

(19)



(11)

EP 3 269 844 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.01.2018 Patentblatt 2018/03

(51) Int Cl.:
C23G 1/02 (2006.01) C23G 1/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16178915.1**

(22) Anmeldetag: **11.07.2016**

(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 MD

(71) Anmelder: **Beratherm AG**
4133 Pratteln (CH)

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(74) Vertreter: **Schmauder & Partner AG**
Patent- & Markenanwälte VSP
Zwängiweg 7
8038 Zürich (CH)

(54) **WÄSSRIGE REINIGUNGSLÖSUNG ZUM ENTFERNEN VON BLACKINGBELÄGEN AUF
MEDIENBERÜHRTEN OBERFLÄCHEN NICHTROSTENDER STÄHLE UND VERWENDUNG
DAVON**

(57) Als wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nicht-rostender Stähle wird folgende Zusammensetzung vorgeschlagen:

- eine Wirkkomponente bestehend aus
- 30 bis 35 mol% einer organischen Säure, wobei es sich um eine gesättigte Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure handelt, welche eine an einem ersten Kohlenstoffatom gebundene erste Hydroxylgruppe sowie eine an einem zweiten Kohlenstoffatom gebundene zweite Hydroxylgruppe aufweist, mit der Massgabe, dass das erste Kohlenstoffatom und das zweite Kohlenstoffatom direkt oder über ein drittes Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind,
- 20 bis 30 mol% eines Oxidationsmittels, und
- und als Rest ein anorganisches Fluorid;

- und der Rest Wasser,

wobei die Wirkkomponente eine Gesamtkonzentration von 0.01 bis 0.1 mol/kg hat.

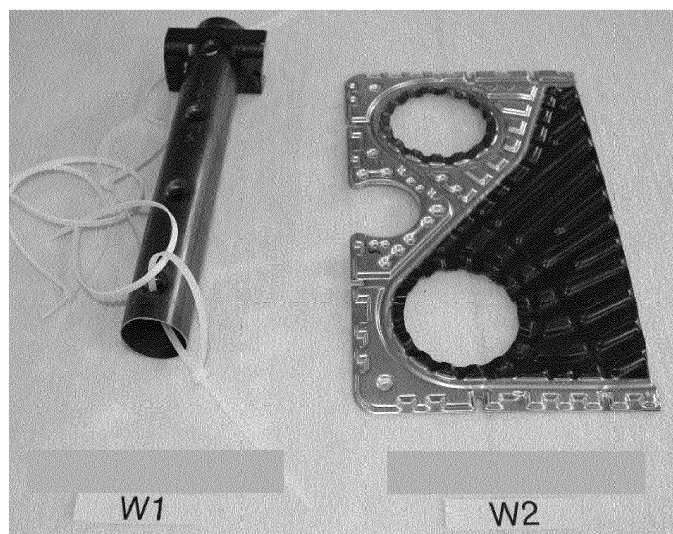


Fig. 1

EP 3 269 844 A1

BeschreibungGebiet der Erfindung

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle gemäss Oberbegriff des Anspruchs 1. Weiterhin betrifft die Erfindung eine Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungslösung.

Hintergrund der Erfindung

10 **[0002]** Zahlreiche Anlagen der pharmazeutischen und biotechnologischen Industrie wie auch der Lebensmittelindustrie umfassen Rohrleitungssysteme für Rein- bzw. Reinstwasser oder Reinstdampf, die in der Regel aus austenitischen nichtrostenden Stählen gefertigt sind. Dabei ist allgemein bekannt, dass die medienberührten Innenoberflächen solcher meist warmgehender Systeme nach einer Betriebszeit von mehreren Wochen bis Monaten eine gelbe, rote bis schwarz-
15 violette, oftmals auch rotbraune bis rostfarbene Oberflächenverfärbung entwickeln, welche in der Fachsprache als "Rouging" bezeichnet wird. Zur Entfernung von Rougingbelägen sind bereits verschiedene Verfahren bzw. Behandlungslösungen bekannt.

