



(11) **EP 2 955 250 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.12.2015 Patentblatt 2015/51

(51) Int Cl.:
C25D 11/02 (2006.01) **C25D 11/16** (2006.01)
C25D 11/24 (2006.01) **C25D 11/36** (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) **C23C 16/453** (2006.01)
C25D 11/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15169420.5**

(22) Anmeldetag: **27.05.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(72) Erfinder:
• **Schmidt, Jürgen**
07745 Jena (DE)
• **Henning, Angelika**
07751 Zöllnitz (DE)
• **Hirsch, Ines**
07745 Jena (DE)

(30) Priorität: **13.06.2014 DE 102014211385**

(74) Vertreter: **Liedtke, Markus**
Liedtke & Partner Patentanwälte
Gerhart-Hauptmann-Straße 10/11
99096 Erfurt (DE)

(71) Anmelder: **Innovent e.V.**
07745 Jena (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINES SUBSTRATS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats umfassend ein Leichtmetall und/oder Molybdän und/oder Tantal, wobei die Schicht mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten erzeugt wird, wobei der

wässrige Elektrolyt umfasst:
- Ammoniumheptamolybdat oder Ammoniumheptamolybdathexahydrat,
- Eisencitrat oder Ammoniumeisen(III)citrat,
- einen Komplexbildner.

EP 2 955 250 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats zur Herstellung einer hochabsorbierenden Schicht.

[0002] Oberflächeneigenschaften von Bauteilen, insbesondere aus Leichtmetalllegierungen können durch eine Vielzahl technischer Verfahren gezielt beeinflussen werden. Besonders elektrochemische Verfahren, wie anodische Oxidation und deren Untergruppe, die plasmachemische Oxidation, spielen bei der Erzielung funktionaler Oberflächeneigenschaften wie Farbe, Verschleiß- und Korrosionsschutz eine immer größere Rolle.

[0003] Neben der reinen Erzeugung von funktionellen Schichten treten bei den angewendeten Verfahren auch immer mehr gesundheits- und umweltrelevante Aspekte und gesetzliche Auflagen in den Vordergrund. So werden z. B. Cr(VI)-haltige Verbindungen künftig nur noch für Ausnahmeanwendungen erlaubt sein.

[0004] Zu plasmachemischer Oxidation, plasma electrolytic oxidation, micro arc oxidation sowie auch anodischer Oxidation unter Funkenentladung sind eine Vielzahl von Verfahren bekannt, welche verschiedene Funktionalitäten auf den Leichtmetallen Aluminium, Magnesium, Titanium und deren Legierungen realisieren. So werden diese Schichten als Implantatbeschichtung, für den Verschleiß- und Korrosionsschutz und für die Anwendung in der optischen Industrie als schwarze Beschichtung eingesetzt.

[0005] In der DE 10 2011 055 644 B4 ist ein Verfahren zur Erzeugung von schwarzen Schichten auf hochsiliziumhaltigen Aluminiumlegierungen beschrieben.

[0006] Die DE 41 169 10 A1 beschreibt eine Vorbehandlung von siliziumhaltigen Aluminiumgusslegierungen unter Verwendung eines Gemisches aus Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure und eine anschließende Beschichtung mittels plasmachemischer anodischer Oxidation. Dabei wird in der Elektrolytzusammensetzung eine Cr-haltige Verbindung verwendet.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zum Beschichten eines Substrats mit einer hochabsorbierenden Schicht anzugeben.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

[0009] Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0010] Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Beschichtung eines Substrats umfassend ein Leichtmetall und/oder Molybdän und/oder Tantal wird die Schicht mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten erzeugt, wobei der wässrige Elektrolyt umfasst:

- Ammoniumheptamolybdat oder Ammoniumheptamolybdathexahydrat,
- Eisencitrat oder Ammoniumeisen(III)citrat,
- einen Komplexbildner.

[0011] Unter Leichtmetallen sind solche Metalle und Legierungen zu verstehen, deren Dichte kleiner als 5 g/cm^3 ist. Insbesondere sind dies Aluminium, Magnesium und Titan, aber auch andere Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Metalle der Scandiumgruppe. Das Verfahren eignet sich jedoch auch zur Beschichtung von Substraten aus Molybdän oder Tantal.

