders gut für die im Dampfturbinenbau verwendeten

Grundwerkstoffe einsetzbar. Insbesondere eignen sich diese vorgenannten Haftschichten auf Grundwerkstoffen wie beispielsweise Ni-Basis-Legierungen, wobei eine Eignung über 700°C möglich erscheint.

[0007] Nachteilig bei der Verwendung dieser Haftschichten und/oder Top-Coatings ist, dass deren Wärmeausdehnungskoeffizient im Vergleich zu den Grundwerkstoffen bzw. Wärmedämmschichten vergleichsweise hoch ist, was dazu führt, dass Spannungen und/oder Dehnungen zu einer unerwünschten Rissbildung führen kann.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein geeignetes Material für die Haftschicht und/oder Top-Coatings anzugeben.

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Legierung gemäß Anspruch 1, einer Schutzschicht gemäß Anspruch 13 und einem Schichtsystem gemäß Anspruch 14.

[0010] Die Aufgabe wird ebenso gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht gemäß Anspruch 16 und/oder 19.

[0011] Die in den Unteransprüchen aufgelisteten Maßnahmen können in vorteilhafter Art und Weise beliebig miteinander kombiniert werden.

[0012] Der Erfindung liegt unter anderem die Erkenntnis zu Grunde, dass der Anteil des Chromgehaltes auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Haftschicht und/oder des Top-Coatings wesentlich vom Chromgehalt abhängt, wobei auch der Aluminium-Gehalt eine wesentliche Rolle spielt. Durch die in den Ansprüchen beschriebenen Lösungen werden demnach Haftschichttypen und/oder Top-Coatings angegeben, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sowohl die geforderten Eigenschaften hinsichtlich Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit erfüllen, als auch einen geeigneten Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen.

[0013] Im Wesentlichen zeichnet sich die Erfindung dadurch aus, dass für das thermische Spritzen ein Spritz-Pulver verwendet wird mit einem Chromgehalt von 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Chrom, wodurch ein Chromgehalt von 15 Gew.-% - 30 Gew.-% in der eisenbasierten Schicht nach dem Herstellungsverfahren erzielt wird. Durch Versuche wurde festgestellt, dass der Chromgehalt des Spritz-Pulvers um bis zu 10 Gew.-% während des Herstellungsverfahrens abfällt.

[0014] Damit die Neigung dieser eisenbasierten Legierung gegenüber Versprödung durch Sigma-Phasenbildung reduziert wird, kann dem Spritz-Pulver ein Aluminium-Gehalt von 1 Gew.-% - 5 Gew.-% Aluminium zulegiert werden. Zur weiteren Verminderung von Sigma-Phasenbildung wird ein möglichst geringer SiliziumGehalt < 0,2 Gew.-% angesetzt.

[0015] Zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit können beispielsweise die Elemente Ce, Y und/oder Hf verwendet werden.

[0016] Die Erfindung wird im Folgenden näher erläutert.

5

20

40

[0017] Es zeigen:

Figur 1, 2, 3, 4 Anordnungsmöglichkeiten einer Wärmdämmschicht eines Bauteils.

[0018] Figur 1 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäß ausgebildeten Bauteils 1.

Das Bauteil 1 könnte beispielsweise ein Einströmbereich einer Turbine, insbesondere einer Dampfturbine sein und weist einen Grundwerkstoff 4 auf und einer darauf aufgebrachten Wärmedämmschicht 7. Die Wärmedämmschicht 7 kann aus einem keramischen Material ausgebildet sein. So kann beispielsweise die Wärmedämmschicht 7 als keramische Wärmedämmschicht aus Zirkonoxid ausgebildet sein, wobei das Zirkonoxid unstabilisiert, teilstabilisiert oder vollstabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Magnesiumoxid ist. In einer alternativen Ausführungsform kann die keramische Wärmedämmschicht aus Titanoxid bestehen, wobei die Dicke zwischen 0,1 mm und 2 mm liegt.

[0019] Zur Herstellung der keramischen Wärmedämmschicht 7 können verschiedene Beschichtungsverfahren angewendet werden. Beispielsweise kann die keramische Wärmedämmschicht 7 durch thermisches Spritzen wie atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) sowie durch chemische oder physikalische Beschichtungsmethoden wie z. B. CVD oder PVD verwendet werden. [0020] Die Figur 2 zeigt eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäß ausgebildeten Bauteils 1. Der Unterschied zwischen der Figur 1 und der Figur 2 ist der, dass zwischen dem Grundwerkstoff 4 und der Wärmedämmschicht 7 zumindest eine Haftschicht 10, umfassend eine eisenbasierte Legierung ausgebildet ist.

