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 :
C06D 5/06, C06B 25/34

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/03449**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Januar 1998 (29.01.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03835

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juli 1997 (17.07.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 29 226.3 20. Juli 1996 (20.07.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: DYNAMIT NOBEL GMBH EXPLOSIVSTOFF- UND SYSTEMTECHNIK [DE/DE]; Kaiserstrasse 1, D-53840 Troisdorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BLEY, Ulrich [DE/DE]; Königstrasse 3, D-90762 Fürth (DE). REDECKER, Klaus [DE/DE]; Burgfarrnbacher Strasse 34, D-90431 Nürnberg (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patentabteilung, D-53839 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RU, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, 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: PYROTECHNIC MIXTURE AS PROPELLANT OR A GAS CHARGE WITH CARBON MONOXIDE-REDUCED VAPORS

(54) Bezeichnung: PYROTECHNISCHE MISCHUNG ALS TREIBMITTEL ODER ALS GASSATZ MIT KOHLENMONOXID-REDUZIERTEN SCHWADEN

(57) Abstract

The invention pertains to propellants that have a substantially reduced CO concentration in the gas vapors compared to NC propellants. These propellants contain nitroaminoguanidines as main component, explosives as additives and oxidising agents.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Treibmittel, die eine deutlich reduzierte CO-Konzentration in den Gasschwaden gegenüber NC-Treibmitteln aufweisen. Die Treibmittel enthalten Nitroaminoguanidine als Hauptkomponente, Explosivstoffe als Zuschläge und Oxidationsmittel.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Pyrotechnische Mischung als Treibmittel oder als Gassatz mit Kohlenmonoxid-reduzierten Schwaden

Gegenstand der Erfindung ist eine pyrotechnische Mischung als Treibmittel oder als Gassatz mit Kohlenmonoxid-reduzierten Abbrandschwaden.

Treibmittel auf Basis von Nitrocellulose (NC) finden in den unterschiedlichsten Anwendungen z.B. in Zivil- und Militärmunition oder als gaserzeugende Komponente in gewerblichen Kartuschen wie z.B. in Bolzensetzgeräten Verwendung. NC-Treibmittel zeichnen sich durch ihren hohen Verbreitungsgrad, ihren dadurch bedingten günstigen Preis und große Erfahrungswerte im Umgang und Einsatz sowie einer hohen Variabilität der Abbrandeigenschaften, die über die Zusammensetzung, die geometrische Form und Oberflächenbehandlung steuerbar sind, aus. NC-Treibmittel liefern durch ihren nahezu schlackefreien Abbrand einen hohen Gasanteil. Diese Gasschwaden enthalten als Hauptkomponente (40-60 Vol.-%) das toxische Kohlenmonoxid (CO). Bei Verwendung von NC-Treibmitteln muß aus diesem Grund vor allem in geschlossenen Räumen für eine gute Belüftung oder für einen limitierten Einsatz gesorgt werden.

Deshalb ist das Ziel zahlreicher Entwicklungen und Erfindungen, CO-reduzierte Treibmittel oder pyrotechnische Mischungen bereitzustellen. Treibmittel oder pyrotechnische Mischungen mit reduziertem CO-Anteil werden in der Literatur viel beschrieben z.B. als gaserzeugende Mischungen wie sie u.a. bei Airbags Verwendung finden. Bei diesen Mischungen handelt es sich um Kombinationen von stickstoffreichen Verbindungen wie z.B. Natriumazid oder 5-Aminotetrazol und geeigneten Oxidationsmitteln wie Natriumnitrat oder Kaliumperchlorat. Diese Mischungen verbrennen unter Bildung eines großen Anteils Schlacke. Sie sind dadurch und aufgrund ihrer Abbrandeigenschaften beispielsweise nicht für den Einsatz in Munition geeignet.

Wegen der spezifischen Forderungen wie sie für Munition und andere verwandte Anwendungen gefordert werden, müssen deshalb Mischungen mit Komponenten

BESTÄTIGUNGSKOPIE

gefunden werden, die neben den geeigneten Abbrandeigenschaften auch über einen niedrigen Kohlenstoffanteil verfügen. Treibmittel, die Nitroaminoguanidin (NAGu) enthalten, sind geeignet und erfüllen diese Forderung. Nitroaminoguanidin ist ein stickstoffreiches Molekül mit explosiven Eigenschaften.

