

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 557**

51 Int. Cl.:

C22C 9/02 (2006.01)

C22C 9/06 (2006.01)

C22F 1/08 (2006.01)

F28F 21/08 (2006.01)

B23K 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2010 PCT/US2010/041313**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2011 WO11005926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2010 E 10797826 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2451604**

54 Título: **Aleación de cobre para tubo intercambiador de calor**

30 Prioridad:

10.07.2009 US 224671 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.01.2018

73 Titular/es:

**LUVATA FRANKLIN, INC. (100.0%)
4720 Bowling Green Road
Franklin KY 42134, US**

72 Inventor/es:

**FINNEY, PARKER M.;
IGNBERG, LARZ;
KAMF, ANDERS;
GOEBEL, TIM;
GONG, ERIC y
ROTTMAN, ED**

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

ES 2 649 557 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN**ALEACIÓN DE COBRE PARA TUBO INTERCAMBIADOR DE CALOR****5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a aleaciones de cobre y al uso de aleaciones de cobre en tubos para intercambiadores de calor. Específicamente, la invención se refiere a un tubo de aleación de cobre de alta resistencia que presenta una resistencia a la fractura por presión y propiedades de procesabilidad deseables. La aleación es adecuada para reducir el espesor, y por lo tanto, conserva material, para los intercambiadores de calor de aire acondicionado y refrigeración (ACR) existentes, y es adecuada para su uso en un intercambiador de calor que utiliza un medio de enfriamiento como el CO₂.

15 Antecedentes de la invención

Los intercambiadores de calor para aires acondicionados pueden ser contruidos con un tubo de cobre en forma de U doblado como una horquilla y aletas fabricadas de aluminio o de una placa de aleación de aluminio.

En consecuencia, un tubo de cobre utilizado para el intercambiador de calor del tipo anterior requiere propiedades adecuadas de conductividad, conformabilidad y soldadura a alta temperatura.

Los fluorocarbonos basados en HCFC (hidroclorofluorocarbono) han sido utilizados ampliamente para refrigerar medios utilizados para intercambiadores de calor tales como aires acondicionados. Sin embargo, el HCFC posee un gran potencial de agotamiento de la capa de ozono, por lo que se han seleccionado otros medios de refrigeración por razones medioambientales. Los "refrigerantes verdes", por ejemplo, el CO₂, el cual es un medio de refrigeración natural, se han utilizado para intercambiadores de calor.

La presión de condensación durante la operación debe aumentarse para usar CO₂ como medio de refrigeración para mantener el mismo rendimiento de transferencia de calor que los fluorocarbonos basados en HCFC. Por lo general, en un intercambiador de calor, las presiones a las que se utilizan estos medios de refrigeración (presión de un fluido que fluye en el tubo del intercambiador de calor) se maximizan en un condensador (enfriador de gas en CO₂). En este condensador o enfriador de gas, por ejemplo, R22 (un fluorocarbono basado en HCFC) tiene una presión de condensación de aproximadamente 1,8 MPa. Por otro lado, el medio de enfriamiento de CO₂ necesita tener una presión de condensación de aproximadamente 7 a 10 MPa (estado supercrítico). Por lo tanto, las presiones de funcionamiento de los nuevos medios de refrigeración aumentan en comparación con la presión de funcionamiento del medio de refrigeración convencional R22.

Debido al aumento de presión y a cierta pérdida de resistencia debido a la soldadura a alta temperatura en algunos procesos de formación de tubos, los materiales de cobre convencionales tienen que hacerse más gruesos, aumentando así el peso del tubo y, por lo tanto, los costes de material asociados con el tubo.

Las patentes JP52145327, JP1316431, JP52145328, JP4006234 y JP6094390 describen diversas aleaciones de cobre que comprenden níquel y/o estaño en amplios intervalos, en las que las aleaciones son adecuadas para su uso en, por ejemplo, tubos usados de intercambiadores de calor.

Lo que se necesita es un tubo intercambiador de calor que posea una alta resistencia a la tracción, excelente procesabilidad y buena conductividad térmica que sea adecuado para reducir el espesor de pared y, por lo tanto, los costes de material para intercambiadores de calor ACR y que sea adecuado para soportar solicitudes de alta presión con nuevos medios de enfriamiento "verdes" tales como el CO₂.

