



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

|   |           |  |
|---|-----------|--|
| <p><b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b><br/><b>C07C 43/13, 41/09</b></p>   | <b>A1</b> | <p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/05133</b><br/><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. April 1992 (02.04.92)</b></p>  |
| <p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/01696<br/><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 6. September 1991 (06.09.91)<br/><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 29 323.8 15. September 1990 (15.09.90) DE<br/><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).<br/><b>(72) Erfinder; und</b><br/><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> HEES, Udo [DE/DE]; Vulkanzeffelstraße 45, D-5440 Mayen 1 (DE). BUNTE, Reinhard [DE/DE]; Bismarckstraße 30, D-4047 Dormagen 11 (DE). HACHGENEI, Johannes [DE/DE]; Hospitalstraße 18, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). BOTULINSKI, Andreas [DE/DE]; Nesselrodestraße 24, D-4047 Dormagen 5 (DE). BEHR, Arno [DE/DE]; Marbacher Str. 7, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). BIERMANN, Manfred [DE/DE]; Markscheiderhof 25, D-4330 Mülheim (DE).</p>  |           | <p><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).<br/><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> 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.</p> <p><b>Veröffentlicht</b><br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |
| <p><b>(54) Title:</b> METHOD OF PREPARING OLIGOGLYCERINE MIXTURES WITH A HIGH DIGLYCERINE CONTENT<br/><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON OLIGOGLYCERINMISCHUNGEN MIT HOHEM DIGLYCERINGEHALT<br/><b>(57) Abstract</b><br/>The invention concerns the preparation of oligoglycerine mixtures with a high diglycerine content by condensing glycerine in the presence of silicate compounds, the water of condensation being continuously removed from the reaction mixture and the reaction being stopped as soon as the amount of water theoretically necessary for the formation of diglycerine has been liberated.<br/><b>(57) Zusammenfassung</b><br/>Oligoglycerinmischungen mit hohem Diglycerin Gehalt lassen sich dadurch herstellen, daß man Glycerin in Gegenwart von Silicatverbindungen kondensiert, das Kondensationswasser kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt und die Reaktion abbricht, sobald die zur Bildung von Diglycerin theoretisch erforderliche Menge Wasser abgeschieden worden ist.</p> |           |  |

**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 <sup>+</sup> | 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.**

## Verfahren zur Herstellung von Oligoglyceringemischen mit hohem Diglyceringehalt

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligoglyceringemischen mit hohem Diglyceringehalt durch Kondensation von Glycerin in Gegenwart von Silicatverbindungen.

Diglycerin hat als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Fettsäureestern große Bedeutung erlangt. Derartige Ester finden Verwendung als Emulgatoren in der Nahrungsmittelindustrie und der Kosmetik sowie in verschiedenen technischen Anwendungen, beispielsweise als Schmierstoff oder Stabilisator für PVC [*J. Am. Oil. Chem. Soc.* **66**, 153 (1989)].

Zur Herstellung von Diglycerin wird in der Regel von Glycerin ausgegangen, das mit Glycidol [*Fette, Seifen, Anstrichmitt.*, **88** 101 (1986)] oder Epichlorhydrin [EP-A-0 333 984] umgesetzt wird. Die Reaktion verläuft jedoch wenig selektiv, zudem sind Glycidol und Epichlorhydrin schwer zu handhaben und stellen hohe Anforderungen an den Arbeitsschutz.

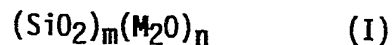
Alternativ hierzu kann Glycerin in Gegenwart von Alkalibasen kondensiert werden. Man erhält auf diesem Wege jedoch nur Gemische, die neben Diglycerin noch höhere Homologe sowie nicht zu vernachlässigende Mengen an nichtumgesetztem Glycerin enthalten.

