

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 57/15, 63/28, 63/20 C07C 63/24, 55/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15545 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE92/00143 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 1992 (21.02.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 06 404.6 28. Februar 1991 (28.02.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BÄRLOCHER GMBH [DE/DE]; Riesstr. 16, D-8000 München 50 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RAZVAN, Coriolan [DE/DE]; Bussardstr. 1, D-8047 Karlsfeld (DE). BECK, Reinhard [DE/DE]; Altostr. 55, D-8000 München 60 (DE). KÜRZINGER, Alfred [DE/DE]; Lindenstr. 2a, D-8047 Karlsfeld (DE). PÜRZER, Albert, W. [DE/DE]; Agricolastr. 69, D-8000 München 21 (DE). ROSENTHAL, Michael [DE/DE]; Zentnerstr. 20, D-8000 München 40 (DE).		(74) Anwälte: BEZOLD, Gunter usw. ; Maximilianstr. 58, D-8000 München 22 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: BASIC CALCIUM ALUMINIUM HYDROXIDE DICARBOXYLATES, METHOD FOR PREPARING THEM AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: BASISCHE CALCIUM-ALUMINIUM-HYDROXID-DICARBOXYLATE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention concerns basic calcium aluminium hydroxide dicarboxylates of the following formula: $\text{Ca}_x \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_{2(x+3-y)}\text{A}_y \cdot m \text{H}_2\text{O}$, wherein x is a number between 2 and 12; $(2x+5)/2 > y > 0$; m is a number between 0 and 12; and A is an aliphatic, aromatic or heteroaromatic dicarboxylic acid anion or combinations thereof; y = 1 being excepted when x = 2 to 8. A method for preparing them is also disclosed. The compounds of the invention are particularly useful as stabilizers for halogenated thermoplastic resins, in particular PVC.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung beschreibt basische Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate der allgemeinen Formel: $\text{Ca}_x \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_{2(x+3-y)}\text{A}_y \cdot m \text{H}_2\text{O}$, worin bedeuten: x 2 - 12; $2x+5/2 > y > 0$; m 0 - 12; und A ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Dicarbonsäureanion oder Kombinationen hiervon, ausgenommen y = 1, wenn x = 2 - 8; sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze, insbesondere PVC.</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	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
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	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

**Basische Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate,
Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Beschreibung

Die Erfindung betrifft basische Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze, insbesondere Polyvinylchlorid.

Thermoplastische, halogenhaltige Harze, insbesondere PVC sind gegenüber Einwirkung von Wärme und Licht instabil. So tritt bereits bei der Verarbeitung von z. B. unstabilisiertem PVC ein thermischer Abbau des Harzes auf. Dies äußert sich in einer Verfärbung des Formteils und in der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Um diesen Nachteil auszuschließen, ist es notwendig, Wärmestabilisatoren in die Harzmasse einzuarbeiten. Hierzu werden üblicherweise organische und/oder anorganische Verbindungen der Metalle Blei, Barium, Cadmium, Calcium, Zinn und Zink alleine oder in Kombinationen zugegeben. Darüber hinaus werden noch andere Costabilisatoren wie Epoxide, organische Schwefelverbindungen, Polyole und Phosphite zugesetzt.

Zur Stabilisierung von PVC-Artikeln, wie Rohre, Platten, Profile und Kabelisolierungen werden bevorzugt basische Bleiverbindungen eingesetzt. Die am häufigsten verwendeten basischen Bleiverbindungen sind vom Sulfat-, Phosphit- oder Stearattyp.

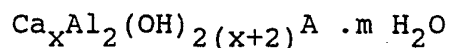
Die DE-PS 12 19 223 und die DE-OS 24 19 379 lehren, daß PVC-Kabelisolierungen bevorzugt mit 2-basischem Bleiphthalat zu stabilisieren sind, da diese Verbindung dem Kabel hervorragende elektrische Eigenschaften verleiht.