50 Breve resumen de la invención

La presente invención presenta una aleación de cobre, para su uso en tubos de intercambiadores de calor, que posee, por ejemplo, alta resistencia a la tracción, excelente procesabilidad y buena conductividad térmica. La invención está definida en las reivindicaciones.

La presente invención presenta tubos para aplicaciones de ACR como se define en las reivindicaciones que comprenden una composición de aleación de cobre que comprende en Cu, Ni, Sn, P e impurezas naturales adecuadas.

Breve descripción de los dibujos

60

Figura 1. Representación gráfica del valor relativo del metal por metro (pies) frente al precio del cobre para una aleación utilizada actualmente, C122, al espesor de pared convencional en

comparación con una aleación de la presente invención de CuNi(0,5)Sn(0,5) a un espesor de pared reducido.

Figura 2. Representación gráfica de la resistencia a la tracción y la conductividad para aleaciones probadas en función de los contenidos de Ni y Sn. El Sn tiene una mayor influencia en la resistencia y en la conductividad.

Figuras 3 (a)-(c). Representación gráfica de varias vistas de un tubo de acuerdo con una realización de la presente invención. La figura (a) es una vista en perspectiva; La Figura (b) es una sección transversal del tubo de (a) según se aprecia a lo largo de un eje longitudinal; y la Figura (c) es una sección transversal del tubo de (a) y (b) según representa a lo largo de un eje normal al eje longitudinal.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona una aleación de alta resistencia que puede, por ejemplo, reducir el espesor de la pared y por lo tanto reducir el coste asociado a la tubería de ACR existentes y/o proporcionar tubos de ACR capaces de soportar las presiones crecientes asociadas a los medios de enfriamiento tales como el CO₂. Por alta resistencia se entiende que la aleación y/o el tubo fabricado a partir de la aleación presenta al menos los niveles de resistencia a la tracción y/o presión de rotura y/o fallo por fatiga cíclica establecidos en este documento. La aleación de cobre puede proporcionar ahorros en materiales, costes, impacto ambiental y consumo de energía.

A fin de proporcionar una aleación de cobre para un tubo intercambiador de calor el cual, por ejemplo, puede ser utilizado con los medios de refrigeración tales como el CO₂, la aleación seleccionada debe tener propiedades apropiadas de los materiales y comportarse bien con respecto a la procesabilidad. Las propiedades importantes del material incluyen propiedades tales como, por ejemplo, presión/resistencia a la rotura, ductilidad, conductividad y fatiga cíclica. Las características de la aleación y/o el tubo descritos en este documento son deseables para que puedan soportar entornos de funcionamiento de ACR.

La alta resistencia a la tracción y la alta presión de rotura son propiedades deseables del tubo porque definen la presión operativa que un tubo puede soportar antes de romperse. Por ejemplo, cuanto mayor es la presión de rotura, más robusto es el diseño del tubo o para un mínimo de presión de rotura dado, la presente aleación permite un tubo de pared más delgada. Existe una correlación entre la resistencia a la tracción y la presión de rotura. La aleación y/o tubo que comprenden la aleación presenta, por ejemplo, una resistencia a la tracción del material de un mínimo de 262 MPa (38 ksi, kilo-libra por pulgada cuadrada). La resistencia a la tracción del material puede ser medida mediante métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, el protocolo de prueba ASTM E-8. En diversas realizaciones, la aleación y/o el tubo que comprenden la aleación presenta una resistencia a la tracción del material de 269, 276, 283 ó 290 MPa (39, 40, 41 ó 42 ksi).

La ductilidad de la aleación y/o un tubo fabricado de la aleación es una propiedad deseable porque, en una realización, los tubos deben doblarse 180 grados en horquillas sin fracturarse o arrugarse para usar en bobina. El alargamiento es un indicador de la ductilidad del material. La aleación y/o tubo que comprende la aleación tiene, por ejemplo, un alargamiento de un mínimo del 40%. El alargamiento puede ser medido mediante métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, el protocolo de prueba ASTM E-8. En diversas realizaciones, la aleación y/o el tubo que comprenden la aleación tienen un alargamiento mínimo del 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 ó 50%.

La conductividad es una propiedad deseable porque se relaciona con la capacidad de transferencia de calor y, por lo tanto, es un componente de la eficiencia de una bobina de ACR. Además, la conductividad puede ser importante para la formación de tubos. La aleación y/o el tubo que comprenden la aleación presentan, por ejemplo, una conductividad de un mínimo del 35% de IACS. La conductividad puede ser medida por métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, el protocolo de prueba ASTM E-1004. En diversas realizaciones, la aleación y/o el tubo que comprenden la aleación tienen una conductividad mínima del 36, 37, 38, 39, 40, 45, 50, 55, 60 ó 65% (IACS).

