

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 916 747 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(51) Int. Cl.⁶: **C25D 3/52, C25D 3/56**

(21) Anmeldenummer: **98121772.2**

(22) Anmeldetag: **16.11.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **AMI Doduco GmbH
75181 Pforzheim (DE)**

(72) Erfinder: **Marka, Erwin
75203 Königsbach-Stein (DE)**

(30) Priorität: **15.11.1997 DE 19750575
31.01.1998 DE 19803818**

(74) Vertreter:
**Twelmeier, Ulrich, Dipl.Phys. et al
Zerrennerstrasse 23-25
75172 Pforzheim (DE)**

(54) **Elektrolytisches Bad zum Abscheiden von Palladium und von Legierungen des Palladiums**

(57) Elektrolytisches Bad zum Abscheiden von Palladium und von Legierungen des Palladiums, welches in 1 l Badflüssigkeit

- 1 - 50 g Palladium als Chlorid-, Sulfat-, Nitrat- und/oder Nitritkomplexverbindung,
- ein oder mehrere Leitsalze,
- einen oder mehrere Glanzbildner, von denen einer N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain ist,
- ein oder mehrere Netzmittel,
- 0,01 - 3 g Sulfid (SO_3^{2-})
- und Wasser enthält
- und auf einen pH-Wert zwischen 6 und 9,5 eingestellt ist.

EP 0 916 747 A1

Beschreibung

[0001] Aus der DE-195 28 800 A1 ist ein alkalisches oder neutrales Bad zur galvanischen Abscheidung von Palladium oder Legierungen des Palladiums bekannt, welches 2 bis 25 g/l Palladium als Diammino-dichloro-Palladium-Komplex, wenigstens ein Leitsalz (insbesondere 5 bis 300 g/l Ammoniumchlorid und/oder 5 bis 300 g/l Ammoniumsulfat), ein Glanzmittel (insbesondere 0,1 bis 30 g/l Nikotinsäure oder Nikotinsäureamid), ein Netzmittel (insbesondere 0,1 bis 5 g/l eines organischen Phosphatesters oder Sulfatesters) vorzugsweise auch eine Puffersubstanz wie Borsäure sowie Wasser enthält.

[0002] Die Palladium bzw. Palladiumlegierungsschichten, die sich damit abscheiden lassen, sind glänzend und verhältnismäßig duktil bis zu Schichtstärken von einigen μm . Werden jedoch Schichten abgeschieden, deren Dicke 5 bis 10 μm übersteigt, dann lassen deren Duktilität und Glanz deutlich nach. Der fehlende Glanz und eine mit der Schichtdicke zunehmende Neigung zur Ribbildung machen die abgeschiedenen Schichten für dekorative Zwecke ungeeignet. Die Neigung zur Ribbildung ist auch in der US 4,076,599 A nachzulesen, welche ein alkalisches Palladiumbad (pH-Wert von 8,5 bis 9,6) offenbart, welches das Palladium ebenfalls als Diammino-dichloro-Komplex, dazu Ammoniumchlorid als Leitsalz, Ammoniumsulfamat als Netzmittel und 1 bis 1000 ppm eines Sulfiten enthält. Das Bad dient jedoch nicht für dekorative Zwecke, sondern zum Veredeln von elektrischen Kontakten in der Schwachstromtechnik. Dort kommt es auf Glanz nicht an und bei den dort erforderlichen dünnen Schichten von 2 - 3 μm zeigten sich die Palladiumschichten noch ribfrei. Bei dickeren Schichten ist das jedoch nicht mehr der Fall.

[0003] Aus der DE-17 96 110 B2 ist ein stark alkalisches Bad zur elektrolytischen Abscheidung glänzender Palladiumüberzüge bekannt, welches das Palladium in Form eines Harnstoffkomplexes gelöst enthält, durch Ammoniak auf einen pH-Wert höher als 8 eingestellt wird und eine Sulfitverbindung in einer Konzentration von 1,5 bis 70 g/l gelöst enthält. Durch die gleichzeitige Verwendung von Ammoniak und einer Sulfitverbindung sollen besonders weiße Palladiumüberzüge erzeugt werden, insbesondere bei verhältnismäßig hohen Sulfitgehalten. Auch bei diesem Bad ist es jedoch nachteilig, daß die Palladiumüberzüge spröde sind und zur Ribbildung neigen und daß das Bad nicht ausreichend stabil ist; Ammoniak dampft in wesentlichen Mengen aus dem Bad ab, so daß der pH-Wert absinkt und das Bad nicht offen betrieben werden kann.

