

(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
09. Januar 2020 (09.01.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/007553 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01C 7/112 (2006.01) H01C 17/30 (2006.01)
H01C 7/18 (2006.01) H01C 17/065 (2006.01)
H01C 17/20 (2006.01) C04B 35/453 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/064528

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. Juni 2019 (04.06.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 116 222.7
04. Juli 2018 (04.07.2018) DE

(71) Anmelder: TDK ELECTRONICS AG [DE/DE]; Rosen-
heimer Str. 141 e, 81671 München (DE).

(72) Erfinder: GRÜNBICHLER, Hermann; St. Josef Nr.
188, 8503 St. Josef (AT). BÜRGERMEISTER, Andreas;
Fruhmannweg 24b, 8042 Graz (AT). HOFSTÄTTER, Mi-
chael; Keesgasse 4/8, 8010 Graz (AT). FEICHTINGER,
Thomas; Tummelplatz 5, 8010 Graz (AT).

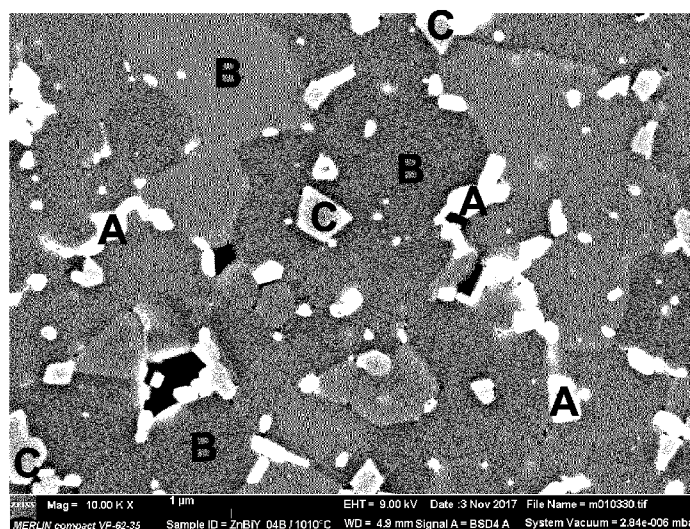
(74) Anwalt: EPPING HERMANN FISCHER PATENTAN-
WALTSGESELLSCHAFT MBH; Schloßschmidstr. 5,
80639 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,

(54) Title: CERAMIC MATERIAL, VARISTOR, AND METHOD FOR PRODUCING THE CERAMIC MATERIAL AND THE
VARISTOR

(54) Bezeichnung: KERAMIKMATERIAL, VARISTOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES KERAMIKMATERIALS
UND DES VARISTORS

Fig 3



(57) Abstract: The invention relates to a ceramic material which comprises ZnO as the main component and additives, comprising at least one compound which contains a metal element, wherein the metal element is selected from a group comprising Bi, Y, Cr, Co, Mn, Ni, Sb, and dopants, and comprising at least one compound which contains a metal cation selected from Al^{3+} , B^{3+} , Ba^{2+} , Si^{4+} . The invention additionally relates to a method for producing the ceramic material and for producing a varistor which comprises a ceramic body that contains the ceramic material.

(57) Zusammenfassung: In der vorliegenden Erfindung wird ein Keramikmaterial bereitgestellt, das ZnO als Hauptbestandteil umfasst und Zusatzstoffe, umfassend mindestens eine Verbindung, die ein Metallelement enthält, wobei das Metallelement

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2020/007553 A1

KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Bi, Y, Cr, Co, Mn, Ni, Sb und Dotierstoffe enthält, umfassend mindestens eine Verbindung, die ein Metallkation enthält, ausgewählt aus Al^{3+} , B^{3+} , Ba^{2+} , Si^{4+} . Ferner werden Verfahren zur Herstellung des Keramikmaterials und zur Herstellung eines Varistors, der einen Keramikkörper umfasst, der das Keramikmaterial enthält bereitgestellt.

Beschreibung

Keramikmaterial, Varistor und Verfahren zur Herstellung des Keramikmaterials und des Varistors

5

Die Erfindung betrifft ein Keramikmaterial und einen Varistor, der einen Keramikkörper aus dem gesinterten Keramikmaterial umfasst. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung des Keramikmaterials und ein Verfahren zur Herstellung des Varistors.

10

Monolithische und Vielschicht-Varistoren auf Basis von ZnO-Keramiken sind weit verbreitete Bauteile zum Schutz vor Überspannungen. Aufgrund immer weiter steigender Anforderungen im Bereich der Leistungsfähigkeit und Miniaturisierung solcher Bauteile ist es notwendig die spezifische Varistorspannung immer weiter zu erhöhen (≥ 1000 V/mm). Insbesondere im Bereich der Vielschicht-Varistoren ließen sich so bei gleichem aktiven Volumen mehr aktive Schichten realisieren, die wiederum die aktive Fläche erhöhen, wodurch höhere Ströme abgeleitet werden können. Außerdem ließen sich bei gleicher Schichtdicke höhere Einsatzspannungen des Vielschicht-Varistors, zum Beispiel im Bereich von 230 V Netzspannung, realisieren. Des Weiteren führt eine Erhöhung der spezifischen Varistorspannung dazu, dass geringere Schichtdicken notwendig sind um eine gegebene Einsatzspannung zu erhalten.

15

20

25

30

Da die spezifische Varistorspannung mit der Anzahl an seriell geschalteter Korngrenzen von ZnO-Körnern zwischen den Kontakten des Varistors zunimmt, besteht eine Möglichkeit die spezifische Varistorspannung in einem gegebenen Volumen zu erhöhen darin, die Größe der ZnO-Körner zu verringern und

damit die Anzahl an seriell geschalteter Korngrenzen in einem gegeben Volumen zu erhöhen.

Aus der DE 199 15 661 A1 ist ein Vielschicht-Varistor

5 bekannt, bei dem sich die mittlere Korngröße der ZnO-Körner im keramischen Körper des Varistors in einem Bereich zwischen einschließlich 0,9 μm und 3,0 μm befindet und der eine spezifische Varistorspannung von ≥ 1000 V/mm aufweist. Aufgrund der relativ großen Menge an verwendeten
10 Zusatzstoffen, die das Sintern des keramischen Körpers bei relativ niedrigen Temperaturen (850-900 °C) erlauben, wird die Begrenzung des Kornwachstums der ZnO-Körner während des Sinterns erschwert und die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von inaktiven Nebenphasen, insbesondere Bi_2O_3 ,
15 erhöht.