La aleación y/o el tubo presentan, por ejemplo, al menos la misma resistencia a la fatiga cíclica que la aleación actual en uso, por ejemplo, C122 como se muestra en la Tabla 2. Además, es deseable que la aleación y/o el tubo tengan, por ejemplo, al menos una resistencia equivalente contra uno o más tipos de corrosión (por ejemplo, corrosión galvánica y corrosión fórmicaria) como la aleación actual en uso, por ejemplo, C122.

En una realización, un tubo que comprende una aleación de la presente invención presenta una resistencia mejorada al ablandamiento (que puede ser importante para la soldadura a alta temperatura) y/o una resistencia a la fatiga incrementada con respecto a un tubo de cobre convencional, por ejemplo, un tubo fabricado de C122.

En una realización, un tubo representado en Figuras 3 (a)-(c) con espesor de pared reducido t (con respecto a un tubo que comprende una aleación convencional, por ejemplo, C122) que comprende la

- presente aleación posee una presión de rotura y/o fatiga cíclica igual o mejorada con respecto a un tubo que comprende una aleación convencional, por ejemplo, C122. Por ejemplo, el espesor de la pared del tubo de un tubo de la presente invención es minimizado con respecto a un tubo convencional, por ejemplo, un tubo C122, el cual reduce el coste total del material, y ambos tubos exhiben la misma presión de rotura. En diversas realizaciones, el espesor de la pared del tubo es al menos un 10, 15 ó 20% menor que un tubo C122, donde ambos tubos poseen la misma presión de rotura. La presión de rotura puede medirse por métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, prueba de resistencia CSA-C22.2, N.º 140.3, cláusula 6.1, UL 207, cláusula 13. La fatiga cíclica puede medirse por métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, prueba de resistencia CSA-C22.2, N.º 140.3, cláusula 6.4, prueba de fatiga, UL 207, cláusula 14.
- La aleación de la presente invención puede ser fabricada de acuerdo con métodos conocidos en la técnica. Durante el proceso de fabricación de la aleación y/o el proceso de formación del tubo, puede ser importante controlar la temperatura. El control de la temperatura puede ser importante para mantener los elementos en solución (evitando la precipitación) y controlar la granulosis. Por ejemplo, la conductividad puede aumentar y la formabilidad puede sufrir si es procesada incorrectamente.
- Por ejemplo, para mantener tanto la granulosis deseado como la formación de precipitados en la fabricación de aleaciones y/o procesos de formación de tubos, el tratamiento térmico en el proceso de producción tendrá lugar durante un corto período de tiempo de tal modo que la temperatura de la aleación y/o el tubo se encuentre entre 400-600°C con una aceleración ascendente y descendente rápida (por ejemplo, de 10 a 500°C/segundo) de la temperatura.
- El tubo fabricado de la aleación presenta una granulosis deseada, que es de 1 micrómetro a 50 micrómetros, incluidos todos los números enteros entre 1 micrómetro y 50 micrómetros. En otra realización, la granulosis es de 10 micrómetros a 25 micrómetros. En aún realización, la granulosis es de 10 micrómetros a 15 micrómetros. La granulosis puede medirse mediante métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, el protocolo de prueba ASTM E-112.
- Las composiciones de aleación de la presente invención incluyen lo siguiente donde las cantidades relativas de los componentes en la aleación se dan como porcentajes en peso. Los intervalos de porcentaje en peso incluyen todas las fracciones de un porcentaje (que incluyen, pero no se limitan a, décimas y centésimas de un porcentaje) dentro de los intervalos establecidos.
- La composición comprende en cobre, níquel, estaño, fósforo e impurezas. El níquel está presente en el intervalo del 0,3% al 0,7%; el estaño en el intervalo del 0,3% al 0,7%; el fósforo en el intervalo del 0,01% al 0,07%; y el resto es cobre e impurezas. En una realización, la composición de la aleación es CuNi(0,5)Sn(0,5)P(0,020).
- Las impurezas pueden ser, por ejemplo, de origen natural u ocurrir como resultado del proceso. Los ejemplos de impurezas incluyen, por ejemplo, zinc, hierro y plomo. Las impurezas pueden ser como máximo del 0,6%. En otras diversas realizaciones, las impurezas pueden ser como máximo del 0,5, 0,45, 0,3, 0,2 ó 0,1%.
- El fósforo está presente en el intervalo del 0,01% al 0,07%, y más específicamente en el intervalo del 0,015% al 0,030%, o al 0,02%. Sin pretender imponer ninguna teoría particular, se considera que la inclusión de una cantidad apropiada de fósforo en la aleación aumenta la soldabilidad de la aleación al afectar las características de flujo y el contenido de oxígeno del metal, mientras que la adición de demasiado fósforo da lugar a una estructura de grano pobre y precipitados no deseados.
- La composición de la aleación consiste en Cu, Ni, Sn, P e impurezas en los intervalos antes mencionados.
- La aleación de la presente invención puede producirse para su uso mediante diversos procesos tales como fundición y laminación, extrusión o laminación y soldadura. El requisito de procesamiento incluye, por ejemplo, soldabilidad. La soldadura a alta temperatura ocurre cuando los tubos son conectados como se describe a continuación.
- En general, en el proceso de laminación y soldadura, la aleación se moldea en barras, el rodillo se reduce a calibre fino, se trata con calor, se corta a medida, se estampa, se conforma en tubo, se suelda, se temple y se envasa. Generalmente, en el proceso de fundición y laminación, la aleación se vierte en un tubo "madre", se estira en tamaño, se temple, se mecaniza para producir surcos interiores, se dimensiona, se temple y se envasa. Generalmente, en el proceso de extrusión, la aleación es moldeada en un lingote sólido, se recalienta, se prensa por extrusión, se estira y se ranura hasta las dimensiones finales, se temple y se envasa.
- En un aspecto, la presente invención proporciona tubos como se define en las reivindicaciones los cuales son de 2,5 mm (0,100 pulgadas) a 25 mm (1 pulgada) de diámetro exterior, incluidas todas las fracciones de una pulgada entre 2,5 mm (0,100 pulgadas) y 25 mm (1 pulgada), y tienen un espesor de pared de 0,10 mm (0,004 pulgada) a 1,0 mm (0,040 pulgada) incluyendo todas las fracciones de una pulgada entre 0,10 mm (0,004 pulgada) y 1,0 mm (0,040 pulgada). Una ventaja de la presente invención es que se pueden usar tubos con paredes más delgadas en aplicaciones de ACR. Esto da

