

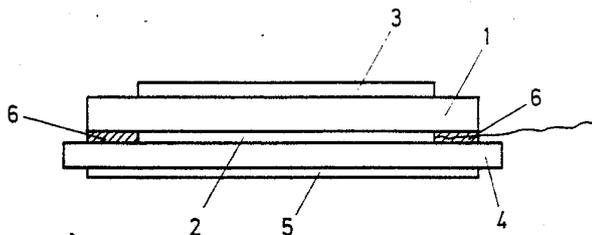


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : G01N 27/407, 27/417</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15872</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00490</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 5. März 1992 (05.03.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 07 217.0 7. März 1991 (07.03.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BATTLE-INSTITUT E.V. [DE/DE]; Am Römerhof 35, D-6000 Frankfurt am Main 90 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : LEONHARD, Volker [DE/DE]; August-Schanz-Straße 76, D-6000 Frankfurt am Main 50 (DE). ERDMANN, Hartmut [DE/DE]; Sodener Straße 10, D-6374 Steinbach (DE). ILGENSTEIN, Marianne [DE/DE]; Kastanienweg 6, D-6237 Liederbach (DE). CHU, Wing, Fong [DE/DE]; Falkensteiner Straße 61, D-6000 Frankfurt am Main (DE).</p>	<p>(74) Anwälte: REICHEL, Wolfgang usw.; Parkstrasse 13, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: LIMITING-CURRENT PROBE FOR THE MEASUREMENT OF THE PARTIAL PRESSURE OF GASES

(54) Bezeichnung: GRENZSTROMSONDE ZUR MESSUNG DES PARTIALDRUCKS VON GASEN



(57) Abstract

The limiting-current probe proposed has a fixed-ion conductor (1) fitted with electrodes (2, 3) on two opposite faces. By fixing its porosity, the fixed-ion conductor not only fulfils its function as an ion-conducting medium but also acts as a porous diffusion barrier. The probe also has, located on one (2) of the two electrodes, a layer (4) which is impermeable to the test gas, this electrode (2) being the measurement electrode at which the electrochemical reaction from the gas phase into the fixed-ion conductor takes place, the electrode being negatively biased when it conducts anions and positively biased when it conducts cations. This gives a compact probe which can be manufactured using screen-printing techniques and in which a separate diffusion barrier is not necessary.

(57) Zusammenfassung

Grenzstromsonde zur Messung des Partialdrucks von Gasen mit einem auf zwei entgegengesetzten Seiten mit Elektroden (2, 3) versehenen Festionenleiter (1), der durch Vorgabe seiner Porosität neben seiner Funktion als Ionenleitendes Medium die der porösen Diffusionsbarriere übernimmt und mit einer auf einer (2) der beiden Elektroden vorgesehenen, für das zu messende Gas undurchlässigen Schicht (4), wobei diese eine Elektrode (2) die Meßelektrode ist, an der die elektrochemische Reaktion von der Gasphase in den Festionenleiter erfolgt und die bei Anionenleitung negativ und bei Kathionenleitung positiv vorgespannt ist. Hierdurch ist eine kompakte, in Siebdrucktechnik herstellbare Sonde geschaffen, in der keine zusätzliche Diffusionsbarriere mehr nötig ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Grenzstromsonde zur Messung des Partialdrucks von Gasen

Die Erfindung betrifft Grenzstromsonden zur Messung des Partialdrucks von Gasen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Eine Übersicht von Grenzstromsonden ist in den folgenden Artikeln, die als Stand der Technik zugrundegelegt werden, angegeben:

"Characteristics of Limiting Current-Type Oxygen Sensor", Electrochemical Science and Technology, 1987, Band 137, Nr.10, Seiten 2430 bis 2435 und "Elektrochemische Grenzstromsensoren für Partialdruckmessungen", Bericht der Deutschen Bunsengesellschaft, VCH Weinheim, 1988, 0005-9021/88/1111-1250, Seiten 1250 bis 1257.

