

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation⁴ :B32B 15/01, F16B 33/12, 33/14
C22C 21/00, 9/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 89/ 02365

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 23. März 1989 (23.03.89)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE88/00567

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 1988 (13.09.88)

(31) Prioritätsaktenzeichen: P 37 30 862.9

(32) Prioritätsdatum: 15. September 1987 (15.09.87)

(33) Prioritätsland: DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
GLYCO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS
GMBH [DE/DE]; Stielstrasse 11, D-6200 Wiesbaden
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HODES, Erich [DE/
DE]; Helgebornstr. 52, D-6365 Rosbach 3 (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu-
ropäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE
(europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB
(europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP,
LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent),
SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

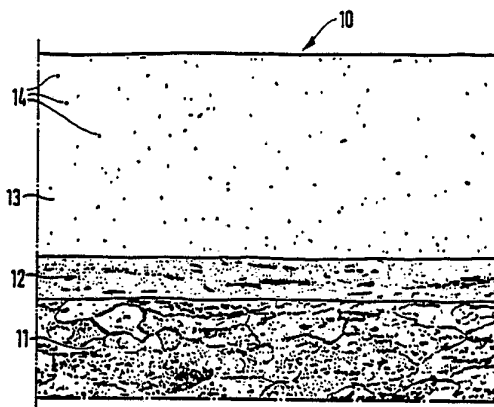
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: AMORPHOUS LAMINATED MATERIAL FOR SLIDING ELEMENTS

(54) Bezeichnung: AMORPHER GLEITELEMENTSCHICHTWERKSTOFF

(57) Abstract

A new laminated material has a functional layer (10), in particular sliding layer, of a material frozen in the amorphous state. This material frozen in the amorphous state can be a molecular alloy or a dispersion alloy. In the latter case, a metallic matrix (13) brought into and maintained in an amorphous state contains in the disperse state submicroscopically distributed globules of metallic material. This material finds particular application as sliding layer of sliding elements, since such slide bearing materials, both in molecular alloys and in dispersion alloys, present excellent sliding properties; their other essential properties are also considerably improved, when the material of the sliding layer (10) or at least the metallic matrix of the sliding (13) is frozen in the amorphous state. The production of such sliding layers is effected by casting and quenching a foil strip at cooling rates between 10^6 K/s and 10^9 K/s.



(57) Zusammenfassung

Es wird ein neuartiger Schichtwerkstoff geschaffen, der eine Funktionsschicht (10) insbesondere Gleitschicht aus in amorphem Zustand eingefrorenem Werkstoff aufweist. Der in amorphem Zustand eingefrorene Zustand kann eine echte Legierung oder eine Dispersionslegierung sein. Im letzteren Fall wird eine in amorphem Zustand gebrachte und gehaltene metallische Matrix geschaffen (13), in der der dispergierte metallische Werkstoff globular, submikroskopisch fein verteilt ist (14). Besondere Anwendung ergibt sich im Zusammenhang mit der Gleitschicht von Gleitelementen, da Gleitlagerwerkstoffe sowohl solche in Form echter Legierung als auch solche in Form von Dispersionslegierung besonders verbesserte Gleiteigenschaften aufweisen und auch im Hinblick auf andere in Verbindung mit Gleitelementen wesentlichen Eigenschaften erheblich verbessert werden, wenn der Werkstoff der Gleitschicht (10) oder zumindest der metallischen Matrix der Gleitschicht (13) in amorphem Zustand eingefroren ist. Die Herstellung solcher Gleitschichten erfolgt durch Giessen und Abschrecken eines Folienbandes mit Abkühlraten zwischen 10^6 K/s und 10^9 K/s.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Amorpher Gleitelementschichtwerkstoff.

Die Erfindung betrifft einen Schichtwerkstoff, insbesondere für die Herstellung von Gleitelementen, mit mindestens einer Trägerschicht und einer Funktionsschicht aus Metall-Legierung, insbesondere metallischer Dispersionslegierung. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von solchem Schichtwerkstoff.

Die bekannten Schichtwerkstoffe dieser Art weisen in der Funktionsschicht eine mehr oder weniger inhomogene Struktur auf, die in manchen Anwendungsfällen von solchem Schichtwerkstoff, insbesondere bei Gleitelementen, Nachteile bedingt. Diese Inhomogenität tritt bei Funktionsschichten aus echten metallischen Legierungen durch Kristallisationserscheinungen oder Rekristallisationserscheinungen ein. Noch wesentlich stärker und entsprechend nachteiliger tritt solche Inhomogenität in Funktionsschichten aus Dispersionslegierung auf. Da solche Dispersionslegierungen in der Regel aus metallischen Bestandteilen mit sehr stark unterschiedlicher Wichte gebildet sind, neigen die schwereren Anteile, beispielsweise Blei in Aluminium/Blei-Dispersionslegierungen, stark zur Seigerung. Es wurden deshalb bereits viele Wege eingeschlagen, um solche Dispersionslegierungen mit möglichst feiner und gleichmäßiger Verteilung des dispergierten Metallanteils in der metallischen Matrix auszustatten. Die hierzu unternommenen Versuche sind jedoch weitgehend fehlgeschlagen, so daß die bis heute bekannten Funktionsschichten aus Dispersionslegierung noch weit von

einer gleichmäßig feinen Verteilung der dispergierten Metallbestandteile und erst recht weit von einer homogenen Struktur entfernt sind. Bei Dispersionslegierungen, deren Bestandteile eine Mischungslücke aufweisen, werden diese Schwierigkeiten noch wesentlich größer, weil bei in dieser Mischungslücke liegender Temperatur des Schmelzgemisches bereits die Schmelze in getrennte Phasen der unterschiedlichen Mischungskomponenten zerfällt und - bedingt durch große Differenz in der Dichte bzw. Wichte der einzelnen Komponenten - in der geschmolzenen Legierung eine sehr rasche Entmischung und Koagulation auftreten.

Für die Herstellung von Funktionsschichten aus solchen Dispersionslegierungen ist beispielsweise aus DE-OS 31 37 752 die Bildung von Metallpulvern durch Zerstäuben eines Schmelzgemisches und Zusammensintern dieses Metallpulvers auf der Trägerschicht bekanntgeworden. Dieses Verfahren führt jedoch zu stark inhomogener Struktur der Funktionsschicht.

