(11) Veröffentlichungsnummer:

0 200 126

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86105433.6

(22) Anmeldetag: 19.04.86

(5) Int. Cl.⁴: **H 01 C 7/10** H 01 C 17/30

(30) Priorität: 29.04.85 CH 1808/85

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.11.86 Patentblatt 86/45

(84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI SE

(71) Anmelder: BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie. Haselstrasse CH-5401 Baden(CH)

(72) Erfinder: Osman, Maged A., Dr. Lerchenrain 1 CH-8046 Zürich(CH)

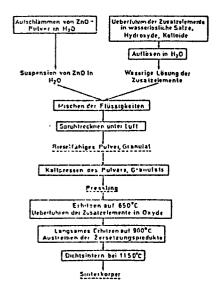
(72) Erfinder: Perkins, Roger, Dr. Steinstrasse 20a CH-5406 Baden-Rütihof(CH).

(72) Erfinder: Schmückle, Friedrich, Dr. Kornweg 2 CH-5507 Mellingen(CH)

(72) Erfinder: Schüler, Claus, Dr. Gemeindestrasse 4 CH-8967 Widen(CH)

(54) Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen keramischen Widerstandes auf der Basis von ZnO und nach dem Verfahren hergestellter Widerstand.

(57) Ein spannungsabhängiger keramischer Widerstand (Varistor) auf ZnO-Basis mit weiteren, meist in oxydischer Form vorliegenden Zusatzelementen wird hergestellt, indem einer Aufschlämmung von ZnO-Pulver in H₂O die Zusatzelemente als chemische Stoffe in Form von wässrigen, unter sich verträglichen, sich nicht entmischenden Lösungen organischer Salze, Säuren, Komplexverbindungen und oder Kolloide zugegeben, die so gebildete Suspension wässerige Lösung unter Luft in einem Sprühtrockner getrocknet, das auf diese Weise erzeugte rieselfähige Pulver Granulat zu einem Körper gepresst und der Pressling einer Wärmebehandlung zwecks Zersetzung der organischen Substanzen, Ueberführung in Oxyde, Austreibung der Zersetzungsprodukte und abschlies-sender Sinterung durch sukzessive Erwärmung auf 650°C, 900°C und 1100 bis 1300 C unterworfen wird. Als wasserlösliche chemische Substanzen werden vorzugsweise organische Salze wie Formiate, Azetate, Lactate, Tartrate, Zitrate, Ammonzitrate, Ammontartrate verwendet. Als weitere Zutaten dienen Ammoniak, Hydroxycarbonsäureammonium-salze, organische Amine, Ammoniumtetraborat, Ammoniumdichromat, Ammoniumsilicotungstat, Oligokieselsäure und Siliziumhydroxyd-Sol.



43/85

29.4.85

- 1 -

Br/dh

Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen keramischen Widerstandes auf der Basis von ZnO und nach dem Verfahren hergestellter Widerstand

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen keramischen Widerstandes auf der Basis von ZnO nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und einem nach dem Verfahren hergestellten Widerstand nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 7.

5

10

15

Spannungsabhängige Widerstände (Varistoren) auf der Basis von vorwiegend ZnO enthaltenden keramischen Sinterkörpern sind in zahlreichen Varianten bekannt. Ihre elektrischen Eigenschaften werden vornehmlich durch die meistens als Oxyde vorliegenden Zusatzelemente – darunter vorab Metalloxyde – bestimmt. Diese Zusätze sind in Mengen von einem Tausendstel bis zu einigen Mol-Prozenten vorhanden und müssen in der ZnO-Matrix homogen verteilt sein.

Die zurzeit üblichen Herstellungsverfahren gehen in der Regel von pulverförmigen Metalloxyden aus. Dabei spielt die Homogenität der Stoffe, angefangen bei der Pulver5

43/85

mischung, über den Pressling bis zum fertigen Sinterkörper eine entscheidende Rolle. Die Verfahren sehen ein homogenes Mischen und Mahlen unter Zuhilfenahme von Trägerflüssigkeiten, meist als wässrige Suspension vor (Vergl. z.B. EP-A-O 115 149; EP-A-O 115 050; EP-B-O 029 749).

