

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88119445.0**

51 Int. Cl.4: **C25B 11/00**

22 Anmeldetag: **23.11.88**

30 Priorität: **21.12.87 DE 3743354**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**28.06.89 Patentblatt 89/26**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **Kernforschungsanlage Jülich**  
**Gesellschaft mit beschränkter Haftung**  
**Postfach 1913**  
**D-5170 Jülich 1(DE)**

72 Erfinder: **Divisek, Jiri, Dr.**  
**Gutenbergstrasse 34**  
**D-5170 Jülich(DE)**  
Erfinder: **Schmitz, Heinz**  
**Buchenweg 7**  
**D-5170 Jülich(DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von porösen Elektroden.**

57 Poröse Elektroden werden dadurch erhalten, daß man auf einen gerüstgebenden metallischen Träger mit haftbegünstigenden Unebenheiten der Oberfläche ein- oder beidseitig eine Schicht aus einem Mischpulver von (a) feinteiligem Carbonylmetall mit geringer Schüttdichte und hohem Gleitwiderstand und (b) einer katalytisch wirksamen bzw. durch Laugbehandlung aktivierbaren pulverförmigen Komponente im Verhältnis a : b von 3 : 1 bis 1 : 3 aufwalzt, die durch galvanische Metallabscheidung konsolidiert wird, worauf ggf. abschließend aktiviert wird. Für die alkalische Elektrolyse werden Elektroden insbesondere durch eine 50 bis 400 µm starke Beschichtung von Nickelnetz mit einer etwa 1 : 1 Mischung von Carbonylnickelpulver (von 2 bis 3 µm Korngröße) mit Raney-Nickel-Legierungspulver (von 10 bis 100 µm Korngröße) und galvanische Konsolidierung mit Nickel oder Nickel-Legierung (0,1 bis 10 A/dm<sup>2</sup>) und abschließende Auslaugung erhalten. Die Mischpulverschicht kann zusätzlich entfernbaren Füller enthalten. Eine von der Oberfläche zum Träger hin abnehmende Oxidhaut der Pulverteilchen, die sich im galvanischen Bad allmählich auflöst, begünstigt eine durchgreifende Konsolidierung der Schicht durch die galvanische Abscheidung.

**EP 0 321 711 A1**

## Verfahren zur Herstellung von porösen Elektroden

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von porösen Elektroden, bei dem auf einem gerüstgebenden metallischen Träger mit haftbegünstigender Unebenheit der Oberfläche eine poröse Metallschicht gebildet und mit einer galvanischen Metallablagerung in den Poren versehen und ggf. abschließend durch Laugebehandlung aktiviert wird.

Aktive Elektroden, an denen nur geringe Überspannungen auftreten, bilden in der elektrochemischen Prozeßtechnik eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Arbeitsweise. Bei alkalischen Elektrolysen, wie der Alkalichlorid-Elektrolyse oder der Wasser-Elektrolyse werden üblicherweise aktive Elektroden auf der Basis von Raney-Nickel verwendet. Neben geringen Überspannungen werden von solchen Elektroden noch weitere Eigenschaften gefordert, und zwar:

- ausreichende mechanische Festigkeit der Katalysatorschicht;
- wirtschaftliche Herstellung auch von großen Einheiten;
- Anwendbarkeit bei "zero-gap" Zellkonstruktionen (mit "Null-Abstand" zwischen Diaphragma und Elektrode);
- homogene Stromdichte-Verteilung bei "zero-gap"-Zellen; und
- verlustarme Übertragung der elektrischen Ladung zwischen dem Träger und dem Katalysator.

Es sind bereits unterschiedliche Verfahren zur Herstellung solcher Elektroden bekannt, bei denen im wesentlichen eine aktivierbare Ni/Al- oder Ni/Zn-Legierung auf einen elektrisch leitenden Träger aufgebracht wird, aus der die lösliche Komponente (Al, Zn) durch nachfolgende Laugebehandlung entfernt wird, wodurch eine katalytisch aktive Ni-Struktur (Raney-Nickel) zurückbleibt. Die nach den bekannten Verfahren erhaltenen Elektroden sind jedoch in der einen oder anderen Weise nicht voll befriedigend:

So wird nach E. Justi und A. Winsel ("Kalte Verbrennung", Franz Steiner Verlag, 1962. Kap. 4.1) eine gesinterte selbsttragende Katalysatorelektrode durch ein Preß- oder Walzverfahren mit gekoppeltem Sintervorgang erzeugt, die jedoch bei geringer Schichtdicke nur eine unzureichende mechanische Festigkeit besitzt und nur in relativ kleinen Abmessungen herstellbar ist.

