



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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :

B22F 1/00, 3/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 92/07675**

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

14. Mai 1992 (14.05.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE91/00799

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Oktober 1991 (10.10.91)

(30) Prioritätsdaten:

P 40 33 952.1 25. Oktober 1990 (25.10.90) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 10 60 50, D-7000 Stuttgart 10 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : AICHELE, Wilfried [DE/DE]; Schütteläcker 12, D-7057 Winnenden-Breuningsweiler (DE).

(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), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: BINDER SYSTEM AND PROCESS FOR TREATING METAL POWDER BY INJECTION MOULDING

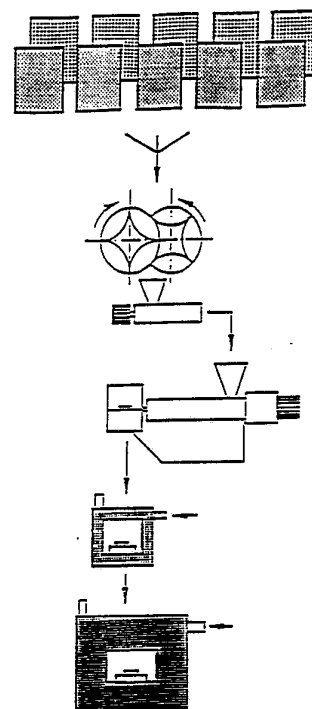
(54) Bezeichnung: BINDERSYSTEM UND VERFAHREN FÜR DIE VERARBEITUNG VON METALLPULVER DURCH SPRITZGIESSEN

(57) Abstract

For the Metal Injection Moulding method, a binary binder system as described for solid polymer solutions is proposed together with a process for the production of mouldings of sintered metal powders using the binder system of the invention. It is distinguished by the use of physiologically acceptable low-molecular binder components and the abandonment of wetting agents. The use of the binder system of the invention makes it possible to produce highly filled mouldings with metal powder easily by injection moulding and to remove the binder therefrom in a short time without dimensional changes. After the remaining metal powder structure has been sintered, high-grade parts are obtained.

(57) Zusammenfassung

Für die Technik des Metal Injection Moldings wird ein binäres Bindersystem vorgeschlagen nach Gattung der Solid-Polymer-Solutions, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen aus gesinterten Metallpulvern unter Verwendung des erfindungsgemäßen Bindersystems. Es zeichnet sich aus durch die Verwendung physiologisch unbedenklicher niedermolekularer Binderkomponenten und durch den Verzicht auf Benetzungshilfsmittel. Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Bindersystems lassen sich mit Metallpulver hochgefüllte Formteile problemlos durch Spritzgießen herstellen und aus diesen der Binder unter Beibehaltung der Maße in kurzer Zeit entfernen. Nach dem Sintern des verbleibenden Metallpulvergerüsts werden qualitativ hochwertige Teile erhalten.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
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 ⁺	Sowjet 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		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

- 1 -

**Bindersystem und Verfahren für die Verarbeitung
von Metallpulver durch Spritzgießen**

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Bindersystem nach der Gattung des Hauptanspruches sowie einem Verfahren zur Verarbeitung von Metallpulvern zu Sinterteilen unter Einsatz des erfindungsgemäßen Bindersystems.

Die Verarbeitung von Metallpulver durch Spritzgießen und anschließend Sintern ist in der Literatur unter der Bezeichnung MIM (Metal-Injection-Molding) bekannt. Wie in der Figur dargestellt, werden beim MIM-Verfahren folgende Stufen durchlaufen:

1. Auswahl von Metallpulver und Binder,
2. Aufbereitung des Compounds aus Metallpulver und Binder,
3. Spritzgießen,
4. Entfernen des Binders und
5. Sintern des verbleibenden Metallpulvergerüstes.

Je nach Bindersystem kann das Entfernen der einzelnen Komponenten durch Destillation, Sublimation, Extraktion, Cracken unter Schutzgas etc. erfolgen.