Es ist aus DE-AS 21 30 421 auch bereits ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundmetallstreifens bekannt, bei welchem geschmolzenes Aluminium durch eine Öffnung im Boden des Schmelztiegels hindurchtritt und geschmolzenes Blei in einem dünnen, fadenartigen Strom durch das geschmolzene Aluminium hindurch ebenfalls in die Bodenöffnung des Schmelztiegels geführt wird. Das in der Bodenöffnung des Schmelztiegels gebildete Schmelzgemisch von Aluminium und Blei wird dann mittels Gasstrahlen durchwirbelt und vermischt und auf die obere Oberfläche des vorbeigeführten Substrats geblasen. Eine auf diese Weise gebildete Funktionsschicht ist noch in

starkem Maße inhomogen, wobei die Bleiteilchen aufgrund ihrer sehr viel größeren Dichte dazu neigen, bei Auftreffen des durchwirbelten Stromes von Schmelzegemisch auf die Oberfläche des Substrats in starkem Maße zu seigern und zu koagulieren.

Bei einem aus DE-AS 22 63 268 bekannten Verfahren wird ein Schmelzegemisch aus Blei und Aluminium mittels eines in Art eines Saughebers ausgebildeten Rotors in Form feiner Teilchen seitlich abgeschleudert und an einer Prallwand abgeschleudert und an einer Prallwand abgeschreckt und zu schuppenförmigem Material verfestigt. Dieses schuppenförmige Material läßt sich aber nicht ohne Anwendung von Hitze und Druck zu einer geschlossenen Schicht vereinigen, wobei wiederum Entmischung in starkem Maße eintritt und zu starker Inhomogenität einer so gebildeten Funktionsschicht führt.

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, einen Schichtwerkstoff der eingangs genannten Art in einem einfachen, sicher und leicht durchführbaren Verfahren herzustellen und dabei die feine Verteilung der dispergierten Metallkomponente bis nahe heran an eine homogene Struktur der Funktionsschicht zu verbessern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß sich die Metall-Legierung der Funktionsschicht in amorphem Zustand befindet, bei Dispersionslegierung zumindest deren Matrixbestandteil amorph ist und der dispergierte Metallanteil global, submikroskopisch fein in der amorphen metallischen Matrix verteilt ist.

Durch die Erfindung wird die Funktionsschicht aufgrund des amorphen Zustandes ihres Werkstoffs mit wesentlich verbesserten Eigenschaften ausgestattet. Beispielsweise wird die Festigkeit der Funktionsschicht wesentlich
5 erhöht. Der Schermodul wird erheblich geringer als bei entsprechenden kristallinen Legierungen. Die Elastizität der Funktionsschicht wird wesentlich erhöht. Desgleichen wurden trotz extrem hoher Festigkeit auch die Duktilität und Zähigkeit der Funktionsschicht verbessert.
10 Alle diese verbesserten Eigenschaften kommen besonders zur Geltung, wenn die Funktionsschicht als Gleitschicht eingesetzt wird. In solchem Fall kommen unter vielen Möglichkeiten vor allem Gleitschichten aus Aluminium/ Blei-Dispersionslegierungen, beispielsweise
15 solche mit Bleianteil zwischen 8% und 40% Massenanteilen, oder auch Gleitschichten aus Bleibronze in Betracht. In jedem Fall ist dann der Bleianteil global in der jeweiligen Aluminiummatrix bzw. Kupfermatrix verteilt.

20 Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtwerkstoffs kommt ein Verfahren in Betracht, bei welchem eine Legierungsschmelze oder das Schmelzegemisch einer Dispersionslegierung mit der gewünschten Legierungszusammensetzung unter erhöhtem Druck zu einem Folienband ausgegossen und mit einer Abkühlgeschwindigkeit zwischen etwa 10^6 und etwa 10^9 K/s unter Erzielung des amorphen Zustandes - zumindest des Matrixbestandteils
25 im Fall einer Dispersionslegierung - abgeschreckt wird und bei dem das so gebildete Folienband unter Aufrechterhaltung des amorphen Zustandes seines metallischen Werkstoffs auf die Trägerschicht plattiert wird. Die Durchführung dieses Verfahrens kann beispielsweise
30

durch Aufspritzen eines feinen Strahles der Legierungsschmelze bzw. des Schmelzegemisches auf einen rotierenden, zwangsgekühlten Zylinder zur fortlaufenden Bildung eines Folienbandes durchgeführt werden, wobei die

5 Mantelfläche dieses Zylinders keine Bindung mit der Legierungsschmelze oder einem Bestandteil des Schmelzegemisches eingehen soll. Bei dieser Verfahrensweise wird allerdings nur die auf der Zylinderoberfläche liegende Seite des Folienbandes gekühlt. Man kann

10 jedoch auch - wenn erwünscht - die freiliegende Oberfläche des Folienbandes kühlen, beispielsweise mittels kalter Gasstrahlen oder gekühlter Walzen. Eine andere Herstellungsweise im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor daß das Folienband durch Einspritzen eines oder mehrerer paralleler feiner Strahlen der

15 Legierungsschmelze bzw. des Schmelzegemisches in einen Walzenspalt gebildet wird, wobei die Walzen gekühlt sind und an ihren Mantelflächen keine Bindung mit der Legierungsschmelze oder einem Bestandteil des Schmelzegemisches eingehen sollen.

20

Es hat sich herausgestellt, daß auf diese Weise Folienbänder von mehreren Zentimeter Breite und etwa 0,5 mm Dicke sicher und fortlaufend hergestellt werden können,

25 und zwar bevorzugt in einer fertigen Dicke der vorgesehenen Funktionsschicht. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich noch wesentlich verbessern, wenn man der Legierungsschmelze oder dem Schmelzegemisch einen oder mehrere Kristallisationshemmer (Glasbildner) in einer

30 Gesamtmenge zwischen etwa 0,2 bis 2,0 Gew.-% zumischt. Im Fall der Bildung einer Funktionsschicht mit Aluminium oder Kupfer als Hauptbestandteil kommen beispielsweise Silizium, Bor, Phosphor, Eisen, Kobalt, Titan einzeln oder in Gemisch als Kristallisationshemmer

35 (Glasbildner) in Betracht.

Die Verbindung des während des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildeten Folienbandes mit der Trägerschicht ist auf jeden Fall unter Aufrechterhaltung des amorphen Zustandes im Werkstoff des Folienbandes vorzunehmen.

