



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 : <b>H01M 10/54, 6/52</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/05054</b> (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. März 1994 (03.03.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02181 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. August 1993 (16.08.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 27 511.3 20. August 1992 (20.08.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SILENT POWER GMBH [DE/DE]; Kruppstr. 5, D-45128 Essen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : HAMMER, Hartmut [DE/DE]; Leyboldstr. 21, D-50968 Köln (DE). WINKLER, Dieter [DE/DE]; Max-Ernst-Str. 7, D-50389 Wesseling (DE). (74) Anwalt: FLACCUS, Rolf-Dieter; Sperlingsweg 32, D-50389 Wesseling (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: PROCESS FOR DISPOSING OF SODIUM-SULPHUR ACCUMULATOR CELLS

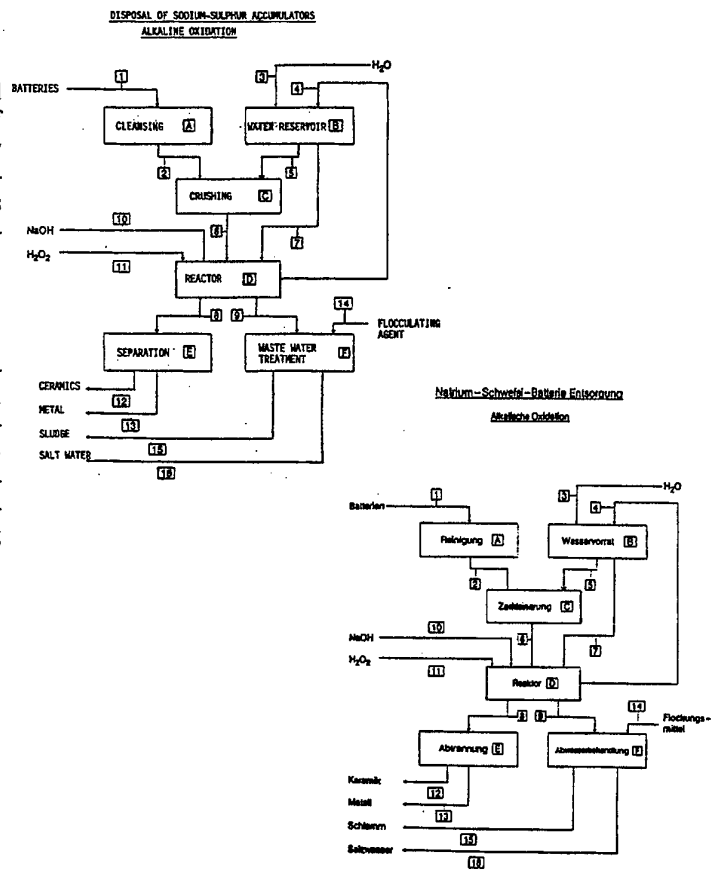
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTSORGUNG VON NATRIUM-SCHWEFEL-SPEICHERZELLEN

(57) Abstract

Sodium-sulphur accumulator cells are disposed of and recycled by crushing the cells in the presence of water, by separating the solid residual materials and by preparing an aqueous solution of Na-polysulfide. Variations in the reaction process allow the products thus obtained to be economically processed while minimizing secondary products.

(57) Zusammenfassung

Natrium-Schwefel-Speicherzellen werden entsorgt und verwertet durch Zerkleinerung der Zellen in Gegenwart von Wasser, Abtrennung der festen Reststoffe und Herstellung einer wässrigen Lösung von Na-Polysulfid; die Varianten der Reaktionsführung ermöglichen eine weitgehende wirtschaftliche Verarbeitung der entstehenden Produkte unter Minimierung von Nebenprodukten.



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Verfahren zur Entsorgung von Natrium-Schwefel-Speicherzellen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entsorgung von Natrium-Schwefel-Speicherzellen.

Durch steigenden Verbrauch von Na-S-Speicherzellen besteht die Aufgabe, diese Speicherzellen aufzubereiten und die Bestandteile der Zelle zu verwerten.

Es ist bekannt, nach der deutschen Offenlegungsschrift 39 27 225 Speicherzellen in wachsartige Materialien wie Paraffin einzubetten, das Natrium durch Aufschmelzen zu entfernen und die Schwefelelektroden und die Gehäusematerialien getrennt zu entnehmen und zu verwerten.