[0004] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Zusammensetzung eines Bades anzugeben, aus welchem Palladiumschichten und Palladium-Legierungsschichten abgeschieden werden können, die sich durch hohe Duktilität und eine geringe Neigung zur Ribbildung auch dann auszeichnen, wenn die

Schichten 10 μm dick oder noch dicker und noch einigemaßen glänzend sind.

[0005] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein elektrolytisches Bad mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0006] Das erfindungsgemäße Bad enthält in 1 l Badflüssigkeit 1 bis 50 g Palladium als Chloridkomplexverbindung, als Sulfatkomplexverbindung, als Nitratkomplexverbindung und/oder als Nitritkomplexverbindung, eines oder mehrere Leitsalze, einen oder mehrere Glanzbildner, von denen einer N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain ist, ein oder mehrere Netzmittel und 0,01 bis 3 g eines Sulfiten, wobei die Mengenangabe auf die Sulfitgruppe bezogen ist. Das Bad ist ein wässriges Bad und ist auf einen pH-Wert zwischen 6,0 und 9,5, vorzugsweise auf einen pH-Wert zwischen 6 und 8 eingestellt.

[0007] Das Bad hat überzeugende Vorteile:

- Erstaunlicherweise können Palladiumschichten und Palladium-Legierungsschichten abgeschieden werden, die sich selbst dann durch eine sehr hohe Duktilität auszeichnen, wenn die Schichten mehrere 100 μm bis zu einigen mm dick sind. Dadurch eignet sich das Bad für alle technischen Anwendungen, bei denen es auf duktile Palladiumschichten und Palladiumlegierungsschichten ankommt.
- Besonders eignet sich das Bad zur Erzeugung von Galvanoplastiken. Galvanoplastiken sind Formkörper, insbesondere Hohlkörper, die durch elektrolytische Metallabscheidung gebildet werden und insbesondere zur Schmuckherstellung und zur Herstellung von Brücken und Kronen in der Dentaltechnik verwendet werden. Das Verfahren zum Herstellen von Galvanoplastiken wird auch als Galvanoforming, Elektroforming oder Elektroformung bezeichnet. Ein Beispiel findet sich in der DE-39 18 920 C2.
- Die mit dem erfindungsgemäßen Bad erzeugten Schichten sind auch bei sehr hohen Schichtdicken seidenglänzend und können durch einen leichten Poliervorgang auf Hochglanz gebracht werden.
- Das Bad kann bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise bei 40° C, betrieben werden. Deshalb können niedrig schmelzende Wachsmodele nach vorheriger Metallisierung, welche beispielsweise mittels eines Leitlackes erfolgen kann, direkt beschichtet werden. Wegen der niedrigen Arbeitstemperatur ist die Gefahr eines Abdampfens von Badbestandteilen, insbesondere von Ammoniak zur Einstellung des pH-Wertes, gering, was für die Belastung der Luft in der Umgebung des Bades und für die Stabilität des Bades günstig ist.

- Dadurch, daß das Bad mit einem pH-Wert zwischen 6 und 8 annähernd neutral betrieben werden kann, ist es in der Anwendung angenehm und der pH-Wert leicht stabil zu halten. Technisch wäre es allerdings auch möglich, den pH-Wert bis auf 9,5 zu steigern, doch wird das nicht bevorzugt.
- Das Bad kann mit Stromdichten in der Größenordnung von 1A/dm² betrieben werden und erlaubt wirtschaftliche Abscheideraten.

[0008] Der Gehalt an Palladium ist nicht kritisch. Das Bad sollte nicht weniger als 1 g Palladium pro Liter enthalten, weil sonst die Abscheiderate zu niedrig wird. Am wirtschaftlichsten läßt sich das Bad bei Palladiumgehalten zwischen 5 und 15 g/l betreiben.

