

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

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C08G 18/36, H01B 3/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/07017 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1992 (30.04.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01899 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Oktober 1991 (07.10.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 32 843.0 16. Oktober 1990 (16.10.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstraße 5, D-4300 Essen (DE). GRÜTZMÄCHER, Roland [DE/DE]; Zur Krakau 12, D-5603 Wülfrath (DE). HÖFER, Rainer [DE/DE]; Kleverstraße 31, D-4000 Düsseldorf 30 (DE). STOLL, Gerhard [DE/DE]; Danziger Straße 69, D-4052 Korschenbroich (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: POLYURETHANE-BASED FRIABLE COMPOUND (54) Bezeichnung: BRÖSELMASSE AUF POLYURETHANBASIS (57) Abstract Disclosed is a polyurethane-based friable compound using as the polyol component modified triglycerides, on average, epoxy groups and secondary hydroxyl groups as well as ether groups and using as the isocyanate component multifunctional aromatic and/or aliphatic isocyanates. (57) Zusammenfassung Bröselmasse auf Polyurethanbasis mit modifizierten Triglyceriden als Polyolkomponente, die im Mittel sowohl Epoxidgruppen als auch sekundäre Hydroxylgruppen sowie Ethergruppen aufweisen, und multifunktionellen aromatischen und/oder aliphatischen Isocyanaten als Isocyanatkomponente.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU ⁺	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

Bröselmasse auf Polyurethanbasis

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Bröselmasse auf Polyurethanbasis, hergestellt aus einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente.

Bröselmassen werden auf vielen Gebieten der Technik eingesetzt, wenn es gilt, ein Gehäuse, ein Rohr oder ähnliches an den offenen Enden so zu verschließen, daß Feuchte oder Wasser in das Innere nicht eindringen kann. Dieses gilt insbesondere für Kabel zur Übertragung von Informationen, beispielsweise in der Nachrichtentechnik sowie verschiedenartige Anwendungsbereiche der Elektroindustrie.

Kabel der Nachrichtentechnik bestehen aus einer Vielzahl von elektrisch leitenden Adern, die gebündelt sind und bei denen mehrere solcher Bündel in einer äußeren Schutzumhüllung untergebracht sind. Für die Verbindung zweier solcher Kabel oder auch für das Verbinden unterschiedlich aufgebauter Kabel ist es erforderlich, diese Aderbündel aufzuspleißen und mit den Adern des anderen Kabelstücks zu verbinden. Die einzelnen

so verbundenen Adern müssen gegeneinander wieder isoliert werden, so daß ein räumlich zum Teil wesentlich größeres Gebilde entsteht. Da die Isolation der einzelnen Adern geöffnet wurde, muß dieses Gebilde gegen das Eindringen von Feuchte oder Wasser geschützt werden; dieses geschieht durch sogenannte Kabelgarnituren als Verbindungsstücke, die aus einer Kabelmuffe und darin untergebrachtem Kunststoffmaterial bestehen, wobei dieses Kunststoffmaterial wegen der Anforderung, möglichst kerbanfällig zu sein, als Bröselmasse bezeichnet wird. Derartige Bröselmassen können in einfacher Weise ohne Anwendung von Werkzeugen von Hand entfernt werden. Sie müssen bei z.B. Verwendung in Kabelgarnituren einen möglichst hohen Durchgangswiderstand aufweisen und ferner soll ihre sogenannte Topfzeit bei der Verarbeitung lang und gegebenenfalls durch Zugabe von Katalysatoren verkürzbar sein.

Im Zuge der Bemühungen, petrochemische Produkte durch nachwachsende Rohstoffe zu ersetzen, ist es wünschenswert, auch Bröselmassen auf dieser Basis zur Verfügung zu stellen. Schließlich ist es wünschenswert, daß eine Bröselmasse nach Möglichkeit ein homogenes Produkt ist, das heißt, ein einheitliches Produkt ohne weitere Zusatzstoffe.

Die Aufgabe, derartige Bröselmassen zur Verfügung zu stellen, wird durch die Bröselmasse gemäß Anspruch 1 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die erfindungsgemäßen Bröselmassen bestehen demnach aus nur einem technischen Produkt, dessen Polyolkomponente aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen wird. Sie besitzen hohe Lagerstabilität und hohen elektrischen Widerstand, verbunden mit ausgezeichneter Bröselfähigkeit. Darüber hinaus sind sie lösungsmittelfrei wie auch weichmacherfrei, so daß Entmischung oder Auswanderung solcher Zusätze mit den üblicher-

weise damit verbundenen Nachteilen nicht auftreten. Überraschenderweise sind diese Bröselmassen zudem völlig transparent: Dieser Umstand erlaubt, die in die erfindungsgemäße Bröselmasse z.B. eingebetteten elektrischen Verbindungen etc. visuell und damit zerstörungsfrei zu überprüfen, wodurch die Auffindung von reparaturbedürftigen Defekten erheblich erleichtert und gegebenenfalls unnötige Arbeit und Materialvergeudung vermieden werden können.

