

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 ⁵ : C01B 31/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/14704 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Juli 1994 (07.07.94)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03446 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1993 (07.12.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 43 566.8 22. December 1992 (22.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTNER, Siegbert [DE/DE]; Kornblumenweg 5, D-64546 Mörfelden (DE). MOHN, Holger [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 2, D-65929 Frankfurt am Main (DE). DORN, Friederich-Wilhelm [DE/DE]; Giselherweg 3, D-50354 Hürth (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> (81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CZ, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03446 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1993 (07.12.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 43 566.8 22. December 1992 (22.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTNER, Siegbert [DE/DE]; Kornblumenweg 5, D-64546 Mörfelden (DE). MOHN, Holger [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 2, D-65929 Frankfurt am Main (DE). DORN, Friederich-Wilhelm [DE/DE]; Giselherweg 3, D-50354 Hürth (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CZ, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/03446 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1993 (07.12.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 43 566.8 22. December 1992 (22.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RITTNER, Siegbert [DE/DE]; Kornblumenweg 5, D-64546 Mörfelden (DE). MOHN, Holger [DE/DE]; Franz-Henle-Strasse 2, D-65929 Frankfurt am Main (DE). DORN, Friederich-Wilhelm [DE/DE]; Giselherweg 3, D-50354 Hürth (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CZ, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: METHOD FOR OBTAINING CRYSTALLINE FULLERENES DIRECTLY (54) Bezeichnung: DIREKTGEWINNUNG VON KRISTALLINEN FULLERENEN (57) Abstract Described is a method of separating fullerenes from a fullerene-vapour/soot mixture, according to which a carrier gas is added to the fullerene-vapour/soot mixture, the soot is separated off and the fullerenes in the carrier-gas stream are precipitated out by cooling. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Abtrennung von Fullerenen aus einem Fullerdampf-Ruß-Gemisch, wobei man ein Fullerdampf-Ruß-Gemisch mit Trägergas versetzt, den Ruß abtrennt und durch Abkühlung die in dem Trägergasstrom befindlichen Fullerene zur Abscheidung bringt.				

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

Beschreibung

DIREKTGEWINNUNG VON KRISTALLINEN FULLERENEN

Es ist bekannt, daß beim Verdampfen von Graphit im Lichtbogen in Anwesenheit von Helium ein fullerenhaltiger Ruß entsteht, der bis zu ca. 10 Gew.-% Fullerene enthält, wobei diese vorzugsweise aus den begehrten C_{60} - und C_{70} -Spezies bestehen.

Während dieser Verfahrensschritt technisch gut realisiert werden kann, stehen die aus der Literatur bekannten Aufarbeitungs- und Reinigungsverfahren, wie die Extraktion des Rußes z.B. mit Benzol oder Toluol mit anschließender Säulenchromatographie sowie die Sublimation technisch noch ganz am Anfang. Nachteilig bei der Extraktion und Chromatographie ist nicht nur der hohe Bedarf an Lösemitteln und ihre lästige Handhabung, sondern auch die relativ langen Verweilzeiten der Verbindungen auf den Säulen, die zu Produktschädigungen führen können. Zudem führt die anschließende Eindampfung der sehr verdünnten Eluate zu einem wenig ansehnlichen, kaum kristallinen Feststoff.

Die Sublimation der Fullerene aus dem fullerenhaltigen Ruß hat den prinzipiellen Vorteil, daß sie lösemittelfrei arbeitet. Sie ist jedoch wegen der besonderen stofflichen Eigenschaften, wie z.B. der niedrigen Dampfdrücke der Fullerene und der sehr hohen Temperaturen, die angewandt werden müssen, bisher über den Stand einer mikropräparativen Methode nicht hinausgekommen.

Zu den Schwierigkeiten bei der Sublimation zählen nicht nur der sehr hohe Energiebedarf, der generell bei Sublimationsprozessen erforderlich ist, sondern auch die verlustfreie Isolierung der Fullerene aus dem Ruß, die sich während der Abkühlung des Rußes an ihm kondensiert oder in ihm mehr oder weniger komplex eingebaut haben, was die Verdampfung kinetisch behindert. Hohe Temperaturen

sind nötig, um die Fullerene mit genügend hoher Geschwindigkeit aus dem Ruß zu verdampfen.