[0009] Ein Beispiel einer Palladiumchloridkomplexverbindung ist $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Ein solches Bad kann zur Bildung einer Legierungskomponente Nickelchlorid und als Leitsalz Ammoniumchlorid enthalten. Ein Beispiel einer Palladiumsulfatkomplexverbindung ist $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{SO}_4)$. Ein Bad dieses Typs kann zur Bildung einer Palladium-Nickel-Legierung Niclesulfat und als Leitsalz Ammoniumsulfat enthalten.

[0010] Ein Beispiel einer Palladiumnitratkomplexverbindung ist $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Ein Bad dieses Typs kann als Leitsalze Natriumnitrit und Natriumsulfat enthalten und mit Kaliumhydrogenphosphat und Ammoniak auf einen pH-Wert zwischen 6 und 8 eingestellt werden.

[0011] Ein Beispiel für eine Palladiumnitritkomplexverbindung ist $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$. Ein Bad dieses Typs kann als Leitsalze z.B. Natriumnitrit und Ammoniumnitrat enthalten.

[0012] Besonders geeignet ist die Zugabe von Palladium als Diammino-dichlorokomplex $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, welcher sich in ammoniakalischem Bad unter Bildung des Tetrammino-dichlorokomplexes $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ löst, aus welchem heraus das Palladium abgeschieden werden kann.

[0013] Als Legierungskomponenten kommen vor allem Nickel, Kobalt, Zink und Kupfer in einer 50 Gew.-% des Palladiums nicht überschreitenden Menge in Frage. Durch das Legierungsmetall lassen sich Glanz und Duktilität der abgeschiedenen Schicht günstig beeinflussen; das gilt insbesondere für Zink. Der optimale Zinkgehalt des Bades liegt zwischen 0,3 und 0,6 g/l. Das Zink kann z.B. als Zinksulfat zugesetzt werden. Um das Zink komplex zu binden, kann ein für diesen Zweck üblicher Komplexbildner zugesetzt werden, beispielsweise eine Phosphonsäure oder eine komplexbildende Aminverbindung wie z.B. EDTA oder NTA. Ein besonders geeigneter Komplexbildner für das Zink ist 1-Hydroxy-ethan-1.1-diphosphonsäure, welche vorzugsweise in Mengen von 5 g/l bis 50 g/l im Bad enthalten ist.

[0014] Das erforderliche Leitsalz kann aus der Gruppe der in der Galvanotechnik üblichen Leitsalze ausge-

wählt werden. Besonders geeignet sind Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalze von Schwefelsäure und Salzsäure, insbesondere Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat, welche in Mengen von 5 bis 300 g/l im Bad enthalten sein können.

[0015] Zur Erhöhung des Glanzgrades können dem Bad Nikotinsäure, Nikotinsäureamid oder ähnliche Verbindungen, die für diesen Zweck bekannt sind, zugesetzt werden. Besonders geeignet als Glanzbildner ist jedoch ein Zusatz von N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain in einer Menge 0,002 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,002 bis 0,05 g/l, am besten 0,01 g/l; dieser Zusatz ist aus der DE 44 28 966 A1 (Seite 4, Zeile 55) an sich bekannt, dort aber als ungeeignet beurteilt, weil er trübe Palladiumabscheidungen bewirkt hat. Umso überraschender ist es, daß ein Zusatz von N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain in einem Bad mit erfindungsgemäßer Zusammensetzung zu hellen, seidenglänzenden Palladiumschichten führt. Überraschend ist weiterhin, daß bei Verwendung eines Zusatzes von N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain wesentlich dickere Palladiumschichten abgeschieden werden können als bei Verwendung von anderen Glanzbildnern wie Nikotinsäure oder Nikotinsäureamid. Je dicker die abgeschiedenen Palladiumschichten werden, desto stärker neigen Sie zur Ribbildung, welche, wie eingangs schon erwähnt, bei Schichtdicken über 2-3µm einsetzen kann. Bei Verwendung eines Zusatzes von N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain lassen sich jedoch seidenglänzende Schichten aus Palladium und Legierungen des Palladiums ribfrei erzeugen, welche mehrere Hundert Mikrometer bis zu einigen Millimetern dick sind. N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain hat also einen überraschend günstigen Einfluß auf die Duktilität und Ribfreiheit der Abscheidungen und eröffnet dem Palladiumbad das bedeutende Feld der Galvanoplastik oder Elektroformung.