Die auf diese Art und Weise durch Mischen und Mahlen von Pulvern und anschliessendem Pressen und Sintern herqestellten ZnO-Varistoren leiden allgemein unter dem 10 Mangel genügender Homogenität der Sinterkörper. Es ist praktisch nicht möglich, die mitunter in äusserst kleiner Menge enthaltenen Zusätze gleichmässig in den ZnO-Kristalliten bzw. den Korngrenzen zu verteilen. Entmischungsvorgänge während des Fabrikationsprozesses, Bildung un-15 erwünschter Phasen durch Verunreinigungen aus Abrieb während Mahlprozessen, etc. verschlechtern des weiteren die physikalischen Eigenschaften derartig hergestellter Varistoren. Eine exakte Reproduzierbarkeit ist deshalb mit diesen herkömmlichen Methoden praktisch kaum zu er-20 reichen.

Es ist schon vorgeschlagen worden, statt von aus den gewünschten Komponenten zusammengesetzten Oxydpulvern auszugehen, zunächst geeignete, die Elemente in Form von wässrigen Lösungen anorganischer Salze zu verwenden, 25 und durch gemeinsame Fällung der Salze als Hydroxyde eine homogenere Mischung aller Komponenten zu erzielen (Vergl. z.B. EP-A-O 097 923). Anschliessend wird das ausgefällte Hydroxyd ins entsprechende Oxyd übergeführt und das anfallende Pulver muss ebenfalls gemahlen und 30 gesiebt werden. Doch haben derartige Versuche auch nicht zum beabsichtigten Ziel höchstmöglicher, bis in den feinsten Bereich einzelner Kristallite und deren Korngrenzen reichender Homogenität der Zusammensetzung geführt. Nach-

teilig sind ausserdem Verunreinigungen durch schwer entfernbare, anorganische Säurereste wie Cl $^-$, SO $_4^{\ 2^-}$, PO $_4^{\ 3^-}$ u.ä.

Es besteht daher ein grosses Bedürfnis nach neuen und vollkommenen Herstellungsverfahren für ZnO-Varistoren, um deren an sich hervorragende elektrische Eigenschaften besser industriell nutzen zu können.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen keramischen
10 Widerstandes sowie einen danach hergestellten Widerstand auf der Basis von ZnO und zusätzlicher Oxyde anzugeben, das zu möglichst homogenen, in der Zusammensetzung und Konzentration der verschiedenen Komponenten reproduzierbaren Sinterkörpern führt und sich insbesondere für eine gezielte und kontrollierte Massenfertigung eignet.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 und des Anspruchs 7_ angegebenen Merk-male gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch eine 20 Figur näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt die Figur ein Fliessdiagramm des Verfahrens in Blockdarstellung. Die Figur bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Der Kern der Erfindung besteht darin, dass einer Auf25 schlämmung von ZnO-Pulver die Zusatzelemente (Dotierstoffe) in Form wasserlöslicher organischer Salze beigemischt werden. Zahlreiche Metallsalze der einfachen
organischen Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure,
Propionsäure, usw. sind wasserlöslich. Die einfachen

Salze einiger wichtigen Elemente sind aber unlöslich in Wasser. Dieses Problem kann durch Verwendung von Salzen bzw. Halbsalzen oder Mischsalzen (NH $_{\Delta}$) der Di-, Triund Tetra-Carbonsäuren umgangen werden. Hydroxycarbonsäuren (z.B. Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure) sind für diesen Zweck am geeignetsten, nach dem Prinzip "gleich löst gleich". NH₃ und organische Amine (z.B. Hexamethylentetramin) bilden wasserlösliche Komplexe, bzw. Additionsverbindungen mit den organischen Metallsalzen, welche 10 auch für diesen Zweck geeignet sind. Die Zugabe eines Ammoniumsalzes der erwähnten Hydroxycarbonsäuren erhöht oft die Löslichkeit der einfachen organischen Metallsalze. Einige der Zusatzelemente sind ferner befähigt, Säuren zu bilden (z.B. Bor, Chrom, Silizium), deren Ammoniumsalze wasserlöslich sind und verwendet werden können. Niederalkyl-Ester, z.B. Methyl und Aethyl-Ester von Oligo-orthokieselsäure sind wasserlöslich und können everwendet werden, um die Keramik mit Si zu dotieren. Der Suspension von ZnO in der wässrigen Lösung, die alle 20 Zusatzelemente enthält, wird das Wasser durch Sprühtrocknen entzogen. Dabei wird die Suspension zu einem Strahl feiner Tröpfchen zerstäubt in einem Strom heisser Luft. Das Wasser verdampft ausserordentlich rasch, und die in einem Tröpfchen enthaltenen ZnO-Teilchen verbacken mit den ausgeschiedenen Salzen der Zusatzelemente zu kompakten, kugelförmigen Agglomeraten von 5 - 50 µm Durchmesser. Es entsteht ein rieselfähiges, leicht pressbares Granulat. Bei der raschen Verdampfung des Wassers schlagen sich die Salze in amorpher, d.h. nicht kristalliner Form auf den ZnO-Teilchen nieder. Eine Entmischung durch Kristallisation wird so verhindert; deshalb ist die Verteilung der Zusatzelemente auch in mikroskopischen Dimensionen völlig homogen. Die organischen Salze lassen sich leicht und rückstandsfrei bei relativ niedrigen Temperaturen vor oder in der ersten Phase des Sinterprozesses