Im US-Patent 4,373,976 wird eine Mischung mit NAGu als Hauptkomponente (50-80 Gew.-%) beschrieben. NAGu wird dabei in Kombination mit NC (15-40 Gew.-%), Oktogen (0-30 Gew.-%) und Bindern wie Triacetin (0-15 Gew.-%) verwendet. Dieses Treibmittel soll sich durch eine um 20-30% verringerte isochore Flammentemperatur gegenüber herkömmlichen Treibmitteln auszeichnen und soll für die Verwendung in Munition geeignet sein. Aufgrund des hohen Anteils an NC, Oktogen und Bindern ist der CO-Anteil in den Gasschwaden jedoch nicht vermindert.

Im US-Patent 3,677,841 wird neben anderen Verbindungen der Einsatz von NAGu in Kombination mit Abbrandkatalysatoren wie z.B. Vanadylacetylacetonat beschrieben. Die Mischungen sollen für den Einsatz in Gasgeneratoren als Gaserzeuger geeignet sein. Durch den Einsatz von Schwermetallkatalysatoren entsteht beim Abbrand jedoch eine schwermetallhaltige Schlacke, die toxisch ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung von Treibmitteln, die die Nachteile der im Stand der Technik bekannten Treibmitteln nicht aufweisen.

Gelöst wurde die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch ein Treibmittel mit den Kennzeichen des Hauptanspruchs. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen charakterisiert.

Die erfindungsgemäßen Treibmittel zeichnen sich dadurch aus, daß sie eine deutlich reduzierte CO-Konzentration in den Gasschwaden gegenüber NC-Treibmitteln aufweisen. Die erfindungsgemäßen Treibmitteln zeichnen sich weiterhin durch einen nahezu schlackefreien Abbrand aus. Der CO-Anteil in den Gasschwaden ist gegenüber NC-Treibmitteln um mehr als 50-% reduziert.. Im

Gegensatz zu NC-Treibmitteln entstehen bei den erfindungsgemäßen Treibmitteln in den Gasschwaden als Hauptkomponenten Stickstoff (ca. 40-50 Vol.-%) und Wasser (ca. 20-30 Vol.-%). Die Abbrandeigenschaften und sicherheitstechnischen Kenndaten der erfindungsgemäßen Mischungen sind mit denen typischer NC-Treibmittel vergleichbar.

Die erfindungsgemäßen Treibmittel enthalten als Hauptkomponente Nitroaminoguanidin in Gewichtsanteilen von 40-80 Gew.-%. Geeignete Zuschläge sind Explosivstoffe wie Nitroguanidin, Derivate des Tetrazols wie 5-Aminotetrazol, 5-Aminotetrazolnitrat, Bistetrazolamin, Bitetrazol und deren Salze der Elemente der I., II. und III. Hauptgruppe und I., II. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems sowie Salze des Titans und Mangans, Salze des Nitraminotetrazolats wie Ammonium-Nitraminotetrazolat und Aminoguanidinium-Nitraminotetrazolat, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-azotetrazolat, Hexogen, Oktogen und Nitrocellulose.

Bevorzugt eingesetzt werden Nitroguanidin, Triaminoguanidinnitrat, Aminotetrazol, Hexogen und Nitrocellulose sowie auch Mischungen der Komponenten untereinander. Die Gewichtsanteile der Zuschläge an Explosivstoffen können 0 bis 40 Gew.-% betragen.

Weitere Zuschläge sind Bindemittel wie Polyvinylbutyral, Polynitropolyphenylen, Triacetin, Gelatine und Leim. Bevorzugt wird Polyvinylbutyral in Gewichtsanteilen von 0 bis 10 Gew.-% eingesetzt.

Als Oxidationsmittel können Nitrate der Alkali- und Erdalkalielemente, Perchlorate der Alkali- und Erdalkalielemente, Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat oder Mischungen dieser Komponenten Verwendung finden. Bevorzugt werden Ammoniumnitrat und Ammoniumperchlorat in Gewichtsanteilen von 0 bis 30 Gew.-% eingesetzt.

Als Abbrandmoderatoren und Verarbeitungshilfen können Ferrocen und Derivate, Acetylacetonat und Derivate, Aerosil, Graphit, Talkum oder Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Die Gewichtsanteile können 0 bis 10 Gew.-% sein.

Die Herstellung und Verarbeitung findet nach an sich bekannten und üblichen Verfahren statt. Hierzu zählen beispielsweise Kneten, Strangpressen, Extrudieren, Granulieren oder Tablettieren.

Die erfindungsgemäßen pyrotechnischen Mischungen sind für den Einsatz in Zivil- und Militärmunition, als gaserzeugende Komponente in gewerblichen Kartuschen wie z.B. in Bolzensetzgeräten und als Treibmittel zur Gaserzeugung in KFZ-Sicherheitssystemen wie z.B. Gurtstraffern oder Airbags geeignet.