Als erfindungsgemäße Polyolkomponente sind modifizierte Triglyceride geeignet, wie sie beispielsweise in der DE-A1 32 46 612 beschrieben sind, und die durch partielle Ringöffnung epoxidierter Triglyceride eines wenigstens anteilsweise olefinisch ungesättigte Fettsäuren enthaltenden Fettsäuregemisches mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen herstellbar sind.

Als erfindungsgemäße Isocyanatkomponente sind im Prinzip alle üblichen multifunktionellen aromatischen und aliphatischen Isocyanate geeignet, wie beispielsweise auch oligomere oder polymere Isocyanatverbindungen, wobei als geeignete Beispiele HDI-Trimer (Tris-6-Isocyanathexyl-isocyanurat), Polyisocyanat (4,4Diphenylmethandiisocyanat (MDI)) und HDI-Biuret (1,3,5Tris(6-Isocyanat-hexyl)-Biuret) genannt seien, wobei insbesondere nichtgiftige und nicht kennzeichnungspflichtige Verbindungen bevorzugt sind.

Das OH/NCO-Äquivalenzverhältnis beträgt 1:0,1 bis 1:1,5 insbesondere 1:0,4 bis 1:1,25.

Der Durchgangswiderstand der erfindungsgemäßen Bröselmassen liegt bei 10^{10} Ohm x cm und höher. Die Durchgangswiderstände werden nach DIN 53482/-VDI 0303, Teil 3, bestimmt.

Die Härte der erfindungsgemäßen Bröselmasse auf Polyurethanbasis kann bedarfsweise über weite Bereiche gezielt über die Epoxidzahl bzw. die OH-Zahl des ringgeöffneten epoxidierten Triglycerids eingestellt werden; so führt

eine Polyolkomponente mit hoher Epoxidzahl und entsprechend kleiner OH-Zahl zu relativ weichen und solche mit niedriger Epoxidzahl und entsprechend hoher OH-Zahl zu relativ harten, d.h. stark vernetzten Bröselmassen.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyole werden wie folgt hergestellt:

Beispiel 1: Herstellung von Polyol I

28.2 kg Methanol und 0.444 kg Schwefelsäure wurden in einem Rührkessel vorgelegt und unter Rühren auf ca. 50°C erhitzt. Danach wurden 103.8 kg Sojaölepoxid (Ep.-O = 6.8%) zugegeben und die Temperatur langsam bis zum Rückfluß des Methanols (ca. 65°C) erhöht. Nach beendeter Zugabe wurde der Epoxidwert der Reaktionsmischung während der weiteren Reaktion verfolgt. Bei einem Wert von 2.6% Ep.-O im Reaktionsgemisch wurde die Katalysatorschwefelsäure durch Zugabe von ca. 0.444 kg Diethylethanolamin neutralisiert (pH-Wert-Kontrolle, pH = 8-9) und das überschüssige Methanol im Vakuum abdestilliert. Man erhält so ca. 110 kg einer gelben, klaren Flüssigkeit (Restepoxidgehalt 3.0%).

Beispiel 2: Herstellung von Polyol II

Analog Beispiel 1 wurden 3530 g Sojaölepoxid mit 960 g Methanol umgesetzt. Bei einem Epoxidwert von 3.9 % Ep.-O im Reaktionsgemisch wurde die Katalysatorschwefelsäure mit Diethylethanolamin neutralisiert und das überschüssige Methanol abdestilliert. Das Produkt (3600 g) ist eine gelbe, klare Flüssigkeit (Restepoxidgehalt 4.5%).

Beispiel 3: Herstellung von Polyol III

Analog Beispiel 1 wurden 400 kg Sojaölepoxid mit 110 kg Methanol umgesetzt. Bei einem Epoxidwert von 4.4 % Ep.-O im Reaktionsgemisch wurde die Katalysatorschwefelsäure mit Diethylethanolamin neutralisiert und das überschüssige Methanol abdestilliert. Das Produkt (406 kg) ist eine gelbe, klare Flüssigkeit (Restepoxidgehalt 5.3%).

In den folgenden Tabellen 1a und 1b werden einzelne Daten zur Herstellung bzw. der Eigenschaften der erfindungsgemäßen vollständig transparenten Bröselmassen wiedergegeben.

