

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 539 664 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92112886.4**

51 Int. Cl.⁵: **H01J 49/40**

22 Anmeldetag: **29.07.92**

30 Priorität: **28.10.91 DE 4135504**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.05.93 Patentblatt 93/18

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

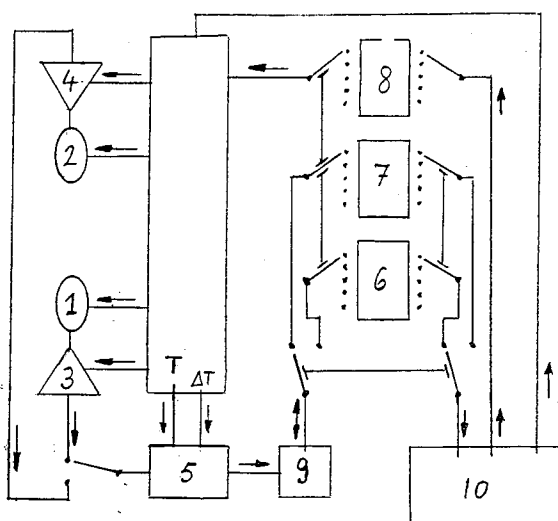
71 Anmelder: **SPECTRO MASS SPECTROMETRY
Gesellschaft für analytische
Massenspektrometrie GmbH
Boschstrasse 16
W- 4190 Kleve(DE)**

72 Erfinder: **Falk, Heinz, Prof. Dr.
Falkenweg 5
W- 4190 Kleve(DE)
Erfinder: Wollnik, Hermann, Prof. Dr.
Auf der Platte 30
W- 6301 Fernwald 2(DE)**

74 Vertreter: **Patentanwaltsbüro Cohausz &
Florack
Schumannstrasse 97
W- 4000 Düsseldorf 1 (DE)**

54 **Programmierbares Steuer- und Daten Aufnahmesystem für Flugzeit- Massenspektrometer.**

57 Es wird ein Datenaufnahme-System für Flugzeit- Massenspektrometer vorgeschlagen, das gleichzeitig als Steuer-System für das Flugzeit- Massenspektrometer dienen kann. Für eine einstellbare Anzahl von Massendurchläufen definiert dieses System eine Reihe von ebenfalls einstellbaren Zeitintervallen, während derer entweder dem Flugzeit- Massenspektrometer Steuersignale zugeführt werden oder während derer die in einem angewählten Auffänger nachgewiesene und einstellbar verstärkte Ionenintensität integriert und für jedes Zeitintervall in einem dem Zeitintervall zugeordneten Speicherplatz aufsummiert wird. Diese Speicherplätze werden dann nach vorwählbar vielen Massendurchläufen und jeweiliger Addition der Massenspektren von einem separaten Rechner ausgelesen. Wichtig ist hierbei, daß die Zeitintervalle für einen Massendurchlauf in einer "Zeit-Liste" zusammengefaßt und verschiedene solche "Zeit-Listen" in beliebiger Reihenfolge den nacheinander ablaufenden Massendurchläufen zugeordnet werden.



EP 0 539 664 A1

Die Scan-Geschwindigkeit von Flugzeit-Massenspektrometern ist deutlich höher als die aller anderen scannenden Massenspektrometer. Dies rührt daher, daß in Flugzeitmassenspektrometern die Dauer eines Massenspektrums im wesentlichen durch die Flugzeit des schwersten Ions gegeben ist (typisch $100 \mu\text{sec}$) und die Spektren verschiedener Massendurchläufe addiert werden müssen, während in allen anderen Systemen die Dauer eines Massenspektrums (typisch $\geq 100 \text{ msec}$) dadurch bestimmt ist, wie schnell man magnetische und/oder elektrische Felder präzise verstehen kann, wobei allerdings zumeist nur ein einziges Spektrum registriert wird. Dieser Faktor 1000 an Aufnahmezeit für ein Einzelspektrum kann von keinem der existierenden Datenaufnahmesysteme einfach überbrückt werden. Das Beste, was man noch tun kann, ist ein digitales Speicheroszilloskop (einen Transientenrecorder) für diese Aufgabe einzusetzen. Da diese Geräte jedoch dafür ausgelegt sind nur relativ selten und nur für eine begrenzte Zeit eine hohe Datenrate zu verarbeiten, sind dadurch die Probleme von Flugzeit-Massenspektrometern, in denen solch ein hoher Datenfluß für lange Zeiten anfällt, nur teilweise zu lösen. Ausserdem sind solche Systeme relativ unflexibel und nur langsam umschaltbar, was die Einsatzmöglichkeiten von Flugzeit-Massenspektrometern gegenüber ihren prinzipiell erreichbaren Möglichkeiten drastisch einschränkt.