[0012] Als Komplexbildner kann mindestens eine der Verbindungen Ethylendiamin, Zitronensäure, Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Triethanolamin verwendet werden. In einer Ausführungsform der Erfindung kann der wässrige Elektrolyt ferner Natriumwolframat umfassen.

[0013] Ferner kann der wässrige Elektrolyt zur Unterstützung der Schichtbildung zumindest ein Phosphat, Carbonat, Borat oder Silikat umfassen. Insbesondere kommt als Phosphat Kaliumdihydrogenphosphat und als Carbonat Natriumcarbonat in Frage.

[0014] In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst der wässrige Elektrolyt ferner Ammoniakwasser zur Einstellung bestimmter pH-Werte der Elektrolyte.

[0015] In einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung wird im wässrigen Elektrolyten:

- ein Anteil von 25 g/l bis 30 g/l Kaliumdihydrogenphosphat,
- ein Anteil von 15 g/l bis 20 g/l Natriumcarbonat,
- ein Anteil von 17,5 ml/l bis 37,5 ml/l Ammoniakwasser (beispielsweise in Form eines Anteils von 70 ml/l bis 150 ml/l fünfundzwanzigprozentigem Ammoniakwasser),
- ein Anteil von 5 g/l bis 15 g/l Ammoniumheptamolybdathexahydrat,
- ein Anteil von 2 g/l bis 10 g/l Natriumwolframat,
- ein Anteil von 25 ml/l bis 50 ml/l Ethylendiamin, und
- ein Anteil von 10 g/l bis 25 g/l Ammoniumeisen(III)citrat verwendet.

[0016] In einer Ausführungsform der Erfindung wird die plasmachemische anodische Oxidation mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Gleichstrom oder Wechselstrom mit einer Stromdichte von $0,05 \text{ A/dm}^2$ bis 15 A/dm^2 ,
- Spannungen von 200 V bis 500 V (vorzugsweise gemessen am Ausgang einer Stromversorgung, so dass Leitungsverluste außer Betracht bleiben)
- Elektrolyttemperatur von 15°C bis 45°C
- pH-Wert des Elektrolyten von 9,0 bis 11,0, insbesondere 10,2
- Leitfähigkeit des Elektrolyten von 20 mS/cm bis 40 mS/cm , insbesondere $33,7 \text{ mS/cm}$.

[0017] Der pH-Wert und die Leitfähigkeit des Elektrolyten können durch die Zusammensetzung des Elektrolyten beeinflusst werden.

[0018] Der Gleichstrom oder Wechselstrom kann mit einer Frequenz von 10 Hz bis 2000 Hz gepulst werden.

Durch gepulstes Bestromen wird eine gleichmäßigere Abscheidung erreicht. Das zu beschichtende Substrat kann beispielsweise als Anode in den wässrigen Elektrolyten getaucht werden. Als Gegenelektrode kann beispielsweise ein Blech aus einem hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl oder aus einer Aluminiumlegierung verwendet werden. Anschließend wird das zu beschichtende Substrat bis zu einer Endspannung von 200 V bis 500 V und einem gepulsten Gleichstrom, beispielsweise mit einer Stromdichte von 0,5 A/dm² bis 15 A/dm² und einer Frequenz von 10 kHz bis 1500 kHz, schwarz beschichtet. Alternativ ist die Verwendung von ungepulstem Gleichstrom oder gepulstem oder ungepulstem Wechselstrom möglich. Bei Verwendung von Wechselstrom können zwei zu beschichtende Substrate als Elektroden in den Elektrolyt getaucht, und eine Wechselspannung daran angelegt werden.

