(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 113 036 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.10.2014 Patentblatt 2014/41

(21) Anmeldenummer: **08706752.6**

(22) Anmeldetag: **12.01.2008**

(51) Int Cl.:
C22C 47/00 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2008/000055

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/089722 (31.07.2008 Gazette 2008/31)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON EINEM FASERVERBUNDWERKSTOFF MIT METALLISCHER MATRIX**

METHOD FOR THE PRODUCTION OF A FIBER COMPOSITE COMPRISING A METALLIC MATRIX

PROCÉDÉ DE FABRICATION DU MATÉRIAU COMPOSITE RENFORCÉ PAR DES FIBRES ET À MATRICE MÉTALLIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **24.01.2007 DE 102007004531**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.11.2009 Patentblatt 2009/45

(73) Patentinhaber: **Airbus SAS**
31707 Blagnac Cedex (FR)

(72) Erfinder:
- **ENGLHART, Martin**
  83104 Schönau (DE)
- **KRUG, Hans**
  75210 Keltern (DE)
- **JONKE, Dietrich**
  85540 Haar (DE)
- **PIRINGER, Helmut**
  85598 Baldham (DE)

(74) Vertreter: **Marschall, Stefan**
Elbpatent
Marschall und Partner
Bavariaring 26
80336 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-B3-102005 050 045
GB-A- 2 219 006
US-A- 3 535 093
US-A- 4 132 828
US-A- 4 134 759
US-A- 4 853 294
US-A- 5 326 525
US-A- 5 426 000

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 113 036 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs mit metallischer Matrix.

[0002] Es sind Faserverbundwerkstoffe aus Kunststoff bekannt, bei denen beispielsweise Glas-, Kohlenstoff- oder Aramidfasern in ein Kunstharz wie Epoxid-, Polyester- oder Vinylesterharz oder ein ähnliches Kunstharz eingebettet sind. Dabei bildet das Kunstharz'eine Matrix, welche die typischerweise in Form eines Geleges, Gewebes oder Geflechts angeordneten Fasern umhüllt und miteinander verbindet. Problematisch bei derartigen herkömmlichen Kunststoff-Faserverbundwerkstoffen ist der Umstand, dass sie im Schadensfall, etwa bei Fahrzeugen, wie Land-, Wasser- oder insbesondere Luftfahrzeugen brennbar und splitterbruchempfindlich mit scharfkantigen, spitzen Bruchstücken sind.

[0003] Zudem sind Verbundwerkstoffe mit metallischer Matrix bekannt (auch Metallmatrix-Verbundwerkstoffe genannt), die jedoch in der Regel technisch aufwendig herzustellen sind, da Ur- oder Formkörper verwendet werden, was zudem den Nachteil mit sich bringt, dass die geometrische Gestaltungsfreiheit des herzustellenden Halbzeuges oder Bauteils recht eingeschränkt ist. Des Weiteren sind die bisher verwendeten Metallmatrix-Verbundwerkstoffe meist schwer, was insbesondere in der Luft- und Raumfahrttechnik von Nachteil ist. Zudem weisen sie den Nachteil auf, dass keine kraftschlüssige Verbindung zwischen Fasern und Metall erzeugt wird.

[0004] Mit PVD/CVD-Verfahren können beispielsweise Fasern allumfassend beschichtet werden, allerdings nur unter verhältnismäßig großem apparativem Aufwand bei gleichzeitig langen Beschichtungszeiten. Für eine Schichtdicke von beispielsweise 0,1 mm ist bei einem PVD/CVD-Verfahren je nach Werkstoff ein Zeitraum von mehreren Stunden bis zu einigen Tagen erforderlich. Somit kann beim PVD/CVD-Verfahren zwar eine Vielzahl von verschiedenen Werkstoffen abgeschieden werden, allerdings nur mit überdurchschnittlich langen Prozesszeiten. Zudem ist die zu beschichtende Bauteilgröße durch die Dimensionierung des erforderlichen Vakuumkessels beschränkt.

[0005] Aus der US 5 846 288 ist ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Materials, welches beispielsweise zur Herstellung von gepressten oder gesinterten leitenden Streifen oder Stäben verwendet werden kann, bekannt, bei dem in einer Lösung von Silbersalzen aus Zinnoxid hergestellte granulare Partikel beschichtet werden.