zu Metalloxyden umsetzen. Mahl- oder Siebprozesse entfallen.

Ausführungsbeispiel 1:

Es wurde ein spannungsabhängiger keramischer Widerstand auf der Basis von ZnO mit folgender Zusammensetzung hergestellt.

> ZnO: 98,8 Mol-% Bi: 0,2 Mol-% Co: 1,0 Mol-%

10 Zunächst wurden 0,988 Mol ZnO-Pulver (= 80,39 g) in 100 ml H₂O unter Zugabe von l g Di-Ammoniumzitrat mit Hilfe eines Schermischers suspendiert. Während des Suspendierens wurden 4 ml einer Ammoniumwismuthzitratlösung (Konzentration 0,5 g - Atom Bi in 1000 ml Lösung) und 20 ml 15 einer Ammoniumkobaltzitratlösung (Konzentration 0,5 g - Atom Co in 1000 ml Lösung) zugegeben. Anschliessend wurde die Suspension sofort mittels Sprühtrockner unter Luft zu einem rieselfähigen Pulver versprüht. Das Pulver bestand aus kugelförmigen Agglomeraten von 5 bis 50 μ m Durchmesser. Aus diesem Pulver wurden durch uniaxiales 20 Pressen in einer Stahlform Tabletten von 20 mm Durchmesser und 5 mm Höhe hergestellt. Die Tabletten wurden in einem Ofen unter Luft ein∈r progressiven Wärmebehandlung unterworfen. Die erste Phase bestand in einer Erhitzung auf eine Temperatur von 650°C zwecks Ueberführen 25 der Zusatzelemente in Oxyde, welche mit einer Steigerungsgeschwindigkeit von 50°C/h durchgeführt wurde. Die zweite Phase war eine langsame Temperatursteigerung von 15°C/h bis auf 900°C, welche hauptsächlich dem vollständigen 30 Austreiben allfällig zurückgebliebener Zersetzungsprodukte diente. Die letzte Phase beinhaltete eine Temperatursteigerung von 100°C/h bis auf 1150°C und ein Dichtsintern bei dieser Temperatur während ca. 1 h. Anschliessend wurde der fertige Sinterkörper auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Ausführungsbeispiel 2:

Nach dem unter Beispiel 1 angegebenen Verfahren wurde ein Varistor mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

	ZnO:	100	Mol-%
	Bi:	1,2	Mol-%
	Sb:	2,5	Mol-%
10	Co:	1,2	Mol-%
	Mn:	0,4	Mol-%
	Cr:	0,1	Mol-%
	Ba:	0,1	Mol-%
	В:	1,0	Mol-%
15	Si:	1,0	Mol-%

l Mol ZnO-Pulver wurde unter Zugabe von 1 g Di-Ammoniumzitrat in 100 ml H₂O mittels eines Schermischers aufgeschlämmt. Während des Suspendierens wurden die oben angeführten Zusatzelemente in Form von wässrigen Lösungen
organischer Salze im richtigen stöchiometrischen Verhältnis der Flüssigkeit beigemischt.

Im weiteren wurde wie unter Beispiel 1 angegeben, vorgegangen.

