



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets



(11)

EP 2 733 232 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**21.05.2014 Patentblatt 2014/21**

(51) Int Cl.:  
**C23C 8/04 (2006.01)**      **C23C 10/04 (2006.01)**  
**C23C 10/06 (2006.01)**      **C23C 10/08 (2006.01)**  
**C23C 14/04 (2006.01)**      **C23C 16/04 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **12193051.5**

(22) Anmeldetag: **16.11.2012**

(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**

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

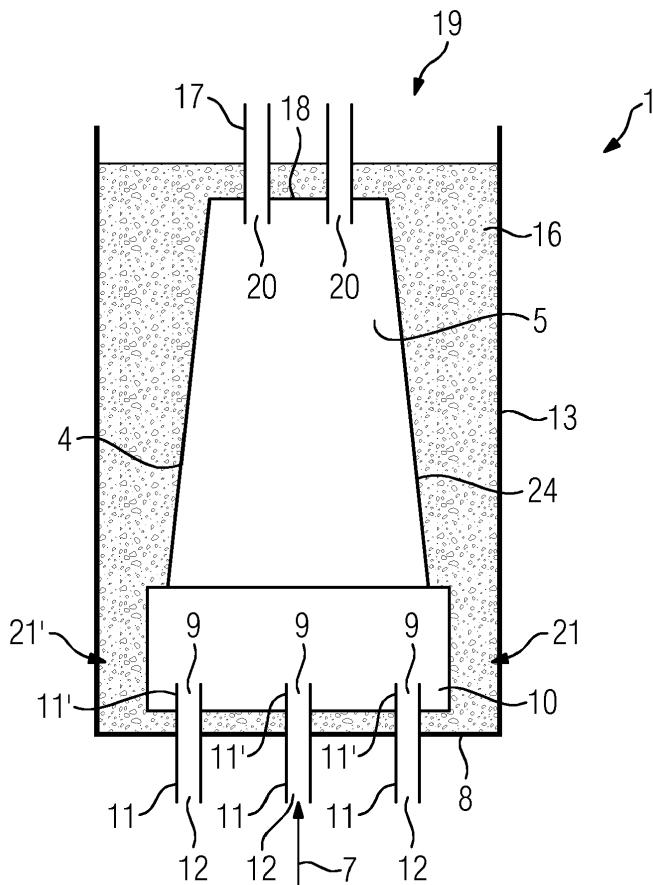
(72) Erfinder: **Degel, Christopher  
13507 Berlin (DE)**

### (54) Vorrichtung zum Schutz äußerer Oberflächen beim Innentalitieren von hohlen Bauteilen

(57) Durch einen offenen Behälter, der fest vorgesehene Einlässe für Beschichtungsmaterial am Behälter und lösbar Auslässe für weitere Öffnungen am Bauteil aufweist, ergibt sich die sehr einfache und schnelle und

sehr kostengünstige Durchführung einer Innentalitierung, bei der durch Pulver im Behälter (13) die äußeren Flächen vor Alitierung geschützt werden.

FIG 1



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Schutzvorrichtung äußerer Oberflächen eines hohlen Bauteils, die beim Innenalitieren nicht beschichtet werden sollen.

[0002] Das Innenalitieren von hohlen Bauteilen, insbesondere von Turbinenschaufeln ist bekannt, wobei oftmals eine äußere Alitierung nicht erwünscht ist, da dort andere Schichten aufgebracht werden.

[0003] Daher müssen die äußeren Oberflächen vor eventuell austretendem gasförmigem Beschichtungsmaterial, das zur Alitierung führt, geschützt werden.

[0004] Es ist daher Aufgabe der Erfindung eine Vorrichtung und ein Verfahren aufzuzeigen, mit dem eine Alitierung einfach durchgeführt werden kann.

[0005] Die Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung des Anspruchs 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 5.

[0006] In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig miteinander kombiniert werden können, um weitere Vorteile zu erzielen. Es zeigen:

Figur 1 eine erfindungsgemäße Vorrichtung,

Figur 2 eine Turbinenschaufel,

Figur 3 eine Liste von Superlegierungen.

[0007] Die Beschreibung und die Figur stellen nur Ausführungsbeispiele der Erfindung dar.

