

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1018668

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1018668

22 Ingediend: 31.07.2001

51 Int.Cl.7
F25B1/00, H01F1/047, C01G49/00,
C01G45/00

41 Ingeschreven:
03.02.2003

47 Dagtekening:
03.02.2003

45 Uitgegeven:
01.04.2003 I.E. 2003/04

73 Octrooihouder(s):
Stichting voor de Technische Wetenschappen
te Utrecht.
Universiteit van Amsterdam, faculteit der
Natuurwetenschappen, Wiskunde en
Informatica te Amsterdam.

72 Uitvinder(s):
Ekkehart Hubertus Brück te Amsterdam
O Tegusl te Amsterdam
Frank Roelof de Boer te Amsterdam

74 Gemachtigde:
Drs. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.

54 Materiaal geschikt voor magnetische koeling, werkwijze voor het bereiden ervan en toepassing van het materiaal.

57 De uitvinding heeft betrekking op een materiaal dat geschikt is voor magnetische koeling, waarbij het materiaal in hoofdzaak de algemene formule $(A_y B_{1-y})_{2+\delta} (C_{1-x} D_x)$ heeft, waarbij
A is gekozen uit Mn en Co;
B is gekozen uit Fe en Cr;
C en D onderling verschillend zijn en zijn gekozen uit P, As, B, Se, Ge en Sb; en
x en y elk een getal is in het bereik 0-1, en
 δ een getal is in het bereik van -0,1-0,1.

NL C 1018668

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Materiaal geschikt voor magnetische koeling, werkwijze voor het bereiden ervan en toepassing van het materiaal

De uitvinding heeft betrekking op een materiaal dat geschikt is voor magnetische koeling.

Een dergelijk materiaal is bijvoorbeeld bekend uit het
5 overzichtsartikel "Recent Developments in Magnetic Refrigeration" van K.A. Gschneidner Jr. et al. in Materials Science Forum Vols. 315-317 (1999), blz. 69-76. Dit artikel meldt dat onderzoek naar nieuwe materialen met verbeterde magnetocalorische eigenschappen heeft geleid tot de vondst van een sterk
10 magnetocalorisch effect ('magnetocaloric effect'; MCE) in Gd-metaal en in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ -legeringen, waaronder $Gd_5(Si_2Ge_2)$.

Dergelijke nieuwe materialen maken de toepassing van magnetische koeling ('magnetic refrigeration'; MR) mogelijk in de gekoelde opslag en gekoeld transport van voeding, air-
15 conditioning in gebouwen en voertuigen, etc.

Een groot voordeel van magnetische koeling is dat het een milieuvriendelijke technologie is die geen gebruik maakt van ozonlaagafbrekende chemicaliën zoals CFKs, gevaarlijke chemicaliën zoals NH_3 , broeikasgassen, etc. Bovendien zal,
20 vanwege de verwachte energie-efficiëntie ervan, de hoeveelheid gebruikt energie en dientengevolge de uitstoot van CO_2 kunnen worden verminderd.

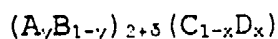
Een nadeel van de bekende materialen die geschikt zijn voor magnetische koeling, is dat deze niet optimaal zijn voor
25 toepassing in het temperatuurbereik van ca. 250 - 320 K. Bovendien zijn de bekende materialen die geschikt zijn voor magnetische koeling, zoals de bovengenoemde $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ -legeringen zeer kostbaar en belemmeren zodoende de grootschalige toepassing ervan.

30 Er bestaat zodoende een voortdurende behoefte aan nieuwe materialen die geschikt zijn voor magnetisch koeling.

Het is een doel volgens de onderhavige uitvinding het bovengenoemde nadeel te vermijden en te voorzien in de hiervoor beschreven behoefte.

35 Dit doel wordt volgende de onderhavige uitvinding bereikt door een materiaal volgens de aanhef, waarbij het mate-

riaal in hoofdzaak de algemene formule



heeft, waarbij

A is gekozen uit Mn en Co;

5 B is gekozen uit Fe en Cr;

C en D onderling verschillend zijn en zijn gekozen uit P, As, B, Se, Ge en Sb; en

x en y elk een getal is in het bereik 0 - 1, en

δ een getal is van -0,1 - 0,1.

10 Met een dergelijke samenstelling kan een magnetocalorisch effect worden verkregen dat groter is dan dat van zuiver Gd. Dit is volkomen onverwacht, omdat de magnetocalorische momenten van Gd-materialen een factor 2 of meer groter zijn dan van overgangsmateriaal-legeringen, waardoor grote
15 magnetocalorische effecten alleen in Gd-materialen worden verwacht. De koelcapaciteit van de materialen volgens de onderhavige uitvinding kan derhalve hoger hoger liggen dan die van de beste op Gd-gebaseerde materialen uit het artikel van Gschneidner Jr. et al. (zie boven). Bovendien ligt de maxima-
20 le koelcapaciteit bij een veel gunstiger temperatuurbereik voor de toepassing in bijvoorbeeld een airconditioner.

Een verder voordeel van de materialen volgens de onderhavige uitvinding is dat ze zijn opgebouwd uit veel voorkomende elementen, waardoor de toepassing ervan op grote schaal
25 mogelijk is.

Het magnetocalorische effect is zo groot dat het mogelijk wordt, met een magnetisch veld te werken dat opgewerkt wordt door permanente megneten in plaats van electromagneten die al dan niet supergeleidend zijn.

30 Verder is gunstig dat de materialen volgens de onderhavige uitvinding niet of niet goed in water oplosbaar zijn.

Het verdient de voorkeur dat in het materiaal volgens de onderhavige uitvinding ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van A Mn is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van B Fe is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van C P is; en ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van D As of Sb is.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm heeft het materiaal de algemene formule $MnFe(P_{1-x}As_x)$ of $MnFe(P_{1-x}Sb_x)$.

