

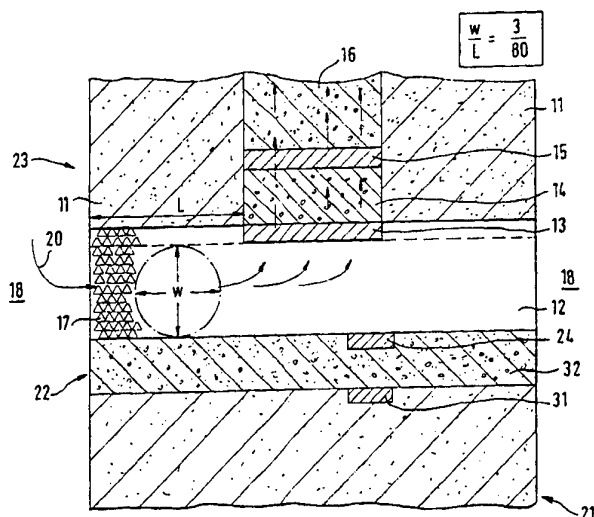
PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : G01N 27/419	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25864 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00407 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 1994 (13.04.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 13 251.0 23. April 1993 (23.04.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIESE, Karl-Hermann [DE/DE]; Strohgaeustrasse 13, D-71229 Leonberg (DE). GRUENWALD, Werner [DE/DE]; Roemerweg 8, D-70839 Gerlingen (DE). STAHL, Roland [DE/DE]; Finkenweg 11, D-71691 Freiberg a. Neckar (DE). DE LA PRIETA, Claudio [DE/DE]; Schwarzwaldstrasse 81, D-70569 Stuttgart (DE). SCHNEIDER, Gerhard [DE/DE]; Ulmenweg 1/2, D-71665 Vaihingen/Enz (DE). NEUMANN, Harald [DE/DE]; Lehmenstrasse 29/1, D-71665 Vaihingen/Enzweihingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	

(54) Title: SENSOR UNIT FOR DETERMINING THE GAS COMPONENT CONCENTRATION

(54) Bezeichnung: SENSORELEMENT ZUR BESTIMMUNG DER GASKOMPONENTENKONZENTRATION



(57) Abstract

The invention relates to a sensor unit (21) to determine the concentration of a component of a gas mixture, with a diffusion channel (12) leading into a measuring gas chamber (18) and bordering an electrode chamber (24, 25). The dimensions (w) of the diffusion channel of the gas chamber (18) of the sensor (21) are each a multiple of the mean free path. The electrode chamber (25) used is connected to the diffusion channel (12). Supersaturation of the electrode system (13, 15) through the design with additional supports is prevented.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement (21) zur Bestimmung der Konzentration einer Komponente eines Gasgemisches, mit einem Diffusionskanal (12), welcher in einen Meßgasraum (18) führt und an einen Elektrodenraum (24, 25) grenzt. Die Diffusionskanalabmessungen (w) des Meßgasraumes (18) des Sensors (21) werden in jeder Dimension als ein Mehrfaches der mittleren freien Weglänge gewählt. Es wird ein Elektrodenraum (25) gewählt, der an den Diffusionskanal (12) anschließt. Eine Übersättigung des Elektrodensystems (13, 15) durch die Gestaltung mit zusätzlichen Stützfeilern wird vermieden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

- 1 -

Sensorelement zur Bestimmung der Gaskomponentenkonzentration

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Sensor mit Diffusionskanal gemäß der Gattung des Hauptanspruchs, zum Beispiel zur Abgasmessung von Brennkraftmaschinen in verschiedenen Ausführungsformen, am häufigsten als Laminar- oder Fingersonde, die mit verschiedenen Hohlraumssystemen d. h. Meßgasräumen ausgeführt werden.

Aus der EP-A 0188900 ist ein gattungsgemäßer Sensor bekannt, bei dem die Gestaltung des Meßgasraumes mit seinem Diffusionskanal durch eine Beziehung von Abständen festgelegt ist, die empirisch für verschiedene Bauarten ermittelt wurden. Diese Beziehung war von der Bauform der planar ausgeführten Sonde unabhängig konstant und legte Abstände des Abgasraumes zu den Elektroden und deren Geometrie zueinander fest.

Die mathematische Beziehung $m - l > 5 w$, beziehungsweise im Grenzfall $m - l = 5 w$, der EP-A 0 188 900 mit l als Abstand zwischen dem Einlaß des Meßgasraumes und einem nächstliegenden Punkt der ersten Elektrode relativ zum Einlaß, m als Abstand zwischen dem Einlaß des Meßgasraumes und einem nächstliegenden Punkt der dritten Elektrode relativ zum Einlaß, und w als Abstand zwischen den ersten und dritten Elektroden, die dem Abgas ausgesetzt sind, beziehen sich auf eine planare Anordnung, die laminar konstruiert wurde.

...

- 2 -

Diese Formel verliert ihre Gültigkeit für Abmessungen, die atomaren Größenordnungen entsprechen und würde für sehr kleine Abmessungen zur Verflüssigung des Gases aufgrund von Wandreaktionen und Adsorptionen führen (Lin Zhang and Nigel A. Seaton, Prediction of the effective diffusivity in Pore Networks close to the percolation threshold, AIChE Journal 38, 1992, 1816 - 1824). Eine Messung kann ferner wegen der planaren Elektrodenanordnungen überwiegend nur mit homogenen elektrischen Feldern erfolgen.

Eine weitere Einschränkung ist für Gasströmungen vom Meßgasraum in den scheibenförmigen Diffusionskanal durch das rechtwinklige Umlenken diffundierender Gaskomponenten, selbst für den Fall, daß w bereits die mehrfache Abmessung des Durchmessers der Gaskomponente annimmt, gegeben.

Aufgebaut wird ein solches Sensorelement aus einem Grundkörper aus z. B. Zirkoniumdioxidkeramik, der als Festkörperelektrolyt dient. Aus wirtschaftlichen Gründen ist eine laminare Konstruktion des Sensors vorteilhaft, dies ist aber nicht die einzige Bauform.

Beispiele für Abgassonden sind EGOS (exhaust gas oxygen sensor), HEGOS (heated EGOS), PEGOS (proportional EGOS), UEGOS (universal EGOS) und TF-HEGOS (thin film HEGOS). Gemessen wird in dem elektrochemischen Sensorelement, unter anderem in einer Grenzstromsonde, mit mindestens zwei Elektroden, von denen eine mit dem Referenzgas, die andere mit dem Abgas in Kontakt treten kann.

Die zu messende Gaskomponente kommt vollständig mit der porösen Elektrode in Kontakt. Im Fall des Auftretens von Stättigungserscheinungen an der Elektrodenoberfläche durch vollständige Bedeckung mit einer oder mehreren Gaskomponenten kann dies zu einer Vergiftung oder Überlastung der Kontaktfläche führen.

...

- 3 -

Derartige Sensoren arbeiten nach dem polarographischen Meßprinzip. Dabei wird zwischen eine Anode und eine Kathode eine konstante Elektrodenspannung angelegt und ein Diffusionsgrenzstrom gemessen. Der Sensor könnte aber auch nach einem anderen elektrochemischen Meßprinzip z. B. dem potentiometrischen Meßprinzip arbeiten.

Der Diffusionsgrenzstrom, bei zum Beispiel einer Grenzstromsonde, wird durch Ionen nach dem Überwinden einer Diffusionsbarriere der zu messenden Komponente des Meßgases, deren Ladungen den Strom verursachen, bestimmt. Die Gestaltung des Meßgasraumes, im besonderen des Diffusionskanals vor den Elektroden, legt den Diffusionswiderstand für das Meßgas fest und beeinflusst den Gradienten der zu messenden Konzentration der Meßgaskomponente. Eine Rückwirkung auf die Regellage des Sensors tritt ein.

Im folgenden wird der Begriff Meßgasraum auch den Diffusionskanal und den Elektrodenraum umfassen, wenn diese nicht besonders genannt sind. In einen Diffusionskanal, der Teil des Meßgasraumes, z. B. einer Abgassonde ist, strömt über den von außen versorgten Meßgasraum das zu messende Gasgemisch in die Sonde. Der Meßgasraum soll jeden Gasraum umfassen, der die zu messende Gaskomponente des Sensors beherbergen kann.

Der Elektrodenraum ist derjenige Raum, der zwischen den Elektroden liegt und das Gas enthält. Er schließt sich an den Diffusionskanal an und wird mindestens von der zu messenden Gaskomponente durchflutet.