Aus der DE 10 2016 104 990 A1 ist ein Verfahren zur

Herstellung eines monolithischen Varistors bekannt, der einen keramischen Körper umfasst, bei dem eine geringere Menge an
20 Zusatzstoffen (≤ 5 % bezogen auf 100-Mol% ZnO) zur Herstellung der Keramikkörpers eingesetzt wird. Dadurch wird das Kornwachstum begrenzt und das Auftreten von inaktiven Nebenphasen verringert. Der so erhaltene Varistor weist eine spezifische Varistorspannung von nur maximal 640 V/mm auf.

25

Im Hinblick auf das Vorstehende besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung im Bereitstellen eines Keramikmaterials, welches die Begrenzung des Kornwachstums während des Sinterns verbessert und bei dem das Auftreten
30 inaktiver Nebenphasen verringert wird. Außerdem soll ein Varistor bereitgestellt werden, der eine spezifische Varistorspannung von ≥ 1000 V/mm aufweist. Weitere Aufgaben sind das Bereitstellen eines Verfahrens zur Herstellung des

Keramikmaterials und eines Verfahrens zur Herstellung eines Varistors.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein

- 5 Keramikmaterial mit der Zusammensetzung aus Anspruch 1
gelöst. Ein Verfahren zur Herstellung des Keramikmaterials
und ein Verfahren zur Herstellung eines Varistors, der einen
Keramikkörper enthält, der aus dem Keramikmaterial mit der
Zusammensetzung aus Anspruch 1 besteht sind den weiteren
10 Ansprüchen zu entnehmen.

- Erfindungsgemäß wird ein Keramikmaterial bereitgestellt, das
ZnO als Hauptbestandteil und additiv mindestens einen
Zusatzstoff und mindestens einen Dotierstoff enthält. Der
15 Zusatzstoff umfasst eine Verbindung, die ein Metallelement
enthält, das ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Bi,
Sb, Y, Co, Cr, Mn und Ni. Der Dotierstoff umfasst eine
Verbindung, die ein Metallkation enthält, das ausgewählt ist
aus einer Gruppe, umfassend Al^{3+} , B^{3+} , Si^{4+} und Ba^{2+} . Für die
20 im Folgenden angegebenen Mengenanteile der zugesetzten
Metallelemente und Metallkationen gilt, dass a dem
Mengenanteil an Bi gerechnet als Bi_2O_3 entspricht, b dem
Mengenanteil an Y gerechnet als Y_2O_3 entspricht, c dem
Mengenanteil an Al gerechnet als Al_2O_3 entspricht, d dem
25 Mengenanteil an Ba gerechnet als BaO entspricht, e dem
Mengenanteil an B gerechnet als B_2O_3 entspricht, f dem
Mengenanteil an Si gerechnet als SiO_2 entspricht, g dem
Mengenanteil an Ni gerechnet als NiO entspricht, h dem
Mengenanteil an Co gerechnet als Co_3O_4 entspricht, i dem
30 Mengenanteil an Cr gerechnet als Cr_2O_3 entspricht, j dem
Mengenanteil an Sb gerechnet als Sb_2O_3 entspricht, k dem
Mengenanteil an Mn gerechnet als Mn_3O_4 entspricht und die

genannten Mengenanteile auf 100 Mol-% ZnO bezogen sind, wobei gilt:

$$0,1 \text{ Mol-\%} \leq a \leq 0,99 \text{ Mol-\%}$$

$$0,5 \text{ Mol-\%} \leq b \leq 3,0 \text{ Mol-\%}$$

5 $0 \text{ Mol-\%} \leq c < 0,1 \text{ Mol-\%}$

$$0 \text{ Mol-\%} \leq d < 0,1 \text{ Mol-\%}$$

$$0 \text{ Mol-\%} \leq e < 0,1 \text{ Mol-\%}$$

$$0 \text{ Mol-\%} \leq f < 0,1 \text{ Mol-\%}$$

$$0,7 \text{ Mol-\%} \leq g \leq 1,5 \text{ Mol-\%}$$

10 $0,3 \text{ Mol-\%} \leq h \leq 0,8 \text{ Mol-\%}$

$$0,0 \text{ Mol-\%} \leq i \leq 0,3 \text{ Mol-\%}$$

$$1,1 \text{ Mol-\%} \leq j \leq 1,9 \text{ Mol-\%}$$

$$0,2 \text{ Mol-\%} \leq k \leq 0,4 \text{ Mol-\%}$$

15 Die Zusatzstoffe, die dem Hauptbestandteil ZnO zugegeben werden, können mindestens eine metallhaltige Verbindung umfassen, ausgewählt aus einer Gruppe, umfassend Metalloxide, Metallcarbonate, Metallacetate, Metallnitrate und Mischungen daraus.

20

Des Weiteren kann mindestens einer der Zusatzstoffe ausgewählt werden aus einer Gruppe, umfassend Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 , Y_2O_3 .

25 Die Dotierstoffe, die dem Hauptbestandteil ZnO zugegeben werden, können mindestens eine Verbindung umfassen, die ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Metallnitride, Metallnitrate, Metallacetate, Metallhydroxide, Metalloxide und Mischungen davon. Ferner können die Dotierstoffe als
30 wässrige Lösungen zugegeben werden.

Die Zusatzstoffe und Dotierstoffe werden benötigt um das Kornwachstum während des Sinterns zu begrenzen und um

spezielle Varistoreigenschaften, wie den
Hochtemperaturleistungsverlust, den Leckstrom und/oder die
Nichtlinearität der I/V-Kurve eines Varistors zu verbessern.
Ferner kann durch die vorgeschlagenen Zusatzstoffe und
5 Dotierstoffe die Sintertemperatur des Keramikmaterials
erniedrigt werden.