lugar a costes de materiales reducidos (véase Figura 1)

Los tubos son usados en aplicaciones de ACR. Es deseable que los tubos tengan una conductividad (por ejemplo, para que los tubos puedan unirse por soldadura) y conformabilidad suficiente (por ejemplo, capacidad de conformarse, por ejemplo, doblarse, después de la formación del tubo). También, es deseable que los tubos tengan propiedades tales como que el tubo pueda tener un acrecentamiento de la ranura interna.

Un ejemplo de un proceso adecuado para la aleación de la presente invención es una bobina de intercambiador de calor que presenta tubos formados con un proceso de laminación y soldadura. En una etapa inicial, la aleación de cobre de la presente invención es vertida en planchas seguidas de laminado en caliente y frío en tiras planas. Las tiras laminadas en frío son templadas suavemente. Las tiras de aleación de cobre templado suavemente se conforman luego en tubos intercambiadores de calor por medio de un proceso continuo de formación de laminación y soldadura. Antes del proceso de formación de la laminación y soldadura, los tubos pueden estar provistos de acrecentamientos internos tales como ranuras o nervaduras en la pared interior del tubo, como será evidente para los expertos en la técnica. Los tubos están formados en un proceso continuo de laminación y soldadura y la salida puede enrollarse en una bobina grande. La bobina grande puede entonces ser movida a otra área donde la bobina es cortada en secciones más pequeñas y ser formadas en U o en forma de horquilla.

Con el fin de construir un intercambiador de calor, la horquilla es enhebrada en orificios pasantes de aletas de aluminio y es insertada en una plantilla en el tubo de cobre en forma de U para expandir el tubo, uniéndolo de modo tirante el tubo de cobre y la aleta de aluminio entre sí. Luego se expande el extremo abierto del tubo de cobre en forma de U y se inserta una horquilla más corta doblada de forma similar en forma de U en el extremo expandido. El tubo de cobre doblado es soldado a alta temperatura al extremo abierto expandido usando una aleación de soldadura a alta temperatura que es conectada de ese modo a una horquilla adyacente para crear un intercambiador de calor.