Tabelle 1a

Beispiel	Isocyanat: HDI-Trimer (NCO: 22 %) Tris(6-Isocyanatohexyl-isocyanurat)			
	1	2	3	4
Polyol	Polyol 3	Polyol 2	Polyol 1	Polyol 1
OHZ	ca. 50	ca. 70	ca. 105	ca. 105
%Ep.-O	5.3	4.5	3.0	3.0
Äquimolare OH/NCO-Ver- hältnisse	1:1	1:1	1:1	1:0,5
Polyol: Isocyanat (Gew.T.)	100:17	100:24	100:34	100:17
Topfzeit ¹⁾ (Min.)	ca. 120	ca. 90	ca. 90	ca. 90
Shore A-Härte				
nach 1 d	5, krümelbar	21, krümelbar	45 nicht krümelbar	14, krümel- bar
nach 14 d	15, krümelbar	35, krümelbar	60, nicht krümelbar	20, krümel- bar

1) Raumtemperatur unter Zugabe von 0,1 % Formrez Ul 24 (Fa. Witco)

Tabelle 1b

Isocyanat:	MDI-Polymer (NCO 30 %)		
Beispiel	5	6	7
Polyol	Polyol 3	Polyol 2	Polyol 1
OHZ	ca. 50	ca. 70	ca. 105
%Ep.-O	5.3	4.5	3.0
Äquimolare OH/NCO-Ver- hältnisse	1:0,74	1:0,73	1:0,74
Polyol: Isocyanat (Gew.T.)	100:12.5	100:17.5	100:26
Topfzeit ¹⁾ (Min.)	ca. 90	ca. 60	ca. 30
Shore A-Härte nach 1 d	5, krümelbar	5, krümelbar	45 nicht krümelbar
nach 14 d	15, krümelbar	25, krümelbar	65, nicht krümelbar
1) Raumtemperatur unter Zugabe von 0,1 % Formrez U1 24 (Fa. Witco)			

Aus den Tabellen 1a und 1b ergibt sich, daß die Beispiele 3 und 7 Massen betreffen, die als erfindungsgemäße Bröselmassen nicht geeignet sind, wobei dieses aus den Werten für die Shore A-Härte hervorgeht, wobei im allgemeinen davon auszugehen ist, daß Massen mit einem Wert von etwa 40 und höher zu erfindungsgemäß nicht befriedigenden Produkten führen.

In den folgenden Tabellen 2 und 3 werden weitere Daten zu den Ausgangsstoffen und den Eigenschaften der erhaltenen Massen wiedergegeben. Die in Tabelle 2 aufgeführten Polyole

- 7 -

sind Sojapolyole mit etwa 3 %, 4,5 % und 5,3 % Epoxidsauerstoff gemäß DE-A1 33 46 612. Diese Sojapolyole wurden mit Isocyanat in unterschiedlichen äquimolaren OH-NCO-Verhältnissen vergossen und die elektrischen Durchgangswiderstände gemessen.

Bei Untervernetzung mit Isocyanat sanken die elektrischen Werte bei steigender Klebrigkeit der erhaltenen Massen.

Aus Tabelle 3 ergibt sich, daß erwünschte Krümelbarkeit, gute elektrische Eigenschaften und geeignete geringe Klebrigkeit bei Verwendung von dem Sojapolyol Polyol 3 OHZ 50/Epoxidsauerstoff 5,3 % und dem Sojapolyol Polyol 2 OHZ 70/Epoxidsauerstoff 4,7 % nach äquimolarer Vernetzung mit einem HDI-Trimerisat erhalten wurden.

Die Durchhärtung der erhaltenen Massen wurde durch Zusatz des Katalysators Formrez UL 24 beschleunigt.

Der Zusatz von Sojaölepoxid (Edenol D 81 der Fa. Henkel KGaA) zu Polyol 1 führte zu Ausschwitzen des Weichmachers nach dem Vergießen mit dem HDI-Trimerisat, so daß kein befriedigendes Produkt erhalten wurde.

Tabelle 2Rohstoffspezifikationen

<u>Polyole</u>	<u>OHZ</u>	<u>OH-Äquivalent</u>	<u>% fr. Epoxid</u>
Polyol 1	ca. 100	561	ca. 3
Polyol 2	ca. 70	800	ca. 4,7
Polyol 3	ca. 50	1122	ca. 5,3

<u>Isocyanat</u>	<u>% NCO</u>	<u>NCO-Äquivalent</u>
HDI-Trimerisat 22 % NCO	22	191

Katalysator

Formrez UL 24 (Organozinn-Verbindung)
(Fa. Witco)

Rezeptur: 100,0 Teile Polyol
0,1 Teile Formrez UL 24
X Teile HDI-Trimerisat (Abhängig von der OHZ des Polyols)

