


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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 253/30, 255/23, C09J 4/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/33708 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. December 1995 (14.12.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/02049 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1995 (30.05.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 19 740.3 6. Juni 1994 (06.06.94) DE	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, SG, 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>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GOLOLOBOV, Yuri [RU/RU]; ul. Vavilov, 28, V-334 GSP-1, Moscow, 117813 (RU). GRUBER, Werner [DE/DE]; Franz-Karl-Kremer-Strasse 7, D-41352 Korschenbroich (DE). NICOLAISEN, Christian [DE/DE]; Paul-Ehrlich-Strasse 13, D-30952 Ronnenberg (DE).		
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING BISCYANOACRYLATES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BISCYANOACRYLATEN (57) Abstract Biscyanoacrylates in solution are prepared by reacting 2-cyanoacrylic acids or their alkyl esters with diols in the presence of sulfonic acids as catalysts. The reaction mixture is processed by substituting an aliphatic solvent for the aromatic solvent and is then subjected twice to fractional crystallisation. The thus obtained biscyanoacrylates are very pure. They are therefore useful for producing storage stable cyanoacrylate adhesives. Their admixture increases the thermal resistance of the adhesives, which is particularly important in the case of electric and electronic components.		
(57) Zusammenfassung Die Biscyanoacrylate werden durch Reaktion von 2-Cyanoacrylsäure oder deren Alkylester mit Diolen in Gegenwart von Sulfonsäuren als Katalysator in Lösung erhalten. Das Reaktionsgemisch wird durch Austausch des aromatischen Lösungsmittels gegen ein aliphatisches Lösungsmittel sowie durch eine nachfolgende zweimalige fraktionierte Kristallisation aufgearbeitet. Die erhaltenen Biscyanoacrylate zeichnen sich durch eine hohe Reinheit aus. Daher können sie zur Herstellung von lagerstabilen Cyanoacrylatklebstoffen verwendet werden. Ihr Zusatz erhöht die Wärmebeständigkeit, was insbesondere bei elektrischen und elektronischen Bauteilen von Bedeutung ist.		

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

"Verfahren zur Herstellung von Biscyanoacrylaten"

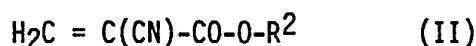
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Biscyanoacrylaten und deren Verwendung in Cyanoacrylat-Klebstoffen.

Biscyanoacrylate und ihre Herstellung sind seit langem bekannt. Zumindest gibt es folgende zwei Herstellungsmethoden:

- Bei der Knoevenagel-Kondensation werden Formaldehyd und Biscyanoacetate umgesetzt. Dabei entsteht ein vernetztes Polymer, welches kaum noch thermisch depolymerisiert werden kann.
- In der Retro-Diels-Alder-Reaktion wird zunächst ein monofunktionelles Cyanoacrylat mit Dienen blockiert. Das blockierte monofunktionelle Cyanoacrylat wird zur freien Säure verseift. Aus dem entsprechenden Säurechlorid wird mit einem Diol dann der Ester hergestellt. Nach dem Austausch des Biscyanoacrylates gegen Maleinsäureanhydrid wird schließlich nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol das reine Biscyanoacrylat erhalten. Dieser Herstellungsweg umfaßt also 5 Stufen und ist daher unwirtschaftlich.

Es besteht daher ein Bedarf nach einem einfachen Herstellungsweg für reines Biscyanoacrylat.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Umesterung von Monocyanoacrylaten mit Diolen sowie der anschließenden Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch fraktionierte Kristallisation. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Biscyanoacrylaten besteht also darin, daß man 2-Cyanoacrylsäure oder deren Alkylester der allgemeinen Formel

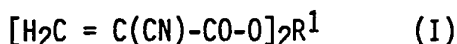


- 2 -

worin R^2 ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist, mit Diolen der allgemeinen Formel



wobei R^1 ein verzweigter oder unverzweigter zweiwertiger Alkan-Rest mit 2 bis 18 C-Atomen ist, der auch noch Heteroatome wie Halogene und Sauerstoff oder aliphatische oder aromatische Ringe enthalten kann, zu Biscyanoacrylate der allgemeinen Formel



umestert und dann das Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kristallisation reinigt.