5 Hierzu kommt ein Plattieren des Folienbandes auf die Trägerschicht mit Hilfe von Ultraschall-Schweißen oder Explosionsschweißen in Betracht. Besteht das auf diese Weise mit der Trägerschicht zu verbindende Folienband im wesentlichen aus Aluminium, so kann eine Zwischenfo-

10 lie aus Reinaluminium zwischen dem Folienband und der Trägerschicht eingebunden werden, um die Bindungsfestigkeit zu verbessern. Entsprechendes kann bei der Anbringung von Folienband mit Hauptbestandteil Kupfer unter Verwendung einer Zwischenfolie aus reinem Kupfer

15 in Betracht gezogen werden. Das Folienband kann aber auch durch Weichlöten auf der Trägerschicht befestigt werden. Gute Bindung des Folienbandes auf der Trägerschicht läßt sich auch durch Kleben erreichen, wobei

20 allerdings zur Sicherstellung der Wärmeleitung zwischen Funktionsschicht und Trägerschicht dem Kleber wärmeleitender, insbesondere metallischer Füllstoff, beispielsweise feines Silberpulver oder Kupferpulver, zugemischt werden sollte. Notfalls kann auch ein Walzplattieren zum Aufbringen des Folienbandes auf der Trägerschicht

25 in Betracht gezogen werden. In solchem Fall wird sich aber ein gewisser Kristallisationsvorgang während des walzplattierens in dem Folienband nicht vermeiden lassen. Wenn einerseits hohe Bindungsfestigkeit zwischen der Funktionsschicht und der Trägerschicht und

30 andererseits sichere Beibehaltung des amorphen Zustandes im Werkstoff der Funktionsschicht erwünscht sind, wird sich das Walzplattieren im allgemeinen weniger empfehlen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

5 Fig. 1 einen stark vergrößerten Teilschnitt aus einem erfindungsgemäßen Schichtwerkstoff einer Ausführungsform;

10 Fig. 2 einen stark vergrößerten Teilschnitt durch einen erfindungsgemäßen Schichtwerkstoff einer zweiten Ausführungsform;

15 Fig. 3 ein Schema für eine Herstellungsweise eines Folienbandes aus amorphem metallischem Material und

Fig. 4 ein Schema für eine abgewandelte Herstellungsweise für ein Folienband aus amorphem metallischem Material

20 Im Beispiel der Figur 1 handelt es sich um einen Schichtwerkstoff 10 mit Trägerschicht 11 aus Stahl und Funktionsschicht 13 als Gleitschicht aus Aluminium/Blei-Dispersionslegierung mit einem Bleigehalt von 8% Massenanteilen, 1% Massenanteilen Silizium als
25 Kristallisationshemmer, Rest Aluminium. Wie aus Figur 1 erkennbar, befinden sich in der amorphen Aluminiummatrix der Funktionsschicht 13 dispergierte Bleiteilchen 14 in globularer, submikroskopisch feiner Verteilung. Das Silizium ist als "Glasbildner" in der amorphen
30 Aluminiummatrix gelöst.

...

Im Beispiel der Figur 1 ist die Funktionsschicht 13 durch Ultraschallschweißen auf der Trägerschicht 11 angebracht. Zwischen der Funktionsschicht 13 und der Trägerschicht 11 ist in diesem Beispiel eine Bindungs-
5 vermittler-Schicht 12 aus Reinaluminium vorgesehen.

Im Beispiel der Figur 2 handelt es sich um einen Schichtwerkstoff 10, dessen Trägerschicht 11 aus Stahl besteht und der eine Funktionsschicht 13 aus Bleibronze
10 trägt. Die Funktionsschicht 13 enthält in diesem Beispiel eine amorphe Kupfermatrix und in dieser globular, submikroskopisch fein verteilt Bleiteilchen 15, von welchen überhaupt nur die größeren Bleiteilchen in der Darstellung der Figur 2 in Erscheinung treten, während
15 die große Menge der Bleiteilchen bei der in Figur 2 gewählten Vergrößerung nicht in Erscheinung treten. Vor allem zeigt Figur 2, daß in der amorphen Kupfermatrix die bisher für Bleibronze typische Kristallisation des Kupfers vermieden ist.

20 Im Beispiel der Figur 2 ist die Funktionsschicht 13 auf die Trägerschicht 11 aufgeklebt. Die in Figur 2 erkennbare Kleberschicht 16 enthält in diesem Beispiel wärmeleitende Kupferteilchen 17, die in Form eines feinen
25 Kupferpulvers dem Kleber beigemischt worden sind.

Für die Herstellung des Schichtwerkstoffs 10 wird zunächst ein Folienband 20 aus dem für die jeweilige Funktionsschicht 13 gewählten metallischen Werkstoff
30 gebildet. Dieser metallische Werkstoff kann je nach Zweck der Funktionsschicht ein mehr oder weniger reines Metall sein. Im allgemeinen wird man jedoch eine echte metallische Legierung oder eine metallische Dispersionslegierung als Werkstoff für die Funktionsschicht

wählen. Für Funktionsschichten 13, die als Gleitschichten an Gleitelementen dienen sollen, kommen beispielsweise an echten metallischen Legierungen, Blei/Zinn-Legierungen, Blei/Zinn/Kupfer-Legierungen, Blei/Zinn/Antimon-Legierungen usw. in Betracht. Ferner kommen in Betracht Dispersionslegierungen auf der Grundlage von Aluminium/Blei, Aluminium/Zinn, Aluminium/Wismut, Aluminium/Antimon, Kupfer/Blei, Kupfer/Eisen, Blei/Eisen und andere. Der jeweiligen echten metallischen Legierung oder metallischen Dispersionslegierung kann bevorzugt noch ein Kristallisationshemmer bzw. "Glasbildner" in einer Gesamtmenge zwischen etwa 0,2 bis 2,0 Gew.-% zugemischt werden. Je nach Art der metallischen Legierung bzw. metallischen Dispersionslegierung kommen hierfür Silizium, Bor, Phosphor, Eisen, Kobalt, Titan und andere in Betracht. Die Legierung bzw. die Dispersionslegierung wird aufgeschmolzen und in einen Tiegel 21 eingegeben, der an seinem unteren Ende einen Auslaß 22 für einen feinen Strahl 23 der Schmelze aufweist. Wie durch den Pfeil 24 angedeutet, wird dem Tiegel 21 von der Oberseite her ein unter Druck stehendes Gas zugeführt, das sich gegenüber der Schmelze inert verhält und sich auch möglichst wenig in der Schmelze löst. Der Tiegel 21 ist in den dargestellten Beispielen von einer Induktionsspule 25 umgeben, mit der die Schmelze auf einer vorher festgelegten Temperatur gehalten wird, bei der sie ausreichend flüssig ist, um durch den Auslaß 22 gepreßt zu werden und einen feinen Strahl 23 zu bilden. Sofern eine Dispersionslegierung zu verarbeiten ist, kann der Tiegel 21 zusätzlich Röhreinrichtungen oder Vibrations-einrichtungen aufweisen, die das Schmelzegemisch der Dispersionslegierung fortwährend intensiv durchmischen und in feiner Verteilung ihrer Mischungsbestandteile -

halten. Diese Mischeinrichtungen oder Vibrationseinrichtungen sind der Einfachheit halber in den Figuren 3 und 4 nicht dargestellt.