Dadurch ergibt sich eine maximale Sintertemperatur des
erfindungsgemäßen Keramikmaterials von nur 1010 °C. Durch den
10 geringeren Energieaufwand ist eine schnelle und
kostengünstige Herstellung von Varistoren möglich. Des
Weiteren ist die daraus resultierende Energieersparnis auch
im Hinblick auf den Umweltschutz von Vorteil. Eine niedrigere
Sintertemperatur verringert auch die Gefahr, dass flüchtige
15 Ausgangsverbindungen während des Sinterns verdampfen oder
sublimieren und die Zusammensetzung der Keramik dann an
diesem Material zu stark verarmt.

Ferner wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung des
20 Keramikmaterials bereitgestellt, wobei ein erster Teil der
Zusatzstoffe mit Wasser vermischt und vermahlen wird.
Anschließend werden die Dotierstoffe in einer wasserlöslichen
Form zugesetzt um eine homogene Verteilung der Dotierstoffe
zu gewährleisten. Der so erzeugten ersten Suspension wird die
25 Hauptkomponente ZnO zugesetzt und es wird solange
weitergemahlen bis die gewünschte mittlere Körnung erreicht
ist.

In einem zweiten Schritt wird eine kolloidale Suspension
30 hergestellt, die mindestens eine weitere Verbindung enthält,
ausgewählt aus der Gruppe der Zusatzstoffe, wobei zuerst eine
Lösung des Zusatzstoffs hergestellt wird, die unter Rühren,

durch Ausfällen mittels eines Fällungsmittels in die kolloidale Suspension überführt wird.

In einem nächsten Schritt wird die kolloidale Suspension mit
5 der ersten Suspension vermischt, die den ersten Teil der Zusatzstoffe, die Dotierstoffe und die Hauptkomponente ZnO enthält. Nachdem aus der Mischung eine homogene resultierende Suspension hergestellt wurde, wird diese getrocknet, gesiebt und in einem Ofen von flüchtigen Bestandteilen befreit, um
10 das Keramikmaterial, zu erhalten.

Gemäß mindestens einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann die Lösung zur Herstellung der kolloidalen Suspension eine Yttrium-haltige Verbindung, die ausgewählt ist aus der
15 Gruppe der Zusatzstoffe, enthalten, die mittels eines Fällungsmittels ausgefällt wird. Durch Zugabe dieser kolloidalen Suspension zu der ersten Suspension, die den ersten Teil der Zusatzstoffe, die Dotierstoffe und das ZnO enthält, kann sich das Yttrium optimal um die feingemahlene
20 ZnO-Körner verteilen und dadurch das Wachstum der ZnO-Körner während des Sinterns effektiv begrenzen, was zu einer hohen Anzahl an ZnO-Körner pro gegebenen Volumen und somit zu einer hohen Volumeneffizienz des gesinterten Keramikmaterials führt.

25 Da durch die optimale Verteilung des Yttriums bereits eine sehr gute Begrenzung des Kornwachstums während des Sinterns erreicht wird, kann die Menge an Zusatzstoffen, die ebenfalls eine Begrenzung des Kornwachstums während des Sinterns
30 bewirken sollen, reduziert werden. Da diese Zusatzstoffe zur Bildung inaktiver Nebenphasen zwischen den ZnO-Körnern neigen und dadurch die Varistoreigenschaften nachteilig beeinflussen, führt eine Reduktion des Anteils dieser

Zusatzstoffe zu einer Verbesserung der Varistor-
charakteristika wie der spezifischen Varistorspannung.

Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung eines Varistors
5 bereitgestellt. Dabei wird ein Keramikkörper hergestellt, der
das Keramikmaterial enthält, das gemäß einer der
vorhergehenden Ausführungsformen hergestellt wurde. Dabei
wird der Keramikkörper geformt und bei maximal 1010 °C
gesintert. Auf dem gesinterten Keramikkörper werden
10 Elektrodenschichten aufgebracht um diesen zu kontaktieren.

Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung
eines monolithischen Varistors bereitgestellt. Der Varistor
enthält einen Keramikkörper, der aus dem Keramikmaterial
15 besteht, das gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen
hergestellt wurde. Für die Bildung des Keramikkörpers wird
eine Keramikmasse, bestehend aus dem nach einer der
vorhergehenden Ausführungen hergestellten Keramikmaterial,
Wasser und organischen Bindemitteln, hergestellt. Die
20 Keramikmasse wird getrocknet und gesiebt, um ein Granulat zu
erhalten. Das Granulat wird gepresst, entbindert und
gesintert, um den Keramikkörper zu bilden. Die Flächen des so
erhaltenen Keramikkörpers werden plan geschliffen und mit
Metallkontakten versehen. Dies kann erfolgen, indem eine
25 metallhaltige Paste auf die plan geschliffenen Flächen
aufgebracht und anschließend in den Keramikkörper eingebrannt
wird.

Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung
30 eines Vielschicht-Varistors bereitgestellt, der einen
Keramikkörper enthält, der aus dem Keramikmaterial besteht,
das gemäß einer der vorhergehenden Ausführungsformen
hergestellt wurde. Für die Bildung des Keramikkörpers in

Vielschicht-Bauweise wird das Keramikmaterial, das nach einer der vorhergehenden Ausführungen hergestellt wurde, zu einer Grünfolie, im Folgenden keramische Folie genannt, verarbeitet. Dazu wird das Keramikmaterial in einem Solvent
5 suspendiert und mit Hilfsmitteln zum Folienziehen versehen. Anschließend wird die Folie mit einem geeigneten Verfahren gezogen und anschließend mit metallischen Innenelektroden bedruckt. Danach wird eine gewünschte Anzahl solcher bedruckter Folien gestapelt und im Stapel verpresst. Aus den
10 gepressten Folienstapeln werden Bauteile der gewünschten Grundfläche bzw. Anzahl ausgestanzt, anschließend entbindert und bei maximal 1010 °C gesintert. Für das Kontaktieren der Innenelektroden kann auf das gesinterte Bauteil eine metallhaltige Paste aufgebracht und eingebrannt werden.

15

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und dazugehörigen Figuren näher beschrieben.