In der EP-A- 0 313 113 wird erwähnt, daß 4-basisches Bleifumarat die wirksamste basische Bleiverbindung zur Stabilisierung von weicheingestellten halogenhaltigen Vinylpolymerisatmassen ist. Gemäß EP-A- 0 319 086 verleiht 5-basisches Bleifumarat PVC-Formteilen höhere Stabilität und einen besseren Weißgrad als andere bekannte Bleistabilisatoren.

Die organischen und/oder anorganischen Verbindungen der Schwermetalle Blei, Barium und Cadmium werden als toxisch eingestuft. Deshalb versucht man seit langem, diese durch nichttoxische Verbindungen zu ersetzen. Die als untoxisch betrachteten Stabilisatoren auf Basis von Kombinationen aus Calcium- und Zinkcarboxylaten sind in den meisten Anwendungsbereichen in ihrer Wirksamkeit unzureichend. Ihre Nachteile äußern sich in einer nichtausreichenden Langzeitstabilität und/oder einer unbefriedigenden Anfangsfarbe und Farbhaltung. Die Kombination dieser Metallseifen mit wirksamen Costabilisatoren, welche die Anfangsfarbe und die Langzeitstabilität verbessern, ist daher unerlässlich. So wird in der FR-A 2 403 362 beschrieben, Weich-PVC für Kabelisolierungen mit einer Mischung aus Calcium-Zink-Fettsäuren, Sorbit und einem β -Diketon zu stabilisieren. Die EP-A- 0256 872 beschreibt die Verwendung von Hydrotalkit und einem -Diketon zur Stabilisierung von PVC-Harzen. Es wurden auch Alkalialumosilikate in Verbindung mit anderen Costabilisatoren zur Verwendung in PVC vorgeschlagen (DE-A- 31 13 442).

Alle bisher vorgeschlagenen untoxischen Stabilisierungssysteme haben jedoch Nachteile gegenüber schwermetallhaltigen Stabilisatoren. So erreichen sie meist nicht die erforderliche Langzeitstabilität. Eine gute Anfangsfarbe und ausreichende Farbhaltung können nur durch Einsatz von großen Mengen an teurem "Farbverbesserer" erreicht werden. Die metallhaltigen Costabilisatoren Hydrotalkit und Zeolith sind darin nachteilig, daß sie bei den für die Verarbeitung von z.B. PVC notwendigen Verarbeitungstemperaturen flüchtige Bestandteile abspalten, was zur Blasenbildung im Formteil führt. Ferner nehmen mit z.B. Polyol und/oder Zeolith stabilisierte PVC-Formteile Wasser auf, was zu erheblichen Problemen bei der weiteren Verarbeitung führt.

Die DE-A- 40 02 988 (Stand der Technik im Sinne von § 3 II PatG) beschreibt basische Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate der Formel



worin bedeuten:

x 2 - 8;

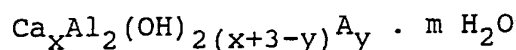
m 0 - 12; und

A ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Dicarbonsäureanion oder Kombinationen hiervon;

ein Verfahren zur deren Herstellung und deren Verwendung als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere als Stabilisator für halogenhaltige Polymere eignen, ohne die oben erwähnten Nachteile der bekannten Stabilisatoren aufzuweisen, insbesondere als nichttoxisch betrachtet werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß einerseits gelöst durch die Bereitstellung basischer Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

$$x \quad 2 - 12;$$

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0;$$

$$2$$

$$m \quad 0 - 12; \text{ und}$$

A ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Dicarbonsäureanion oder Kombinationen hiervon.

ausgenommen, $y = 1$, wenn $x = 2-8$.

In der obigen Formel bedeutet x vorzugsweise 2 - 8, insbesondere bevorzugt 3 - 6 und m bedeutet vorzugsweise 2 - 4.

Die mit A angegebenen Dicarbonsäureanionen leiten sich beispielsweise ab aus Malonsäure, Bernsteinsäure,

Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Pyridindicarbonsäuren. Das Fumarat- und Phthalatanion zählen zu bevorzugten Dicarbonsäureanionen.

