

(19)



(11)

**EP 2 381 005 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**26.10.2011 Patentblatt 2011/43**

(51) Int Cl.:  
**C23C 4/06** (2006.01) **C23C 4/08** (2006.01)  
**C23C 4/10** (2006.01) **C23C 4/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10004293.6**

(22) Anmeldetag: **22.04.2010**

(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 MK MT NL NO PL  
PT RO SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA ME RS**

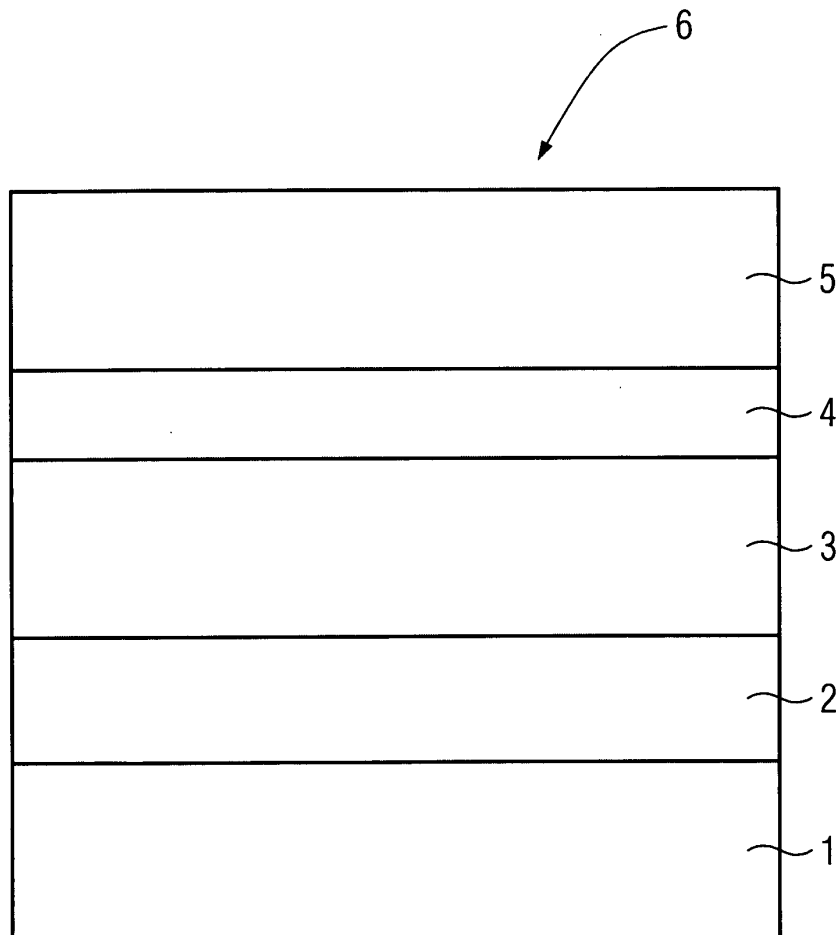
(71) Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**  
**80333 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Barnikel, Jochen, Dr.**  
**45470 Mülheim an der Ruhr (DE)**  
• **Schmitz, Friedhelm**  
**46537 Dinslaken (DE)**

### (54) **Schichtsystem für Turbinenkomponente**

(57) Die Erfindung betrifft ein Schichtsystem (6) umfassend eine Wärmedämmschicht (3) und eine Erosionsschutzschicht (5), wobei zwischen der Erosionsschutzschicht (5) und der Wärmedämmschicht (3) eine Zwischen-

schicht (4) angeordnet wird, deren Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{ZW}$  ähnlich zu den Längenausdehnungskoeffizienten der Wärmedämmschicht (3)  $\alpha_{WDS}$  und/oder der Erosionsschutzschicht (5)  $\alpha_{TOP}$  ist.



**EP 2 381 005 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Schichtsystem umfassend ein Substrat, eine auf dem Substrat angeordnete Wärmedämmschicht und eine Erosionsschutzschicht.

**[0002]** Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Turbinenkomponente, insbesondere eines Dampfturbinenbauteils, mit einem Substrat, an dem eine Wärmedämmschicht angebunden ist, wobei auf die Wärmedämmschicht eine Erosionsschutzschicht aufgebracht wird.