Deze twee materialen leveren een hoge koelcapaciteit in het temperatuursbereik van 250 - 320 K. Van deze twee materialen verdient $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ de meeste voorkeur, vanwege het uitzonderlijk hoge magnetocalorische effect, dat daarmee kan worden verkregen. Bij mogelijk contact met de omgeving van de verbinding volgens de uitvinding, gaat de voorkeur uit naar $(\text{MnFeP}_{1-x}\text{Sb}_x)$, aangezien bij ontleding, anders dan bij $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$, geen giftige arseenverbindingen kunnen ontstaan.

Gunstige resultaten worden verder verkregen wanneer x een getal is in het bereik 0,3 - 0,6.

In het bijzonder voor $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ kan hierbij door geschikte keuze van x de ferromagnetische ordeningstemperatuur, waarbij een optimaal magnetisch koeleffect wordt verkregen, van 150 tot 320 K worden ingesteld. Zo worden gunstige resultaten verkregen met een materiaal volgens de uitvinding, waarbij het materiaal in hoofdzaak de algemene formule $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ heeft.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het bereiden van het materiaal met de algemene formule $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ of $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{Sb}_x)$, waarbij poeders van ijzerarsenide (FeAs_2) of ijzerantimoon (FeSb_2); mangaanfospide (Mn_3P_2); ijzer (Fe); en mangaan (Mn) worden vermengd, mechanisch gelegeerd, gesinterd, en ten slotte in geschikte hoeveelheden onder oplevering van een poedermengsel dat voldoet aan de algemene formule $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ of $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{Sb}_x)$, en het poedermengsel vervolgens onder inerte atmosfeer wordt gesmolten en wordt gegloeid.

Bijzondere voorkeur gaat uit naar een werkwijze waarbij wordt uitgegaan van Fe_2P , MnAs_2 , Mn en P in geschikte gewichtsverhoudingen, welke worden vermengd, het smelten van het poedermengsel, en het ten slotte gloeien van de gevormde legering. De uitgangsmaterialen kunnen bijvoorbeeld in een kogelmolen worden behandeld, waardoor een legering wordt bereid. Deze legering wordt vervolgens onder inerte atmosfeer gesinterd en daarna gegloeid. Bijvoorbeeld kan deze in een geschikte oven worden gegloeid. Met name een legering met de samenstelling $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ vertoont een magnetocalorisch effect bij kamertemperatuur dat groter is dan wat gevonden wordt voor zuivere Gd. Dit is tegen de algemene verwachting

in, omdat gebaseerd op de gangbare modellen, grote magnetocalorische effecten alleen in zeldzame aardmaterialen worden verwacht, omdat de magnetische momenten in deze materialen een factor 2 of zelfs meer groter zijn dan in overgangsmetaal-legeringen. Die modellen zijn echter alleen van toepassing bij lage temperaturen. Bij kamertemperatuur kan een groter magnetocalorisch effect optreden in geschikte legeringen gebaseerd op overgangsmetalen volgens de uitvinding.

10 Gebleken is dat, indien de bovengenoemde materialen $MnFe(P_{1-x}As_x)$ en $MnFe(P_{1-x}Sb_x)$ worden bereid uitgaande van de zuivere materialen As of Sb, P Fe en Mn, de verkregen materialen weliswaar ook een groot magnetocalorisch effect vertonen, maar daarentegen ook een grote temperatuur hysteresis. Dit betekent dat, als het materiaal een keer gemagnetiseerd is, 15 het eerst nog verder moet worden verwarmd en afgekoeld, voordat een tweede keer hetzelfde magnetocalorische effect bij dezelfde temperatuur gemeten kan worden.

Verder verdient het de voorkeur dat het poedermengsel voor het smelten eerst tot een pil wordt geperst. Hierdoor is 20 een kleinere kans op materiaalverlies aanwezig, wanneer het materiaal wordt gesmolten.

Het is voordelig gebleken dat bij het smelten van het poedermengsel onder een inerte atmosfeer deze inerte atmosfeer een argonatmosfeer is. Hierdoor wordt het optreden van 25 vervuilingen in het materiaal tijdens het smelten ervan verminderd.

Ook verdient het de voorkeur dat het gesmolten poedermengsel bij een temperatuur in het bereik $750 - 900^{\circ}C$, zoals $780^{\circ}C$, wordt gegloeid. Hierdoor worden lage concentratiegradi- 30 enten in het materiaal verkregen.

Ten slotte heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de toepassing van het materiaal volgens de uitvinding bij magnetische koeling in het bereik van $250 - 320 K$. Het materiaal volgens de onderhavige uitvinding kan onder andere worden toegepast in koelingen voor levensmiddelen, airconditioners, computers, etc. 35

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van een niet-beperkend

uitvoeringsvoorbeeld.

Voorbeeld 1

1,8676 g ijzerarsenide (FeAs_2) poeder (AlfaAesar Research
 5 Chemicals Catalogus, 2N5 stock# 36191), 1,4262 g mangaanfos-
 fide (Mn_3P_2 , 2N stock# 14020), 1,1250 g ijzer (Fe, 3N stock#
 10213), en 0,5882 g mangaan (Mn, 3N stock# 10236) werden
 handmatig vermengd. Het poedermengsel werd tot een pil ge-
 perst en vervolgens onder argonatmosfeer gesmolten. De nomi-
 10 nale compositie van de pil was $\text{Mn}_{1,01}\text{FeP}_{0,43}\text{As}_{0,62}$. Vervolgens
 werd de gesmolten pil gedurende 3 dagen bij 780°C gegloeid. Na
 het smelten woog de pil 4,639 g, hetgeen betekent dat 0,41 g
 verloren was gegaan door wegspatten dampen van het materiaal
 tijdens het smelten. Microprobe-analyse van het materiaal
 15 liet zien dat kleine concentratiegradiënten in het materiaal
 optraden, die echter niet nadelig bleken voor het magnetocalo-
 risch effect. Lagere concentratiegradiënten kunnen worden
 verkregen door gloeibehandeling bij een iets hogere tempera-
 tuur, zoals 850°C .