Ein Ausgangsprodukt ist also die monofunktionelle Cyanoacrylsäure oder deren Alkylester gemäß der Formel II. Der Alkylrest ist so zu wählen, daß der entstehende Alkohol leicht entfernt werden kann. Die dazu geeigneten Möglichkeiten sind dem Fachmann aus der allgemeinen Umesterungsreaktion bekannt. Vorzugsweise wird der Alkohol destillativ entfernt. Daher ist R^2 ein verzweigter oder unverzweigter Alkoholrest mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise mit einem oder zwei C-Atomen. Der monofunktionelle Cyanoacrylsäureester ist wie üblich stabilisiert.

Bei den Diolen handelt es sich um zweiwertige primäre oder sekundäre Alkohole, vorzugsweise um primäre Alkohole. Die Hydroxylgruppen können zueinander in beliebiger Stellung stehen, vorzugsweise jedoch in Alpha/Omega-Stellung. Die Diole enthalten 2 bis 18 C-Atome, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atome. Sie können linear, verzweigt oder zyklisch angeordnet sein. Der aliphatische Rest kann auch eine aromatische Gruppe enthalten oder neben den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen auch noch Heteroatome, wie z.B. Chlor- oder Sauerstoff-Atome, vorzugsweise in Form von Polyethylen- oder Polypropylenglykoleinheiten. Als konkrete Diole seien genannt: Hexandiol, Octandiol, Dekandiol und Dodecandiol.

Der Cyanoacrylsäureester wird im Überschuß eingesetzt. Das molare Verhältnis von monofunktionellem Cyanoacrylsäureester zum Diol beträgt also

- 3 -

mindestens 2,0 : 1,0, vorzugsweise jedoch 2,5 : 1,0, insbesondere 2,2 : 1,0.

Die Umesterung wird durch starke Säuren katalysiert, insbesondere durch Sulfonsäuren, vorzugsweise durch aromatische Sulfonsäuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure. Aber auch Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure sowie saure Ionenaustauscher sind möglich. Die Konzentration des Umesterungskatalysators sollte zwischen 1 und 20 Gew.-% liegen, bezogen auf das monofunktionelle Cyanoacrylat.

Die Umesterung erfolgt - wie auch sonst üblich - in Lösung. Als Lösungsmittel dienen Aromaten und Halogenkohlenwasserstoffe. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Toluol und Xylol. Die Konzentration der Lösung liegt im Bereich von 10 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 20 %.

Der entstehende einwertige Alkohol bzw. das entstehende Wasser werden auf bekannte Art und Weise entfernt, vorzugsweise mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Der Umsatz der Umesterung wird kontrolliert z.B. anhand von NMR-Spektren. Wie auch sonst dauert die Reaktion mehrere Stunden. Im Falle von Toluol als Lösungsmittel und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator ist die Reaktion nach 10 bis 15 Stunden beendet, d.h. es scheidet sich kein Alkohol mehr ab.

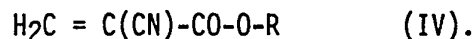
Sehr wichtig ist nun die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Im Falle von sauren Ionenaustauschern als Katalysator können diese einfach abfiltriert werden. Im Falle von löslichen Sulfonsäuren als Katalysator z.B. von p-Toluolsulfonsäure wird diese durch Lösungsmittelsubstitution abgetrennt: Toluol wird gegen eine Mischung aus Hexan, Heptan oder Dekan ersetzt. Nach zweimaliger fraktionierter Kristallisation erhält man reines Biscyanoacrylat. Die Reinheit beträgt nach NMR-Spektren mehr als 99 %.

Das erhaltene Biscyanoacrylat ist mit den üblichen Stabilisatoren und in den üblichen Konzentrationen lagerstabil, d.h. es verändert bei 20 °C innerhalb von 6 Monaten seinen Schmelzpunkt praktisch nicht.

Die erhaltenen Biscyanoacrylate polymerisieren aber in Gegenwart von Basen sehr schnell. Wie bei den monofunktionellen Cyanoacrylaten reichen Spuren von Wasser bereits aus. Es entsteht dann ein dreidimensional vernetztes Polymer mit relativ guten thermischen Eigenschaften.