Das Massenspektrum eines Flugzeit-Massenspektrometers ist eine sich mit der Zeit ändernde Ionenintensität, wobei ein einzelner Massenpeak nur einige oder einige 10 nsec lang ist und das Gesamtspektrum vielleicht einige 10 oder einige $100 \mu\text{sec}$. Wichtig ist hierbei, dass die einzelnen Massenpeaks sehr unterschiedliche Ionenintensitäten haben können; so daß es häufig von Vorteil ist, Ionen einzelner Massen (manchmal auch von ganzen Massenbereichen) verschieden empfindlichen Ionenauffängern zuzuführen sowie eventuell verschieden stark elektronisch nachzuverstärken.

Die Entscheidung für welche Massen oder Massenbereiche welche Auffänger bzw welche Verstärker eingesetzt werden sollen, kann hierbei entweder von vornherein festgelegt worden sein bzw in einem "Test-Massendurchlauf" festgelegt werden, wobei solche "Testdurchläufe" (z.B. Zwischenauswertungen der angefallenen Massenspektren) immer wieder stattfinden könnten z.B. nach 30, 100 oder 300 normalen Massendurchläufen. Die elektronische Verstärkung kann jedoch auch je nach Signalthöhe on-line verändert werden, wenn man das eigentliche Detektor-Signal den Verstärkern nur über eine Zeitverzögerungs-Leitung zuführt während parallel dazu die Signalthöhe direkt von einem Komparator analysiert wird,

der dann entscheidet welche oder welcher der elektronischen Verstärker für die Verstärkung des verzögerten Signals eingesetzt werden sollen. Vorteilhaft ist es hierbei, wenn in dem Datenaufnahmesystem die Analog-Digital Konversion entsprechend der Umschaltung der Ionenauffänger oder der elektronischen Verstärker so verändert wird, daß das letztlich entstehende Digitalwort die registrierte Ionenintensität immer in denselben Einheiten darstellt. Bei einer achtfach höheren Verstärkung müßte demnach das entstehende Digitalwort durch 8 dividiert werden bzw um drei Binärstellen nach rechts verschoben.

Insgesamt erscheint es vorteilhaft ein festverdrahtetes oder von schnellen Prozessoren kontrolliertes Steuersystem aufzubauen wie etwa in Abb. 1 gezeigt. Im Einzelnen handelt es sich hierbei um eine Reihe von Ionendetektoren (1) und (2) deren Ausgänge nach geeigneter Verstärkung (3) und (4) wahlweise einer Reihe von "Integratoren (5)" zugeführt werden, die entweder als Analog-Integrator oder aber als Ionen-Zähler ausgebildet sein können, und deren Ergebnisse in Speichern (6) [oder (7)] als Digitalzahlen aufsummiert werden. Diese Integratoren sollen zu Zeiten T_i für die Zeitdauern ΔT_i , welche in einem Zeitlistenspeicher (8) abgelegt sind, aktiviert werden und die Ergebnisse den Inhalten der diesen Zeitdauern zugeordneten Speicherzellen A_i in (6) [oder B_i in (7)] in der Summationsschaltung (9) hinzu addiert werden, wobei i in monoton aufsteigender Weise eine Reihe von Werten annehmen soll. Bei geeignetem Aufbau kann man - wenn gewünscht - auch zeitgleich die schon vorher erhaltenen Ergebnisse aus dem Speicher (7) [oder (6)] in den separaten Rechner (10) zur weiteren Auswertung bzw zur on-line Überwachung übertragen. Die Größe der einzelnen "Zeit-Listen kann in aufeinander folgenden Massendurchläufen durchaus verschieden sein, d.h. es kann z.B. $k \leq i \leq l$ im ersten und $l \leq i \leq m$ im zweiten Massendurchlauf sein. Hierbei macht es auch Sinn eine und dieselbe "Zeit-Liste" mehrfach in aufeinander folgenden Massendurchläufen einzusetzen. Da der Steuerungs-Ablauf sehr schnell aufeinander folgende Signale erfordert, soll er in den meisten Fällen durch eine spezielle Einheit erfolgen, die entweder in schneller Logik und/oder mit Signalprozessoren aufgebaut ist.