Aussagen und Verwirklichungen, die es erlauben würden, von planaren Strukturen abweichend einen Meßgasraum für eine Abgassonde zu gestalten, fehlen bisher weitgehend. Nachteilig an bekannten, einen Diffusionskanal-Tunnel aufweisenden Sensoren ist, daß die Abgabe der Signale temperatur- und druckempfindlich bleibt oder zumindest nicht ohne störende Abhängigkeiten arbeitet.

...

- 4 -

In herkömmlichen Ausführungen mit kleinen Diffusionskanal-Tunnelabmessungen bzw. gefüllten Tunneln des Diffusionskanals liegt sogenannte Mischdiffusion aus Knudsen- und Gasphasendiffusion vor, was der Grund für die Druckabhängigkeit der Sondensignale sein kann.

Aus der DE-PS 37 28 289 ist es bekannt, Diffusionskanäle entweder durch Füllmaterial für die Knudsendiffusion oder ohne Füllmaterial für die Gasphasendiffusion auszuführen und Serien- und/oder Parallelschaltungen mit den Füllmaterialien auszugestalten, wobei dies mehrere Herstellungsschritte erfordert und eine Streuung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Sensorexemplare zur Folge hat.

Vorteile der Erfindung

Sensorelemente mit Diffusionskanälen, die gemäß der Erfindung gestaltet sind, weisen für die Meßgaskomponente ausreichende freie Weglängen auf. Damit tritt für das Meßgas im wesentlichen Gasphasendiffusion auf, ohne Stöße gegen die Wand oder eintretende chemische Reaktionen, die dies verfälschen könnten. Der Diffusionskoeffizient der Meßgaskomponente ist dann umgekehrt proportional zum Druck im Meßgasraum. Strömungsprobleme und Neigungen zu Wandreaktionen der zu messenden Gaskomponente durch Kollisionen der Moleküle unterbleiben weitgehend.

Auf eine Arbeitstemperatur T_2 von 800 Grad Celsius und $p_2 = 1$ bar umgerechnet folgt eine mittlere freie Weglänge von etwa 0.3 Mikrometer. Daraus bestimmt sich die minimale Abmessung des Diffusionskanals zu 30 Mikrometer, was der hundertfachen mittleren freien Weglänge des Sauerstoffanions entspricht.

...

- 5 -

Eine Sonde ist aus funktionalen Gründen hinsichtlich ihres Volumens des Meßgasraumes und des Diffusionskanals für ihr inneres Kanalsystem begrenzt. Die minimale Ausdehnung des Meßgasraumes an jeder Stelle im Innenraum des Sensors ist bekannt.

Weiterhin gewinnt die Berücksichtigung der minimalen Abmessungen des Diffusionskanals und Meßgasraumes an Vorteilen durch eine größere Auswahlfreiheit der Elektrodengeometrie zum Beispiel im Elektrodenraum. Zusätzliche Bauelemente, zum Beispiel Stützelemente oder Kanalerweiterungssysteme des Elektrodenraumes, können an geeigneter Stelle angebracht werden.

Zeichnung

In den Zeichnungen sind vorteilhafte Ausführungsformen des Diffusionskanals dargestellt. Figur 1 zeigt einen Querschnitt durch den Meßgasraum mit Diffusionskanal für einen Sensor, Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch einen Sensor, der aus Pump- und Meßzelle aufgebaut wurde, Figur 3 zeigt einen Teil des Meßgasraumes in zylindrischer Form, zu dem senkrecht angeordnet ein Diffusionskanal gehört, Figur 4 zeigt einen Querschnitt durch den Meßgasraum eines Sensors der Figur 3 entlang der Achse A-B mit nicht geweitetem Diffusionskanal, Figur 5 zeigt einen Querschnitt durch den Meßgasraum eines Sensors der Figur 3 entlang der Achse A-B mit fächerförmig aufgeweitetem Diffusionskanal, Figur 6 zeigt im schraffierten Bereich die Elektrodenbeschichtung am Beispiel eines teilweise beschichteten Kreissektors, d. h. eine Ringelektrodenbeschichtung, Figur 7 zeigt anhand je eines Querschnittes für den Winkel $\beta = 60$ Grad den Einbau zusätzlicher Bauteile oder Bauelemente (Stützpfeiler) in den Elektrodenraum, Figur 8 zeigt ein Pumpstrom-Pumpspannungs-Diagramm zur Darstellung der Druckabhängigkeit eines Sensors, Figur 9 zeigt die mittlere

...

- 6 -

freie Weglänge für eine Auswahl von verschiedenen Gasen in Abhängigkeit vom Gasdruck eines Meßgases und die sich bei 20 Grad Celsius ergebenden Kanalabmessungen, Figur 10 zeigt die Wirkungsweise eines nicht geregelten Heizelementes einer Abgassonde und die druckempfindliche Lage des Arbeitspunktes der Abgassonde.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In Figur 1 ist ein auf einem Substrat 11 aufgebauter Diffusionskanal 12 der Mindestabmessung $w = 30$ Mikrometer für eine Sauerstoffgaskomponentenmessung mit einem Elektrodenpaar einer porösen, unvergüteten Kathode 13 und einer porösen Anode 15 mit einer porösen Zwischenschicht 14 versehen. Die poröse Anode 15 wird mit einer Deckschicht 16 abgedeckt. Die Mindestabmessung wird durch eine eingezeichnete Kugel mit dem Durchmesser w angegeben, die frei verschoben werden kann. Die Struktur wird mit dem Maß $w = 30$ Mikrometer aufgebaut aus einer mit Y_2O_3 stabilisierten Zirkoniumdioxidkeramik für die poröse Deckschicht 16 und die poröse Zwischenschicht 14 und einer Aluminiumoxidkeramik für die Substratschichten 11). Die porösen Elektroden 15 und 13 bestehen aus Platin oder einer Platinlegierung. Für das Beispiel dieses Diffusionskanals 12 wurde ein Verhältnis der Höhe w , welche die minimale Abmessung des Kanals enthält, und der Länge L auf $w:L = 3:80$ festgesetzt.

Im Falle eines größeren Maßes $w > 30$ Mikrometer kann Füllmaterial 17 zum Beispiel poröses Al_2O_3 in den Diffusionskanal eingebracht sein. Es ist denkbar, daß das Meßgas 20 von mehreren Seiten in den Diffusionskanal 12 des Meßgasraumes 18 einströmt. In Richtung der dritten Dimension kann die Abgassonde 21 auch in nichtplanarer Form

...

- 7 -

ausgeführt sein. Aufgrund von Versuchen bei aufwendigeren Sensoren konnte das w:L-Verhältnis auch für andere Sensoren beibehalten werden.

Es wäre möglich die Elektroden zu vergüten. Beispielsweise kann die Kathode 13 durch eine poröse Schutzschicht oder mehrere poröse Schutzschichten vergütet werden, um Korrosionseinflüsse und Vergiftungen ihrer Oberfläche, sowie Abtrag ihres Materials zu verhindern oder Beschädigungen und/oder Beeinträchtigungen die durch Bestandteile des Meßgases 20 verursacht werden, zu vermeiden. Ein an seinen Enden abgebogener Diffusionskanal könnte strömungstechnisch günstiger ausgeführt sein.

Beispiel 2

In Figur 2 ist eine weitgehend druckunabhängige Abgassonde 21, bestehend aus einer Meßzelle 22 und einer Pumpzelle 23 gezeichnet. Nicht alle Elektroden wurden vergütet, z. B. die Kathode 13 und die erste Elektrode 24 liegen frei.

Tritt Meßgas 20 über den Diffusionskanal 12 in den Elektrodenraum 24, 31 so kommt es mit der ersten Elektrode 24 der Meßzelle 22 in Kontakt, deren Potential sich relativ zur zweiten Elektrode 31 ändert. Die erste Elektrode 24 und die zweite Elektrode 31 sind mittels einer Sauerstoffanionen leitenden Zwischenschicht 32 getrennt. Die Potentialdifferenz wird erfaßt und zur Regelung des Potentials zwischen Kathode 13 und Anode 15 der Pumpzelle 23 benutzt. Die zu messende Sauerstoffkonzentration wird nach Anschluß der Elektroden an ein elektrisches Netzwerk gemessen. Das Meßprinzip ist zum Beispiel in der EP-A 0 194 082 ausführlicher beschrieben.

...