[0006] Weiterer Stand der Technik ist aus der US 5326525 A, US 3535093 A, US 5426000 A, US 4132828 A, US 853294 A, US5352537 A und aus der GB 2219006 A bekannt.

[0007] Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Metallmatrix-Faserverbundwerkstoffs zu schaffen, das einfach und schnell durchzuführen ist.

[0008] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen des Erfindungsgegenstands sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0009] Durch die Erfindung wird ein Faserverbundwerkstoff mit metallischer Matrix geschaffen. Dieser ist gekennzeichnet durch ein aus einzelnen Fasern bestehendes Fasermaterial und eine darauf aufgebrachte, die metallische Matrix bildende metallische Beschichtung, wobei die metallische Beschichtung eine die Fasern umgebende Metallisierungsschicht und eine ihrerseits auf der Metallisierungsschicht aufgetragene metallische Endschicht umfasst.

[0010] Die metallische Beschichtung kann eine zwischen der Metallisierungsschicht und der metallischen Endschicht befindliche zusätzliche metallische Haftschicht umfassen, welche bei thermisch gespritzten Endschichten zur Verbesserung der Haftung vorteilhaft ist.

[0011] Die Metallisierungsschicht kann eine Dicke von 0,5 μm bis 0,5 mm aufweisen.

[0012] Die metallische Endschicht kann eine Dicke von 2 μm bis 20 mm oder bevorzugt von 20 μm bis 2 mm aufweisen.

[0013] Die zusätzliche metallische Haftschicht kann eine Dicke von 2 μm bis 1 mm bzw. 20 μm bis 200 μm aufweisen.

[0014] Die Fasern können Glas-, Kohlenstoff- und/oder Aramidfasern sein. Besonders bevorzugt werden Fasern aus elektrisch nicht leitendem Material verwendet.

[0015] Die Metallisierungsschicht und/oder die zusätzliche metallische Haftschicht kann Kupfer und/oder Nickel enthalten.

[0016] Die metallische Endschicht besteht typischerweise aus einem Leichtmetall (z.B. Aluminium), was aus Gewichtsgründen besonders vorteilhaft ist. Es können aber auch Kupfer-Basiswerkstoffe oder Schwermetalle eingesetzt werden.

[0017] Das Fasermaterial kann durch ein Gelege (z.B. Faser-Vlies), Gewebe oder Geflecht der Fasern gebildet sein.

[0018] Gemäß einer Ausführungsform sind die Fasern des Geleges, Gewebes oder Geflechts als solche mit der Metallisierungsschicht oder mit der Metallisierungsschicht und der zusätzlichen metallischen Haftschicht beschichtet, und das Gelege, Gewebe oder Geflecht insgesamt ist mit der Endschicht beschichtet. Ebenso ist es jedoch möglich von einem bereits vorgefertigten Faser-Gelege, -gewebe oder -geflecht auszugehen, das in seiner Gesamtheit zunächst mit einer Metallisierungsschicht und ggf. einer Haftschicht versehen wird, bevor abschließend die Endschicht aufgetragen wird.

[0019] Der Metallmatrix-Faserverbundwerkstoff kann im Flugzeugbau (z.B. Flügel, Ruder etc.), im Automobil-Rennsport (z.B. Spoiler, Verkleidung, Bodengruppe etc.), bei Flugkörpern, Sportgeräten und vielem mehr ein-

gesetzt werden.

[0020] Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass auf ein aus einzelnen Fasern bestehendes Fasermaterial eine die metallische Matrix bildende metallische Beschichtung aufgebracht wird, wobei die metallische Beschichtung durch eine die Fasern umgebende Metallisierungsschicht und eine ihrerseits auf die Metallisierungsschicht aufgebrachte metallische Endschicht gebildet wird, die (Endschicht) durch Lichtbogendrahtspritzen hergestellt wird. Ein Aufbringen durch thermisches Spritzen ist besonders einfach, schnell und kostengünstig, und ermöglicht eine hohe Flexibilität hinsichtlich der gewünschten Geometrie.