**[0003]** Zur Steigerung der Effizienz von Dampfkraftwerken wird u. a. die Anhebung der Dampfparameter Druck und Temperatur in Erwägung gezogen, um eine Erhöhung des Wirkungsgrades zu erreichen. Die Dampfparameter können hierbei bei über 600°C liegen, was zu erhöhten thermischen Anforderungen an die Materialien führt. Daher müssen solche Werkstoffe verwendet werden, die eine hohe Zeitstandsfestigkeit aufweisen. Allerdings besitzen solche Werkstoffe zumeist keine ideale Eigenschaft im Hinblick auf die Oxidationsbeständigkeit. Die Oxidationsbeständigkeit ist meistens nicht ausreichend für die extremen Dampfparameter. Geeignete Schichten, die bei den extremen thermischen Belastungen eingesetzt werden, sind aluminiumhaltige Beschichtungen. Solche Beschichtungen haben den Vorteil, dass beim Aufbringen und Aushärten der Schicht durch Diffusion von Aluminium in dem Grundwerkstoff eine gute Anbindung an den zu schützenden Werkstoff erreicht wird. Darüber hinaus bildet sich eine  $Al_2O_3$ -Schicht, die den Werkstoff vor Oxidation schützt.

**[0004]** Es ist weiterhin bekannt, eine Schutzschicht durch PVD-Verfahren zu erzeugen, sowie thermisch erzeugte Spritzschichten des Typs MCrAlY einzusetzen. Die MCrAlY-Schichten haben allerdings den Nachteil, dass bei der Auftragung der Schicht durch Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) wegen des Zutritts von Sauerstoff die chemische Zusammensetzung deutlich von der ursprünglichen Pulverzusammensetzung abweicht. Es kann hierzu zu erheblichen Oxidationen der Hauptlegierungselemente Chrom und/oder Aluminium kommen, was zu der Konsequenz führt, dass die gewünschten Eigenschaften der Schicht, wie z.B. die Oxidationsbeständigkeit oder die Duktilität usw. nicht oder nur unzureichend erreicht wird.

**[0005]** Da austenitische Stähle aufgrund ungünstiger physikalischer Eigenschaften, wie hohe Wärmedehnungskoeffizient oder niedriger Wärmeleitfähigkeit, hierbei an ihre Grenzen stoßen, werden verschiedene Varianten von zeitstandsfesten, ferritischmartensitischen Stählen mit Chromgehalten von 9 Gew.-% bis 12 Gew.-% entwickelt.

**[0006]** Eine weitere technische Herausforderung stellt das Aufbringen der Wärmedämmschichten auf eine Turbinenkomponente dar. Eine Lösung dieser technischen Herausforderung stellt die Verwendung einer Haftschrift dar, die zwischen dem Grundwerkstoff und der Wärmedämmschicht sich befindet. Diese Haftschrift, die auch als Bondcoating bezeichnet wird, bewirkt außer einer verbesserten Haftung der keramischen Wärmedämmschicht auch einen Schutz des Grundwerkstoffes gegen Oxidation und Korrosion. Des Weiteren ist es zweckmäßig, die aufgetragenen Wärmedämmschichten gegenüber Erosion durch eine weitere Schutzschicht, die auch als Top-Coating bezeichnet werden kann, zu schützen.

**[0007]** Geeignete Materialien zur Verwendung als Haftschrift und Top-Coating sind z.B. Ni/Cr80/20 und MCrAlY. Die Verwendung der vorgenannten Haftschriften bzw. Top-Coatings ist auf Grundwerkstoffen, die auf Nickelbasislegierung basieren, gut. Problematisch ist hierbei allerdings die Verwendung der vorgenannten Haftschriften und Top-Coatings gegenüber ferritischen Grundwerkstoffen (1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Chrom bzw. 9 Gew.-% bis 12 Gew.-% Chrom - Stähle) sowie gegenüber einer  $ZrO_2$ -Wärmedämmschicht da die vorgenannten Haftschriften deutlich höhere Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen. Dies führt gegenüber dem Grundwerkstoff als auch gegenüber der Wärmedämmschicht zu höheren Spannungen oder Dehnungen, was zu einer Rissbildung führen kann.

**[0008]** Die Erosionsschutzschicht und die darunter angeordnete Wärmedämmschicht weisen unterschiedliche Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{WDS}$  beziehungsweise  $\alpha_{TOP}$  auf.

**[0009]** Dies führt dazu, dass zwischen diesen beiden Schichten in Folge von Spannungen und Dehnungen es zu Rissbildungen führen kann.