- 8 -

Die Elektroden der Meßzelle 22 könnten auch mittig unterhalb den Elektroden der Pumpzelle 23 angeordnet sein. Maßgebend für ihre Position ist die Zahl der Diffusionskanäle 12, deren Topographie und deren Querschnittsabmessungen zueinander. Weiterhin ist eine Wegstrecke für das Abgas denkbar, dessen Sauerstoff-Gaskonzentration an mehreren Punkten gemessen wird, um eine bessere Regelung der einströmenden Gase, das heißt eine Zufuhrregelung über mehrere zur Messung benutzte Elektrodenpaare zu verwirklichen.

Beispiel 3

In der Figur 3 ist ein Elektrodenraum 25 fächerartig gespreizt. In diesen Elektrodenraum 25 strömt das Meßgas 20 über einen zylinderförmigen Meßgasraum 18, der auch ein Teilvolumen des Meßgasraumes sein kann, über den Diffusionskanal 12 ein. Die Elektrodenflächen 26 und 27 sind als abgedeckte Anodenfläche 26 und abgedeckte Kathodenfläche 27 gut zur Kontaktierung der Elektroden geeignet. Die Elektroden werden als sektorförmige Abschnitte gestaltet wie dies Figur 4 zeigt. Der Öffnungswinkel β beträgt 60 Grad.

Durch die Kontaktierung der Elektroden außerhalb des Meßgasraumes 18 erweitern sich die Herstellungsmöglichkeiten der Elektrodenkontakte. Innerhalb des abgedeckten Raumes sind sehr dünne Schichten verschiedener Materialdicke und verschiedener lokaler Zusammensetzung für die Kontaktierung mit großen Freiheiten für die Materialwahl und damit guter elektrischer und mechanischer Kontaktierungsstabilität und Rauschfreiheit realisierbar. Die aktive Elektrodenfläche und ein kontaktspendendes Mittel zur Ankopplung der Zuleitungen zur Elektrode an ein äußeres elektrisches Netzwerk liegen in getrennten Bereichen, weshalb eine doppelte Funktion an einem geometrischen Ort nicht zu Kompromissen für die Elektrode und

...

- 9 -

den Kontakt zwingt. Die abgedeckten Elektrodenflächen 26, 27 schließen unmittelbar an die nicht abgedeckten wirksamen Elektrodenflächen 28, 29 an, wie Figur 6 dies zeigt. Es wäre möglich die Öffnungswinkel ein- oder beidseitig unterschiedlich für die abgedeckte und wirksame Elektrodenfläche zu wählen, so daß Unterbrechnungen der Leiterbahn gegeben sind oder geknüpft werden.

Eine Kreisscheibenbeschichtung in sinngemäßer Abwandlung gemäß Figur 6 ist denkbar.

Beispiel 4

Figur 4 zeigt einen Schnitt A-B, in dem die wirksame Elektrodenfläche 28 direkt an die Kante des rechteckig, säulenförmig ausgeführten Diffusionskanals 12 anschließt. Der Öffnungswinkel β ist 45 Grad.

Beispiel 5

Die Ausführung der Abgassonde gemäß Figur 5 und Figur 6 erfolgt wie in Beispiel 3 und Figur 3, jedoch sind die Elektroden ringförmig gestaltet. Figur 5 zeigt einen Schnitt A-B, in dem die wirksame Elektrodenfläche 29 nicht unmittelbar an die Kante des rechteckig, säulenförmigen Diffusionskanals 12 anschließt sondern nur einen Ringabschnitt umfaßt. In diesem Fall ist auch der Diffusionskanal 12 fächerförmig erweitert.

Der Öffnungswinkel β kann für die in Figur 4 und 5 bis zu 90 Grad gewählt werden, je nachdem wie viele Elektrodenräume über mehrere Diffusionskanäle miteinander verbunden werden. Es wäre denkbar, die Anodenfläche wie die Kathodenfläche auszuführen. Auch eine andere Geometrie des elektrischen Feldes für die Messung mit nicht homogenen Feldern ist herstellbar.

...

- 10 -

Beispiel 6

In Figur 7 ist ein Beispiel für einen Querschnitt durch den Diffusions- und Elektrodenraum einer Abgassonde mit innerer Struktur gezeigt. Die säulenförmigen Einbaupfeiler, das heißt Hohlraumstützen 30 dienen der Regelung der Meßgasströmung an die Elektrodenoberfläche. Die Blendenfunktion der Säulen schützt die Elektroden vor Übersättigung und Verunreinigungen. Weiterhin wird die Struktur mechanisch stabiler und besser verkleinerbar.

Beispiel 7

Weiterhin ist es möglich, eine Abgassonde aus Kurzschlußzelle, Pumpzelle und Meßzelle aufzubauen, wie dies aus den Beispielen 1 und 2 hervorgeht. Die erfindungsgemäßen Abmessungen der genannten Beispiele werden beibehalten. Es kann auch ein Meßgasraum mit drei um 60 Grad gegeneinander geneigten Diffusionskanälen einen Stern mit daran anschließenden Elektrodenräumen bilden.

Mittels der Beziehung $l_2 = (l_1 \cdot T_2 \cdot p_1) / (T_1 \cdot p_2)$ kann bei bekannter Temperatur T_1 , bekannten Drücken p_1 und p_2 und bekannter mittlerer freier Weglänge l_1 für die bekannte Temperatur T_1 die mittlere freie Weglänge der zu messenden Gaskomponente berechnet werden (Quelle: K. G. Müller, Vakuumtechnische Berechnungsgrundlagen, Verlag Chemie, Weinheim 1961, Seite 15, 16).

Für z. B. Luft, einem Gasgemisch aus im wesentlichen O_2 , N_2 , CO_2 und Edelgasen, oder reinem Sauerstoff O_2 oder reinem Stickstoff N_2 liegt dieser Wert bei $p_1 = 1$ bar und 20 Grad Celsius, bei einer mittleren freien Weglänge von größenordnungsmäßig 0.08 Mikrometer. Damit berechnet sich der minimale Durchmesser des Diffusionskanals zu 8 Mikrometer für eine Umgebungstemperatur von 20 Grad Celsius.

...

- 11 -

Auf eine Arbeitstemperatur T_2 von 800 Grad Celsius und $P_2 = 1$ bar umgerechnet folgt eine mittlere freie Weglänge von etwa 0.3 Mikrometer. Daraus bestimmt sich die minimale Abmessung des Diffusionskanals zu 30 Mikrometer bei 800 Grad Celsius.

Für eine Abmessung des Diffusionskanals von 30 Mikrometern bei einer Meßtemperatur im Betrieb, im Gebiet von der Umgebungstemperatur bis 800 Grad Celsius, wird der Sauerstoffgehalt bei einem Druck zwischen 0.1 bis zu 10 bar für die Beispiele gemessen.

Eine Messung mit zwei sich in der Abmessung w (Figur 1, 2) unterscheidenden Sensoren gleichen Typs, mit einer Elektrodengestaltung wie sie Figur 5 entspricht, wurde ausgeführt mit $w = 5$ und $w = 30$ Mikrometer für die lateralen Querschnittsabmessungen des Durchmessers des Diffusionskanals. Eine Grenzstrommessung für jedes Exemplar beider Grenzstromsensoren ergab eine Druckabhängigkeit von 8 Prozent/bar bei $w = 30$ Mikrometer gegenüber 40 Prozent/bar bei $w = 5$ Mikrometer für die gemessenen Grenzströme, wie dies der Figur 8 für $a = 1.5$ bar/1.09 mA, $b = 1.25$ bar/1.07 mA und $c = 1.0$ bar/1.05 mA im Spannungsintervall zu entnehmen ist.

Figur 9 enthält Beispiele zur Kanalauslegung für die Gase a H_2 , b Luft, c CO_2 , und gibt auf den vertikalen Achsen links die mittlere freie Weglänge und rechts die Kanalabmessungen w wieder. Die horizontale Achse entspricht dem Gasdruck. Für Kohlendioxid ergibt sich eine Diffusionskanalabmessung von $w = 22$ Mikrometer und analog gilt für Wasserstoff $w = 80$ Mikrometer.

...

- 12 -

Ein Beispiel für die Druckunempfindlichkeit einer Sonde, z. B. der Sonde gemäß Figur 2 ist in Figur 10 dargestellt. Wird am unteren Substrat der der Abgassonde ein Heizelement angebracht, so kann die Sonde geheizt werden. Figur 10 verdeutlicht für zwei derart ausgeführte Abgassonden A und B, mit Elektrodenräumen entsprechend Figur 4 und Figur 5, das Verhältnis der Grenzströme bei verschiedener Temperaturstabilität, die durch die Heizleistung eingestellt wird.