El siguiente ejemplo se presenta para describir mejor la presente invención y no pretende ser, de modo alguno, limitativo.

Ejemplo

Se produjeron aleaciones de cobre con diferentes contenidos de Ni y Sn a escala piloto y se probaron las propiedades mecánicas y físicas, véase la Tabla 1.

Los resultados fueron representados frente a la cantidad de Ni o Sn, véase Figura 2. Todas las aleaciones analizadas cumplen con una conductividad mínima deseada del 35% de IACS. Las propiedades mecánicas de una resistencia mínima a la tracción de 262 MPa (38 ksi) se logran para todas las aleaciones analizadas. Con el fin de alcanzar la resistencia y la conductividad deseadas, la composición analizada contuvo del 0,2% al 1,0% en peso para ambos el Ni y el Sn.

Se produjo el material de una composición de aleación B del 0,5% de Ni, 0,5% de Sn y 0,020% de P, denominado CuNi(0,5)Sn(0,5) a escala de producción completa y se formó en tubos utilizando el método de laminación y soldadura. Los tubos fueron producidos con el espesor de pared convencional (por ejemplo, 0,300 mm (0,0118 pulgadas)) y con un 13% menos de espesor de pared. Las propiedades mecánicas de los tubos se probaron usando la norma ASTM y UL (por ejemplo, protocolos de prueba de UL y se compararon con tubos fabricados de aleación de cobre C12200 "de uso actual" con un espesor de pared convencional. Los resultados son mostrados en la Tabla 2. La aleación de la invención CuNi(0,5)Sn(0,5) tiene mayor resistencia y mayor presión de rotura al espesor de pared convencional. Para tubos producidos con espesor de pared reducido la presión de rotura para una aleación de la presente invención (CuNi(0,5)Sn(0,5)) es aún mayor en comparación con C122 con un espesor de pared convencional.

Tabla 1. Propiedades mecánicas y conductividad para aleaciones probadas con diferentes contenidos de Ni y Sn.

Aleación n.º	Ni (%)	Sn (%)	P (%)	RT Paralelo (MPa (ksi))	E Paralelo (%)	RT transversal (MPa (ksi))	E transversal (%)	Conductividad eléctrica (% de IACS)
A	0,2	0,2	0,026	272 (39,4)	48,0	262 (38,0)	47,9	65

Aleación n.º	Ni (%)	Sn (%)	P (%)	RT Paralelo (MPa (ksi))	E Paralelo (%)	RT transversal (MPa (ksi))	E transversal (%)	Conductividad eléctrica (% de IACS)
B	0,5	0,5	0,020	283 (41,1)	44,2	282 (40,9)	46,7	51
C	1,0	0,5	0,028	291 (42,2)	44,1	291 (42,2)	46,3	42
D	0,8	1,2	0,025	321 (46,6)	46,3	317 (46,0)	47,9	35
E	1,7	1,2	0,020	345 (50,0)	43,0	-	-	35

Tabla 2. Propiedades mecánicas de los tubos fabricados con una aleación de la invención (CuNi0,5Sn0,5) en comparación con la aleación convencional actual C12200 (Cu-DHP).

Aleación	Espesor de la pared del tubo	Tamaño de grano (mm)	Resistencia a la tracción (MPa (ksi))	Alargamiento (%)	Presión de rotura (MPa (psi))	Conductividad (% de IACS)	Fatiga cíclica
CuNi0,5Sn0,5	Convencional	0,015	274 (39,7)	46	16,9 (2450)	52	Pasa
CuNi0,5Sn0,5	87% del convencional	0,015	274 (39,7)	50	13,7 (1980)	52	Pasa
C12200	Convencional	0,020	239 (34,7)	47	13,4 (1950)	83	Pasa