Mittels galvanischer Suspensionsabscheidung hergestellte Elektroden (GB-PS 2 015 032; US-PS 4 302 322) sind nur in kleineren Einheiten herstellbar, da die elektrisch leitfähigen Suspensionen nur bei niedrigen Substrathöhen eine regelmäßige Abscheidung ermöglichen. Außerdem kann mit dieser

Technik keine ausreichend hohe Katalysatorkonzentration erreicht werden.

Durch intermetallische Diffusion bzw. galvanische Abscheidung von Ni/Zn-Legierung (US-PS 4 240 895; DE-PS 3 330 961) werden Elektroden erhalten, deren Struktur für eine verlustarme Ladungsübertragung wenig geeignet ist.

Durch Plasmaspritzen ("Hydrogen Energy Progress" V von T.N. Veziroglu und J.B. Taylor (Editors); Pergamon Press, New York, S. 933) können kaum gleichmäßige Elektroden von technisch relevanter Größe hergestellt werden.

Technisch am weitesten ausgereift ist das Verfahren der reduktiven Pulverplattierung (DE-OS 28 29 901; Chem.-Ing.-Technik 5(1980)435), das auf folgendem Prinzip basiert:

Eine streichbare Paste aus einer Pulvermischung von Ni/Al und Ni in 50% Alkohol und 1% Methylcellulose wird auf ein Trägerblech aufgetragen und getrocknet. Das so beschichtete Blech wird dann in einem Kaltwalzwerk auf ca. 50% heruntergewalzt, so daß die katalytische Pulverschicht stark verdichtet und mechanisch auf bzw. in der Matrix verhaftet wird. Durch kurzes Glühen bei 700 °C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre wird das Pulver reduktiv verschweißt. Dadurch entsteht eine auf dem elektrisch leitenden, mechanisch stabilen Elektrodenträger fest haftende, aktivierbare Katalysatorschicht.

Elektroden dieser Art besitzen zwar eine ausgezeichnete katalytische Aktivität und mechanische Festigkeit, wegen der erforderlichen Verformung des Trägerblechs sind allerdings nur durchgehende ("volle") glatte Elektroden herstellbar. Derartige geometrische Strukturen sind jedoch bei gasentwickelnden elektrochemischen Reaktionen in der "zero-gap"-Konfiguration nur schlecht verwendbar. Zu diesem Zweck wird bekanntlich die geometrische Form eines Lochblechs oder Streckmetalls notwendig.

In der DE-PS 29 14 094 der Anmelderin wird schließlich ein Verfahren beschrieben, bei dem auf einem Metallträger, wie Nickel- oder Eisennetz, durch Sinterung eines Suspensionsauftrages von Nickelpulver oder Nickel-Legierung enthaltendem Pulver und porenbildenden Stoffen eine poröse Elektrodenschicht gebildet wird, auf der elektrolytisch eine Nickel-Zink-Legierung abgeschieden wird. Abschließend wird aus diesem galvanisch beschichtetem Sinterkörper Zink durch Tauchen in Lauge herausgelöst, was ggf. in situ bei Verwendung der Elektroden erfolgen kann.

Auch mit solchen Elektroden werden noch merkliche Überspannungen gemessen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrun-

de, ein wirtschaftliches und technisch gut durchführbares Verfahren zur Herstellung aktiver Elektroden vorzusehen, die den oben genannten Kriterien möglichst weitgehend entsprechen.

Das zu diesem Zweck entwickelte erfindungsgemäße Verfahren der eingangs genannten Art ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein- oder beidseitig mit einer trocken aufgewalzten Schicht aus einem Mischpulver von (a) feinteiligem Carbonylnickel mit geringer Schüttdichte und hohem Gleitwiderstand und (b) einer katalytisch wirksamen bzw. durch Laugebehandlung aktivierbaren pulverförmigen Komponente im Verhältnis a : b von 3 : 1 bis 1 : 3 versehen wird, die durch galvanische Beschichtung mit Metall konsolidiert wird, worauf ggf. abschließend aktiviert wird.

Gemäß der Erfindung wird also ein katalytisch wirksames oder aktivierbares Pulver, dessen eine Komponente (a) haftvermittelnde, "verfilzende" Eigenschaften aufweist, wie sie insbesondere bei Carbonylnickel mit durchschnittlicher Teilchengröße (nach Fisher) von 2,2 bis 3,0 µm, einer Schüttdichte von 0,5 bis 0,65 g/cm<sup>3</sup>, einer spezifischen Oberfläche von 0,68 m<sup>2</sup>/g und einem Schüttwinkel von 70° (INCO 255) gefunden werden, auf einen gerüstgebenden metallisch leitenden Träger mit haftvermittelnder Oberfläche ein- oder beidseitig kalt aufgewalzt, wodurch ein handhabbarer Körper entsteht, der durch galvanische Metallabscheidung konsolidiert und ggf. abschließend durch Auslaugen aktiviert wird.