Weiter ist aus der europäischen Patentanmeldung 0 433 654 bekannt, die Zellen zu schroten und durch Zugabe von Natriumcyanid und Wasser Natriumthiocyanat zu bilden.

Es ist Aufgabe der Erfindung, Na-S-Speicherzellen mit einfachen Verfahren und Mitteln zu möglichst hohen Anteilen brauchbarer, wiederverwertbarer Stoffe zu verarbeiten.

Die Lösung erfolgt entsprechend den Merkmalen von Anspruch 1. Hierbei bieten sich erfindungsgemäß folgende Varianten an:

### Variante 1:

Die Batterie bzw. einzelne Zellen werden mechanisch zerkleinert durch Shreddern o.ä. Dies kann, um eine Oxidation zu verhindern, unter Inertgas oder Vakuum oder vorzugsweise unter Wasser geschehen. Der Einsatz von Wasser bietet den Vorteil, daß die exotherme Reaktion des eventuell noch vorhandenen Natriummetalls abgefangen werden kann und damit die Zerkleinerungsvorrichtung, z.B. der Shredder geschont

wird. Weiterhin wird schon beim Zerkleinern der Lösevorgang gestartet, was zu einer Zeitersparnis führt.

Entstehender Wasserstoff kann zu Heizzwecken verwendet werden. Die Zerkleinerung sollte Teile von 0,1 cm bis 5 cm, vorzugsweise ca. 1 cm erzeugen.

Die Lösereaktion des Polysulfids und des festen Schwefels kann in einem Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 200°C erfolgen, vorzugsweise wird bei 120 °C gearbeitet. Für die Lösereaktion ist in der Regel, abhängig vom Batterietyp, keine Zugabe von Chemikalien, wie z.B. Lauge, notwendig.

Nach dem Lösen kann, in der Regel, ohne Überführung der Lösung in einen anderen Reaktor, durch Zugabe eines Oxidationsmittels das gesamte Polysulfid, das aus dem festen Schwefel gebildet wurde, zu Sulfat oxidiert werden. Für die Oxidation wird vorzugsweise Wasserstoffperoxid eingesetzt. Für einen vollständigen Umsatz muß der pH-Wert während der Reaktion immer auf einem Wert über pH8 gehalten werden. Hierzu wird Lauge, vorzugsweise Natriumhydroxid verwendet. Nach Abtrennung der Flüssigkeit wird der Rückstand mit Wasser gewaschen. Das anfallende Waschwasser wird im Löseprozeß eingesetzt. Die gewaschenen Feststoffe können in Metalle und Nichtmetalle getrennt werden, falls eine Wiederverwertung der Komponenten wirtschaftlich vertretbar ist. Im anderen Fall ist eine problemlose Entsorgung, wie z.B. Deponie, möglich. Die Salzlösung kann direkt oder nach Eindampfung, wobei das anfallende Wasser wieder in den Wasch- oder Löseprozeß eingespeist wird, entsorgt oder einer Verwertung zugeführt werden.

Variante 2:

**ERSATZBLATT**

Zerkleinerungs-, Löse- und Trennvorgang erfolgen, ebenso wie die Behandlung des festen Rückstandes, wie unter 1 beschrieben.

Die Lösung wird mit Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, und Oxidationsmittel, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, zur Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur kann dabei von Raumtemperatur bis 150°C, vorzugsweise, am Ende der exothermen Reaktion bei 120°C, liegen. Dabei entsteht elementarer Schwefel. Entstehender Schwefelwasserstoff wird in situ zu Sulfat oxidiert. Wird die Temperatur über dem Schmelzpunkt von Schwefel gehalten, bildet sich schnell eine Phase von flüssigem Schwefel, der problemlos flüssig abgezogen, aufgereinigt und recycelt werden kann. Die Entsorgung der Lösung und der Feststoffe erfolgt wie unter 1.

#### Variante 3:

Zerkleinerungs-, Löse- und Trennvorgang erfolgen, ebenso wie die Behandlung des festen Rückstandes, wie unter 1 beschrieben.

Die Lösung wird mit Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, behandelt. Bei diesem Vorgang entsteht Schwefel, der wie in 2 abgezogen wird. Parallel entstehender Schwefelwasserstoff wird abgeleitet, ausgekocht bzw. mit Gas, vorzugsweise Stickstoff, gestrippt. Er wird als Chemikalie verwendet oder in einer Clausanlage zu weiterem Schwefel umgesetzt. Die Reinigung dieses Schwefels erfolgt ggf. zusammen mit dem abgezogenen Schwefel.

