



(11) EP 2 343 389 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.07.2011 Patentblatt 2011/28(51) Int Cl.:
C22C 19/00 (2006.01) **C22C 19/03** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 10008490.4

(22) Anmeldetag: 16.05.2007

(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**

(30) Priorität: 16.05.2006 DE 102006023374

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
07009792.8 / 1 867 739(71) Anmelder: **BorgWarner BERU Systems GmbH**
71636 Ludwigsburg (DE)(72) Erfinder:

- **Niessner, Werner**
71711 Steinheim (DE)
- **Delesky, Hans**
74343 Sachsenheim (DE)

(74) Vertreter: **Twelmeier Mommer & Partner**
Patent- und Rechtsanwälte
Westliche Karl-Friedrich-Strasse 56-68
75172 Pforzheim (DE)Bemerkungen:

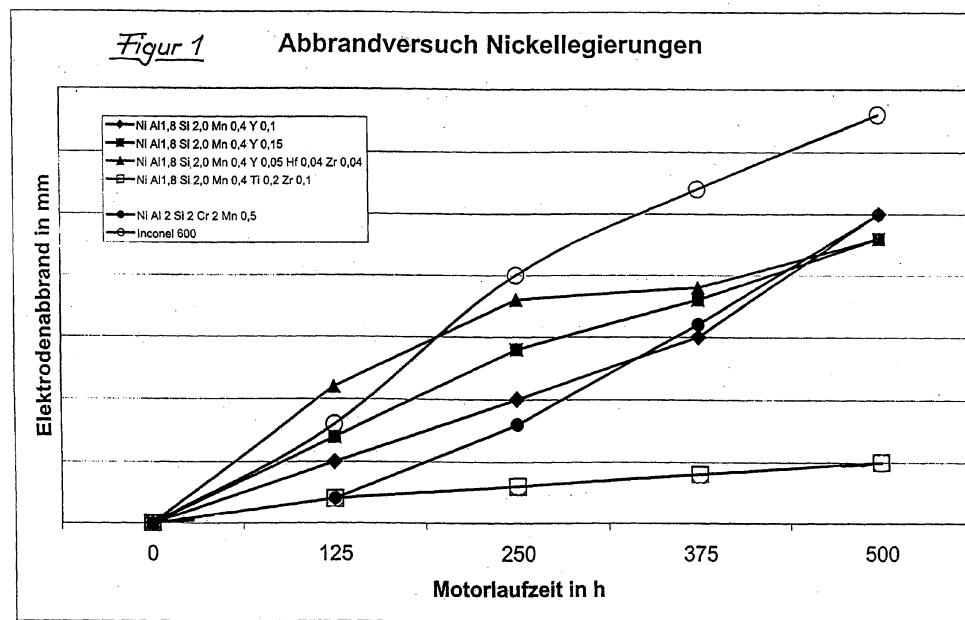
Diese Anmeldung ist am 14-08-2010 als Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) Legierung auf der Basis von Nickel und deren Verwendung für Zündkerzenelektroden

(57) Beschrieben werden Legierungen auf Nickelbasis mit Zusätzen von Silizium und Aluminium. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass sie 1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium, 1,5 bis 3 Gewichts-% Aluminium, 0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und 0,05 bis 0,2 Gewichts-% Titan in Kombination mit

0,1 bis 0,3 Gewichts-% Zirkon enthalten, wobei das Zirkon ganz oder teilweise durch die doppelte Masse Hafnium ersetzt sein kann.

Anstelle von Titan und Zirkon können die Legierungen auch 0,05 bis 0,2 Gew.-% Yttrium in Kombination mit 0,05 bis 0,3 Gew.-% Lanthan enthalten. Die Legierung eignet sich besonders für die Herstellung von Elektroden von Zündkerzen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung geht von einer Legierung mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen aus. Eine solche Legierung ist aus der DE 29 36 312 C3 bekannt. Die bekannte Legierung besteht aus 0,3 bis 3 Gewichts-% Silizium, 0,2 bis 3 Gewichts-% Aluminium, 0,2 bis 3 Gewichts-% Chrom, 0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und 0,01 bis 0,1 Gewichts-% Yttrium und zum Rest aus Nickel.