Durch geometrische Variationen und Zuschlägen können die Abbrandeigenschaften ähnlich den NC-Treibmitteln eingestellt werden. NC-Treibmittel können typischerweise über ihre sicherheitstechnischen Kenndaten und die Abbrandgeschwindigkeit charakterisiert werden. So sind typische Daten von NC-Treibmitteln:

Reibempfindlichkeit:	160 - 240 N,
Schlagempfindlichkeit:	2-5 J,
Verpuffungspunkt:	160 - 170°C
Explosionswärmen:	4000 - 5000 J/g.

Die Abbrandgeschwindigkeiten sind druckabhängig und sind typischerweise bei 100 bar ca. 10-20 mm/s und bei 500 bar ca. 50-70 mm/s.

Die Komponenten der erfindungsgemäßen pyrotechnischen Mischung sind untereinander gut verträglich (Gasabspaltung an ausgewählten Mischungen bei 90°C und 40h << 3 ml). Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen Zersetzungen ab 180°C und bei isothermen Lagerungen (90°C) Gewichtsänderungen < 0,5 Gew.-% bei 48 Stunden Lagerzeit.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken.

Diese Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mischungen hinsichtlich ihrer Abbrandeigenschaften und sicherheitstechnischen Kenndaten mit NC-Treibmitteln vergleichbar sind, jedoch deutlich niedrigere CO-Konzentrationen in den Abbrandschwaden aufweisen.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung von 5 verschiedenen erfindungsgemäßen pyrotechnischen Mischungen dargestellt. Die spezifizierten Komponenten für die erfindungsgemäßen Mischungen werden in den angebenen Gewichtsverhältnissen in Plastikbehältern eingewogen und in einem Taumelmischer 30 Minuten homogenisiert.

In Tabelle 2 sind die Reib-, Schlagempfindlichkeiten, Verpuffungspunkte und Explosionswärmen dargestellt. Die Messung der Reib- und Schlagempfindlichkeiten erfolgte nach Methoden der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Die Verpuffungspunkte wurden mit der Thermogravimetrie-Analyse (Mettler) bestimmt und die Messung der Explosionswärmen erfolgte mit einem Kalorimeter der Fa. EKA.

Zur Messung der CO-Konzentration wurden definierte Mengen (2 g) der Mischungen in einer 25 ml Edelstahldruckbombe zur Umsetzung mittels Zündung via Glühdraht gebracht. Anschließend wurde das entstehende Gas in einem Tedlar-Bag gefüllt und mit einem Gaschromatographen (FISON) die Zusammensetzung und CO-Konzentration des Gasgemisches bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Die Bestimmung der Abbrandgeschwindigkeit erfolgte durch Tablettierung der Mischungen zu Tabletten mit einer Höhe von ca. 2,5 mm und einem Durchmesser

von 7 mm. 2 g der tablettierten Proben wurden mittels 0,2 g Bor/Kaliumnitrat (25:75 Gew.-Anteile) als Anzündmischung und eines elektrisch aufheizbaren Eisendrahtes in einer 25 ml Edelstahldruckbombe zur Umsetzung gebracht. Aufgezeichnet wurde in Abhängigkeit der Zeit die Druckentwicklung. Aus der Druck-Zeit Kurve und der Formfunktion lassen sich die Abbrandgeschwindigkeiten (r) in Abhängigkeit des Druckes berechnen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Abbrandgeschwindigkeiten bei 100 und 500 bar in Tabelle 3 dargestellt.

Aus thermodynamischen Berechnungen lassen sich charakteristische Größen wie Flammentemperatur und spezifische Energie ablesen. Für NC-Pulver sind typische Größen für die Flammentemperatur 2800-3600 K und spezifische Energien von 1100-1200 J/g. In Tabelle 4 sind diese Größen für die Beispielmischungen angeben. Die Flammentemperaturen sind deutlich erniedrigt, während die spezifischen Energien mit denen von NC-Treibmitteln vergleichbar sind.