5 Der aus dem Tiegel nach unten ausgepreßte dünne Strahl
23 aus geschmolzener Legierung oder Schmelzegemisch
einer Dispersionslegierung trifft im Beispiel der Figur
3 mit einem spitzen Winkel ν auf die Oberfläche eines
stark zwangsgekühlten Zylinders 26. Der Winkel ν ist
10 dabei so gewählt, daß sich der Strahl 23 ohne seitliches
Abspritzen oder Zurückspritzen auf der Oberfläche
des Zylinders 26 sofort in Art eines schmalen Bandes
verteilt. Dieses Band wird folienartig dünn und auf der
Oberfläche des gekühlten Zylinders 26 sehr rasch zu dem
15 Folienband 20 abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt dabei in
erster Linie von dem Zylinder 26 her. Um jedoch auch
die freiliegende Seite des Folienbandes 20 intensiv zu
kühlen, ist im Beispiel der Figur 3 vorgesehen, daß
mittels einer Düsenanordnung 27 Strahlen 28 von kaltem
20 Gas oder kalter Flüssigkeit auf das Folienband 20
gelenkt werden. Nachdem das Folienband 20 eine vorher
festgelegte Strecke von dem Zylinder 26 mitgenommen
worden ist, wird es von diesem mittels eines messerartigen
Bandabnehmers 29 abgehoben. Die Abkühlgeschwin-
25 digkeit des Folienbandes 20 auf der gekühlten Walze 26
unter Mitwirkung der Kühlstrahlen 28 liegt oberhalb 10^6
 K/s bis zu etwa $10^9 K/s$. Dementsprechend ist eine echte
Legierung, die das Folienband 20 bildet, in amorphen
Zustand gehalten. Wird eine Dispersionslegierung mit
30 Mischungslücke ihrer Bestandteile verarbeitet, so
ergibt sich ein Folienband 20, in welchem der die
Matrix bildende Bestandteil der Dispersionslegierung
sich in amorphem Zustand befindet, während der in

dieser Matrix dispergierte Bestandteil globular, submikroskopisch fein in der Matrix verteilt ist

In der Arbeitsweise gemäß Figur 4 wird die Schmelze
5 einer für die Funktionsschicht 13 (Figuren 1 und 2)
vorgesehenen metallischen Legierung oder das Schmelze-
gemisch einer Dispersionslegierung in einen Tiegel 21
gegeben und in diesem entsprechend dem Pfeil 24 mittels
10 eines gasförmigen Medium unter Druck gesetzt. Der
Tiegel 21 läßt an seinem unteren Ende 22 die Schmelze
bzw. das Schmelzegemisch in einem Strahl in den Walzen-
spalt 30 zwischen zwei Walzen 31 und 32 eintreten.
Beide Walzen 31 und 32 sind stark zwangsgekühlt. Die
Weite des Walzenspaltes 30 ist entsprechend der ge
15 wünschten Dicke des herzustellenden Folienbandes 20
eingestellt. Wie in Figur 4 angedeutet, bildet sich vor
dem Walzenspalt 30 eine kleine Ansammlung von Schmelze
oder Schmelzegemisch, ohne daß an dieser Stelle eine
nennenswerte Verzögerung in der Überführung der Schmel-
20 ze bzw. des Schmelzegemisches vom Auslaß 22 des Tiegels
21 in den Walzenspalt 30 eintreten soll. Die beiden
Walzen 31 und 32 üben somit keine nennenswerte Druck-
wirkung auf das zu bildende Folienband aus sondern
lediglich eine gewisse glättende Wirkung an der Ober
25 fläche des entstehenden Folienbandes 20. Ferner wird
durch die kleine Materialansammlung am Walzenspalt 30
eine Verteilung der Schmelze bzw. des Schmelzegemisches
in axialer Richtung der Walzen 31 und 32 vorgenommen,
so daß auch Folienbänder größerer Breite als im Bei-
30 spiel nach Figur 3 herstellbar sind. Um dieses axiale
Verteilen der Schmelze bzw. des Schmelzegemisches längs
des Walzenspaltes 30 zu erleichtern, ist der Tiegel 21
in einer Schräglage mit dem Winkel θ angeordnet, um auf

...

diese Weise die im Tiegel 21 unter Druck gesetzte Schmelze bzw. das Schmelzegemisch direkt in den Walzenspalt 30 zu spritzen.

5 Die Oberflächen der Walzen 31 und 32 sind so gestaltet, daß sie praktisch keine Bindung mit der geschmolzenen Legierung oder einem Legierungsbestandteile oder einem der Bestandteile einer zu verarbeitenden Dispersionslegierung eingehen. Um das im Walzenspalt 30 gebildete
10 Folienband auf der Oberfläche der Walze 31 zu halten, ist der oberen Walze 32 ein Bandabnehmer 33 zugeordnet. Um das am Ausgang des Walzenspaltes 30 auf der Oberfläche der Walze 31 verbleibende Folienband auf der nunmehr freigelegten Oberfläche zu kühlen, ist zunächst
15 eine Kühldüse 34 vorgesehen, die einen Strahl von kaltem gasförmigem oder flüssigem Medium gegen den Ausgang des Walzenspaltes 30 richtet. Die auf der Oberfläche der Walze 31 verbleibende Seite des Folienbandes 20 wird weiterhin durch die Kühlwalze 31 ge
20 kühlt.

Der Kühlwalze 31 ist eine dritte Kühlwalze 35 gegenübergestellt, die stark zwangsgekühlt ist und das Folienband 20 an der von der Walze 32 und dem Kühlmit
25 telstrahl aus der Düse 34 abgeschreckten Seite weiter zu kühlen. Hinter der dritten Kühlwalze 35 ist noch eine vierte Kühlwalze 36 vorgesehen, die das Folienband von der Walze 31 übernimmt. Hierzu ist der Walze 31 ein Bandabnehmer 37 zugeordnet. Um eine wirksame Auflage
30 des Folienbandes 20 auf der Oberfläche der vierten Kühlwalze 36 zu erzwingen, ist eine ebenfalls gekühlte Andrückwalze 38 der vierten Kühlwalze 36 gegenübergestellt. Von der vierten Kühlwalze 36 wird dann das

Folienband 20 mittels eines Bandabnehmers 39 abgenommen. Weitere Kühlwalzen sind bei 34' und 34" angedeutet.