Weiterhin muß auch auf die schlechte Wärmeleitfähigkeit des Rußes hingewiesen werden. Die Anwendung konventioneller Wärmeeintragstechniken ist zeitaufwendig und kann bei den erforderlichen Temperaturen zu Produktzersetzungen führen. Ein Fortschritt ist dabei zweifellos die Anwendung von Mikrowellenenergie, wie sie in einer Anmeldung P-Nr. 42 14 980.0 vorgeschlagen wurde.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein in den technischen Maßstab ausbaufähiges Isolier- und Reinigungsverfahren für kristalline Fullerene zu entwickeln, welches frei von den Nachteilen der bestehenden Verfahren ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Fullerene gewinnen kann indem man z.B. Fullerendampf-Ruß-Strom der aus dem Lichtbogen nach dem Verdampfen des Graphits austritt unter spezifischen Bedingungen ein Trägergas zumischt und danach den Ruß bei hoher Temperatur zur Abscheidung bringt. Hierbei verbleiben die Fullerene im heißen Trägergasstrom und können durch graduierte Abkühlung in Abscheidern oder Temperatur-Zonen in Fraktionen (C_{60} , C_{70}) separiert werden.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Abtrennung von Fullerenen aus einem Fullerendampf-Ruß-Gemisch, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Fullerendampf-Ruß-Gemisch mit Trägergas versetzt, den Ruß abtrennt und durch Abkühlung die in dem Trägergasstrom befindlichen Fullerene zur Abscheidung bringt.

Der z.B. im Lichtbogen oder durch einen Flammenprozeß, beispielsweise der Verbrennung von Benzol, gebildete Fullerendampf-Ruß-Strom wird mit einem Trägergasstrom vermischt und über ein temperaturfestes Filter geleitet, wobei die Rußpartikel abgetrennt/kompaktiert werden und das Trägergas die Fullerene

3

mitnimmt. Danach wird der fullerenhaltige Trägergasstrom zur fraktionierten Fullerenabscheidung schrittweise abgekühlt.

Das Fullerendampf-Ruß-Gemisch aus dem Lichtbogen kann auch mit Hilfe von Zyklonen in den mit den Fullerenen beladenen Trägergasstrom und abgeschiedenen Ruß aufgetrennt werden und in die verschiedenen Fullerenspezies fraktioniert werden. Je nach gewünschtem Reinheitsgrad bzw. Fraktionierungsgrad wird man einen oder mehrere hintereinandergeschaltete Zyklone einsetzen.

Als Trägergase für den erfindungsgemäßen Prozeß kommen Edelgase wie Helium, Neon und Argon sowie andere inerte Gase in Frage. Grundsätzlich können für den erfindungsgemäßen Prozeß auch zwei oder mehrere der genannten Gase als Gemisch eingesetzt werden.

Der Volumenstrom des Trägergases kann in weiten Bereichen schwanken und ist im wesentlichen abhängig von der Geometrie der Lichtbogenapparatur. Dementsprechend ist die Strömungsgeschwindigkeit ebenfalls in weiten Bereichen variabel. Es kann bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $0,1 = 10^{-1}$ bis 10^{-2} m/sec, bevorzugt von 3 bis $6 \cdot 10^{-2}$ m/sec, gearbeitet werden. Das Fulleren kann jedoch auch bei niedrigeren bzw. höheren Geschwindigkeiten ausgetragen werden.

Die Beladung des Trägergasstromes kann sowohl im Teilvakuum, als auch bei leichtem Überdruck stattfinden. Arbeitsdrücke im Bereich von 1 mbar bis 2 bar sind möglich, bevorzugt wird im Bereich des Umgebungsdrucks gearbeitet.

