

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2002 (24.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/06155 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C01B 15/043**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08052

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2001 (12.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 35 287.1 18. Juli 2000 (18.07.2000) DE

(71) Anmelder: **SOLVAY INTEROX GMBH** [DE/DE];
Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(72) Erfinder: **DÖTSCH, Werner**; Oberlöh 36, 53545 Linz a.
Rhein (DE). **WASEM, Gabriele**; Auf der Held 8, 53547
Hausen (DE).

(74) Anwalt: **LAUER, Dieter**; Solvay Pharmaceuticals GmbH,
Hans-Böckler-Allee 20, 30173 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COATED METAL PEROXIDES

(54) Bezeichnung: GECOATETE METALLPEROXIDE

(57) Abstract: The invention relates to coated metal peroxides, to their production and to their use. According to the invention, the metal peroxides are coated with silicon compounds selected from the group comprised of silicate, hydrogen polysiloxane, siloxane, a silicon resin emulsion, a silane/siloxane emulsion, a silane/siloxane mixture, a silicon microemulsion concentrate, and of a silicic acid ester mixture.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf gecoatete Metallperoxide, deren Herstellung und Verwendung. Erfindungsgemäss werden die Metallperoxide mit Siliconverbindungen aus der Gruppe Siliconat, Wasserstoff-Polysiloxan, Siloxan, Siliconharzemulsion, Silan/Siloxan-Emulsion, Silan/Siloxan-Gemisch, Silicon-Microemulsionskonzentrat, Kieselsäureestergemisch, gecoatet.



WO 02/06155 A1

Gecoatete Metallperoxide

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf gecoatete Metallperoxide, deren Herstellung und Verwendung.

Metallperoxide, insbesondere Magnesium-, Zink- und Calciumperoxid oder Mischperoxide, sind im Stand der Technik bekannt und werden als Sauerstoffdonatoren in vielfältigen Anwendungen eingesetzt. So werden Erdalkaliperoxide für medizinische und pharmazeutische Zwecke sowie in der Kosmetik eingesetzt. Weiterhin ist der Einsatz der Peroxide in Zahnpasten, zur Brotherstellung oder Saatgutaufbereitung bekannt. Auch in der Abwassertechnik oder Bodensanierung macht man sich die Möglichkeit der langsamen Sauerstoffabgabe von Peroxidverbindungen zunutze.

Alkali- und Erdalkaliperoxide werden im allgemeinen hergestellt, indem man aus wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen ihrer Salze, Oxide oder Hydroxide durch Umsetzung mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung peroxidhaltige Reaktionsmischungen herstellt und diese trocknet.

Gemäß DE 29 18 137 wird eine konzentrierte Alkali- oder Erdalkalioxid- oder -hydroxid-Suspension mit wäßriger Wasserstoffperoxidlösung zur Reaktion gebracht und anschließend einer Sprühtrocknung unterworfen.

Aus DE 30 25 682 ist bekannt, ein festes, wasserfreies oder hydratisiertes Oxid oder Hydroxid in einer Intensivmischapparatur direkt mit Wasserstoffperoxid umzusetzen und das Reaktionsprodukt in einem Kurzzeittrockner zu trocknen.

DE 196 50 686 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von homogenen Ca/Mg-Peroxiden durch Umsetzung einer wäßrigen Suspension von Calciumhydroxid und Magnesiumoxid und/oder Magnesiumhydroxid mit einer Wasserstoffperoxidlösung und anschließender Trocknung des gebildeten Calcium/Magnesium-Peroxid.

Es ist ebenfalls bekannt, die langsame Freisetzung des Sauerstoffs durch Coating der Peroxide weiter zu verzögern.