[0008] Die Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung 1. Es soll ein hohles Bauteil 4, insbesondere eine Turbinenschaufel 120, 130 als ein beispielhaftes Bauteil 4 im Inneren vorzugsweise alitiert werden. Dabei wird in den Schaufelfuß 10 des Bauteils 4, 120, 130 ein Beschichtungsmaterial 12 in den Hohlraum des Bauteils 4, 120, 130 eingebracht. Für die innere Beschichtung wird aluminiumhaltiges Gas 12 verwendet oder erzeugt. Ebenso können andere Materialien aufgebracht und ggf. entsprechende Gase verwendet oder eingebracht werden.

[0009] Zum Schutz der äußeren Oberfläche 5 des Bauteils 4, 120, 130 wird das Bauteil 4, 120, 130 mit einem keramischen Pulver 16 umgeben.

[0010] Das Pulver 16 kann Aluminiumoxid, Bornitrid oder jedes weitere Oxid oder nicht-oxidisches keramisches Material oder jegliche Mischungen daraus sein.

[0011] Das Bauteil 4 oder die Turbinenschaufel 120, 130 weisen an ihrem Ende 10 oder im Fußbereich 10 einen oder mehrere Öffnungen 9 in den Hohlraum auf.

[0012] Dementsprechend weist die Vorrichtung 1 einen mit einer Seite 19 nach oben offenen Behälter 13 auf, der am Boden 8 mehrere entsprechende Rohre 11 aufweist, wobei das Bauteil 4 vorzugsweise auf Aufnahmungen 11' aufsetzbar ist, die am Ende der Rohre 11 ausgebildet sind.

[0013] Ebenso kann das Bauteil 4 am anderen Ende 18, bei Turbinenschaufeln 120, 130 im Kronenboden an der Turbinenschaufel spitze Löcher 20 aufweisen, in die dann optional Gasauslässe 17 eingesteckt werden und

aus denen das Beschichtungsmaterial 12, das durch die Rohre 11 in Richtung 7 eingeströmt war, wieder ausströmen kann.

[0014] Um zu verhindern, dass ausströmendes Gas aus anderen Löchern, bspw. hier im Bereich 24, bei Turbinenschaufel 120, 130 im Bereich der Austrittskante, zur Beschichtung der äußeren Oberfläche 5 des Bauteils 4 führt, wird das Bauteil 4 entsprechend mit Pulver 16 im Behälter 13 umgeben.

[0015] Daher ist der Behälter 13 höher ausgeführt als die Länge der Turbinenschaufel 120, 130 oder des Bauteils 4.

[0016] Durch das Pulver 16, das im Bereich des Schaufelfußes 10 und Eintrittsöffnungen 9 bzw. an der Turbinenschaufel spitze 18 oder im Bereich der Austrittsöffnungen 24 vorhanden ist, wird verhindert, dass Gas austreten kann und es zur Beschichtung der äußeren Oberfläche 5 des Bauteils 4, 120, 130 kommen kann.

[0017] Gegebenenfalls kann der Boden 8 des Behälters 13 modular ausgeführt werden, der an verschiedene Typen vom Bauteil 4 oder von Turbinenschaufel 120, 130 angepasst ist. So kann der Boden 8 an den Stellen 21, 21' lösbar befestigt sein und ein anderer Boden (nicht dargestellt) mit anderen Aufnahmungen für andere Bauteiltypen wird daran befestigt.

[0018] Ansonsten liegt hier eine sehr einfache Handhabung vor.

[0019] In einen Behälter 13 wird die Turbinenschaufel 120, 130 in einfachster Art und Weise eingeführt und auf Aufnahmungen 11' aufgesetzt. Es werden entsprechende Gasauslässe 17 an der Spitze bzw. dem entgegengesetzten Ende 18 des Bodens 10 eingesetzt und dann muss nur noch der Hohlraum zwischen dem Bauteil 4, 120, 130 und dem Behälter 13 mit dem Pulver 16 aufgefüllt werden. Dies ist eine einfache und sehr kostengünstige Vorgehensweise.

[0020] Die Aufnahmungen 11' sind speziell den Öffnungen 9 des Bauteils 4, 120, 130 angepasst und sind am Ende der Rohre 11 ausgebildet, die durch den Boden 8 führen.

[0021] Das Gas 12 strömt von außen in das oder in die Rohre 11 durch den Boden 8 hindurch und aus Austrittsöffnungen der Rohre 11 in das Bauteil 4, 120, 130, durch das Bauteil 4, 120, 130 hindurch und durch die Gasauslässe 17 wieder hinaus.

[0022] Das Pulver 16 kann immer wieder verwendet werden.