**[0010]** Dieses Problem wird derzeit dadurch gelöst, dass die Erosionsschutzschicht auf maximal 80µm begrenzt wird, was aber die Schutzwirkung einschränkt.

**[0011]** Wünschenswert wäre es, das Schichtsystem so weiterzubilden, dass eine Rissbildung verhindert werden kann.

**[0012]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Schichtsystem gemäß Anspruch 1 und einem Verfahren gemäß Anspruch 8.

**[0013]** Das Schichtsystem wird derart weitergebildet, dass zwischen der Wärmedämmschicht und der Erosionsschicht eine Zwischenschicht angeordnet wird, die einen Kompromiss darstellt im Hinblick auf die Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{WDS}$  und  $\alpha_{TOP}$ . Der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{ZW}$  der Zwischenschicht sollte derart gewählt sein, dass er größer ist als der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{WDS}$ . Die Zwischenschicht, deren Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{ZW}$  zwischen den Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{WDS}$  der Wärmedämmschicht und des Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{TOP}$  der Erosionsschicht liegt, führt zu einer Minderung der Spannungen, wodurch das Riss- und Abplatzverhalten minimiert wird und somit größere Schichtdicken möglich sind, um den Erosionsabtrag zu minimieren. Vorteilhaftige Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0014]** In einer vorteilhaften Weiterbildung ist die Wärmedämmschicht aus Zirkondioxid ausgebildet und die Zwischenschicht weist einen Grenzanteil an metallischen Partikeln auf. Durch diese gezielte Auswahl an Werkstoffen ist ein entsprechender Ausgleich der Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{ZW}$  und  $\alpha_{TOP}$  realisiert. Eine aus Zirkondioxid ausgebildete Wärmedämmschicht weist einen Längenausdehnungskoeffizienten von im wesentlichen 8 auf. Eine Zwischenschicht, die einen bestimmten Anteil an metallischen Partikeln aufweist, weist im Wesentlichen einen Längenausdehnungskoeffizienten von 11 auf.

**[0015]** In einer vorteilhaften Weiterbildung ist die Zwischenschicht aus Ferrit ausgebildet. Ein Ferrit ist hierbei eine kristallographische Modifikation des Eisens und weist einen vergleichsweise ähnlichen Längenausdehnungskoeffizienten wie die Erosionsschicht auf. Ein Abplatzen bzw. eine Herbeiführung von Rissen wird dadurch noch weiter minimiert.

**[0016]** In einem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Anspruch 11 wird die Zwischenschicht mittels atmosphärischem Plasmaspritzen aufgebracht, wobei ein Pulver verwendet wird entsprechend folgender Tabelle:

| Element       | Konzentration in Gew.-% | vorzugsweise |
|---------------|-------------------------|--------------|
| CR            | 22 - 26                 | 23 - 24      |
| Al            | 5-8                     | 6 - 7        |
| Seltene Erden | 0,5 - 2                 |              |
| Fe            | Basis (Rest)            |              |

**[0017]** In diesem Pulver soll erfindungsgemäß die Zwischenschicht Zirkondioxid mit einem Anteil von zwischen 30 Gew.-% und 70 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% enthalten sein.

**[0018]** Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird im Folgenden näher erläutert.

**[0019]** Figur 1 zeigt in schematischer Weise eine erfindungsgemäße Schichtanordnung.

**[0020]** Auf dem ferritischen Grundwerkstoff 1 wird eine Haftschrift 2, die auch als bond coating bezeichnet werden kann, durch ein geeignetes Verfahren aufgebracht. Auf dieser Haftschrift 2 wird in geeigneter Weise eine Wärmedämmschicht 3 durch ein geeignetes Verfahren aufgebracht.

**[0021]** Die Turbinenkomponente, die insbesondere ein Dampfturbinenbauteil, wie z. B. ein Teil eines Innengehäuses oder eine Turbinenschaufel sein kann, besteht aus einem ferritischen Grundwerkstoff 1. An diesem ferritischen Grundwerkstoff 1 wird eine Wärmedämmschicht 3 angebunden. Diese Wärmedämmschicht 3 ist beispielsweise eine Zirkondioxid-Wärmedämmschicht oder eine auf Yttrium teilstabilisiertes Zirkonoxid. Andere Wärmedämmschichten sind denkbar. Zwischen der Wärmedämmschicht 3 und dem ferritischen Grundwerkstoff 1 wird eine Haftschrift 2, die auch als bond coat bezeichnet werden kann, aufgebracht. Die Haftschrift 2 wird durch ein atmosphärisches Plasmaspritzverfahren auf den ferritischen Grundwerkstoff 1 aufgebracht.