Als Träger dient dabei feinmaschiges Metallnetz, insbesondere Stahl- oder Nickelnetz mit geringer Maschenweite von etwa 200 bis 600 µm, die ein "Durchfallen" einer trocken aufgewalzten Pulverschicht aus einem Mischpulver der genannten Eigenschaften verhindert oder insbesondere ein Lochblech mit aufgerauhter Oberfläche, die z. B. durch Sandstrahlen, Flamspritzen oder chemische Behandlung erhalten wird. Besonders bevorzugt wird ein durch galvanische Abscheidung von Carbonylnickel-Pulver (z. B. 1 -5 mg/cm<sup>2</sup>; in einem Vernickelungsbad) aufgerauhtes Nickel-Lochblech, an dem Trockenwalzschichten ausgezeichnet haften, jedoch an den Lochungen durch leichte Erschütterung (Klopfen) ohne weiteres entfernt werden können.

Als Komponente (a) des Mischpulver dient vorzugsweise Carbonyleisen- oder Carbonylnickel-Pulver und insbesondere Carbonylnickel mit einer Korngröße von etwa 2 bis 3 µm und einer Schüttdichte von 0,5 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup>.

Als Komponente (b) dient ein katalytisch wirksames oder durch Laugebehandlung aktivierbares Material, wie insbesondere Nickelsulfid, Molybdänsulfid und Molybdän bzw. Nickel-Legierung mit Aluminium, Zink, Zinn usw. Die Komponenten a

und b werden im Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 3, insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2 vorzugsweise aber im Verhältnis 1 : 1 (in Gewicht) und in etwa ähnlicher Korngröße verwendet, wobei die Komponente (b) auch etwas gröber sein kann und Korngrößen im Bereich von 10 bis 100 µm aufweisen mag.

Zusätzlich kann das Mischpulver 5 bis 20 Gew% (bezogen auf die Mischung (a) und (b)) eines herauslösbaren oder aussublimierbaren Füllers enthalten, wie z. B. KCl, NaCl, Ammoniumcarbammat, Ammoniumcarbonat, Naphthalin usw.

Die ein- oder beidseitige Schichtdicke der Trockenwalzschicht liegt insbesondere bei 50 bis 400 µm, entsprechend einem Pulvergemischaustrag von ca. 30 bis 160 mg/cm<sup>2</sup>, insbesondere etwa 40 bis 90 mg/cm<sup>2</sup>.

Das Aufwalzen des Metallpulvers auf den Träger findet unter relativ geringer Druckanwendung von insbesondere 0,5 bis 10 bar statt.

Die galvanische Konsolidierung erfolgt durch Metallabscheidung bei einer Stromdichte, die vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 10 A/dm<sup>2</sup> gewählt wird. Vorzugsweise wird Nickel oder Nickel-Legierung mit löslicher Komponente abgeschieden.

Die bis zum Träger durchgreifende Konsolidierung der Trockenwalzschicht durch galvanische Metallabscheidung ist besonders wichtig und wird durch unterschiedliche Techniken beeinflusst, wie z. B. durch entsprechende Wahl des Anpreßdrucks im Hinblick auf die Bildung einer optimalen (grobporigen) Porosität (der Trockenschicht), die bei der galvanischen Abscheidung von konsolidierendem Metall auch die trägernahen Bereiche zugänglich macht oder durch Steigerung der Stromdichte während der galvanischen Konsolidierung oder durch Erzeugung einer grobporösen Struktur der Trockenwalzschicht durch Mitverwendung eines entfernbaren Füllers, der vor der galvanischen Konsolidierung wieder entfernt wird, oder schließlich durch eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des Mischpulvers während der galvanischen Konsolidierung, bei der eine von der Oberfläche der Trockenwalzschicht zum Träger hin abnehmende Oxidation der Oberfläche der Pulverteilchen zu Beginn der galvanischen Abscheidung dafür sorgt, daß zunächst eine Metallablagerung in trägernahen Bereichen stattfindet, während mit fortschreitender galvanischer Ablagerung im Nickelbad eine Auflösung der Oxidschicht erfolgt, so daß schließlich auch die am weitesten außen liegenden Bereiche in die galvanische Konsolidierung mit einbezogen werden. Eine solche Anoxidation der Oberfläche wird insbesondere durch Vorbehandlung des Pulvers in Luft bei etwa 200° C erreicht.