20

Figur 1 zeigt eine Draufsicht (A) und eine Seitenansicht (B) eines Ausführungsbeispiels eines monolithischen Varistors, der einen Keramikkörper mit zylindrischer Form enthält.

25

Figur 2 zeigt im schematischen Querschnitt eine Ausführungsform eines Vielschicht-Varistors, der einen Keramikkörper enthält.

30

Figur 3 zeigt ein Bild der Mikrostruktur einer Ausführungsform einer Keramik, die aus dem erfindungsgemäßen Keramikmaterial hergestellt wurde.

Gleiche Elemente, ähnliche oder augenscheinlich gleiche Elemente sind in den Figuren mit den gleichen Bezugszeichen

versehen. Die Figuren und die Größenverhältnisse in den Figuren sind nicht maßstabsgetreu.

Figur 1 zeigt eine Draufsicht (A) und eine Seitenansicht (B) auf eine Ausführungsform eines monolithischen Varistors, der einen Keramikkörper 1 mit zylindrischer Form enthält, der aus erfindungsgemäßem Keramikmaterial hergestellt wurde. Für die Herstellung des Keramikmaterials wurde zuerst eine Suspension aus einem ersten Teil der Zusatzstoffe und der Dotierstoffe erzeugt. Dazu wurden Oxide oder andere geeignete in Oxide überführbare Ausgangsverbindungen von Bi (0,58 Mol-%, gerechnet als Bi_2O_3 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO), Cr (0,0 Mol-% $\leq$ Cr $\leq$ 0,3 Mol-%, gerechnet als Cr_2O_3 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO), Co (0,3 Mol-% $\leq$ Co $\leq$ 0,8 Mol-%, gerechnet als Co_3O_4 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO), Mn (0,2 Mol-% $\leq$ Mn $\leq$ 0,4 Mol-%, gerechnet als Mn_3O_4 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO), Ni (0,7 Mol-% $\leq$ Ni $\leq$ 1,5 Mol-%, gerechnet als NiO und bezogen auf 100 Mol-% ZnO) und Sb (1,1 Mol-% $\leq$ Sb $\leq$ 1,9 Mol-% gerechnet als Sb_3O_2 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO) abgewogen, mit Wasser vermischt und mittels einer horizontalen Rührwerkskugelmühle mit ZrO_2 -Mahlkörpern gemahlen. Anschließend wurden die Dotierstoffe Al (0 Mol-% $\leq$ Al $<$ 0,1 Mol-% gerechnet als Al_2O_3 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO), Ba (0 Mol-% $\leq$ Ba $<$ 0,1 Mol-% gerechnet als BaO und bezogen auf 100 Mol-% ZnO), B (0 Mol-% $\leq$ B $<$ 0,1 Mol-% gerechnet als B_2O_3 bezogen auf 100 Mol-% ZnO) und Si (0 Mol-% $\leq$ Si $<$ 0,1 Mol-% gerechnet als SiO_2 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO) in einer wasserlöslichen Form zugesetzt. Anschließend wurde die Hauptkomponente ZnO, beispielsweise als Pulver, in die erste Suspension eingerührt und die Mahlung fortgesetzt, bis eine mittlere Körnung von $d(50\%) < 0,7 \mu\text{m}$ erreicht wurde.

In einem zweiten Schritt wurde eine wässrige Lösung von Yttriumacetat hergestellt, die 1,03 Mol-% Yttrium (gerechnet als Y_2O_3 und bezogen auf 100 Mol-% ZnO) enthält. Das in der Lösung enthaltene Yttrium wurde, unter Rühren, mittels Ammoniumcarbonat im Überschuss als Yttriumhydroxid ausgefällt, wodurch sich eine kolloidale Suspension bildete. Um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen, wurde die kolloidale Suspension für 30 min nach Zugabe des Fällungsmittels weiter gerührt.

10

Anschließend wurde die erste Suspension, die den ersten Teil der Zusatzstoffe, die Dotierstoffe und die Hauptkomponente ZnO enthält mit der kolloidalen Suspension vermischt und für 30 min mittels eines Homogenisators nach dem Rotor-Stator-Prinzip in eine homogene resultierende Suspension überführt.

15

Die so erhaltene resultierende Suspension wurde mittels eines geeigneten Verfahrens, z.B. Sprühtrocknen, getrocknet, gesiebt und in einem Ofen bei 500 °C von flüchtigen Bestandteilen, wie Ammoniumresten und Acetatresten, befreit, wodurch das Keramikmaterial erhalten wurde.

20

Für die Herstellung des Kermikkörpers 1 wurde das Keramikmaterial mit Wasser und organischen Bindemitteln vermengt und anschließend getrocknet. Die getrocknete Masse wurde mit einem Sieb mit 180 µm Maschenweite gesiebt, um ein riesel- und pressfähiges Granulat zu erhalten, welches auf einer Laborpresse zu einem Zylinder mit einem Durchmesser von 15,5 mm und einer Dicke von 1,3 mm gepresst wurde. Der gepresste Zylinder wurde in einem Entkohlungsofen bei 450 °C von temporären Bindemitteln befreit und anschließend bei 1010 °C für 3 Stunden gesintert.

25

30

Das gesinterte Bauteil wurde auf eine Dicke von 0.35 mm plan geschliffen. Die plan geschliffen Flächen wurden mit einer Silberpaste zentrisch bedruckt, die anschließend bei 750 °C in den Keramikkörper eingebrannt wurde, um die Außenkontakte
5 2 des Varistors zu erzeugen. Der so erhaltene monolithische Varistor zeigt eine hohe spezifische Varistorspannung von 1528 V/mm.