[0023] Die Figur 2 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Laufschaufel 120 oder Leitschaufel 130 einer Strömungsmaschine, die sich entlang einer Längsachse 121 erstreckt.

[0024] Die Strömungsmaschine kann eine Gasturbine eines Flugzeugs oder eines Kraftwerks zur Elektrizitätsproduktion, eine Dampfturbine oder ein Kompressor sein.

[0025] Die Schaufel 120, 130 weist entlang der Längsachse 121 aufeinander folgend einen Befestigungsbereich 400, eine daran angrenzende Schaufelplattform

403 sowie ein Schaufelblatt 406 und eine Schaufelspitze 415 auf.

**[0026]** Als Leitschaufel 130 kann die Schaufel 130 an ihrer Schaufelspitze 415 eine weitere Plattform aufweisen (nicht dargestellt).

**[0027]** Im Befestigungsbereich 400 ist ein Schaufelfuß 183 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufeln 120, 130 an einer Welle oder einer Scheibe dient (nicht dargestellt).

**[0028]** Der Schaufelfuß 183 ist beispielsweise als Hammerkopf ausgestaltet. Andere Ausgestaltungen als Tannenbaum- oder Schwabenschwanzfuß sind möglich.

**[0029]** Die Schaufel 120, 130 weist für ein Medium, das an dem Schaufelblatt 406 vorbeiströmt, eine Anströmklappe 409 und eine Abströmkante 412 auf.

**[0030]** Bei herkömmlichen Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Schaufel 120, 130 beispielsweise massive metallische Werkstoffe, insbesondere Superlegierungen verwendet.

**[0031]** Solche Superlegierungen sind beispielsweise aus der EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt.

**[0032]** Die Schaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, auch mittels gerichteter Erstarrung, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsenverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

**[0033]** Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder Strukturen werden als Bauteile für Maschinen eingesetzt, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind.

**[0034]** Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Gießenverfahren, bei denen die flüssige metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

**[0035]** Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stängelkristalline Kornstruktur (kolumnar, d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall. In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globalitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, da sich durch ungerichtetes Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbilden, welche die guten Eigenschaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

**[0036]** Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korngrenzen aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen

spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures).

**[0037]** Solche Verfahren sind aus der US-PS 6,024,792 und der EP 0 892 090 A1 bekannt.

**[0038]** Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion oder Oxidation aufweisen, z. B. (MCrAlX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltener Erden, bzw. Hafnium (Hf)). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1.

**[0039]** Die Dichte liegt vorzugsweise bei 95% der theoretischen Dichte.

**[0040]** Auf der MCrAlX-Schicht (als Zwischenschicht oder als äußerste Schicht) bildet sich eine schützende Aluminiumoxidschicht (TGO = thermal grown oxide layer).

**[0041]** Vorzugsweise weist die Schichtzusammensetzung Co-30Ni-28Cr-8Al-0,6Y-0,7Si oder Co-28Ni-24Cr-10Al-0,6Y auf. Neben diesen kobaltbasierten Schutzbeschichtungen werden auch vorzugsweise nickelbasierte Schutzschichten verwendet wie Ni-10Cr-12Al-0,6Y-3Re oder Ni-12Co-21Cr-11Al-0,4Y-2Re oder Ni-25Co-17Cr-10Al-0,4Y-1,5Re.

**[0042]** Auf der MCrAlX kann noch eine Wärmedämmsschicht vorhanden sein, die vorzugsweise die äußerste Schicht ist, und besteht beispielsweise aus  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3-ZrO_2$ , d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

**[0043]** Die Wärmedämmsschicht bedeckt die gesamte MCrAlX-Schicht. Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmsschicht erzeugt.

**[0044]** Andere Beschichtungsverfahren sind denkbar, z.B. atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), LPPS, VPS oder CVD. Die Wärmedämmsschicht kann poröse, mikro- oder makrorissbehaftete Körner zur besseren Thermoschockbeständigkeit aufweisen. Die Wärmedämmsschicht ist also vorzugsweise poröser als die MCrAlX-Schicht.

**[0045]** Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Bauteile 120, 130 nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schutzschichten befreit werden müssen (z.B. durch Sandstrahlen). Danach erfolgt eine Entfernung der Korrosions- und/oder Oxidationsschichten bzw. -produkte. Gegebenenfalls werden auch noch Risse im Bauteil 120, 130 repariert. Danach erfolgt eine Wiederbeschichtung des Bauteils 120, 130 und ein erneuter Einsatz des Bauteils 120, 130.

