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 :
C08K 5/00, C08L 51/04, 55/02 // (C08K 5/00, 5:15, 5:372)

A1

(11) **Internationale Veröffentlichungsnummer:** **WO 96/17010**

(43) **Internationales Veröffentlichungsdatum:** 6. Juni 1996 (06.06.96)

(21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP95/04718

(22) **Internationales Anmeldedatum:** 30. November 1995 (30.11.95)

(30) **Prioritätsdaten:**
P 44 42 881.2 2. December 1994 (02.12.94) DE

(71) **Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** *(nur für US)*: GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Lindenberger Strasse 4, D-67067 Ludwigshafen (DE). TICKTIN, Anton [DE/DE]; Hans-Sachs-Ring 35, D-68199 Mannheim (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten:** JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) **Title:** THERMOPLASTIC MOULDING MATERIAL WHICH IS MODIFIED TO GIVE IT IMPACT-RESISTANCE AND IMPROVED HEAT-AGEING RESISTANCE, AND A PROCESS FOR MANUFACTURING SUCH A MATERIAL

(54) **Bezeichnung:** SCHLAGZÄH MODIFIZIERTE THERMOPLASTISCHE FORMMASSE MIT VERBESSERTER WÄRMEALTERUNGSBESTÄNDIGKEIT UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) **Abstract**

Disclosed are: a grafted rubber containing polybutadiene; a process for manufacturing the said rubber by mixing together an appropriate rubber latex and an emulsified mixture of α-tocopherol and a thiodipropionic acid ester; and a moulding material which is modified to give it impact-resistance and resistance to heat-ageing and is based on a mixture of a hard thermoplastic material, in particular of the SAN type, and a grafted rubber containing polybutadiene, α-tocopherol and a thiodipropionic acid ester.

(57) **Zusammenfassung**

Polybutadien enthaltender Pfropfkautschuk, ein Verfahren zu seiner Herstellung durch Mischung eines entsprechenden Kautschuklatex und einer emulgierten Mischung von α-Tocopherol und einem Thiodipropionsäureester sowie schlagzäh modifizierte, wärmealterungsbeständige thermoplastische Formmasse auf der Grundlage einer Mischung eines harten thermoplastischen Werkstoffs, insbesondere vom SAN-Typ, und eines Polybutadien, α-Tocopherol und einen Thiodipropionsäureester enthaltenden Pfropfkautschuks.

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

Schlagzäh modifizierte thermoplastische Formmasse mit verbesserter Wärmealterungsbeständigkeit und Verfahren zu ihrer Herstellung

Bchreibung

Die Erfindung betrifft die Stabilisierung von Polymerkunststoffen insbesondere vom ABS-Typ mit α-Tocopherol (Vitamin E) enthaltenden Mischungen.

α-Tocopherol ist ein als Vitamin E natürlich vorkommendes, in Form des Racemats auch technisch herstellbares Antioxidans, das in der Lebensmittelkonservierung verwendet wird, aber auch zur Stabilisierung von industriell hergestellten Polymeren eingesetzt werden kann (DE-A-1 114 319 und 1 136 102), besonders solchen, die bei der Lebensmittelverpackung eingesetzt werden sollen.

α-Tocopherol enthaltende Mischungen mehrerer Stabilisatoren sollen bei Polymerkunststoffen besonders günstig wirken.