Da das Diglycerin aus diesen Gemischen destillativ abgetrennt werden muß, was mit einem hohem Aufwand an Zeit und Energie verbunden ist, bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren zu entwickeln, nach dem Oligoglycerringemische mit hohem Diglyceringehalt zur Verfügung gestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Oligoglycerringemischen mit hohem Diglyceringehalt, dadurch gekennzeichnet, daß man Glycerin in Gegenwart von Silicatverbindungen kondensiert, das Kondensationswasser kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt und die Reaktion abbricht, sobald die zur Bildung von Diglycerin theoretisch erforderliche Menge Wasser abgeschieden worden ist.

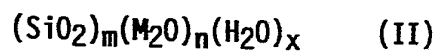
Unter Silicatverbindungen sind im folgenden

- a) amorphe Alkalisilicate der Formel (I),



in der M für Lithium, Natrium oder Kalium, m und n für ganze oder gebrochene Zahlen größer 0 steht sowie

- b) kristalline Alkalidisilicate der Formel (II),



in der M und m die oben angegebenen Bedeutung besitzen, n für 1 und x für 0 oder ganze Zahlen von 1 bis 20 steht,

zu verstehen.

Bei den amorphen Alkalisilicaten handelt es sich um aus dem Schmelzfluß erstarrte, glasige, wasserlösliche Salze der Kieselsäure. Ihre Herstellung ist beispielsweise im **RÖMPP's Chemie Lexikon, 8.Aufl., Verlag Franckh-Kosmos, Stuttgart, Bd.6, S. 4593** beschrieben. Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens können sowohl Alkalisilicate mit niedrigem  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ -, beziehungsweise  $m:n$ -Verhältnis ("basische" Wassergläser), als auch solche mit hohem  $m:n$ -Verhältnis ("neutrale" oder "saure" Wassergläser") eingesetzt werden. Das Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  wird auch als "Modul" des Silicats bezeichnet.

Auch die kristallinen Alkalidisilicate stellen bekannte Stoffe dar. Sie besitzen einen schichtförmigen Aufbau und sind beispielsweise durch Sintern von Alkaliwasserglas oder durch hydrothermale Reaktionen zugänglich [**Glastechn.Ber., 37 194 (1964)**]. Als kristalline Alkalidisilicate, die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens die Eigenkondensation des Glycerins katalysieren, kommen z. B. Makatit ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), Kenyait ( $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) oder Ilerit ( $\text{Na}_2\text{Si}_{17}\text{O}_{31} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) in Betracht [**Amer.Mineral. 38, 163 (1953)**].

Als besonders aktive Katalysatoren in der Kondensation von Glycerin zu Oligoglycerinen mit hohem Diglyceringehalt haben sich Silicatverbindungen der Formeln (I) und (II) erwiesen, bei denen M für Natrium und x für 0 steht und deren Modul, d. h. deren  $m:n$ -Verhältnis, 1,9 bis 4, vorzugsweise 1,9 bis 2,5 beträgt.

Die Silicatverbindungen können als Feststoffe oder auch in Form wäßriger Lösungen mit Feststoffgehalten von 1 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Silicatverbindung, eingesetzt werden.

Die Silicatverbindungen werden in der Kondensation in Mengen von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Glycerin, eingesetzt. Die Kondensation des Glycerins wird bei Temperaturen von 200 bis 260, vorzugsweise 240 bis 250°C durchgeführt.

Zur Durchführung der Kondensationsreaktion werden Glycerin und Silicatverbindung vorgelegt und in einer Inertgasatmosphäre auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Zur Verlagerung des Gleichgewichtes wird das entstehende Kondensationswasser beispielsweise über einen Wasserabscheider abgetrennt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn die zur Bildung von Diglycerin theoretisch erforderliche Menge Wasser abgeschieden worden ist. Werden die Katalysatoren in Form von wäßrigen Lösungen in die Kondensationsreaktion eingesetzt, muß deren Wassergehalt bei der Berechnung der theoretischen Menge Kondensationswasser zur Diglycerinbildung berücksichtigt werden. Im allgemeinen beträgt die Reaktionszeit 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 15 h. Der Katalysator kann aus dem Reaktionsgemisch beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren angetrennt werden; für eine Vielzahl von Anwendungen kann hierauf auch verzichtet werden. Die Abtrennung des Diglycerin aus dem gebildeten Oligoglyceringemisch erfolgt beispielsweise durch Destillation im Hochvakuum. Für eine Vielzahl von Anwendungen können jedoch die erfindungsgemäßen Oligoglyceringemische ohne weitere Auftrennung eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

