

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

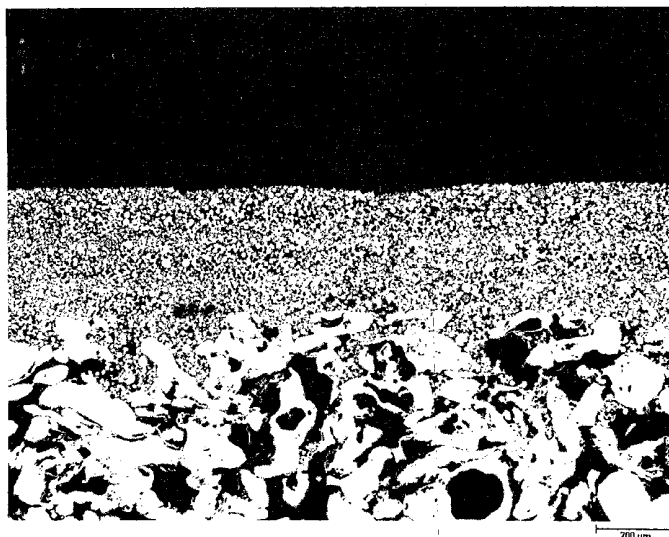
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062450 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 39/20** **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH** [DE/DE];
Willhem-Johnen-Str., 52425 Jülich (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00232
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. Januar 2002 (12.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 02 295.6 19. Januar 2001 (19.01.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-
nahme von US): **GKN SINTER METALS GMBH** [DE/DE]; Krebsöge 10, 42477 Radevormwald (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEUMANN, Peter** [DE/DE]; Marathonstrasse 7, 42857 Remscheid (DE).
STEIGERT, Simon [DE/DE]; Zanderweg 1, 42477 Radevormwald (DE). **LI, Zi** [CN/DE]; Erbschlöer Strasse 22, 42369 Wuppertal (DE). **BRAM, Martin** [DE/DE]; Meyburginsel 31, 52438 Jülich (DE). **BRUCHKREMER, Hans-Peter** [DE/DE]; Im Mühlenkamp 31, 52525 Heinsberg (DE). **ZHAO, Li** [CN/DE]; Gerhard-Hauptmann-Weg 22, 57076 Siegen (DE).
- (74) Anwalt: **MAXTON & LANGMAACK**; Postfach 51 08 06, 50944 Köln (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FILTERS WITH A GRADUATED STRUCTURE AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: GRADIERT AUFGEBAUTE FILTER UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG



(57) Abstract: The aim of the invention is to provide filters with a graduated structure, which are simple to produce and exhibit excellent properties in terms of their permeability to liquids and/or gases. To achieve this, the filters are produced from sinterable material consisting of at least two layers of differing pore size, a first layer having a minimum pore size of 0.005µm and consisting of metal oxide or mixtures of metal oxide and the additional layer that is connected to the first layer consisting of a material other than metal oxide. The invention also relates to a method for producing the inventive filters and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Zur Lösung der Aufgabe, gradiert aufgebaute Filter zur Verfügung zu stellen, welche einfach herzustellen sind und gute Eigenschaften hinsichtlich ihrer Durchströmbarkeit für Flüssigkeiten und/oder Gase aufweisen, wird vorgeschlagen, diese aus sinterfähigem Material aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Porengröße

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 02/062450 A1



(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*
- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*
- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*
- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

herzustellen, wobei eine Erstsicht eine Porengröße von minimal 0,005µm aufweist und aus Metalloxid oder Mischungen solcher hergestellt ist, und wobei die weitere, mit der ersten Schicht verbundene Schicht nicht aus Metalloxid hergestellt ist. Des weiteren wird ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Filter und deren Verwendung vorgeschlagen.

Gradiert aufgebaute Filter und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft gradiert aufgebaute Filter, hergestellt aus sinterfähigem Material aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Porengröße, sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben und deren Verwendung.

Zur Herstellung gesinterter Filterkörper ist es bekannt, zunächst zur Herstellung eines sogenannten Grünkörpers Gemische aus Metallpulver und Bindemitteln herzustellen und diese Gemische unter Druck von bis zu einigen 1000 bar in die gewünschte Form zu pressen. Anschließend werden die dermaßen hergestellten Grünkörper bei Temperaturen bis über 1.000°C gesintert. Auf diese Art und Weise können jedoch lediglich grobporöse Filterkörper sinnvoll hergestellt werden. Die Herstellung von Feinfiltern mit definierten Porengrößen würde Produkte mit sehr geringen Permeabilitäten bringen, so daß sie praktisch unbrauchbar sind.

Es besteht jedoch ein Bedarf an sehr feinporigen Filterkörpern. Zur Herstellung solcher feinporiger Filterkörper ist es notwendig, besonders feine Metallpulver zu verwenden, deren Partikelgrößen im Nanometer-Bereich liegen. Die Verwendung derartiger Metallpartikel ist jedoch problematisch, da diese einerseits leicht entzündlich sowie andererseits besonders stark einer möglichen Oxidation ausgesetzt sind. Daher können derartige Metallpulver technisch nur äußerst schwierig und aufwendig gehandhabt werden. Zudem sind sie kommerziell für größere Mengen nicht erhältlich.

Ein weiteres Problem feinporiger Filterkörper ist, daß je feinporiger ein Filterkörper ist, desto höher dessen Strömungswiderstand ist. Hohe Strömungswiderstände sind jedoch beim praktischen Gebrauch von Filtern, beispielsweise in chemischen Anlagen, unerwünscht, da dann höhere Drücke und damit mehr Energie benötigt wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, gradiert aufgebaute Filter zur Verfügung zu stellen, welche die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen.