[0002] Legierungen auf der Basis von Nickel sind besonders als Elektrodenwerkstoff für den Einsatz in Zündkerzen geeignet. Elektroden in Zündkerzen werden auf vielfältige Weise besonders beansprucht, nämlich

- durch hohe Temperaturen, typisch von 800°C bis 950°C,
- durch die Wechselwirkung mit einer Atmosphäre, welche abwechselnd oxidierend und reduzierend ist,
- durch chemische Angriffe, z. B. durch Schwefel, Halogene und Kohlenwasserstoffe und deren Radikale,
- durch elektrische Funkenerosion,
- durch Temperaturwechsel,
- und durch Motorschwingungen.

[0003] Die genannten Belastungen begrenzen die Lebensdauer der Zündkerze vor allem durch Heißgaskorrasion, Hochtemperaturoxidation und Abbrand.

[0004] Die DE 29 36 312 C3 lehrt aus diesem Grund, dass man einer herkömmlichen Nickelbasislegierung aus 0,3 bis 3 Gewichts-% Silizium, bis zu 0,5 Gewichts-% Mangan, 0,2 bis 3 Gewichts-% Chrom und/oder 0,2 bis 3 Gewichts-% Aluminium, Rest Nickel, einen Yttriumgehalt von 0,01 bis 1 Gewichts-% zufügt. Yttrium soll die Beständigkeit der Nickellegierung gegen Oxidation sowie gegen durch Bleioxid hervorgerufene Korrasion verbessern. Der Mangangehalt ist bei der bekannten Nickellegierung auf das zum Gewährleisten einer hinreichenden Desoxidation sowie einer hinreichenden Entschwefelung benötigte Mindestmaß beschränkt.

[0005] Aus der DE 102 24 891 A1 ist eine Legierung auf Nickelbasis für Zündkerzenelektroden bekannt, welche 1,8 bis 2,2 Gewichts-% Silizium, 2 bis 2,4 Gewichts-% Aluminium, 0,05 bis 0,1 Gewichts-% Yttrium und/oder Hafnium und/oder Zirkon enthält und zum Rest aus Nickel besteht. Nach der Lehre der DE 102 24 891 A1 soll insbesondere der geringe Yttriumanteil zu einem guten Hochtemperatur-Oxidationschutz führen, der besonders in Kombination mit Aluminium und Silizium eine besonders gute Oxidationsbeständigkeit der Legierung nach der Erfindung ergebe. Mangan soll die bekannte Legierung möglichst nicht enthalten, da Mangan zu einer wesentlichen Verschlechterung der Oxidationsbeständigkeit der Legierung führe.

[0006] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Nickellegierung anzugeben, die bei Verwendung für Zündkerzen in Ottomotoren noch weniger Abbrand zeigt als bekannte Nickellegierungen. Darüber hinaus sollen

aus der Nickellegierung gefertigte Elektroden eine hohe Warmfestigkeit und eine hohe Temperatur-Dauерstandsfestigkeit aufweisen. Außerdem muss sich die neue Legierung für den Einsatz in Zündkerzenelektroden durch einen ausreichend hohen Schmelzpunkt und Siedepunkt auszeichnen und muss sich gut verformen und schweißen lassen, um die Zündkerzenelektroden kostengünstig großtechnisch in Serienfertigung herstellen zu können.

[0007] Diese Aufgabe wird gelöst durch Legierungen mit den in den Ansprüchen 1 und 2 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0008] Nach einem ersten Vorschlag enthält die erfundungsgemäße Legierung auf Nickelbasis 1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium, 1,5 bis 3 Gewichts-% Aluminium, 0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und 0,05 bis 0,2 Gewichts-% Titan in Kombination mit 0,1 bis 0,3 Gewichts-% Zirkon.