Grenzstromsonden oder -sensoren werden bei zahlreichen Anwendungen wegen ihrer höheren Genauigkeit potentiometrischen Sonden vorgezogen. Allerdings benötigen sie im Gegensatz zu den potentiometrischen Sonden eine Diffusionsbarriere, da sich sonst nicht der dem Partialdruck proportionale Grenzstrom einstellt. Das erzielbare Grenzstromplateau und dessen Proportionalität zum Partialdruck sowie auch die Temperaturstabilität und Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse hängen stark von der Auslegung der Diffusionsbarriere ab.

Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Diffusionsbarrietypen, die Hohlraumbarrieren mit Loch-, Kanal- oder Diffusionsspalt und poröse Schichtenbarrieren, wobei aus den obigen Schriften hervorgeht, daß poröse Schichtenbarrieren den Hohlraumbarrieren vorzuziehen sind, welche neben dem Nachteil einer geringeren Kompaktheit und der fehlenden Möglichkeit der Herstellung in rationellen Dickschichtverfahren bzw. Mikrotechnologie auch eine schlechtere Tempera-

turkonstanz der Sonde sowie eine geringere Ansprechgeschwindigkeit bedingen. Darüberhinaus bereiten auch die dichte Anbringung der Hohlraumabdeckung und der darin einzuarbeitende Gaskanal fertigungstechnische Probleme.

Neben Sonden mit Permeationsmembranen aus Polymeren, deren Selektivität gegenüber den Meßgasen nicht so gut ist, werden poröse keramische Schichten und auch beispielsweise Schichten aus $MgO \cdot Al_2O_3$ als Diffusionsbarrieren verwendet. Außer Finger-Grenzstromsonden sind hierzu insbesondere flache Sonden vorgeschlagen worden, bei denen auf den Festionenleiter auf zwei Seiten bedeckenden Elektroden poröse Schichten u.a. in einem Plasmaverfahren aufgebracht wurden. Bei Finger-sonden befindet sich eine poröse Diffusionschicht auf der äußeren Elektrode. Um die z.B. im Fall von ZrO_2 -Elektrolyten erforderliche Arbeitstemperatur von 700 °C zu erzielen, sind Heizelemente erforderlich, die u.a. bereits in Form eines durch Siebdruck ausgebildeten Heizleiters vorgesehen werden, der jedoch nicht direkt auf dem Festionenleiter angebracht werden kann.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Grenzstromsonde zu schaffen, die gegenüber den bekannten Grenzstromsonden weiter verbessert ist.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst. Danach wird durch eine technisch einfach zu realisierende Maßnahme des Vorsehens einer für die Meßgase undurchlässigen Schicht auf einer der Elektroden die Möglichkeit geschaffen, den Festionenleiter gleichzeitig als ionenleitendes Medium und als Diffusionsbarriere zu verwenden. Die Erfinder erkannten, daß die keramischen Festionenleiter

3

grundsätzlich diese Doppelfunktion zulassen. Die Porengröße, Dichte und Dicke des Festionenleiters lassen sich, wenn sie nicht von vornherein bereits für die Funktion als Diffusionsbarriere geeignet sind, so vorgeben bzw. durch Maßnahmen wie Sintern unter Zugabe von Porenbildnern (Ammoniumcarbonat) beeinflussen, daß die Wirkung der Diffusionsbarriere dazu führt, daß der zu messende Strom nur vom Konzentrationsgradienten vor der Meßelektrode und damit von der Meßgaskonzentration bestimmt wird.