Gemäß US-PS 4,293,426 werden Calciumperoxidpartikel in Gegenwart von wasserunlöslichen Verbindungen granuliert. Als wasserunlösliche Verbindungen werden hier organische Polymere oder anorganische Verbindungen eingesetzt. Diese Verbindungen haben eine Wasserlöslichkeit von weniger als 1 % und einen Schmelzpunkt von mindestens 50 °C. In an sich bekannter Weise erfolgt hier die Beschichtung der Peroxidpartikel während des Granulierprozesses.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Metallperoxide bereitzustellen, die im feuchten Medium stabil sind, wodurch deren Sauerstofffreisetzung stark verzögert wird.

Die Aufgabe wird durch Hydrophobierung der Metallperoxidpartikel gelöst, indem eine Metallperoxidsuspension vor der Trocknung mit einem geeigneten Coatingmittel versetzt wird.

Die Metallperoxidsuspension wird analog den in DE 29 18 137, DE 30 25 682 und DE 196 50 686 beschriebenen Verfahren durch Umsetzung der entsprechenden Metalloxide und/oder -hydroxide mit Wasserstoffperoxid hergestellt. In die so gebildete peroxidhaltige Suspension wird das Coatingmittel direkt eingemischt. Die mit dem Coatingmittel beaufschlagte Peroxidsuspension wird in einem Kurzzeittrockner, z. B. Sprühtrockner, getrocknet. Im Gegensatz zu US-PS 4,293,426 ist somit gewährleistet, daß die Korngröße

der Metallperoxide erhalten bleibt. Es bilden sich keine Agglomerate. Das Coatingmittel umschließt direkt die Primärkörner. Als Coatingmittel im Sinne der Erfindung sind Siliconverbindungen aus der Gruppe Siliconate, Wasserstoff/Poly-siloxane/Emulsionen, Siloxane, Siloxane auf Trägermaterial, Siliconharzemulsionen, Silan/Siloxan-Gemische, Silicon-Microemulsionskonzentrate, Kieselsäureestergemisch, geeignet. Erfindungsgemäß werden in die Metallperoxidsuspension bis 10 Gew.-% (bezogen auf Feststoff) Coatingmittel unter Rühren eingebracht.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Silicon-Microemulsionskonzentrat auf Silan/Siloxanbasis als Coatingmittel verwendet.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird Silicon-Microemulsionskonzentrat auf Silan/Siloxanbasis unter Rühren in einer Menge bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Festprodukt, in die Metallperoxidsuspension eingetragen.

Als Silicon-Microemulsionskonzentrat auf Silan/Siloxanbasis wird ein wasserverdünnbares Silan/Siloxan-Kunstharzgemisch, vorzugsweise ein Alkylsiliconharz mit Alkoxygruppen, insbesondere ein teilneutralisiertes aminofunktionelles Polydimethylsiloxan verstanden.

Als Metallsalze werden vorzugsweise Erdalkalioxide und Erdalkalihydroxide, insbesondere Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid, Magnesiumoxid bzw. Magnesiumhydroxid, eingesetzt. Zinkoxid ist ebenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Peroxide geeignet.

Gegebenenfalls können der Metallperoxidlösung zusätzlich geringe Mengen der bei der Herstellung anorganischen Persauerstoffverbindungen üblichen Additive und/oder Stabilisatoren zugesetzt werden.

Solche Additive sind z. B. Wasserglas bzw. übliche Aktivsauerstoffstabilisatoren wie z. B. handelsübliche Phosphonsäuren und deren Salze.

Die erfindungsgemäß gecoateten hydrophobierten Metallperoxide werden in an sich üblicher Weise durch Verdampfung des Wassers bei gleichzeitiger Trocknung des Reaktionsproduktes in einem Kurzzeittrockner, insbesondere in einem Sprühtrockner oder in einem Spin-Flash-Trockner, getrocknet.

Die gecoateten hydrophobierten Metallperoxide können je nach Verwendungszweck in üblicher Weise konfektioniert werden.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß gecoateten Metallperoxide eine gegenüber den bekannten unbehandelten Produkten erheblich verzögerte Sauerstoffabgabe aufweisen. Aufgrund der verzögerten Freisetzung von Sauerstoff sind die erfindungsgemäßen Peroxide besonders geeignet den aeroben Prozeß der Bioremediation zu unterstützen und somit die Bodensanierung effektiver zu gestalten.