Ausführungsbeispiel 3:

25 Es wurden zunächst wäss: ige Lösungen von Metallsalzen (entsprechend den erforderlichen Zusatzelementen) organi-

43/85

scher Säuren hergestellt. Zur Herstellung eines spannungsabhängigen keramischen Widerstandes der nachfolgenden Zusammensetzung wurden die Elemente im angegebenen stöchiometrischen Verhältnis ausgewählt:

5	ZnO:	100 Mol-	<u>%</u>
	Bi:	1,0 Mol-	%
	Sb:	1,0 Mol-	% %
•	Co:	1,0 Mol-	%
	Mn:	1,0 Mol-	0/ 0
10	Cr:	0,5 Mol-	% %

Die wässrige Lösung der Metallsalze wurde zu einer Suspension von 100 Mol ZnO in 0,5 % Di-Ammoniumhydrogenzitrat-Lösung unter starkem Rühren in einem Schermischer zugegeben. Der Suspension wurde ausserdem Polyvinylalkohol als Bindemittel zugesetzt. Nun wurde die Suspension unter Luft in einem Sprühtrockner in ein rieselfähiges Pulver übergeführt. Das weitere Vorgehen entsprach demjenigen in Beispiel 1. Der Sinterprozess wurde bei einer Temperatur von 1200°C während 2 h durchgeführt.

20 Ausführungsbeispiel 4:

Nach dem in Beispiel 3 angegebenen Verfahren wurde eine Varistormischung der nachfolgenden Zusammensetzung zusammengestellt und aus der auf diese Weise hergestellten Pulvermischung ein Varistor-Sinterkörper gefertigt.

25	Zn0:	100	Mol-%
	Bi:	1,0	Mol-%
	Sb:	2,0	Mol-%
	Co:	0,5	Mo1-%
	Mn:	0,5	Mo1-%
30	Cr:	0,2	Mol-%

Ba: 0,2 Mol-% Al: 0,01 Mol-% B: 0,2 Mol-% Si: 0,3 Mol-%

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Ganz allgemein können die Zusatzelemente (Dotierelemente) in Form wässriger und/oder kolloidaler Lösungen organischer Salze oder Komplexverbindungen der ZnO-Aufschlämmung in H₂O zugegeben oder letztere den ersteren bei der Herstellung der Suspersion sukzessive 10 unter Rühren beigefügt werden. Dies bezieht sich vorzugsweise auf die Elemente Bi, Sb, Co, Mn, Ni, Cr, Al, Ga, Ba, B, Si, Ti, Pr, W, Seltene Erden etc. Als wasserlösliche chemische Verbindungen können vorteilhafterweise 15 verwendet werden: Formiate, Azetate, Lactate, Tartrate, Zitrate, Ammonzitrate, Ammontartrate etc. Für die Elemente Cr, Si und B kommen ferner Säuren, deren Ammoniumsalze oder Alkylester in Frage. Allgemein kann das Zusatzelement in Form eines wasserlöslichen Salzes einer hydroxysubstituierten oder nicht substituierten Mono-, Di-, 20 Tri- oder Tetracarbonsäure der ZnO-Suspension in H₂O zugegeben werden. Die Zusatzelemente Cr, Si und B können als echte oder als kolloidale Lösung ihrer Säure oder als deren Ammoniumsalze oder als Alkylester oder als ${\rm Hydroxyd-Sol}$, je in ${\rm H_2O}$, der ${\rm ZnO-Suspension}$ in ${\rm H_2O}$ ${\rm zu-Suspension}$ 25 gegeben werden. Wahlweise können den Lösungen Ammoniak, ein Hydroxycarbonsäureammoniumsalz oder ein organisches Amin zugegeben werden. Ausserdem kommen als Zusatzstoffe Ammoniumtetraborat, Ammoniumdichromat, Ammoniumsilicotungstat, Oligokieselsäure etc. in Betracht. Zur Zersetzung organischer Reste sind Temperaturen von 400 bis 650°C im allgemeinen genügend. Das Pulver oder Granulat, welches durch Sprühtrocknen erzeugt wird, kann auch

vor dem uniaxialen, zweidimensional-radialen oder isostatischen Kaltpressen auf 400 - 700°C erhitzt werden. Das Sprühtrocknen selbst kann auch bei Temperaturen von 400 - 700°C (Sprühpyrolyse) durchgeführt werden. In beiden Fällen werden die Zusatzelemente in die Form ihrer Oxyde übergeführt. Der Sinterprozess kann während 1/2 bis 2 h bei Temperaturen zwischen 1100°C und 1300°C durchgeführt werden.

Der nach dem neuen Verfahren hergestellte spannungsab10 hängige keramische Widerstand zeichnet sich durch makroskopische und mikroskopische homogene Verteilung der Zusatzelemente in der ZnO-Matrix und in den Korngrenzen
aus. Die die Zusatzelemente enthaltenden Phasen zeigen
keine Agglomerationen und haben einen Durchmesser von
15 weniger als 2 µm.