Die erfindungsgemäße Sonde ist nicht nur sehr kompakt herstellbar, sondern erfordert im Gegensatz zu den bekannten Sonden mit zusätzlicher, der Meßelektrode vorzuschaltender poröser Schicht weniger Arbeitsschritte. So kann von im Handel erhältlichen gasdichten Substratschichten ausgegangen werden, auf denen im Siebdruckverfahren mit nur drei Drucken anstelle von vier eine fertige Sonde hergestellt wird.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen, in der Dickschichttechnik herstellbaren Sonde benötigt man im Gegensatz zu Sonden mit Hohlraumbarriere keinen Formkörper. Als zusätzlicher Vorteil der möglichen Dickschichttechnik kommt hinzu, daß kein Kleber benötigt wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß ohne zusätzliche Isolationsschichten auf der Unterseite der Substratschicht ein Heizleiter insbesondere auch durch rationelle Verfahren wie Siebdrucktechnik ausbildbar ist, wie dies für viele Sonden erforderlich ist. Die Substratschicht besteht z.B. aus einer gasdichten Keramik wie Al_2O_3 . Der Heizer ist damit gut und sehr nahe am Festelektrolyten platzierbar, woraus eine Energieersparnis für den Heizbetrieb resultiert.

Neben der Ausbildung in Form eines planaren Senors ist es auch möglich, die erfindungsgemäße Sonde fingerförmig auszubilden, wobei die gasundurchlässige Schicht z.B. auf der Innenelektrode angebracht ist, so daß diese als Meßelektrode für das von außen durch die Festionenleiterschicht diffundierende Meßgas wirkt. Dabei ist gegenüber dem Stand der Technik, bei dem die Gegenelektrode, über der sich die nun eingesparte poröse Diffusionsschicht befand, als Meßelektrode wirkte, die Funktion der Elektroden vertauscht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 ein Ausführungsbeispiel der erfindungsgemäßen Grenzstromsonde, die in konventioneller Keramiktechnik (Tabletten) hergestellt ist, und

Fig. 2 und Fig. 3

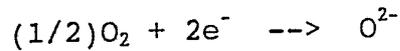
weitere Ausführungsbeispiele, bei denen die erfindungsgemäße Grenzstromsonde in Siebdrucktechnik hergestellt ist.

In den Figuren ist ein planarer Festionenleiter oder Festelektrolyt jeweils durch die Bezugszahl 1 angezeigt. Seine Ober- und Unterseite tragen eine Elektrode 2 bzw. 3. Unterhalb der bedeckten Elektrode 2 ist eine für das Meßgas undurchlässige Substratschicht 4 angeordnet, auf der oder in deren Unterseite eine Heizvorrichtung 5 vorgesehen ist. Die an eine Gleichspannungsquelle und Meßinstrumente zur Stromspannungsmessung mit nachfolgender Auswerteeinheit (sämtlich nicht dargestellt und prinzipiell wie beim Stand der Technik

ausführbar) angeschlossenen Zuleitungen zu den Elektroden sind nur angedeutet. In Fig.1 sind die Zuleitungen durch die den Festionenleiter 1 und die Substratschicht 4 miteinander verbindende Klebestellen 6 geführt. Im Fall der Fig. 2 und Fig. 3 ist keine Klebestelle nötig, da in der Dickschicht-technik Substrat und Festelektrolyt direkt miteinander verbunden werden können.

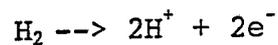
Die Elektroden 2,3 bestehen je nach Meßgas und verwendetem Festionenleiter sowie der zu erbringenden katalytischen Unterstützung der anodischen oder kathodischen Reaktionen und einer beabsichtigten Steigerung der Selektivität durch das Elektrodenpotential (so werden bei Gold in bestimmten Potentialbereichen nur bestimmte Gasbestandteile oxidiert) beispielsweise aus Platin, Gold, Silber, Kohlenstoffarten oder auch z.B. Kobalt-Phthalocyanin. Gängige Aufbringungsverfahren sind Dickschicht-, Sputter- oder Aufdampfverfahren. Das Festionenleitermaterial richtet sich danach, ob für das Meßgas eine Kationen- oder Anionenleitung in Frage kommt. Neben dem für die Sauerstoffpartialdruckmessung gebräuchlichen, mit Y_2O_3 stabilisierten ZrO_2 sind eine Reihe von Materialien wie $Sb_2O_5 \cdot 5,4 H_2O$ und Na- β -Alumina für andere Meßgase möglich.