So schlägt die EP-A-408 693 die Verwendung von Fettsäureglyceriden als Costabilisatoren vor. Nach EP-A-542 108 wird für Polyethylen enthaltende Materialien die Verwendung von Phosphor oder Schwefel enthaltenden Costabilisatoren empfohlen. Stabilisatorgemische, die α-Tocopherol enthalten, werden zur Stabilisierung von Kunststoffen auch in den japanischen Patentveröffentlichungen 009887, 100361 und 142537 beschrieben. Soweit man den vorgenannten Veröffentlichungen entnehmen kann, werden die Stabilisatoren bzw. deren Gemische den plastischen Massen in der üblichen Weise, d.h. bei der Verarbeitung in fester Form zugesetzt.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die beschriebenen Mischungen z.T. praktisch gar nicht auf diese Weise erhalten werden können, weil es schon bei der Einmischung zu erheblichen Zersetzungserscheinungen kommt; auch haben die fertigen Mischungen häufig schlecht reproduzierbare Eigenschaften, was daran liegen mag, daß die benötigten Stabilisatormengen gering sind und daher eine ungleichmäßige Verteilung wahrscheinlich ist. Gleichmäßige Verteilung ließe sich vermutlich nur durch eine Vormischung (sog. Masterbatch) erreichen, was zur mindestens doppelten Wärmebelastung gegenüber der Direkteinmischung führen müßte.

Zum anderen wäre es wünschenswert, nicht nur verarbeitungsfertige Kunststoffe, sondern schon deren Vorprodukte bzw. Zusatzstoffe zu stabilisieren. Besonders gilt dies für Pfropfkautschuk auf der Grundlage von Polybutadien, der bekanntlich wegen seiner

olefinisch vielfach ungesättigten Struktur gegen Oxidation empfindlich ist.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Herstellung eines mit einer Mischung von α-Tocopherol und schwefelhaltigen Stabilisatoren aus der Gruppe der Thiodipropionsäureester gegen Oxidation stabilisierten, Polybutadien enthaltenden Pfropfkautschuks, der die Stabilisatoren in möglichst wirksamer Form und in gleichmäßig feiner Verteilung enthält.

Es wurde gefunden, daß Mischungen von α-Tocopherol und schwefelhaltigen Stabilisatoren aus der Gruppe der Thiodipropionsäureester mit Polybutadien enthaltenden Pfropfkautschuken vorteilhaft dadurch erhalten werden, daß man die Bestandteile in Form einer Emulsion oder Dispersion miteinander mischt und die Mischung nach Bedarf durch Ausfällen und Trockenen entwässert. Diese Mischungen können - entweder als Latex oder in entwässerter Form - in an sich bekannter Weise in eine Polymerschmelze eines harten Polymerwerkstoffs eingearbeitet werden.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Polybutadien enthaltenden und mit - bevorzugt 0.005 bis 0.5 Gew.-% α-Tocopherol sowie 0.005 bis 0.5 Gew.-% eines Thiodipropionsäureesters - stabilisierten Pfropfkautschuken, wobei erfindungsgemäß ein entsprechender Pfropfkautschuklatex mit einer entsprechenden Menge einer Emulsion oder Dispersion von α-Tocopherol und eines Thiodipropionsäureesters versetzt und die Mischung gegebenenfalls entwässert und der Kautschuk gewonnen wird, sowie die auf diese Weise hergestellten Mischungen, sei es in Form ihrer Emulsion/Dispersion, sei es in entwässerter und/oder verarbeiteter Form, sei es in Form der mit dem Pfropfkautschuk schlagzäh modifizierten thermoplastischen Formmasse mit verbesserter Wärmealterungsbeständigkeit.

Die Erfindung ist mit besonderem Vorteil anwendbar zur Verbesserung der Wärmealterungsbeständigkeit von SAN- bzw. ABS-Formmassen. Solche Formmassen sind allgemein bekannt; zu ihrer Herstellung und Ausrüstung gegen Wärmealterung wird auf Gächter/Müller: Kunststoffadditive, 3. Aufl., Carl Hanser Verlag, München 1990 verwiesen.

Auch den europäischen Patentveröffentlichungen 62901 und 258741 und der deutschen Auslegeschrift 2427960 sind Hinweise zu entnehmen.

Als Stabilisator wird erfindungsgemäß eine Mischung von α-Tocopherol bzw. Vitamin E und einem Thiodipropionsäureester verwendet; als Thiodipropionsäureester sind besonders Ester höherer gesättigter oder olefinisch ungesättigter Fettsäuren geeignet, von denen Stearinsäure- und Laurinsäureester bevorzugt sind.