[0009] Nickel alleine bildet eine poröse Oxidschicht, durch welche Sauerstoff hindurchdiffundiert und das darunter liegende Nickel angreift, so dass dieses weiterhin oxidiert wird. Aluminium und Silizium bilden stabile Oxide, Al_2O_3 und SiO_2 . Silizium oxidiert ab ca. 500°C zu SiO_2 und verbessert dadurch die Beständigkeit der Nickellegierung gegen Korrasionsangriffe. Bei einem Siliziumanteil von weniger als 1,5 Gewichts-% wird die Wirkung der angestrebten Oxidbildung noch als mangelhaft erachtet. Ein Siliziumanteil von mehr als 2,5 Gewichts-% führt zu einer Erhöhung des Abbrandes. Die erfundungsgemäße Legierung soll deshalb 1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium enthalten, vorzugsweise 2 Gewichts-%.

[0010] Das Aluminium erhöht als Legierungsbestandteil die Festigkeit der Nickellegierung und verbessert durch die Bildung des stabilen Al_2O_3 den Korrasionswiderstand der Legierung. Bei den erhöhten Temperaturen, welchen die Legierung bei der Verwendung in Zündkerzen ausgesetzt ist, wird eine spürbare Verbesserung der Korrasionsbeständigkeit ab einem Aluminiumgehalt von 1,5 Gewichts-% erzielt. Bei einem Aluminiumgehalt von mehr als 3 Gewichts-% wird die Bearbeitbarkeit der Nickellegierung so erschwert, dass ein Kaltumformen, wie es im Zuge der Herstellung einer Verbundelektrode mit einem Kupferkern und einem Mantel aus der Nickellegierung für eine Zündkerze üblich ist, nur mit hohem Werkzeugverschleiß durchführbar ist. Daher soll der Anteil des Aluminiums in der erfundungsgemäßen Legierung 1,5 bis 3 Gewichts-% betragen, vorzugsweise 2 Gewichts-%.

[0011] Mangan hat die Aufgabe, die Legierung beim Erschmelzen zu desoxidieren. Ein zu hoher Mangangehalt führt zu einer Verschlechterung der Oxidationseigenschaften der Legierung, weshalb der Anteil des Mangans in der erfundungsgemäßen Legierung nicht mehr als 0,5 Gewichts-% betragen soll. Vorzugsweise beträgt der Mangangehalt 0,2 bis 0,45 Gewichts-%.

[0012] Chrom ist ein häufiger Bestandteil von Nickel-

legierungen für Zündkerzenelektroden, weil es zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit beiträgt. Bei Temperaturen oberhalb von 900°C, welche bei den Zündkerzen durch Funkenüberschlag in den Elektrodenoberflächen entstehen, tritt ein verstärktes Abdampfen des Chroms als Chromoxid auf, was einen verstärkten Abbrand der Nickellegierung zur Folge hat. Darüber hinaus hat Chrom als Legierungsbestandteil den Nachteil, dass es die Bearbeitung der Legierung bei der Anfertigung von Elektroden, insbesondere bei Verbundelektroden, wie sie in Zündkerzen verwendet werden, erschwert. Außerdem erschwert ein hoher Chromanteil das Schweißen der Elektroden. Vorzugsweise verzichtet die vorliegende Erfindung deshalb völlig auf Chrom als Legierungsbestandteil. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass der Verzicht auf Chrom durch das gleichzeitige Vorsehen von Zirkon und Titan als Legierungsbestandteile mehr als kompensiert werden kann. Die Zugabe von 0,05 bis 0,2 Gewichts-% Titan und von 0,1 bis 0,3 Gewichts-% Zirkon führt zu einer wesentlichen Verringerung der Korrosion der Legierung unter den Einsatzbedingungen von Zündkerzen und zu einem wesentlich geringeren Abbrand. Zirkon und Titan erfüllen als Legierungsbestandteile auch die übrigen Anforderungen, die an die Verwendbarkeit der Legierung für die Herstellung von Zündkerzenelektroden erfüllt werden sollen:

Titan hat mit 1677°C einen hohen Schmelzpunkt und ist durch die Bildung dichter Titanoxidschichten sehr korrosionsbeständig. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass Titan die Legierung weniger anfällig gegenüber interkristalliner Korrosion macht. Das scheint darauf zurückzuführen zu sein, dass das Titan in der Legierung fein verteilte Karbide bildet. Zusätzlich wirkt Titan denitrierend, desoxidierend und schwefelbindend.

Zirkon hat mit 1854°C einen hohen Schmelzpunkt und weist eine hohe chemische Resistenz auf.

[0013] Bei einem Titangehalt von weniger als 0,05 Gewichts-% und bei einem Zirkongehalt von weniger als 0,1 Gewichts-% ist die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit nicht signifikant. Bei einem Titangehalt von mehr als 0,2 Gewichts-% und bei einem Zirkongehalt von mehr als 0,3 Gewichts-% wird die Legierung zu hart, so dass sie sich mit den bei der Herstellung von Zündkerzenelektroden üblichen Verfahren nicht mehr gut verarbeiten lässt. Deshalb schlägt die Erfindung für das Titan einen Gehalt von 0,05 bis 0,2 Gewichts-% und für das Zirkon einen Gehalt von 0,1 bis 0,3 Gewichts-% vor.

[0014] Ein besonderer Vorteil der Legierung, welche Titan und Zirkon enthält, besteht darin, dass sie dispersionsgehärtet erhalten werden kann. Ob und in welchem Ausmaß eine Dispersionshärtung auftritt, hängt von der Geschwindigkeit ab, mit welcher man die erschmolzene Legierung abkühlen lässt. Je langsamer man sie abkühlt,

desto mehr können sich in den Korngrenzen der Legierung γ-Partikel ausscheiden, welche vorwiegend aus Nickel-Titan bestehen. Es hat sich gezeigt, dass sich dadurch für Temperaturen bis hinauf zu ungefähr 850°C eine signifikante Steigerung der Festigkeit der Legierung und der damit hergestellten Zündkerzenelektroden ergibt. Bei der Verwendung der Legierung für Elektroden von Zündkerzen führt das zu einer Steigerung der Lebensdauer der Zündkerzen und zu einer verbesserten Konstanz der Funkenstrecke, welche zwischen den Elektroden einer Zündkerze besteht.

[0015] Zirkon und Hafnium verhalten sich sehr ähnlich. Das Zirkon kann deshalb ganz oder teilweise durch Hafnium ersetzt werden. Da das Hafnium eine doppelt so hohe Dichte wie das Zirkon hat, sollte beim Ersatz von Zirkon durch Hafnium ein Gewichtsteil Zirkon durch zwei Gewichtsteile Hafnium ersetzt werden. Eine Legierung, in welcher das Zirkon vollständig durch Hafnium ersetzt ist, würde deshalb 0,2 bis 0,6 Gewichts-% Hafnium enthalten.

[0016] Weiterhin hat sich überraschenderweise gezeigt, dass der Verzicht auf einen Gehalt an Chrom auch durch die gemeinsame Verwendung von Yttrium und Lanthan als Legierungsbestandteile überkompensiert werden kann. Lanthan und Yttrium wirken wie Titan, Zirkon und Hafnium als Oxidbildner und verbessern die Korrosionsbeständigkeit der Legierung bei hohen Temperaturen. Yttrium schmilzt bei 1547°C, Lanthan bei 920°C, führt aber nicht zu einer kritischen Herabsetzung des Schmelzpunktes der Legierung. Beide bilden stabile Oxide, das Y_2O_3 und das La_2O_3 . Unter einem Gehalt von 0,05 Gewichts-% Yttrium und 0,05 Gewichts-% Lanthan ist die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Legierung nicht signifikant. Mit zunehmendem Yttriumgehalt steigt die Warmfestigkeit der Legierung stark an. Verbundelektroden mit einem Kern aus Kupfer und einem Mantel aus einer Nickelbasislegierung mit zu hohem Yttriumgehalt können deshalb nicht mehr im Drahtziehverfahren hergestellt werden. Der Gehalt an Yttrium sollte in der erfindungsgemäßen Legierung deshalb nicht mehr als 0,2 Gewichts-% betragen. Lanthan erhöht die Warmfestigkeit der Legierung weniger stark und kann deshalb bis zu 0,3 Gewichts-% in der erfindungsgemäßen Legierung enthalten sein.