- 2 -

Bindersysteme auf der Basis von Wachsen, wie z.B. Paraffinwachs sind bekannt, z. B. aus dem Vortrag von Chan I. Chung: Binder-Assisted Injection Molding of Powders auf dem Rensselaer Symposium in Troy/New York vom 16. bis 18.7.1990. In dem Vortragsmanuskript wird bereits auf Unzulänglichkeiten der genannten wachshaltigen Bindersysteme hingewiesen: geringe Formstabilität beim thermischen Austreiben des Binders, lange Austreibzeiten, sowie eine Strukturinhomogenität des Grünlings nach Austreiben des Binders.

Es wurden daher neue Bindersysteme entwickelt, die aus einer Polymerkomponente und einer bei Raumtemperatur festen, niedermolekularen Binderkomponente bestehen, und die über einen weiten Temperatur- und Mischungsbereich Lösungen bilden, sogenannte Solid Polymers Solutions (SPS). Gegenüber wachshaltigen weisen SPS-Bindersysteme folgende Vorteile auf:

- die damit spritzgegossenen Grünlinge bleiben während dem Austreiben des Binders formstabil;
- nach Entfernen der niedermolekularen Komponente verbleibt im Grünling eine Porenstruktur, durch welche die gasförmigen Crackprodukte der Polymerkomponente entweichen können;
- die niedermolekulare Komponente ist unterhalb des Schmelzpunktes des Bindersystems leicht austreibbar und rückgewinnbar.

SPS-Bindersysteme sind z. B. aus dem obengenannten Vortragsmanuskript von Chan I. Chung bekannt, beispielsweise ein System von 70 % Acetanilid, 20 % Polymer und 10 % Stearinsäure.

Die bekannten SPS-Bindersysteme auf der Basis Polystyrol oder Polyvinylacetat und niedermolekularen Verbindungen wie Acetanilid, Diphenylsulfon, Diphenylcarbonat, Antipyrin, Naphtalin oder Decalin weisen jedoch den Nachteil auf, daß die niedermolekularen Komponenten gesundheitsschädlich und somit aus Gründen des Arbeitsschutzes nicht überall einsetzbar sind. Weiterhin enthalten die bekannten

- 3 -

Bindersysteme Benetzungshilfsmittel wie z. B. Stearinsäure. Diese ist für die Fließfähigkeit der Compounds notwendig, stellt jedoch die Ursache einiger Schwierigkeiten des Verfahrens dar.

Vorteile der Erfindung

Demgegenüber sind die erfindungsgemäßen Bindersysteme auf nichttoxischen niedermolekularen Komponenten aufgebaut und die Polymerkomponenten sind so ausgewählt, daß Benetzungshilfsmittel, wie z. B. Stearinsäure, nicht notwendig sind. Als niedermolekulare Komponente eignen sich Cyclododecan, Cyclododecanon, Cyclododecanol oder Stearylalkohol.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als niedermolekulare Komponente Cyclododecan eingesetzt. Cyclododecan schmilzt bei 60°C, ist physiologisch weitgehend unbedenklich und kann sehr leicht und rasch, durch Sublimation oder durch Verdunsten aus dem Spritzling entfernt werden. Es bildet mit Polyolefinen unterhalb deren Erstarrungstemperatur homogene Schmelzen.

Besonders vorteilhaft ist es weiterhin, als Polymerkomponente Polyolefine mit einem Fließindex von 190/1,2 von 1 bis 350 g pro 10 Minuten (nach DIN 53 735, bei 190 °C und 1,2 kg Belastungsgewicht), vorwiegend von 190/1,2 = 5 bis 50 g pro 10 Minuten einzusetzen. Ein solches, relativ niedrigviskoses Polypropylen, kann z. B. durch oxidativen Abbau der meisten handelsüblichen Polypropylentypen erhalten werden. Durch die Variation des Abbaugrades im angegebenen Bereich kann das Bindersystem leicht für Metallpulver unterschiedlicher Korngrößen sowie für unterschiedliche Formteile angepaßt werden.

Unter Luft oxidativ abgebaute Polypropylene enthalten polare Gruppen. Sie benetzen die mit einer Oxydhaut überzogenen Metallpulver besser als unmodifizierte Polypropylene mit gleichem Fließindex. Dadurch erübrigt sich ein Zusatz von Benetzungshilfsmitteln.