Tabelle 1:

Beispiele für erfindungsgemäße Treibmittel

Beispiel Nr.	Nitramino-guanidin [Gew.-%]	Nitroguanidin [Gew.-%]	Hexogen [Gew.-%]	Amino-tetrazol [Gew.-%]	Triaminoguani-dinnitrat [Gew.-%]
1	60	25	5		10
2	50	25	5	5	15
3	70	20			10
4	60	30			10
5	70	30			

Tabelle 2:

Zusammenstellung der sicherheitstechnischen Daten

Beispiel-Nr	Reibempfindlichkeit [N]	Schlagempfindlichkeit [J]	Verpuffungspunkt [°C]	Explosionswärme [J/g]
1	240	3	185	3690
2	160	3	185	3619
3	160	3	185	3720
4	240	4	185	3652
5	240	3	185	3582

Tabelle 3:

Zusammenfassung der CO-Konzentrationen und Abbrandgeschwindigkeiten (r)

Beispiel-Nr.	CO-Konzentration [Vol.-%]	Abbrandgeschwindigkeit 100 bar [mm/s]	Abbrandgeschwindigkeit 500 bar [mm/s]
1	18,4	16	90
2	20,1	15	92
3	16,9	21	104
4	17,6	16	96
5	17,4	16	89

Tabelle 4:

Zusammenstellung von thermodynamisch berechneten Größen

Mischungs-Nr.	Flammen-temperatur [K]	spezifische Energie [J]
1	2751	1135
2	2605	1088
3	2700	1128
4	2666	1108
5	2680	1106

Patentansprüche

1. Treibmittel mit Kohlenmonoxid-reduzierten Schwaden, dadurch gekennzeichnet, daß es als Hauptkomponente Nitroaminoguanidin, Explosivstoffe als Zuschläge und Oxidationsmittel enthält.

2. Treibmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zuschläge mindestens einen Explosivstoff ausgewählt aus den Explosivstoffen Nitroguanidin, Derivaten des Tetrazols, vorzugsweise 5-Aminotetrazol, 5-Aminotetrazolnitrat, Bistetrazolamin, Bitetrazol oder deren Salze mit Elementen der I., II. und III. Hauptgruppe oder I., II. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems oder deren Titan- oder Mangan-Salze, den Salzen des Nitraminotetrazolats, vorzugsweise Ammonium-Nitraminotetrazolat oder Aminoguanidinium-Nitraminotetrazolat, Aminoguanidinnitrat, Diaminoguanidinnitrat, Triaminoguanidinnitrat, Guanidinnitrat, Dicyandiamidinnitrat, Diaminoguanidin-azotetrazolat, Hexogen, Oktogen oder Nitrocellulose enthält.

3. Treibmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zuschläge mindestens einen Explosivstoff ausgewählt aus den Explosivstoffen Nitroguanidin, Triaminoguanidinnitrat, Aminotetrazol, Hexogen und Nitrocellulose enthält.

4. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Nitroaminoguanidin in Gewichtsanteilen von 40-80 Gew.-% und die Zuschläge in Gewichtsanteilen von 0 bis 40 Gew.-% enthält.

5. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem Bindemittel wie Polyvinylbutyral, Polynitropolyphenylen, Triacetin, Gelatine oder Leim, vorzugsweise Polyvinylbutyral enthält.

6. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es das Bindemittel in Gewichtsanteilen von 0 bis 10 Gew.-% enthält.

7. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Oxidationsmittel Nitrate der Alkali- oder Erdalkalielemente, Perchlorate der Alkali- oder Erdalkalielemente, Ammoniumnitrat, Ammoniumperchlorat, vorzugsweise Ammoniumnitrat oder Ammoniumperchlorat oder Mischungen dieser Komponenten enthält.

8. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es das Oxidationsmittel in Gewichtsanteilen von 0 bis 30 Gew.-% enthält.

9. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Abbrandmoderatoren und/oder Verarbeitungshilfen enthält.

10. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Abbrandmoderatoren und/oder Verarbeitungshilfen Ferrocen oder dessen Derivate, Acetylacetonat oder dessen Derivate, Aerosil, Graphit, Talkum oder Mischungen dieser Komponenten enthält.

11. Treibmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es Abbrandmoderatoren und/oder Verarbeitungshilfen in Gewichtsanteilen von 0 bis 10 Gew.-% enthält.

12. Verfahren zur Herstellung der Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten gemischt und durch Kneten, Strangpressen, Extrudieren, Granulieren oder Tablettieren geformt werden.

13. Verwendung der Treibmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 in Zivil- und Militärmunition, als gaserzeugende Komponente in gewerblichen Kartuschen, beispielsweise in Bolzensetzgeräten oder als Treibmittel zur Gaserzeugung in KFZ-Sicherheitssystemen, beispielsweise in Gurtstraffern oder Airbags.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C06D5/06 C06B25/34

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 C06D C06B

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.
Y	US 4 373 976 A (J.E. FLANAGAN ET AL.) 15 February 1983 cited in the application see the whole document ---	1,12,13
Y	US 3 677 841 A (W.M. AYRES ET AL.) 18 July 1972 cited in the application see claims ---	1,12,13
Y	WO 95 04710 A (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY, INC.) 16 February 1995 see page 5, line 31 - page 6, line 13; claims --- -/--	1,12,13