Untersuchungen mittels Röntgenbeugung haben gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Dicarboxylate hinsichtlich ihrer Kristallstruktur nicht dem Hydrotalkit-Typ angehören.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate halogenhaltigen, thermoplastischen Harzen und den daraus hergestellten Formteilen, vergleichbare Hitzestabilitäten wie basische Bleiverbindungen verleihen. Die Anfangsfarben und die Farbhaltung von z.B. Hart-PVC-Formteilen, die mit einer der neuen erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisiert sind, sind den gleichen Formteilen, die bekannte nichttoxische Stabilisatorsysteme enthalten, gleichwertig.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird andererseits gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Mischungen aus Calciumhydroxid und/oder -oxid, Aluminiumhydroxid und Natriumhydroxid oder aus Calciumhydroxid und/oder -oxid und Natriumaluminat mit der entsprechenden Dicarbonsäure in zur Herstellung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen in wäßrigem Medium umsetzt und das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt. Das aus der oben beschriebenen Umsetzung direkt anfallende Reaktionsprodukt kann nach bekannten Verfahren vom wäßrigen Reaktionsmedium abgetrennt werden, vorzugsweise durch Filtration. Die Aufarbeitung des abgetrennten Reaktionsprodukts erfolgt ebenfalls in an sich bekannter

Weise, beispielsweise durch Waschen des Filterkuchens mit Wasser und Trocknen des gewaschenen Rückstands bei Temperaturen von beispielsweise 60 - 130° C, vorzugsweise bei 90 - 120° C.

Für die Umsetzung kann sowohl ein feinteiliges, aktives Aluminiumhydroxid in Kombination mit Natriumhydroxid, als auch ein Natriumaluminat eingesetzt werden. Calcium kann in Form von feinteiligem Calciumoxid oder -hydroxid oder Mischungen daraus verwendet werden.

Die Umsetzungstemperaturen liegen vorzugsweise zwischen etwa 25 und 100° C, weiter vorzugsweise zwischen etwa 40 und 85° C. Katalysatoren oder Beschleuniger sind nicht erforderlich, können jedoch gegebenenfalls mitverwendet werden. Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen kann das Kristallwasser ganz oder teilweise durch thermische Behandlung entfernt werden.

Bei ihrer Anwendung als Stabilisatoren spalten die erfindungsgemäßen, getrockneten Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate bei den beispielsweise für Hart-PVC üblichen Verarbeitungstemperaturen von 160 - 200° C kein Wasser ab, so daß in den Formteilen keine störende Blasenbildung auftritt.

Zur Verbesserung ihrer Dispergierbarkeit in halogenhaltigen thermoplastischen Harzen können die erfindungsgemäßen Verbindungen in bekannter Weise mit oberflächenaktiven Mitteln gecoatet werden.

Gemäß der Erfindung können mit den erfindungsgemäßen Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylaten halogenhaltige,

thermoplastische Harze stabilisiert werden. Insbesondere eignen sich hierfür in bekannter Weise hergestellte Polyvinylchloride, Homo- und Copolymere davon sowie deren Abmischungen mit anderen Polymeren, wie z.B. ABS (Copolymer aus Acrylnitril/Butadien/Styrol), CPVC, (nachchloriertes PVC), Acrylate und dergleichen.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen können selbstverständlich weitere Additive in das Harz eingearbeitet werden. Beispiele für solche Additive sind: Organozinnverbindungen, organische Phosphite, Epoxyverbindungen, Aminoverbindungen, mehrwertige Alkohole, Metallseifen von C_8 - C_{22} -Fettsäuren mit den Metallen Ca, Zn, Mg oder Al, Antioxidantien, UV-Absorber, Carbonylverbindungen, Antistatika, Gleitmittel, Weichmacher, Pigmente und Füllstoffe.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

A) Herstellung der erfindungsgemäßen, basischen Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate.

Beispiel 1

Eine wäßrige Suspension (5,0 l) aus 222 g Calciumhydroxid (3 Mol) und 164 g Natriumaluminat (2 Mol) wird auf 50° C erwärmt. Anschließend werden 174 g Fumarsäure (1,5 Mol) in Form einer auf 85° C erwärmten, 10 % wäßrigen Lösung, mit gleichbleibender Zulaufgeschwindigkeit, im Laufe von 30 Minuten unter Rühren zugesetzt. Daraufhin wird die Suspension auf 70° C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. 10 Minuten vor Ende der Reaktionszeit werden 4 g Natriumstearat zur Coating zugegeben. Die so

erhaltene Suspension wird abfiltriert und mit 1,8 l Wasser gewaschen. Der so entstandene Filterkuchen wird 4 Stunden bei 125° C im Trockenschrank getrocknet.