Auch die Temperatur des eingetragenen Gases kann in weiten Bereichen schwanken und wird sich danach richten welche Fullerenspezies isoliert werden sollen. Zur Isolierung von C_{60} und/oder C_{70} wird das Trägergas bevorzugt auf einen Temperaturbereich von 700 bis 1000°C vorgeheizt. Der Temperaturbereich, bei der die Vermischung des Fullerendampf-Ruß-Gemisches mit dem Trägergas stattfindet, kann oberhalb ca. 1000°C liegen. Die Abscheidung der kristallinen Fullerene kann dagegen unterhalb von ca. 600°C stattfinden.

Im Sinne einer ökonomischen Arbeitsweise werden die zur Fulleren-Abtrennung aus dem Ruß verwendeten Edelgase (Tränergase) nach Abscheidung der Fullerene zurückgeführt.

Je nach eingestelltem Abkühlgradienten und Anzahl und Länge der Abscheidezonen können verschieden reine Fullerenfraktionen isoliert werden. Dabei sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Fullerene hervorragend kristallin, was für die Weiterverarbeitung von großem Vorteil ist.

Für die kristallinen Fullerene sind eine Fülle verschiedenster Einsatzgebiete denkbar.

Der erfindungsgemäße Prozeß ist lösungsmittelfrei, wobei die Bildung des Fullerendampf-Ruß-Gemisches im Lichtbogen verfahrenstechnisch direkt mit dem Fulleren-Isolierprozeß verknüpft ist. Dieses Verfahren geht somit nicht isoliert vom erkalteten fullerenhaltigen Ruß aus, wie es bei den säulenchromatographischen Naßverfahren oder bei der mikropräparativen Sublimation derzeit Praxis ist, sondern schließt sich direkt an die Bildung des Fullerengas-Ruß-Gemisches an. Das heiße Fullerengas-Ruß-Gemisch wird nicht erst abgekühlt, was die teilweise irreversible Kondensation der Fullerene im Ruß zur Folge hat und außerdem die Energie verbraucht, die zur Sublimation erneut zugeführt werden müßte, sondern es wird einer heißen Rußabscheidung zugeführt, um die Fullerene anschließend kontrolliert kondensieren zu können. Beim erfindungsgemäßen Prozeß, der unter spezifischen Temperaturen, Konzentrationen und fluiddynamischen Bedingungen geführt wird, muß für die Reinigung der Fullerene keine zusätzliche (teure) Energie zur Sublimation bzw. Lösemittelabtrennung aufgebracht werden, da sie bereits im Überschuß in dem aus dem Lichtbogen austretenden Fullerengas-Ruß-Strom vorhanden ist und somit direkt genutzt werden kann.

Ein weiterer entscheidender Fortschritt des neuen Verfahrens gegenüber den bekannten Reinigungsprozessen besteht darin, daß es beim erfindungsgemäßen Verfahren kaum zu einem Einbau oder Ablagerung der Fullerene im Ruß kommt, da

der Ruß zur Fulleren-Isolierung vorher nicht auf Raumtemperatur (unter die Kondensationstemperatur der Fullerene) abgekühlt werden muß, wie dies bei den Lösungsverfahren der Fall ist.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

Beispiel 1

Aus einem mit 0,3 bar He gefüllten Reaktionsbehälter, in dem zwischen Graphitelektroden ein Lichtbogen brennt, wird mit einer Sonde ein Produktteilstrom abgezogen, in einer Mischstrecke mit Helium versetzt, so daß die Temperatur des Gemisches bei etwa 1 000°C liegt und durch ein Quarzrohr geleitet. Im vorderen Teil dieses Rohres befindet sich Quarzwolle, wobei dieser Rohrabschnitt mit einer Fritte abschließt, an welcher der Ruß kompakt abgeschieden wird, während der fullerenbeladene Heliumstrom in den zweiten Teil des Quarzrohres eintritt. Auch im zweiten Quarzrohrabschnitt befindet sich Quarzwolle, wobei dieser Apparateteil zum Abscheiden der kristallinen Fullerene dient.