20 Van het boven bereide materiaal (met algemene formule
 $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$, waarbij x in hoofdzaak 0,6 is) en van analoog
 aan de bovengenoemde werkwijze 1 bereide materialen, waarbij
 x resp. in hoofdzaak 0,4, en 0,5 is, werd de temperatuuraf-
 hankelijkheid van de magnetisatie, het magnetocalorisch ef-
 25 fect ΔS_m en de koelcapaciteit bepaald. De koelcapaciteit werd
 vergeleken met die van de uit het artikel van Gschneidner Jr.
 et al. (zie boven) bekende materialen Gd en $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$.

Figuur 1 toont de temperatuursafhankelijkheid van de
 magnetisatie ('M' in emu/g) van $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ in het tempera-
 30 tuurbereik 0 - 400 K in een magneetveld van 0,05 T. De aan-
 duiding 'A' achter $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ geeft aan dat het materiaal
 eerst aan een warmtebehandeling is onderworpen (72 uur bij
 780°C). Omstreeks kamertemperatuur (ca. 298 K) wordt voor $x =$
 0,6 de sterkste magnetisatie verkregen. Dit materiaal levert
 35 zodoende bij kamertemperatuur en bij een zeer lage magneet-
 veldverandering een goede magnetisatie.

Figuur 2 toont het magnetocalorisch effect ΔS_m van de ma-
 terialen bij een magneetveldverandering van resp. 0-2 T en

0-5 T. Uit figuur 2 blijkt dat de materialen volgens de uitvinding, in het bijzonder het materiaal waarbij x in hoofdzaak 0,6 is, een gunstig magnetocalorisch effect vertonen in het temperatuurbereik van ca. 250 - 320 K.

5 Figuur 3 toont de koelcapaciteit van enige $MnFe(P_{1-x}As_x)$ -materialen en van de uit het artikel van Gschneidner Jr. et al. bekende materialen Gd en $Gd_5(Si_2Ge_2)$ voor een veldverandering van 0-5 T. De materialen volgens de onderhavige uitvinding vertonen een koelcapaciteit die weliswaar lager is dan
10 die van de beste bekende materialen uit het artikel van Gschneidner Jr. et al., de maximale koelcapaciteit van de materialen volgens de uitvinding ligt echter bij een veel gunstiger temperatuurbereik voor de toepassing in bijvoorbeeld een airconditioner of een computer.

15

Voorbeeld 2

Als uitgangsmaterialen worden Fe_2P , $MnAs_2$, Mn en P in poedervorm in geschikte hoeveelheden gemengd in een kogelmolen, om een mengsel te vormen met de algemene formule Mn-
20 $FeP_{0,45}As_{0,55}$. Het poedermengsel wordt in een ampul verhit, onder een argonatmosfeer. De verhitting vindt plaats op een temperatuur van 1273 K. Vervolgens wordt de legering op 923 K gehomogeniseerd. De eerste stap van deze warmtebehandeling, het sinteren, duurt ongeveer 5 dagen, evenals de tweede stap,
25 het gloeien op 923 K. De minimale tijdsduur voor het uitvoeren van de eerste stap is 1 uur, terwijl de minimale tijdsduur voor de tweede stap 1 dag bedraagt.

Het magnetocalorisch effect bij kamertemperatuur van de met deze werkwijze verkregen legering is groter dan wat gevonden wordt voor zuiver Gd.
30

Een algemeen voordeel van de bereiding volgens dit voorbeeld is onder andere dat er geen gewichtsverliezen optreden en het materiaal homogener wordt.

De bijgevoegde figuren 4-7 tonen de voordelen van de legering volgens de uitvinding zoals vervaardigd volgens de hiervoor beschreven werkwijze. Figuur 4 toont de magnetische overgangstemperatuur als functie van het aangelegde veld.
35

Figuur 5 toont de magnetisatiekrommes bij enkele temperaturen rond T_c .

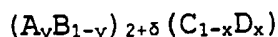
Figuur 6 toont de verandering van de magnetische entropie voor verschillende veldintervallen. Ter vergelijking zijn de waarden van de verandering van de magnetische entropie van een materiaal uit de stand der techniek, namelijk dat volgens het artikel van Gschneider Jr. et al. weergegeven. Duidelijk blijkt dat het materiaal volgens de uitvinding bij hogere temperaturen een uitstekende werking heeft.

Figuur 7 toont ten slotte de koelcapaciteit voor verschillende aangelegde velden over het materiaal. Ter vergelijking zijn de waarden van de koelcapaciteit voor Gd en het materiaal volgens het artikel van Gschneider Jr. et al. weergegeven. Ook hier blijken duidelijk de voordelen van het materiaal volgens de uitvinding.

De onderhavige uitvinding is niet beperkt tot de in de tekening en in het uitvoeringsvoorbeeld beschreven niet-beperkende uitvoeringsvormen. Binnen de door de conclusies bepaalde beschermingsomvang kunnen deze op velerlei wijze worden gevarieerd.

CONCLUSIES

1. Materiaal geschikt voor magnetische koeling, met het kenmerk, dat het materiaal in hoofdzaak de algemene formule



5 heeft, waarbij

A is gekozen uit Mn en Co;

B is gekozen uit Fe en Cr;

C en D onderling verschillend zijn en zijn gekozen uit P, As, B, Se, Ge en Sb; en

10 x en y elk een getal is in het bereik 0 - 1, en δ een getal is in het bereik van -0,1 - 0,1.

2. Materiaal volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van A Mn is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van B Fe is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van C P is; en ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van D As of Sb is.

3. Materiaal volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het materiaal de algemene formule $MnFe(P_{1-x}As_x)$ heeft.

20 4. Materiaal volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het materiaal de algemene formule $MnFe(P_{1-x}Sb_x)$ heeft.

5. Materiaal volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat x een getal is in het bereik 0,3 - 0,6.

25 6. Materiaal volgens een der voorgaande conclusies 1 - 3 en 5, met het kenmerk, dat het materiaal in hoofdzaak de algemene formule $MnFeP_{0,54}As_{0,55}$ heeft.