Die als Meßelektrode wirkende Elektrode 2, der der gleichzeitig als Diffusionsbarriere wirkende Festionenleiter 1 vorgeschaltet ist, wird so vorgespannt, daß die zur Erzeugung der Ionen erforderliche Oxidation oder Reduktion, d.h. die elektrochemische Reaktion von der Gasphase in den Festkörper an dieser Elektrode stattfindet. Im Fall der O_2 -Messung mit ZrO_2 ist die Elektrode 2 negativ gepolt, so daß dort die Reaktion



an der Phasengrenze stattfindet. Die entstehenden Ionen bewegen sich entgegengesetzt zur Diffusionsrichtung durch den Festionenleiter 1 auf die positiv vorgespannte Gegenelektrode 3 zu, an der der Austritt aus dem Festkörper in die Gasphase erfolgt.

Bei einem Kationen leitenden Festionenleiter wie Na- β -Al₂O₃ zur Partialdruckmessung von Natriumgas oder Protonenleiter (Sb₂O₅*5,4 H₂O) zur Messung des Partialdruckes von H₂ wäre die Vorspannung entsprechend umzukehren.



Neben Na- β -Alumina kann z.B. auch Nasicon als Festelektrolyt für das Meßgas Natrium eingesetzt werden. Beim Meßgas Kalium ist ferner bei positiver gepolter Meßelektrode K- β -Al₂O₃ als Festelektrolyt verwendbar. Somit ist gegenüber dem Stand der Technik, der auf beiden oder zumindest auf einer der Elektroden noch eine zusätzliche poröse Diffusionsschicht vorsieht, diese keramische Schicht eingespart.

Für die Auswahl und Herstellung bzw. Nachbehandlung des Festionenleiters mit den beiden Funktionen, sind unterschiedliche Aspekte maßgebend. So ist prinzipiell durch eine geringe Porengröße die Bedingung für eine Knudsendiffusion gegenüber einer Gasphasendiffusion bei größeren, über der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle liegenden Porendurchmessern, anzustreben. Es können sich jedoch auch Grenzfälle zwischen Gasphasen- und Knudsendiffusion als vorteil-

haft erweisen, bei denen sich z.B. die Temperaturabhängigkeiten beider Mechanismen kompensieren. Neben dem Diffusionswiderstand ist schließlich auch die vorhandene Aktivitätskapazität der Elektroden für die Proportionalität der Meßergebnisse im jeweiligen zu erfassenden Konzentrationsbereich entscheidend. Somit ist es nicht möglich, allgemeingültige Werte für die Porengröße und Dichte des Festionleiters anzugeben, sondern diese und auch die anderen Eigenschaften dieser Schicht müssen für die spezielle Sondaufgabe und auch im Hinblick auf die Elektroden stets individuell optimiert werden.

Die in den Figuren dargestellten Sonden sind in der folgenden Weise herstellbar:

Fig. 1: Konventionelle Technologie

Auf den in konventioneller keramischer Technologie hergestellten Festkörperelektrolyt 1 in z.B. Tablettenform werden die beiden Elektroden 2, 3 aufgebracht (in Dick- oder Dünnschichttechnik) und die entsprechenden Elektrodenableitungen angebracht. Parallel kann der Heizer 5 z.B. in Dickschichttechnik auf ein gasdichtes nicht leitendes Substrat 4 aufgebracht werden. Anschließend werden beide Teile, der Festelektrolyt mit Elektroden sowie das Substrat mit Heizer, wie in Fig. 1 abgebildet, durch einen keramischen Kleber 6 miteinander verbunden.

Fig. 2 und Fig. 3: Siebdrucktechnik

1. Siebdrucktechnik

Auf das elektrisch nicht leitende Substrat 4 wird die Elektrode 2 aufgedruckt und gebrannt, bei der in der Siebdrucktechnik üblichen Weise ein sogenannter Pad 2a als integraler Bestandteil der Elektrode auf die Substratfläche gedruckt wird. In einem zweiten Schritt wird der poröse Festelektrolyt 1 aufgedruckt und versintert. Im dritten Schritt wird die Deckelektrode 3 aufgedruckt und gebrannt. Zum Schluß kann der Heizer ebenfalls in Siebdrucktechnik auf das Substrat 4 gedruckt und gebrannt werden.