Aufgezeichnet wird in Figur 10 für zwei verschiedene Sonden deren Elektrodenräume, die denen der Figur 4 beziehungsweise Figur 5 entsprechen, jeweils das Verhältnis der Grenzströme dieser Sonden bei einem Gasdruck der Umgebung von 1 bar, beziehungsweise erhöhten Gasdruck von 2 bar. Schraffierte Flächen bezeichnen veränderliche Temperaturen für das Gas, helle Flächen bezeichnen konstante Temperaturen. Die gestrichelten Linien verdeutlichen keine Überlappung der Meßfelder für konstante und veränderliche Temperaturen im Fall der Sonde der Figur 4 und deshalb eine etwas höhere Temperaturempfindlichkeit dieses Layouts für die Abgasmessung der Sauerstoffkonzentration. Als Arbeitspunkt wird ein Grenzstromverhältnis von $i(2\text{bar})/i(1\text{bar}) = 1$ definiert.

Als bessere Ausführungsform erwies sich die der Figur 5 gegenüber der in Figur 4 gezeigten Ausführungsform. Die Höhe der Rechtecke in Figur 10 erfaßt die Fertigungsstreuung verschiedener Exemplare des erfindungsgemäß hergestellten Sondentyps.

Die beste Ausführungsform einer Sonde liegt in Figur 10 für Sonde B vor, bei kleinen Rechteckflächen der Figur 10, die auf gleicher Höhe symmetrisch um das Grenzstromverhältnis bei einem Sollwert von 1 für das Grenzstromverhältnis bei verschiedenen Drücken liegen. Der Parameter d ist ein Maß für die fehlende Überlappung des Arbeitspunktes der Abgassonden A bzw. B). Die Erfindung bezieht sich allgemein auf Sensoren, bei denen einer Reaktionselektrode eine Diffusionsbarriere vorgelagert ist.

...

- 13 -

Eine Technik zur Herstellung einer Abgassonde ist das Siebdrucken z. B. einer crackbaren organischen formprägenden Schicht, dem formbildenden Mittel, oder eines Körperteils dieses Materials auf ein Substrat 11 oder allgemein auf eine andere Schicht. Unter Berücksichtigung der Schwindmaße der verwendeten Keramik wird der Hohlraum des Meßgasraumes 18 in Gestalt und Maßen, das heißt auch das w/L-Verhältnis festgelegt. Diese siebgedruckte Schicht bildet beispielsweise das Diffusionskanalvolumen. Nach dem Zusammenlaminieren aller den Sensor aufbauenden Schichten wird später beim Sintern der Meßgasraum 18 zersetzt, verdampft oder ausgebrannt. Das Übereinanderlegen kann beispielsweise Keramik-, Anpassungs-, Elektroden-, Katalysator-, Leitungs-, Abdeck- oder Keramikschichten der Abgassonde umfassen und gegebenenfalls maschinell ausgeführt werden. Die Keramikschichten sind häufig zwischen 0,3 und 2 Millimeter dick.

Ein Herstellungsprozeß durch Sinterung der Diffusionsbarriere erfordert die minimale Höhe des Kanals von 30 Mikrometern. Das Schwindmaß für eine 20 Volumenprozent Schwindung bei Verwendung des Theobromins als formbildendem Material wird dann zu 42 Mikrometer gewählt und die laminare Struktur bei mindestens 1000 Grad Celsius gesintert. Als Keramik wurde ZrO_2 mit 4 Molprozent Y_2O_3 gewählt.

Die Elektroden 28/29 für die Kathode und/oder die korrespondierende Anode des Sensors bestehen vorzugsweise aus einem Metall der Platingruppe, insbesondere Platin, oder aus Legierungen der Platingruppe oder Legierungen von Metallen der Platingruppe mit anderen Stoffen, wie dies unter anderem in der DE PS 41 00 106 beschrieben steht. Gegebenenfalls erhalten sie ein keramisch mit Yttrium stabilisiertes Zirkoniumoxid Stützgerüstmaterial, zum Beispiel in Form eines YSZ-Pulvers, mit einem Volumenanteil von

...

- 14 -

vorzugsweise etwa 40 Volumenprozent. Sie sind porös und möglichst dünn. Vorzugsweise weisen sie eine Dicke von 8 bis 15 Mikrometer auf. Die zu den Elektroden gehörenden Leiterbahnen bestehen vorzugsweise ebenfalls aus Platin oder einer Platinlegierung des beschriebenen Typs. Sie können ferner ebenfalls ausgehend von einer Paste auf Edelmetall-Cermetbasis erzeugt werden.

Die Festelektrolytschicht (Zwischenschicht) 14 bzw. 26 besteht aus einem der bekannten, zur Herstellung von zweiwertig negativen Sauerstoffionen leitenden Festelektrolytfolien verwendeten Oxiden, wie insbesondere ZrO_2 , CeO_2 , HfO_2 und ThO_2 mit einem Gehalt an zweiwertigen Erdalkalioxiden und/oder dreiwertigen Oxiden der seltenen Erden. In typischer Weise kann die Schicht zu etwa 80 bis 97 Molprozent aus ZrO_2 , CeO_2 , HfO_2 oder ThO_2 und zu 3 bis 20 Molprozent aus MgO , CaO , SrO und/oder Oxiden der seltenen Erden und/oder insbesondere Y_2O_3 bestehen. In vorteilhafter Weise besteht die Schicht aus mit Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 . Als vollständigen oder teilweisen Ersatz für Y_2O_3 kann Sc_2O_3 verwendet werden. Die Dicke der Schicht kann in vorteilhafter Weise bei 10 bis 200 Mikrometer, insbesondere 15 bis 50 Mikrometer liegen.

Der Diffusionskanal kann eine Füllung aus grob porös sinterndem Material, zum Beispiel auf Al_2O_3 - oder ZrO_2 -Basis aufweisen, wenn dies nicht ausschließlich Gasphasendiffusion des Meßgases für alle Volumenbereiche des Meßgasraumes des Sensors zweckmäßig.

Als porenbildende Mittel oder formbildende Mittel für die Gestaltung des Meßgasraumes 18 und/oder des Diffusionskanals 12 und/oder des Elektrodenraumes 24, 25 wurden Thermalrußpulver, Graphit, Kunststoffe zum Beispiel auf Polyurethanbasis, Salze zum Beispiel Ammoniumcarbonat und weitere organische Substanzen, wie zum Beispiel Theobromin und Indanthrenblau benutzt.

...

- 15 -

Die Auswahl der Raumformen erweitert sich beträchtlich. Freitragende Strukturen verändern ihre Form auch bei Sintertemperaturen, die oberhalb einer Schwelltemperatur von etwa 300 Grad Celsius liegt, was zum Beispiel beim Einsatz von Theobromin Deformationen der Struktur zur Folge hat, weil Theobromin bereits vollständig aus der Hohlraumstruktur entfernt wurde. Eine Verfestigung, das heißt formtreue Struktur, erhält man erst bei Temperaturen größer als etwa 700 Grad Celsius. Weitere Vorteile entstehen, wenn verschiedene formbildende Mittel zusammen eingesetzt werden, indem die Volumina einzelner Hohlräume die ausgebrannt werden durch Zusammenfügen, beispielsweise Zusammenkleben einzelner formbildender Teilvolumina, hergestellt werden. Abstandselemente können auch aus Glaskeramik gefertigt werden. Das Beispiel 7 wurde unter Verwendung von Picein hergestellt.

Ansprüche

1. Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration einer Komponente bzw. chemisch verwandter Komponenten eines Gasgemisches, insbesondere auf der Grundlage einer elektrochemischen Meßmethode arbeitender Sensor, vorzugsweise für Abgassonden von Verbrennungsmotoren, mit einem Diffusionskanal, welcher in einen Meßgasraum führt und an einen Elektrodenraum grenzt, wobei der Meßgasraum zumindest die Abmessungen des Diffusionskanals aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmessungen des Diffusionskanals (12) in jeder Dimension eines Schnittes mindestens ein Mehrfaches der mittleren freien Weglänge der zu messenden Komponente des Meßgases (20) aufweisen.

2. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einer an sich bekannten Kurzschlußzelle, einer Pumpzelle (23) und einer Meßzelle (22) oder wenigstens zwei dieser Zellen aufgebaut ist, die mittels Diffusionskanälen (12) mit dem Meßgasraum (18) verbunden sind.

...