**[0022]** Über der Wärmedämmschicht 3 ist eine Erosionsschutzschicht 5, die auch als top-coating bezeichnet werden kann, aufgebracht. Zwischen der Erosionsschutzschicht 5 und der Wärmedämmschicht 3 ist eine Zwischenschicht 4 angeordnet, die durch ein atmosphärisches Plasmaspritzverfahren auf die Wärmedämmschicht 3 aufgebracht wird.

**[0023]** Das dafür verwendete Pulver weist folgende Zusammensetzung auf:

| Element       | Konzentration in Gew.-% | vorzugsweise |
|---------------|-------------------------|--------------|
| CR            | 22 - 26                 | 23 - 24      |
| Al            | 5-8                     | 6 - 7        |
| Seltene Erden | 0,5 - 2                 |              |
| Fe            | Basis (Rest)            |              |

**[0024]** Die in der Tabelle angegebenen Gewichtsprozentangaben können in beliebiger Weise miteinander kombiniert werden.

**[0025]** Der ferritische Grundwerkstoff 1, der auch als Substrat bezeichnet werden kann, die Wärmedämmschicht 3, die Haftschrift 2, die Zwischenschicht 4 sowie die Erosionsschutzschicht 5 bilden ein Schichtsystem 6.

**[0026]** Die Wärmedämmschicht 3 kann aus Zirkondioxid ( $ZrO_2$ ) ausgebildet sein, wobei die Zwischenschicht 4 einen Grenzanteil an metallischen Partikeln umfasst.

**[0027]** Der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{ZW}$  der Zwischenschicht 4 ist größer als der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{WDS}$  der Wärmedämmschicht 3. Die Zwischenschicht 4 kann aus einem Ferrit ausgebildet sein. Die Wärmedämmschicht 3 weist einen Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{WDS}$  von im Wesentlichen 8 ( $10^{-6} K^{-1}$  bei  $20^\circ C$ ). Der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{ZW}$  des Ferrites liegt im Wesentlichen bei 11 ( $10^{-6} K^{-1}$  bei  $20^\circ C$ ).

**[0028]** Das Schichtsystem 6 kann auf eine Turbinenkomponente, insbesondere einem Dampfturbinenbauteil ange-

ordnet werden. Das Verfahren zur Herstellung dieser Turbinenkomponente, insbesondere des Dampfturbinenbauteils erfolgt dadurch, dass in einem ersten Verfahrensschritt an einem Substrat 1 eine Wärmedämmschicht 3 mittels einer Haftschrift 2 und auf dieser Wärmedämmschicht 3 eine Erosionsschutzschicht 5 aufgebracht wird, wobei zwischen der Wärmedämmschicht 3 und der Erosionsschutzschicht 5 eine Zwischenschicht 4 mit einem geeigneten Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{ZW}$  angeordnet wird. Bei diesem Verfahren wird die Zwischenschicht 4 mittels einem atmosphärischem Plasmaspritzen aufgebracht, wobei ein Pulver gemäß der vorne beschriebenen Tabelle verwendet wird. Zusätzlich zu diesem Pulver umfasst die Zwischenschicht 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% Zirkondioxid, insbesondere 50 Gew.-% Zirkondioxid, um die Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{ZW}$  und  $\alpha_{TOP}$  anzupassen.