5 Diese Aufgabe wird durch einen gradiert aufgebauten Filter, hergestellt aus sinterfähigem Material aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Porengröße, gelöst, wobei eine erste Schicht eine Porengröße von minimal $0,005\mu\text{m}$ aufweist und aus Metalloxid oder Mischungen solcher hergestellt ist, und wobei die weitere, mit der ersten Schicht verbundene
10 Schicht nicht aus Metalloxid hergestellt ist. Die weitere Schicht weist größere Poren auf.

Die erfindungsgemäßen Filter weisen vorteilhafterweise definierte Übergänge zwischen den mindestens zwei vorhandenen
15 Schichten auf. Definierter Übergang im Sinne der Erfindung bedeutet, daß der Übergangsbereich zwischen insbesondere der ersten und der weiteren Schicht schmal ist, wobei dessen Breite eingestellt werden kann. Bevorzugt liegt die Breite des Übergangsbereiches zwischen der ersten (Metalloxid)-
20 Schicht und der weiteren Schicht, oder anders ausgedrückt, die Eindringtiefe des Metalloxid-Materials in die großporige weitere Schicht, in einem Bereich von 1 – 5 Porenlagen, weiter bevorzugt 2 Porenlagen. Die Porengröße der ersten Schicht beträgt vorzugsweise $1/3$ bis $1/6$ von derjenigen der weiteren
25 Schicht. Es ist mit den erfindungsgemäßen Filtern vorteilhaft möglich, über die vorgenannten Parameter gradierte Filter mit definiertem Strömungswiderstand herzustellen. Derartig aufgebaute gradierte Filter weisen für Gase, beispielsweise Luft, bei einem Differenzdruck von etwa 100 Millibar Durchflußraten von 1 bis $1.500\text{ m}^3/\text{hm}^2$ auf. Für Flüssigkeiten, beispielsweise Wasser, ergeben sich bei gleichen Differenzdruck-Durchflußraten von etwa 10 bis $30\text{ m}^3/\text{hm}^2$. Der Permeabilitätskoeffizient beträgt etwa $0,002 \times 10^{-12}$ bis $3 \times 10^{-12}\text{ m}^2$ bei einer Gesamt-
35 Schichtdicke von kleiner als $100\ \mu\text{m}$, gemessen nach DIN ISO 4022. Sie weisen einen Bubble-Point-Druck in einem Bereich von etwa 8×10^6 bis $2 \times 10^3\text{ Pa}$, besonders bevorzugt in einem

Bereich von etwa $8,6 \times 10^6$ bis $1,72 \times 10^3$ Pa, ermittelt nach DIN 30 911, auf. Die verwendeten Metalloxide sind einfach zu verarbeiten, da diese in feinverteilter Form nicht zur Entzündung bzw. weiteren Oxidationen neigen. Zudem sind sie als
5 Massenprodukte verfügbar. Daher können die erfindungsgemäßen gradierten Filter kostengünstig hergestellt werden.

Unter 'sinterfähigen Materialien', welche für die weitere, mit der ersten Schicht verbundene Schicht verwendet werden
10 können, werden Pulver oder Fasern oder Drähte verstanden, hergestellt aus Metallen, Keramiken und/oder Kunststoffen, wobei diesen auch Metalloxide beigemischt sein können. Verwendbare metallische Materialien sind nicht nur Pulver aus reinen Metallen, sondern auch Pulver aus Metall-Legierungen
15 und/oder Pulvermischungen aus unterschiedlichen Metallen und Metall-Legierungen. Hierzu gehören insbesondere Stähle, vorzugsweise Chrom-Nickel-Stähle, Bronzen, Nickelbasislegierungen wie Hastalloy, Inconel oder dergleichen, wobei Pulvermischungen auch hochschmelzende Bestandteile enthalten können,
20 wie beispielsweise Platin oder dergleichen. Das verwendete Metallpulver und seine Teilchengröße ist vom jeweiligen Einsatzzweck abhängig. Bevorzugte Pulver sind die Legierungen 316 L, 304 L, Inconel 600, Inconel 625, Monel und Hastalloy B, X und C.

25 Erfindungsgemäß weist die erste Schicht der gradiert aufgebauten Filter vorzugsweise eine Porengröße in einem Bereich von etwa $0,01\mu\text{m}$ bis etwa $1\mu\text{m}$, bevorzugt $0,05\mu\text{m}$ bis $0,6\mu\text{m}$, auf. Die Schichtdicke dieser ersten Schicht soll in einem Bereich von etwa $0,5$ bis $50\mu\text{m}$, bevorzugt $0,5$ bis $10\mu\text{m}$, liegen.
30 Denn je dünner die erste Schicht, um so geringer ist der bei der vorhandenen geringen Porengröße auftretende Strömungswiderstand für Gase und/oder Flüssigkeiten.