**[0046]** Die Schaufel 120, 130 kann hohl oder massiv ausgeführt sein. Wenn die Schaufel 120, 130 gekühlt werden soll, ist sie hohl und weist ggf. noch Filmkühlkörper 418 (gestrichelt angedeutet) auf.

## Patentansprüche

1. Vorrichtung (1)  
zum Schutz einer Außenfläche (5) eines hohlen Bau-  
teils (4, 120, 130) gegen eine Alitierung während des  
Innenalitierens des hohlen Bauteils (4, 120, 130),  
die (1) zumindest aufweist:

einen an einer Seite (19) offenen Behälter (13),  
durch die (19) das Bauteil (4, 120, 130) vollstän- 10  
dig einführbar ist,  
wobei der Behälter (13) im Boden (8) Einlässe  
(9) für ein Beschichtungsmaterial und  
entsprechende Aufnehmungen (11) für ein En-  
de (10) des Bauteils (4, 120, 130) oberhalb des 15  
Bodens (8) und innerhalb des Behälters (13)  
aufweist sowie  
optional Auslässe (17),  
die am anderen Ende (18) des Bauteils (4) ein-  
steckbar sind 20  
und  
der Möglichkeit, Pulver (16) durch die offene  
Seite (19) des Behälters (13) um das Bauteil (4,  
120, 130) einzufüllen.

25

2. Vorrichtung nach Anspruch 1,  
bei dem der Boden (8) des Behälters (13) modular  
(21, 21') ausgebildet ist,  
um sich an verschiedene Typen von Bauteilen (4,  
120, 130) anzupassen. 30

3. Vorrichtung nach einem oder beiden der Ansprüche  
1 oder 2,  
in der keramisches Pulver, insbesondere Alumini-  
umoxidpulver als Pulver (16) vorhanden ist. 35

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden An-  
sprüche, die Rohre (11) am Boden (8) des Behälters  
(13) aufweist, auf die (11) das Bauteil (4, 120, 130)  
aufgesetzt werden kann und 40  
insbesondere die in die Einlässe des Bauteils (4,  
120, 130) hineinragen.

5. Verfahren zur Innenalitierung,  
bei dem eine Vorrichtung nach einem oder mehreren 45  
der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, verwendet wird und  
ein Beschichtungsmaterial (12) in das Innere des  
Bauteils (4, 120, 130) eingeführt (7) wird.