7. Werkwijze voor het bereiden van het materiaal volgens conclusie 3 of 4, met het kenmerk, dat poeders van ijzerarsenide ($FeAs_2$) of ijzerantimoon ($FeSb_2$); mangaanfospide (Mn_3P_2); ijzer (Fe); en mangaan (Mn) worden vermengd in geschikte hoeveelheden onder oplevering van een poedermengsel dat voldoet aan de algemene formule $MnFe(P_{1-x}As_x)$ of $MnFe(P_{1-x}Sb_x)$, en het poedermengsel vervolgens onder inerte atmosfeer wordt gesmolten en wordt gegloeid.

35 8. Werkwijze voor het bereiden van een materiaal

volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat deze omvat het vermengen van poeders van de verbindingen Fe_2P , MnAs_2 , Mn en P in geschikte gewichtsverhoudingen, het vermalen van de poeders onder oplevering van een poedermengsel dat
5 voldoet aan de algemene formule $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$, het onder inerte atmosfeer smelten van het poedermengsel, en het ten slotte gloeien van de gevormde legering.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat het poedermengsel wordt gesinterd op een temperatuur van
10 ongeveer 1000°C en de gevormde legering wordt verhit op een temperatuur van ongeveer 650°C .

10. Werkwijze volgens conclusie 8 of 9, met het kenmerk, dat de sinterstap in hoofdzaak ten minste één uur duurt en de gloeistap in hoofdzaak ten minste 24 uur duurt.

15 11. Werkwijze volgens een der conclusies 8 - 10, met het kenmerk, dat de uitgangsmaterialen in een zodanige hoeveelheid worden gemengd dat een samenstelling wordt verkregen met de formule volgens conclusie 1, bij voorkeur met de formule $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$.

20 12. Werkwijze volgens conclusie 7 - 11, met het kenmerk, dat het poedermengsel voor het smelten eerst tot een pil wordt geperst.

13. Werkwijze volgens conclusie 7 - 12, met het kenmerk, dat de inerte atmosfeer een argonatmosfeer is.

25 14. Werkwijze volgens een der conclusies 7 - 13, met het kenmerk, dat het gesmolten poedermengsel bij een temperatuur in het bereik $750 - 900^\circ\text{C}$ wordt gegloeid.

15. Toepassing van het materiaal volgens een der conclusies 1 - 6 bij magnetische koeling in het bereik van $200 -$
30 350 K .