[0021] Die Haftschicht 10 dient zum einen zum Schutz vor Korrosion und/oder Oxidation des Grundwerkstoffes und zum anderen zur besseren Anbindung der keramischen Wärmedämmschicht 7 an den Grundwerkstoff 4. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die keramische Wärmedämmschicht und der Grundwerkstoff aus einem Metall bestehen. Die eisenbasierte Haftschicht umfasst hierbei 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Chrom. Des Weiteren umfasst die eisenbasierte Legierung 1,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Aluminium und weniger als 0,2 Gew.-% Silizium.

Des Weiteren kann die eisenbasierte Haftschicht das Element Y das Element Hafnium und das ElementCer mit folgenden Gewichtsanteilen:

0,1 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Y

0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Cer

0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Hafnium aufweisen.

[0022] Die Haftschicht 10 zum Schutz des Grundwerkstoffes 4 gegen Oxidation und Korrosion und Erosion bei einer hohen Temperatur besteht beispielsweise im Wesentlichen aus folgenden Elementen:

Ausführungsform I:

15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Chrom.

Ausführungsform II:

13 Gew.-% bis 15 Gew.-% und 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Aluminium.

Ausführungsform III:

15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Chrom und 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Aluminium und Silizium mit weniger als 0,2 Gew.-%.

[0023] Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Grundwerkstoffes 4 und der Haftschicht 10 sind dadurch sehr gut aneinander angeglichen oder sie sind sogar gleich, so dass es zu keinen oder nur geringen thermischen Spannungen zwischen dem Grundwerkstoff 4 und der Haftschicht 10 kommt, der ein Abplatzen und/ oder eine Rissbildung der Haftschicht 10 oder der Wärmedämmschicht verursachen könnte. Dies ist besonders wichtig, da bei ferritischen Werkstoffen oft keine Wärmebehandlung zur Diffusionsanbindung durchgeführt wird, sondern die Wärmedämmschicht 7 größtenteils oder nur durch Adhäsion auf dem Grundwerkstoff haftet. Der Grundwerkstoff 4 kann eine ferritische Basislegierung, ein Stahl, insbesondere ein 1% CrMoV-Stahl oder ein 9% - 13%iger Chromstahl sein. Weitere vorteilhafte ferritische Substrate 4 des Bauteils 1 bestehen aus einem 1% - 2% Chromstahl für Wellen: wie z. B. 30CrMoNiV5-11 oder 23CrMoNiWV8-8.

1% - 2% Chromstahl für Gehäuse:
 G17CrMoV5-10 oder G17CrMo9-10,
 10% Chromstahl für Wellen:
 X12CrMoWVvNbN10-1-1,
 10% Cr-Stahl für Gehäuse:

GX12CrMoWVNbN10-1-1 oder GX12CrMoVNbN9-1.

[0024] Das Bauteil 1 wird insbesondere durch thermisches Spritzen gefertigt, wobei eisenbasiertes Pulver verwendet wird, das 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Chrom aufweist. Bei solch einem Herstellungsverfahren kommt es durch Sauerstoffaufnahme beim Spritzvorgang zu einer mehr oder minder deutlichen Cr-Oxidbildung, die wiederum eine starke örtliche Cr-Abreicherung bis zum Teil unter 12% zur Folge hat. Durch das erfindungsgemäße Verwenden des eisenbasierten Pulvers wird sichergestellt, dass die eisenbasierte Legierung nach dem Herstellungsverfahren einen Anteil von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Chrom aufweist.

[0025] Das Herstellungsverfahren wird dahingehend verbessert, in dem Aluminium dem Pulver zugefügt wird mit 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Aluminium. Nach dem thermischen Spritzen bleibt ein Aluminiumgehalt von 1,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Aluminium in der eisenbasierten Legierung zurück.

[0026] In einer alternativen Ausführungsform wird bei dem Herstellungsverfahren ein Pulver umfassend 28 Gew.-% bis 30 Gew.-% Chrom verwendet, wobei dem Pulver Aluminium zulegiert wird mit 2,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.-% Aluminium. Das Pulver weist hierbei weniger als

15

20

30

45

50

0.2 Gew.-% Silizium auf.

[0027] Das Verfahren zur Herstellung der eisenbasierten Schicht, wobei thermisches Spritzen verwendet wird, kann dahingehend verbessert werden, dass das eisenbasierte Pulver aus 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Chrom besteht.