Kennzeichnet man zusätzlich jede der Zeitdauern ΔT_i in der "Zeit-Liste" mit einer aus einem oder Mehreren Bit bestehenden Zahl, so kann man je nach Kennung entweder einen beliebigen oder einen der Kennung entsprechenden Integrator aktivieren. Alternativ dazu kann man aber auch, ähnlich wie bei dem in der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 28 48 435 beschriebenen Verfahren, ein Steuersignal an eine der Kennung entsprechende Elektrode des Flugzeit-Massen-

spektrometers anlegen, um etwa den Ionenstrahl während dieser Zeitdauer abzulenken oder abzu-
bremsen. Im zweiten Fall kann die Kennung zudem noch aus einer gewissen Anzahl von Pulshöhen auswählen bzw. den Verstärkungsfaktor des ent-
sprechenden Pulsausgangs verändern. Im Einzel-
nen kann es sich hierbei darum handeln, daß

1. die gemessenen Ströme von Ionen ver-
schiedener Massen oder Massenbereiche ver-
schieden empfindlichen Verstärkern über
schnelle Multiplexer zugeführt werden,
2. die Ionen bestimmter Massen oder Massen-
bereiche so abgelenkt werden, daß sie in ver-
schiedenen Ionenauffängern z.B. mit verschie-
dener Nachweis-Empfindlichkeit nachgewiesen
werden,
3. die Ionen besonders intensiver Massenlinien
oder Massenbereichen so stark abgelenkt und
ausgeblendet werden, daß nur ein kleiner Teil
der zugehörigen Ionen registriert wird und so
Sättigungseffekte der Nachweis-Elektronik
vermieden werden.

Im zweiten Falle muß man wissen, daß das
Flugzeit-Massenspektrometer transversale und
longitudinale Fokussierungskräfte besitzt, wobei der
Ort eines transversalen Fokus dadurch ausge-
zeichnet ist, daß alle Ionen weitgehend durch
denselben Punkt fliegen, und der Ort eines longi-
tudinalen Fokus dadurch, dass Ionen gleicher
Masse aber verschiedener Energie weitgehend
gleichzeitig an ihm eintreffen. Eine Ablenkung, die
nur Ionen einer Masse betreffen soll, muß also an
einem Orte (oder in dessen Nähe) erfolgen, an
dem sich solch ein longitudinaler Fokus befindet.
Da die Fluggeschwindigkeit der Ionen hoch ist,
muß solch ein Ablenker aber nicht nur während
einer sehr kurzen Zeit wirken, will er nur Ionen
einer Masse ablenken, sondern auch noch phy-
sisch kurz sein, was dann indirekt einen geringen
Elektrodenabstand bedingt und somit einen relativ
guten transversalen Fokus am Orte dieses Ablen-
kers erfordert.

Da der begrenzt kleinen Ionenablenker und der
kleinen Ionen-Fluggeschwindigkeiten wegen die
Ablenkung nie unendlich schnell einsetzt und auf-
hört, ist es zumeist notwendig die eigentliche Un-
terscheidung zwischen den einzelnen Ionenpaketen
durch Ein- und Aus-Schalten der Integratoren zu
treffen. Will man die Ionen hochempfindlich und
Untergrund-frei durch Ionen zählen nachweisen, so
kann man auch einen Ionenablenker in der Nähe
des longitudinalen Fokus anbringen und den ei-
gentlichen Ionendetektor ein Stück hinter diesem.
Da hier die longitudinale Fokussierungsbedingung
nur annähernd erfüllt ist, sind die Ionen auf einen
etwas längeren Zeitraum verteilt, was die Zählfre-
quenz reduziert und damit nur eine einfachere
Zähleinrichtung erfordert.

Um einen möglichst niedrigen Untergrund in
dem Massenspektrum zu erhalten, ist es sinnvoll
Ionen nur während der Extraktionszeit in das Mas-
senspektrometer einzuschießen, zu jedem anderen
Zeitpunkt jedoch die aus der Quelle unkontrolliert
austretenden Ionen durch einen Ablenker kurz
hinter der Ionenquelle so abzulenken, daß sie nicht
auf den Ionenauffänger gelangen können. Kontrol-
liert man sowohl die Höhe und Dauer der Ionen-
extraktionsspannung als auch die Höhe und Dauer
der Ablenkspannung, so kann man diese Unter-
grundreduktion relativ leicht erreichen.