Tabelle 3

Eigenschaften

	Mischungsver- hältnis OH/NCO (Gew.T)	Aquimolares OH/NCO-Ver- hältnis	Spez. Druchgangs- widerstand (Ω .Ohm)	Bemerkungen
Polyol 1	100 : 18	1:0,53	$5,0 \cdot 10^{10}$	47 % untervernetzt gut krümelbar, leicht klebrig
	100 : 15	1:0,44	$3,5 \cdot 10^{10}$	56 % untervernetzt krümelbar, stark klebrig
	100 : 12	1:0,35	nicht meßbar, da Material zu klebrig ist	
Polyol 2	100 : 24	1:1	$1,09 \cdot 10^{11}$	100 % vernetzt, kaum klebrig, gut krümelbar
	100 : 20	1:0,83	$7,5 \cdot 10^{10}$	17 % untervernetzt, leicht klebrig, gut krümelbar
	100 : 16	1:0,67	$2,7 \cdot 10^{10}$	34 % untervernetzt, stark klebrig, gut krümelbar
Polyol 3	100 : 17	1:1	$1,6 \cdot 10^{10}$	100 % vernetzt, leicht klebrig sehr gut krümelbar
	100 : 15	1:0,88	$1,4 \cdot 10^{10}$	12 % untervernetzt, stark klebrig, gut krümelbar
	100 : 13	1:0,76	$1,3 \cdot 10^{10}$	24 % untervernetzt, sehr stark klebrig, krümelbar

Härter: HDI Trimerisat 22% NCO

Patentansprüche

1. Bröselmasse auf Polyurethanbasis aus einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente modifizierte Triglyceride sind, die im Mittel sowohl Epoxidgruppen als auch sekundäre Hydroxylgruppen sowie Ethergruppen aufweisen, und die Isocyanatkomponente mehrfunktionelle aromatische und/oder aliphatische Isocyanate sind.
2. Bröselmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalenzverhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen zur Herstellung der Bröselmasse im Bereich von 1:0,1 bis 1:1,5 liegt.
3. Bröselmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Äquivalenzverhältnis 1:0,4 bis 1:1,25 beträgt.
4. Bröselmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchgangswiderstand im Bereich von 10^{10} Ohm x cm und höher liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01899

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5 C 08 G 18/36, H 01 B 3/30		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int .Cl.5	C 08 G; H 01 B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP, A1, 0111626 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 27 June 1984, see the whole document	1-4
A	EP, A1, 0152585 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 28 August 1985, see the whole document	1-4
Y	EP, A2, 0259722 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 16 March 1988, see page 5, line 6 - line 14, Abstract	1-4
<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
2 January 1992 (02.01.92)		14 January 1992 (14.01.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
Y	US, A, 4603188 (KUSAKAWA ET AL) 29 July 1986, see column 2, line 44 -line 49 Abstract -----	1-4

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/01899**

SA 51754


This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 31/10/91
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A1- 0111626	27/06/84	CA-A- 1231345	12/01/88
		DE-A- 3246612	20/06/84
		DE-A- 3373812	29/10/87
		JP-A- 59118779	09/07/84
		US-A- 4886893	12/12/89
EP-A1- 0152585	28/08/85	CA-A- 1231794	19/01/88
		DE-A- 3347045	04/07/85
		DE-A- 3470421	19/05/88
		JP-A- 60156781	16/08/85
		US-A- 4551517	05/11/85
EP-A2- 0259722	16/03/88	DE-A- 3630264	17/03/88
		JP-A- 63069816	29/03/88
		US-A- 4826944	02/05/89
US-A- 4603188	29/07/86	NONE	

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/01899

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 G 18/36, H 01 B 3/30		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 08 G; H 01 B	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A1, 0111626 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 27 Juni 1984, siehe Dokument insgesamt --	1-4
A	EP, A1, 0152585 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 28 August 1985, siehe Dokument insgesamt --	1-4
Y	EP, A2, 0259722 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 16 März 1988, siehe Seite 5, Zeile 6 - Zeile 14, Zusammenfassung --	1-4
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
2. Januar 1992	14. 01. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt		

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US, A, 4603188 (KUSAKAWA ET AL) 29 Juli 1986, siehe Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 49, Zusammenfassung ----- -----	1-4

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/01899**

SA 51754

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 31/10/91
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A1- 0111626	27/06/84	CA-A- 1231345	12/01/88
		DE-A- 3246612	20/06/84
		DE-A- 3373812	29/10/87
		JP-A- 59118779	09/07/84
		US-A- 4886893	12/12/89
EP-A1- 0152585	28/08/85	CA-A- 1231794	19/01/88
		DE-A- 3347045	04/07/85
		DE-A- 3470421	19/05/88
		JP-A- 60156781	16/08/85
		US-A- 4551517	05/11/85
EP-A2- 0259722	16/03/88	DE-A- 3630264	17/03/88
		JP-A- 63069816	29/03/88
		US-A- 4826944	02/05/89
US-A- 4603188	29/07/86	KEINE	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82