35 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen gradierten Filter mindestens drei Schichten auf. Hierbei ist vorteilhafterweise die erste Schicht aus Metalloxid hergestellt, wohingegen die

weitere (zweite) Schicht aus einem vorzugsweise metallischen Material besteht und ebenfalls feinporig ist. Die Schichten werden auf einen grobporösen Trägerkörper (dritte Schicht) aufgebracht, welcher ebenfalls aus vorzugsweise metallischen Materialien hergestellt ist. Hierbei weist die weitere (zweite) Schicht eine Schichtdicke in einem Bereich von max. 5 bis 500 μm , bevorzugt 5 bis 300 μm , noch mehr bevorzugt 5 bis 20 μm , auf. Die zu der Herstellung von der weiteren (zweiten) Schicht verwendeten metallischen Pulver weisen noch Partikelgrößen auf, welche bei der Herstellung der Schicht problemlos verwendet werden können. Die Korngröße und damit der Durchmesser der hierbei einsetzbaren Pulverpartikel liegt in einem Bereich von etwa 0,05 μm bis 150 μm , vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 μm bis 100 μm , noch mehr bevorzugt in einem Bereich von 0,5 μm bis 6 μm . Demgegenüber weisen die zu der Herstellung der ersten Schicht verwendeten Metalloxid-Pulver Partikelgrößen mit einer Korngröße in einem Bereich von etwa 0,001 μm bis 0,1 μm , bevorzugt 0,01 bis 0,3 μm , auf. Bevorzugt weisen die gradiert aufgebauten Filter eine in Durchströmrichtung abnehmende Porengröße auf, d.h. die aus Metalloxid hergestellte Schicht ist einströmungsseitig angeordnet.

Vorzugsweise ist das Metalloxid oder Mischungen solcher ausgewählt aus einer Gruppe umfassend reduzierbare und/oder nicht reduzierbare Metalloxide. Reduzierbare Oxide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Metalloxide, welche in reduzierender Wasserstoff-Atmosphäre zum jeweiligen Metall reduzierbar sind. Bevorzugt hierbei sind Metalloxide oder Mischungen solcher ausgewählt aus einer Gruppe umfassend AgO, CuO, Cu₂O, Fe₂O₃, Fe₃O₄ und/oder NiO (siehe Anspruch 6). Schwer reduzierbare Oxide im Sinne der vorliegenden Erfindung sind demgegenüber Oxide, welche mit technischen Atmosphären, insbesondere Wasserstoff, nicht reduziert werden können. Bevorzugt hierbei sind Oxide ausgewählt aus einer Gruppe umfassend TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃, MgO, CaO und/oder SiO₂.

Wird die erste Schicht der erfindungsgemäßen Filter aus schwer reduzierbaren Metalloxiden hergestellt, so besteht diese nach dem Sinterprozeß aus dem betreffenden Metalloxid. Die Partikelform der eingesetzten nicht reduzierbaren Metalloxide bleibt im Sinterprozeß erhalten.

Bevorzugt ist zwischen der ersten Schicht und der weiteren Schicht eine Mischoxid-Schicht angeordnet. Diese kann durch Festkörperreaktionen mit der Oxidhaut der zweiten Metallschicht ausgebildet werden, wodurch die Haftung der Oxidschicht an den Untergrund gewährleistet wird. Die Filtereigenschaften bleiben dadurch unbeeinflusst. Derartige gradierte Filter mit einer ersten Schicht aus nicht reduzierbaren Metalloxiden weisen hervorragende Eigenschaften betreffend den Durchflußwiderstand aufgrund der genau definierten Übergangsbereiche auf, andererseits weisen sie auch hervorragende Werte hinsichtlich der Duktilität und Schlagbeständigkeit auf, wofür der metallische Trägerkörper (dritte Schicht) im wesentlichen verantwortlich ist. Auf diese Weise ist es möglich, langlebige und rückspülbare gradierte Filter zur Verfügung zu stellen. Deren Zugfestigkeit liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 5 bis 500 N/mm², bevorzugt 20 bis 400 N/mm², gemessen in Anlehnung an DIN EN 309116. Zusätzlich sind mit den erfindungsgemäßen Filtern aufgrund der guten Haftung der ersten mit der weiteren Schicht Drücke bei der Rückspülung von bis zu 8 bar möglich, was mit Kunststoffmembranen nicht erreichbar ist.

Ist die erste Schicht aus reduzierbaren Metalloxiden hergestellt, so erfolgt im Sinterprozeß in reduzierender Wasserstoff-Atmosphäre eine Reduktion derselben zum jeweiligen Metall. Hierdurch ist es möglich, auf einfache Art und Weise reinmetallische, gradierte Filter insbesondere für die Mikrofiltration zur Verfügung zu stellen, wenn die weitere (zweite) Schicht und der Trägerkörper (dritte Schicht) ebenfalls aus metallischen Pulvern hergestellt wurden.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen gradiert aufgebauten Filter, wobei in einem ersten Schritt eine Metalloxide enthaltende Suspension auf eine bestehende Schicht aufgebracht und anschließend in einem zweiten Schritt gesintert wird. Das Aufbringen der Schicht kann hierbei in Form von Gießen, Siebruck oder Eintauchen in die Suspension oder Aufsprühen erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Aufbringung jedoch durch Aufsprühen der Metalloxid enthaltenden Suspension.

10

Weiterhin wird auch die bereits bestehende Schicht durch Aufsprühen einer sinterfähige Materialien enthaltenden Suspension durch anschließendes Sintern derselben bevorzugt hergestellt.

15

Die für die Aufbringung der Metalloxid bzw. sinterfähige Materialien enthaltenden Suspension verwendete Methode wird hier 'Naßpulverspritzen' genannt. Hierbei wird eine Suspension des jeweiligen Metalloxids bzw. sinterfähigen Materials verwendet, welche noch Lösemittel sowie weitere Hilfssubstanzen umfaßt. Hierbei liegt das Mischungsverhältnis zwischen einerseits dem Metalloxid bzw. sinterfähigen Material und dem in der Suspension verwendeten Lösemittel bevorzugt etwa bei 2:3. Die Aufbringung der Suspension kann mit einer modifizierten Sprühpistole erfolgen, die auf einem X-Y-Bewegungssystem montiert ist. Nach Aufbringung der Suspension wird das Lösemittel verdampft, bzw. es verdampft aufgrund seines geringen Dampfdruckes von selbst, und anschließend wird die jeweilige Schicht gesintert.