[0003] Eine weitere Art von höchst unerwünschten Ablagerungen wird als "Blacking" bezeichnet. Blacking bildet sich in Reinstdampfsystemen mit zunehmender Betriebszeit in sauerstoffarmen Atmosphären. Bei diesen matt-schwarzen
20 Belägen handelt es sich grösstenteils um fest haftende Magnetitschichten (Fe_3O_4), die als kreideartige Oberflächenstrukturen aufwachsen können. Im fortgeschrittenen Stadium sind dann morbide Oberflächenbeläge festzustellen, und es kann vermehrt zu unerwünschten Partikelablösungen kommen.

[0004] Zur Entfernung von Blacking benötigte es bisher einen deutlich grösseren Aufwand mit aggressiveren Chemikalien, als z.B. für das Entfernen von Rouging (Derouging). Obwohl es sich sowohl bei Rouging, als auch bei Blacking
25 um Eisenoxide handelt, wirken zur Auflösung von Blacking nicht die gleichen Mechanismen wie für die Auflösung von Rouging, auch nicht in Kombination.

[0005] Aus dem Stand der Technik sind Deblackungsmittel auf Basis von starken Mineralsäuren bekannt, welche zwar zufriedenstellend funktionieren, aber u.a. folgende gravierende Nachteile aufweisen:

- 30 • Hohes Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt durch die Verwendung durchwegs aggressiver Mineralsäuren
- Bei der Verwendung von aggressiven Mineralsäuren muss den Behandlungslösungen ein Inhibitor zugesetzt werden, um einen Korrosionsangriff auf den Grundwerkstoff zu verhindern
- Bei der Verwendung von Säuregemischen kann ggf. der Zusatz von mehreren Inhibitoren erforderlich sein
- Alle Inhibitoren wirken bevorzugt in der Flüssigphase, d.h. gegen leicht flüchtige Komponenten (z.B. HCl) gibt es
35 keinen wirksamen Schutz für den metallischen Werkstoff in der Dampfphase des Reinigungsmediums
- Viele Inhibitoren sind in solchen Mischsäuren nicht stabil
- In diesem Fall müssen die Reinigungsbedingungen (Säurekonzentration, Behandlungstemperatur) angepasst werden, wodurch sich die Behandlungsdauer bis hin zu Unwirtschaftlichkeit verlängern kann, resp. keine ausreichende Wirksamkeit mehr gegeben ist
- 40 • Teilweise teure Chemikalien

[0006] Vor diesem Hintergrund besteht weiterhin ein erheblicher Bedarf nach wirksamen, kostengünstigen, einfach handzuhabenden und insbesondere auch ökologisch unbedenklichen Deblackungsverfahren bzw. Deblackungsmittel.

Darstellung der Erfindung

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach die Bereitstellung einer verbesserten wässrigen Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle. Weitere Aufgaben der Erfindung sind die Angabe einer Verwendung zur Herstellung der erfindungsgemässen Reinigungslösung.

50 **[0008]** Die oben erwähnten Aufgaben werden erfindungsgemäss gelöst durch die wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1 und durch deren Verwendung gemäss Anspruch 7.

[0009] Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0010] Die erfindungsgemässe wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle, gekennzeichnet durch die Zusammensetzung:

- 55 - eine Wirkkomponente bestehend aus
- 30 bis 35 mol% einer organischen Säure, wobei es sich um eine gesättigte Dicarbonsäure oder Hydroxycarbonsäure handelt, welche eine an einem ersten Kohlenstoffatom gebundene erste Hydroxylgruppe sowie eine an einem

zweiten Kohlenstoffatom gebundene zweite Hydroxylgruppe aufweist, mit der Massgabe, dass das erste Kohlenstoffatom und das zweite Kohlenstoffatom direkt oder über ein drittes Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind,

- 20 bis 30 mol% eines Oxidationsmittels, und
- und als Rest ein anorganisches Fluorid;
- und der Rest Wasser,

wobei die Wirkkomponente eine Gesamtkonzentration von 0.01 bis 0.1 mol/kg hat.