[0017] Die Kombination der Legierungszusätze Titan und Zirkon bzw. Titan und Hafnium sowie Lanthan und Yttrium führt in der erfindungsgemäßen Legierung in Kombination mit den weiteren Legierungsbestandteilen Aluminium und Silizium in einem überraschenden Ausmaß zu einer Verringerung des Abbrandes, obwohl die dünnen Oxidschichten durch den bei Zündkerzen auftretenden Funkenüberschlag immer wieder durchschlagen werden.

[0018] Der Fortschritt, den die Erfindung bringt, wird anhand von vergleichenden Untersuchungen deutlich, deren Ergebnis in der beigefügten Figur 1 dargestellt ist, welche den Abbrand von Zündkerzenelektroden unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von der

Motorlaufzeit wiedergibt.

[0019] Folgende Legierungen wurden vergleichend untersucht:

1. Ni Al 1,8 Si 2,0 Mn 0,4 Y 0,1
2. Ni Al 1,8 Si 2,0 Mn 0,4 Y 0,15
3. Ni Al 1,8 Si 2,0 Mn 0,4 Y 0,05 Hf 0,04 Zr 0,04
4. Ni Al 1,8 Si 2,0 Mn 0,4 Ti 0,2 Zr 0,1
5. Ni Al 2 Si 2 Mn 0,4 Y 0,07 La 0,07
6. Ni Al 2 Si 2 Cr 2 Mn 0,5
7. Inconel 600 (Ni 72 Cr 14 bis 17 Mn 1 Si 0,5)

[0020] Die erste Legierung unterscheidet sich durch Fehlen des Chroms von der Legierung, die aus der DE 29 36 312 C3 bekannt ist und unterscheidet sich durch einen kleinen Mangananteil von der Legierung, die aus der DE 102 24 891 A1 bekannt ist.

[0021] Die zweite Legierung unterscheidet sich von der ersten Legierung durch einen erhöhten Yttriumgehalt.

[0022] Die dritte Legierung enthält als Oxidbildner Yttrium, Hafnium und Zirkon und ähnelt damit der Legierung, die aus der DE 102 24 891 A1 bekannt ist und unterscheidet sich von dieser durch ihren Mangangehalt.

[0023] Die vierte Legierung ist eine Legierung gemäß Patentanspruch 1.

[0024] Die fünfte Legierung ist eine Legierung gemäß dem Patentanspruch 2.

[0025] Die sechste Legierung ist eine in der Praxis viel verwendete und als besonders abbrandfest und verschleißfest bewährte Legierung mit 2 % Chrom.

[0026] Die siebte Legierung ist Inconel 600. Es handelt sich dabei um eine auch bei hohen Temperaturen besonders oxidations- und korrosionsbeständige Superlegierung, welche deshalb für Zündkerzenelektroden benutzt wird.