[0016] Als Zusätze, welche die Benetzung fördern, eignen sich komplexe organische Phosphat- oder Sulfatester, insbesondere Polyoxyethylenfettalkoholäther oder Natriumlaurylsulfat, welche dem Bad zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,02 bis 2 g/l, vorzugsweise 0,1 g/l zugesetzt werden.

[0017] Das erfindungsgemäß vorgesehene Sulfid kann z.B. Natriumsulfid sein. Um seine günstige Wirkung auf die Duktilität zu erreichen, sollte es wenigstens in einer Menge von 0,01 g/l enthalten sein. Der Gehalt an Sulfid soll (bezogen auf die SO₃-Gruppe) aber nicht mehr als 3 g betragen. Wird die Sulfidmenge nämlich deutlich über 3 g/l erhöht, so zeigen sich kristalline Ausfällungen im Elektrolyten, die das Bad unbrauchbar machen. Zwar können sich bei weiterer Steigerung der Sulfidmenge die kristallinen Ausfällungen wieder auflösen, die dann abgeschiedenen Palladiumschichten und Palladiumlegierungsschichten sind dann allerdings spröde und zeigen eine sehr starke Neigung zur Ribbildung, was sie für Zwecke der Galvanoplastik ungeeignet macht. Besonders bevorzugt sind deshalb Bäder, welche weniger als 1,5 g/l Sulfid enthalten.

[0018] Das Bad wird vorzugsweise neutral oder schwach alkalisch betrieben. Versuche, stark saure Palladiumbäder durch Zusatz eines Sulfit zu verbessern, sind gescheitert, weil das Sulfit dann reduzierend wirkt und das Bad instabil macht. Am besten wird das Bad auf einen pH-Wert zwischen 7 und 8 eingestellt, vorzugsweise durch Zugabe von Ammoniak, wobei die Stabilität des pH-Wertes durch eine Puffersubstanz, insbesondere durch Borsäure, günstig beeinflusst werden kann.

[0019] Ein solches Bad arbeitet zufriedenstellend bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 70°C; vorzugsweise wird es zwischen 30°C und 50°C betrieben, mit Stromdichten zwischen 0,2 und 3 A/dm².

[0020] Eine gut geeignete Badzusammensetzung ist die folgende:

1. Beispiel

[0021]

Zugabe von Palladium als Diamminodichlorokomplex 10 g/l
 Leitsalz Ammoniumsulfat 40 g/l
 Leitsalz Ammoniumchlorid 40 g/l
 Borsäure als pH-Puffer 20 g/l
 Natriumlaurylsulfat als Netzmittel 0,1 g/l
 N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain als Glanzbildner 0,01 g/l
 Sulfit (als Natriumsulfit) 1 g/l
 Ammoniak zum Einstellen eines pH-Wertes von 7,6
 Rest Wasser.

[0022] Bei einer Temperatur von 40° C und einer Stromdichte von 0,8 A/dm² wurden metallisierte Wachsformen in 30 Stunden mit 320 µm Palladium beschichtet. Nach dem Herauslösen des Wackskerns ergab sich eine seidenglänzende, hochduktilen Palladiumhohlform.

2. Beispiel

[0023] Das 1. Beispiel wurde dahingehend abgewandelt, daß die Stromdichte auf 1 A/cm² erhöht wurde. Die Ausbeute beim Beschichten betrug 32,3 mg/Amin. Die abgeschiedenen Palladiumschichten waren hell und seidenglänzend. Beim Biegen einer 10 µm dicken Palladiumschicht um einen Dorn von 20 mm Durchmesser um 90° führte zu keinerlei Rissen.

3. Beispiel

[0024] Das 2. Beispiel wurde dahingehend abgewandelt, daß der Gehalt an Sulfit 3 g/l betrug. Die Ausbeute betrug 32,6 mg/Amin. Die Palladiumschichten, die damit erzeugt wurden, waren hell und seidenglänzend. Eine 10 µm dicke Palladiumschicht konnte wie im 2. Beispiel rißfrei gebogen werden.

Vergleichsbeispiel

[0025] Das 2. Beispiel wurde dahingehend abgewandelt, daß der Sulfitgehalt auf 4 g/l erhöht wurde. Dabei gab es kristalline Ausfällungen, die das Bad unbrauchbar machten.