[0019] In einer Ausführungsform der Erfindung kann nach der plasmachemischen anodischen Oxidation eine nanoskalige (beispielsweise 50 nm bis 200 nm dick) transparente Schicht, beispielsweise SiO_x mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD), beispielsweise durch Einspeisung eines siliziumhaltigen Precursors, insbesondere HMDSO in eine Flamme oder ein Plasma, auf dem Substrat abgeschieden werden. Die mittels der plasmachemischen anodischen Oxidation (PCO) abgeschiedenen Schichten weisen typischerweise Rauheiten im µm-Bereich auf. Durch die chemische Gasphasenabscheidung wird der Rauheit der PCO-Schicht eine Rauheit im Nanometerbereich überlagert, so dass die Absorption weiter erhöht wird. Die chemische Gasphasenabscheidung kann bei Atmosphärendruck oder bei Niederdruck durchgeführt werden.

[0020] In einer Ausführungsform der Erfindung kann vor der plasmachemischen anodischen Oxidation eine mechanische und/oder chemische Vorbehandlung des Substrats, beispielsweise durch Beizen, zur Aufräuhung der Oberfläche des Substrats, beispielsweise in einem Bereich von 10 µm bis 100 µm durchgeführt werden. In Verbindung mit der PCO-Schicht und optional der mittels CVD abgeschiedenen Schicht kann mittels der Rauheit in mehreren, das heißt mindestens zwei oder drei Skalierungsstufen eine breitbandige Streuung und Absorption erreicht werden, so dass der Absorptionsgrad weiter erhöht wird. Mittels der optisch hochabsorbierenden Beschichtung kann eine Gesamtreflexion der damit beschichteten Substrate minimiert werden.

[0021] Optional können vor der PCO-Beschichtung eine Vorbehandlung des Substrats in Form eines Reinigungsprozesses und/oder ein chemischer Beizprozess durchgeführt werden.

[0022] Die erfindungsgemäße Beschichtung eignet sich besonders für Bauteile, die vorwiegend aus Leichtmetall oder Leichtmetalllegierungen, aber auch aus Molybdän oder Tantal gebildet sind.

[0023] Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann mittels plasmachemischer Oxidation für die Werkstoffgruppe der Leichtmetalllegierungen eine einheitliche

funktionelle schwarze Beschichtung auch auf kompliziert geformten Bauteilen erzielt werden, die sowohl im sichtbaren Wellenlängenspektrum als auch im nahen Infrarotbereich über einen niedrigen Reflexionsgrad von beispielsweise mehr als 90% verfügt.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet eine Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften des Substrats in oberflächennahen Bereichen. Weiter unterbleibt durch das erfindungsgemäße Verfahren die Verwendung von schwermetallhaltigen Elektrolytbestandteilen und chromhaltigen Verbindungen.

[0025] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden näher erläutert.

15 Beispiel 1

[0026] Ein Substrat aus einer sprühkompaktierten hochsiliziumhaltigen Aluminiumlegierung mit einem Siliziumgehalt von ca. 35% wird in einer wässrigen mildalkalischen Reinigungslösung entfettet. Anschließend erfolgt ein zweimaliges Spülen mit entionisiertem Wasser und eine Nachbehandlung in einem Ultraschallbad mit einer Frequenz von 45 kHz über drei Minuten. Nach einem weiteren Spülschritt mit entionisiertem Wasser wird das Substrat als Anode in einem wässrigen Elektrolyten, bestehend aus

KH ₂ PO ₄	25 g/l
Na ₂ CO ₃	17,5 g/l
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·x H ₂ O	10 g/l
Na ₂ WO ₄	4 g/l
C ₂ H ₈ N ₂ (99 %)	50 ml/l
NH ₄ OH (25 %)	75 ml/l
C ₆ H ₈ O ₇ ·nFe·nH ₃ N	15 g/l

beschichtet. Die dabei verwendeten elektrischen Parameter wurden wie folgt eingestellt:

Stromdichte:	2 A / dm ²
Frequenz:	500 Hz
Endspannung:	250 V

[0027] Nach dem Abfall der Stromstärke auf 50% der Ausgangsstromstärke kann der Prozess durch Abschalten der äußeren Spannungsquelle beendet werden.

[0028] Die so erhaltene schwarze oxidkeramische Beschichtung hat eine Dicke von 12 µm. Die diffuse Reflexion dieser Schicht beträgt bei der Wellenlänge von 540 nm 4 %.