[0021] Zusätzlich enthält die metallische Beschichtung eine metallische Haftschicht, die zwischen der Metallisierungsschicht und der metallischen Endschicht aufgebracht wird, was vorteilhaft ist, da die Endschicht durch Lichtbogendraht-spritzen. aufgetragen wird.

[0022] Die Metallisierungsschicht kann chemisch/reaktiv oder durch thermisches Spritzen aufgebracht werden.

[0023] Die zusätzliche metallische Haftschicht wird galvanisch aufgebracht.

[0024] Die das Fasermaterial bildenden Fasern sind z.B. Glas-, Kohlenstoff- und/oder Aramidfasern. Besondere Vorteile bieten sich jedoch, wenn Fasern aus elektrisch nicht leitendem Material verwendet werden, die durch die oben beschriebene Metallisierungsschicht leitfähig gemacht werden.

[0025] Die Metallisierungsschicht und/oder die zusätzliche metallische Haftschicht kann durch Kupfer und/oder Nickel gebildet werden.

[0026] Die metallische Endschicht besteht typischerweise aus einem Leichtmetall (z.B. Aluminium), sie kann aber auch aus einer Kupfer-Basislegierung oder einem Schwermetall gebildet werden.

[0027] Das Fasermaterial kann durch ein Gelege, Gewebe oder Geflecht der Fasern gebildet sein.

[0028] Die Fasern des Geleges, Gewebes oder Geflechts können als solche mit der Metallisierungsschicht oder mit der Metallisierungsschicht und der zusätzlichen metallischen Haftschicht beschichtet werden, und das Gelege,.Gewebe oder Geflecht insgesamt mit der Endschicht beschichtet werden. Ebenso ist es möglich, dass das Fasergelege, -gewebe oder -geflecht in seiner Gesamtheit mit der Metallisierungsschicht und ggf. der Haftschicht derart beschichtet wird, dass die Fasern allumfassend beschichtet sind, und dass anschließend die Endschicht aufgetragen wird.

[0029] Die Erfindung weist insbesondere den Vorteil auf, dass ein Faserverbundwerkstoff mit metallischer Matrix geschaffen wird, bei dem die Fasern mit der metallischen Matrix, insbesondere der Metallisierungsschicht, kraftschlüssig verbunden sind. Dies ist bei bisherigen Verfahren und MetallMatrix-Verbundwerkstoffen nicht der Fall.

[0030] Im Folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Zeichnung erläutert.

[0031] Die (einzige) Figur zeigt in einer schematisierten vergrößerten Querschnittsansicht einen Schnitt durch einen erfindungsgemäß hergestellten Faserverbundwerkstoff mit metallischer Matrix.

[0032] Der in der Figur dargestellte Faserverbundwerkstoff, der insgesamt mit dem Bezugszeichen 10 bezeichnet ist, umfasst eine metallische Matrix, welche ein Fasermaterial bindet und umgibt. Das Fasermaterial besteht aus den in der Figur sehr schematisch dargestellten Fasern 1, welche beispielsweise durch elektrisch nicht leitende Glasfasern gebildet sein können, oder z.B. auch durch Kohlenstoff- oder Aramidfasern. Auf den Fasern 1 befindet sich eine metallische leitende Schicht, die nachfolgend auch als Metallisierungsschicht 2 bezeichnet wird, auf welcher wiederum eine metallische Haftschicht 3 aufgebracht sein kann. Die Metallisierungsschicht 2 und die metallische Haftschicht 3 sind jeweils auf den einzelnen Fasern 1 aufgebracht, welche bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel zu einem Gittergewebe verarbeitet sind. Die metallische Endschicht 4 dagegen ist auf das Fasergewebe insgesamt aufgebracht. Anstelle eine metallische Haftschicht 3 vorzusehen, kann die metallische Endschicht 4 auch direkt auf die Metallisierungsschicht 2 aufgebracht sein; in diesem Falle befindet sich auf den Einzelfasern 1 lediglich die Metallisierungsschicht 2, die anschließend z.B. zu einem Fasergewebe verarbeitet werden, auf das dann insgesamt die metallische Endschicht 4 aufgebracht wird. Ebenso kann von einem fertigen Fasermaterial (z.B. in Form eines Fasergeflecht-Halbzeuges oder eines Gittergewebes) ausgegangen werden, das in seiner Gesamtheit zunächst mit der Metallisierungsschicht 2 derart versehen wird, dass die einzelnen Fasern 1 des Fasermaterials jeweils allumfassend von der Metallisierungsschicht 2 umgeben bzw. umschlossen sind. Anschließend kann optional eine Haftschicht 3 auf die Metallisierungsschicht 2 aufgetragen werden, um anschließend die Endschicht 4 aufzutragen.