Patentansprüche

1. Grenzstromsonde zur Messung des Partialdrucks eines Gases unter Ausnutzung einer porösen Diffusionsbarriere mit einem Festionenleiter, der auf zwei entgegengesetzten Seiten mit Elektroden versehen ist, dadurch gekennzeichnet,
daß der Festionenleiter (1) durch entsprechende Vorgabe seiner Porosität neben seiner Funktion als ionenleitendes Medium die der porösen Diffusionsbarriere übernimmt, daß auf einer (2) der beiden Elektroden (2,3) eine für das zu messende Gas undurchlässige Schicht (4) ausgebildet ist und daß diese eine Elektrode (2) die Meßelektrode ist, an der die elektrochemische Reaktion von der Gasphase in den Festionenleiter erfolgt und die bei Anionenleitung negativ und bei Kathionenleitung positiv vorgespannt ist.
2. Grenzstromsonde nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die undurchlässige Schicht (4) aus einem Substrat besteht.

3. Grenzstromsonde nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, die Sonde flach ausgebildet ist und wahlweise in konventioneller Keramiktechnologie, Siebdrucktechnik oder durch eine Kombination dieser Techniken hergestellt ist.

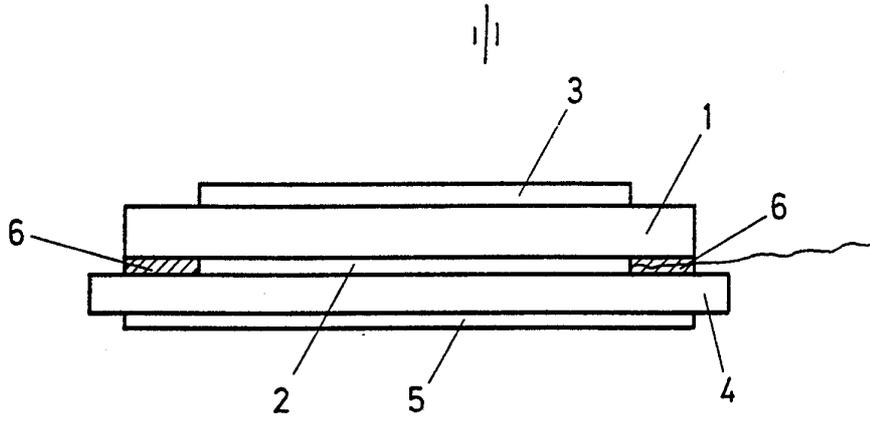


Fig.1

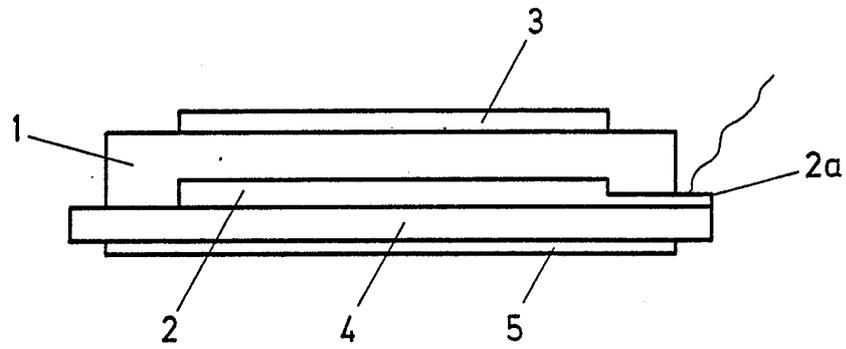


Fig.2

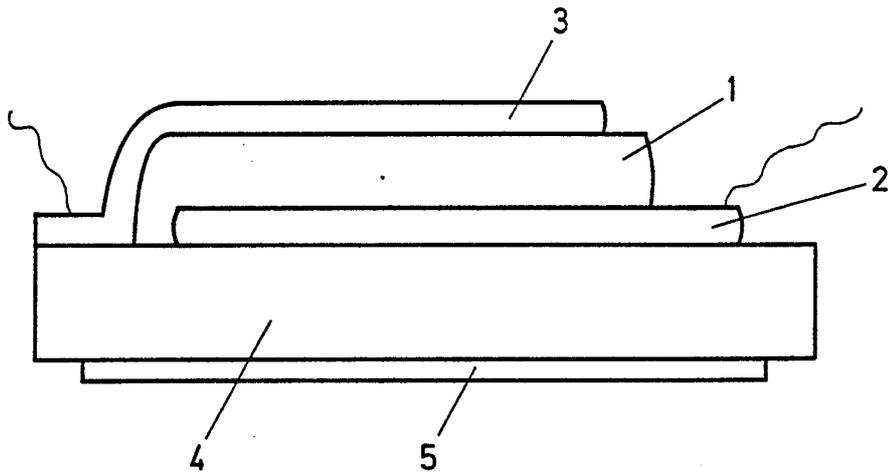


Fig.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00490

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl. ⁵ G 01N 27/407, 27/417				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl. ⁵	G 01 N			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
A	US,A,4844788 (HIDEAKI TAKAHASHI ET AL) 04 July 1989, see column 6, line 46 - line 61 figures 1,3 ---	1-3		
A	EP,A2, 0408039 (LIAW, BOR YANN ET AL) 16 January 1991, see the whole document ---	1-3		
A	GB,A,2049952 (CITY TECHNOLOGY LIMITED) 31 December 1980, see the whole document ---	1-3		
A	Patent Abstracts of Japan, Vol. 10, No. 278, P499, abstract of JP 61 - 99855, Publ. 1986-05-17 (TOKUYAMA SODA CO LTD) ---	1-3		
A	DE,A1, 3800370 (HITACHI, LTD) 21 July 1988, see the whole document -----	1-3		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