- 5 Gegenüber der Arbeitsweise nach Figur 3 ist in dem
Beispiel gemäß Figur 4 eine noch weitere Intensivierung
des Kühlvorganges vorgenommen, so daß am Folienband
Kühlraten in der Größe zwischen 10^8 K/s bis 10^9 K/s
erzielt werden. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit,
10 auch Folienbänder größerer Dicke, beispielsweise von
0,5 mm Dicke herzustellen und auf ihrer gesamten Dicke
so intensiv abzustecken, daß der amorphe Zustand des
metallischen Werkstoffs während des Kühlvorganges
eingefroren wird. Schließlich bietet die Arbeitsweise
15 nach Figur 4 auch die Möglichkeit zur Herstellung
breiterer Folienbänder, insbesondere bei Anordnung
mehrerer Tiegel 21 nebeneinander längs des Walzenspal-
tes 30.
- 20 Das nach einer der Arbeitsweisen gemäß Figur 3 oder
Figur 4 hergestellte Folienband wird dann auf eine
Trägerschicht kaschiert, entweder durch Ultraschall-
schweißen oder Explosionsschweißen, wobei eine entspre-
chende Reinmetall-Folie 12 zwischen der jeweiligen
25 Trägerschicht 11 und der Funktionsschicht 13 (Figur 1)
einzulegen ist, beispielsweise eine Folie aus Reinalu-
minium oder eine Folie aus reinem Kupfer. Es ist auch
möglich, insbesondere im Falle von Funktionsschichten
13 auf Kupfer-Basis, die in der oben beschriebenen
30 Weise hergestellte Folienbahn durch Weichlöten auf dem
Träger, beispielsweise einem vorher auf der die Funkti-
onsschicht aufnehmenden Seite verkupferten Stahlband zu

...

befestigen. Es kommen auch Klebeverbindungen in Betracht, wie sie oben in Verbindung mit Figur 2 erläutert sind. Sofern daran gedacht ist, ein die Funktionsschicht 13 (Figur 1 und 2) bildendes Folienband 20 durch Walzplattieren auf einem Träger anzubringen, ist eine solche Verbindungsweise mit größter Vorsicht durchzuführen, damit nicht durch die Wirkung erhöhter Temperatur und erhöhten Druckes eine Rekristallisation in dem Folienband 20 bzw. der Funktionsschicht 13 eintritt.

B e z u g s z e i c h e n l i s t e

- 10 Schichtwerkstoff
- 11 Trägerschicht
- 12 Bindungsvermittler-Schicht
- 13 Funktionsschicht
- 14 Bleiteilchen
- 15 Bleiteilchen
- 16 Kleberschicht
- 17 Kupferteilchen
- 20 Folienband
- 21 Tiegel
- 22 Auslaß
- 23 Strahl (geschmolzene Legierung/Schmelzgemisch)
- 24 Pfeil
- 25 Induktionsspule
- 26 Zylinder
- 27 Düsenanordnung
- 28 Strahlen (Kaltes Gas/kalte Flüssigkeit)
- 30 Walzenspalt
- 31 Walze
- 32 Walze
- 33 Bandabnehmer
- 34 Kühldüse
- 35 Kühlwalze
- 36 Kühlwalze
- 37 Bandabnehmer
- 38 Abdrückwalze
- 39 Bandabnehmer

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Schichtwerkstoff, insbesondere für die Herstellung von Gleitelementen mit zumindest einer Trägerschicht und einer Funktionsschicht aus Metall-Legierung, insbesondere metallischer Dispersionslegierung, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Metall-Legierung der Funktionsschicht (13) in amorphem Zustand befindet - bei Dispersionslegierung zumindest deren metallischer Matrix-Bestandteil amorph - und der dispergierte Metallanteil globular, submikroskopisch fein in der amorphen metallischen Matrix verteilt ist.
- 2) Schichtwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (13) als Gleitschicht aus Aluminium/Blei-Dispersionslegierung gebildet ist, deren Bleianteil zwischen 8% und 40% Massenanteil beträgt und globular in der amorphen Aluminium-Matrix verteilt ist.

- 3) Schichtwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (13) als Gleitschicht aus Bleibronze gebildet ist, deren Bleianteil globular in der amorphen Kupfermatrix verteilt ist.
- 5
- 4) Schichtwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall-Legierung der Funktionsschicht (13) bzw. deren Matrix einen oder mehrere der Legierungsbestandteile Silizium, Bor, Phosphor, Eisen, Kobalt, Titan in einer Gesamtmenge zwischen 0,2 und 2,0 Gew.-% als Kristallisationshemmer (Glasbildner) enthält.
- 10
- 5) Schichtwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (13) durch Ultraschall-Schweißen oder Explosions-Schweißen auf der Trägerschicht (11) befestigt ist.
- 15
- 6) Schichtwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (13) Aluminium als wesentlichen metallischen Bestandteil enthält und zwischen der Funktionsschicht (13) und der Trägerschicht (11) eine Bindungsvermittler-Schicht (12) aus Reinaluminium vorgesehen ist.
- 20
- 7) Schichtwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (13) auf die Trägerschicht (11) aufgeklebt ist und die Kleberschicht (14) wärmeleitenden Füllstoff (17), beispielsweise feines Silberpulver oder feines Kupferpulver, enthält.
- 25
- 30
- ...

- 8) Schichtwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht (13) auf die Trägerschicht (11) weich aufgelötet ist.
- 5 9) Verfahren zum Herstellen von Schichtwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Legierungsschmelze oder das Schmelzegemisch einer Dispersionslegierung mit der gewünschten Legierungszusammensetzung unter erhöhtem Druck zu einem
10 Folienband ausgegossen und mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen etwa 10^6 und etwa 10^9 K/s unter Aufrechterhaltung des amorphen Zustandes - zumindest des Matrix-Bestandteiles im Fall einer Dispersionslegierung - abgeschreckt wird und daß das
15 so gebildete Folienband unter Aufrechterhaltung des amorphen Zustandes seines Werkstoffs auf die Trägerschicht plattiert wird.
- 20 10) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Funktionsschicht aus einer Dispersionslegierung mit Mischungslücke, beispielsweise einer Dispersionslegierung auf der Grundlage Al-Pb, Al-Sn, Al-Bi, Al-Sb, Cu-Pb, Cu-Fe, Pb-Fe, gebildet und das Schmelzegemisch dieser Dispersionslegierung zum Ausgießen
25 unter erhöhtem Druck auf eine oberhalb der Mischungslücke der Bestandteile der Dispersionslegierung liegende Temperatur erhitzt oder durch fortwährendes intensives Mischen in feiner Verteilung ihrer Mischungbestandteile gehalten wird.
- 30 11) Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Legierung oder dem Schmelzegemisch einer Dispersionslegierung ein oder mehrere Kristallisationshemmer (Glasbildner) in einer Gesamtmenge
35 zwischen etwa 0,2 bis 2,0 Gew.-% zugemischt wird.

