

(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
19. Januar 2012 (19.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/007123 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C01B 25/30 (2006.01) **C01B 25/37** (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP201 1/003357
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
6. M i 201 1 (06.07.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2010 026 828.4 12. Juli 2010 (12.07.2010) DE
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BK GIULINI GMBH** [DE/DE]; Giulini Strasse 2, 67065 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **THAUERN, Henrike** [DE/DE]; Augartenstrasse 5, 68165 Mannheim (DE). **STAFFEL, Thomas** [DE/DE]; Auf der Hohl 4, 67269 Grünstadt (DE). **RAAB, Günther** [DE/DE]; Ilsenklingeweg 2, 69509 Mörlenbach (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING LITHIUM DIHYDROGEN PHOSPHATE

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUMDIHYDROGENPHOSPHAT

(57) **Abstract:** The invention relates to lithium dihydrogen phosphate, to the production thereof, and to the use thereof in the production of LiMeP04 cathode material for Li ion batteries by reacting the lithium Compound with phosphoric acid without adding additional water. The heat of neutralization arising during the reaction of the two components is used to remove the water introduced by the phosphoric acid. The lithium dihydrogen phosphate thus produced is especially pure and thus highly suitable for producing LiMePCU cathode material.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Lithiumdihydrogenphosphat, dessen Herstellung und dessen Verwendung bei der Herstellung von LiMeP04-Kathodenmaterial für Li-Ionen Akkumulatoren durch Umsetzung der Lithiumverbindung mit Phosphorsäure ohne zusätzliche Wasserzugabe. Zum Entfernen des durch die Phosphorsäure eingetragen Wassers wird die Neutralisationswärme, die bei der Umsetzung der beiden Komponenten entsteht genutzt. Das so hergestellte Lithiumdihydrogenphosphat ist besonders rein und damit für die Herstellung von LiMePCU-Kathodenmaterial sehr gut geeignet.



WO 2012/007123 A1

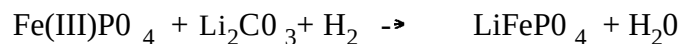
Verfahren zur Herstellung von Lithiumdihydrogenphosphat

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Lithiumdihydrogenphosphat, dessen Herstellung und dessen Verwendung bei der Herstellung von **LiMePO₄**-Kathodenmaterial für Li-Ionen Akkumulatoren.

Wiederaufladbare Li-Ionen Akkumulatoren sind weit verbreitete Energiespeicher im Bereich der mobilen Elektronik. Heutzutage sind dabei Nennspannungen bis 3,7 Volt erreichbar. Ohne näher auf diese modernen Li Akkus technisch einzugehen, sind die dort eingesetzten sog. Kathodenmaterialien sämtlich Verbindungen oder Variationen von LiMePO₄ wobei unter Me verschiedene Metalle wie Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt verstanden werden.

Es gibt eine große Anzahl von Patenten, deren Gegenstand die Herstellung dieser LiMePO₄ Verbindungen ist. Ein Schlüsselpatent ist dabei unter vielen anderen die EP 904 607 B1 von Goodenough.

Die dabei am häufigsten durchgeführten Reaktionen sind:



Die technisch-qualitativen Anforderungen an die beiden Vorläuferverbindungen z.B. Eisen und Lithium sind hoch. Sie müssen sehr reine Materialien, frei von Kontaminationen sein.

Die Herstellung z.B. von der Eisenverbindung, in Form von Eisen(III) phosphat aus Eisensulfat, Eisenchlorid, Eisencarbonat ist z. B. aus Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Teil B, Seiten 773 ff. beschreiben und bekannt.

Aus der DE 10 2007 049 757 AI kann man ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Eisen(III)orthophosphaten, die für Li-Ionen Akkumulatoren geeignet ist, entnehmen.

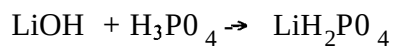
Auch in der WO 02/30815 wird ein Verfahren zur Herstellung von LiFePO₄ beschreiben, ausgehend aus Eisenphosphat und Lithium. Dieses Verfahren hat sich jedoch aufgrund der unökonomischen Verfahrensweise nicht durchgesetzt.

Die Herstellung von Lithiumeisenphosphat z.B. ausgehend bevorzugt von Lithiumdihydrogenphosphat ist in der WO2007049871 beschrieben.

Lithiumdihydrogenphosphat als Vorläuferverbindung ist in der Literatur auch schon beschrieben.

Ausgehend von dieser Verbindung führt deren Umsetzung mit den entsprechenden Eisenverbindungen zum begehrten LiFePO_4 in der erforderlichen Olivin-Kristallstruktur.