REIVINDICACIONES

1. Un tubo de ACR para su uso en un intercambiador de calor de aire acondicionado y refrigeración (ACR), en el cual el tubo comprende una aleación de cobre que consistente en:
5 a) níquel del 0,3% al 0,7% en peso;
 b) estaño del 0,3% al 0,7% en peso; y
 c) fósforo del 0,01% al 0,07% en peso,
 en el cual el resto de la aleación es cobre y las impurezas naturales están presentes en un
10 máximo del 0,6% en peso;
la aleación presenta una granulosidad de 1 micrómetro a 50 micrómetros; y el tubo presenta un
espesor de pared de 0,10 mm (0,004 pulgadas) a 1,0 mm (0,040 pulgadas).
2. El tubo de ACR de la reivindicación 1, en el que el tubo comprende una aleación de cobre que
15 consistente en:
 a) níquel del 0,3% al 0,7% en peso;
 b) estaño del 0,3% al 0,7% en peso; y
 c) fósforo del 0,01% al 0,07% en peso,
 en el cual el resto de la aleación es cobre;
20 la aleación presenta una granulosidad de 1 micrómetro a 50 micrómetros; y el tubo presenta un
espesor de pared de 0,10 mm (0,004 pulgadas) a 1,0 mm (0,040 pulgadas).
3. El tubo de ACR de la reivindicación 1 ó 2, en el que el níquel está presente al 0,5% en peso, y en el
que el estaño está presente al 0,5% en peso.
- 25 4. El tubo de ACR de la reivindicación 1 ó 2, en el que el fósforo está presente en la aleación al
0,020% en peso.
5. El tubo de ACR de la reivindicación 1 ó 2, en el que la aleación presenta una granulosidad de 10
30 micrómetros a 25 micrómetros.
6. El tubo de ACR de la reivindicación 1 ó 2, en el que el tubo presenta un diámetro exterior de 2,5 mm
(0,100 pulgadas) a 25 mm (1 pulgada).