30

Durch Verwendung der Methode des Naßpulverspritzens wird vorteilhafterweise erreicht, daß nur ein geringer Volumenanteil an Bindemitteln verwendet werden kann, so daß eine offene Struktur zwischen den Teilchen der Schicht vorliegt. Dies gewährleistet, daß im nach Aufbringung der Suspension folgenden Sinterprozeß die entstehenden Gase den sich zersetzenden Bin-

35

der vollständig, da unbehindert, aus dem Grünkörper entfernen.

Der Sinterprozeß umfaßt im wesentlichen zwei Schritte, und
5 zwar einerseits in einem ersten Schritt die Entbinderung des
verwendeten Bindemittels und im weiteren Schritt den eigent-
lichen Sinterprozeß. Der Entbinderungsprozeß selbst ist nicht
auf bestimmte Zeit-Temperatur-Programme beschränkt. Typi-
scherweise wird in einem Entbinderungsprozeß der Grünkörper
10 schrittweise auf eine Temperatur in einem Bereich von 280 bis
420°C bei einer Rate von 3 bis 10°C/min aufgeheizt und in Ab-
hängigkeit von der Größe des Filterkörpers für eine bestimmte
Zeitspanne auf dieser Temperatur so lange gehalten, bis das
Bindemittel vollständig entfernt ist. Hierauf wird anschlie-
15 ßend der gradierte Sinterkörper schrittweise weiter aufge-
heizt, bis die notwendigen Sintertemperaturen von 800°C bis
1.250°C erreicht sind, die vom Material und dessen Korngröße
abhängig sind.

20 Sowohl der Entbinderungsprozeß als auch der eigentliche Sin-
terprozeß werden im Falle der Verwendung reduzierbarer Oxide
unter Schutzgas (wie H₂, N₂, Ar und/oder Gemisch dieser) oder
im Vakuum durchgeführt.

25 Vorzugsweise wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die be-
stehende Schicht vor dem Aufbringen der ersten Schicht mecha-
nisch geglättet. Die Glättung kann hierbei durch mechanisches
Nachdrücken mittels beispielsweise eines Kalanders erfolgen.
Auch kann eine Kalibrierung durch einfaches Walzen vorgesehen
30 sein. Darüber hinaus kann auch der Trägerkörper vor Aufbrin-
gung der bestehenden Schicht mechanisch geglättet werden. Die
mechanische Glättung hat den Vorteil, daß hierdurch die Haft-
eigenschaften der ersten Schicht auf der weiteren Schicht
verbessert werden.

35 Bevorzugt umfaßt die Metalloxid enthaltende Suspension wei-
terhin Lösemittel, Bindemittel, Stabilisatoren und/oder

Dispergiermittel. Besonders bevorzugte Lösemittel sind ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Terpene, C₂-C₅-Alkene, Toluol, Trichlorethylen, Diethylether und/oder C₁-C₆-Aldehyde und/oder Ketone. Bevorzugt sind hierbei Lösemittel, die bei Temperaturen unter 100°C verdampfbar sind. Die Menge der verwendeten Lösemittel liegt in einem Bereich von etwa 40 bis 70 Gew%, bezogen auf das eingesetzte sinterfähige Material bzw. Metalloxid, bevorzugt in einem Bereich von etwa 50 bis 65 Gew%. Bevorzugt wird das Lösemittel derart ausgewählt, daß die bei der Aufbringung mittels Sprühens sich bildenden Sprühtropfen nicht schon teilweise bis vollständig während des Sprühvorganges selbst vor Kontakt mit der bestehenden Schicht bzw. Trägerkörper austrocknen. Bevorzugt werden daher Mischungen von Lösemitteln eingesetzt. Bevorzugt hierbei sind Mischungen aus Alkoholen mit Terpenen, insbesondere von Ethanol mit Terpeneol, insbesondere solche mit Viskositäten in einem Bereich von etwa 0,006 bis etwa 0,016 Pas, oder aber Mischungen von Alkoholen mit niederen Ketonen, insbesondere Methylethylketon.

Das in der Metalloxid enthaltenden Suspension enthaltene Bindemittel ist bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polyvinylacetate, Wachse, Schellack, Polyethylenoxide und/oder Polyglycole. Polyalkylenoxide und -glycole werden vorzugsweise als Polymere und/oder Copolymere mit mittleren Molekulargewichten in einem Bereich von 100 bis 500.000 g/mol, bevorzugt 1.000 bis 350.000 g/mol, weiter bevorzugt 5.000 bis 6.500 g/mol, verwendet. Die Bindemittel werden bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von etwa 0,01 bis 12 Gew%, bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 5 Gew%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist jedoch, die Aufbringung der Metalloxide enthaltenden Schicht binderfrei vorzunehmen. Hierdurch kann der gegebenenfalls notwendige Entbinderungsprozeß entfallen. Alternativ ist auch möglich, die Abscheidung der Partikel während des Sprühvorganges durch eine elektrostatische Aufladung des Kör-

pers, auf den sie aufgebracht werden sollen, oder des Pulvers oder von beiden zu bewerkstelligen.