Die Herstellung von Lithiumdihydrogenphosphat ist z.B. in der CN 101269806 (1) beschrieben. Diese Methode umfasst eine doppelte Umsetzung von Phosphorsäure und Lithiumhydroxid gemäß der Reaktionsgleichung:



Beide Ausgangsverbindungen müssen vor der Umsetzung vorgereinigt werden. Beide Verbindungen werden als Lösungen miteinander in einem Reaktor umgesetzt. Die so erhaltene Rohlösung wird mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als chromatographischer Filter versetzt, um die noch vorhandenen Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Filtrieren wird die so erhaltene Lösung aufkonzentriert und danach kristallisiert. Das Produkt wird unter Vakuum verpackt gehalten. Es enthält weniger als 30 ppm Na, Ca, Mg und Sulfatanionen.

In der CN 10131 1108 (2) wird eine Kristallisationsmethode in der Kälte beschrieben, nach dem man sehr reines LiH_2PO_4 erhält. Insbesondere ist die Teilchengröße der so erhaltenen Kristalle einheitlich und klein.

Die Methode nach (1) liefert zwar ein recht reines Material, ist jedoch aufgrund der Tatsache, dass man von wässrigen, verdünnten Lösungen ausgeht, großtechnisch nicht wirtschaftlich und teuer, weil man wässrige Lösungen thermisch aufkonzentrieren muss, was bekanntermaßen viel Energie erfordert.

Außer der üblichen chemischen Reinheit werden keine besonderen Anforderungen an die Qualität der Lithiumverbindungen die als Edukte dienen, gestellt. Die Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung sind vor allem für die Metallkomponente eher wichtig.

Die Lithiumkomponente sollte kristallin sein, mit relativ kleinen regelmäßigen Kristallen. Verunreinigungen, welche vor allem Calcium, Magnesium und Natrium sein können sind auf ein Minimum zu senken, möglichst weit unter 30 ppm.

Die in (2) beschriebene Methode der Reinigung durch Kristallisation in der Kälte oder auch die in (1) durch Filtrierung hergestellten reinen LiH_2PO_4 Lösungen, erfüllen zwar alle diese

Anforderungen, aber wie oben schon beschrieben sind beide Methoden recht unökonomisch und in einem größerem industriellen Maßstab nicht anwendbar.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben sich deshalb die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu finden, nach dem die Herstellung von LiH_2PO_4 großtechnisch und auch ökonomisch möglich wird.

Das erfinderische Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Lithiumverbindung mit der Phosphorsäure ohne eine Zugabe von Wasser erfolgt. Zum Entfernen des durch die die Phosphorsäure eingetragenen Wassers wird auch die Neutralisationswärme, die bei der Umsetzung der beiden Komponenten LiOH und H_3PO_4 entsteht genutzt. Anschließend muss nur noch wenig Wasser bei geringen Temperaturen verdampft werden. Die Kombination dieser beiden Trocknungsarten führt zu einem kristallinen Produkt mit den geforderten Eigenschaften. Das Verfahren ist in einer Stufe durchführbar, unter Einsparung der Verfahrensschritte Mahlung, Filtration und Trocknung.

Als Ausgangsmaterial kann sowohl LiOH als auch Li_2CO_3 eingesetzt werden.

1. Möglichkeit : $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. Möglichkeit : $\text{LiOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Die Herstellung erfolgt in einem beheizbaren Mischaggregat, wobei alle gängigen Mischer einsetzbar sind. Besonders bevorzugt ist ein Lödige Mischer oder auch Pflugscharmischer. LiOH oder Li_2CO_3 können dabei in fester Form vorgelegt werden. Die konzentrierte Phosphorsäure wird langsam zugefügt und die Mischung wird gerührt. Die Temperatur bei der Umsetzung übersteigt nicht 80°C , so dass die Reaktion in offener Fahrweise durchgeführt werden kann.

Chemische Charakterisierung und Analyse des Verfahrensproduktes:

Eine typische Analyse des Verfahrensproduktes LiH_2PO_4 ergibt folgende Werte:

P_2O_5 :	67,46 %	(68,29 % d. Theorie)
LI:	14,84 %	
Rest H_2O :	0,3 %	
Glühverlust:	17,4 %	(17,34 % d. Theorie)
pH- Wert	4,5	(wässr. Lösung)

Das Produkt ist nach der Kristallisation ein weißes, feines, jedoch nicht nanoteiliges Pulver, das in Wasser gut löslich ist und dabei einen pH Wert von 4,5 hat.

Die physikalische Charakterisierung des kristallinen LiH_2PO_4 erfolgte durch XRD Aufnahmen, IR Spektrum, sowie durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM).