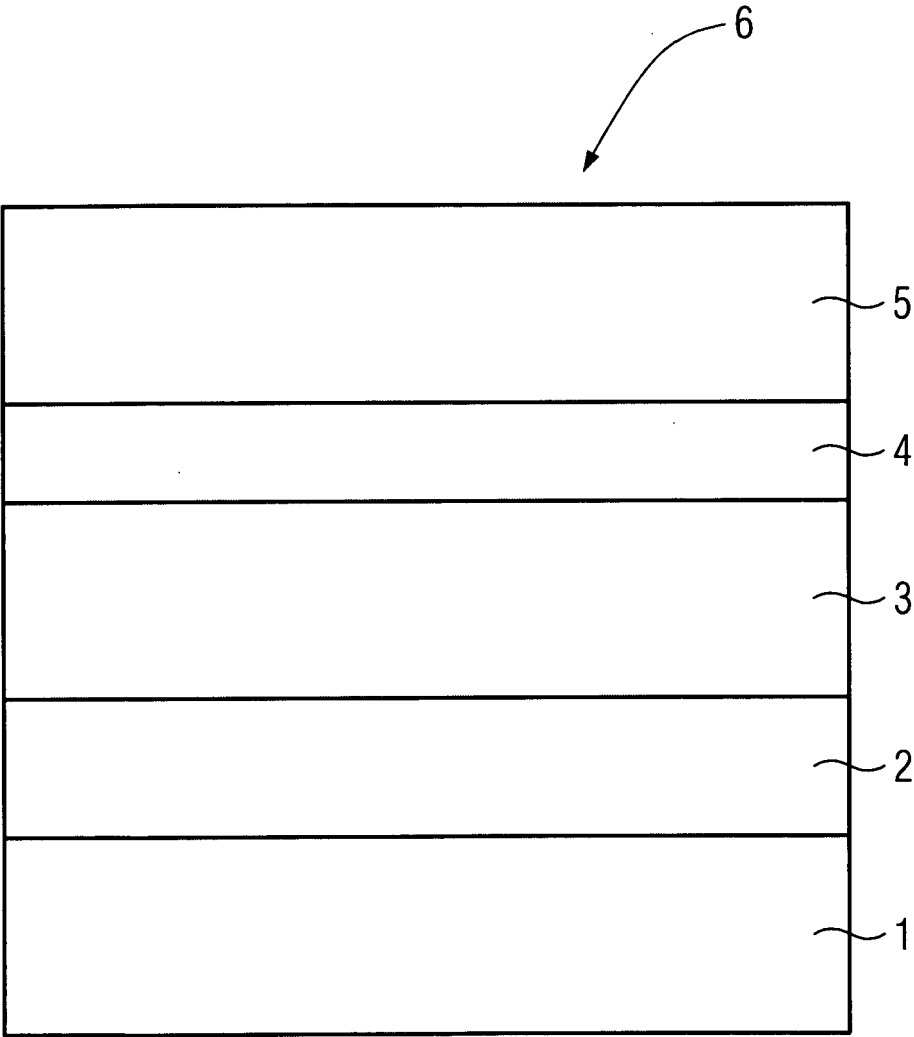
## Patentansprüche

1. Schichtsystem (6) umfassend  
ein Substrat (1),  
eine auf dem Substrat (1) angeordnete Wärmedämmschicht (3) und  
eine auf der Wärmedämmschicht (3) angeordnete Erosionsschutzschicht (5),  
**gekennzeichnet durch**  
eine Zwischenschicht (4), die zwischen der Wärmedämmschicht (3) und der Erosionsschutzschicht (5) angeordnet ist.
2. Schichtsystem (6) nach Anspruch 1,  
wobei die Wärmedämmschicht (3) aus Zirkonoxid ausgebildet ist und  
die Zwischenschicht (4) einen Grenzanteil an metallischen Partikeln umfasst.
3. Schichtsystem (6) nach Anspruch 1 oder 2,  
wobei die Zwischenschicht (4) einen Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{ZW}$  aufweist, der größer ist als der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{WDS}$  der Wärmedämmschicht (3).
4. Schichtsystem (6) nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
wobei die Zwischenschicht (4) aus Ferrit ausgebildet ist.
5. Schichtsystem (6) nach Anspruch 4,  
wobei die Wärmedämmschicht (3) einen Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{WDS}$  von im Wesentlichen  $8 [10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ bei } 20^\circ\text{C}]$  aufweist.
6. Schichtsystem (6) nach Anspruch 5,  
wobei der Ferrit einen Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{ZW}$  von im Wesentlichen  $11 [10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ bei } 20^\circ\text{C}]$  aufweist.
7. Turbinenkomponente mit einem Schichtsystem (6) nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
8. Verfahren zur Herstellung einer Turbinenkomponente, insbesondere eines Dampfturbinenbauteils, mit einem Substrat (1), an dem eine Wärmedämmschicht (3) angebunden ist, wobei auf die Wärmedämmschicht (3) eine Erosionsschutzschicht (5) aufgebracht ist,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
zwischen der Erosionsschutzschicht (5) und der Wärmedämmschicht (3) eine Zwischenschicht (4) angeordnet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,  
wobei die Wärmedämmschicht (3) aus Zirkonoxid ausgebildet wird und  
die Zwischenschicht (4) mit einem Grenzanteil an metallischen Partikeln ausgebildet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,  
wobei die Zwischenschicht (4) aus einem Material ausgebildet wird, dessen Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{ZW}$  größer ist als der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha_{WDS}$  der Wärmedämmschicht (3).
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10,  
wobei die Zwischenschicht (4) mittels atmosphärischem Plasmaspritzen aufgebracht wird,  
wobei ein Pulver gemäß folgender Zusammensetzung