Die Salzlösung und die Feststoffe werden wie in 1 entsorgt.

Die Varianten sind schematisch in den Figuren 1 bis 3 dargestellt.

Den Verfahrensvarianten ist gemeinsam, daß zunächst die Speicherzellen in Gegenwart von Wasser zerkleinert und die löslichen Bestandteile des elektrischen Elements zu einer Natrium-Polysulfid-Lösung gelöst werden. Gleichzeitig oder danach erfolgt die Zugabe von vorzugsweise Natronlauge oder Schwefelsäure, wodurch ganz oder teilweise Natriumsulfat gebildet wird. Die konstruktiven Bestandteile der Zelle, d.h. Zellwand, Elektroden, Keramik etc. können zu jeder Zeit abgetrennt werden, sobald Na-Polysulfid gelöst ist.

Die Menge des gebildeten Natriumsulfats kann durch Zugabe von wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung erhöht werden. Schwefelwasserstoff wird zusammen mit  $H_2O_2$ -Lösung zu Schwefel und/oder Sulfat umgesetzt. Natriumsalz kann dabei als einheitliches Produkt entstehen, das auf bekannte Weise eingedampft, ggf. gereinigt und kristallisiert wird.

Schwefelsäure zusammen mit  $H_2O_2$ -Lösung benötigt gegenüber alkalischer Oxidation wesentlich weniger Peroxid und läßt Natriumsulfat neben elementarem Schwefel entstehen, wobei eine Abtrennung des Schwefels erfolgen kann. Natriumsulfat und Schwefel sind auf bekanntem Wege zu reinigen.

Schwefelsäure ohne Zusatz von Peroxid läßt  $Na_2SO_4$ , Schwefel und Schwefelwasserstoff entstehen, wobei Schwefelwasserstoff ausgetrieben und z.B. in einer Clausanlage zu elementarem Schwefel oxidiert wird.  $Na_2SO_4$  und primär gebildeter Schwefel können, wie oben geschildert, getrennt werden.

**ERSATZBLATT**

Ausgestaltungen des Verfahrens sind entsprechend den Unteransprüchen vorgesehen.

Das Zerkleinern von Batterien bzw. Einzelzellen, häufig mit Gehalten von etwa 40g Chemikalien pro Einzelzelle, erfolgt mit Brech- bzw. Schneidanlagen, zweckmäßig durch Schreddern unter Wasser oder unter Berieselung mit Wasser, sofern für eine Inertisierung des Gasraumes gesorgt wird. Dabei sollen Teile von 0,1 bis 5 cm, vorzugsweise 0,2 bis 2 cm Durchmesser entstehen. Reste von Natrium aus nicht völlig entladenen Zellen werden durch Wasser unschädlich gemacht. Dabei entstehender Wasserstoff kann abgeführt werden. Bei der Zerkleinerung beginnt die Lösereaktion des Na-Polysulfids, die unter Flüssigkeitsbewegung bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 200°C, vorzugsweise bei 80 bis 120°C, nach Überführung in einen Reaktor fortgesetzt wird. Die Lösungsgeschwindigkeit von Na-Polysulfid wird durch erhöhte Temperatur gesteigert und beträgt bei 80°C in einem Beispiel etwa 10 min. Gesättigte Lösungen von etwa 260 g/l bei mittlerer Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_{2,7}$  werden mit Wasser erreicht. Die Lösereaktion und die nachfolgenden Reaktionen zur Verwertung der aktiven Substanzen Natrium/Schwefel werden bevorzugt in einem Reaktor ausgeführt. Der Reaktor ist bevorzugt ein geschlossener Reaktor, ausgerüstet mit Zugabeeinrichtung, Gasableitung, Bodenabfluß, Heizung und Rührer. Zweckmäßig wird der Reaktor für erhöhten Druck bis 20 bar und für verminderten Druck ausgelegt. Die Überwachung der Reaktion erfolgt bevorzugt durch Leitfähigkeitsmessung. Für die Aufarbeitung der Na-Polysulfid-Lösung gibt es mehrere Varianten.