Als weiterer positiver Effekt wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß hydrophobierten Erdalkaliperoxide ein verbessertes Fließverhalten aufweisen.

Aufgrund des verbesserten Fließverhaltens lassen sich z. B. diese Produkte zur Bioremediation von Böden sehr einfach und ohne größeren technischen Aufwand in das Erdreich einbringen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

Beispiel 1:

Herstellung von hydrophobiertem CaO_2

In einem Ansatzbehälter wurde durch gleichzeitiges Zudosieren von Wasser und Ca(OH)_2 -Pulver unter Rühren eine Ca(OH)_2 -Suspension hergestellt, die 400 g/l Ca(OH)_2 enthielt. 3.200 l dieser Suspension wurden mit 800 l 60%iger stabilisierter Wasserstoffperoxidlösung in einem zweiten Reaktor zu CaO_2 umgesetzt. Durch externe Kühlung wurde die Temperatur der Reaktionslösung auf $<35^\circ\text{C}$ gehalten. Die ausreagierte CaO_2 -Suspension wurde mit 1 % Silicon-Microemulsionskonzentrat SMK2101 (Fa. Wacker), bezogen auf den Feststoff, versetzt und in einem Sprühtrockner bei einer Ablufttemperatur von 110 bis 120°C getrocknet.

Das so hergestellte Produkt weist einen Gehalt von 79 Gew.-% CaO_2 auf.

Beispiel 2:

Herstellung von hydrophobiertem MgO_2

In einem Ansatzbehälter wurde durch gleichzeitiges Zudosieren von Wasser und MgO -Pulver unter Rühren eine MgO -Suspension hergestellt, die 300 g/l MgO enthielt. Diese Suspension wurde mit 60%iger stabilisierter Wasserstoffperoxidlösung in einem zweiten Reaktor zu MgO_2 umgesetzt, wobei darauf zu achten war, daß stets ein Überschuß von >10 g/l bis <50 g/l H_2O_2 in der Suspension vorlag. Durch externe Kühlung wurde die Temperatur der Reaktionslösung auf $<20^\circ\text{C}$ gehalten. Die ausreagierte MgO_2 -Suspension wurde mit 2 % Silicon-Microemulsionskonzentrat SMK2101 (Fa. Wacker), bezogen auf Feststoff, versetzt und in einem Sprühtrockner bei einer Ablufttemperatur von 140 bis 150°C getrocknet.

Das so hergestellte Produkt wies einen Gehalt von 29,5 % MgO_2 auf.

Beispiel 3:

Herstellung von hydrophobiertem Ca/Mg-Peroxid

In einem Reaktionsbehälter, in dem sich ca. $\frac{1}{20}$ der im Reaktionsansatz benötigten Gesamtmenge einer 60 gew.-%igen H_2O_2 -Lösung als Vorlage befindet, wurde simultan eine Suspensionsmischung aus 12,1 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 1,2 kg $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mit 8,7 kg H_2O_2 (60 Gew.-%) sowie 140 ml Natrium-Wasserglaslösung unter Kühlen ($T < 40^\circ\text{C}$) und Rühren umgesetzt.

Die ausreagierte Ca/Mg-Peroxidsuspension mit einem Feststoffgehalt von 300 g/l wurde mit 1 % Silicon-Microemulsionskonzentrat SMK2101 (Fa. Wacker), bezogen auf den Feststoffgehalt, versetzt und in einem Sprühtrockner bei einer Ablufttemperatur von 120 - 140 °C getrocknet. Das Mischperoxid wies einen Gehalt von 46,2 % CaO_2 sowie 4,2 % MgO_2 auf.