50

55

FIG 1

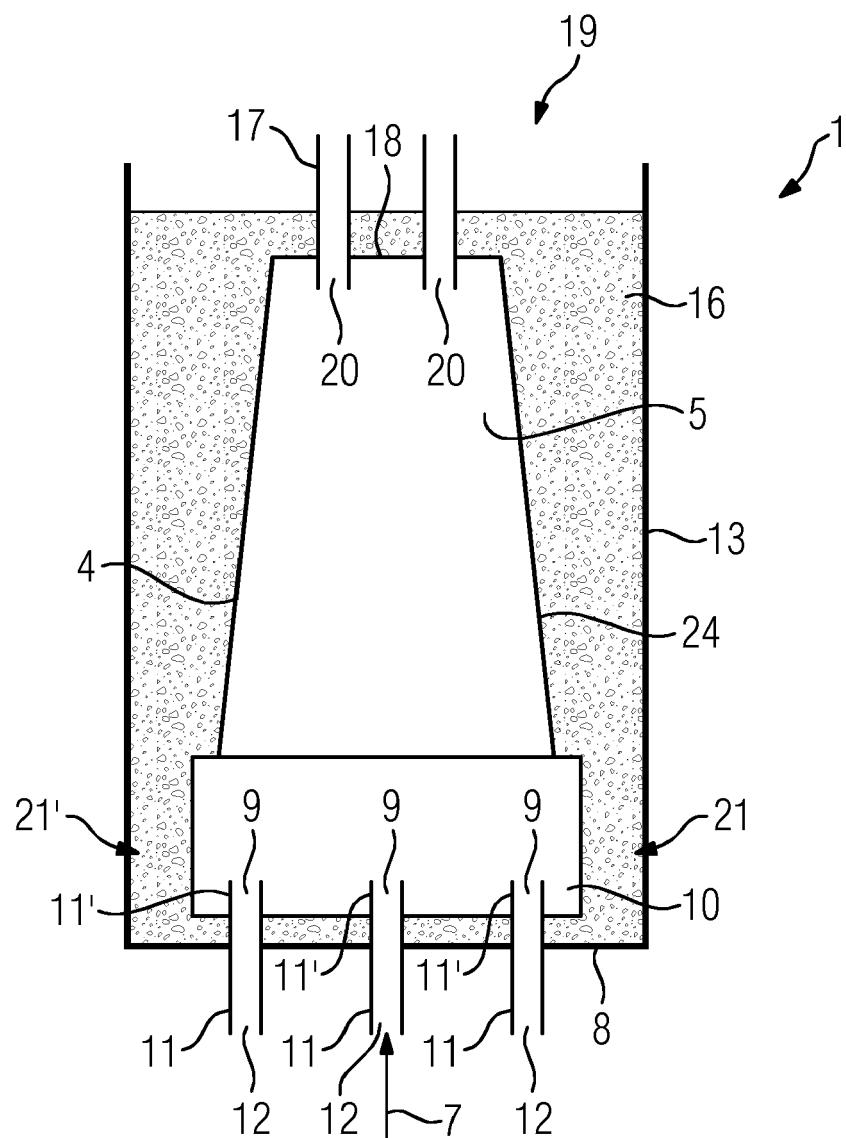
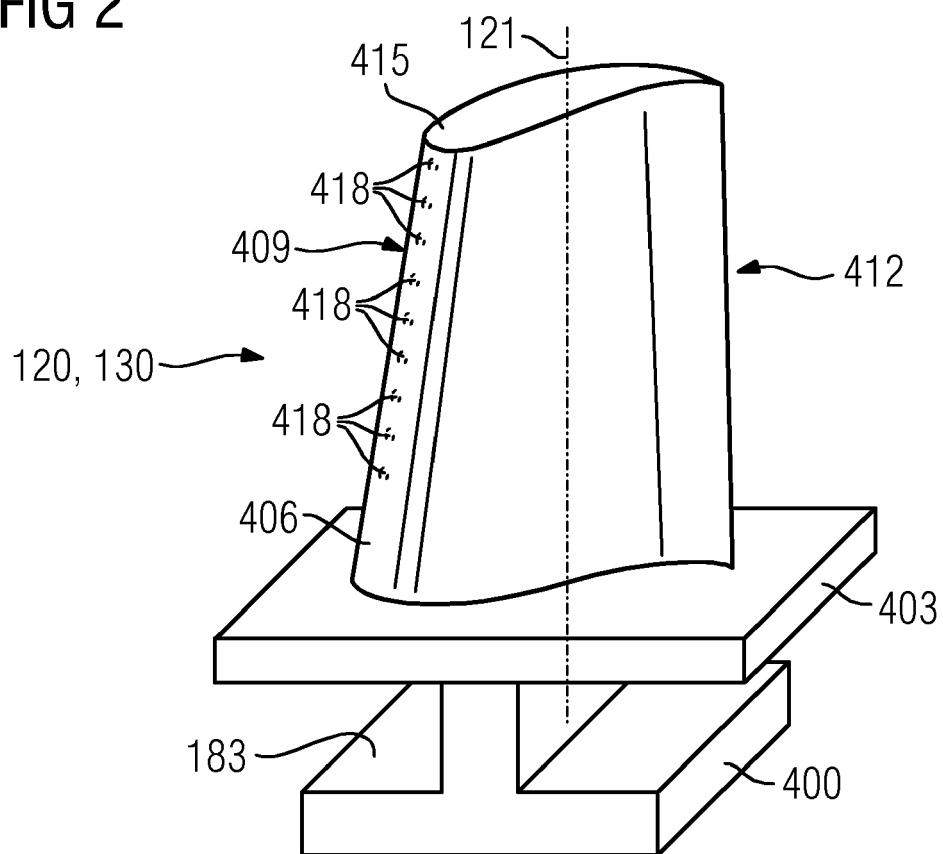