- 12) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß einer oder mehrere der Stoffe Silizium, Bor, Phosphor, Eisen Kobalt, Titan als Kristillisationshemmer (Glasbildner) eingesetzt wird.
- 5
- 13) Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband durch Aufspritzen eines feinen Strahles der Legierungsschmelze oder des Schmelzege-
mischer auf einen rotierenden, zwangsgekühlten Zylinder fortlaufend gebildet wird, dessen Mantelwandung aus mit der Legierungsschmelze bzw. dem Schmelzege-
10 misch und einem seiner Bestandteile nicht bindenden Werkstoff hoher Wärmeleitfähigkeit besteht.
- 15
- 14) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband während seiner Bildung auf dem gekühlten Zylinder auch auf seiner freien Oberfläche gekühlt wird, beispielsweise mittels kalten Gasstrahlen oder gekühlter Walzen.
- 20
- 15) Verfahren nach Anspruch 9, oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband durch Einspritzen eines oder mehrerer paralleler feiner Strahlen der Legierungsschmelze oder des Schmelzegegischer in einen
25 Walzenspalt gebildet wird, wobei die Walzen gekühlt, mit nicht mit der Legierungsschmelze bzw. dem Schmelzegegischer und einem seiner Bestandteile bindender Oberfläche ausgestattet ist und eine Mantelwandung aus Werkstoff hoher Wärmeleitfähigkeit aufweist.
- ...

- 5
- 16) Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband bereits bei seiner Herstellung in der fertigen Dicke der Funktionsschicht, beispielsweise von 0,5 mm, erzeugt wird.
- 10
- 17) Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband mit Hilfe von Ultraschall-Schweißen auf die Trägerschicht plattiert wird.
- 15
- 18) Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband mittels Explosionsschweißen auf der Trägerschicht befestigt wird.
- 20
- 19) Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Folienband aus Legierung mit Aluminium als Hauptbestandteil, beispielsweise Aluminium/Blei-Dispersionslegierung oder Aluminium/Zinn-Dispersionslegierung für die Bildung der Funktionsschicht eingesetzt wird und eine Reinaluminium-Zwischenfolie zwischen der Trägerschicht und dem die Funktionsschicht bildenden Folienband eingebunden wird.
- 25
- 20) Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband durch Weichlöten auf der Trägerschicht befestigt wird.
- 30
- 21) Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienband auf die Trägerschicht geklebt wird, wobei dem Kleber wärmeleitender, insbesondere metallischer Füllstoff, beispielsweise feines Silberpulver oder feines Kupferpulver, zugemischt wird.

Fig. 1

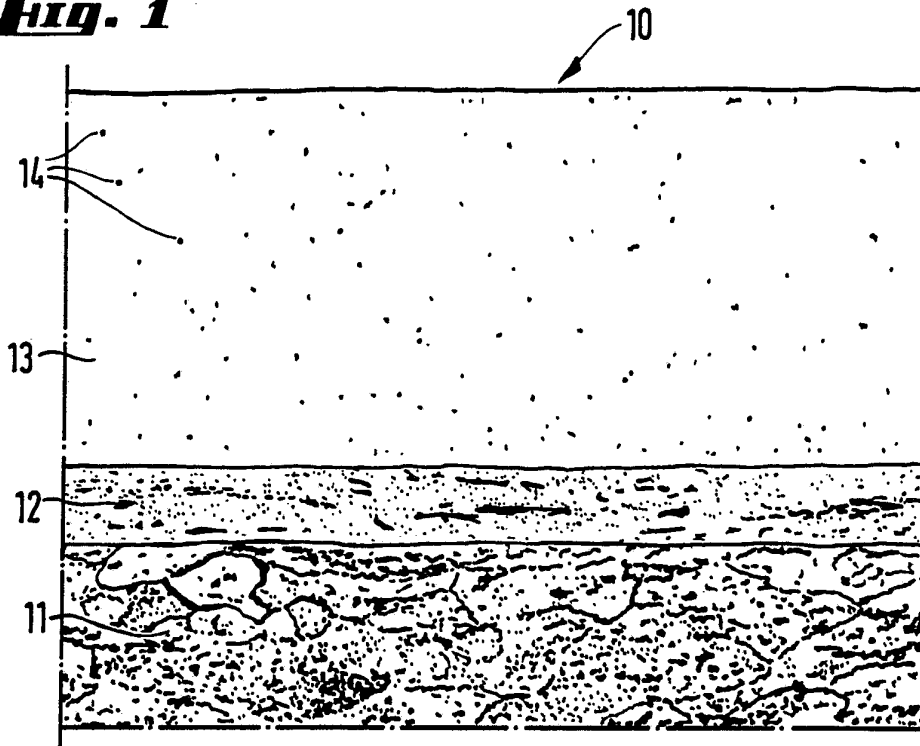
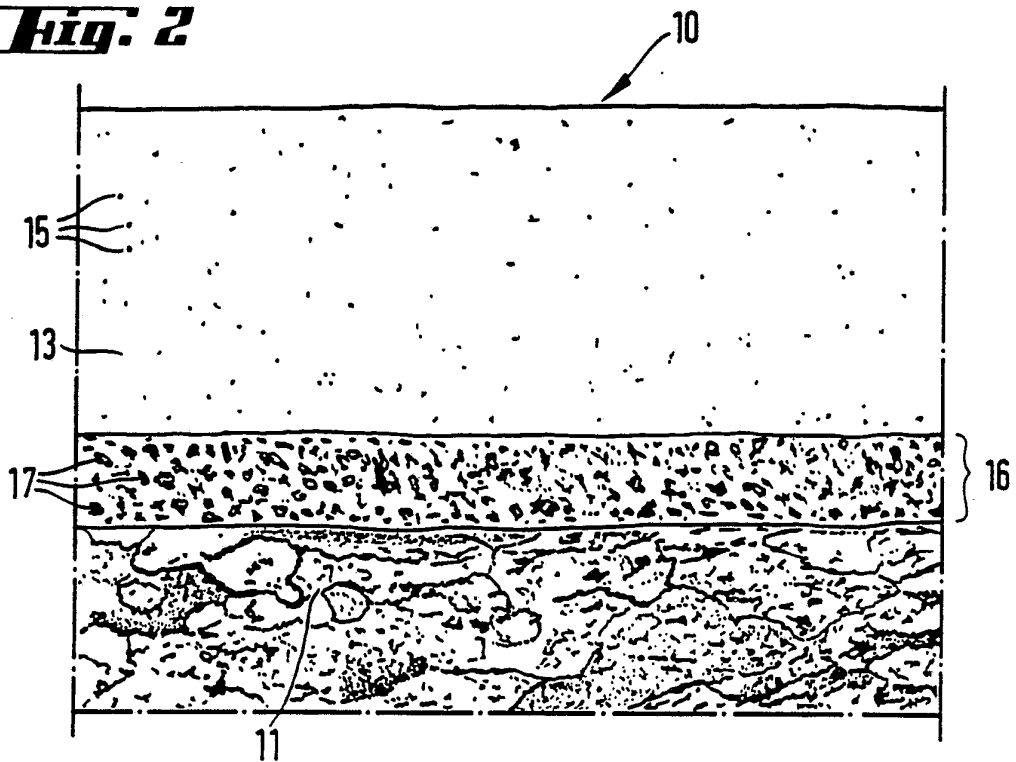