[0011] Die obigen Angaben in mol% beziehen sich auf die Gesamtheit der Wirkkomponente. Demgegenüber beziehen sich die obigen Angaben im mol/kg auf die Gesamtheit der Reinigungslösung.

[0012] Die erfindungsgemäss vorgesehenen gesättigten Dicarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren weisen jeweils zwei Hydroxylgruppen auf, die an einem zugeordneten ersten bzw. zweiten Kohlenstoffatom gebunden sind, wobei die beiden Kohlenstoffatome entweder direkt oder über ein drittes Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind. Sie weisen also folgende Strukturelemente auf:

Bei den erfindungsgemäss vorgesehenen Dicarbonsäuren handelt es sich also um Moleküle mit der Struktur



worin

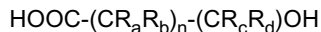
$n = 0$ oder 1 und

R_a und R_b unabhängig voneinander H oder eine Methylgruppe sind,

Für $n=0$ handelt es sich um Oxalsäure $\text{HOOC}-\text{COOH}$.

Für $n=1$ handelt es sich im einfachsten Fall mit $\text{R}_a = \text{R}_b = \text{H}$ um Malonsäure.

Bei den erfindungsgemäss vorgesehenen Hydroxycarbonsäuren handelt es sich um Moleküle mit der Struktur



worin

$n = 0$ oder 1 und

R_a , R_b , R_c und R_d unabhängig voneinander H oder eine Methylgruppe sind.

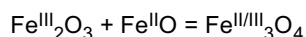
Für $n=0$ handelt es sich im einfachsten Fall mit $\text{R}_c = \text{R}_d = \text{H}$ um Glycolsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Für $n=1$ handelt es sich im einfachsten Fall mit $\text{R}_a = \text{R}_b = \text{R}_c = \text{R}_d = \text{H}$ um 3-Hydroxypropionsäure.

[0013] Das gegebenenfalls vorhandene dritte Kohlenstoffatom liegt als Methylengruppe CH_2 oder als Ethylidengruppe CHCH_3 oder als Isopropylidengruppe $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ vor.

[0014] Überraschend wurde gefunden, dass sich mit der oben definierten Zusammensetzung eine hochwirksame Deblackinglösung für medienberührte Oberflächen nichtrostender Stähle bereitstellen lässt. Wie unten noch näher ausgeführt wird, besteht diese Deblackinglösung aus umweltverträglichen und kostengünstigen Substanzen.

[0015] Die Spinellstruktur des Magnetits lässt sich im Allgemeinen folgendermassen formulieren:



[0016] Der Magnetit ist praktisch in Rohrleitungssystemen jedoch selten rein mit dieser Summenformel kristallin aufzufinden. Einerseits können zweiwertige Fremdatome wie Cr^{II} , Mg^{II} , Ca^{II} weitere kubische Varianten aus der Gruppe der Eisenspinelle bilden, die wie folgt allgemein formuliert werden können:



[0017] Zusätzlich mit den zahlreichen dreiwertigen Eisenoxid(hydrat)en mit der allgemeinen Summenformel $x \text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ bilden sich zusammen mit dem Magnetit mischkristalline Eisenoxidstrukturen der Form: $x \text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot y \text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ aus.

[0018] Magnetit enthält vorwiegend Fe^{III} in dreiwertiger Form, daher sollte aus Einsparung von Reaktionsenergie in

erster Linie durch ein Oxidationsmittel zweiwertiges Eisen oxidiert werden. In Folge zerfällt die Struktur des Spinellgitters. Durch Komplexierung alles dreiwertigen Eisens durch ausgewählte bidentate Komplexbildner wird die Spinellstruktur des Magnetits aufgelöst. Das Auflösen kann durch Zusätzen an Fluoridionen beschleunigt werden, da diese Komplexbildung am schnellsten erfolgt, wobei diese aber nicht die stabilsten Komplexe des Eisens darstellen.