Die Analysenwerte des Produktes werden unten angegeben.

Molverhältnis

	<u>Gefundener Wert</u>	<u>Berechneter Wert</u>
Ca	3,0	3,0
Al	1,9	2,0
C	2,2	2,0

Beispiel 2

Eine wäßrige Suspension (7,2 l) aus 444 g Calciumhydroxid (6 Mol), 80 g Natriumhydroxid (2 Mol) und 156 g aktives Aluminiumhydroxid (2 Mol) wird auf 70° C erwärmt. Anschließend werden 498 g Phthälsäure (3 Mol) in Form einer 8% wäßrigen Lösung (Temperatur 85° C) mit gleichbleibender Zulaufgeschwindigkeit im Laufe von 30 Minuten unter Rühren zugesetzt. Daraufhin wird die Suspension auf 80° C erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Stunden gerührt. 10 Minuten vor Ende der Reaktionszeit werden 4 g Natriumstearat zur Coating zugegeben. Die so erhaltene Suspension wird abfiltriert, mit 2,3 l Wasser gewaschen und der Filterkuchen in einem Trockenschrank bei 130° C 4 Stunden getrocknet. Die Analysenwerte des so hergestellten Produkts werden unten angegeben.

Molverhältnis

	<u>Gefundener Wert</u>	<u>Berechneter Wert</u>
Ca	6,0	6,0
Al	2,1	2,0
C	16,4	16,0

B) Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Stabilisatoren

In den folgenden Beispielen wird die Wärmestabilität und die Anfangsfarbe von PVC-Formkörpern, denen die erfindungsgemäßen Verbindungen zugesetzt worden sind, bewertet.

Für die Bewertung der Wärmestabilität werden die in den folgenden Beispielen verwendeten Mischungen auf einem Laborwalzwerk 5 Minuten bei 180° C homogenisiert und plastifiziert. Aus dem so hergestellten, etwa 1 mm dicken Fell werden quadratische Probeblättchen von 15 mm Kantenlänge geschnitten. Die Probeblättchen werden in einem Wärmeschränk bei 190° getempert. Im Abstand von 10 Minuten wird je ein Blättchen entnommen und auf einer Testkarte aufgeheftet. Dieser Vorgang wird so oft wiederholt, bis die Probeblättchen schwarz verfärbt sind.

Beispiel 3

	<u>Gewichtsteile</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
PVC (K68)	100	100	100
Kreide	6	6	6
TiO ₂	3	3	3
Stearylstearat	0,5	0,5	0,5
Bisphenol A	0,1	0,1	0,1
Bleistearat	1,0	-	-
Dibasisches Bleiphthalat	2,0	-	-
Calciumstearat	0,5	0,8	0,8
Zinklaurat	-	0,8	0,8
Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₁ (C ₄ H ₂ O ₄) _{0,5}	-	3,0	-
Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₄ (C ₈ H ₄ O ₄) _{2,0}	-	-	3,0
Calciumacetylacetonat	-	0,1	0,1

Die obigen Zusammensetzungen von A bis C wurden nach der angegebenen Methode getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I: Ergebnisse der Bewertung der thermischen Stabilität

	<u>Zeit (min.)</u>											
<u>Zusammen-</u> <u>setzung</u>	0	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160	
A	1	1	1	1	3	3	3	3	3	5	5	
B	1	1	1	1	2	2	2	4	4	4	6	
C	1	1	1	2	2	2	2	4	4	4	6	

1 = weiß	2 = schwach gelb				3 = schwach grau							
4 = gelb	5 = grau				6 = braun							