- 4 -

Das erfindungsgemäße binäre Bindersystem wird mit Metallpulvern unter Schutzgas im Knetter compoundiert. Durch die Schutzgasatmosphäre beim Compoundieren wird die durch viele Metallpulver katalysierte oxydative Dehydrierung der Polymerkomponente verhindert. Beim Compoundieren unter Luft würde ein partiell dehydriertes Polypropylen entstehen. Dieses ergibt beim Cracken unter Schutzgas im Metallpulvergerüst unzulässig hohe Restkohlenstoffgehalte, welche beim Sintern zu Gefügefehlern führen, wie z. B. Carbidbildung an den Korngrenzen, Lunker und Risse infolge Methanbildung.

Dadurch, daß in den Verfahrensstufen des thermischen Austreibens des Binders und des Sinterns definiert zwischen Luft-, Stickstoff-, Wasserstoff- oder Ammoniakatmosphäre gewechselt wird, läßt sich der Restkohlenstoffgehalt in den Sinterteilen in einem weiten Bereich beliebig einstellen und z. B. nach Wunsch unter 0,01 % senken.

Weiterhin ist es besonders vorteilhaft, das thermische Austreiben des Binders in Zeitabschnitten mit jeweils konstanter Aufheizgeschwindigkeit durchzuführen. Die Pyrolysedauer ist dadurch geringer als mit den herkömmlichen Temperatur-Zeit-Stufenfunktionen.

Durch die zusätzliche Vorwärmung des einströmenden Schutzgases wird die Temperatur in Crack- und Sinteröfen gleichmäßiger. Dies reduziert die für das thermische Austreiben des Binders notwendige Zeit und den Verzug filigraner Formteile beim Sintern.

Zeichnung

Die Zeichnung dient der Erläuterung des gattungsgemäßen MIM-Verfahrens. In der Figur sind die Stufen des MIM-Verfahrens dargestellt.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zunächst wird eine handelsübliche Polypropylentype durch Mastifizieren bei 200 °C an Luft auf einen Fließindex 190/1,2 von 20 g pro 10 Minuten oxidativ abgebaut. Dabei entweichen niedrigsiedende Abbauprodukte, welche sich bei der Oxidation von Additiven, wie Stabilisatoren, bilden.

Zur Herstellung des Compounds werden eingesetzt:

93,00 Gew.-% 430 L-Stahlpulver mit einer mittleren Korngröße von ca.
10 µm,
4,75 Gew.-% oxidativ abgebautes Polypropylen mit Fließindex 190/1,2
= 20 g pro 10 Minuten und
2,25 Gew.-% Cyclododecan.

Die Aufbereitung erfolgt unter Schutzgas, bei 180 °C in einem vakuumdichten SIGMA-Kneter, der vor dem Aufheizen gründlich mit Schutzgas gespült wurde. Während des Abkühlens bei laufendem Kneter granuliert sich das Compound von selbst.

In einem nächsten Verfahrensschritt wird das Granulat auf einem Extruder zu Spritzlingen verarbeitet.

Das thermische Austreiben des Binders aus den Spritzlingen und das Sintern erfolgt in mehreren Stufen:

- zunächst dreistündiges Erhitzen bei 120 °C in leichtem N₂-Strom zur Entfernung des Cyclododecans,
- Aufheizen mit 120 °C/h unter N₂-Strom auf 260 °C,
- Aufheizen mit 20 °C/h unter N₂-Strom auf 330 °C,
- Aufheizen mit 10 °C/h unter N₂-Strom auf 430 °C,
- rasches Aufheizen unter H₂-Strom auf 1280 °C und
- 1,5stündiges Erhitzen bei 1280 °C.

- 6 -

Derart aus 430 L-Stahlpulver hergestellte Teile wiesen Dichten von 98,5 % der theoretisch möglichen Dichte auf.

Beispiel 2

Ausgegangen wird von

93,00 Gew.- % Fe₃Co-Pulver mit einer mittleren Korngröße von ca.