Die abgetrennte Rußmenge betrug 22 g, es wurde bei einem Gesamtdruck in der Abscheidevorrichtung von etwa 0,03 bar und einer Temperatur am Ort der Fritte im Quarzrohr von 600°C gearbeitet.

In der Tabelle 1 sind die Mengen an gewonnenem Fulleren zusammengestellt.

Tabelle 1: Transport und Desublimation aus dem Lichtbogen
Transportgas: He

abgetrennte Rußmenge g	Fullerenanteil g	C ₆₀ %	C ₇₀ %
22	1,21	78	22

Beispiel 2

Es wurden parallel zu dem oben beschriebenen Versuchsaufbau Sublimationsversuche an fullerenhaltigem Ruß durchgeführt. Die Apparatur unterschied sich von der oben genannten nur dadurch, daß der Fullerendampf/Heliumstrom diesmal nicht direkt aus dem Lichtbogen entnommen wurde, sondern durch eine He-Tränergassublimation der Fullerene aus dem Ruß bei reduziertem Druck (ca. 100 mbar) und Temperaturen von 600°C dargestellt wurde.

Die fullerenhaltige Rußprobe befand sich dabei in einer Quarzrohrapparatur und wurde mittels elektrischem Rohrofen beheizt.

Mit dieser vereinfachten Versuchsanordnung konnte gezeigt werden, daß eine fraktionierte Kondensation -Trennung C_{60}/C_{70} - prinzipiell möglich ist, wenn in der Kondensationszone diskrete Temperaturzonen eingestellt werden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Ergebnisse der Sublimationsversuche. Rußprobenmenge: 7 g, Transportgas: He, Kondensat (3 Fraktionen) und Rückstand in der Probe werden in Toluol gelöst bzw. -extrahiert, mittels HPLC wird der Fullerengehalt bestimmt und mit dem toluolextrahierten Fullerengehalt einer entsprechenden Rußprobe verglichen.

	Fullerenanteil im Ruß		C ₆₀ %	C ₇₀ %	Fullerengehalt bezogen auf extrahierbaren Anteil %
	mg	%			
Toluolextrakt von 7 g Ruß	413	5,9	75	25	100
Kondensat der Rußprobe					
heiße Zone	129	1,8	70	30	31,2
kältere Zone	70	1	93	7	16,9
Reste	69	1	75	25	16,7
Rückstand in Probe (Toluolextrakt)	42	0,6	22	78	10,2
zusammen	310	4,4	70	30	75
Verlust	103	1,5	90	10	25

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abtrennung von Fullerenen aus einem Fullerendampf-Ruß-Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fullerendampf-Ruß-Gemisch mit Trägergas versetzt, den Ruß abtrennt und durch Abkühlung die in dem Trägergasstrom befindlichen Fullerene zur Abscheidung bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägergas Helium, Neon oder Argon verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische der Trägergase verwendet.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zumischung des Trägergases zum heißen fullerenhaltigen Ruß oberhalb von 600°C vornimmt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beladung des Trägergases mit Fullerendampf im Druckbereich zwischen 1-2 000 mbar betrieben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/03446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C01B31/02

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 5 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D.M. COX ET AL. 'ACS SYMPOSIUM SERIES 481 : "Fullerenes"' 1992, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US see page 117 - page 125 ---	
P, X	WO, A, 93 13014 (SRI INTERNATIONAL) 8 July 1993 see claims 10-14 see page 6, line 17 - line 20 -----	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 1994

Date of mailing of the international search report

19.04.94

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

Brebion, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/03446

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9313014	08-07-93	AU-B- 3323893	28-07-93

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C01B31/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	D.M. COX ET AL. 'ACS SYMPOSIUM SERIES 481 : "Fullerenes" ' 1992 , AMERICAN CHEMICAL SOCIETY , WASHINGTON,DC,US siehe Seite 117 - Seite 125 ---	
P,X	WO,A,93 13014 (SRI INTERNATIONAL) 8. Juli 1993 siehe Ansprüche 10-14 siehe Seite 6, Zeile 17 - Zeile 20 -----	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. März 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19.04.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brebion, J

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 93/03446

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)