[0028] Alternativ dazu kann das Pulver aus 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Chrom und 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Aluminium bestehen.

[0029] Alternativ dazu kann das eisenbasierte Pulver aus 28 Gew.-% bis 30 Gew.-%, 2,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.-% Aluminium und Silizium mit weniger als 0,2 Gew.-% bestehen.

[0030] Die Figur 3 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäß ausgebildeten Bauteils 1.

[0031] Auf der keramischen Wärmedämmschicht 7 bildet nun eine Erosionsschutzschicht 13 die äußere Oberfläche. Die Erosionsschutzschicht 13 kann auch als Top-Coating bezeichnet werden. Sie besteht insbesondere aus einem Metall oder einer Metalllegierung und schützt das Bauteil vor Erosion und/oder Verschleiß, wie es insbesondere bei Dampfturbinen-Kraftwerken, die eine Verzunderung im Heißdampfbereich aufweisen, der Fall ist, wo mittlere Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 50 m/sec und Drücke von bis zu 350 bar auftreten.

[0032] Die Erosionsschutzschicht 13 kann im Wesentlichen die gleichen chemischen Elemente wie die Haftschicht 10 aufweisen. Dadurch erreicht man den Vorteil, dass die thermischen Spannungen zwischen einer Wärmedämmschicht und der Erosionsschutzschicht 13 minimal sind.

[0033] Ebenso kann im Vergleich zu einem Ausführungsbeispiel gemäß Figur 3 noch eine Haftschicht 10 vorhanden sein.

Patentansprüche

- Eisenbasierte Legierung (10), umfassend
 Gew.-% bis 30 Gew.-% Cr.
- Eisenbasierte Legierung (10), umfassend
 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Al.
- **3.** Eisenbasierte Legierung (10) nach Anspruch 1, umfassend Si mit weniger als 0,2 Gew.-% Si.
- 4. Eisenbasierte Legierung (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend das Element Y, insbesondere umfassend 0,1 Gew.-% bis 0,7 Gew.-% Y.
- Eisenbasierte Legierung (10) einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend das Element Ce, insbesondere umfas-

send 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Ce.

- 6. Eisenbasierte Legierung (10) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend-das Element Hf, insbesondere umfassend 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Hf.
- 7. Eisenbasierte Legierung (10) nach Anspruch 1 bestehend aus 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Cr
 - **8.** Eisenbasierte Legierung (10) nach Anspruch 2 bestehend aus 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Cr und 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% A1.
 - Eisenbasierte Legierung (10) nach Anspruch 3 bestehend aus 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Cr und 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Al und Si mit weniger als 0,2 Gew.-%.
- 10. Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils (1) gegen Korrosion und/oder Oxidation, insbesondere bei hohen Temperaturen, die die Zusammensetzung der Legierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweist.
 - **11.** Schichtsystem, umfassend eine Schutzschicht nach Anspruch 10.
 - Schichtsystem nach Anspruch 11, wobei die Wärmedämmschicht (7) Zirkonoxid (ZrO₂) umfasst.
- 35 13. Schichtsystem nach Anspruch 11, wobei die Wärmedämmschicht (7) Titanoxid (TiO₂) umfasst.
- 14. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei das Substrat(4) aus einer eisenbasierten Legierung gebildet ist.
 - 15. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 10 bis 14, für ein Bauteil (1) einer Dampfturbine, zum Schutz gegen Korrosion, Erosion und Oxidation bei hohen Temperaturen.
 - 16. Verfahren zur Herstellung einer eisenbasierten Schicht nach Anspruch 10, wobei die Schicht durch thermisches Spritzen aufgebracht und ein eisenbasiertes Pulver verwendet wird, das 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Cr aufweist.
- 55 17. Verfahren nach Anspruch 16,wobei das Pulver1 Gew.-% bis 5 Gew.- A1 aufweist.

18.	Verfahren nach Anspruch 16,
	wobei das Pulver
	28 Gew% bis 30 Gew% Cr aufweist.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Pulver2,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.-% A1 aufweist.

20. Verfahren nach Anspruch 19,wobei das Pulverweniger als 0,2 Gew.-% Si aufweist.

21. Verfahren zur Herstellung einer eisenbasierten Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Schicht durch thermisches Spritzen aufgebracht und ein eisenbasiertes Pulver verwendet wird, das aus 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Cr besteht.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das Pulver aus 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% Cr und 1 Gew.-% bis 5 Gew.- A1 besteht.