- 17 -

3. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich an den Meßgasraum (18) ein Diffusionskanal (12) mit einem Höhen- zu Längenverhältnis von $w : L = 2-4 : 70-90$ unter Einhaltung der Mindestabmessung der mittleren freien Weglängeabmessung der zu messenden Gaskomponente anschließt.
4. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmessungen eines Querschnittes des Diffusionskanals (12) mindestens den zehnfachen, vorzugsweise den hundertfachen Wert der mittleren freien Weglänge der zu messenden Gaskomponente aufweisen.
5. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusionskanal (12) mehr als einen Zufluß (20, b) und mehr als einen Abfluß (19) für das Meßgas (20) aufweist.
6. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (18) und der Diffusionskanal (12) bei festgelegten Mindestabmessungen (w), ausgedrückt in Mehrfachen der mittleren freien Weglänge der Meßgaskomponente, eine beliebige Raumform aufweisen.
7. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle einer Meßmethode mit Referenzgasen auch diese einen geeigneten Meßgasraum (18), beziehungsweise geeignete Meßgasräume (18) der druckunempfindlichen Konstruktion aufweisen.
8. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusionskanal (12) in ein oder mehr Dimensionen trichterförmig durch den Elektrodenraum (25) erweitert wird.

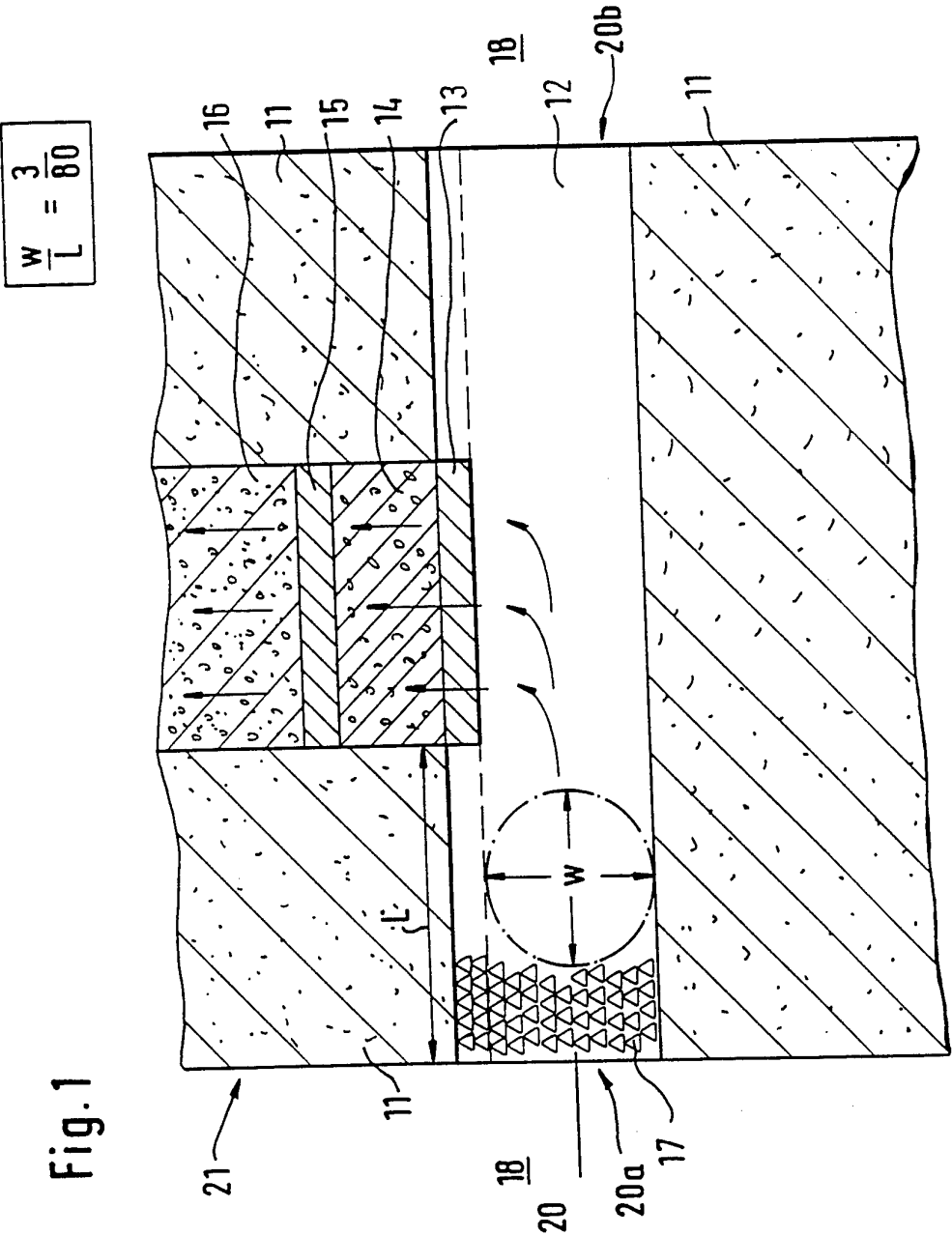
...

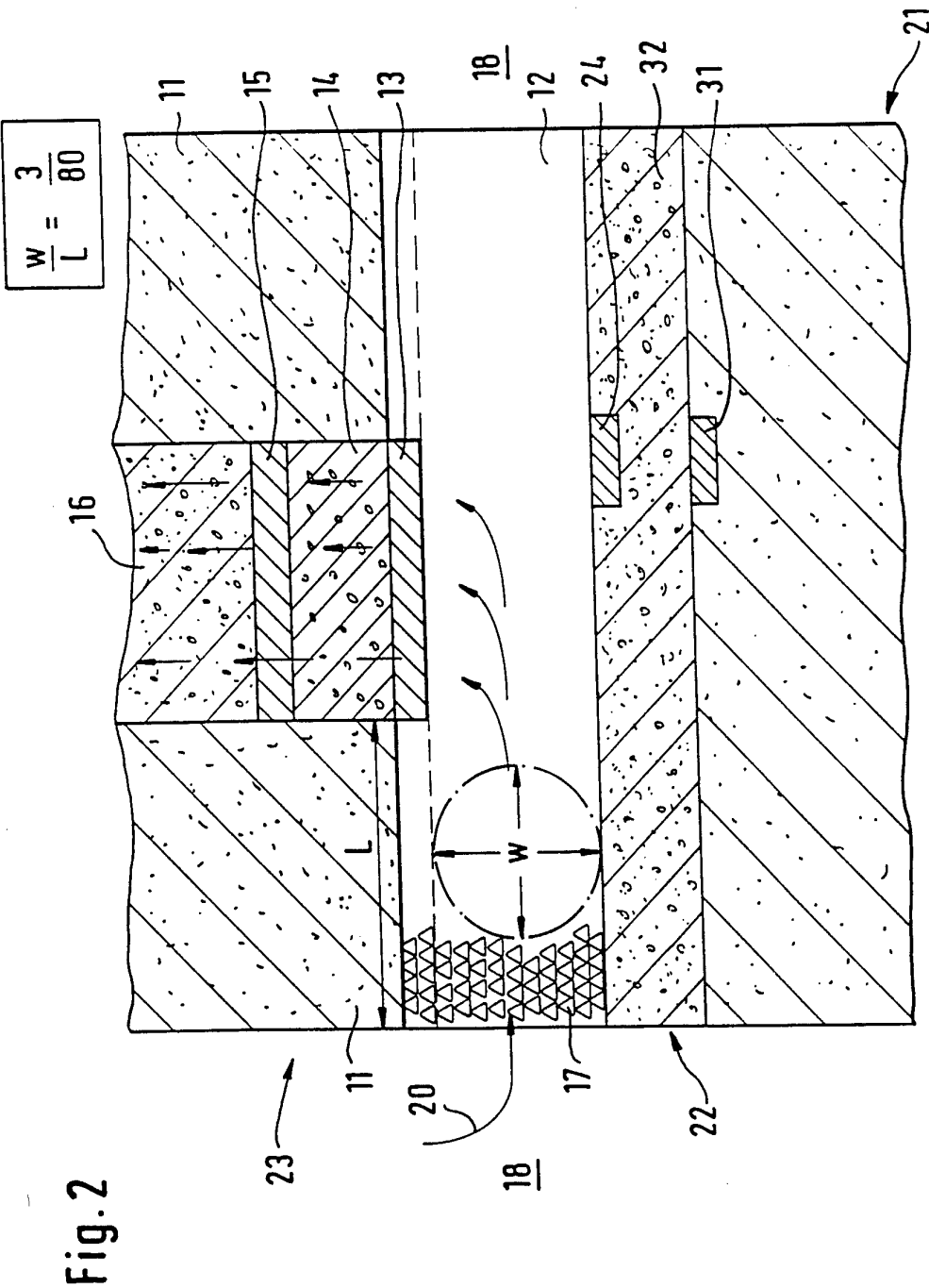
- 18 -

9. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Meßgasraum (18) mit Diffusionkanal (12) und Elektrodenraum (25) in Siebdrucktechnik und durch Aufbringen eines formbildenden Mittels hergestellt wird.

10. Sensorelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden der Meßzelle (22) kreisring- oder kreissektorförmig ausgeführt sind.

11. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einem formbildenden Mittel für die Gestaltung des Meßgasraumes und/oder des Diffusionskanals und oder des Elektrodenraumes, dadurch gekennzeichnet, daß für unterschiedliche Bereiche (18; 12; 24, 25) unterschiedliche formbildende Mittel verwendet und unterschiedliche Bereiche zusammengefügt, insbesondere geklebt werden.





3 / 8

Fig.3

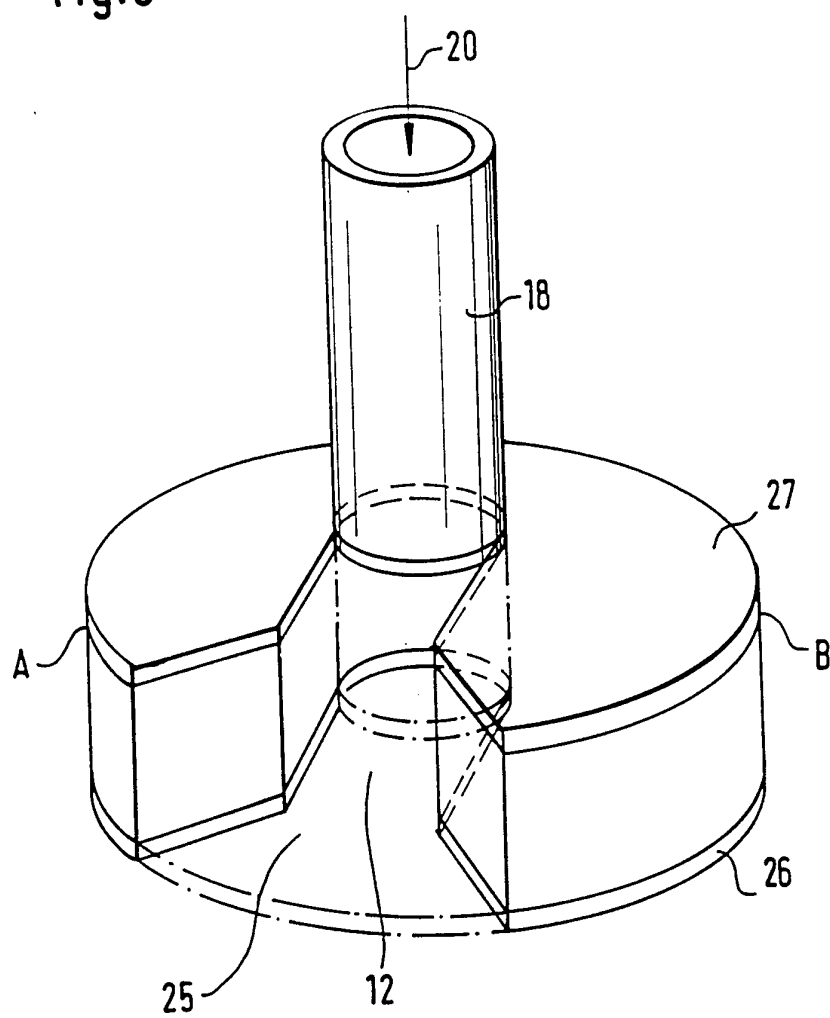


Fig. 5

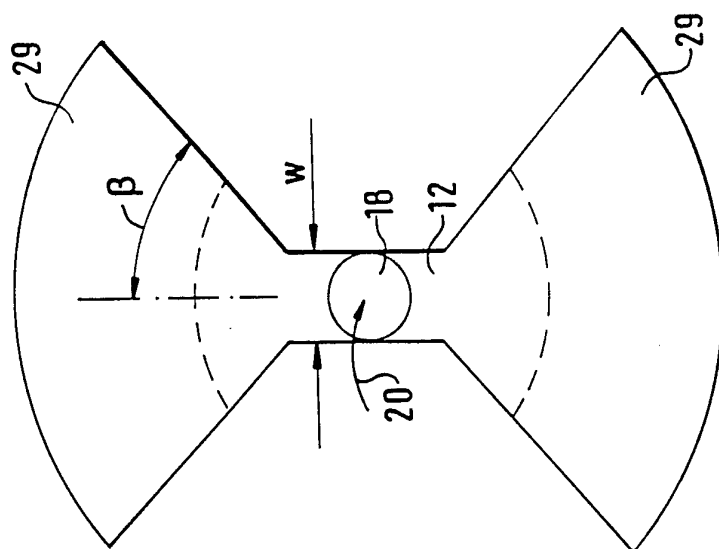
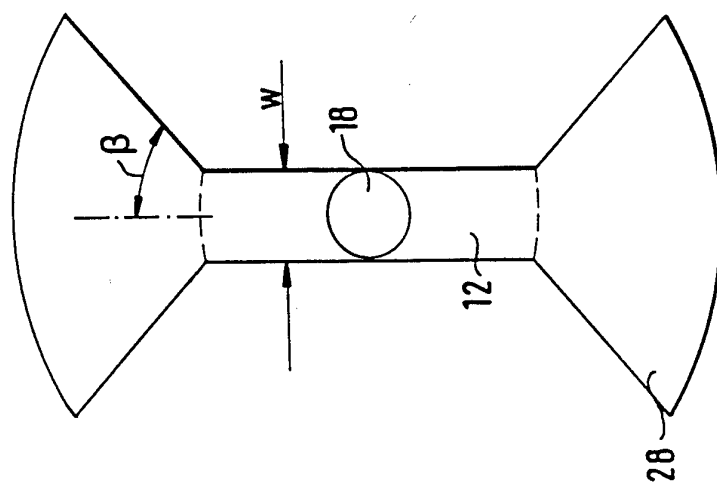