FIG 2



**FIG 3**

Werkstoff	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	B	Zr	Hf
<b>Ni-Basis-Feingusslegierungen</b>													
GTD 222	0.10	22.5	Rest	19.0		2.0	1.0		1.2	2.3	0.008		
IN 939	0.15	22.4	Rest	19.0		2.0	1.4	1.0	1.9	3.7	0.009	0.10	
IN 6203 DS	0.15	22.0	Rest	19.0		2.0	1.1	0.8	2.3	3.5	0.010	0.10	0.75
Udimet 500	0.10	18.0	Rest	18.5	4.0				2.9	2.9	0.006		0.05
IN 738 LC	0.10	16.0	Rest	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	3.4	3.4	0.010	0.10	
SC 16	<0.01	16.0	Rest		3.0		3.5		3.5	3.5	<0.005	<0.008	
Rene 80	0.17	14.0	Rest	9.5	4.0				3.0	5.0	0.015	0.03	
GTD 111	0.10	14.0	Rest	9.5	1.5	3.8	2.8		3.0	4.9	0.012	0.03	
GTD 111 DS													
IN 792 CC	0.08	12.5	Rest	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02	
IN 792 DS	0.08	12.5	Rest	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02	1.00
MAR M 002	0.15	9.0	Rest	10.0		10.0	2.5		5.5	1.5	0.015	0.05	1.50
MAR M 247 LC DS	0.07	8.1	Rest	9.2	0.5	9.5	3.2		5.6	0.7	0.015	0.02	1.40
CMSX-2	<.0006	8.0	Rest	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075	
CMSX-3	<.0006	8.0	Rest	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075	0.10
CMSX-4		6.0	Rest	10.0	0.6	6.0	6.0		5.6	1.0		Re=3.0	0.10
CMSX-6	<.015	10.0	Rest	5.0	3.0	<.10	2.0	<.10	4.9	4.8	<.003	<.0075	0.10
PWA 1480 SX	<.0006	10.0	Rest	5.0		4.0	12.0		5.0	1.5	<.0075	<.0075	
PWA 1483 SX	0.07	12.2	Rest	9.0	1.9	3.8	5.0		3.6	4.2	0.0001	0.002	
<b>Co-Basis-Feingusslegierungen</b>													
FSX 414	0.25	29.0	10	Rest		7.5					0.010		
X 45	0.25	25.0	10	Rest		8.0					0.010		
ECY 768	0.65	24.0	10	51.7		7.5	4.0		0.25	0.3	0.010	0.05	
MAR-M-509	0.65	24.5	11	Rest		7.5	4		0.3	0.3	0.010	0.60	
CM 247	0.07	8.3	Rest	10.0	0.5	9.5	3.2		5.5	0.7			1.5



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 12 19 3051

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	
X	EP 1 772 531 A1 (SIEMENS AG [DE]) 11. April 2007 (2007-04-11) * Absätze [0010] - [0015]; Ansprüche 1-8; Abbildungen 1,3 *	1-3,5	INV. C23C8/04
A	-----	4	C23C10/04 C23C10/06 C23C10/08
X	EP 1 076 111 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 14. Februar 2001 (2001-02-14) * Absätze [0025] - [0032]; Ansprüche 1-15; Abbildungen 5-13 *	1-5	C23C14/04 C23C16/04
A	-----	1-5	
A	EP 1 788 109 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 23. Mai 2007 (2007-05-23) * Ansprüche 1,9; Abbildung 1 *	1-5	
A	EP 1 403 395 A1 (GE AVIAT SERVICES OPERATION PT [SG]) 31. März 2004 (2004-03-31) * Ansprüche 1,6 *	1-5	
	-----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
2	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 18. Januar 2013	Prüfer Chalaftris, Georgios
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 Anmelde datum 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 12 19 3051

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.

18-01-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1772531	A1	11-04-2007	EP US	1772531 A1 2007089675 A1	11-04-2007 26-04-2007
EP 1076111	A2	14-02-2001	EP US US	1076111 A2 6332926 B1 2001055650 A1	14-02-2001 25-12-2001 27-12-2001
EP 1788109	A1	23-05-2007	CN EP JP SG US	1970832 A 1788109 A1 2007138941 A 132637 A1 2007116874 A1	30-05-2007 23-05-2007 07-06-2007 28-06-2007 24-05-2007
EP 1403395	A1	31-03-2004	BR CA DE DE EP JP JP SG US	0303896 A 2441490 A1 60300807 D1 60300807 T2 1403395 A1 4279104 B2 2004116529 A 108939 A1 2004062864 A1	08-09-2004 27-03-2004 14-07-2005 23-03-2006 31-03-2004 17-06-2009 15-04-2004 28-02-2005 01-04-2004

**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**

- EP 1204776 B1 [0031]
- EP 1306454 A [0031]
- EP 1319729 A1 [0031]
- WO 9967435 A [0031]
- WO 0044949 A [0031]
- US PS6024792 A [0037]
- EP 0892090 A1 [0037]
- EP 0486489 B1 [0038]
- EP 0786017 B1 [0038]
- EP 0412397 B1 [0038]
- EP 1306454 A1 [0038]