Abbildung 1 zeigt ein typisches XRD Spektrum von LiH_2PO_4 , mit dem 2Theta Wert von ca. 23° als Ort mit der höchsten absoluten Intensität. Das Spektrum zeigt eine fast 100 %ige Übereinstimmung mit dem Standard Spektrum. Dies ist ein Beleg für die fast 100%ige Umsetzung der beiden Ausgangsverbindungen zum erfindungsgemäßen Verfahrensprodukt.

Auf der Abbildung 2 kann man eine rasterelektronische Aufnahme /REM-Aufnahme/ entnehmen.

REM/EDX Aufnahme

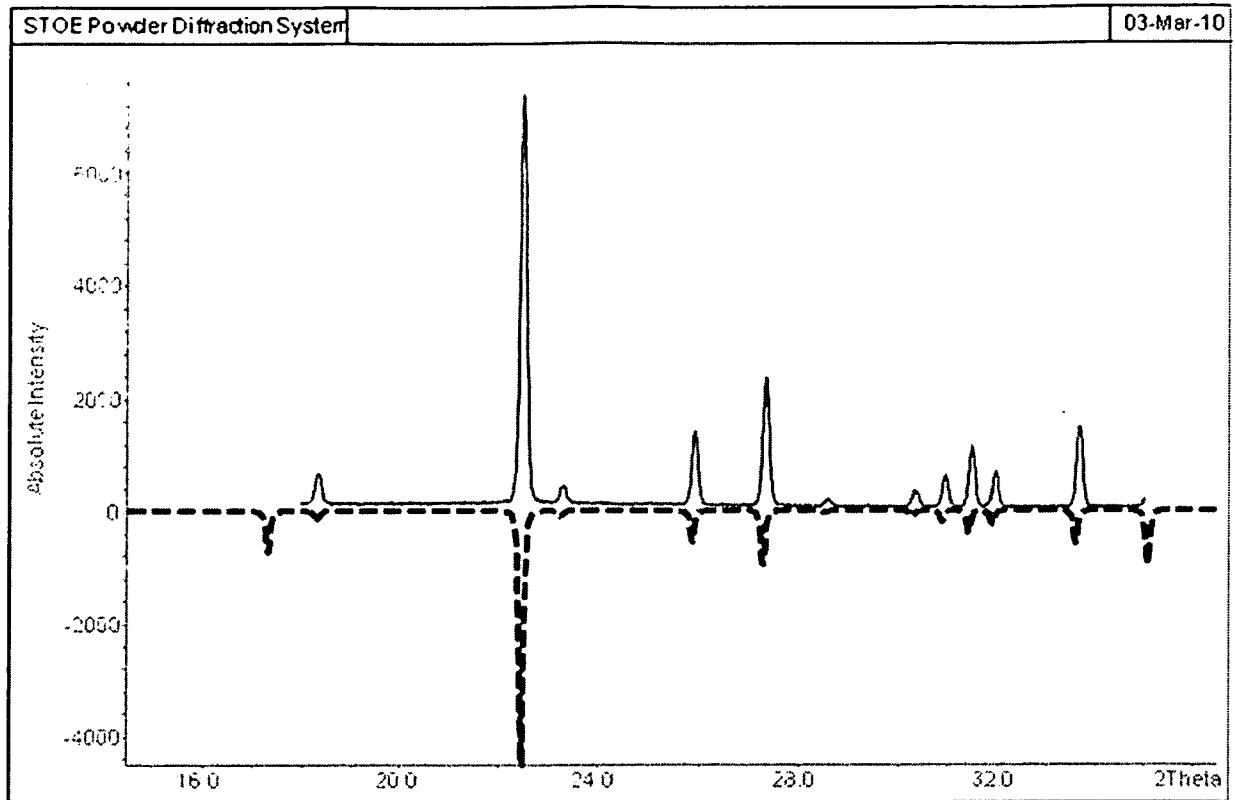


Ergebnisse der Messpunkte 1-4

Messpunkt	Gefundene Elemente
1	Phosphor, Sauerstoff, in Spuren Kohlenstoff
2	Phosphor, Sauerstoff, in Spuren Kohlenstoff
3	Phosphor, Sauerstoff, in Spuren Kohlenstoff und weitere Metalle aus der Metalllegierung des Probenträgers
4	Phosphor, Sauerstoff, in Spuren Kohlenstoff und weitere Metalle aus der Metalllegierung des Probenträgers

Lithium kann mit dieser Methode nicht erfasst werden. Falls nicht reagiertes Li_2CO_3 vorläge, dann müsste man an einem Messpunkt nur Sauerstoff und Kohlenstoff finden.