Patentansprüche

1. Elektrolytisches Bad zum Abscheiden von Palladium und von Legierungen des Palladiums, welches in 1 l Badflüssigkeit
 - 1 - 50 g Palladium als Chlorid-, Sulfat-, Nitrat- und/oder Nitritkomplexverbindung,
 - ein oder mehrere Leitsalze,
 - einen oder mehrere Glanzbildner, von denen einer N-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain ist,
 - ein oder mehrere Netzmittel,
 - 0,01 - 3g Sulfit (SO₃²⁻)
 - und Wasser enthält
 - und auf einen pH-Wert zwischen 6 und 9,5 eingestellt ist.
2. Bad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 5 bis 15 g/l Palladium enthält.
3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es das Palladium als Tetramminodichlorokomplex enthält.
4. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Legierungskomponente für das Palladium Nickel, Kobalt, Zink oder Kupfer in einer 50 Gew.-% des Palladiums nicht überschreitenden Mengen enthält.
5. Bad nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Komplexbildner für das bzw. die Legierungsmetall(e) des Palladiums eine Phosphonsäure oder eine Aminverbindung wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder Nitriotriessigsäure (NTA) enthält.
6. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Leitsalz 5 bis 300 g/l Ammoniumchlorid und/oder 5 bis 300 g/l Ammoniumsulfat enthält.
7. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als weitere Glanzbildner Nikotinsäure oder Nikotinsäureamid enthält.
8. Bad nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,002 bis 5 g/l, vorzugsweise 0,002 bis 0,05 g/l des Glanzbildners enthält.

9. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Netzmittel 0,02 bis 1 g/l, vorzugsweise 0,1 g/l eines organischen Phosphatesters oder Sulfatesters enthält. 5
10. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es weniger als 1,5 g/l Sulfit (SO_3^{2-}) enthält.
11. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es neutral oder schwach alkalisch auf einen pH-Wert zwischen 6 und 8 eingestellt ist. 10
12. Bad nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert durch Zugabe von Ammoniak eingestellt ist. 15
13. Bad nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 5 bis 40 g/l Borsäure als pH-Puffer enthält. 20
14. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß es auf einen pH-Wert zwischen 7 und 8 eingestellt ist. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 1772

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 2 094 836 A (LANGBEIN PFANHAUSER WERKE AG) 22. September 1982 * das ganze Dokument * ---	1-4, 6	C25D3/52 C25D3/56
A, D	US 5 415 685 A (PANECCASIO JR VINCENT ET AL) 16. Mai 1995 * das ganze Dokument * ---	1-6, 8, 10-12, 14	
A	US 4 673 472 A (MORRISSEY RONALD J ET AL) 16. Juni 1987 * das ganze Dokument * ---	1, 2, 4, 6, 7	
A, D	DE 17 96 110 A (SEL REX CORP) 24. Februar 1972 * Anspruch 6 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C25D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. März 1999	Prüfer Van Leeuwen, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 1772

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2094836 A	22-09-1982	DE 3108508 A	16-09-1982
		AT 377013 B	25-01-1985
		AT 82182 A	15-06-1984
		AU 535531 B	29-03-1984
		AU 8104982 A	09-09-1982
		BE 892344 A	01-07-1982
		BR 8201157 A	23-11-1982
		CA 1176204 A	16-10-1984
		CH 649318 A	15-05-1985
		FR 2501243 A	10-09-1982
		JP 1345802 C	29-10-1986
		JP 58016089 A	29-01-1983
		JP 61012038 B	05-04-1986
		NL 8200908 A	01-10-1982
		SE 8201299 A	07-09-1982
		ZA 8201367 A	26-01-1983
US 5415685 A	16-05-1995	DE 4428966 A	23-02-1995
		ES 2100808 A	16-06-1997
		FR 2709312 A	03-03-1995
		GB 2283498 A, B	10-05-1995
		IT 1266196 B	23-12-1996
		JP 2722328 B	04-03-1998
		JP 7188973 A	25-07-1995
		US 4673472 A	16-06-1987
GB 2187204 A, B	03-09-1987		
NL 8700479 A	16-09-1987		
DE 1796110 A	24-02-1972	CH 479715 A	15-10-1969
		GB 1171734 A	26-11-1969
		US 3637474 A	25-01-1972