Fig. 2



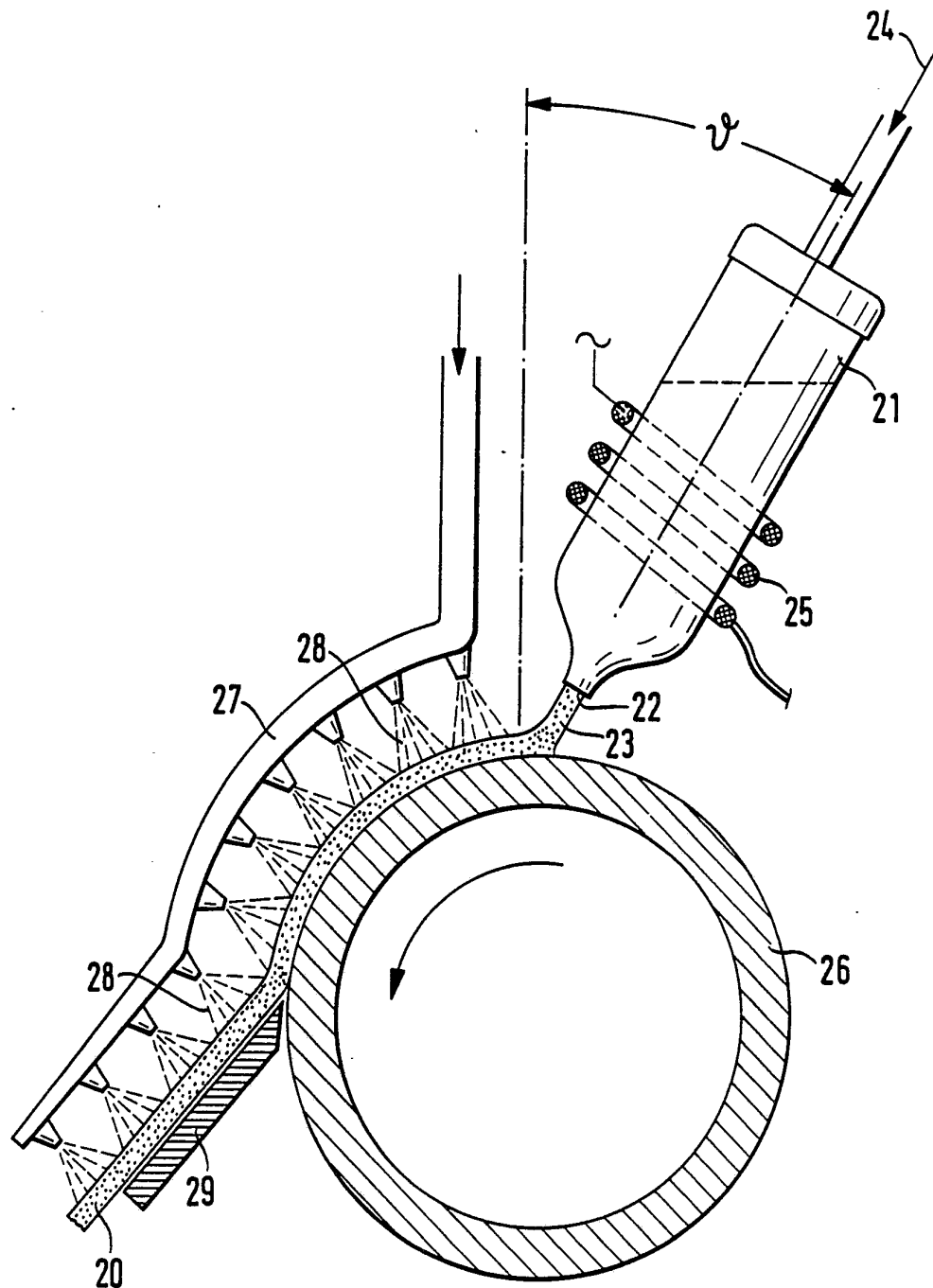


Fig. 3

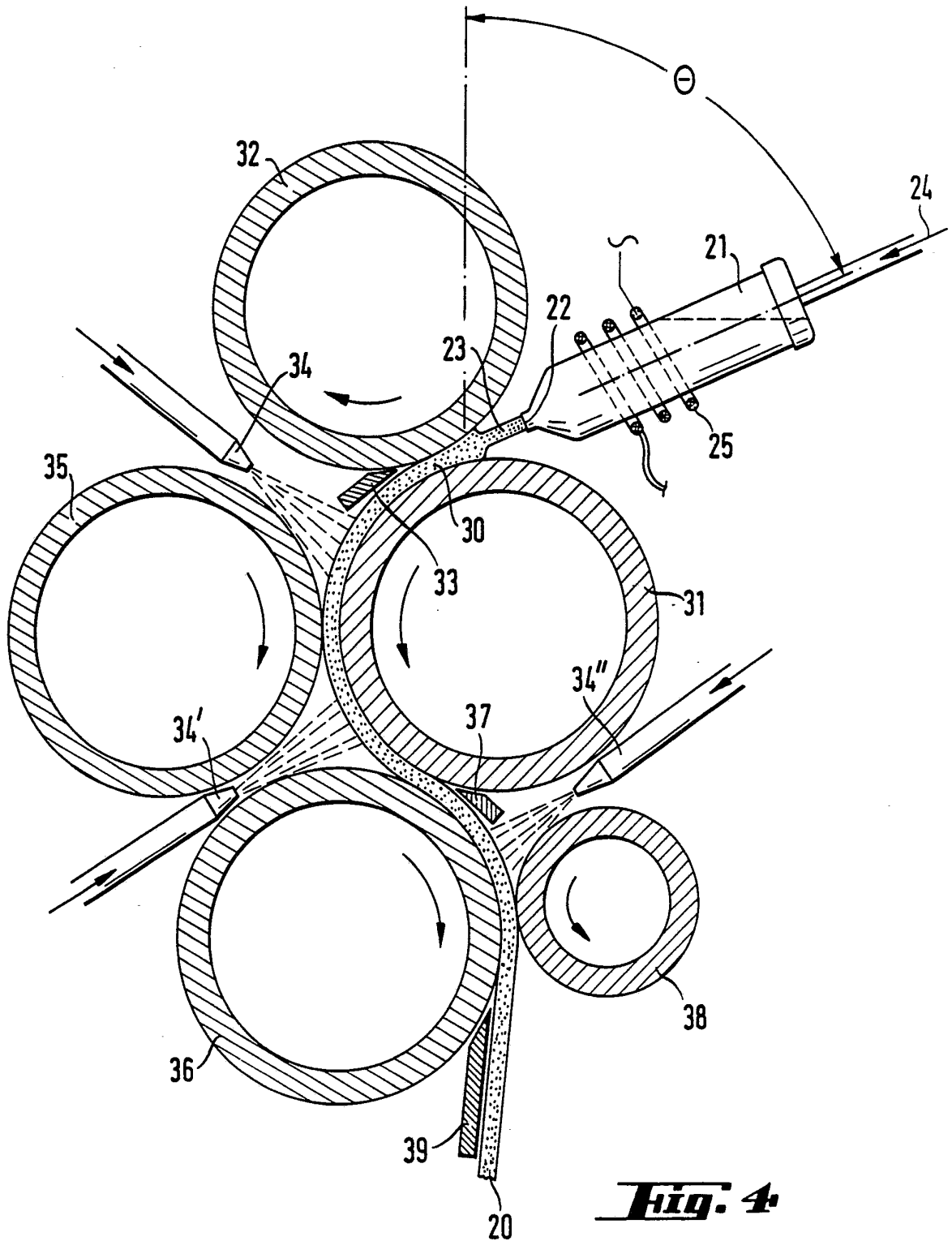


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 88/00567

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ B32B 15/01;F16B 33/12;F16B 33/14;C22C 21/00;C22C 9/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	C22C;B32B;F16C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	WO, A, 84/04899 (DRESSER INDUSTRIES INC.) 20 December 1984 see claims 1-3, 20-23;page 14,lines 10-29;page 6, lines 13-29 --	1,5,7-9, 13,20,21
A	EP, A, 0176700 (VACUUMSCHMELZE GmbH) 9 April 1986 see abstract --	1
A	DE, A, 1558696 (E. VADERS) 10 December 1970 see claim 1 --	2,4
A	DE, B, 1258104 (E. VADERS) 4 January 1968 see claim 6 --	3
A	Patent Abstracts of Japan,vol. 10,Nr. 249 (M-511) (2305), 27 August 1986, & JP, A, 6179023 (TAIHO KOGYO CO. LTD) 22 April 1986 --	6
A	FR, A, 2211533 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS GmbH) 19 July 1974 ./.	1,2
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 25 November 1988 (25.11.88)		Date of Mailing of this International Search Report 8 December 1988 (08.12.88)
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
	<p>see claims 1,2 (cited in the application)</p> <p style="text-align: center;">--</p> <p>A EP, A, 0035037 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO. LTD) 9 September 1981 see page 12, line 17 - page 14, line 8; figures 2,3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>13,14</p>

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.


DE 8800567
SA 24067

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 01/12/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A- 8404899	20-12-84	AU-A- 3012384	04-01-85
		EP-A- 0147434	10-07-85
		JP-T- 60501550	19-09-85
		US-A- 4743513	10-05-88
		CA-A- 1241554	06-09-88
EP-A- 0176700	09-04-86	DE-A- 3432209	13-03-86
DE-A- 1558696	10-12-70		
DE-B- 1258104			
FR-A- 2211533	19-07-74	DE-A- 2263268	04-07-74
		AT-B- 328757	12-04-76
		GB-A- 1454909	10-11-76
EP-A- 0035037	09-09-81	WO-A- 8002620	27-11-80