Pulverdiffraktogramm von LiH_2PO_4



Erklärung:

Durchgezogene Linie: Messung des erfindungsgemäß hergestellten LiH_2PO_4

Gestrichelte Linie : Standard aus Datenbank

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Lithiumdihydrogenphosphat für die Herstellung von Lithiummetallphosphaten geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lithiumverbindung mit konzentrierter Phosphorsäure in einem Reaktor unter ständigem Rühren bei Temperaturen bis 100 °C umsetzt, wobei das entstandene Wasser durch die Neutralisationswärme der Umsetzung durch Verdampfung aus dem Reaktorraum entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, dass als Lithium**Verbindung** LiOH **und** /oder Li_2CO_3 verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphorsäure mindestens eine Konzentration von 70 % aufweist.
4. Verwendung des Verfahrensproduktes nach den Ansprüchen 1 bis 3 bei der Herstellung von Lithiummetallphosphaten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/003357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B25/30 C01B25/37
ADD.

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)
C01B

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)

EPO-Internal , WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	US 2004/018135 AI (ADAMSON GEORGE W [US] ET AL) 29 January 2004 (2004-01-29) Claims 1-7, 9 paragraphs [0005] , [0022] , [0023] , [0024] , [0029] example 1	1-4
A	----- DATABASE WPI Week 200506 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-051258 XP002661023 , & JP 2004 359538 A (NIPPON CHEM IND) 24 December 2004 (2004-12-24) abstract ----- -/-	1-4



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 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.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 2011

Date of mailing of the international search report

17/11/2011

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Ri gondaud, Bernard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/003357

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	DATABASE WPI Week 201059 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-K16569 XP002661024, & CN 101 767 782 A (SICHUAN STATE LITHIUM MATERIALS CO LTD) 7 July 2010 (2010-07-07) abstract -----	1-4
A	CN 101 638 225 A (JIANGXI GANFENG LITHIUM CO LTD) 3 February 2010 (2010-02-03) abstract -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/003357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004018135	AI	29-01-2004	
		AU 2003252150 AI	16-02-2004
		CA 2493224 AI	05-02-2004
		CN 1672277 A	21-09-2005
		JP 4505326 B2	21-07-2010
		JP 2005533742 A	10-11-2005
		KR 20050029239 A	24-03-2005
		US 2004018135 AI	29-01-2004
		WO 2004011403 A2	05-02-2004

JP 2004359538	A	24-12-2004	
		CN 1608977 A	27-04-2005
		JP 4620378 B2	26-01-2011
		JP 2004359538 A	24-12-2004
		KR 20040095707 A	15-11-2004

CN 101767782	A	07-07-2010	NONE

CN 101638225	A	03-02-2010	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B25/30 C01B25/37
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

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, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/018135 AI (ADAMSON GEORGE W [US] ET AL) 29. Januar 2004 (2004-01-29) Ansprüche 1-7, 9 Absätze [0005], [0022], [0023], [0024], [0029] Bei spi el 1 -----	1-4
A	DATABASE WPI Week 200506 Thomson Sci enti f i c, London, GB; AN 2005-051258 XP002661023, & JP 2004 359538 A (NI PPON CHEM IND) 24. Dezember 2004 (2004-12-24) Zusammenfassung ----- -/-	1-4



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 naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2011

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

Ri gondaud, Bernard

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 201059 Thomson Sci enti f i c, London , GB; AN 2010-K16569 XP002661024, & CN 101 767 782 A (SICHUAN STATE LITHIUM MATERIALS CO LTD) 7. Jul i 2010 (2010-07-07) Zusammenfassung -----	1-4
A	CN 101 638 225 A (JIANGXI GANFENG LITHIUM CO LTD) 3. Februar 2010 (2010-02-03) Zusammenfassung -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/003357

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2004018135	A I	29-01-2004	AU	2003252150 A I	16-02-2004
			CA	2493224 A I	05-02-2004
			CN	1672277 A	21-09-2005
			JP	4505326 B2	21-07-2010
			JP	2005533742 A	10-11-2005
			KR	20050029239 A	24-03-2005
			US	2004018135 A I	29-01-2004
			WO	2004011403 A2	05-02-2004

JP 2004359538	A	24-12-2004	CN	1608977 A	27-04-2005
			JP	4620378 B2	26-01-2011
			JP	2004359538 A	24-12-2004
			KR	20040095707 A	15-11-2004

CN 101767782	A	07-07-2010	KEINE		

CN 101638225	A	03-02-2010	KEINE		