### Beispiele

#### Beispiele 1 bis 6: , Vergleichsbeispiel 1

**Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Oligoglyceringemischen mit hohem Diglyceringehalt.** In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Wasserabscheider und Innenthermometer wurden 184 g (2 mol) Glycerin (99,5 gew.-%ig) vorgelegt und mit 2 bis 5 Gew.-% einer Silicatverbindung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde in einer Stickstoffatmosphäre auf 240°C erhitzt, wobei das Kondensationswasser über den Wasserabscheider entfernt wurde. Die Reaktion wurde abgebrochen, nachdem die für die Bildung von Diglycerin erforderliche Menge abgeschieden worden war. Die Zusammensetzung des Oligoglyceringemisches mittels HPLC ermittelt. Einzelheiten zu den Katalysatoren, der Versuchsdurchführung sowie den Produktzusammensetzungen sind in Tab.1 zusammengefaßt. Im Vergleichsbeispiel V1 wurde Kaliumhydroxid anstelle einer Silicatverbindung eingesetzt.

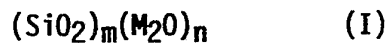
**Tab.1:** Versuchsdurchführungen und Produktzusammensetzungen  
Prozentangaben als Gewichtsprozent

| Bsp. | Katalysator               | Modul | <u>FG</u><br>% | <u>EM</u><br>% | <u>t</u><br>h | <u>Gly</u><br>% | <u>Di</u><br>% | <u>Tri</u><br>% | <u>Tetra</u><br>% |
|------|---------------------------|-------|----------------|----------------|---------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------|
| 1    | Na-silicat*               | 2,03  | 100            | 2,4            | 7             | 20              | 41             | 20              | 10                |
| 2    | Na-silicat*               | 2,03  | 100            | 5,0            | 7             | 27              | 41             | 16              | 7                 |
| 3    | Na-silicat#               | 2,03  | 55             | 5,0            | 8,5           | 26              | 40             | 18              | 8                 |
| 4    | Na-silicat#               | 2,40  | 47             | 5,0            | 15            | 15              | 37             | 23              | 12                |
| 5    | Na-silicat#               | 3,35  | 36             | 5,0            | 25            | 13              | 37             | 23              | 12                |
| 6    | Na-disilicat <sup>+</sup> | 1,94  | 100            | 3,0            | 8             | 25              | 42             | 17              | 7                 |
| V1   | KOH                       | -     | 100            | 2,4            | 7             | 32              | 29             | 16              | 9                 |

**Legende:** Modul = Gewichtsverhältnis SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O  
EM = Einsatzmenge Katalysator, bezogen auf Glycerin  
FG = Feststoffgehalt des Katalysators  
t = Reaktionszeit  
Gly = Glycerin  
Di = Diglycerin  
Tri = Triglycerin  
Tetra = Tetraglycerin  
\* = sprühgetrocknet, amorph  
# = wäßrige Lösung  
+ = wasserfrei, kristallin, delta-Modifikation

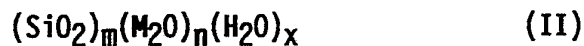
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Oligoglyceringemischen mit hohem Diglyceringehalt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Glycerin in Gegenwart von Silicatverbindungen kondensiert, das Kondensationswasser kontinuierlich aus der Reaktionsmischung entfernt und die Reaktion abbricht, sobald die zur Bildung von Diglycerin theoretisch erforderliche Menge Wasser abgeschieden worden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Silicatverbindungen amorphe Alkalisilicate der Formel (I),



in der M für Lithium, Natrium oder Kalium, m und n für ganze oder gebrochene Zahlen größer 0 steht, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Silicatverbindungen kristalline Alkalidisilicate der Formel (II),