Thiodipropionsäureester und α-Tocopherol werden zweckmäßig im Gewichtsverhältnis von 0.5 : 1 bis 10 : 1 verwendet; bevorzugt ist ein Mengenverhältnis von 1:1 bis 8:1, insbesondere 1,5:1 bis 5:1.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Stabilisierungsverfahrens liegen auf der Hand und lassen sich experimentell leicht zeigen: Eine durch Ausfällen und Trocknen entwässerte erfindungsgemäße Mischung wird unter definierten Bedingungen (z.B. isotherm bei 180°C) an der Luft erhitzt, bis eine exotherme Reaktion auftritt und die bis dahin verstrichene Zeit gemessen.

Beispiele

Herstellung von Pfropfkautschukdispersionen

Es wurden zwei Polybutadien-g-SAN-Pfropfkautschuklatices hergestellt, die jeweils eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufwiesen; der eine wurde nach dem in der DE-A-24 27 960 und der andere nach dem in der EP-A-258 741 beschriebenen Verfahren erhalten.

Eine Stabilisatoremulsion wurde speziell dadurch erhalten, daß 20 g eines Gemisches von 33 Gew.-% α-Tocopherol und 66 Gew.-% Dilaurylthiodipropionat (erhältlich unter der Handelsbezeichnung Irganox PS 800) bei 60 - 80°C zusammen mit 2 g Stearinsäure aufgeschmolzen und mit 40 g wäßriger, 0.1 %iger Kalilauge intensiv verrührt wurden. Diese Emulsion ist über mehrere Tage stabil.

Eine andere Stabilisatoremulsion wurde dadurch erhalten, daß einer Stabilisatorschmelze aus 1 Gew.-Teil α-Tocopherol und 2 Gew.-Teilen Dilaurylthiodipropinat mit einer wäßrigen Emulgatorlösung aus 6,9 g Kaliumstearat und 120,6 g Wasser intensiv verrührt wurde. Diese Emulsion ist über längere Zeiträume stabil. Anstelle von K-Stearat ist auch Na-alkylsulfonat oder Sulfobernsteinsäureester geeignet.

Entsprechende Mengen der Stabilisatoremulsion und der Kautschuklatices wurden vermischt, mittels Magnesiumsulfatlösung gefällt, d.h. koaguliert und entwässert und in üblicher Weise der

Kautschuk gewonnen. Die jeweils benötigte Menge des Kautschuks wurde bei 250°C auf einer Zweiwellen-Schneckenknetmaschine (ZSK 30 von Werner & Pfleiderer) in eine handelsübliche SAN-Formmasse eingearbeitet.

Aus der stabilisierten, schlagzäh modifizierten Formmasse wurden bei 250°C Normkleinstäbe als Probekörper gespritzt. Nach Lagerung von unterschiedlicher Dauer bei 110°C wurden Verfärbungsgrad (visuell) und der Abfall der mechanischen Widerstandsfähigkeit gegen Schlagbeanspruchung bestimmt. Der Grenzwert der Lagerdauer beim Bruch der (ungekerbten) Probekörper ist angegeben.

Zum Vergleich wurden unstabilisierte (Vergleich 1) und mit jeweils nur einem Bestandteil (Vergleich 2 und 3) sowie entsprechend der Erfindung (Vergleich 4 und 5),jedoch durch direktes Einarbeiten der Stabilisatoren bei 250°C in eine Formmasse stabilisierte Mischungen hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

Verfärbungs- und Wärmealterungsbeständigkeit von stabilisierten ABS-Formmassen

Beispiel (Vergl.)	DLTDP* [Gew%]	ATP* [Gew%]	LD_{180}* [min]	LD_{110}* [h]	Farbe [*]
(1)	--	--	10	60	hellbraun
1	0.2	0.1	204	100	++
2	0.4	0.2	184	90	+/-
3	0.14	0.07	210	80	+
(2)	0.2	--	19	**	**
(3)	--	0.2	104	**	**