		JP-A- 55152155	27-11-80
		US-A- 4337087	29-06-82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 88/00567

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4. B 32 B 15/01; F 16 B 33/12; F 16 B 33/14; C 22 C 21/00; C 22 C 9/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 22 C; B 32 B; F 16 C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	WO, A, 84/04899 (DRESSER INDUSTRIES INC.) 20. Dezember 1984 siehe Ansprüche 1-3, 20-23; Seite 14, Zeilen 10-29; Seite 6, Zeilen 13-29 --	1, 5, 7-9, 13; 20, 21
A	EP, A, 0176700 (VACUUMSCHMELZE GmbH) 9. April 1986 siehe Zusammenfassung --	1
A	DE, A, 1558696 (E. VADERS) 10. Dezember 1970 siehe Anspruch 1 --	2, 4
A	DE, B, 1258104 (E. VADERS) 4. Januar 1968 siehe Anspruch 6 --	3
A	Patent Abstracts of Japan, Band 10, Nr. 249 (M-511)(2305), 27. August 1986, ./.	6
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
25. November 1988		8 DEC 1988
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 P.C.G. VAN DER PUTTEN

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	& JP, A, 6179023 (TAIHO KOGYO CO. LTD) 22. April 1986 --	
A	FR, A, 2211533 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN & LOOS GmbH) 19. Juli 1974 siehe Ansprüche 1,2 in der Anmeldung erwähnt --	1,2
A	EP, A, 0035037 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO. LTD) 9. September 1981 siehe Seite 12, Zeile 17 - Seite 14, Zeile 8; Figuren 2,3 -----	13,14

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 8800567
 SA 24067

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/12/88
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A- 8404899	20-12-84	AU-A- 3012384	04-01-85
		EP-A- 0147434	10-07-85
		JP-T- 60501550	19-09-85
		US-A- 4743513	10-05-88
		CA-A- 1241554	06-09-88
EP-A- 0176700	09-04-86	DE-A- 3432209	13-03-86
DE-A- 1558696	10-12-70	Keine	
DE-B- 1258104		Keine	
FR-A- 2211533	19-07-74	DE-A- 2263268	04-07-74
		AT-B- 328757	12-04-76
		GB-A- 1454909	10-11-76
EP-A- 0035037	09-09-81	WO-A- 8002620	27-11-80
		JP-A- 55152155	27-11-80
		US-A- 4337087	29-06-82

EPO FORM P0473