Fig. 4



5 / 8

Fig. 7

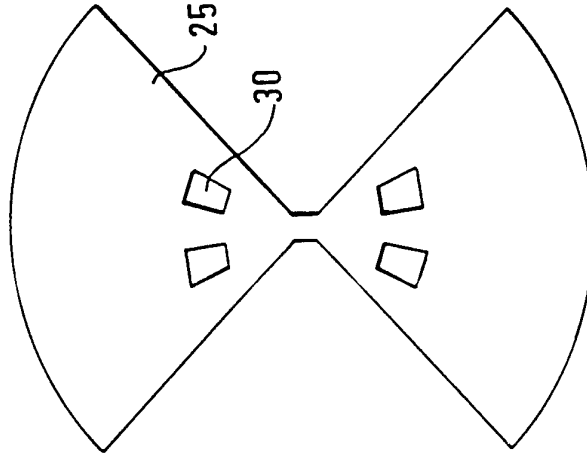
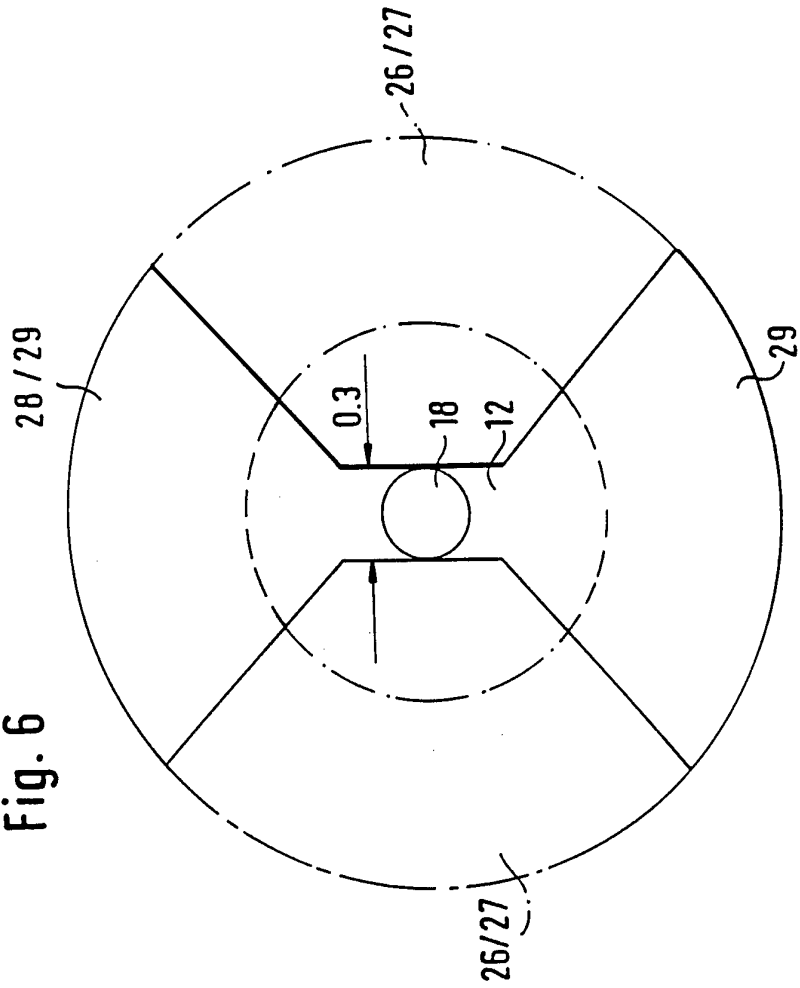
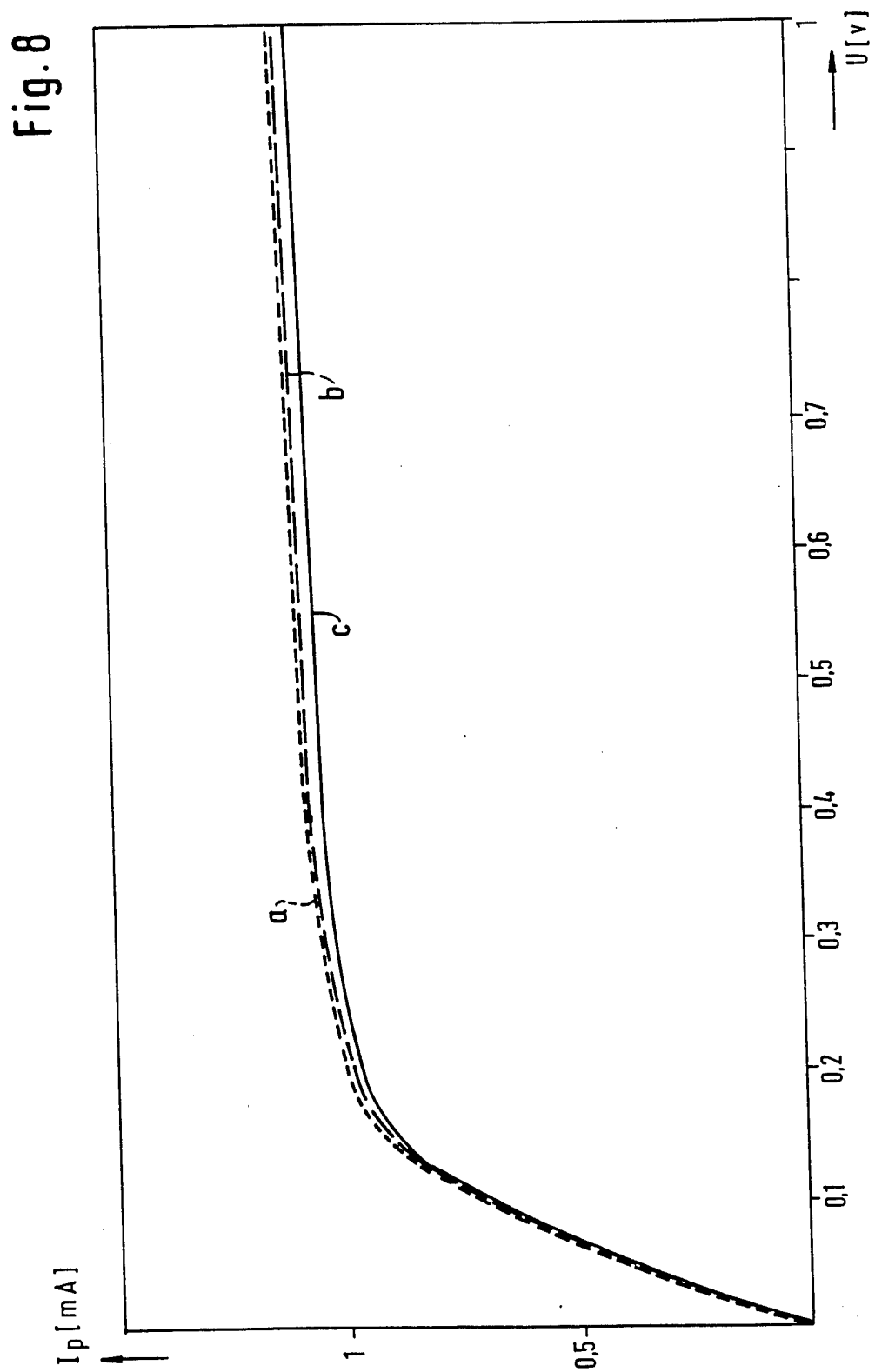