21 May 1992 (21.05.92)	09 June 1992 (09.06.92)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
EUROPEAN PATENT OFFICE				

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 92/00490**

SA 56903

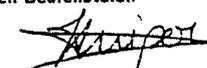
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/03/92. The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4844788	04/07/89	JP-A- 1119749	11/05/89
EP-A2- 0408039	16/01/91	DE-A- 3923193 JP-A- 3051753	24/01/91 06/03/91
GB-A- 2049952	31/12/80	US-A- 4324632	13/04/82
DE-A1- 3800370	21/07/88	NONE	

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 92/00490

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 G 01 N 27/407, 27/417		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	G 01 N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US, A, 4844788 (HIDEAKI TAKAHASHI ET AL) 4 Juli 1989, siehe Spalte 6, Zeile 46 - Zeile 61, Figuren 1,3 --	1-3
A	EP, A2, 0408039 (LIAW, BOR YANN ET AL) 16 Januar 1991, siehe Dokument insgesamt --	1-3
A	GB, A, 2049952 (CITY TECHNOLOGY LIMITED) 31 Dezember 1980, siehe Dokument insgesamt --	1-3
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
21. Mai 1992	09 JUN 1992	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	Mme N. KUIJPER 	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		Betr. Anspruch Nr.
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	
A	Patent Abstracts of Japan, Band 10, Nr 278, P499, Zusammenfassung von JP 61- 99855, publ 1986-05-17 (TOKUYAMA SODA CO LTD)	1-3
	--	
A	DE, A1, 3800370 (HITACHI, LTD) 21 Juli 1988, siehe Dokument insgesamt	1-3
	--	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 92/00490**

SA 56903

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/03/92
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4844788	04/07/89	JP-A- 1119749	11/05/89
EP-A2- 0408039	16/01/91	DE-A- 3923193 JP-A- 3051753	24/01/91 06/03/91
GB-A- 2049952	31/12/80	US-A- 4324632	13/04/82
DE-A1- 3800370	21/07/88	KEINE	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82