## EP 2 381 005 A1

| Element       | Konzentration in Gew.-% | vorzugsweise |
|---------------|-------------------------|--------------|
| CR            | 22 - 26                 | 23 - 24      |
| Al            | 5-8                     | 6 - 7        |
| Seltene Erden | 0,5 - 2                 |              |
| Fe            | Basis (Rest)            |              |

verwendet wird,  
wobei ein Anteil von ZrO<sub>2</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Ähnlichem mit Anteilen bis max. 50 Gew.-% beträgt.





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 10 00 4293

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                            | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)                   |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                            | JP 3 020451 A (HITACHI LTD; TOKYO ELECTRIC POWER CO) 29. Januar 1991 (1991-01-29)<br>* Zusammenfassung; Abbildungen 1,3 *                                                                                                                      | 1,7,8<br>2-6,9-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | INV.<br>C23C4/06<br>C23C4/08<br>C23C4/10<br>C23C4/12 |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | WO 94/08069 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 14. April 1994 (1994-04-14)<br>* Seite 2, Zeile 10 - Zeile 26 *<br>* Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 32 *<br>* Seite 5, Zeile 24 - Seite 6, Zeile 24 *<br>* Ansprüche 1,14; Abbildungen 1-2 * | 1-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 3 091 548 A (DILLON II HAROLD PHILLIPS) 28. Mai 1963 (1963-05-28)<br>* Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 70; Ansprüche 1-5; Abbildung 1 *                                                                                                | 1-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                      |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                            | EP 1 970 461 A1 (SIEMENS AG [DE]) 17. September 2008 (2008-09-17)<br>* Spalte 1, Absatz 1 - Spalte 4, Absatz 23 *                                                                                                                              | 1,7,8<br>2-6,9-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 3 977 660 A (NAKAHIRA HIROSHI) 31. August 1976 (1976-08-31)<br>* Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 3, Zeile 38 *<br>* Spalte 4, Zeile 44 - Spalte 5, Zeile 15; Ansprüche 1,10; Abbildung 2 *                                                      | 1,8                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)<br>C23C              |
| X<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                            | EP 1 382 707 A1 (SIEMENS AG [DE]) 21. Januar 2004 (2004-01-21)<br>* Spalte 1, Absatz 6 - Spalte 3, Absatz 20; Ansprüche 1-10; Abbildungen 1-3 *                                                                                                | 1,2,7-9<br>3-6,10, 11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                      |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                      |
| Recherchenort<br>Den Haag                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                | Abschlußdatum der Recherche<br>29. Juli 2010                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Prüfer<br>Ovejero, Elena                             |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                                                                                | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                      |

 1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 10 00 4293

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.

29-07-2010

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| JP 3020451 A                                       | 29-01-1991                    | JP 1921854 C                      | 07-04-1995                    |
|                                                    |                               | JP 6049921 B                      | 29-06-1994                    |
| -----                                              | -----                         | -----                             | -----                         |
| WO 9408069 A1                                      | 14-04-1994                    | DE 69313456 D1                    | 02-10-1997                    |
|                                                    |                               | DE 69313456 T2                    | 02-04-1998                    |
|                                                    |                               | EP 0663020 A1                     | 19-07-1995                    |
|                                                    |                               | JP 8501602 T                      | 20-02-1996                    |
|                                                    |                               | US 5305726 A                      | 26-04-1994                    |
| -----                                              | -----                         | -----                             | -----                         |
| US 3091548 A                                       | 28-05-1963                    | KEINE                             |                               |
| -----                                              | -----                         | -----                             | -----                         |
| EP 1970461 A1                                      | 17-09-2008                    | CN 101631888 A                    | 20-01-2010                    |
|                                                    |                               | EP 2132350 A1                     | 16-12-2009                    |
|                                                    |                               | WO 2008110607 A1                  | 18-09-2008                    |
| -----                                              | -----                         | -----                             | -----                         |
| US 3977660 A                                       | 31-08-1976                    | KEINE                             |                               |
| -----                                              | -----                         | -----                             | -----                         |
| EP 1382707 A1                                      | 21-01-2004                    | WO 2004007787 A1                  | 22-01-2004                    |
| -----                                              | -----                         | -----                             | -----                         |

EPO FORM P0461

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