Figur 2 zeigt im schematischen Querschnitt eine

10 Ausführungsform eines Vielschicht-Varistors, dessen Keramikkörper 10 aus einem erfindungsgemäßen Keramikmaterial hergestellt wurde, wobei das Keramikmaterial auf die gleiche Weise hergestellt wurde wie unter Figur 1 beschrieben. Für die Herstellung des Keramikkörpers 10 des Vielschicht-

15 Varistors wurde das Keramikmaterial in einem ersten Schritt zu einer keramischen Folie verarbeitet. Dazu wurde das Keramikmaterial in einem Solvent suspendiert und mit Hilfsmitteln zum Folienziehen versehen. Mittels dem Doctor Blade Verfahren wurde auf einer Labor-Ziehmaschine eine
20 keramische Folie so hergestellt, dass nach dem Sintern eine Schichtdicke von 47 µm erreicht wird. Anschließend wurde zur Herstellung von ersten und zweiten Innenelektroden 20 und 30 des Vielschicht-Varistors, die keramische Folie mit einer Ag/Pd-Innenelektroden-Metallisierung bedruckt. In einem

25 weiteren Schritt wurde ein Vielzahl von keramischen Folien übereinander gestapelt so, dass eine alternierende Abfolge der ersten und zweiten Innenelektroden 20 und 30 erhalten wurde. Der erzeugte Folienstapel wurde verpresst und ein Bauteil der Bauform 1210 ausgestanzt. Anschließend wurde das
30 Bauteil entbindert und bei 1010 °C gesintert. Zur Anbindung der ersten und zweiten Innenelektroden 20 und 30 an die Außenelektroden 20' und 30' wurde das gesinterte Bauteil an den Stirnseiten in eine Ag-Paste getaucht und eingebrannt,

wodurch das Bauteil kontaktiert werden kann. Nun sind die ersten Innenelektroden 20 mit den Außenelektroden 20' und die zweiten Innenelektroden 30 mit den Außenelektroden 30' verbunden. Der so erhaltene Varistor weist eine spezifische Varistorspannung von 1468 V/mm auf.

Figur 3 zeigt ein Bild der Mikrostruktur einer Ausführungsform eines Keramikkörpers, der aus dem erfindungsgemäßen Keramikmaterial hergestellt wurde, z.B. ein Keramikkörper hergestellt nach dem Verfahren, welches unter Bezugnahme auf Figur 1 beschrieben wurde.

In der Mikrostruktur lassen sich drei Phasen unterscheiden. ZnO-Körner B stellen den Hauptanteil dar. Zusätzlich treten eine Yttrium- und Bismutreiche-Phase A und eine Antimonreiche Phase C auf. Durch die Zugabe der Yttrium-Komponente als kolloidale Lösung wurde eine sehr homogene Verteilung der Yttrium- und Bismut-reichen Phase A in der dicht gesinterten Keramik erzeugt, wodurch das Kornwachstum des ZnO gleichmäßig und effektiv begrenzt wurde. Dies zeigt sich deutlich an der mittleren Korngröße der ZnO-Körner B, die in einem Bereich zwischen 1 μm und 3 μm liegt. Durch die geringe Menge an Zusatzstoffen in Verbindung mit der homogenen Verteilung der Yttrium- und Bismut-reichen Phase A und der Antimon-reichen Phase C ist in einem erfindungsgemäßen Keramikkörper ein guter Kontakt zwischen den einzelnen ZnO-Körnern B gewährleistet. Dies führt zu einer verbesserten Volumeneffizienz des Kermikkörpers, der das Keramikmaterial enthält, welches nach einem der vorher beschriebenen Verfahren hergestellt wurde, wodurch es möglich wird bei einer gegebenen Einsatzspannung kleinere Varistoren einzusetzen oder bei gleichem aktiven Volumen eine höhere Einsatzspannung zu erzielen. Dadurch wird der Keramikkörper,

der aus dem neuen Keramikmaterial besteht, den Ansprüchen bezüglich einer weiteren Miniaturisierung und Leistungssteigerung von Varistoren gerecht.

Bezugszeichenliste

- 5 1 Keramikkörper des monolithischen Varistors
 2 Außenkontakt des monolithischen Varistors
 10 Keramikkörper des Vielschicht-Varistors
 20 erste Innenelektroden des Vielschicht-Varistors
 30 zweite Innenelektroden des Vielschicht-Varistors
10 20' Außenelektrode, verbunden mit den ersten Innenelektroden
 30' Außenelektrode, verbunden mit den zweiten
 Innenelektroden
 A Yttrium- und Bismut-reiche Phase
 B ZnO-Korn
15 C Antimon-reiche Spinell-Phase

Patentansprüche

1. Keramikmaterial zur Herstellung eines Varistors umfassend:

- 5 - ZnO als Hauptbestandteil
und additiv:
- Zusatzstoffe, umfassend mindestens eine Verbindung, die ein Metallelement enthält, wobei das Metallelement ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Bi, Y, Cr, Co, Mn, Ni, Sb.
- 10 - Dotierstoffe, umfassend mindestens eine Verbindung, die ein Metallkation enthält, ausgewählt aus Al^{3+} , B^{3+} , Ba^{2+} , Si^{4+} , wobei a dem Mengenanteil an Bi gerechnet als Bi_2O_3 entspricht, b dem Mengenanteil an Y gerechnet als Y_2O_3 entspricht, c dem Mengenanteil an Al gerechnet als Al_2O_3
- 15 entspricht, d dem Mengenanteil an Ba gerechnet als BaO entspricht, e dem Mengenanteil an B gerechnet als B_2O_3 entspricht, f dem Mengenanteil an Si gerechnet als SiO_2 entspricht, g dem Mengenanteil an Ni gerechnet als NiO entspricht, h dem Mengenanteil an Co gerechnet als Co_3O_4
- 20 entspricht, i dem Mengenanteil an Cr gerechnet als Cr_2O_3 entspricht, j dem Mengenanteil an Sb gerechnet als Sb_2O_3 entspricht, k dem Mengenanteil an Mn gerechnet als Mn_3O_4 entspricht und die genannten Mengenanteile auf 100 Mol-% ZnO bezogen sind, wobei gilt:
- 25 $0,1 \text{ Mol-\%} \leq a \leq 0,99 \text{ Mol-\%}$
 $0,5 \text{ Mol-\%} \leq b \leq 3,0 \text{ Mol-\%}$
 $0 \text{ Mol-\%} \leq c < 0,1 \text{ Mol-\%}$
 $0 \text{ Mol-\%} \leq d < 0,1 \text{ Mol-\%}$
 $0 \text{ Mol-\%} \leq e < 0,1 \text{ Mol-\%}$
- 30 $0 \text{ Mol-\%} \leq f < 0,1 \text{ Mol-\%}$
 $0,7 \text{ Mol-\%} \leq g \leq 1,5 \text{ Mol-\%}$
 $0,3 \text{ Mol-\%} \leq h \leq 0,8 \text{ Mol-\%}$
 $0,0 \text{ Mol-\%} \leq i \leq 0,3 \text{ Mol-\%}$

1,1 Mol-% $\leq j \leq 1,9$ Mol-%

0,2 Mol-% $\leq k \leq 0,4$ Mol-%.