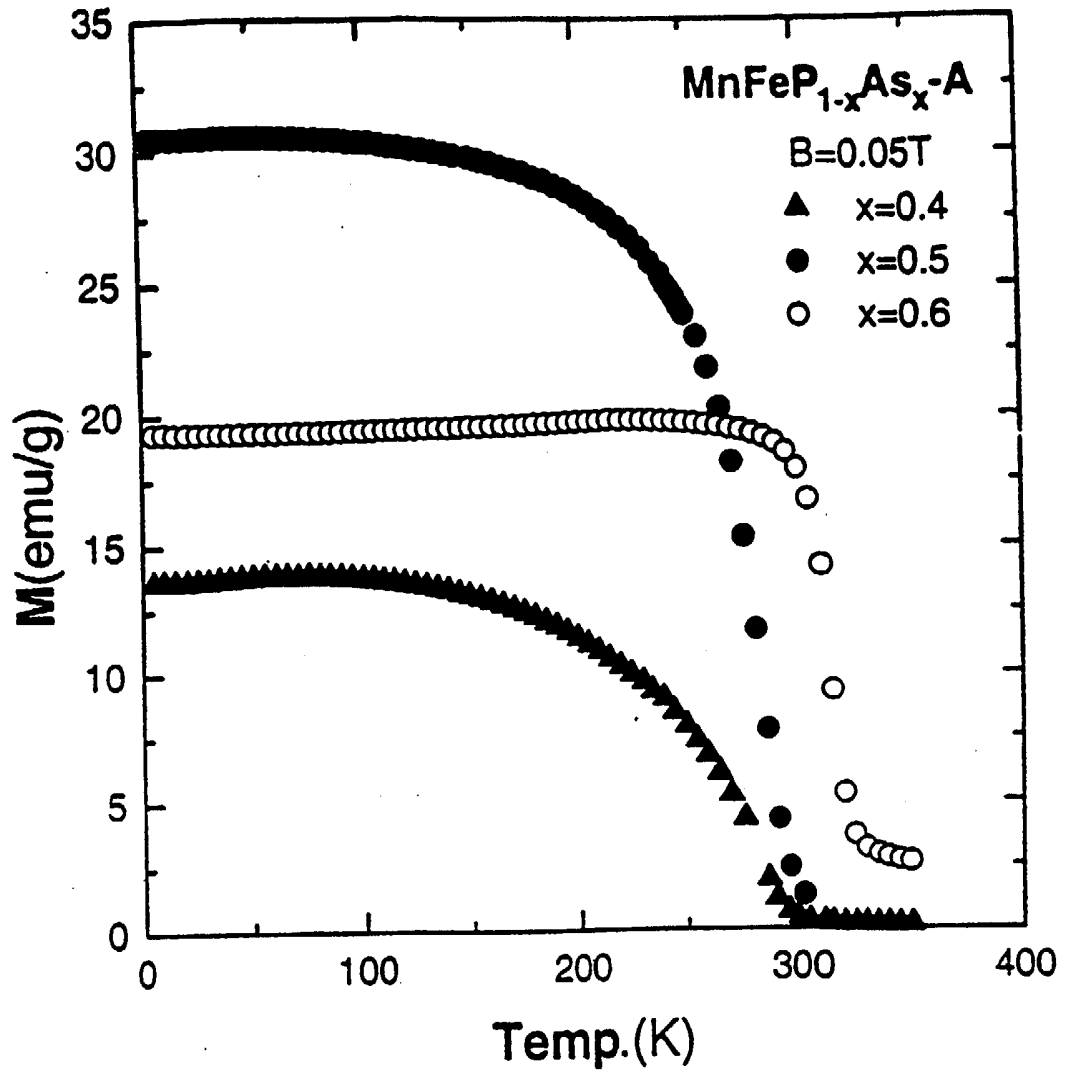


FIG. 1

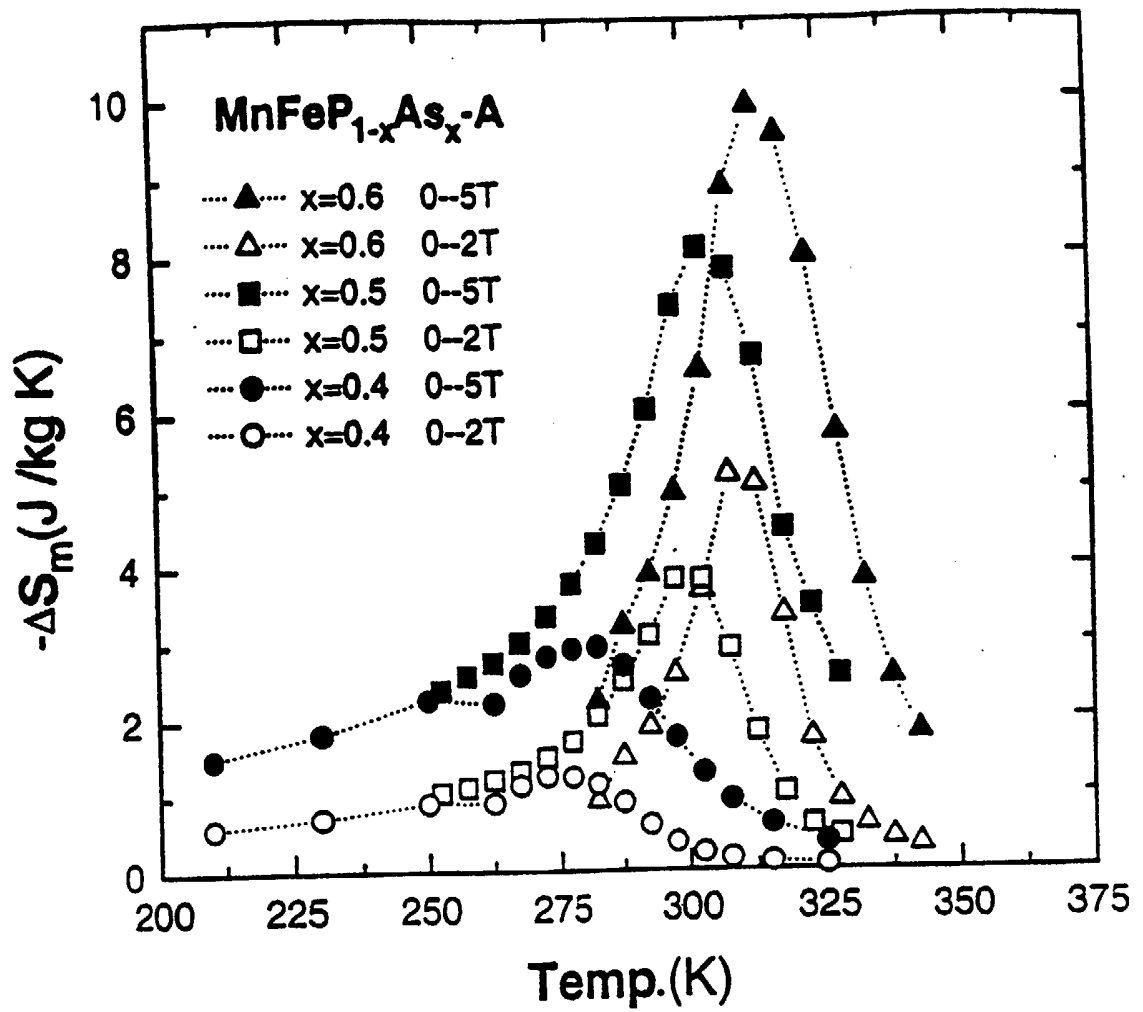


FIG. 2

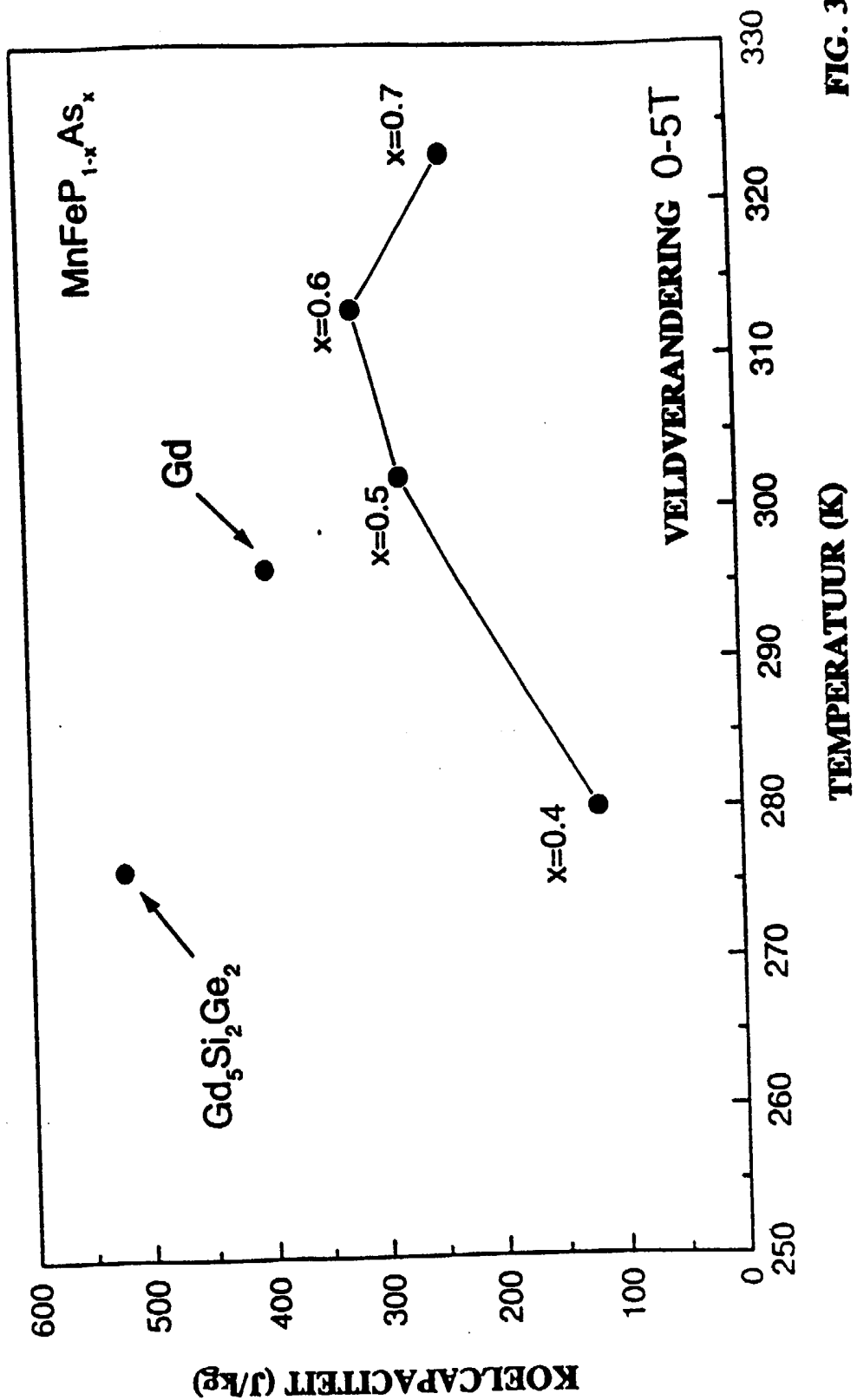


FIG. 3

10 18 88

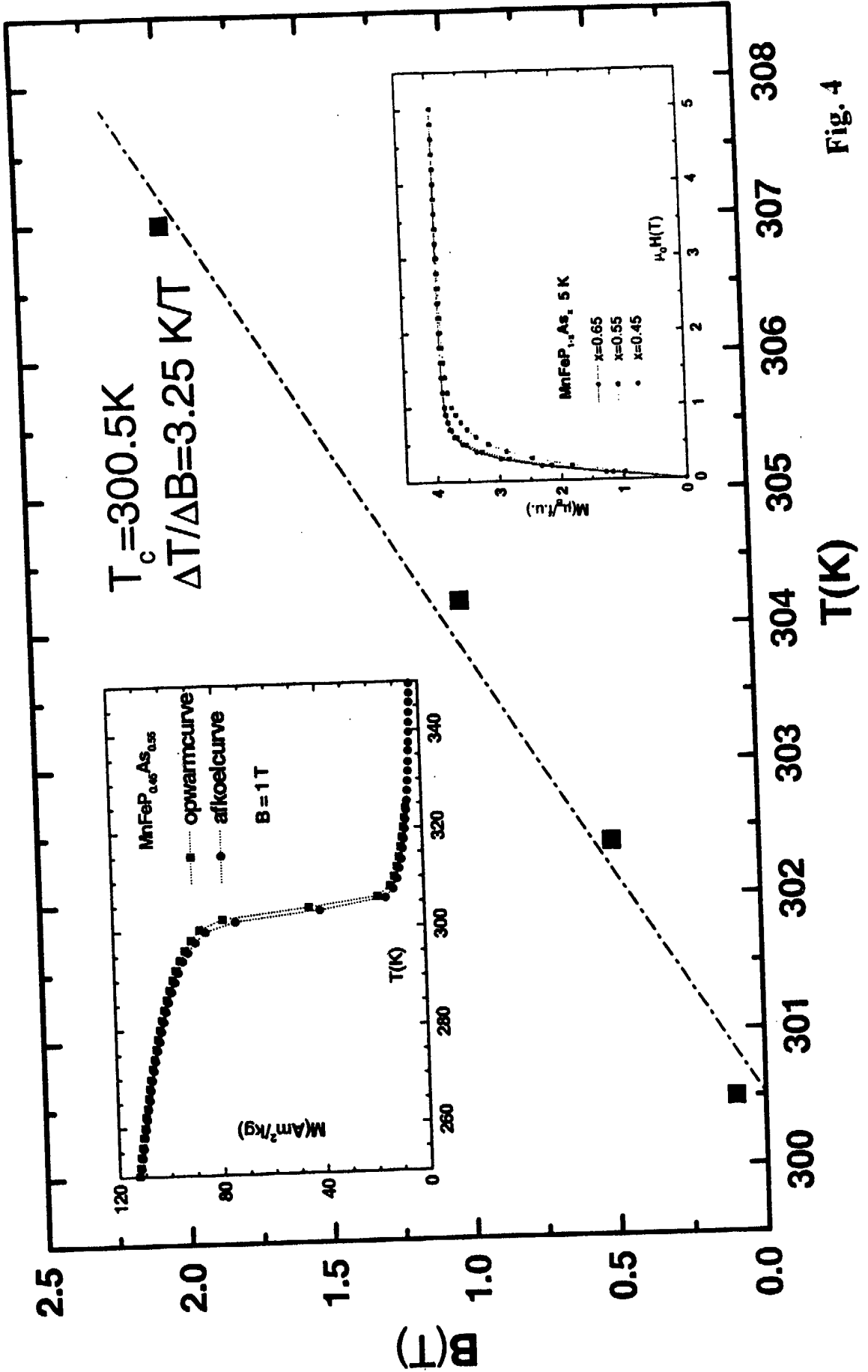


Fig. 4

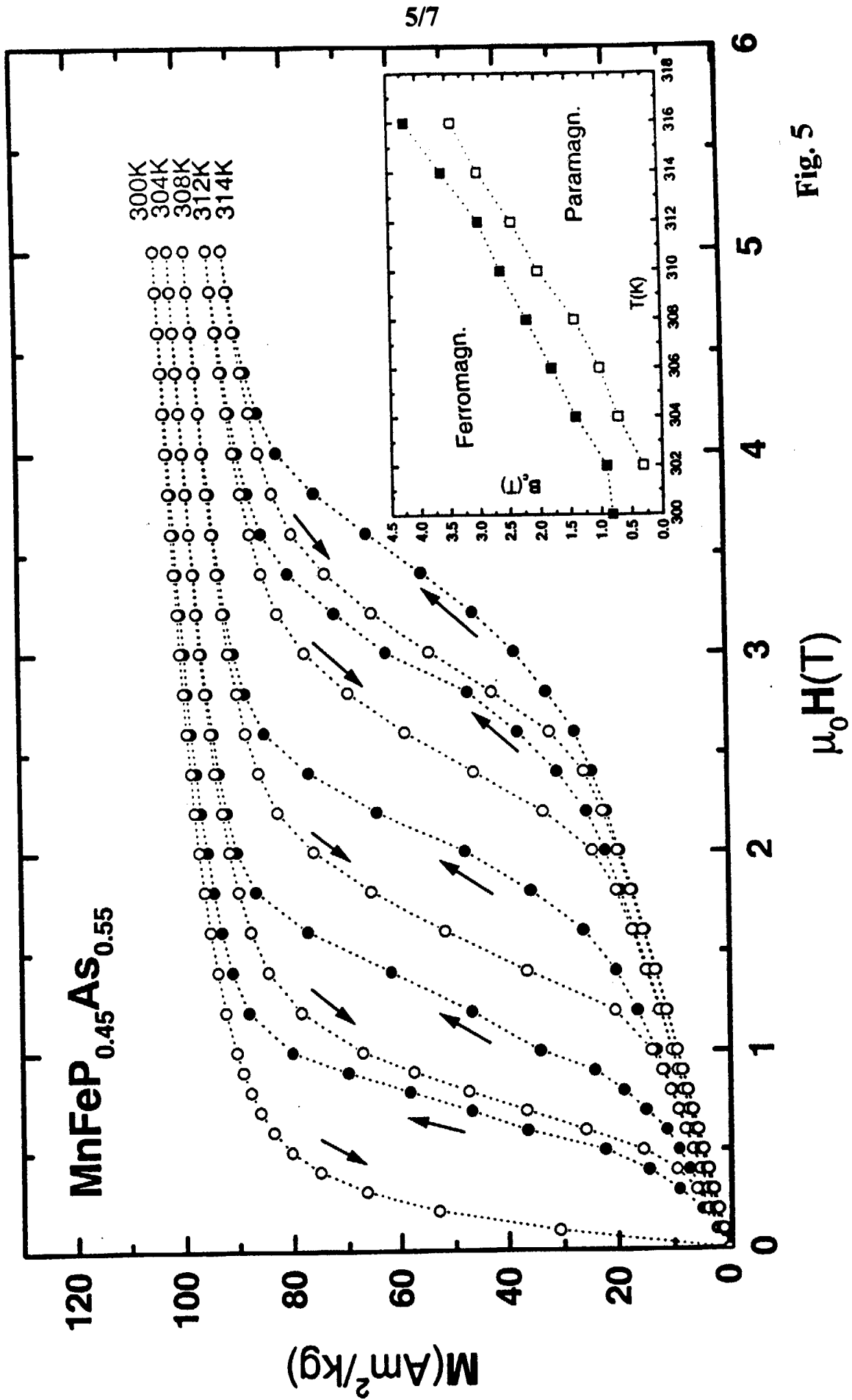


Fig. 5

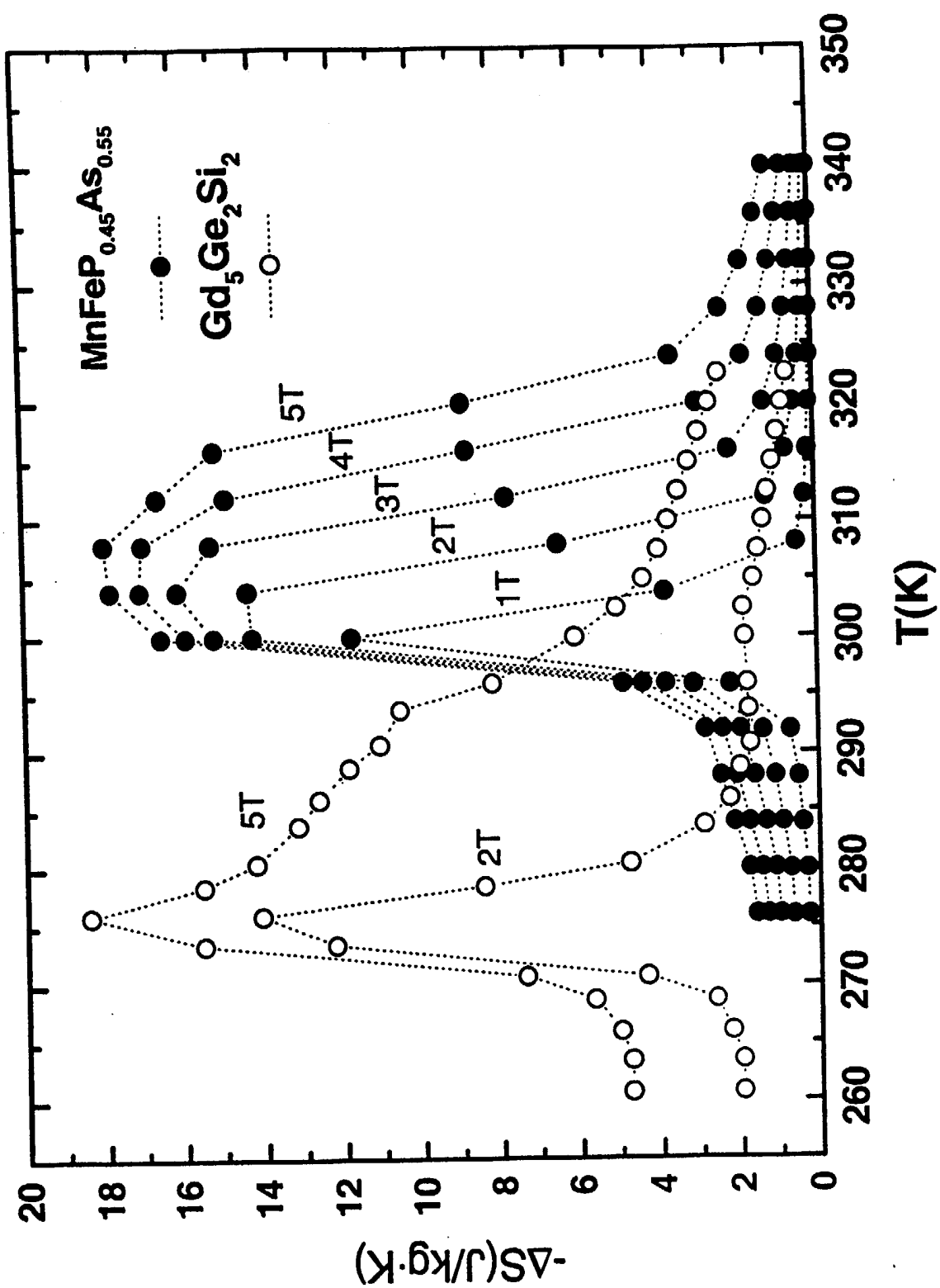


FIG. 6

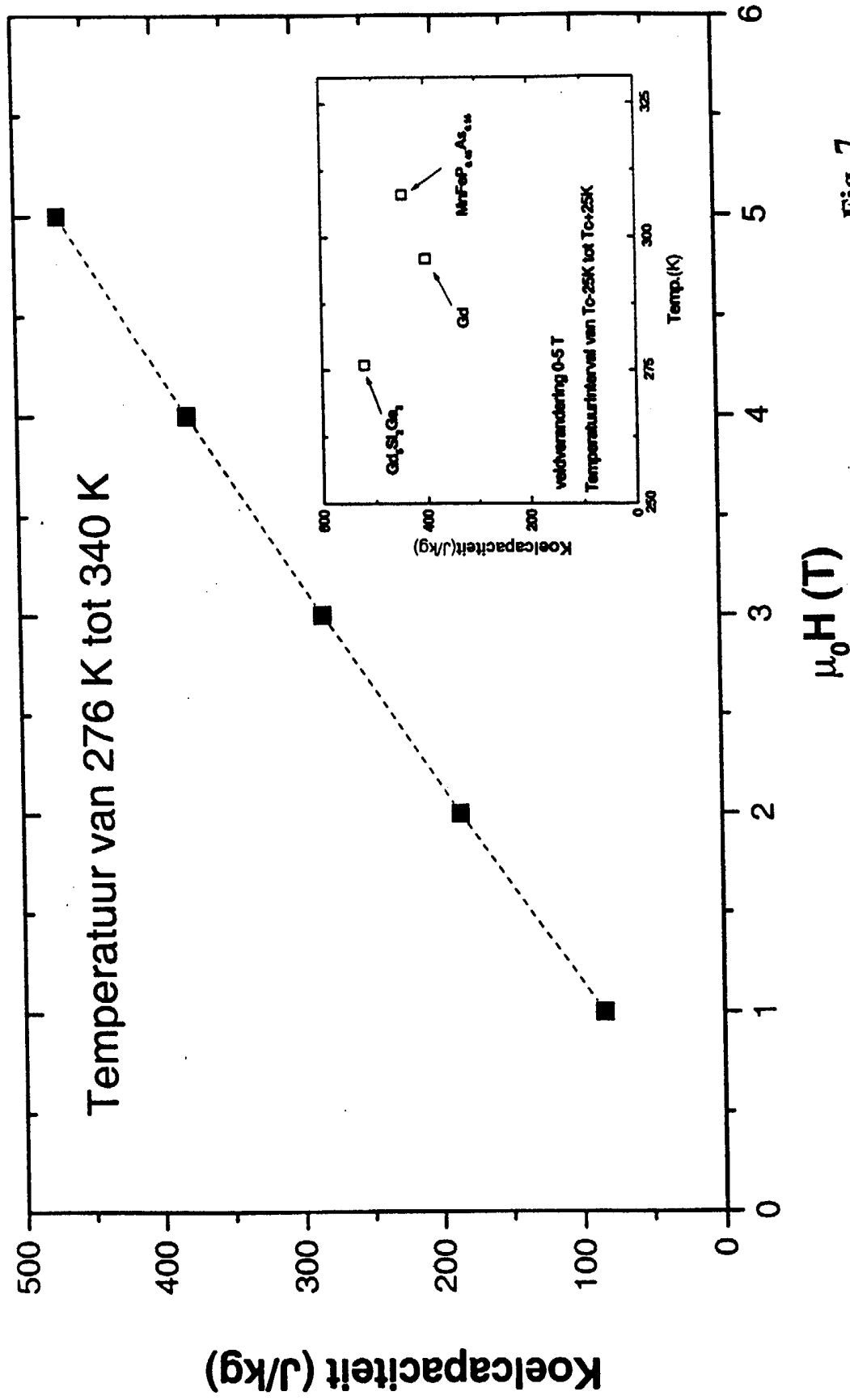


Fig. 7

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding; voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
A, D	Gschneider K.A. et al., "Recent Developments in Magnetic Refrigeration", Materials Science Forum, Vols. 315-317, 1999, blz. 69-76 * het gehele document *	1	F25B21/00 H01F1/047 C01G49/00 C01G45/00
A	US-A-5 743 095 (IOWA STATE UNIV), 28 april 1998 * samenvatting ; figuren 4B en 7D *	1	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7
A	Selte K.S. et al., "On the Magnetic Properties of Transition Metal Substituted MnAs", J.Phys.Chem.Solids, Vol. 38, 1977, blz. 719-725 * het gehele document *	1	F25B H01F C01G
			Computerbestanden
			EPO-Internal WPI PAJ EPO-ALLOYS INSPEC

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek: volledig

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: ²

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 21 februari 2002 Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

² Op grond van artikel 3:45 j* de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenheidsbeslissing bezwaar maken bij het Bureau voor de Industriële Eigendom, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octroofamilie; corresponderende literatuur

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1018668

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport. De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 6 maart 2002

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële Eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US5743095 A	1998-04-28		