[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
10 November 1997	03/12/1997

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Schut, R

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/03835

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 00462 A (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY, INC.) 5 January 1995 see page 3, line 10 - page 4, line 8; claims	1,12,13
Y	DE 44 12 871 A (NOF CORP.) 20 October 1994 see page 4, line 1 - line 30; claims 15-20	1,12,13
Y	DE 94 16 112 U (CONTEC - CHEMIEANLAGEN GMBH) 15 December 1994 see page 2, line 20 - line 30; claims	1,12,13
Y	US 5 125 684 A (R.V. CARTWRIGHT) 30 June 1992 see claims	1,12,13
A	DE 884 170 C (IMPERIAL INDUSTRIES LIMITED) 23 July 1953 see page 3, line 73 - line 114	1,12,13

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 97/03835

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4373976 A	15-02-83	NONE	
US 3677841 A	18-07-72	NONE	
WO 9504710 A	16-02-95	CA 2168033 A	16-02-95
		EP 0712385 A	22-05-96
		JP 9503194 T	31-03-97
		US 5531941 A	02-07-96
WO 9500462 A	05-01-95	US 5386775 A	07-02-95
		GB 2284414 A,B	07-06-95
		JP 8500813 T	30-01-96
DE 4412871 A	20-10-94	JP 6298587 A	25-10-94
		JP 7053293 A	28-02-95
		JP 7061885 A	07-03-95
		FR 2703990 A	21-10-94
		US 5482579 A	09-01-96
DE 9416112 U	15-12-94	AU 7806694 A	01-05-95
		BR 9407761 A	04-03-97
		CA 2172822 A	13-04-95
		CN 1132501 A	02-10-96
		CZ 9600887 A	14-08-96
		DE 4435790 A	13-04-95
		WO 9509825 A	13-04-95
		EP 0722429 A	24-07-96
		JP 9503195 T	31-03-97
		PL 313943 A	05-08-96
		SK 45596 A	08-01-97
US 5125684 A	30-06-92	NONE	
DE 884170 C		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03835

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C06D5/06 C06B25/34

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C06D C06B

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	US 4 373 976 A (J.E. FLANAGAN ET AL.) 15.Februar 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,12,13
Y	US 3 677 841 A (W.M. AYRES ET AL.) 18.Juli 1972 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,12,13
Y	WO 95 04710 A (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY, INC.) 16.Februar 1995 siehe Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 13; Ansprüche ---	1,12,13

-/--

[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

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10.November 1997	03/12/1997

Name und Postanschrift der Internationalen 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	Schut, R

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03835

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 95 00462 A (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY, INC.) 5.Januar 1995 siehe Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 8; Ansprüche	1,12,13
Y	DE 44 12 871 A (NOF CORP.) 20.Oktober 1994 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 30; Ansprüche 15-20	1,12,13
Y	DE 94 16 112 U (CONTEC - CHEMIEANLAGEN GMBH) 15.Dezember 1994 siehe Seite 2, Zeile 20 - Zeile 30; Ansprüche	1,12,13
Y	US 5 125 684 A (R.V. CARTWRIGHT) 30.Juni 1992 siehe Ansprüche	1,12,13
A	DE 884 170 C (IMPERIAL INDUSTRIES LIMITED) 23.Juli 1953 siehe Seite 3, Zeile 73 - Zeile 114	1,12,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03835

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4373976 A	15-02-83	KEINE	
US 3677841 A	18-07-72	KEINE	
WO 9504710 A	16-02-95	CA 2168033 A	16-02-95
		EP 0712385 A	22-05-96
		JP 9503194 T	31-03-97
		US 5531941 A	02-07-96
WO 9500462 A	05-01-95	US 5386775 A	07-02-95
		GB 2284414 A,B	07-06-95
		JP 8500813 T	30-01-96
DE 4412871 A	20-10-94	JP 6298587 A	25-10-94
		JP 7053293 A	28-02-95
		JP 7061885 A	07-03-95
		FR 2703990 A	21-10-94
		US 5482579 A	09-01-96
DE 9416112 U	15-12-94	AU 7806694 A	01-05-95
		BR 9407761 A	04-03-97
		CA 2172822 A	13-04-95
		CN 1132501 A	02-10-96
		CZ 9600887 A	14-08-96
		DE 4435790 A	13-04-95
		WO 9509825 A	13-04-95
		EP 0722429 A	24-07-96
		JP 9503195 T	31-03-97
		PL 313943 A	05-08-96
		SK 45596 A	08-01-97
US 5125684 A	30-06-92	KEINE	
DE 884170 C		KEINE	