10 μ m,

4,75 Gew.- % oxidativ abgebautes Polypropylen mit Fließindex 190/1,2 = 20 g pro 10 Minuten und

2,25 Gew.- % Cyclododecan.

Die Herstellung und Verarbeitung des Compounds aus den obengenannten Stoffen erfolgt analog zu Ausführungsbeispiel 1, mit dem Unterschied, daß die Sintertemperatur 1310 °C beträgt, gegenüber 1280 °C im ersten Ausführungsbeispiel. Die danach erhaltenen Teile ergaben Dichten von ca. 91 %; sie konnten jedoch durch heißisostatisches Pressen bei 1200 °C und 2000 bar auf 99 % ihrer theoretischen Dichte nachverdichtet werden.

Selbstverständlich sind neben Polypropylenen auch andere Polyolefine bzw. Copolymere aus Olefinen mit polaren Monomeren in Verbindung mit Cyclododecan als Binder für das MIM-Verfahren geeignet.

Ansprüche

1. Bindersystem zur Herstellung von metallischen Formteilen unter Verarbeitung von Metallpulver durch Spritzgießen, mit einer Polymerkomponente und einer niedermolekularen Binderkomponente, dadurch gekennzeichnet daß als Polymerkomponente Polyethylen und/oder Polypropylen und als niedermolekulare Binderkomponente Cyclododecan, Cyclododecanon, Cyclododecanol oder Stearylalkohol ausgewählt wird.
2. Bindersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerkomponente Polypropylen und als niedermolekulare Binderkomponente Cyclododecan eingesetzt wird.
3. Bindersystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkomponente durch oxidativen Abbau eines höhermolekularen Polymers gewonnen wird.
4. Bindersystem nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkomponente einen Fließindex in einem vorgegebenen Bereich aufweist.
5. Bindersystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Fließindex 190/1,2 der Polymerkomponente im Bereich 1 bis 350 g/min, insbesondere 5 bis 50 g/min liegt.