2. Keramikmaterial nach Anspruch 1, wobei mindestens einer
5 der Zusatzstoffe ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend
Metalloxide, Metallcarbonate, Metallacetate, Metallnitrate
und Mischungen daraus.

3. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei
10 mindestens einer der Zusatzstoffe ausgewählt ist aus einer
Gruppe, umfassend Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , NiO , Cr_2O_3 , Y_2O_3 .

4. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei
mindestens einer der Dotierstoffe ausgewählt ist aus einer
15 Gruppe, umfassend Metallnitride, Metallnitrate,
Metallacetate, Metallhydroxide, Metalloxide und Mischungen
davon.

5. Keramikmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das eine
20 Sintertemperatur von maximal 1010 °C aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Keramikmaterials nach
Anspruch 1, mit den Herstellungsschritten:

a) Herstellen einer ersten Suspension die einen ersten Teil
25 der Zusatzstoffe und die Dotierstoffe enthält,

b) Zugabe von ZnO zu der in Schritt a) hergestellten ersten
Suspension,

c) Herstellen einer kolloidalen Suspension die mindestens eine
weitere Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe der
30 Zusatzstoffe,

d) Vermischen der Suspension die in Schritt a) und b)
hergestellt wurde mit der kolloidalen Suspension aus Schritt
c),

e) Trocknen der resultierenden Suspension, zum Bilden des Keramikmaterials

f) Ausbrennen von flüchtigen Bestandteilen aus dem Keramikmaterial.

5

7. Verfahren zur Herstellung eines Keramikmaterials nach Anspruch 6 , wobei für die Herstellung der kolloidalen Suspension aus Schritt c) die mindestens eine Verbindung eines Zusatzstoffs als Lösung vorgelegt wird und dann durch
10 Ausfällen mittels eines Fällungsmittels in eine kolloidale Suspension überführt wird.

8. Varistor, umfassend einen Keramikkörper, der ein gesintertes Keramikmaterial, das nach einem der
15 vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7 hergestellt wird, enthält.

9. Varistor nach Anspruch 8, der eine spezifische Varistorspannung von ≥ 1000 V/mm aufweist.

20 10. Verfahren zur Herstellung eines Varistors nach einem der Ansprüche 8 oder 9, der einen Keramikkörper (1) enthält, umfassend die Herstellungsschritte:

a) Formen und Sintern eines Keramikkörpers (1), aus einem Keramikmaterial, das nach einem der Ansprüche 6 oder 7
25 hergestellt wurde, wobei das Sintern des Keramikmaterials bei maximal 1010 °C erfolgt,

b) Aufbringen von Außenkontakten (2) auf den gesinterten Keramikkörper (1),

c) Einbrennen der Außenkontakte (2) in den Keramikkörper (1).

30

11. Verfahren zur Herstellung des Varistors nach Anspruch 10, wobei das Bilden des Keramikkörpers 1 die Schritte umfasst:

- a) Herstellen eines Granulats aus dem Keramikmaterial, das nach einem der Ansprüche 6 oder 7 hergestellt wird,
- b) Pressen des Granulats,
- c) Ausbrennen der organischen Bindemittel,
- 5 d) Sintern des gepressten Granulats zum Keramikkörper (1),
- e) Planschleifen des gesinterten Keramikkörpers (1).

12. Verfahren zur Herstellung des Varistors nach Anspruch 11, wobei die Herstellung des Granulats die Schritte umfasst:

- 10 a) Bilden einer Keramikmasse durch Vermengen des Keramikmaterials, das nach den Ansprüchen 6 oder 7 hergestellt wird, mit Wasser und organischen Bindemitteln,
- b) Trocknen der Keramikmasse,
- c) Sieben der getrockneten Keramikmasse.

15

13. Verfahren zur Herstellung eines Varistors nach einem der Ansprüche 8 oder 9, umfassend die Schritte:

- a) Verarbeiten des Keramikmaterials, das nach einem der Ansprüche 6 bis 7 hergestellt wird, zu einer keramischen
- 20 Folie,
- b) Bedrucken der keramischen Folie mit ersten und zweiten Innenelektroden (20, 30),
- c) Übereinanderstapeln einer Vielzahl keramischer Folien,
- d) Verpressen der gestapelten keramischen Folien,
- 25 e) Ausstanzen eines keramischen Bauteils aus den verpressten, gestapelten keramischen Folien,
- f) Entbindern des keramischen Bauteils,
- g) Sintern des keramischen Bauteils bei maximal 1010 °C,
- h) Aufbringen von Außenelektroden (20', 30') auf das
- 30 keramische Bauteil.

14. Verfahren zur Herstellung eines Varistors nach Anspruch 13, wobei die Herstellung der keramischen Folie die Schritte umfasst:

- a) Suspendieren des Keramikmaterials, das nach einem der Ansprüche 6 bis 7 hergestellt wird, in einem Solvent,
- b) Einbringen von Hilfsmitteln zum Folienziehen
- c) Ziehen der keramischen Folie.

15. Verfahren zur Herstellung eines Varistors nach einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei als erste und zweite Innenelektroden (20, 30) ein Metall aufgebracht wird, das ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Ag, Pd oder einer Legierung beider Elemente.