23. Verfahren nach Anspruch 21, wobei ein eisenbasiertes Pulver verwendet wird, das aus 28 Gew.-% bis 30 Gew.-% Cr, 2,5 Gew.-% bis 3,5 Gew.- Al und Si mit weniger als 0,2 Gew.-% besteht

FIG 1

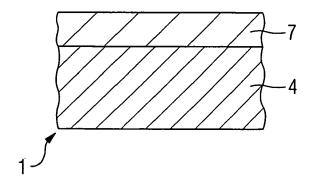


FIG 2

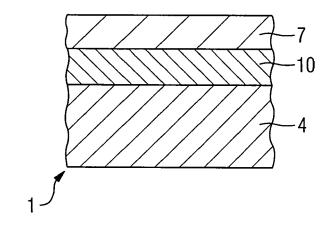


FIG 3

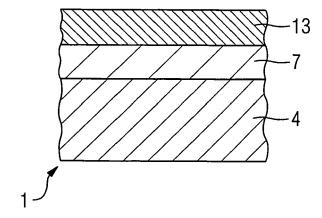
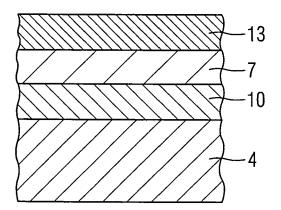


FIG 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 07 00 5301

Г	EINSCHLÄGIGE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	nents mit Angabe, soweit e en Teile	rforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
Х	US 4 101 713 A (HIR 18. Juli 1978 (1978 * Spalte 1, Zeile 5	3-07-18)	-	1-11, 14-23	INV. C22C38/18 C23C4/08 C23C30/00	
	* Tabelle A *				B32B15/01	
X	Y. TAMARIN: "Protective coatings for turbine blades" 7-2002, ASM INTERNATIONAL, MATERIALS PARK, 0HIO, XP002435435					
Υ	* Seite 10 *			5,12,13		
Х	DE 103 10 865 B3 (T [DE]) 27. Mai 2004 * Absatz [0011] - A	(2004-05-27)	GMBH	1,2,4-8		
Х	DE 100 02 933 C1 (k 5. Juli 2001 (2001- * Beispiel 1 *		DE])	1-4,6-9		
X	T.B. MASSALSKI: "Binary alloy phase diagrams - volume 2" 1990, ASM INTERNATIONAL , XP002435436 Seite 1058 * Seite 1273 * Seite 1710 * Seite 1794 *			1,3-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C C23C F01D B32B	
x	T. B. MASSALSKI: "E diagrams - volume 1 1990, ASM INTERNAT * Seite 148 *			2		
Y,D	EP 1 541 810 A (SIE 15. Juni 2005 (2005 * Absatz [0004] - A	5-06-15)		5,12,13		
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüch	ne erstellt			
	Recherchenort	Abschlußdatum der	Recherche		Prüfer	
	München	1. Juni :	2007	Zimmermann, Frank		
X : von l Y : von l	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betrachi besonderer Bedeutung in Verbindung rren Veröffentlichung derselben Kateg	E∶äl tet na ı mit einer D∶in	er Erfindung zugri teres Patentdoku ich dem Anmelde der Anmeldung a us anderen Gründ	ment, das jedoc datum veröffent angeführtes Dok	tlicht worden ist kument	
A : tech O : nich	nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung chenliteratur	 & : M			, übereinstimmendes	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 07 00 5301

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.

01-06-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 4101713	A	18-07-1978	DE FR GB IT JP JP JP	2801016 2377458 1591593 1091969 1059348 1584977 53112234 1119657	A1 A B C A	20-07-197 11-08-197 24-06-198 06-07-198 15-12-198 31-10-199 30-09-197 11-05-198
DE 10310865	В3	27-05-2004	AU BR CA WO EP JP KR MX US		A A1 A2 A2 T A	23-09-200 18-04-200 23-09-200 23-09-200 07-12-200 31-08-200 21-11-200 10-03-200 17-05-200
DE 10002933	C1	05-07-2001	CN WO EP HK JP JP	1434766 0154899 1257414 1056706 3885108 2003520906	A1 A1	06-08-200 02-08-200 20-11-200 04-08-200 21-02-200 08-07-200
EP 1541810	А	15-06-2005	BR CA CN WO KR	PI0417561 2548973 1890457 2005056985 20060123474	A1 A A1	27-03-200 23-06-200 03-01-200 23-06-200 01-12-200

EPO FORM P0461

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

EP 1 970 461 A1

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

• EP 1541810 A1 [0003]