**ERSATZBLATT**

Natronlauge mit Zusatz von  $H_2O_2$ -Lösung, zweckmäßig bis 30% (m/m), läßt nur Natriumsulfat entstehen. Die Reaktion ist bei Temperaturen von 80 bis  $100^\circ C$  in weniger als 1 min beendet. Zur vollständigen Oxidation des Schwefels sind 9,1 Mol  $H_2O_2$  pro Mol  $Na_2S_{2,7}$  erforderlich, d.h. eine vergleichsweise große Menge. Diese Aufarbeitung eignet sich daher bevorzugt für kleinere Anlagen, zumal außer dem Reaktor keine weiteren Anlagen benötigt werden.

Die Weiterverarbeitung bzw. Aufarbeitung der Na-Polysulfid-Lösung kann auch unter sauren Bedingungen, vorzugsweise unter Zusatz von Schwefelsäure oder ggf. wäßriger Salzsäure erfolgen.

Es kann mit und ohne Zusatz von  $H_2O_2$ -Lösung gearbeitet werden.

Die saure Oxidation mit Schwefelsäure und  $H_2O_2$ -Lösung verbraucht pro Mol  $Na_2S_{2,7}$  nur ein Mol  $H_2SO_4$  und ein Mol  $H_2O_2$  unter Bildung von Natriumsulfat und Schwefel. Temperaturen um  $120^\circ C$  sind brauchbar. Bei  $120^\circ C$  kann sich der Schwefel am Reaktorboden sammeln und in flüssiger Form abgelassen und verwertet werden. Der geringe Verbrauch von  $H_2O_2$  ist vorteilhaft.

Eine besonders vorteilhafte Ausführung des Verfahrens hinsichtlich einer Minimierung aus dem Prozeß auszuschleusender Produkte sieht vor, daß Natriumsalz mittels Elektrodialyse zu Natronlauge und Säure zu zerlegen und vorzugsweise die Säure im Prozeß wieder zu verwenden. Bei Bildung von  $Na_2SO_4$  kann vorteilhaft eine Fällung mit CaO durchgeführt werden, wobei der gebildete Gips und NaOH einer Weiterverwertung bzw. Vermarktung zugeführt werden können.

Die saure Umsetzung von Na-Polysulfid-Lösung kann auch ohne Zusatz von  $H_2O_2$  oder anderen Oxidationsmitteln erfolgen. Dann bildet sich stöchiometrisch Natriumsulfat, Schwefelwasserstoff und elementarer Schwefel. Schwefelwasserstoff kann ggf. bei erhöhter Temperatur mit Inertgasen wie Stickstoff ausgetrieben und in einer Clausanlage mit Luftsauerstoff zu Schwefel in üblicher Art oxidiert werden. Diese Variante eignet sich für den Standort einer Clausanlage und für die Entsorgung großer Mengen von Speicherzellen. Es wird nur ein Mol  $H_2SO_4$  pro Mol  $Na_2S_{2,7}$  verbraucht.

**Beispiel 1:****Alkalische Oxidation**

In einem druckfesten Reaktor von 0,5 l Inhalt werden 20g Natriumpolysulfid (0,15 mol berechnet als  $\text{Na}_2\text{S}_{2,7}$ ) in wäßriger Lösung vorgelegt. Nach Zugabe von 21,8 g (0,54 mol) Natriumhydroxyd wird unter Rühren 46,2 g (1,36 mol) Wasserstoffperoxid als 30%ige (m/m) Lösung zugegeben. Die gemessene Leitfähigkeit zeigt, daß die Reaktion bei Raumtemperatur in 10 bis 12 min abgeschlossen ist. Der Umsatz verläuft quantitativ und es werden 58 g (0,4 mol) Natriumsulfat als wäßrige Lösung erhalten.

**Beispiel 2:****Saure Oxidation**

In dem Reaktor werden aus gebrauchten Na-S-Speicherzellen durch Zugabe von Wasser eine Lösung von 20 g (0,15 mol) Natriumpolysulfid hergestellt und die festen Bestandteile der Zelle entfernt. Es wird eine Mischung von 14,7 g (0,15 mol) Schwefelsäure in 5,1 g (0,15 mol) Wasserstoffperoxid als 30%ige (m/m) Lösung unter Rühren zugefügt. Der verschlossene Reaktor wird anschließend auf 120°C erhitzt. Dabei schmilzt der ausgefallene Schwefel und bildet Tröpfchen, die sich auf dem Reaktorboden sammeln. Der Schwefel kann entnommen werden. Es werden 21,5 g (0,15 mol) Natriumsulfat und 13 g (0,4 mol) Schwefel erhalten.