Die das Metalloxid enthaltende Suspension weist vorzugsweise
5 einen Stabilisator auf, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend organische und/oder anorganische Säuren, anorganische Laugen, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und/oder Amine. Besonders bevorzugt sind hierbei Essigsäure, Zitronensäure, Salzsäure, Oxalsäure, Lithiumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Triethandiamin
10 und Tetramethylammoniumhydroxid. Besonders bevorzugt wird Essigsäure verwendet. Die Menge des eingesetzten Stabilisators liegt in einem Bereich von etwa 3 bis 13 Gew%, bezogen auf die Gesamtmenge, weiter bevorzugt in einem Bereich von 5 bis 8 Gew%. Durch den Zusatz der vorgenannten Stabilisatoren wird
15 die Neigung der Feinoxid-Partikel zur Agglomeration abgeschwächt, wodurch eine gleichmäßigere Oberfläche und Porenverteilung erzielt wird.

Weiterhin umfaßt die Metalloxid enthaltende Suspension bevorzugt Dispergiermittel, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend
20 Polyamine, Phthalsäureester und/oder Polyethylenimine. Besonders bevorzugt sind hierbei Polyamine, ausgewählt aus der Gruppe der Polyethylenimine. Durch Zugabe von Dispergiermitteln, insbesondere Polyethyleniminen, kann die Viskosität der
25 zu sprühenden Metalloxid-Suspension optimal eingestellt werden. Bevorzugte Viskositäten der Suspensionen liegen in einem Bereich von etwa 0,003 bis etwa 0,96 Pas, bevorzugt etwa 0,005 bis etwa 0,008 Pas.

30 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, gradierte Filter herzustellen, welche hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Durchströmbarkeit aufweisen, insbesondere niedrige Strömungswiderstände, und zwar insbesondere aufgrund genau definierter Übergänge zwischen den jeweiligen
35 Schichten der gradierten Filter, sowie darüber hinaus derartige gradierte Filter gefahrlos herzustellen, da die Entzün-

dungs- und Oxidationsgefahren so gut wie nicht mehr gegeben sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung
5 gradiertes Filter mit den vorstehend genannten Eigenschaften zur Filtration von Kühl-, Schmier- und Reinigungsmitteln, zur Feinstabtrennung von Katalysatorpartikeln, in Membranreakto-
ren, als Filterkerze und/oder Filterrohr, in der Lebensmit-
tel- und Getränkeindustrie, Labortechnik, Medizintechnik, Um-
10 welttechnik und/oder als Cross-Flow-Filter für die Mikro- oder Ultrafiltration. Insbesondere finden die erfindungsgemä-
ßen gradierten Filter Verwendung in Filterrohren und Filter-
kerzen, welche eine Länge von 10 mm bis 1.500 mm aufweisen
können. Hierbei können die Filterkerzen auch Beschichtungen
15 auf der Stirnseite aufweisen.

Diese und weitere Vorteile der Erfindung werden anhand der folgenden Zeichnung und Beispiele dargestellt. Es zeigt

20 Fig. 1 eine stark vergrößerte Aufnahme eines Querschnittes durch einen erfindungsgemäßen Filter.

Fig. 1 zeigt einen insgesamt mit dem Bezugszeichen 1 bezeich-
neten erfindungsgemäßen Filter. Dieser weist eine erste
25 Schicht 2 aus TiO_2 mit einer mittleren Korngröße von $0,45 \mu\text{m}$, eine weitere gesinterte Schicht 3, hergestellt aus rostfreiem Stahl (Werkstoffbezeichnung 316L) mit einer mittleren Korn-
größe von kleiner $20 \mu\text{m}$, sowie einen grobporösen Trägerkörper
4, hergestellt aus rostfreiem Stahl 316L mit einer mittleren
30 Korngröße in einem Bereich von $86 \mu\text{m}$ bis $234 \mu\text{m}$ auf. Die Pul-
verpartikel der Schicht 2 dringen bis zu einer Tiefe von ca.
2 Porenlagen, entsprechend etwa $3 \mu\text{m}$, in die Schicht 3 ein
und bewirken so eine gute Verankerung der Schicht. Zwischen
der ersten Schicht 2 und der weiteren Schicht 3 ist eine
35 Mischoxid-Schicht, bestehend aus $\text{Cr}_{0.12}\text{T}_{0.78}\text{O}_{174}$ (ermittelt an-
hand eines Röntgenspektrums) mit einer Dicke von 2 Porenlagen
angeordnet. Deutlich ist der sehr scharfe und definierte

Übergang von der ersten Schicht 2 zu der weiteren Schicht 3 zu erkennen.

Ausgehend von einer Standardsuspension von Metalloxiden in einem Lösemittel, welche 40g TiO₂ und 60g Ethanol enthalten, wurden folgende Metalloxid-Suspensionen hergestellt:

1.: 40,0g TiO₂
42,0g Ethanol,
10 18,0g Terpeneol.

Bei der vorstehend genannten Suspension 1 ist sichergestellt, daß während des Aufsprühens der Metalloxid-Suspension auf eine bestehende Schicht, welche auch ein Trägerkörper sein kann, nicht vor Kontakt mit derselben teilweise oder sogar vollständig austrocknet. Hierdurch wird insbesondere verhindert, daß die aufzutragende Metalloxid-Schicht unzusammenhängende Bereiche aufweist und daher unregelmäßig nach dem Sinterprozeß ausgebildet ist, womit eine ungleichmäßige Porosität über die gesamte Auftragsfläche einhergeht.

2.: 40,0g TiO₂
37,3g Ethanol
25 16,0g Terpeneol
7,9g Essigsäure

Die Suspension 2 weist aufgrund des Zusatzes des Stabilisators Essigsäure so gut wie keinerlei Neigung zur Agglomeration der in dieser suspendierten feinen Metalloxidpartikel auf, so daß eine ausgesprochen gleichmäßige Verteilung derselben auf der zu besprühenden Schicht erzielt wird.

35 3.: 40,0g TiO₂
37,3g Ethanol
16,0g Terpeneol

6,7g Essigsäure
1,2g Polyethylenimin.