Die Tiefenstaffelung der oberflächlichen Anoxidation des Pulvers der Trockenwalzschicht kann z. B. dadurch erreicht werden, daß für die Herstellung der Trockenwalzschicht zunächst auf eine ebene

Unterlage anoxidiertes Pulver aufgesiebt und nachfolgend zunehmend oxidfreies Pulver aufgebracht wird, worauf nach Auflegen des Trägers (insbesondere Lochblech) die Preßverdichtung durch Walzen erfolgt.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert:

#### Beispiel 1:

Ein Nickel-Lochblech von 0,5 mm Dicke mit 35% Transparenz und 1 mm Lochdurchmesser wurde durch galvanische Fixierung von suspendiertem INCO-Carbonylnickelpulver (mit geringer Teilchengröße, unregelmäßiger Partikelform und großer Oberflächenaktivität) auf beiden Seiten aufgeraut.

Auf die so erhaltenen Aufrauungsschichten wurde ein trockenes Gemisch von Ni-Al und Carbonylnickel (1:1) mit einem Druck von 5 bar in einer Schichtdicke von je ca. 200 µm beidseitig aufgewalzt. Dieses trockene Gemisch hat die Eigenschaft, daß es in der aufgerauten Matrix relativ fest haften bleibt, während die transparenten Stellen (Löcher) frei bleiben. Auf diese Art und Weise erhaltenes, mit einem aktivierbaren Pulvergemisch versehenes Lochblech kann ohne Gefahr frei bewegt und in einen Elektrolyten (Wattsches Bad) eingetaucht werden. In diesem erfolgte dann die endgültige mechanische Fixierung des Metallpulvers durch elektrolytisch abgeschiedenes Nickel. Die Elektrolysedauer betrug 1 Stunde bei einer Badtemperatur von 30 °C und einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup>. Der erhaltene Elektrodenkörper ist aktivierbar und wird im allgemeinen unmittelbar bei Verwendung in situ aktiviert.

#### Beispiel 2:

Nickelnetz von 0,2 mm Drahtstärke und 0,5 mm Maschenweite wurde mit einem bindemittelfreien, trockenen Gemisch von Ni-Al/Mo/Carbonylnickel 0,45:0,05:0,5 auf beiden Seiten durch Aufwalzen wie in Beispiel 1 mit je ca. 200 µm beschichtet. Das Pulvergemisch bleibt auf dem Netz fest haften, so daß es ohne besondere Vorkehrungen gehandhabt und in einen Elektrolyten eingetaucht werden kann. Da keine Bindemittel verwendet wurden, die bei der nachfolgenden Elektrolyse gegebenenfalls stören könnten, ist eine galvanische Beschichtung in einem üblichen Wattschen Vernickelungsbad möglich. In diesem erfolgte dann die endgültige galvanische Fixierung bzw. Konsolidierung des Pulvergemisches auf dem Netz unter Elektrolysebedingungen wie im Beispiel 1.

#### Beispiel 3:

Ein durch Abscheidung von Carbonylnickelpulver oberflächlich aufgerautes Nickel-Lochblech, wie in Beispiel 1 wurde beidseits mit einer trocken aufgewalzten Mischpulverschicht aus Ni-Al und Carbonylnickel (1:1) mit 10 % Zusatz von NaCl mit einer Korngröße von 50 bis 100 µm versehen. Im übrigen wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch vor der Elektrolyse im Wattschen Bad NaCl mit Wasser herausgelöst.

Durch die Mitverwendung von NaCl zur Erzeugung der Trockenwalzschicht, das anschließend vor der Elektrolyse herausgelöst wird, erhält die Trockenwalzschicht eine "aufgelockerte" Struktur, die eine durchgreifende galvanische Konsolidierung der Schicht durch abgeschiedenes Nickel ermöglicht.

#### Beispiel 4:

Es wurde wiederum wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde anstelle des durch Laugebehandlung aktivierbaren Ni-Al ein katalytisch wirksames nicht-metallisches Pulver von MoS<sub>2</sub> verwendet.

#### Beispiel 5:

Es wurde wiederum wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde das trockene Pulvergemisch von Ni-Al und Carbonylnickel vor dem Aufwalzen zur Hälfte bei 200 °C in Luft zwei Stunden lang oxidiert, wodurch die Oberfläche der Pulverteilchen mit einer dünnen Oxidschicht versehen wurde. Die beiden Pulverhälften wurden nacheinander auf einer ebenen Unterlage ausgebreitet mit zu unterst liegendem anoxidierten Material und dann durch Trockenwalzen mit dem aufgelegten aufgerauten Lochblech verbunden.