**Beispiel 3:**

### Ansäuern und Strippung

In dem Reaktor wird eine gleiche Lösung von 20 g Natriumpolysulfid vorgelegt. Es werden 14,7 g (0,15 mol) Schwefelsäure unter Rühren zugefügt. Das entstehende Schwefelwasserstoffgas wird mit Stickstoff aus dem Reaktor gestrippt und in einer Waschflasche mit Natronlauge absorbiert. Nach Ende der Reaktion wird, um größere Tröpfchen zu erhalten, der Reaktor auf 120°C Innentemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 8,2 g (0,25 mol) fester Schwefel und 21,4 g (0,15 mol) Natriumsulfat gefunden. Schwefelwasserstoff fällt in einer Menge von 5,1g (0,15 mol) an.

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Entsorgung von Natrium-Schwefel-Speicherzellen, dadurch gekennzeichnet, daß die Speicherzellen in Gegenwart eines unbrennbaren Fluids wie Wasser und/oder Schutzgas oder Vakuum zerkleinert und in einem Reaktor die freigesetzten Chemikalien der Zellen unter Rühren zu einer wäßrigen Natrium-Polysulfid-Lösung verarbeitet werden, worauf aus der Lösung die festen Stoffe abgetrennt, mit Wasser gewaschen und einer Deponie oder Wiederverwertung zugeführt werden und die Lösung unter Bildung von Natriumsalz, Schwefelwasserstoff und Schwefel weiter aufgeschlossen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß entstehender Wasserstoff aufgefangen und vorzugsweise für Heizzwecke verwendet wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe der Zelle nach der Zerkleinerung oder nach der Bildung der wäßrigen Natrium-Polysulfid-Lösung abgetrennt werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 200°C, vorzugsweise bei 120°C gearbeitet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Weiterverwertung die Natrium-Polysulfid-Lösung mit Lauge, vorzugsweise Natronlauge, oder

ERSATZBLATT

mit Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, ggf. unter Zusatz von Oxidationsmitteln, insbesondere  $H_2O_2$ -Lösung, umgesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Natronlauge und mit  $H_2O_2$  unter Bildung von Natriumsulfat erfolgt, wobei der pH-Wert während der Reaktion auf einem Wert über pH8 gehalten wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$ -Lösung unter Bildung von Natriumsulfat und Schwefel und darauf folgender Trennung der Produkte erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung des Schwefels durch Erhitzen der Lösung auf mindestens Schmelztemperatur des elementaren Schwefels, Sammeln des Schwefels am Boden des Reaktors und Ablassen der Schwefels durch das Bodenventil erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung mit Säure, vorzugsweise Schwefelsäure unter Bildung von Natriumsalz, Schwefelwasserstoff und Schwefel erfolgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Bildung von elementarem Schwefel entstehendes Schwefelwasserstoff-Gas in situ zu Sulfat oxidiert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefelwasserstoff abgetrieben und weiterverarbeitet und Schwefel gesammelt und abgetrennt wird.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Aufbereitung eingesetztes Waschwasser mindestens größtenteils im Kreislauf geführt und beim Zerkleinern der Zellen bzw. zum Lösen der Chemikalien eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsalz unter Einsatz der Elektrodialyse zu Natronlauge und Säure umgewandelt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die rückgebildete Säure im Prozeß wiederverwendet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei Bildung von Natriumsulfat eine Fällung mit Kalziumoxid erfolgt und der gebildete Gips und/oder die gebildete Natronlauge einer Weiterverwertung oder Vermarktung zugeführt werden.