[0019] Hierbei finden drei gekoppelte Komplexbildungen in Reihe statt. Eine Rückreaktion, d.h. ein Wiederabscheiden von Eisenoxiden ist somit ausgeschlossen, da aus dem Sauerstoff der Oxide das Reaktionsprodukt Wasser entsteht.

[0020] Die erfindungsgemässe wässrige Lösung ist nicht nur sehr wirksam, sondern sie kann zudem aus kostengünstigen und umweltverträglichen Substanzen hergestellt werden. Vorteilhaft ist zudem, dass sie ein positives elektrochemisches Potential aufweist und dementsprechend passivitätserzeugend wirkt. Damit erübrigt sich ein zusätzlicher Behandlungsschritt der Passivierung wie er beispielsweise beim neutralen Derouging erforderlich ist.

[0021] Gemäss gewissen Ausgestaltungen handelt es sich bei der organischen Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure, Glycolsäure und 3-Hydroxypropionsäure.

[0022] Gemäss einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung handelt es sich bei der organischen Säure um Oxalsäure (Anspruch 2).

[0023] Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung handelt es sich beim Oxidationsmittel um Wasserstoffperoxid (Anspruch 3).

[0024] Gemäss noch einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung handelt es sich beim anorganischen Fluorid um Ammoniumbifluorid (Anspruch 4).

[0025] Insbesondere weist eine vorteilhafte wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle die folgende Zusammensetzung auf:

- 1 bis 10 Gew.-% Oxalsäure,
- 0.35 bis 1.75 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
- 0.5 bis 3 Gew.-% Ammoniumbifluorid,

und der Rest Wasser (Anspruch 5).

[0026] Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform hat die Reinigungslösung folgende Zusammensetzung:

- ungefähr 2.1 Gew.-% Oxalsäure;
- ungefähr 1.05 Gew.-% Wasserstoffperoxid
- ungefähr 1 Gew.-% Ammoniumbifluorid

und der Rest Wasser.

[0027] Die obigen Gewichtsangaben beziehen sich auf die reinen Formen der angegebenen Substanzen, das heisst

- Oxalsäure wasserfrei ($C_2H_2O_4$) mit einer Molmasse von 90.04 g/mol;
- Wasserstoffperoxid rein (H_2O_2), mit einer Molmasse von 34.02 g/mol
- Ammoniumbifluorid rein (NH_4HF_2), mit einer Molmasse von 57.04 g/mol.

[0028] Allerdings liegt Oxalsäure üblicherweise als Dihydrat ($C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$) mit einer Molmasse von 126.07 g/mol vor, was bei der Einwaage zu berücksichtigen ist. In der Praxis wird also anstelle des oben angegebenen Gehaltes von ungefähr 2.1 Gew.-% wasserfreier Oxalsäure ein Gewichtsanteil von ungefähr 3 Gew.-% Oxalsäuredihydrat eingerechnet.

[0029] Da hochkonzentriertes Wasserstoffperoxid instabil und zudem explosionsgefährlich ist, wird es in der Praxis vorzugsweise als ca. 35%-ige wässrige Lösung verwendet. Der H_2O_2 -Gehalt der für die Zubereitung der erfindungsgemässen Reinigungslösung verwendeten H_2O_2 -Lösung ist bei der Einwaage entsprechend zu berücksichtigen.

[0030] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemässen Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/Nickel/Molybdän Stähle (Anspruch 7).

[0031] Gemäss einer vorteilhaften Ausführungsform erfolgt die Verwendung der wässrigen Reinigungslösung zur Entfernung von Blackingbelägen mit einer Schichtdicke von 0.1 μm bis 10 μm (Anspruch 8).