5 Die vorstehend genannte Suspension 3 weist eine optimale Viskosität in einem Bereich von etwa 0,005 bis 0,008 Pas auf, womit bei Aufbringung der Metalloxid-Suspension auf eine weitere Schicht mittels einer modifizierten Sprüh-

10 pistole beste Ergebnisse hinsichtlich des Sprühprozesses erzielt wurden.

10

Hervorzuheben ist insbesondere, daß die Suspensionen 1 bis 3 bindemittelfrei sind. Hierdurch ist es vorteilhafterweise möglich, das erfindungsgemäße Verfahren ohne einen Entbinde-

15 dungsprozeß durchzuführen, wodurch Kosten insbesondere dadurch eingespart werden, daß der Sinterprozeß schneller und einfacher erfolgen kann.

20

Die Suspensionen 1 bis 3 wurden auf eine mittels des Verfahrens des Naßpulverspritzens hergestellte weitere Schicht auf-

25 gesprüht. Die weitere Schicht bestand dabei aus einem Stahlpulver, welches einen mittleren Partikeldurchmesser von kleiner 5µm aufwies. Diese weitere Schicht wies eine Dicke von etwa 15µm auf. Die Sinterung der weiteren Schicht erfolgte bei Temperaturen von kleiner als 950°C im Sinterofen. An-

30 schließend wurden die Metalloxid-Suspensionen 1 bis 3 mittels einer modifizierten Sprühpistole, welche an einem X-Y-Bewegungssystem montiert ist, auf die weitere Schicht aufgebracht. Die Schicht wurde über einen Zeitraum von 4 Stunden in einem Exsikkator getrocknet und anschließend in einem Bereich zwischen 800°C und 1.050°C, bevorzugt etwa 850°C bis 950°C, unter Schutzgas-Atmosphäre oder Vakuum gesintert.

35

Die weitere Schicht, auf welche die Metalloxid-Suspension aufgebracht wurde, kann selbst auf einem Trägerkörper aufgebracht sein, insbesondere aber auch aus mehr als zwei Schichten bestehen.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten erfindungsgemäßen Filter weisen hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Durchströmbarkeit von Flüssigkeiten und/oder Gasen auf. Ursache ist hierfür insbesondere, daß zwischen der
5 ersten und der weiteren Schicht ein genau definierter Übergangsbereich besteht, in welchem der Strömungswiderstand sprunghaft ansteigt. Dies hat seine Ursache darin, daß die Metalloxid-Partikel in der ersten Schicht nicht bei Aufbringung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens (Naßpulver-
10 spritzen ohne Bindemittel) in die offenen Poren der weiteren Schicht eindringen. Die weitere(n) Schicht(en) können gegebenenfalls unter Verwendung von Bindemitteln hergestellt sein.

Ansprüche

1. Gradiert aufgebaute Filter, hergestellt aus sinterfähigem Material aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Porengröße, wobei eine erste Schicht eine Porengröße von minimal $0,005\mu\text{m}$ aufweist und aus Metalloxid oder Mischungen solcher hergestellt ist, und wobei die weitere, mit der ersten Schicht verbundene Schicht nicht aus Metalloxid hergestellt ist.
2. Gradiert aufgebaute Filter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht eine Porengröße in einem Bereich von etwa $0,01\mu\text{m}$ bis etwa $1\mu\text{m}$, bevorzugt $0,05\mu\text{m}$ bis $0,6\mu\text{m}$, aufweist.
3. Gradiert aufgebaute Filter gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dieser mindestens drei Schichten aufweist.
4. Gradiert aufgebaute Filter gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid oder Mischungen solcher ausgewählt sind aus einer Gruppe umfassend reduzierbare und/oder schwer reduzierbare Metalloxide.
5. Gradiert aufgebaute Filter gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid oder Mischungen solcher schwer reduzierbare Oxide sind, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , CaO , MgO und/oder SiO_2 .
6. Gradiert aufgebaute Filter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid oder Mischungen solcher reduzierbare Oxide sind, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend AgO , CuO , Cu_2O , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 und/oder NiO .
7. Gradiert aufgebaute Filter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten, aus Me-