Natrium-Schwefel-Batterie Entsorgung

Alkalische Oxidation

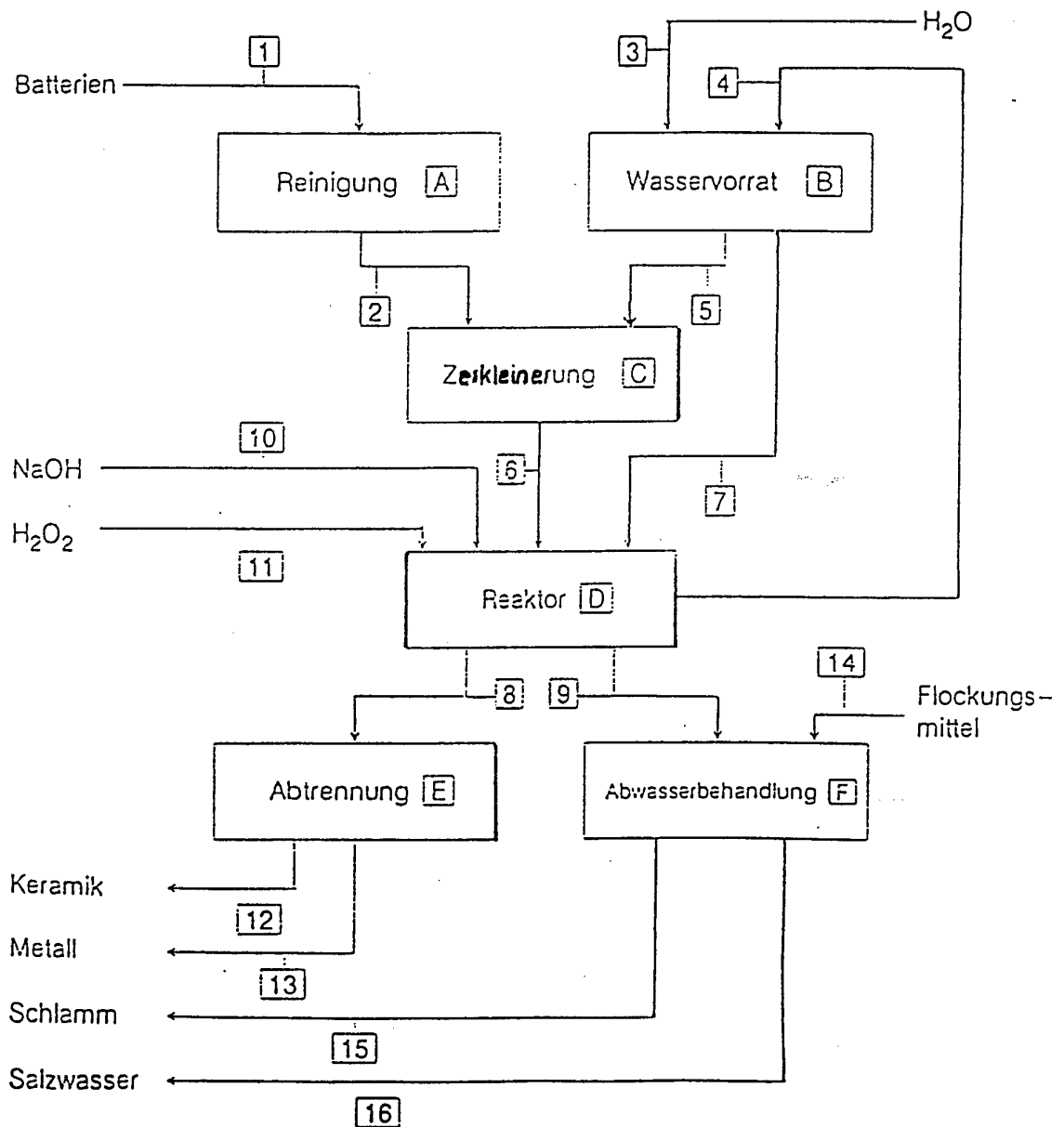


Fig. 1

Natrium-Schwefel-Batterie Entsorgung

Saure Oxidation

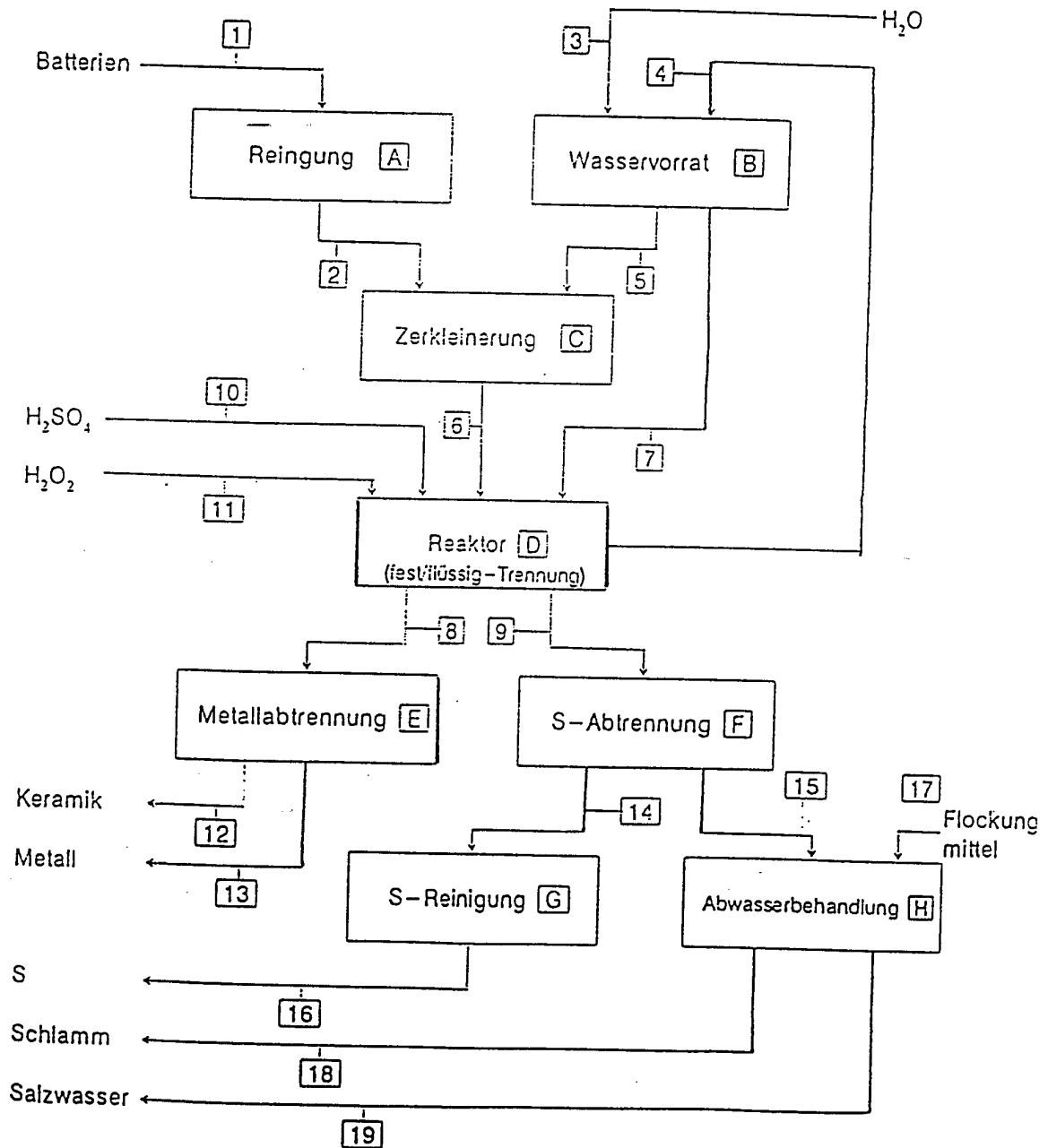


Fig. 2

**ERSATZBLATT**

Natrium-Schwefel-Batterie Entsorgung

Saures Verfahren

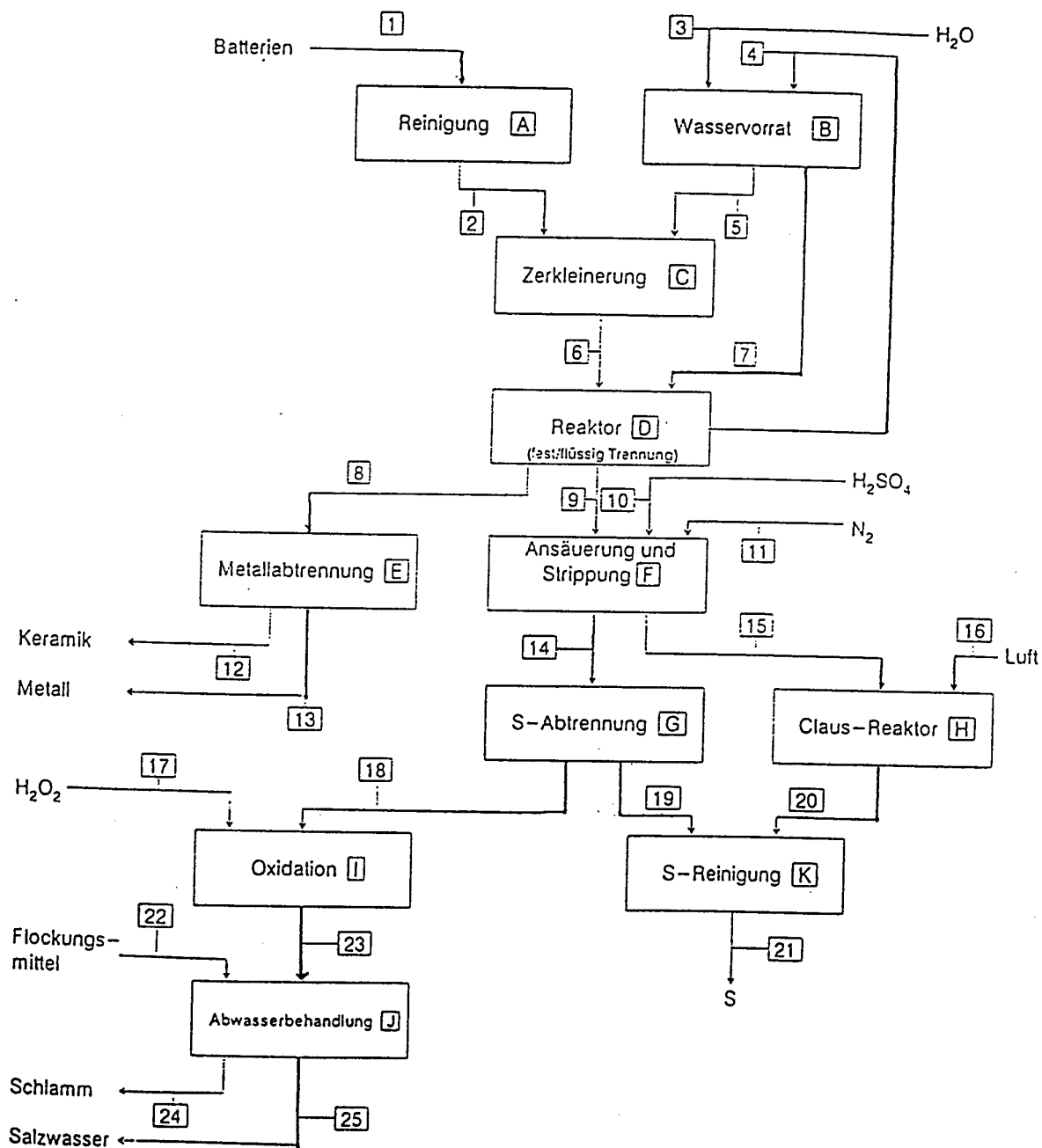


Fig. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 H01M10/54 H01M6/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 H01M		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 433 654 (DEGUSSA AG) 26 June 1991 cited in the application ---	
A	EP,A,0 413 275 (ASEA BROWN BOVERI AG) 20 February 1991 & DE,A,39 27 225 cited in the application ---	
A	US,A,5 015 541 (EVANS) 14 May 1991 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  5 November 1993		Date of mailing of the international search report  23. 11. 93