[0032] Vorteilhafterweise wird das Oxidationsmittel erst unmittelbar vor dem Prozessbeginn der restlichen Salzlösung hinzugefügt, da bei Lagerung der fertigen Reinigungslösung ein unerwünschter Zerfall des Oxidationsmittels eintreten würde. Zur Vermeidung eines Wirksamkeitsverlustes sollte die Reinigungslösung vor Sonneneinstrahlung und anderen Wärmeeinflüssen geschützt werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0033] Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend anhand der Figuren näher beschrieben, dabei zeigt:

Fig. 1 zwei Edelstahlwerkstücke mit Blackingbelag, in fotografischer Darstellung; und

Fig. 2 die Edelstahlwerkstücke der Fig. 1 nach Behandlung mit der erfindungsgemässen Reinigungslösung, in fotografischer Darstellung.

Wege zur Ausführung der Erfindung1. Zubereitung der Reinigungslösung

[0034] Eingesetzte Mengen für die Ansatzgrösse 100 kg

- 93 kg Wasser
- 3 kg Oxalsäure-Dihydrat, $w(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 71.42 \%$
- 1 kg Ammoniumbifluorid, $w(\text{NH}_4\text{HF}_2) = 100 \%$
- 3 kg Wasserstoffperoxid, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 35 \%$

[0035] In den obigen Angaben steht $w(x)$ für den Massenanteil der Komponente x in der zugegebenen Spezies; beispielsweise enthält Oxalsäure-Dihydrat einen Massenanteil von 71.42% an nicht-hydratisierter Oxalsäure.

[0036] Die Zubereitung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge:

1. 93 kg Wasser
2. 3 kg Oxalsäure-Dihydrat $w(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 71.42 \%$
3. 1 kg Ammoniumbifluorid $w(\text{NH}_4\text{HF}_2) = 100 \%$
4. 3 kg Wasserstoffperoxid $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 35 \%$

[0037] Nach dem 3. Schritt wird entsprechend den anzuwendenden GMP-Richtlinien hinsichtlich volldissoziierter Stoffe eine Filtration der Lösung vorgenommen. Das Oxidationsmittel, hier Wasserstoffperoxid, wird erst vor der Verwendung zugegeben. Zweckmässigerweise werden also die Komponenten 1 bis 3 im Voraus vermischt und die Lösung gelagert. Die fertige Prozesslösung wird dann vor Ort durch Zugabe der Komponente 4 bereitgestellt.

2. Deblacking

[0038] Die obige Reinigungslösung wurde zur Entfernung von Blackingschichten auf zwei Werkstücken aus Cr-Ni-Mo Stahl angewendet, nämlich:

- Werkstück 1 (W1), Behandlung im Sprühverfahren;
- Werkstück 2 (W2), Behandlung im Tauchverfahren.

[0039] Nach einer Einwirkungszeit von 2h bei $70 \pm 0.5^\circ\text{C}$ waren die Blackingbeläge in beiden Fällen vollständig entfernt wie der Vergleich der Fig. 1 (vor der Behandlung) und Fig. 2 (nach der Behandlung) zeigt.

[0040] Weiterhin zeigte sich, dass die Reinigungslösung nicht korrosiv ist und daher kein Inhibitor zum Schutz der Edelstahloberfläche erforderlich war. Die Reinigungslösung löst demnach selektiv dünne Schichten aus Magnetit von einer Edelstahloberfläche sowohl im Sprühverfahren als auch im Tauchverfahren.