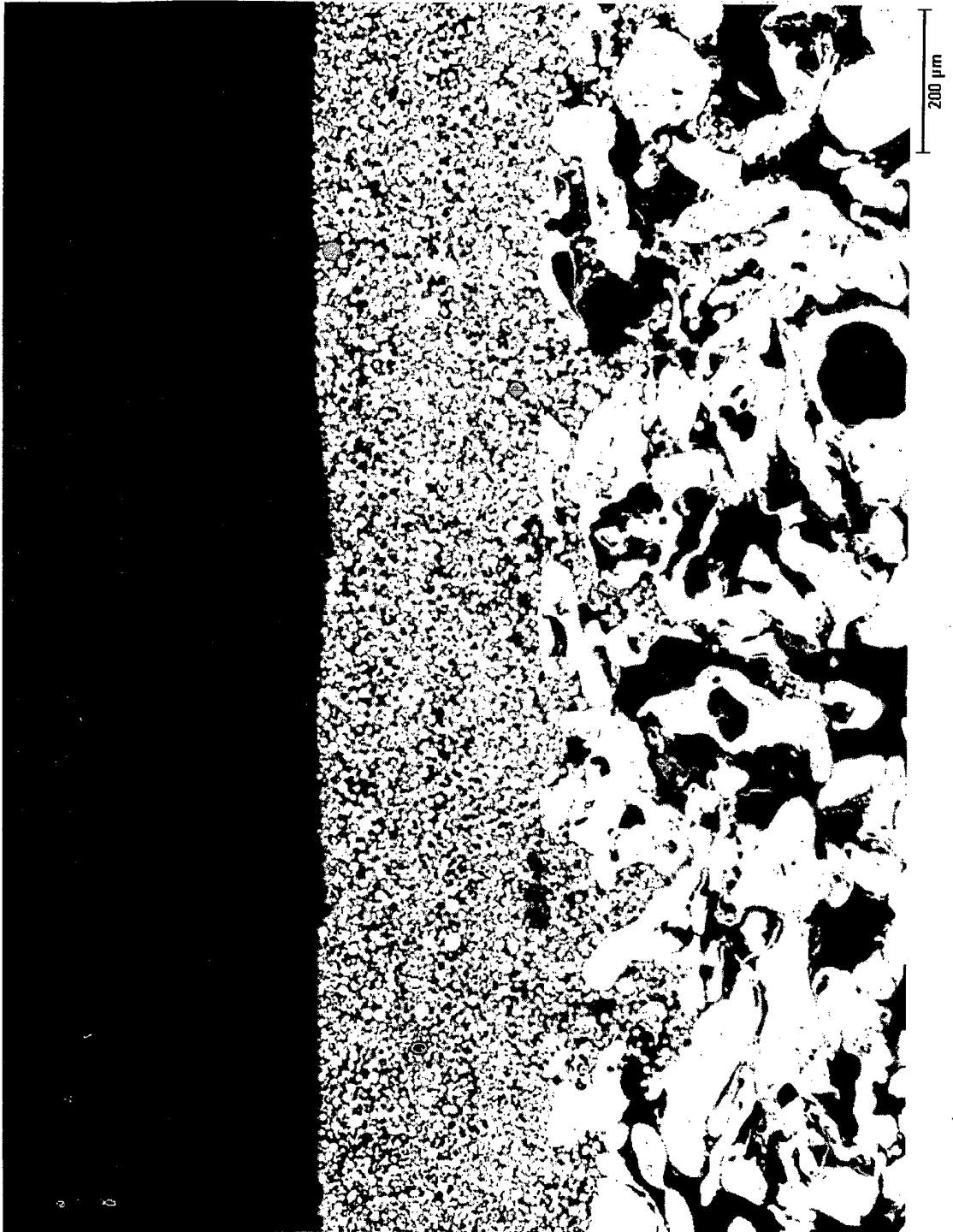
taloxid hergestellten Schicht und der weiteren Schicht eine Mischoxid-Schicht angeordnet ist.

- 5 8. Verfahren zur Herstellung gradiert aufgebauter Filter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei in einem ersten Schritt eine Metalloxid enthaltende Suspension auf eine bestehende Schicht aufgebracht und anschließend in einem zweiten Schritt gesintert wird.
- 10 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung der Metalloxid enthaltenden Suspension durch Aufsprühen erfolgt.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die bereits bestehende Schicht durch Aufsprühen einer sinterfähige Materialien enthaltenden Suspension und anschließendes Sintern dieser hergestellt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die bestehende Schicht vor dem Aufbringen der ersten Schicht mechanisch geglättet wird.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxid enthaltende Suspension weiterhin Lösemittel, Bindemittel, Stabilisatoren und/oder Dispergiermittel umfaßt.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösemittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Terpene, C₂-C₅-Alkene, Toluol, Trichlorethylen, Diethylether und/oder C₁-C₆-Aldehyde und/oder Ketone.
- 35 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Polyvinylacetale, Wachse, Schellack, Polyethylenoxide und/oder Polyglykole.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Stabilisator ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend organische und/oder anorganische Säuren, anorganische Laugen, Polyacrylamide, Polyacrylsäuren und/oder
5 Amine.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel aus einer Gruppe ausgewählt ist umfassend Polyamine, Phthalsäureester und/oder
10 Polyethylenimine.

17. Verwendung gradierter Filter gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Filtration von Kühl-, Schmier- und Reinigungsmitteln, zur Feinstabtrennung von Katalysatorpartikeln, in Membranreaktoren, als Filterkerze und/oder Filterrohr, in der
15 Lebensmittel- und Getränkeindustrie, Labortechnik, Medizintechnik, Umwelttechnik und/oder als Cross-Flow-Filter für die Mikro- oder Ultrafiltration.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 02/00232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D39/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 344 961 A (ALCAN INTERNATIONAL LTD) 23 May 1989 (1989-05-23) the whole document ---	1,2,4,5, 8,10-14, 17
A	EP 0 381 812 A (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMP.) 16 August 1990 (1990-08-16) the whole document ---	1
A	WO 99 56899 A (COLORADO SCHOOL OF MINES) 11 November 1999 (1999-11-11) claims 1,27,35,36,38,63 ---	1,2,5,6
A	US 5 342 431 A (M.A.ANDERSON ET AL.) 30 August 1994 (1994-08-30) column 6, line 29 - line 38; claim 1; figure 2 -----	1