Beispiel 2

[0029] Ein Substrat aus der Aluminiumlegierung AlMgSil wird in einer wässrigen mildalkalischen Reinigungslösung entfettet. Anschließend erfolgt ein zweimaliges Spülen mit entionisiertem Wasser und eine Nach-

behandlung im Ultraschallbad mit einer Frequenz von 45 kHz über drei Minuten. Nach einem weiteren Spülschritt mit entionisiertem Wasser wird das Substrat als Anode in einem wässrigen Elektrolyten, bestehend aus

KH_2PO_4	25 g/l
Na_2CO_3	17,5 g/l
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$	10 g/l
Na_2WO_4	10 g/l
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (99 %)	25 ml/l
NH_4OH (25 %)	75 ml/l
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot n\text{Fe} \cdot n\text{H}_3\text{N}$	15 g/l

beschichtet. Die dabei verwendeten elektrischen Parameter wurden wie folgt eingestellt:

Stromdichte:	5 A / dm^2
Frequenz:	1600 Hz
Endspannung:	280 V.

[0030] Nach dem Abfall der Stromstärke auf 50% der Ausgangsstromstärke kann der Prozess durch Abschalten der äußeren Spannungsquelle beendet werden.

[0031] Die so erhaltene schwarze oxidkeramische Beschichtung hat eine Dicke von 22 μm . Die Reflexion dieser Schicht beträgt bei der Wellenlänge von 1200 nm 6,7 %.

Beispiel 3

[0032] Ein Substrat aus der Titanlegierung TiAl6V4 wird in einer wässrigen Reinigungslösung entfettet. Anschließend erfolgt ein zweimaliges Spülen mit entionisiertem Wasser und eine Nachbehandlung im Ultraschallbad mit einer Frequenz von 45 kHz über drei Minuten. Nach einem weiteren Spülschritt mit entionisiertem Wasser wird das Substrat als Anode in einem wässrigen Elektrolyten, bestehend aus

KH_2PO_4	25 g/l
Na_2CO_3	17,5 g/l
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{H}_2\text{O}$	10 g/l
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ (99 %)	25 ml/l
NH_4OH (25 %)	75 ml/l
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot n\text{Fe} \cdot n\text{H}_3\text{N}$	15 g/l

beschichtet. Die dabei verwendeten elektrischen Parameter wurden wie folgt eingestellt:

Stromdichte:	5 A / dm^2
Frequenz:	1000 Hz
Endspannung:	280 V.

[0033] Nach dem Abfall der Stromstärke auf 50% der

Ausgangsstromstärke kann der Prozess durch Abschalten der äußeren Spannungsquelle beendet werden.

[0034] Die so erhaltene schwarze oxidkeramische Beschichtung hat eine Dicke von 40 μm . Die diffuse Reflexion dieser Schicht beträgt bei der Wellenlänge von 1200 nm 4,6 %.

[0035] Nach der plasmachemischen anodischen Oxidation kann in allen Ausführungsbeispielen eine nanoskalige, transparente Schicht mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf dem Substrat abgeschieden werden, um die Absorption weiter zu erhöhen.

[0036] Vor der plasmachemischen anodischen Oxidation kann in allen Ausführungsbeispielen eine mechanische und/oder chemische Vorbehandlung des Substrats zur Aufräumung seiner Oberfläche in einem Rauheitsbereich von 10 μm bis 100 μm durchgeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats umfassend ein Leichtmetall und/oder Molybdän und/oder Tantal, wobei die Schicht mittels plasmachemischer anodischer Oxidation in einem wässrigen Elektrolyten erzeugt wird, wobei der wässrige Elektrolyt umfasst:

- Ammoniumheptamolybdat oder Ammoniumheptamolybdathexahydrat,
- Eisencitrat oder Ammoniumeisen(III)citrat,
- einen Komplexbildner.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Komplexbildner mindestens eine der Verbindungen Ethylendiamin, Zitronensäure, Ethylendiamintetraacetat, Diethylentriaminpentaessigsäure und Triethanolamin verwendet wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der wässrige Elektrolyt ferner zumindest ein Phosphat, Carbonat, Borat oder Silikat umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei als Phosphat Kaliumdihydrogenphosphat verwendet wird oder wobei als Carbonat Natriumcarbonat verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der wässrige Elektrolyt ferner Ammoniakwasser umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der wässrige Elektrolyt ferner Natriumwolframat enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im wässrigen Elektrolyten:

- ein Anteil von 25 g/l bis 30 g/l Kaliumdihydro-

- genphosphat,
 - ein Anteil von 15 g/l bis 20 g/l Natriumcarbonat,
 - ein Anteil von 17,5 ml/l bis 37,5 ml/l Ammoniakwasser,
 - ein Anteil von 5 g/l bis 15 g/l Ammoniumheptamolybdathexahydrat, 5
 - ein Anteil von 2 g/l bis 10 g/l Natriumwolframat,
 - ein Anteil von 25 ml/l bis 50 ml/l Ethylendiamin, und
 - ein Anteil von 10 g/l bis 25 g/l Ammoniumeisen(III)citrat verwendet wird. 10
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die plasmachemische anodische Oxidation mit folgenden Parametern durchgeführt wird: 15
- Gleichstrom oder Wechselstrom mit einer Stromdichte von 0,05 A/dm² bis 15 A/dm³,
 - Spannungen von 200 V bis 500 V
 - Elektrolyttemperatur von 15 °C bis 45 °C 20
 - pH- Wert des Elektrolyten von 9,0 bis 11,0, insbesondere 10,2
 - Leitfähigkeit des Elektrolyten von 20 mS/cm bis 40 mS/cm, insbesondere 33,7 mS/cm. 25
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei der Gleichstrom oder Wechselstrom mit einer Frequenz von 10 Hz bis 2000 Hz gepulst wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei nach der plasmachemischen anodischen Oxidation eine nanoskalige, transparente Schicht mittels chemischer Gasphasenabscheidung auf dem Substrat abgeschieden wird. 30
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor der plasmachemischen anodischen Oxidation eine mechanische und/oder chemische Vorbehandlung des Substrats zur Aufrauung seiner Oberfläche in einem Bereich von 10 µm bis 100 µm durchgeführt wird. 40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 15 16 9420

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	DE 101 27 770 A1 (VOLKSWAGEN AG [DE]) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) * Zusammenfassung * * Beispiele 1-3 * * Absätze [0017], [0019] * -----	1-11	INV. C25D11/02 C25D11/16 C25D11/24 C25D11/36 C23C16/40 C23C16/453 C25D11/06
Y	GB 1 439 933 A (KAPE J M) 16. Juni 1976 (1976-06-16) * Beispiel 4 * * Ansprüche 1, 7 * -----	1-5,7-11	
Y	EP 2 103 718 A1 (NIHON PARKERIZING [JP]) 23. September 2009 (2009-09-23) * Zusammenfassung * * Anspruch 9 * * Absatz [0036] * -----	1-11	
Y	DE 10 2012 210807 A1 (INNOVENT EV [DE]) 2. Januar 2014 (2014-01-02) * Zusammenfassung * * Beispiel 3 * * Absätze [0010], [0013] * -----	10	
A	GB 1 379 798 A (HONNY CHEMICALS CO LTD) 8. Januar 1975 (1975-01-08) * Beispiel 8 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		14. Oktober 2015	
Prüfer		Lange, Ronny	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 15 16 9420

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

14-10-2015

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10127770 A1	12-12-2002	KEINE	
GB 1439933 A	16-06-1976	KEINE	
EP 2103718 A1	23-09-2009	CN 101522957 A	02-09-2009
		EP 2103718 A1	23-09-2009
		JP 4125765 B2	30-07-2008
		JP 2008081812 A	10-04-2008
		KR 20090052371 A	25-05-2009
		US 2010025253 A1	04-02-2010
		WO 2008041455 A1	10-04-2008
DE 102012210807 A1	02-01-2014	KEINE	
GB 1379798 A	08-01-1975	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102011055644 B4 [0005]
- DE 4116910 A1 [0006]