Wenn von einem 100 μsec Spektrum nur die
letzten 20 μsec von Interesse sind, könnte man im
Grunde 50 000 Spektren in einer Sekunde starten
anstatt nur 10 000, was im allgemeinen deutlich
bessere Ionenausbeuten bedingt. Allerdings müßte
man hierfür in jedem Spektrum durch eine recht-
zeitige Auslenkung des Ionenbündels diejenigen
Ionen ausblenden, die in den ersten 80 μsec am
Endauffänger ankommen würden. Natürlich wären
in diesem Falle die ersten vier 20 μsec Spektren
leer und man müßte die entsprechende Datenauf-
nahme durch eine oder mehrere leere "Zeit-Li-
sten" von insgesamt 80 μsec Dauer überbrücken.

Patentansprüche

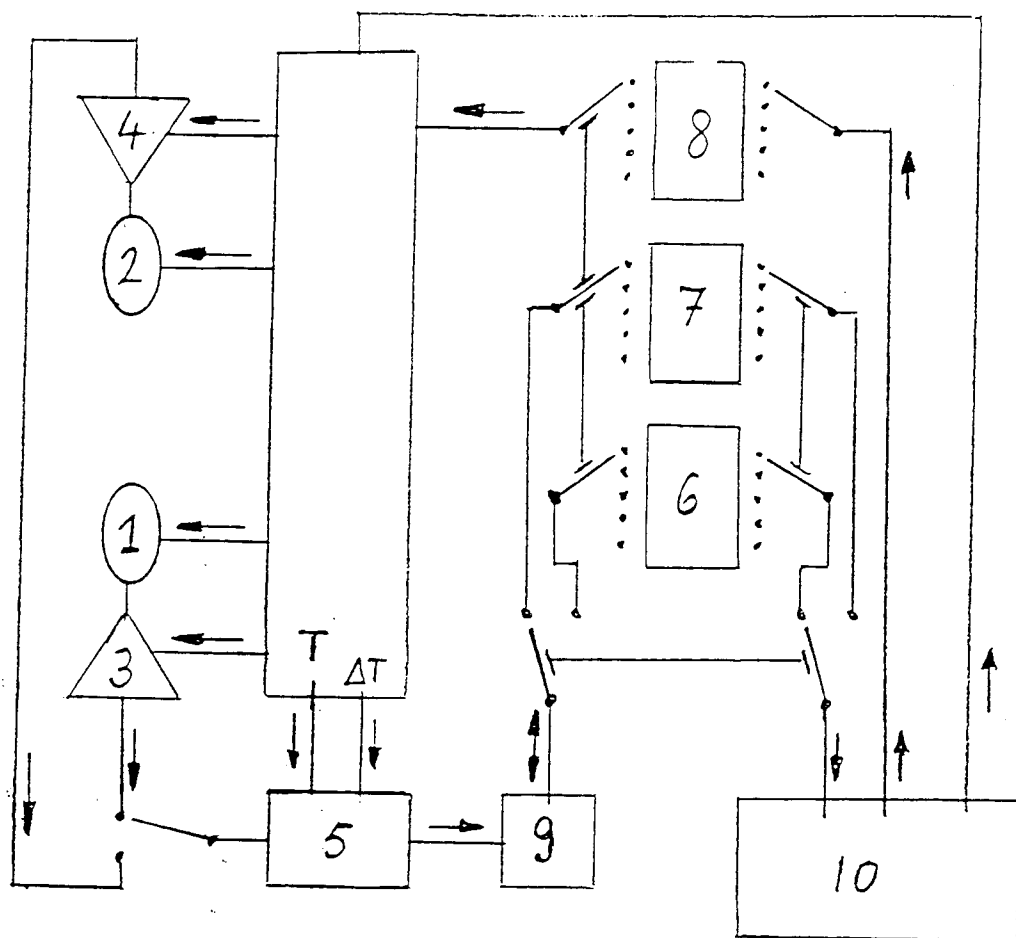
1. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme
für Flugzeit-Massenspektrometer **dadurch
gekennzeichnet, daß** für jeden Datenauf-
nahmezyklus eine Anzahl N ($1 \leq i \leq N$) ein-
stellbarer Zeiten T_i und zugehöriger Zeitinter-
valle ΔT_i festgelegt werden, wobei zu einigen
dieser Zeiten T_i und/oder $T_i + \Delta T_i$ bestimmte
Potentiale innerhalb des Flugzeit-Massen-
spektrometers verändert werden und durch
dieselbe Einrichtung zu einigen dieser Zeiten
 T_i und/oder $T_i + \Delta T_i$ eine Aufsummierung der
auf einem Auffänger auftreffenden und geeig-
net verstärkten Ionenströme begonnen oder
beendet wird.
2. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme
für Flugzeit-Massenspektrometer nach An-
spruch 1 **dadurch gekennzeichnet, daß** die
verschiedenen Zeiten T_i und die Zeitdauern
 ΔT_i zusammen mit einer Kennung N_i in einer
in elektronischen Speichern festgehaltenen
Liste zusammengefaßt sind, wobei die Ken-
nung bestimmte Verstärker und/oder Integra-
toren und/oder Ionenstrahl-Ablenker und/oder
Beschleunigungs- und/oder Abbrems-
und/oder Fokussierungs-Elektroden in dem
Flugzeit-Massenspektrometer charakterisiert.
3. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme
für Flugzeit-Massenspektrometer nach An-