*In der vorstehenden Tabelle bedeuten die Abkürzungen:
** nicht untersucht wegen ungünstiger Vorergebnisse

DLTPP: Dilaurylthiodipropionat
ATP: α-Tocopherol
LD_{180}:Wärmelagerung des Kautschuks allein bei 180°C bis zur Zersetzung [Minuten]
LD_{110}:Wärmelagerung der ABS-Formmasse bei 110°C bis zum Belastungsbruch [Stunden)
Farbe nach Test LD_{110}: +, ++, - = heller,sehr viel heller, dunkler als Bezugswert

Patentansprüche

1. Polybutadien enthaltender Pfropfkautschuk, wie er erhalten wird, wenn man einen entsprechenden Kautschuklatex und eine emulgierte Mischung von α-Tocopherol und einem Thiodipropionsäureester mischt und die Mischung gegebenenfalls durch Ausfällen und Trocknen entwässert.

2. Pfropfkautschuk nach Anspruch 1, enthaltend 0.005 bis 0.5 Gew.-% α-Tocopherol sowie 0.005 bis 0.5 Gew.-% eines Thiodipropionsäureesters.

3. Schlagzäh modifizierte thermoplastische Formmasse mit verbesserter Wärmealterungsbeständigkeit auf der Grundlage einer Mischung eines harten thermoplastischen Werkstoffs und eines Polybutadien und einen Thiodipropionsäureester enthaltenden Pfropfkautschuks, enthaltend einen Pfropfkautschuk nach Anspruch 1.

4. Verfahren zur Herstellung von α-Tocopherol enthaltenden Pfropfkautschuken nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bestandteile in Form einer Emulsion oder Dispersion miteinander mischt und die Mischung nach Bedarf durch Ausfällen und Trockenen entwässert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio application No
PCT/EP 95/04718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/00 C08L51/04 C08L55/02 //(C08K5/00,5:15,5:372)

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 6 C08K

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.
X	US,A,4 489 099 (SHAHEEN FRANK G ET AL) 18 December 1984 see abstract; claims; examples see column 3, line 26 - line 52	1-4
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7917 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 79-32151B & JP,A,54 034 352 (RIKEN VITAMIN OIL KK) , 13 March 1979 see abstract	1
A	EP,A,0 625 542 (GEN ELECTRIC) 23 November 1994 see abstract; claims	
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
18 March 1996	- 4. 04. 96
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 Mettler, R-M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio application No
PCT/EP 95/04718

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,0 613 923 (HOECHST AG) 7 September 1994 see abstract; claims; table -----	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatio ...pplication No
PCT/EP 95/04718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US-A-4489099	18-12-84	CA-A-	1211644	23-09-86
EP-A-0625542	23-11-94	JP-A-	7048497	21-02-95
EP-A-0613923	07-09-94	DE-A-	4306593	08-09-94
		JP-A-	6299011	25-10-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatiol Aktenzeichen
PCT/EP 95/04718

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/00 C08L51/04 C08L55/02 //(C08K5/00,5:15,5:372)

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

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.
X	US,A,4 489 099 (SHAHEEN FRANK G ET AL) 18.Dezember 1984 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele siehe Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 52 ---	1-4
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7917 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 79-32151B & JP,A,54 034 352 (RIKEN VITAMIN OIL KK) , 13.März 1979 siehe Zusammenfassung ---	1
A	EP,A,0 625 542 (GEN ELECTRIC) 23.November 1994 siehe Zusammenfassung; Ansprüche --- -/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18.März 1996	- 4. 04. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Mettler, R-M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio Aktenzeichen
PCT/EP 95/04718

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,0 613 923 (HOECHST AG) 7.September 1994 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Tabelle -----	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio· Aktenzeichen
PCT/EP 95/04718

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veroffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-4489099	18-12-84	CA-A-	1211644	23-09-86
EP-A-0625542	23-11-94	JP-A-	7048497	21-02-95
EP-A-0613923	07-09-94	DE-A-	4306593	08-09-94
		JP-A-	6299011	25-10-94