Die Vorteile des neuen Verfahrens sind in die Augen springend. Bei Varistoren wird der Zusammenhang der elektrischen Grössen meist durch eine Näherungsformel dargestellt, die die Abhängigkeit der Stromdichte von der 20 elektrischen Feldstärke wiedergibt:

$$j \sim (\frac{E}{G})^{\infty}$$

j = Stromdichte in mA/cm²

5

25

E = Elektrische Feldstärke, die am Widerstand liegt,
in V/mm

G = Elektrische Feldstärke, gemessen in V/mm in Richtung des Potentialgefälles für eine Stromdichte von l mA/cm²

 α wird üblicherweise für einen oder mehrere interessie-30 rende Bereiche der Stromdichte definiert. Im vorliegenden Fall wird $\not\sim$ für eine Stromdichte von 0,15 mA/cm² angegeben.

Nach dem neuen Verfahren hergestellte Varistoren zeichneten sich ausser durch Homogenität und gute Reproduzierbarkeit durch bedeutend bessere elektrische Werte aus.

Zum Vergleich wurde je ein Varistor gleicher Zusammensetzung nach herkömmlichem und nach erfindungsgemässem Verfahren hergestellt. Die Vergleichswerte stellten sich für eine Zusammensetzung nach Beispiel 4 wie folgt:

5

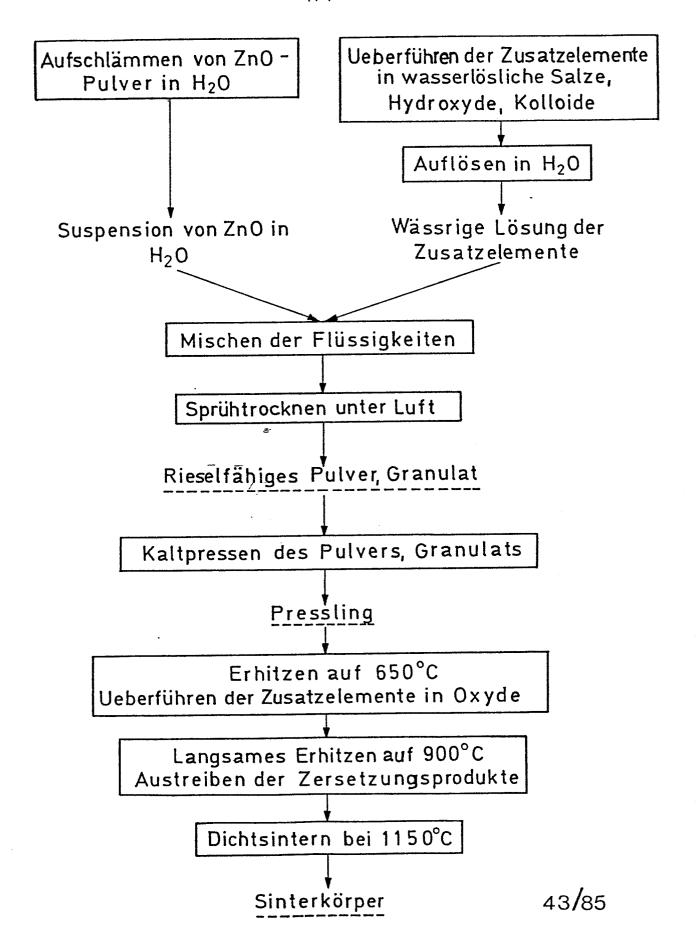
10		$lpha_{ m 0,15~mA/cm^2}$	C (V/mm)
Herkömm	liches Verfahren	18	160
Neues \	erfahren	78	205