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  WITTBLAD, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 93/02181

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0433654	26-06-91	DE-C-	3942516	01-08-91
		JP-A-	3203173	04-09-91
		US-A-	5055283	08-10-91
-----				
EP-A-0413275	20-02-91	DE-A-	3927225	21-02-91
		JP-A-	3088281	12-04-91
		US-A-	5120616	09-06-92
-----				
DE-A-3927225	21-02-91	EP-A-	0413275	20-02-91
		JP-A-	3088281	12-04-91
		US-A-	5120616	09-06-92
-----				
US-A-5015541	14-05-91	NONE		
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 H01M10/54 H01M6/52		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 H01M		
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)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 433 654 (DEGUSSA AG) 26. Juni 1991 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP,A,0 413 275 (ASEA BROWN BOVERI AG) 20. Februar 1991 & DE,A,39 27 225 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US,A,5 015 541 (EVANS) 14. Mai 1991 -----	
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. November 1993		23. 11. 93
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  WITTLAD, U

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 93/02181

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0433654	26-06-91	DE-C- 3942516	01-08-91
		JP-A- 3203173	04-09-91
		US-A- 5055283	08-10-91
-----			
EP-A-0413275	20-02-91	DE-A- 3927225	21-02-91
		JP-A- 3088281	12-04-91
		US-A- 5120616	09-06-92
-----			
DE-A-3927225	21-02-91	EP-A- 0413275	20-02-91
		JP-A- 3088281	12-04-91
		US-A- 5120616	09-06-92
-----			
US-A-5015541	14-05-91	KEINE	
-----			