Patentansprüche

1. Wässrige Reinigungslösung zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle, **gekennzeichnet durch** die Zusammensetzung:

- eine Wirkkomponente bestehend aus

- 30 bis 35 mol% einer organischen Säure, wobei es sich um eine gesättigte Dicarbonsäure oder Hydro-

xycarbonsäure handelt, welche eine an einem ersten Kohlenstoffatom gebundene erste Hydroxylgruppe sowie eine an einem zweiten Kohlenstoffatom gebundene zweite Hydroxylgruppe aufweist, mit der Massgabe, dass das erste Kohlenstoffatom und das zweite Kohlenstoffatom direkt oder über ein drittes Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind,

- 20 bis 30 mol% eines Oxidationsmittels, und
- und als Rest ein anorganisches Fluorid;

- und der Rest Wasser,

wobei die Wirkkomponente eine Gesamtkonzentration von 0.01 bis 0.1 mol/kg hat.

2. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1, wobei die organische Säure Oxalsäure ist.

3. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ist.

4. Wässrige Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das anorganische Fluorid Ammoniumbifluorid ist.

5. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die Zusammensetzung:

- 1 bis 10 Gew.-% Oxalsäure,
- 0.35 bis 1.75 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
- 0.5 bis 3 Gew.-% Ammoniumbifluorid,

und der Rest Wasser.

6. Wässrige Reinigungslösung nach Anspruch 5, mit der Zusammensetzung:

- ungefähr 2.1 Gew.-% Oxalsäure,
- ungefähr 1 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
- ungefähr 1 Gew.-% Ammoniumbifluorid,

und der Rest Wasser.

7. Verwendung einer wässrigen Reinigungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Entfernen von Blackingbelägen auf medienberührten Oberflächen nichtrostender Stähle ausgewählt aus der Gruppe der Chrom/Nickel und Chrom/Nickel/Molybdän Stähle.

8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei die Blackingbeläge eine Schichtdicke von 0.1 µm bis 10 µm aufweisen.