[0033] Die Fasern 1 müssen zunächst vorbehandelt werden, um sie haftfest beschichten zu können, insbesondere wenn sie aus elektrisch nicht leitendem Material bestehen (z.B. Glasfasern). Das Aufbringen der metallischen Endschicht 4 erfolgt durch Lichtbogendrahtspritzen. Die Metallisierungsschicht 2 kann beispielsweise reduktiv/chemisch oder durch thermisches Spritzen aufgetragen werden.

[0034] Eine vorherige Aufbringung einer Metallisierungs- und/oder Haftschicht ist nützlich, welche eine intensive Bindung der metallischen Endschicht 4 an die Fasern 1 gewährleistet. Die zusätzliche metallische Haftschicht 3 kann beispielsweise galvanisch oder mittels thermischen Spritzens aufgebracht werden. Die Metallisierungsschicht 2 bzw. die Metallisierungsschicht 2 und die metallische Haftschicht 3 bilden somit die Basis für die metallische Endschicht 4.

[0035] Gemäß einer Modifikation kann die Metallisierungsschicht 2 auch auf die einzelnen Fasern 1 aufgebracht werden, während die zusätzliche metallische

Haftschicht 3 auf das durch die Fasern 1 gebildete Fasermaterial aufgebracht wird, worauf dann wiederum die metallische Endschicht 4 aufgebracht wird.

[0036] Ebenso kann, wie bereits voranstehend beschrieben, gleich von einem vorgefertigten (z.B. handelsüblichen) Fasermaterial ausgegangen werden, das in einem ersten Schritt mit der Metallisierungsschicht 2 versehen wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass die einzelnen Fasern 1 jeweils von der Metallisierungsschicht 2 umschlossen werden.

[0037] Die Metallisierungsschicht 2 kann typischerweise eine Dicke von 0,5 μm bis 0,5 mm haben, ohne dass die Dicke jedoch auf diesen Bereich beschränkt ist. Die zusätzliche metallische Haftschicht 3 kann eine Dicke von 2 μm bis zu 1 mm, insbesondere von 20 μm bis 200 μm haben, ohne jedoch auf diesen Bereich beschränkt zu sein. Die metallische Endschicht 4 schließlich kann eine sehr unterschiedliche Dicke haben, je nach Anwendungsbereich zwischen 2 μm und 20 mm, bevorzugt zwischen 20 μm und 2 mm.

[0038] Die metallische Leitschicht oder Metallisierungsschicht 2 kann beliebige für den Zweck geeignete Metalle enthalten oder durch diese gebildet sein (z.B. Kupfer und/oder Nickel). Die metallische Endschicht 4 kann ebenfalls beliebige geeignete Metalle enthalten oder durch diese gebildet sein. Typischerweise besteht die Endschicht 4 aus Leichtmetallen (z.B. Aluminium), Kupfer-Basiswerkstoffen oder Schwermetallen.

[0039] Die zusätzliche galvanisch oder durch thermisches Spritzen aufgetragene Haftschicht 3 kann ebenfalls Kupfer und/oder Nickel und/oder auch Aluminium oder ein anderes geeignetes Metall enthalten oder durch dieses gebildet sein.

[0040] Besonders vorteilhaft ist, dass eine kraftschlüssige Verbindung von den Einzelfasern mit dem Metall, insbesondere der Metallisierungsschichten, erzeugt wird. Durch die Schrumpfung flüssig aufgebrachter Metalle bilden sich viele Mikrospalte zwischen der Faser und dem Metall.