Beispiel 4

	<u>Gewichtsteile</u>		
	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
PVC K 70	100	100	100
Kreide	40	40	40
TiO ₂	2	2	2
Di-iso-decylphthalat	50	50	50
Bisphenol A	0,3	0,3	0,3
Pentaerythrit	0,1	0,1	0,1
2 basische Bleipthalat	2,0	-	-
Bleistearat	1,0	-	-
Calciumstearat	0,5	0,8	0,8
Zinklaurat	-	0,8	0,8
Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₁ (C ₄ H ₂ O ₄) _{0,5}	-	3,0	-
Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₄ (C ₈ H ₄ O ₄) _{2,0}	-	-	3,0

Die obigen Zusammensetzungen von D bis F wurden nach der oben genannten Methode geprüft und die thermische Stabilität beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

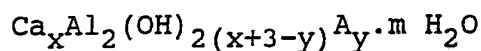
Tabelle II

	<u>Zeit(min)</u>									
<u>Zusammen-</u> <u>setzung</u>	0	10	20	40	60	80	120	160	180	200
D	1	1	1	1	1	3	3	3	3	5
E	1	1	1	1	1	2	2	4	4	6
F	1	1	1	1	2	2	2	4	4	6

1 = weiß 2 = schwach gelb 3 = schwach grau
4 = gelb 5 = grau 6 = braun

Patentansprüche

1. Basische Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

$$x \quad 2 - 12;$$

$$\frac{2x+5}{2} > y > 0;$$

$$m$$

$$m \quad 0 - 12; \text{ und}$$

A ein aliphatisches, aromatisches oder heteroaromatisches Dicarbonsäureanion oder Kombinationen hiervon, ausgenommen $y = 1$, wenn $x = 2-8$.

2. Dicarboxylate nach Anspruch 1, worin $x \quad 2-8$ bedeutet.
3. Dicarboxylate nach Anspruch 1, worin $x \quad 3 - 6$ bedeutet.
4. Dicarboxylate nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin $m \quad 2 - 4$ bedeutet.
5. Dicarboxylate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, worin A das Fumaratanion ist.
6. Dicarboxylate nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, worin A das Phthalatanion ist.

7. Verfahren zur Herstellung der basischen Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Mischungen aus Calciumhydroxid und/oder -oxid, Aluminiumhydroxid und Natriumhydroxid oder aus Calciumhydroxid und/oder -oxid und Natriumaluminat mit der entsprechenden Dicarbonsäure in zur Herstellung der erwünschten Verbindungen entsprechenden Mengen in wäßrigem Medium umsetzt und das Reaktionsprodukt in an sich bekannter Weise abtrennt und gewinnt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen etwa 25 und 100° C durchgeführt wird.

9. Verwendung der basischen Calcium-Aluminium-Hydroxid-Dicarboxylate gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Stabilisatoren für halogenhaltige thermoplastische Harze, insbesondere Polyvinylchlorid.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

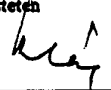
International Application No PCT/DE 92/00143

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 C07C 57/15; C07C 63/28; C07C 63/20; C07C 63/24 C07C 55/08;		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 07 C	
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
P, X	WO, A 9111421 (BÄRLOCHER GMBH) 8 August 1991 (cited in the application) whole document <div style="text-align: center;">-----</div>	1,3-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <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> </div> <div style="width: 45%;"> <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> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
14 May 1992 (14.05.92)		27 May 1992 (27.05.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

DE 9200143
SA 56796

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. 14/05/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9111421	08-08-91	DE-A- 4002988	14-08-91
		AU-A- 7072791	21-08-91
		CN-A- 1054417	11-09-91

I. KLASSEFİKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C07C57/15; C07C63/28; C07C63/20; C07C63/24 C07C55/08		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C07C	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P,X	WO,A,9 111 421 (BÄRLOCHER GMBH) 8. August 1991 in der Anmeldung erwähnt GANZES DOKUMENT. ---	1,3-9
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</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>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
14. MAI 1992	27. 05. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	KLÁG M. J. 	

DE 9200143
SA 56796

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

14/05/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9111421	08-08-91	DE-A- 4002988	14-08-91
		AU-A- 7072791	21-08-91
		CN-A- 1054417	11-09-91