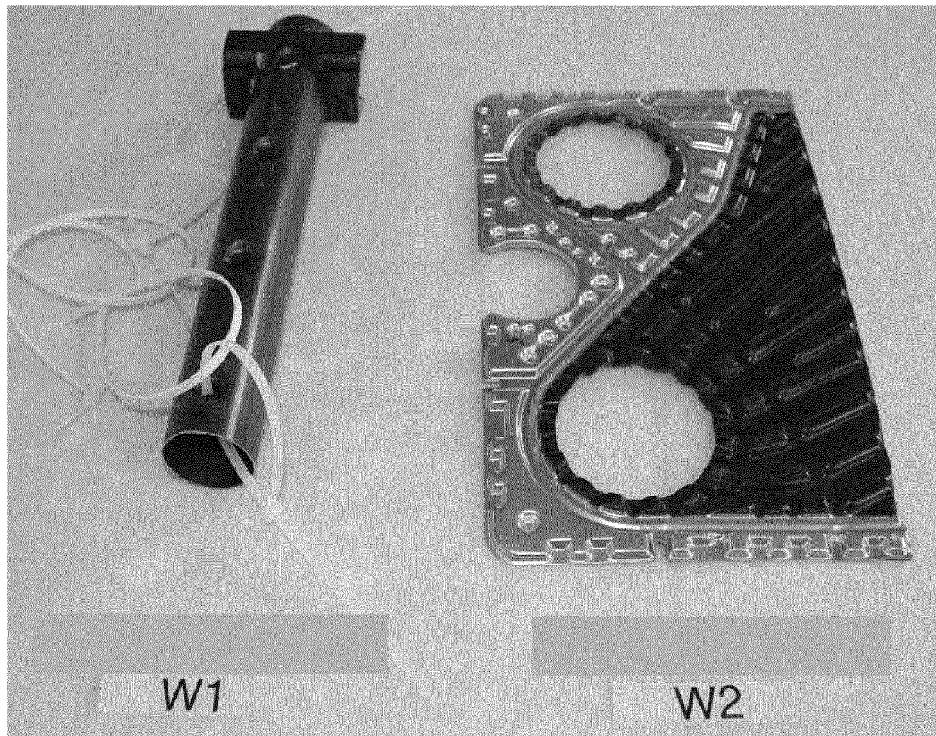


Fig. 1

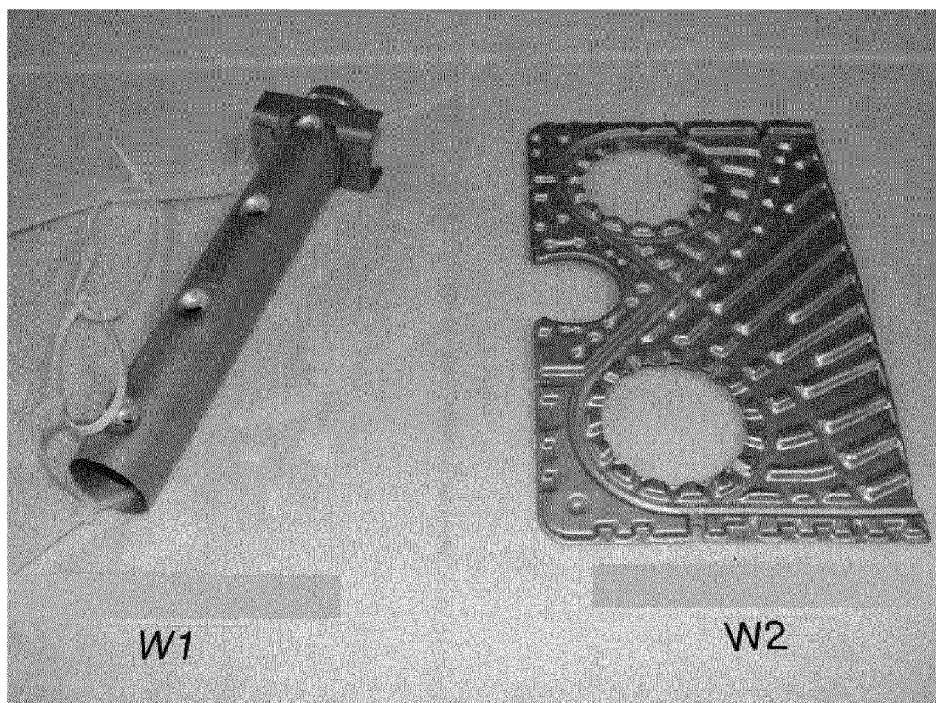


Fig. 2



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 16 17 8915

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 4 125953 B2 (EBARA IND CLEANING CO LTD) 30. Juli 2008 (2008-07-30)	1-4,7,8	INV. C23G1/02
A	* das ganze Dokument *	5,6	C23G1/08

X	GB 1 209 016 A (LANCY LAB [US]) 14. Oktober 1970 (1970-10-14)	1-4,7,8	
A	* das ganze Dokument *	5,6	

A	FR 1 483 146 A (BORG HOLDING A G) 2. Juni 1967 (1967-06-02)	5,6	
	* Beispiel 1 *		

A	EP 0 596 273 A1 (POLIGRAT GMBH [DE]) 11. Mai 1994 (1994-05-11)	5,6	
	* Seite 3, Zeile 52 - Seite 4, Zeile 4; Beispiel 1 *		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 14. Dezember 2016	Prüfer Schmidtbauer, H
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	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 16 17 8915

5 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.

14-12-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 4125953 B2	30-07-2008	AU 6949601 A	21-01-2002
		JP 4125953 B2	30-07-2008
		WO 0204707 A1	17-01-2002
GB 1209016 A	14-10-1970	KEINE	
FR 1483146 A	02-06-1967	KEINE	
EP 0596273 A1	11-05-1994	AT 165876 T	15-05-1998
		DE 4237021 C1	10-02-1994
		DE 59308502 D1	10-06-1998
		DK 0596273 T3	15-02-1999
		EP 0596273 A1	11-05-1994
		ES 2114991 T3	16-06-1998

EPO FORM P0461

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