Vorzugsweise wird es daher in bekannten Cyanoacrylat-Klebstoffen mitverwendet und zwar in einer Menge von 1 bis 50, vorzugsweise von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Klebstoff insgesamt.

Die bekannten Cyanoacrylatklebstoffe enthalten als Hauptkomponente 2-Cyanoacrylsäureester der allgemeinen Formel



In ihr ist R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl-, Aaryl- oder Haloalkylgruppe, insbesondere eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Allyl-, Methallyl-, Crotyl-, Propargyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cresyl-, 2-Chlorethyl-, 3-Chlorpropyl-, 2-Chlorbutyl-, Trifluorethyl-, 2-Methoxyethyl-, 3-Methoxybutyl- und 2-Ethoxyethylgruppe. Die vorgenannten Cyanoacrylate sind dem Klebstofffachmann bekannt, vgl. Ullmanns's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Bd. A1, S. 240, Verlag Chemie Weinheim (1985) sowie US-PS 3 254 111 und PS-PS 3 654 340. Bevorzugte Monomere sind die Allyl-, Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butyl-Ester der 2-Cyanoacrylsäure.

Der Klebstoff kann Additive enthalten z.B. Weichmacher, Verdicker, Stabilisatoren, Aktivatoren, Farbstoffe usw.

Der erfindungsgemäße neue Cyanoacrylatklebstoff eignet sich besonders für Verklebungen mit hohen thermischen Anforderungen z.B. zum Verkleben von elektrischen und elektronischen Bauteilen.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert:

I. Herstellung von Biscyanoacrylaten

Im Rahmen des vorbeschriebenen allgemeinen Herstellungsverfahrens wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Ausgangsprodukte in 1 Kg Toluol mit p-Toluol-Sulfonsäure als Katalysator umgesetzt. Nach 6 Stunden war die Umesterung beendet. Das Toluol wurde nun durch Hexan ersetzt. Nach zweimaliger fraktionierter Kristallisation wurden die entsprechenden Biscyanoacrylate mit denen in der Tabelle angegebenen Schmelzpunkten erhalten.

Tabelle 1

lfd. Nr.	Ausgangsprodukte	a) 1,0 : 0,5 Ansatz g	b) 1,2 : 0,4 Ansatz g	Schmelzpunkt °C
1.	Cyanacrylsäuremethylester 1,6-Hexandiol	65,96 35,05	69,99 27,68	59-60
2.	Cyanacrylsäuremethylester 1,8-Octandiol	60,92 40,08	65,24 35,76	65-67
3.	Cyanacrylsäuremethylester 1,10-Decandiol	56,63 44,38	61,10 39,91	74-75
4.	Cyanacrylsäuremethylester 1,12-Dodecandiol	52,89 48,12	57,45 43,56	79-80

II. Verwendung der Biscyanoacrylate in Cyanoacrylaten-Klebstoffen

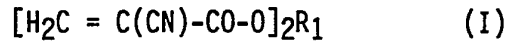
Auf die gereinigten (gestrahlten) Aluminium- oder Stahl-Bleche wurden einige Tropfen des Cyanoacrylatklebstoffes auf der Basis von Cyanoacrylsäureethylester mit den angegebenen Zusätzen an Biscyanoacrylaten gegeben und bei 20 °C in 24 Stunden ausgehärtet. Danach wurden die verklebten Bleche bei 20, 100 und 150 °C 3 Tage gelagert und bei diesen Temperaturen auf Festigkeit geprüft.

Tabelle 2: Zugscherfestigkeit (m N/mm²)

Ifd. Nr.	Biscyanoacrylate		Substrat	Zugscherfestigkeit		
	Art	Menge [%]		20 °C	100 °C	150 °C
1 a)	-	0	Stahl		5	3
b)	-	0	Al		6	2
2	Hexandiol- Biscyanoacrylat	5	Stahl	21	18	12
3	Octandiol	10	Al	18	16	10

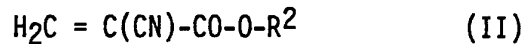
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Biscyanoacrylaten der allgemeinen Formel



wobei R^1 ein verzweigter oder unverzweigter zweiwertiger Alkan-Rest mit 2 bis 18 C-Atomen ist, der auch noch Heteroatome wie Halogen und Sauerstoff sowie aliphatischen oder aromatische Ringe enthalten kann, durch