Beispiel:

[0041] Ein Ausführungsbeispiel eines metallischen Faserverbundwerkstoffs kann folgendermaßen hergestellt werden:

- Entfetten eines aus Glasfasern 1 gebildeten Gittergewebes in einer alkalischen, wässrigen Abkochentfettung, danach gründliches Spülen in VE-Wasser;
- chemische (außenstromlose) Metallisierung (z.B. chemisch Kupfer oder chemisch Nickel) des entfetteten Glasfaser-Gittergewebes zur Erzeugung einer dünnen, elektrisch leitfähigen Umhüllung der bisher elektrisch nichtleitenden Fasern 1, sowie gründliches Spülen;
- galvanisches Verstärken der mit der Leitschicht bzw. Metallisierungsschicht 2 dünn beschichteten Fasern 1 auf eine Schichtdicke von z.B. 150 μm (z.B. Nickelbad, Stromdichte 2-3A/dm^2), um eine zusätzliche metallische Haftschicht 3 auszubilden, sowie wiederum gründliches Spülen und Auftrocknen des Glasfaser-Gittergewebes;
- beidseitiges, leichtes Strahlen der galvanisierten (vernickelten) Oberfläche mit Korund (Korngröße z.B. 0 bis 100 μm) in einer Injektorstrahlanlage, um dadurch die Oberfläche aufzurauen;
- beidseitiges Beschichten der aufgerauten Oberfläche mittels Lichtbogendrahtspritzens mit einem Leichtmetall (z.B. Aluminium). Das Lichtbogendrahtspritzen kann solange durchgeführt werden bis die Lücken des ursprünglichen Glasfasergitters geschlossen sind und eine kompakte, durchgehende Schicht (Verbund) entstanden ist. Dieser Verbund zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit bei gleichzeitig geringem Eigengewicht aus. Ferner sind mechanische Bearbeitungsmethoden wie Bohren, Fräsen, Schleifen, Polieren oder ähnliches dieses Verbundes möglich.

[0042] Der beschriebene Faserverbundwerkstoff mit metallischer Matrix bildet einen in hohem Maße festen, nicht entflammbaren, bruchunempfindlichen Werkstoff ohne Splitterbruchverhalten mit einem optimalen Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht. Bei den Matrixwerkstoffen ist man nicht auf Leichtmetalle wie z.B. Aluminium beschränkt, es können beliebige andere geeignete Metalle verwendet werden, welche in einer geeigneten Form als Schicht auf das vorbereitete Fasermaterial aufgebracht werden können. Die eigentliche Matrix wird im Wesentlichen erst durch diese Beschichtung gebildet, und eine kraftschlüssige Verbindung zwischen Fasern und metallischer Matrix wird erzeugt.

[0043] Durch Nutzung einer Kombination eines galvanischen Verfahrens (gerichteter Faraday'scher Prozess) zur Erzeugung einer Metallisierungs-, Leit- oder Haftschicht mit einem Prozess hoher Auftragsgeschwindigkeit, insbesondere thermischem Spritzen, ist eine wirksame Umhüllung des Fasermaterials mit hoher Auftragsgeschwindigkeit möglich. Dabei ist man nicht auf die gängigen Metalle der elektrochemischen Spannungsreihe beschränkt, wie es z.B. bei dem galvanischen Verfahren der Fall ist. Was die Größe der herstellbaren Faserverbunde, also letztlich der herstellbaren Bauteile betrifft, sind nahezu keine Grenzen gesetzt, da thermisches Spritzen bei Bauteilen von nahezu beliebiger Größe durchgeführt werden kann. Ein besonderer Vorteil gegenüber beispielsweise PVD/CVD-Verfahren besteht zum einen darin, dass die Auftragsgeschwindigkeit wesentlich größer ist, dass die Fasern von allen Seiten beschichtet werden können, und dass hinsichtlich der Größe der Bauteile nicht die Grenzen wie bei den besagten Vakuumverfahren bestehen, bei denen die Dimension durch die Größe des umgebenden Vakuumkessels beschränkt sind.

Bezugszeichenliste

[0044]

1 Fasern
2 Metallisierungsschicht, metallische Leitschicht
3 metallische Haftschicht
4 metallische Endschicht
10 Faserverbundwerkstoff

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffs mit metallischer Matrix, wobei auf ein einzelne Fasern (1) enthaltendes Fasermaterial eine die metallische Matrix bildende metallische Beschichtung aufgebracht wird, wobei die metallische Beschichtung durch eine die Fasern (1) umgebende Metallisierungsschicht (2) und eine metallische Endschicht (4) gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Endschicht (4) durch Lichtbogendrahtspritzen hergestellt wird, wobei zusätzlich zwischen der Metallisierungsschicht (2) und der metallischen Endschicht (4) eine metallische Haftschicht (3) galvanisch aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallisierungsschicht (2) chemisch oder durch thermisches Spritzen hergestellt wird.