Beispiel 4:

Bestimmung der Reaktivität

In 200 ml NaAsO_2 -Lösung (0,06 mol/l NaAsO_2), die durch Zugabe von NaHCO_3 auf einen pH-Wert von 8 eingestellt wurde, wurden 0,5 g der zu untersuchenden Peroxidprobe mittels Magnetprüher suspendiert. In festgelegten Zeitintervallen wurden Proben entnommen und der überschüssige Anteil an NaAsO_2 mit Jodlösung zurücktitriert.

Aus dem so bestimmten Peroxidgehalt sowie dem Ausgangswert wurde der umgesetzte Anteil (entspricht der Reaktivität) in Prozent errechnet.

Tabelle 1:

Bestimmung der Reaktivität von Calciumperoxid durch Reaktion mit NaAsO_2 bei $\text{pH} = 8$

Zeit [min]	ohne Hydrophobierung [%]	Mit 1 % SMK 2101 hydrophobiert [%]	mit 2 % SMK 2101 hydrophobiert [%]
1	48	16	15
2	72	34	27
3	83	50	37
5	85	68	51
7	86	79	58
9	86	82	66
10	86	85	70

Tabelle 2: Bestimmung der Reaktivität von Magnesiumperoxid durch Reaktion mit NaAsO_2 bei $\text{pH} = 8$

Zeit [min]	ohne Hydrophobierung [%]	Mit 2 % SMK 2101 hydrophobiert [%]
1	2,3	2,3
2	5,7	2,3
2	7,7	2,3
5	10,9	4,6
7	14,5	8
9	17,5	9,2
10	18	12,4

Beispiel 5:

Bestimmung des Fließverhaltens

In einem am Auslauf verschlossenen Glastrichter (Gesamthöhe 300 mm, Trichterauslauflänge 150 mm, Auslaufdurchmesser 12 mm, oberer Trichterdurchmesser 150 mm) der senkrecht 45 mm über einer mit Schmirgelleinen belegten Fläche positioniert war, wurden 50 g der zu untersuchenden Probe gegeben.

Nach Öffnen des Auslaufrohrs wurde die Ausbreitungsfläche (a in mm²) der auf der Platte ausgeflossenen Probe bestimmt.

Tabelle 3: Fließverhalten Calciumperoxid

Additivmenge (%)	Ausbreitungsmaß (cm ²)
0	39
1	110
2	106

Tabelle 4: Fließverhalten Magnesiumperoxid

Additivmenge (%)	Ausbreitungsmaß (cm ²)
0	22
1	42
2	46

Patentansprüche

1. Gecoatetes Metallperoxid enthaltend Siliconverbindungen aus der Gruppe Siliconate, Wasserstoff-Polysiloxane, Siloxane, Siliconharzemulsionen, Silan/Siloxan-Emulsionen, Silan/Siloxan-Gemische, Silicon-Microemulsionskonzentrate, Kieselsäureestergemische als Coatingmittel.

2. Gecoatetes Metallperoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallperoxid Erdalkaliperoxid, insbesondere Calcium- und/oder Magnesiumperoxid oder ein Ca/Mg-Mischperoxid ist.

3. Gecoatetes Metallperoxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallperoxid Zinkperoxid ist.

4. Verfahren zum Coaten von Metallperoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Metallperoxidsuspension bis 10 Gew.-% (bezogen auf Feststoff) einer Siliconverbindung aus der Gruppe Siliconate, Wasserstoff-Polysiloxane, Siloxane, Siliconharzemulsion, Silan-/Siloxan-Emulsion, Silan-/Siloxan-Gemische, Silicon-Microemulsionskonzentrate, Kieselsäureestergemische unter Rühren eingebracht und das gecoatete Metallperoxid getrocknet wird.

5. Verfahren zum Coaten von Metallperoxiden nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Magnesium-, Ca/Mg-, Zn- und/oder Calciumperoxidsuspension bis 10 Gew.-% der Siliconverbindung (bezogen auf Feststoff) unter Rühren eingebracht und das gecoatete Metallperoxid getrocknet wird.