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2002

Date of mailing of the international search report

28/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00232

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 344961	A	06-12-1989	AU 610803 B2	23-05-1991
			AU 3509389 A	30-11-1989
			AU 619549 B2	30-01-1992
			AU 3509589 A	30-11-1989
			BR 8902397 A	23-01-1990
			CA 1336872 A1	05-09-1995
			CA 1338853 A1	21-01-1997
			CN 1038776 A , B	17-01-1990
			DE 68902595 D1	01-10-1992
			DE 68902595 T2	04-03-1993
			DE 68904597 D1	11-03-1993
			DE 68904597 T2	19-05-1993
			DK 249689 A	25-11-1989
			EP 0344961 A1	06-12-1989
			EP 0348041 A1	27-12-1989
			ES 2034629 T3	01-04-1993
			JP 2099126 A	11-04-1990
			JP 2035917 A	06-02-1990
			JP 2873293 B2	24-03-1999
			NO 892093 A	27-11-1989
			US 5376442 A	27-12-1994
			US 5605628 A	25-02-1997
			US 4935139 A	19-06-1990
EP 381812	A	16-08-1990	US 4888114 A	19-12-1989
			AT 156382 T	15-08-1997
			AU 613789 B2	08-08-1991
			AU 4128689 A	16-08-1990
			CA 1325389 A1	21-12-1993
			CN 1044768 A , B	22-08-1990
			DE 68928237 D1	11-09-1997
			DE 68928237 T2	12-03-1998
			EP 0381812 A1	16-08-1990
			IL 91578 A	31-07-1994
			IN 172057 A1	27-03-1993
			JP 2233117 A	14-09-1990
			JP 2903128 B2	07-06-1999
			KR 145711 B1	17-08-1998
			NZ 230545 A	26-10-1990
			ZA 8906941 A	29-05-1991
WO 9956899	A	11-11-1999	AU 3970499 A	23-11-1999
			EP 1079949 A1	07-03-2001
			WO 9956899 A1	11-11-1999
US 5342431	A	30-08-1994	US 5169576 A	08-12-1992
			US 5269926 A	14-12-1993
			AT 131743 T	15-01-1996
			AU 634590 B2	25-02-1993
			AU 6489090 A	26-04-1991
			CA 2027678 A1	24-04-1991
			DE 69024328 D1	01-02-1996
			DE 69024328 T2	29-08-1996
			EP 0425252 A1	02-05-1991
			ES 2081944 T3	16-03-1996
			JP 2665042 B2	22-10-1997
			JP 3193679 A	23-08-1991
			KR 158688 B1	16-11-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/00232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5342431	A	US 5006248 A	09-04-1991
		AU 651296 B2	14-07-1994
		AU 2213992 A	11-03-1993
		CA 2077579 A1	10-03-1993
		EP 0532282 A1	17-03-1993
		JP 5192545 A	03-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D39/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 344 961 A (ALCAN INTERNATIONAL LTD) 23. Mai 1989 (1989-05-23) das ganze Dokument	1,2,4,5, 8,10-14, 17
A	EP 0 381 812 A (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMP.) 16. August 1990 (1990-08-16) das ganze Dokument	1
A	WO 99 56899 A (COLORADO SCHOOL OF MINES) 11. November 1999 (1999-11-11) Ansprüche 1,27,35,36,38,63	1,2,5,6
A	US 5 342 431 A (M.A.ANDERSON ET AL.) 30. August 1994 (1994-08-30) Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 38; Anspruch 1; Abbildung 2	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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 nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertram, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 344961	A	06-12-1989	AU	610803 B2	23-05-1991
			AU	3509389 A	30-11-1989
			AU	619549 B2	30-01-1992
			AU	3509589 A	30-11-1989
			BR	8902397 A	23-01-1990
			CA	1336872 A1	05-09-1995
			CA	1338853 A1	21-01-1997
			CN	1038776 A , B	17-01-1990
			DE	68902595 D1	01-10-1992
			DE	68902595 T2	04-03-1993
			DE	68904597 D1	11-03-1993
			DE	68904597 T2	19-05-1993
			DK	249689 A	25-11-1989
			EP	0344961 A1	06-12-1989
			EP	0348041 A1	27-12-1989
			ES	2034629 T3	01-04-1993
			JP	2099126 A	11-04-1990
			JP	2035917 A	06-02-1990
			JP	2873293 B2	24-03-1999
			NO	892093 A	27-11-1989
			US	5376442 A	27-12-1994
			US	5605628 A	25-02-1997
			US	4935139 A	19-06-1990
EP 381812	A	16-08-1990	US	4888114 A	19-12-1989
			AT	156382 T	15-08-1997
			AU	613789 B2	08-08-1991
			AU	4128689 A	16-08-1990
			CA	1325389 A1	21-12-1993
			CN	1044768 A , B	22-08-1990
			DE	68928237 D1	11-09-1997
			DE	68928237 T2	12-03-1998
			EP	0381812 A1	16-08-1990
			IL	91578 A	31-07-1994
			IN	172057 A1	27-03-1993
			JP	2233117 A	14-09-1990
			JP	2903128 B2	07-06-1999
			KR	145711 B1	17-08-1998
			NZ	230545 A	26-10-1990
			ZA	8906941 A	29-05-1991
WO 9956899	A	11-11-1999	AU	3970499 A	23-11-1999
			EP	1079949 A1	07-03-2001
			WO	9956899 A1	11-11-1999
US 5342431	A	30-08-1994	US	5169576 A	08-12-1992
			US	5269926 A	14-12-1993
			AT	131743 T	15-01-1996
			AU	634590 B2	25-02-1993
			AU	6489090 A	26-04-1991
			CA	2027678 A1	24-04-1991
			DE	69024328 D1	01-02-1996
			DE	69024328 T2	29-08-1996
			EP	0425252 A1	02-05-1991
			ES	2081944 T3	16-03-1996
			JP	2665042 B2	22-10-1997
			JP	3193679 A	23-08-1991
			KR	158688 B1	16-11-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5342431	A	US 5006248 A	09-04-1991
		AU 651296 B2	14-07-1994
		AU 2213992 A	11-03-1993
		CA 2077579 A1	10-03-1993
		EP 0532282 A1	17-03-1993
		JP 5192545 A	03-08-1993