<u>Patentansprüche</u>

- 1. Verfahren zur Herstellung eines spannungsabhängigen keramischen Widerstandes auf der Basis von ZnO und weiterer Oxyde ausgewählt aus der Gruppe der Zusatzelemente Co, Mn, Cr, Ni, Ba, Bi, Sb, seltene Erden, 5 Al, B, Si, Ga, Ti, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst ZnO in Pulverform in einer wässrigen Lösung aufgeschlämmt und/oder direkt mit dem jeweiligen Zusatzelement in Form einer organischen in Wasser gelösten Salz- oder Komplexverbindung für die Elemente 10 Co, Mn, Cr, Ni, Al, Ba, Bi, Sb, Ga, Ti und seltene Erden und in Form einer Säure oder deren Ammoniumsalze oder Alkylester für die Elemente Cr, Si und B versetzt und diese, die ZnO-Partikel in Suspension und alle übrigen Zusatzelemente in wässriger und/oder kolloi-15 daler Lösung enthaltende Substanz unverzüglich in einem Sprühtrockner unter Luft zu einem Pulver oder Granulat getrocknet, und dass dieses Pulver oder Granulat uniaxial, zweidimensional-radial oder isostatisch kaltgepresst und der Pressling anschliessend 20 zwecks Sintern stufenweise auf eine Temperatur von 650°C, 900°C und dann auf eine solche von 1100 bis 1300°C erhitzt wird, und dass der auf diese Weise hergestellte Sinterkörper auf Raumtemperatur abgekühlt wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzelemente je in der Form eines wasserlöslichen Salzes einer hydroxy-substituierten oder nicht substituierten Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäure der ZnO-Suspension in Wasser zugegeben werden.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen Lösung organischer Salze zusätz-

lich Ammoniak, ein Hydroxycarbonsäureammoniumsalz oder ein organisches Amin zugegeben wird.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass bei der Erzeugung des Pulvers oder Granulats
 die Zusatzelemente Cr, Si und B als echte Lösung oder
 als kolloidale Lösung ihrer Säure oder als deren Ammoniumsalze oder als Alkylester oder als Hydroxyd-Sol,
 je in Wasser, der ZnO-Suspension in Wasser zugegeben
 werden.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 dass das durch Sprühtrocknen erzeugte Pulver vor dem
 Pressen auf 400 700°C erhitzt wird, wobei alle Zusatzelemente in die Form ihrer Oxyde übergeführt werden.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 15 dass die Suspension, die ZnO und alle gewünschten
 Zusatzelemente enthält, durch Sprühtrocknen bei 400
 700°C getrocknet und dabei gleichzeitig die Zusatzelemente in ihre jeweiligen Oxyde umgewandelt werden.
- 7. Spannungsabhängiger keramischer Widerstand auf der
 Basis von ZnO und weiterer Oxyde aus der Gruppe der
 Zusatzelemente Co, Mn, Cr, Ni, Ba, Si, Sb, seltene
 Erden, Al, B, Si, Ga, Ti, dadurch gekennzeichnet,
 dass die Zusatzelemente in der ZnO-Matrix und in den
 Korngrenzen der ZnO-Kristallite makroskopisch und
 mikroskopisch homogen verteilt sind, derart, dass
 die die Zusatzelemente enthaltenden Phasen einen Durchmesser von weniger als 2 um haben.
- Spannungsabhängiger keramischer Widerstand, dadurch gekennzeichnet, dass er gemäss Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt ist.







EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 86 10 5433

	EINSCHLÄ	GIGE DOKUMENTE		
Kategorie		ents mit Angabe, soweit erforderlich, Bgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CI.4)
х	DE-A-2 910 841 PATENTVERWALTUNG * 1,4;10-12;14,15; 1 - Seite 9, Abs	S GmbH) Patentansprüche Seite 8, Absatz	1,2,5-8	H 01 C 7/10 H 01 C 17/30
A	US-A-4 142 996 * Spalte 7, Zeil	(J. WONG e al.) en 13-51 *	1,7	
A,D	EP-A-O 115 050 DENKI K.K.) * Patentansprüch Zeilen 5-17 *	(TOKYO SHIBAURA ne 1-3,6; Seite 5,	1,4,7	
A	GB-A-1 554 356 DEVELOPMENTS LTI * Patentansprüch Zeilen 16-20 *	•	1,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
, A	PATENTS ABSTRACT 9, Nr. 119 (C-28 Mai 1985; & JP - (MITSUBISHI DENE 21.01.1985	- A - 60 11219		н 01 С
				
Der	vorliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt	-	
	Recherche on DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22-07-1986	. DECA	NNIËRË L.J.
X : voi Y : voi and A : ted O : nid P : Zw	ATEGORIE DER GENANNTEN Don besonderer Bedeutung allein ben besonderer Bedeutung in Verbderen Veröffentlichung derselbeschnologischer Hintergrund hitschenittliche Offenbarung ischenliteratur Erfindung zugrunde liegende T	petrachtet nachd pindung mit einer D: in der en Kategorie L: aus an	dem Anmeldeda Anmeldung ang ndern Gründen a	ent, das jedoch erst am oder tum veröffentlicht worden ist geführtes Dokument i angeführtes Dokument Patentfamilie, überein- nt