Claims

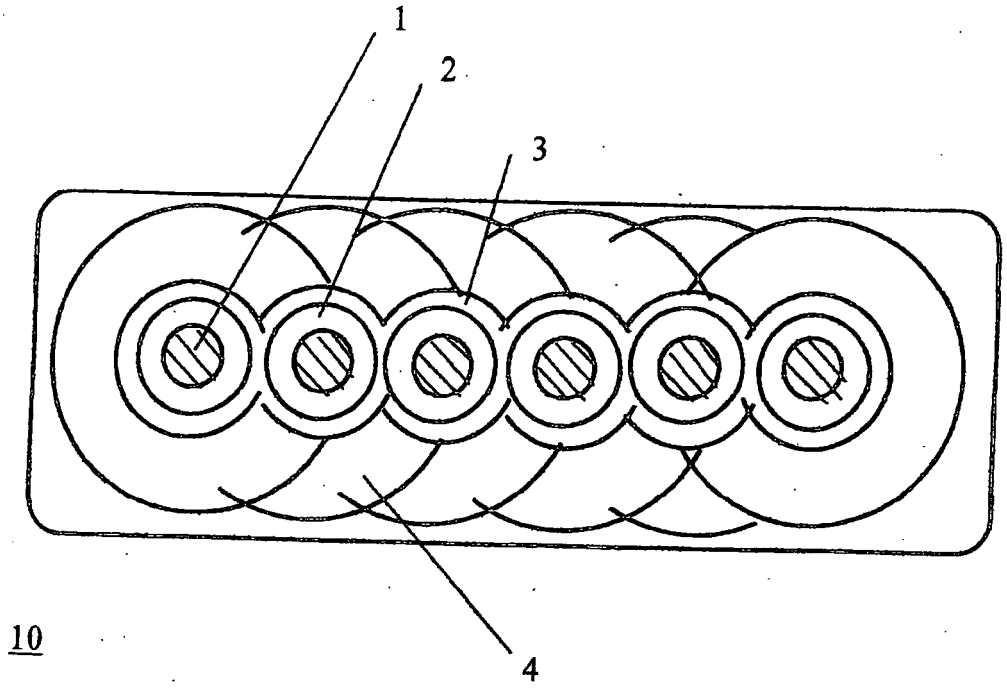
1. A method for the production of a fiber composite comprising a metallic matrix, wherein a metallic coating is applied to a fiber material comprising individual fibers (1), which metallic coating forms the metallic matrix, wherein the metallic coating is formed by a metallisation layer (2) that encompasses the fibers (1) and by a metallic final layer (4), **characterised in that** the end coating (4) is produced by wire arc spraying, wherein, additionally, a metallic adhesive layer (3) is galvanically applied between the metallisation layer (2) and the metallic final layer (4).

2. The method according to claim 1, **characterised in that** the metallisation layer (2) is produced chemically or by thermal spraying.

Revendications

1. Procédé de fabrication de matériau composite renforcé par des fibres et à matrice métallique, dans lequel un revêtement métallique formant la matrice métallique est appliqué sur un matériau de fibres contenant des fibres (1) individuelles, sachant que le revêtement métallique est formé par une couche de métallisation (2) entourant les fibres (1) et une couche d'extrémité métallique (4), **caractérisé en ce que** la couche d'extrémité (4) est fabriquée par projection par arc électrique, sachant qu'en outre une couche adhérente métallique (3) est appliquée par galvanisation entre la couche de métallisation (2) et la couche d'extrémité métallique (4).

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la couche de métallisation (2) est fabriquée par projection chimique ou thermique.


1
2
3
4
10

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 5846288 A **[0005]**
- US 5326525 A **[0006]**
- US 3535093 A **[0006]**
- US 5426000 A **[0006]**
- US 4132828 A **[0006]**
- US 853294 A **[0006]**
- US 5352537 A **[0006]**
- GB 2219006 A **[0006]**