Bei der nachfolgenden galvanischen Fixierung beginnt dann die Metallabscheidung in den inneren Bereichen der Trockenwalzschicht und setzt sich im Verlaufe der Elektrolyse mit allmählicher Auflösung der Oxidhäute des äußeren Bereichs im sauren Elektrolyten zur Oberfläche hin durch.

Durch diese Technik wird eine gute Konsolidierung, auch der inneren Bereiche, erzielt.

#### Beispiel 6:

Die nach den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Elektroden wurden durch Behandlung in heißer KOH-Lösung in üblicher Art und Weise aktiviert und danach als Elektroden (Anode und Kathode) bei der alkalischen Wasserelektrolyse eingesetzt.

Kathodisch wurden bei einer Stromdichte von 400 mA/cm<sup>2</sup> und Elektrolyttemperatur von 100 °C Überspannungen von weniger als 80 mV erreicht, anodisch von weniger als 250 mV. Diese Werte beweisen eine ausgezeichnete katalytische Wirkung der nach den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Elektroden.

#### Beispiel 7:

Die nach Beispiel 4 hergestellte Elektrode mit Molybdänsulfid wurde direkt als Kathode bei einer bei 100 °C und Stromdichten von 400 mA/cm<sup>2</sup> betriebenen alkalischen Wasserelektrolyse eingesetzt. Hierbei wurde eine Überspannung von 140 mV erreicht.

#### **Ansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von porösen Elektroden bei dem auf einem gerüstgebenden metallischen Träger mit haftbegünstigender Unebenheit der Oberfläche eine poröse Metallschicht gebildet und mit einer galvanischen Metallablagerung in den Poren versehen und ggf. abschließend durch Laugebehandlung aktiviert wird,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß der Träger ein- oder beidseitig mit einer trockenen aufgewalzten Schicht aus einem Mischpulver von (a) feinteiligem Carbonylmetall mit geringer Schüttdichte und hohem Gleitwiderstand und (b) einer katalytisch wirksamen bzw. durch Laugebehandlung aktivierbaren pulverförmigen Komponente im Verhältnis a : b von 3 : 1 bis 1 : 3 versehen wird, die durch galvanische Beschichtung mit Metall konsolidiert wird, worauf ggf. abschließend aktiviert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß als Träger feinmaschiges Metallnetz oder durch Pulverablagerung aufgerautes Lochblech verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß feinmaschiges Nickelnetz oder durch Abscheidung von Carbonyl-Nickelpulver aufgerautes Nickel-Lochblech verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß als Komponente (a) des Mischpulvers Carbonyl-Nickelpulver mit einer Korngröße von 2 bis 3 µm und einer Schüttdichte von 0,5 bis 0,7 g/cm<sup>3</sup> verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß das Mischpulver etwa zu gleichen Teilen aus Carbonyl-Nickel und Raney-Nickel-Legierung besteht.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die Komponente (b) eine Korngröße von 10 bis 100 µm hat.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die trocken aufgewalzte Pulverschicht eine Stärke von 50 bis 400 µm hat.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die galvanische Konsolidierung der kalt aufgewalzten Mischpulverschicht mit einer Stromdichte von 0,1 bis 10 A/dm<sup>2</sup> erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die galvanische Konsolidierung durch Abscheidung von Nickel und/oder Nickel-Legierung mit löslicher Komponente, insbesondere Nickel-Zink oder Nickel-Zinn erfolgt.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß das Aufwalzen der Pulverschicht bzw. -schichten auf den Träger mit einem Druck von 0,5 bis 10 bar erfolgt.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß das aufzuwalzende Mischpulver zusätzlich einen entfernbaren Füller in Mengen von 5 bis 20 Gew% (bezogen auf das Mischpulver a + b) aufweist.

12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß man auf den Träger ein oder beidseitig eine Trockenwalzschicht von Mischpulver aufbringt, deren Pulverteilchen von außen zum Träger hin eine abnehmend anoxidierte Oberfläche besitzen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	US-A-3 150 011 (A. WINSEL) * Spalte 5, Beispiel 1 * ---	1,5	C 25 B 11/00
Y	US-A-4 170 536 (SHOW DENKO) * Spalte 3, Zeilen 63-68 * -----	1,5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 B 11
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04-04-1989	Prüfer GROSEILLER PH.A.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> 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 andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			