6. Verfahren zum Coaten von Metallperoxiden nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß in eine Metallperoxidsuspension bis 2 Gew.-% (bezogen auf Feststoff) Silicon-Microemulsionskonzentrat unter Rühren eingebracht und das gecoatete Metallperoxid getrocknet wird.

7. Verwendung der gecoateten Metallperoxide gemäß Anspruch 1 bis 3 zur Bioremediation von Böden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/08052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B15/043

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 7 C01B

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 867 902 A (RUSSELL DONALD H) 19 September 1989 (1989-09-19) column 3, line 20 -column 6, line 50 ---	1, 4
A	EP 0 002 543 A (INTEROX SA) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1-9 & US 4 293 426 A 6 October 1981 (1981-10-06) cited in the application ---	1
A	US 5 690 701 A (BIGINI STEFANO ET AL) 25 November 1997 (1997-11-25) claim 1 -----	4



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
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2001

Date of mailing of the international search report

12/11/2001

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

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/JP 01/08052

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4867902	A	19-09-1989	NONE	
EP 0002543	A	27-06-1979	LU 78545 A1	13-06-1979
			AT 363865 B	10-09-1981
			AT 822478 A	15-01-1981
			AU 523711 B2	12-08-1982
			AU 4155578 A	24-05-1979
			BR 7807565 A	24-07-1979
			DE 2861270 D1	07-01-1982
			EP 0002543 A1	27-06-1979
			ES 475024 A1	16-04-1979
			IT 1101030 B	28-09-1985
			JP 54078856 A	23-06-1979
			US 4293426 A	06-10-1981
US 5690701	A	25-11-1997	IT 1269999 B	16-04-1997
			AU 700720 B2	14-01-1999
			AU 3175395 A	04-04-1996
			BR 9504123 A	02-06-1998
			CA 2158797 A1	23-03-1996
			DE 69516962 D1	21-06-2000
			DE 69516962 T2	14-12-2000
			EP 0703191 A1	27-03-1996
			ES 2148424 T3	16-10-2000
			JP 8176596 A	09-07-1996
			NZ 280048 A	26-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In  ionales Aktenzeichen

F 01, EP 01/08052

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01B15/043

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 867 902 A (RUSSELL DONALD H) 19. September 1989 (1989-09-19) Spalte 3, Zeile 20 - Spalte 6, Zeile 50 ----	1, 4
A	EP 0 002 543 A (INTEROX SA) 27. Juni 1979 (1979-06-27) Ansprüche 1-9 & US 4 293 426 A 6. Oktober 1981 (1981-10-06) in der Anmeldung erwähnt -----	1
A	US 5 690 701 A (BIGINI STEFANO ET AL) 25. November 1997 (1997-11-25) Anspruch 1 -----	4



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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/11/2001

Name und Postanschrift der Internationalen 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

Clement, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08052

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4867902	A	19-09-1989	KEINE		
EP 0002543	A	27-06-1979	LU	78545 A1	13-06-1979
			AT	363865 B	10-09-1981
			AT	822478 A	15-01-1981
			AU	523711 B2	12-08-1982
			AU	4155578 A	24-05-1979
			BR	7807565 A	24-07-1979
			DE	2861270 D1	07-01-1982
			EP	0002543 A1	27-06-1979
			ES	475024 A1	16-04-1979
			IT	1101030 B	28-09-1985
			JP	54078856 A	23-06-1979
			US	4293426 A	06-10-1981
US 5690701	A	25-11-1997	IT	1269999 B	16-04-1997
			AU	700720 B2	14-01-1999
			AU	3175395 A	04-04-1996
			BR	9504123 A	02-06-1998
			CA	2158797 A1	23-03-1996
			DE	69516962 D1	21-06-2000
			DE	69516962 T2	14-12-2000
			EP	0703191 A1	27-03-1996
			ES	2148424 T3	16-10-2000
			JP	8176596 A	09-07-1996
			NZ	280048 A	26-04-1996