Fig. 6

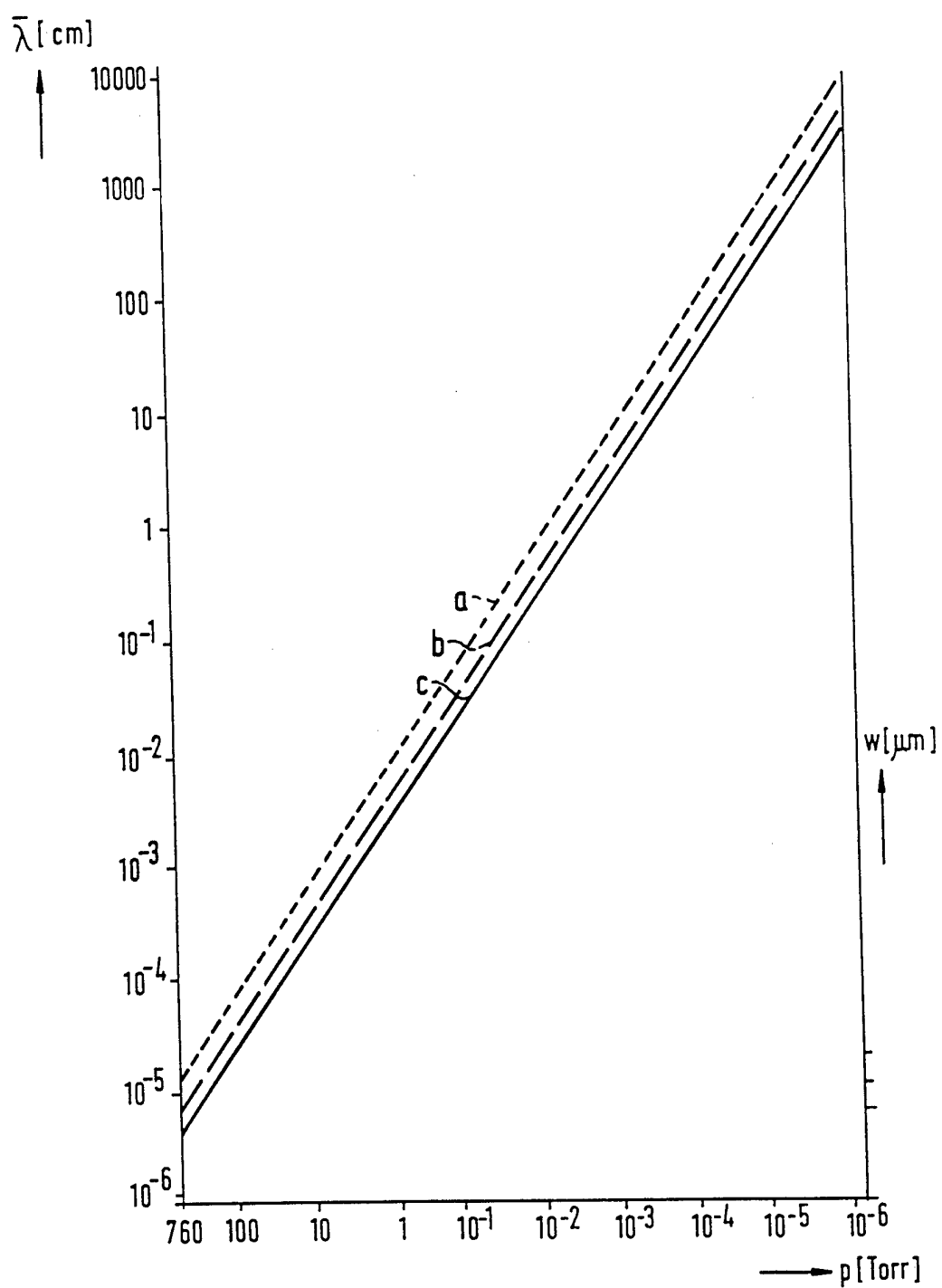


6 / 8



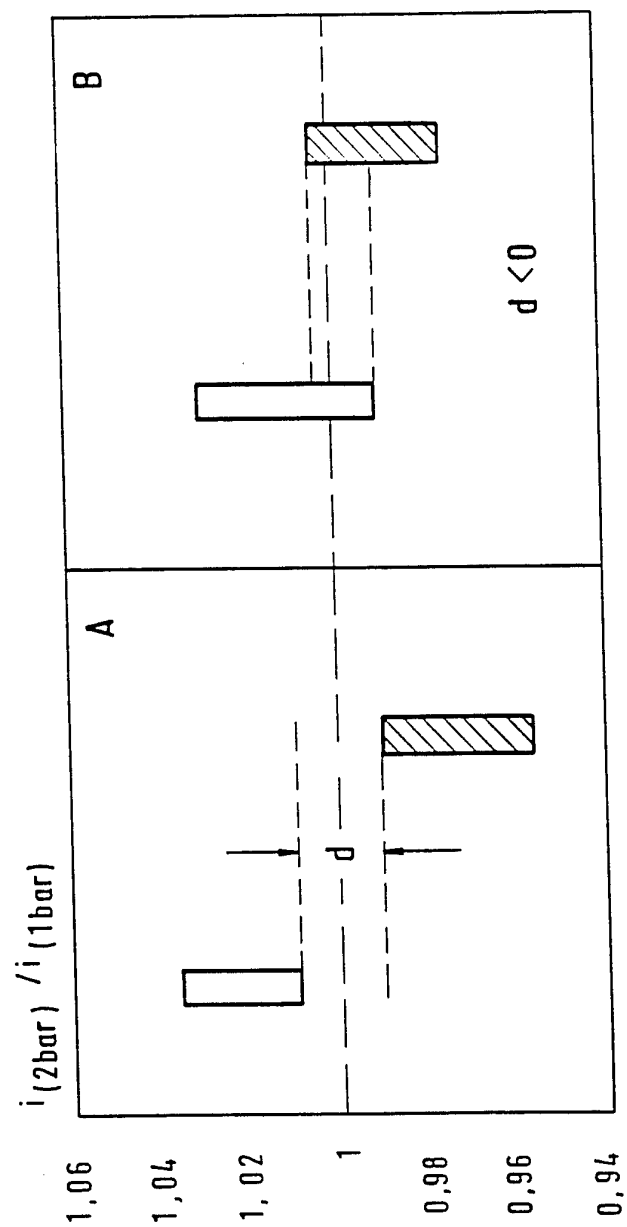
7/8

Fig. 9



8/8

Fig. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: .I Application No
PCT/DE 94/00407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 G01N27/419

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 G01N

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,0 188 900 (NGK INSULATORS) 30 July 1986 cited in the application see claims ---	1,3
A	DE,C,37 28 289 (R. BOSCH) 4 August 1988 cited in the application see column 3, line 50 - column 5, line 6 ---	1,9-11
A	EP,A,0 123 720 (NGK SPARK PLUG) 7 November 1984 see claims ---	1,3
A	WO,A,91 14174 (R. BOSCH) 19 September 1991 see abstract ---	1,2
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ 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
- "I" 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

- "I" 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

12 July 1994

Date of mailing of the international search report

22 JUL. 1994

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

CALLEWAERT, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: J Application No
PCT/DE 94/00407

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 516 038 (NIPPONDENSO) 2 December 1992 see abstract ---	1
A	US,A,4 657 659 (S. MASE) 14 April 1987 see column 11, line 20 - line 35 ---	1
A	DE,A,39 10 272 (NGK SPARK) 19 October 1989 see page 2, line 36 - page 3, line 32 ---	1
A	EP,A,0 144 057 (HITACHI) 12 June 1985 ---	
A	US,A,4 450 065 (T. YAMADA) 22 May 1984 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 94/00407

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0188900	30-07-86	JP-C- 1781514 JP-B- 4073551 JP-A- 61147155 US-A- 4728411	13-08-93 24-11-92 04-07-86 01-03-88
DE-C-3728289	04-08-88	WO-A- 8902073 EP-A- 0376952 JP-T- 3500085	09-03-89 11-07-90 10-01-91
EP-A-0123720	07-11-84	JP-A- 59178354 US-A- 4498968	09-10-84 12-02-85
WO-A-9114174	19-09-91	DE-A- 4007856 DE-D- 59100467 EP-A,B 0519933 US-A- 5302275	19-09-91 11-11-93 30-12-92 12-04-94
EP-A-0516038	02-12-92	JP-A- 5126793 US-A- 5298147	21-05-93 29-03-94
US-A-4657659	14-04-87	JP-B- 6005222 JP-A- 61256251	19-01-94 13-11-86
DE-A-3910272	19-10-89	JP-A- 2062955 US-A- 5288389	02-03-90 22-02-94
EP-A-0144057	12-06-85	JP-B- 6012354 JP-A- 60114762 CA-A- 1222285	16-02-94 21-06-85 26-05-87
US-A-4450065	22-05-84	JP-C- 1594738 JP-B- 2021545 JP-A- 58153155	27-12-90 15-05-90 12-09-83

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 94/00407

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

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
TPK 5 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 188 900 (NGK INSULATORS) 30. Juli 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,3
A	DE,C,37 28 289 (R. BOSCH) 4. August 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 50 - Spalte 5, Zeile 6 ---	1,9-11
A	EP,A,0 123 720 (NGK SPARK PLUG) 7. November 1984 siehe Ansprüche ---	1,3
A	WO,A,91 14174 (R. BOSCH) 19. September 1991 siehe Zusammenfassung ---	1,2
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Field C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

ⁿ 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

1. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung helegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angeht (wie ausgeführt)

"(c)" 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

¹¹ 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 angehen ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher 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

12. Juli 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22 JUL. 1994

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

CALLEWAERT, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichens

PCT/DE 94/00407

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 516 038 (NIPPONDENSO) 2. Dezember 1992 siehe Zusammenfassung ---	1
A	US,A,4 657 659 (S. MASE) 14. April 1987 siehe Spalte 11, Zeile 20 - Zeile 35 ---	1
A	DE,A,39 10 272 (NGK SPARK) 19. Oktober 1989 siehe Seite 2, Zeile 36 - Seite 3, Zeile 32 ---	1
A	EP,A,0 144 057 (HITACHI) 12. Juni 1985 ---	
A	US,A,4 450 065 (T. YAMADA) 22. Mai 1984 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: les Aktenzeichen

PCT/DE 94/00407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0188900	30-07-86	JP-C- 1781514 JP-B- 4073551 JP-A- 61147155 US-A- 4728411	13-08-93 24-11-92 04-07-86 01-03-88
DE-C-3728289	04-08-88	WO-A- 8902073 EP-A- 0376952 JP-T- 3500085	09-03-89 11-07-90 10-01-91
EP-A-0123720	07-11-84	JP-A- 59178354 US-A- 4498968	09-10-84 12-02-85
WO-A-9114174	19-09-91	DE-A- 4007856 DE-D- 59100467 EP-A,B 0519933 US-A- 5302275	19-09-91 11-11-93 30-12-92 12-04-94
EP-A-0516038	02-12-92	JP-A- 5126793 US-A- 5298147	21-05-93 29-03-94
US-A-4657659	14-04-87	JP-B- 6005222 JP-A- 61256251	19-01-94 13-11-86
DE-A-3910272	19-10-89	JP-A- 2062955 US-A- 5288389	02-03-90 22-02-94
EP-A-0144057	12-06-85	JP-B- 6012354 JP-A- 60114762 CA-A- 1222285	16-02-94 21-06-85 26-05-87
US-A-4450065	22-05-84	JP-C- 1594738 JP-B- 2021545 JP-A- 58153155	27-12-90 15-05-90 12-09-83