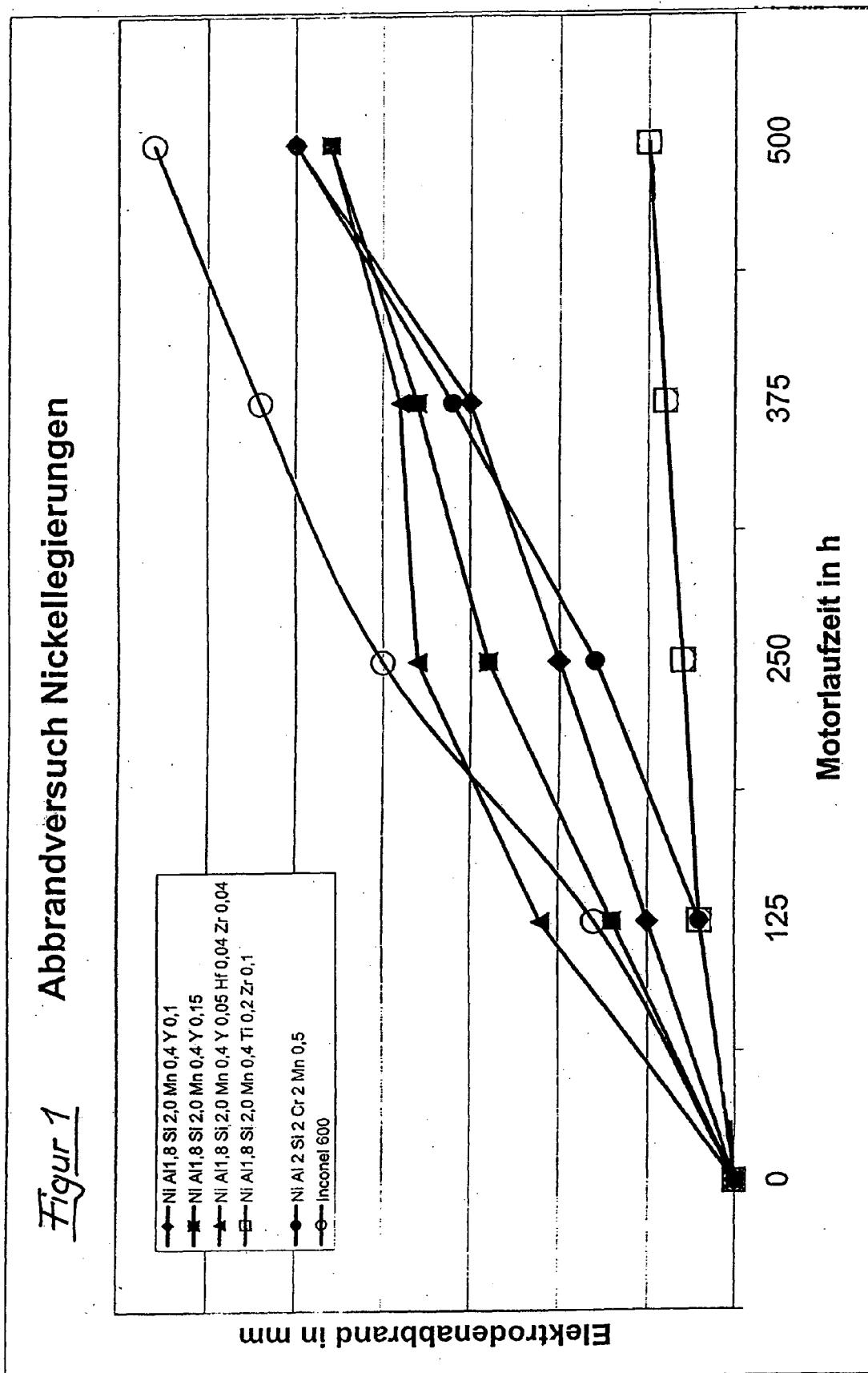
[0027] Für die Versuche wurden Zündkerzen auf der Basis der BERU-Zündkerze 14F-7HUR2 mit Massivkörperelektrode hergestellt und in einem 1,0 Liter 4 Zylinder Reihenmotor für eine Dauer von 500 Stunden betrieben. Zum Vergleich wurde eine Serienzündkerze BERU 14F-7HUR2 mit Ni Al 2 Si 2 Cr 2 Mn 0,5 als Nickellegierung herangezogen. Nach jeweils 125 Betriebsstunden wurde der Abbrand der Elektroden gemessen. Er ist in Figur 1 in relativen Einheiten dargestellt.