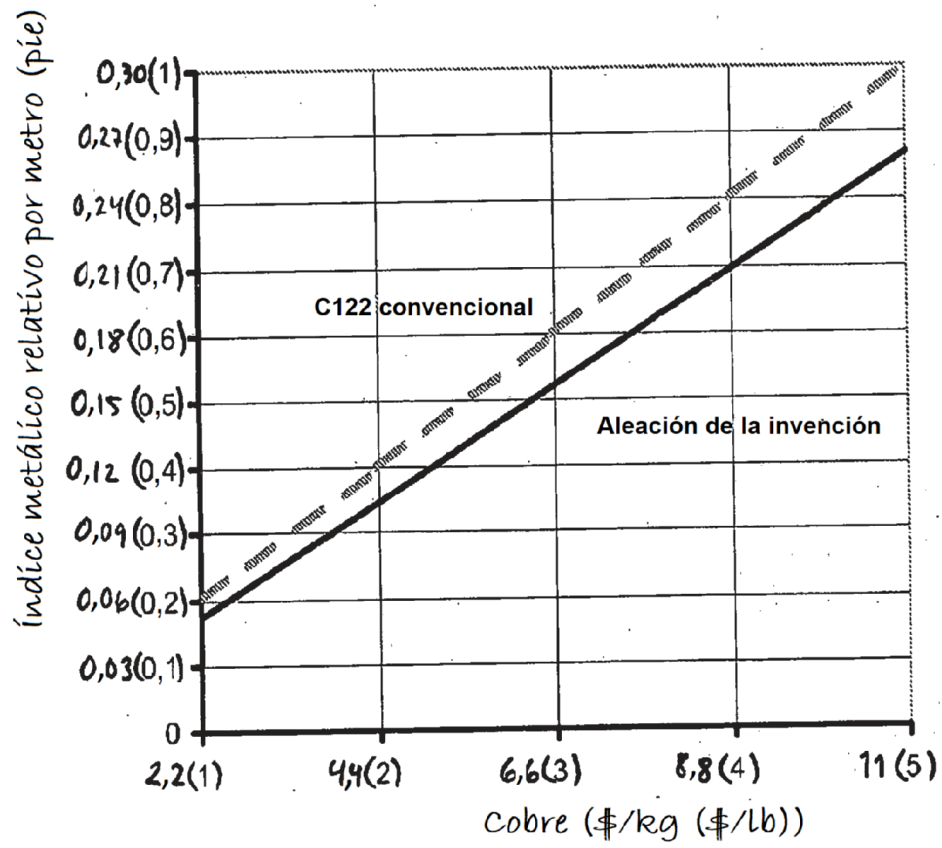


Figura 1

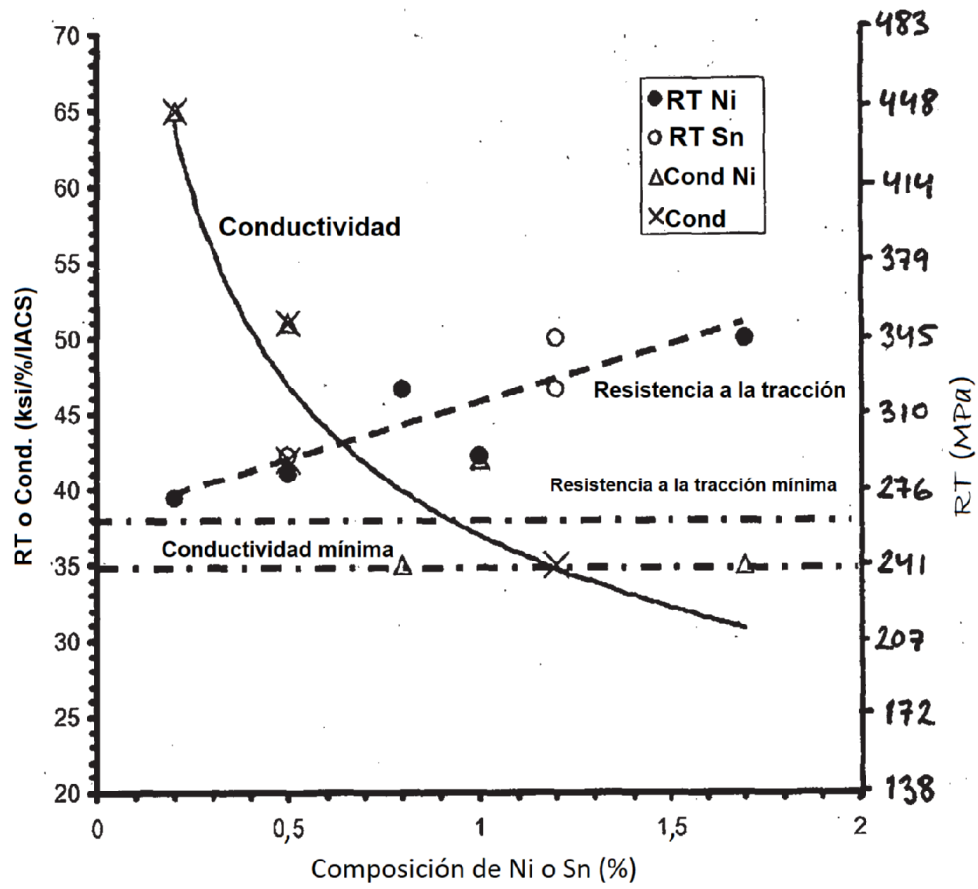


Figura 2

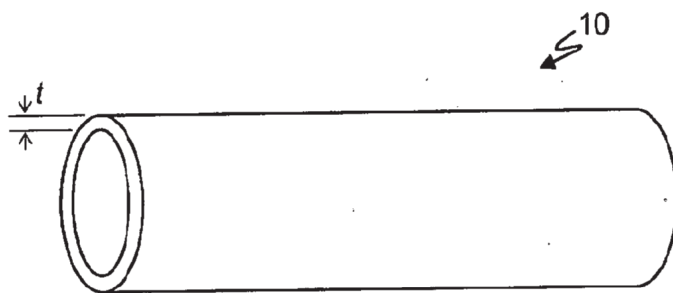


Figura 3(a)

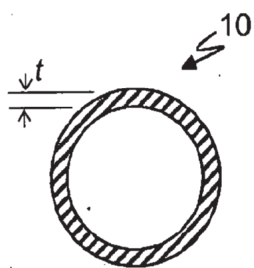


Figura 3(b)

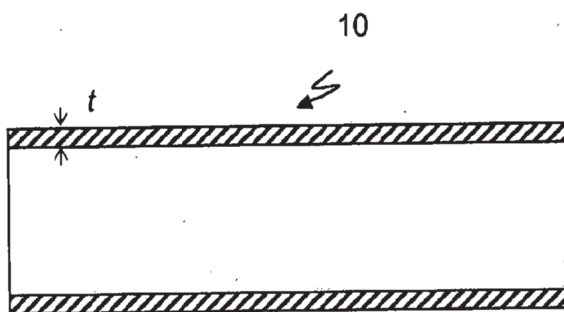


Figura 3(c)

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 52145327 B [0007]
- JP 1316431 A [0007]
- JP 52145328 B [0007]
- JP 4006234 B [0007]
- JP 6094390 B [0007]