- sprüchen 1 und 2 **dadurch gekennzeichnet, daß** diese zum Zeitpunkt T_i und/oder $T_i + \Delta T_i$ an bestimmte oder durch die Kennung charakterisierte Ionenstrahl-Ablenker und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und/oder Fokussierungs-Elektroden in dem Flugzeit-Massenspektrometer in etwa konstante oder mit einem linearen oder quadratischen Anstieg überlagerte Spannungen anschaltet oder abschaltet, wobei diese Charakteristika je nach Kennung verschieden sein können.
4. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 1,2 und 3 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Zeitpunkte T_i und/oder Zeitintervalle ΔT_i durch einen Testlauf aus einem Übersichtsspektrum am Beginn oder während der aktuellen Messung ermittelt werden.
5. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 1,2,3 und 4 **dadurch gekennzeichnet, daß** diese Spannungspulse an Ionenstrahl-Ablenker und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und/oder Fokussierungs-Elektroden in dem Flugzeit-Massenspektrometer anlegt, welche schon mit statischen Potentialen beaufschlagt sind.
6. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4 und 5 **dadurch gekennzeichnet, daß** durch Spannungspulse, die an bestimmte Ionenablenker, Beschleuniger, Abbrems- oder Fokusverschieber angelegt werden, die Ionen zwischen zwei Zeitpunkten in einem bestimmten Ionenauffänger registriert bzw. von einem bestimmten Verstärker verstärkt werden, wobei sich der entsprechende Ionenauffänger oder Verstärker von dem unterscheidet, der vor dem ersten oder der nach dem zweiten Zeitpunkt eingesetzt wird.
7. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4,5 und 6 **dadurch gekennzeichnet, daß** durch Spannungspulse, die an bestimmte Ionenablenker, Beschleuniger, Abbrems- oder Fokusverschieber angelegt werden, die Ionen zwischen zwei Zeitpunkten in den Wirkungsbereich anderer Ionenablenker, Beschleuniger, Abbrems- oder Fokusverschieber gelangen, die entweder mit statischen Potentialen beaufschlagt sind und/oder mit vorausgegangenen oder nachfolgenden Pulsen beaufschlagt worden sind oder werden.
8. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4,5,6 und 7 **dadurch gekennzeichnet, daß** die gesteuerten Potentiale die Größe und Dauer des Ionenextraktionsfeldes der Ionenquelle bestimmen.
9. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4,5,6,7 und 8 **dadurch gekennzeichnet, daß** die gesteuerten Potentiale an einen Ionenablenker angelegt werden, der kurz nach der Ionenquelle angeordnet ist, wo die Ionen verschiedener Massen noch kaum voneinander getrennt sind, wobei diese Ablenkspannung im wesentlichen dann anliegen soll, wenn die Ionenextraktionsspannung in der Ionenquelle nicht angeschaltet ist.
10. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3 und 4 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verstärkung des Detektorsignals zwischen zwei Zeitpunkten T_i und $T_i + \Delta T_i$ oder T_i und T_j verändert wird, wobei der entsprechende regelbare Verstärker ein elektronischer Verstärker sein kann oder ein Sekundärelektronen-Vervielfacher.
11. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4 und 10 **dadurch gekennzeichnet, daß** das Detektorsignal den elektronischen Verstärkern über eine Zeitverzögerungs-Leitung zugeführt wird, das Signal aber direkt über andere Verstärker einem Komparator, der dann entsprechend der Signalgröße den Verstärkungsfaktor der Verstärker nach der Verzögerungsleitung verändert.
12. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4,10 und 11 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Begrenzung der Zeitintervalle ΔT_i oder $T_i - T_j$ für die Ionensignalintegration durch Ein- und Aus-Schalten der Summierungs-Schaltung vorgenommen wird.
13. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 und 12 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Begrenzung der Zeitintervalle ΔT_i oder $T_i - T_j$ für die Ionensignalintegration durch Ein- und Aus-Schalten der Ionenstrahl-Ablenker und/oder

Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und oder Fokussierungs-Spannung vorgenommen wird.

14. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12 und 13 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Begrenzung der Zeitintervalle ΔT_i oder $T_i - T_j$ durch Ein- und Aus-Schalten der Ionenstrahl-Ablenker und/oder Beschleunigungs- und/oder Abbrems- und oder Fokussierungs-Spannung vorgenommen wird und zum anderen durch Ein- und Aus-Schalten der Summierungs-Schaltung vorgenommen wird, wobei die eine Ein- und Aus-Schaltung als grobe Begrenzung und die andere als präzise Begrenzung verwendet wird. 5 10 15
15. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 10,11,12,13 und 14 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufsummierung der Ionen für die Dauer gekennzeichneteter Zeitintervalle durch einen Analog-Integrierer und zusätzlich für die Dauer derselben oder aber anderer anders gekennzeichneteter Zeitintervalle separat durch einen schnellen Ionen-Zähler vorgenommen wird. 20 25 30
16. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Ansprüchen 2,3,4,5,6,7,8 und 9 **dadurch gekennzeichnet, daß** der erwähnte Ionenstrahl-Ablenker in dem Flugzeit-Massenspektrometer sich in der Nähe eines der Orte befindet, an dem die Ionen longitudinal fokussiert sind, d.h. daß Ionen gleicher Masse aber etwas verschiedener Energien sich weitgehend eingeholt haben, sodaß der Ablenker weitgehend nur Ionen einer Masse ablenken und einem Detektor zuführen kann, der ein Stück hinter dem Ablenker angebracht ist, wo das Ionenpaket seiner Energiebreite wegen auseinandergefallen ist und auf einen längeren Zeitraum verteilt ist, so daß die Ionen leichter einzeln gezählt werden können. 35 40 45
17. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 12,13,14,15 und 16 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufsummierungen der Ergebnisse mehrerer Massendurchläufe dadurch vorgenommen wird, daß die zu bestimmten Zeitintervallen ΔT_i oder $T_i - T_j$ gehörigen Ionenintensitäten in den verschiedenen Massendurchläufen in denselben Speicherplatz N_i addiert werden. 50 55

18. Einrichtung zur Steuerung und Datenaufnahme für Flugzeit-Massenspektrometer nach Anspruch 17 **dadurch gekennzeichnet, daß** die Aufsummierungen der Ergebnisse einer Reihe von Massendurchläufen in definierten Speicherbereichen aufaddiert werden während gleichzeitig andere Speicherbereiche, in denen Ergebnisse vorangegangener Massendurchläufe gespeichert sind von einem separaten Rechner ausgelesen werden.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 2886

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-2 848 435 (LEYBOLD-HERAEUS) * Seite 10, letzter Absatz; Abbildungen 5-7 * * Seite 14, Absatz 1 - Seite 15; Ansprüche 1,12,13; Abbildungen 12,13 * ---	1,2	H01J49/40
A	EP-A-0 084 086 (LEYBOLD-HERAEUS) * Seite 2, letzter Absatz - Seite 3; Abbildungen 1-7 * ---	1,2	
A	REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS. Bd. 62, Nr. 10, Januar 1091, NEW YORK US Seiten 2368 - 2371, XP000264408 H. HALEBRAND ET AL 'CONVERTING A REFLECTRON TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER INTO A TANDEM INSTRUMENT' * Seite 2368, rechte Spalte, Absatz 2 - Seite 2369, linke Spalte, Absatz 1; Abbildungen 2,3 * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			H01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	02 FEBRUAR 1993	HULNE S.L.	
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	