- a) Umesterung der 2-Cyanoacrylsäure oder deren Alkylester der allgemeinen Formel



wobei R_2 ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist, mit Diolen der allgemeinen Formel



und

- b) Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch fraktionierte Kristallisation.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Umesterung in Gegenwart von Sulfonsäuren, insbesondere Toluolsulfonsäure in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das monofunktionelle Cyanoacrylat.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Toluol oder Xylol als Lösungsmittel für die Umesterung und Hexan, Heptan oder Dekan für die fraktionierte Kristallisation.
4. Lagerstabiler Cyanoacrylat-Klebstoff mit Biscyanoacrylaten gemäß Formel I, insbesondere mit 1 bis 50 Gew.-% an Biscyanoacrylaten.
5. Cyanoacrylat-Klebstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 6, 8, 10 oder 12 C-Atome enthält.

- 8 -

6. Cyanoacrylat-Klebstoff nach Anspruch 4 oder 5 zum Verkleben von elektrischen und elektronischen Bauteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/02049

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 8046, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-82239C & SU,A,726 086 (HETEROORG. CPDS AS USSR) see abstract <p style="text-align: center;">---</p>	1-5
X	US,A,3 975 422 (CARL J. BUCK) 17 August 1976 see column 24, line 59 - line 64 see column 25, line 14 - line 52; tables I,II <p style="text-align: center;">---</p>	4,5
A	DE,A,17 64 554 (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES) 26 August 1971 see page 3, line 27 - page 4, line 5; claim 7 <p style="text-align: center;">---</p>	6
A,P	WO,A,94 15907 (EUROTAX) 21 July 1994 <p style="text-align: center;">-----</p>	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 95/02049
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2231561	17-01-74	NONE	
US-A-3975422	17-08-76	US-A- 4013703	22-03-77
		US-A- 4003942	18-01-77
		US-A- 4012402	15-03-77
DE-A-1764554	26-08-71	CH-A- 483724	31-12-69
		FR-A- 1572077	20-06-69
		GB-A- 1206759	30-09-70
		NL-A- 6810225	22-01-69
WO-A-9415907	21-07-94	AU-B- 5714294	15-08-94
		AU-B- 5714194	15-08-94
		WO-A- 9415590	21-07-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02049

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C07C253/30 C07C255/23 C09J4/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

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.
Y	RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, Bd.42, Nr.5, 1993 Seite 961 YU. GOLOBOV 'A novel approach to the synthesis of bis(2-cyanoacrylates)' siehe das ganze Dokument ---	1,2
Y	DE,A,22 31 561 (KORES HOLDING ZUG AG) 17. Januar 1974 siehe Seite 1, Zeile 1 - Zeile 4; Seite 5, Zeile 15 - Zeile 19; Seite 10, Zeile 1 - Zeile 6	1,2
A	siehe Ansprüche; Beispiel 1 ---	
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. September 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27. 09. 95

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

Seufert, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 8046, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-82239C & SU,A,726 086 (HETEROORG. CPDS AS USSR) siehe Zusammenfassung ---	1-5
X	US,A,3 975 422 (CARL J. BUCK) 17. August 1976 siehe Spalte 24, Zeile 59 - Zeile 64 siehe Spalte 25, Zeile 14 - Zeile 52; Tabellen I,II ---	4,5
A	DE,A,17 64 554 (DEUTSCHE ITT INDUSTRIES) 26. August 1971 siehe Seite 3, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 5; Anspruch 7 ---	6
A,P	WO,A,94 15907 (EUROTAX) 21. Juli 1994 -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/02049

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2231561	17-01-74	KEINE	
US-A-3975422	17-08-76	US-A- 4013703	22-03-77
		US-A- 4003942	18-01-77
		US-A- 4012402	15-03-77
DE-A-1764554	26-08-71	CH-A- 483724	31-12-69
		FR-A- 1572077	20-06-69
		GB-A- 1206759	30-09-70
		NL-A- 6810225	22-01-69
WO-A-9415907	21-07-94	AU-B- 5714294	15-08-94
		AU-B- 5714194	15-08-94
		WO-A- 9415590	21-07-94