Fig 1

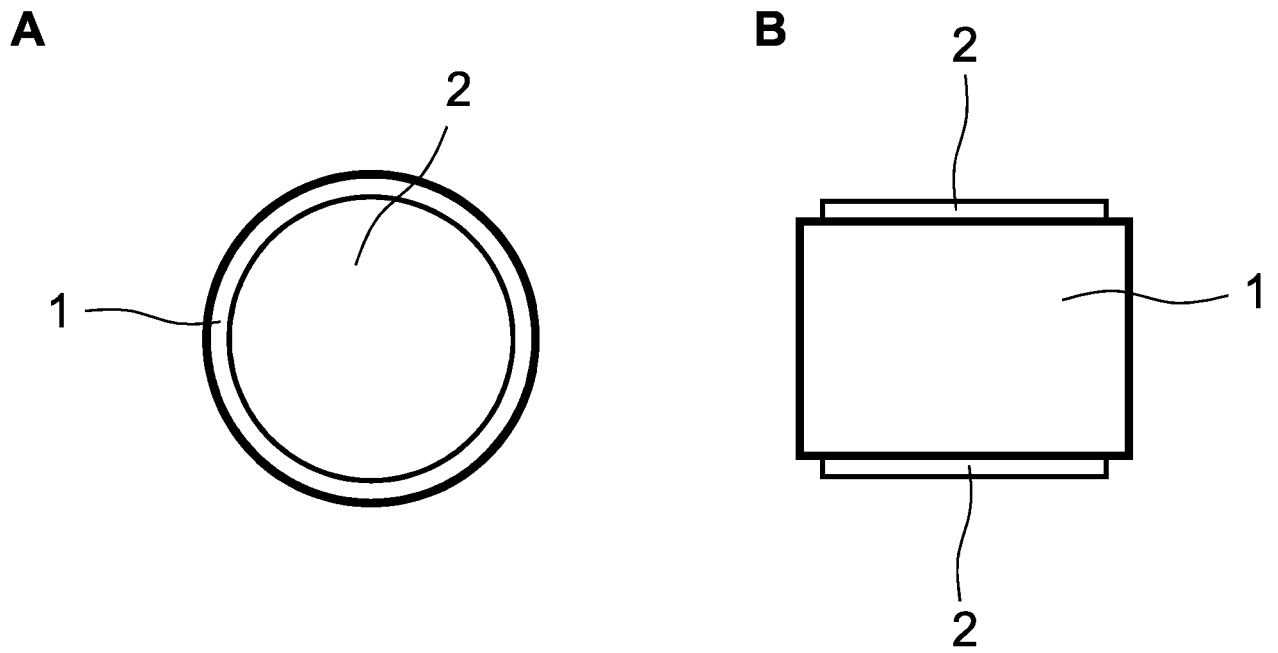


Fig 2

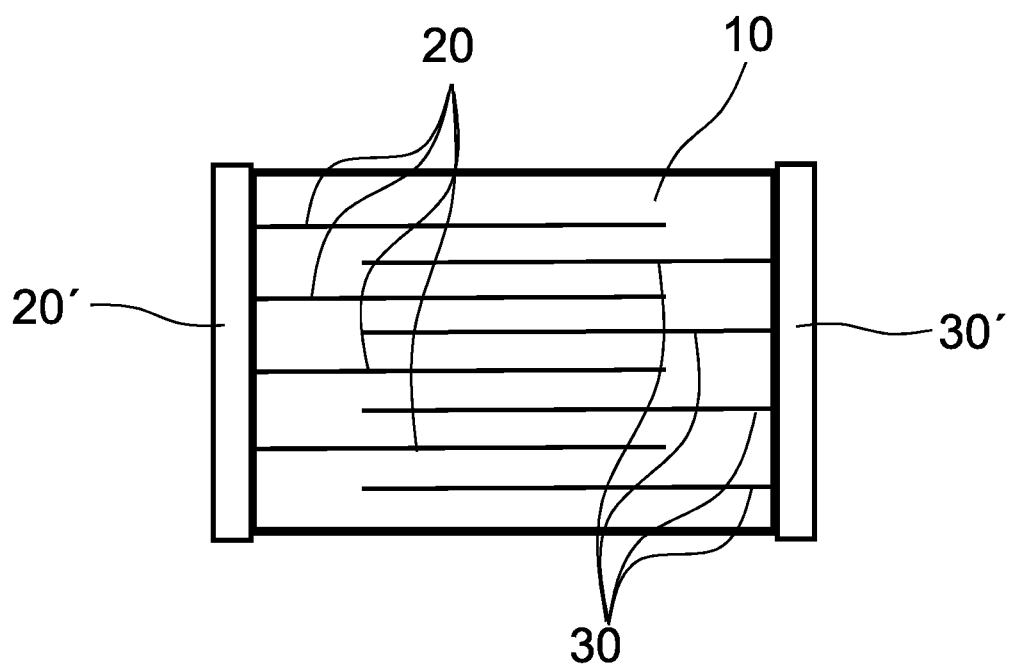
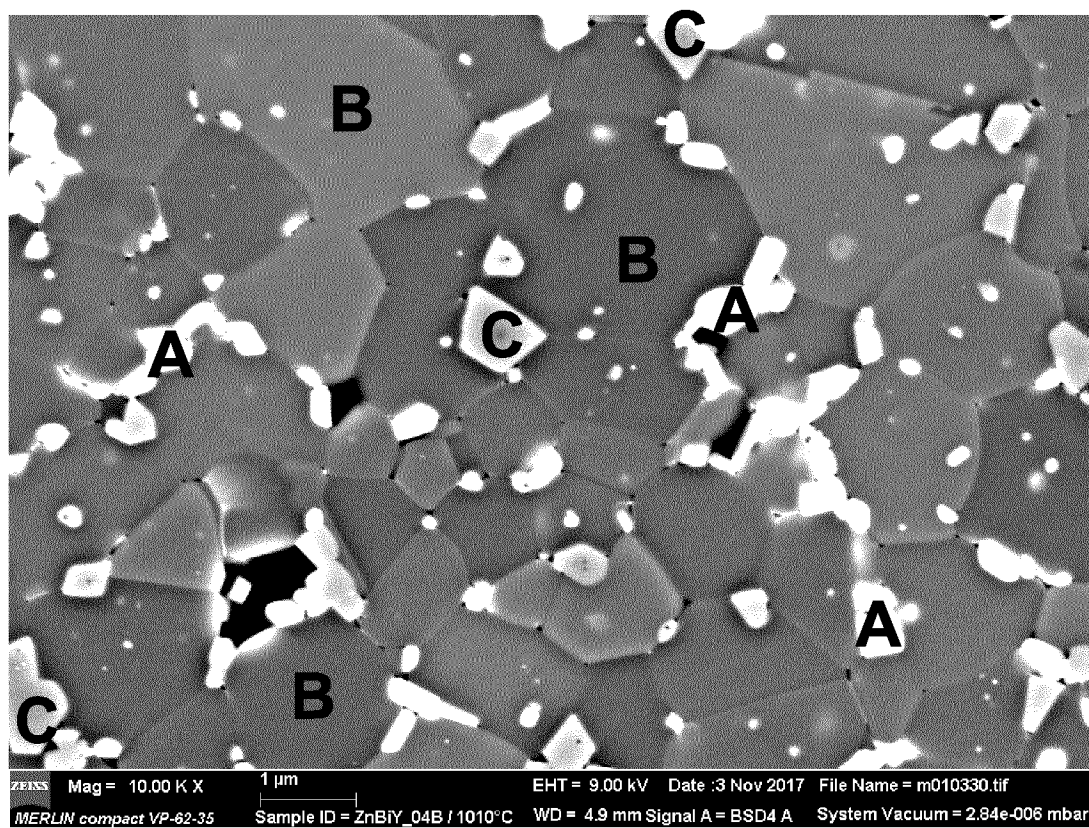