- 8 -

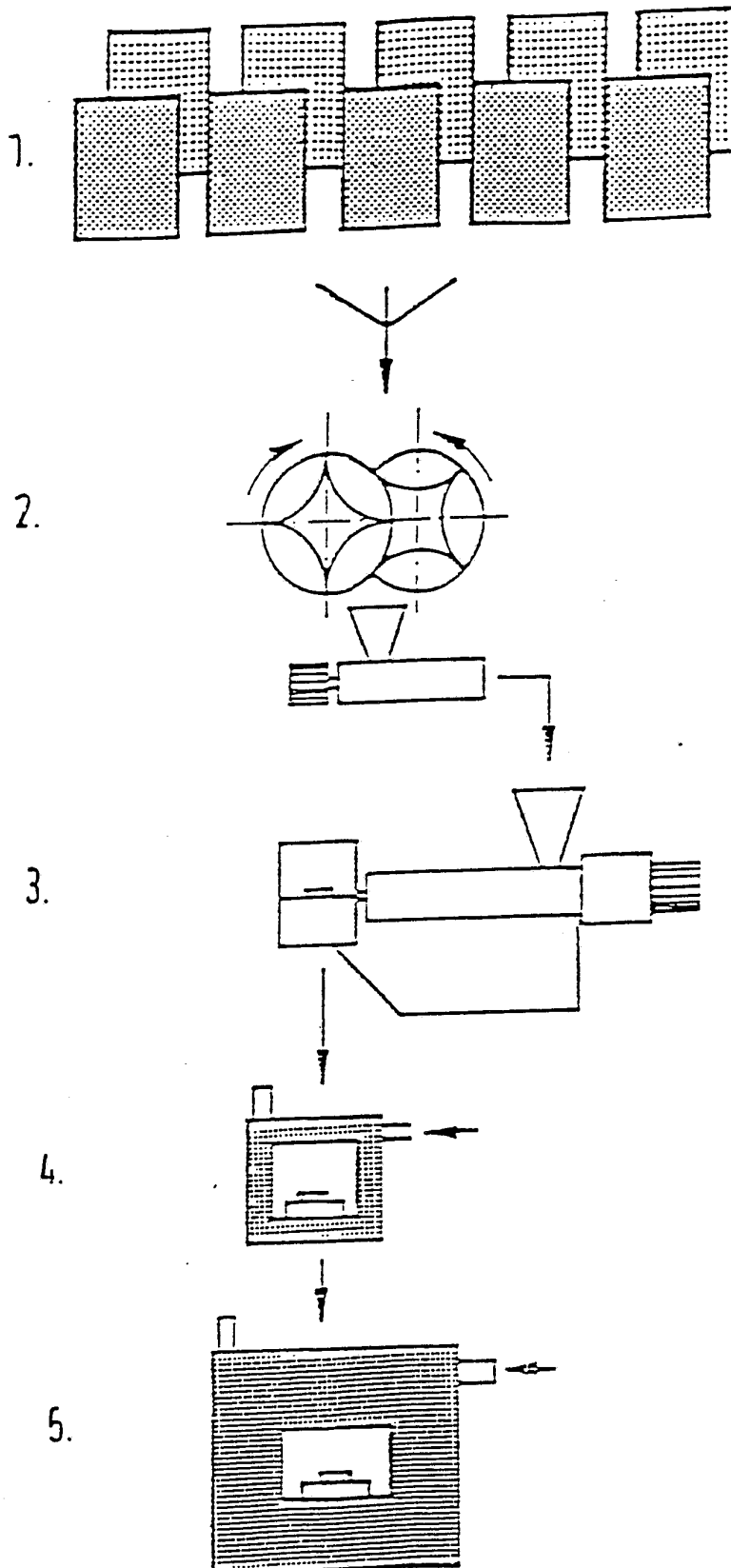
6. Verfahren zum Spritzgießen von Metallpulver mit einem Bindersystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zunächst ein Compound aus Metallpulver und Bindersystem hergestellt wird, das Compound in einem nächsten Verfahrensschritt granuliert und anschließend zu einem Grünling spritzgegossen wird, wonach das Formteil durch thermisches Austreiben des Binders und Sintern fertiggestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Compounds, das thermische Austreiben des Binders und das Sintern in einer inerten oder reduzierenden Schutzgas-Atmosphäre erfolgen.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die inerte oder reduzierende Atmosphäre eine Stickstoff-, Wasserstoff- oder Ammoniakatmosphäre ist und daß durch die Auswahl der Schutzgase in den einzelnen Verfahrensschritten der gewünschte Restkohlenstoffgehalt der Sinterteile eingestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Schutzgas vorgewärmt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das thermische Austreiben des Binders und das Sintern in Zeitabschnitten mit jeweils konstanter Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt werden.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE91/00799

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 : B22F 1/00, B22F 3/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	B22F C04B	
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
X	EP, A, 0296552 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.) 28 December 1988, see page 2, lines 9-10; page 4, lines 46-55; page 5, lines 15-31; table 2	1,2,6,7
A	EP, A, 0350070 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.) 10 January 1990, see claims	1
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "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 "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		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
10 January 1992 (10.01.92)		26 February 1992 (26.02.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. DE 9100799
SA 51843**

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
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 10/01/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0296552	28-12-88	JP-A- 1079304	24-03-89
EP-A-0350070	10-01-90	JP-A- 2022165	25-01-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 91/00799

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.Cl.5 B 22 F 1/00 B 22 F 3/02

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff⁷

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.5	B 22 F C 04 B

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

Art. ¹⁰	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0296552 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.) 28. Dezember 1988, siehe Seite 2, Zeilen 9-10; Seite 4, Zeilen 46-55; Seite 5, Zeilen 15-31; Tabel 2 -----	1,2,6,7
A	EP,A,0350070 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.) 10. Januar 1990, siehe Ansprüche -----	1

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "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
- "T" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei 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

- "I" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Vorverständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann 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
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
10-01-1992	26.02.92
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	ASHLEY, G.W.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 9100799

SA 51843

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 13/03/92

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0296552	28-12-88	JP-A- 1079304	24-03-89
EP-A- 0350070	10-01-90	JP-A- 2022165	25-01-90

EPD FORM P403

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