in der M für Lithium, Natrium oder Kalium, m für ganze oder gebrochene Zahlen größer 0, n für 1 und x für 0 oder ganze Zahlen von 1 bis 20 steht, einsetzt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Silicatverbindungen der Formel (I) oder (II) einsetzt, in denen M für Natrium steht.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Silicatverbindungen der Formel (I) oder (II) einsetzt, deren Modul 1,9 bis 4 beträgt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Silicatverbindungen in Form wäßriger Lösungen mit Feststoffgehalten von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Silicatverbindung, einsetzt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Silicatverbindungen in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Glycerin, einsetzt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Kondensation bei Temperaturen von 200 bis 260°C durchführt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01696

|  |   |                                     |
|--|---|-------------------------------------|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>  |   |                                     |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC  |   |                                     |
| Int.Cl. <sup>5</sup> C07C43/13; C07C41/09  |   |                                     |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>   |   |                                     |
| Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>  |   |                                     |
| Classification System  | Classification Symbols  |                                     |
| Int.Cl. <sup>5</sup>   | C07C  |                                     |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>  |   |                                     |
|  |   |                                     |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>   |   |                                     |
| Category <sup>10</sup>   | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>          | Relevant to Claim No. <sup>13</sup> |
| X  | US, A, 2487208 (W. G. ALSOP)<br>08 November 1949,<br>see the whole document, in particular<br>examples IV, VII<br>----- | 1, 4, 5, 7,<br>8                    |
| X  | GB, A, 265147 (HENKEL) 09 February 1928,<br><br>see the whole document<br>-----   | 1, 4, 5, 7,<br>8                    |
| <p><sup>10</sup> * Special categories of cited documents:</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>"I" 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>"&amp;" document member of the same patent family</p> |   |                                     |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>   |   |                                     |
| Date of the Actual Completion of the International Search  | Date of Mailing of this International Search Report   |                                     |
| 04 December 1991 (04.12.91)  | 20 December 1991 (20.12.91)   |                                     |
| International Searching Authority  | Signature of Authorized Officer   |                                     |
| EUROPEAN PATENT OFFICE   |   |                                     |

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9101696  
SA 50740

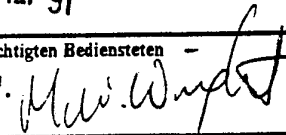
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/12/91

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US-A-2487208                           |                  | None                    |                  |
| GB-A-265147                            |                  | None                    |                  |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 91/01696

Internationales Aktenzeichen

|   |  |                                  |
|---|--|----------------------------------|
| <b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>  |  |                                  |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC<br>Int.Kl. 5 C07C43/13; C07C41/09   |  |                                  |
| <b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>  |  |                                  |
| Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>  |  |                                  |
| Klassifikationssystem   | Klassifikationssymbole   |                                  |
| Int.Kl. 5   | C07C   |                                  |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>  |  |                                  |
| <b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>  |  |                                  |
| Art. <sup>o</sup>   | Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup> | Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup> |
| X   | US,A,2 487 208 (W. G. ALSOP) 8. November 1949<br>siehe das ganze Dokument, insbesondere Beispiele IV,VII                 | 1, 4, 5, 7,<br>8                 |
| X   | GB,A,265 147 (HENKEL) 9. Februar 1928<br>siehe das ganze Dokument  | 1, 4, 5, 7,<br>8                 |
| <p><sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</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 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>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |  |                                  |
| <b>IV. BESCHEINIGUNG</b>  |  |                                  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  |                                  |
| 04. DEZEMBER 1991   | 20. 12. 91   |                                  |
| Internationale Recherchenbehörde  | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten   |                                  |
| EUROPAISCHES PATENTAMT  | WRIGHT M.W.                         |                                  |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9101696  
 SA 50740

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/12/91

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US-A-2487208                                       |                               | Keine                             |                               |
| GB-A-265147  |                               | Keine                             |                               |

EPO FORM P0473

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