Fig 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/064528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01C 7/112(2006.01)i; **H01C 7/18**(2006.01)i; **H01C 17/20**(2006.01)i; **H01C 17/30**(2006.01)i; **H01C 17/065**(2006.01)i;
C04B 35/453(2006.01)i

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)

H01C; C01G; C04B; H02H

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007329175 A (TOSHIBA CORP) 20 December 2007 (2007-12-20) abstract paragraphs [0005], [0010] - [0013], [0016] - paragraphs [0020], [0028], [0029], [0034]; claims 1-5,7 the whole document	1-15
A	JP 2002343611 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP; ZUINKUTOPIA KK; OSAKA PREFECTURE) 29 November 2002 (2002-11-29) paragraph [0047] - paragraph [0051] the whole document	1-15
X	JP 2015053313 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 19 March 2015 (2015-03-19) paragraphs [0001], [0006], [0008], [0016], [0017], [0027] - paragraphs [0031], [0037] - [0040], [0050], [0051], [0068]; claims 1-4 the whole document	1-15
X	JP 2001233668 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 28 August 2001 (2001-08-28) paragraphs [0020], [0042] - paragraphs [0047], [0051], [0054] - [0061]; claims 1,4; figure 2 the whole document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2019

Date of mailing of the international search report

10 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Dessaux, Christophe

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/064528**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0200126 A1 (BBC BROWN BOVERI & CIE [CH]) 05 November 1986 (1986-11-05) claims 1-8; figure 1 the whole document	6-15
A	JP 2001089228 A (OSAKA PREFECTURE; IGA ATSUSHI) 03 April 2001 (2001-04-03) abstract the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/064528

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2007329175	A	20 December 2007	JP	5065624	B2	07 November 2012
				JP	2007329175	A	20 December 2007
JP	2002343611	A	29 November 2002	NONE			
JP	2015053313	A	19 March 2015	JP	6223076	B2	01 November 2017
				JP	2015053313	A	19 March 2015
JP	2001233668	A	28 August 2001	JP	4582851	B2	17 November 2010
				JP	2001233668	A	28 August 2001
EP	0200126	A1	05 November 1986	CN	86102994	A	29 October 1986
				DE	3674451	D1	31 October 1990
				EP	0200126	A1	05 November 1986
				IN	167250	B	29 September 1990
				US	4767729	A	30 August 1988
JP	2001089228	A	03 April 2001	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01C7/112 H01C7/18 C04B35/453	H01C17/20 H01C17/30 H01C17/065
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
H01C C01G C04B H02H		
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)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2007 329175 A (TOSHIBA CORP) 20. Dezember 2007 (2007-12-20) Zusammenfassung Absätze [0005], [0010] - [0013], [0016] - Absätze [0020], [0028], [0029], [0034]; Ansprüche 1-5,7 das ganze Dokument	1-15
A	JP 2002 343611 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP; ZUINKUTOPIA KK; OSAKA PREFECTURE) 29. November 2002 (2002-11-29) Absatz [0047] - Absatz [0051] das ganze Dokument	1-15
----- -/-		
☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. August 2019		10/09/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Dessaux, Christophe

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2015 053313 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 19. März 2015 (2015-03-19) Absätze [0001], [0006], [0008], [0016], [0017], [0027] - Absätze [0031], [0037] - [0040], [0050], [0051], [0068]; Ansprüche 1-4 das ganze Dokument -----	1-15
X	JP 2001 233668 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 28. August 2001 (2001-08-28) Absätze [0020], [0042] - Absätze [0047], [0051], [0054] - [0061]; Ansprüche 1,4; Abbildung 2 das ganze Dokument -----	1-15
X	EP 0 200 126 A1 (BBC BROWN BOVERI & CIE [CH]) 5. November 1986 (1986-11-05) Ansprüche 1-8; Abbildung 1 das ganze Dokument -----	6-15
A	JP 2001 089228 A (OSAKA PREFECTURE; IGA ATSUSHI) 3. April 2001 (2001-04-03) Zusammenfassung das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/064528

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2007329175 A	20-12-2007	JP 5065624 B2 JP 2007329175 A	07-11-2012 20-12-2007

JP 2002343611 A	29-11-2002	KEINE	

JP 2015053313 A	19-03-2015	JP 6223076 B2 JP 2015053313 A	01-11-2017 19-03-2015

JP 2001233668 A	28-08-2001	JP 4582851 B2 JP 2001233668 A	17-11-2010 28-08-2001

EP 0200126 A1	05-11-1986	CN 86102994 A DE 3674451 D1 EP 0200126 A1 IN 167250 B US 4767729 A	29-10-1986 31-10-1990 05-11-1986 29-09-1990 30-08-1988

JP 2001089228 A	03-04-2001	KEINE	