[0028] Das Ergebnis überzeugt: Elektroden, die mit den beiden erfindungsgemäßen Legierungen hergestellt waren, liegen im Abbrand um einen Faktor 4,5 bis 6,5 günstiger als die übrigen untersuchten Legierungen. Zündkerzen, für deren Elektroden Nickellegierungen gemäß der Lehre der DE 29 36 312 C3 und der DE 102 24 891 A1 verwendet wurden, verhalten sich im Abbrand ähnlich wie die Serienzündkerze 14F-7HUR2, so dass die Erfindung auch gegenüber diesen deutlich vorteilhaft ist.

Patentansprüche

1. Legierung auf Nickelbasis mit Zusätzen von Silizium und Aluminium, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie
 - 5 1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium,
 - 1,5 bis 3 Gewichts-% Aluminium,
 - 0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und
 - 10 0,05 bis 0,2 Gewichts-% Titan in Kombination mit
 - 0,1 bis 0,3 Gewichts-% Zirkon enthält, wobei das Zirkon ganz oder teilweise durch die doppelte Masse Hafnium ersetzt sein kann.
2. Legierung auf Nickelbasis mit Zusätzen von Silizium und Aluminium, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie
 - 20 1,5 bis 2,5 Gewichts-% Silizium,
 - 1,5 bis 3 Gewichts-% Aluminium,
 - 0 bis 0,5 Gewichts-% Mangan und
 - 0,05 bis 0,2 Gewichts-% Yttrium in Kombination mit 0,05 bis 0,3 Gewichts-% Lanthan enthält.
3. Legierung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie kein Chrom enthält.
4. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie außer üblichen Spurenelementen als Rest ausschließlich Nickel enthält.
5. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Mangan 0,2 bis 0,45 Gewichts-% beträgt.
6. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Silizium 2 Gewichts-% beträgt.
7. Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt an Aluminium 2 Gewichts-% beträgt.
8. Legierung nach Anspruch 1 oder nach einem der Ansprüche 3 bis 7 in Kombination mit Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie γ' -Ausscheidungen enthält.
9. Die Verwendung einer Legierung nach einem der vorstehenden Ansprüche für die Herstellung von Elektroden für Zündkerzen.
- 55 10. Elektrode für Zündkerzen, bestehend aus einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

Figur 1 Abbrandversuch Nickellegierungen





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 00 8490

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	
A,D	DE 102 24 891 A1 (BOSCH GMBH ROBERT [DE]) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) * Ansprüche 1-8 * -----	1-10	INV. C22C19/00 C22C19/03
A	DE 38 33 362 A1 (MITSUBISHI METAL CORP [JP] MITSUBISHI MATERIALS CORP [JP]) 6. April 1989 (1989-04-06) * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-10	
A	US 5 204 059 A (SAHIRA KENSHO [US] ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-10	
A	JP 8 120376 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 14. Mai 1996 (1996-05-14) * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-10	
A	JP 9 092290 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 4. April 1997 (1997-04-04) * Zusammenfassung; Tabelle 1 *	1-10	
	-----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C22C
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		26. Mai 2011	Rolle, Susett
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			

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

EP 10 00 8490

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.

26-05-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10224891	A1	18-12-2003	JP US	2004011024 A 2004013560 A1	15-01-2004 22-01-2004	
DE 3833362	A1	06-04-1989	GB JP US	2211515 A 1087738 A 4906438 A	05-07-1989 31-03-1989 06-03-1990	
US 5204059	A	20-04-1993		KEINE		
JP 8120376	A	14-05-1996		KEINE		
JP 9092290	A	04-04-1997		KEINE		

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

- DE 2936312 C3 [0001] [0004] [0020] [0028]
- DE 10224891 A1 [0005] [0020] [0022] [0028]