



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 Patentklassifikation⁵ : C01B 7/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/10083 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Mai 1994 (11.05.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02822 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Oktober 1993 (13.10.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 36 724.7 30. Oktober 1992 (30.10.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SCHE- RING AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Müller- strasse 170-178, D-13342 Berlin (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : JACKE, Jürgen [DE/DE]; Lindenweg 11, D-59192 Bergkamen (DE). BLASZKIE- WICZ, Peter [DE/DE]; Beymestrasse 4, D-12167 Berlin (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, 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 OF RECOVERING IODINE FROM IODATED ORGANIC COMPOUNDS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG VON JOD AUS JODIERTEN ORGANISCHEN VERBIN- DUNGEN		
(57) Abstract		
<p>The method proposed is characterized in that, in a first step, the substance to be de-iodized is suspended or dissolved in water in a reactor and mixed with sufficient quantities of organic and/or inorganic bases and, following the addition of a catalyst, the de-iodization carried out at room or elevated temperature in the presence of hydrogen, optionally at elevated pressure. After separating off the catalyst in a second stage, the solution is mixed with an organic and/or inorganic acid and the precipitated de-iodized compound filtered off. The iodide present in the acid filtrate is then oxidized in a third step with an oxidizing agent to iodine which is separated from the aqueous reaction mixture by the usual methods.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Verfahren zur Rückgewinnung von Jod aus jodierten organischen Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in erster Stufe in einem Reaktor die zu entjodierende Substanz in Wasser suspendiert bzw. gelöst und mit ausreichenden Mengen an organischen und/oder anorganischen Basen versetzt und nach Zugabe eines Katalysators in Gegenwart von Wasserstoff, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck, die Dejodierung bei Raum- oder erhöhter Temperatur durchgeführt wird und nach Abtrennung des Katalysators in zweiter Stufe die Lösung mit einer organischen und/oder anorganischen Säure versetzt wird und danach die ausgefallene entjodierte Verbindung abfiltriert und in dritter Stufe aus dem sauren Filtrat das vorhandene Jodid mit einem Oxidationsmittel zu Jod oxidiert, welches mit den üblichen Verfahren aus der wässrigen Reaktionsmischung abgetrennt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes die 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	Slowakenien
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

Verfahren zur Rückgewinnung von Jod aus jodierten organischen Verbindungen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von Jod aus Produktionsrückständen, die jodierte organische Verbindungen enthalten.

Die erhöhten Anforderungen an eine ökologisch vertretbare Produktionsweise für organische Jodverbindungen wecken den Bedarf nach einem Verfahren, das Jod aus den unvermeidlichen Produktionsrückständen zurückzugewinnen. Gesetzliche Auflagen schreiben vor, daß Reststoffe zu verwerten oder wiedereinzusetzen sind. Erst wenn diesbezügliche Versuche erfolglos waren, darf entweder der Reststoff verbrannt oder dem Abwasser zugeführt werden. Entsprechende Versuche sind den Behörden nachzuweisen.

So ist in den modernen jodierten Röntgenkontrastmitteln sowie ihren synthetischen ionischen oder nichtionischen Vorstufen das Jod so fest gebunden, daß es selbst chemischen Abbauprozessen nur schwer zugänglich ist.

Wegen des relativ großen Produktionsumfanges für solche Verbindungen, sind die Mengen an festen und flüssigen Produktionsrückständen in Form von Mutterlaugen, Destillationsrückständen der Lösungsmittelrückgewinnung, Filterstäuben und/oder Abwässern, beträchtlich und müssen nach ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten aufgearbeitet werden.

Röntgenkontrastmittel sind überwiegend Derivate von 2,4,6-Trijod-benzoesäure, 2,4,6-Trijod-isophthalsäure, 2,4,6-Trijod-3-amino-benzoesäure, 2,4,6-Trijod-5-amino-isophthal-

...

säure, 2,4,6-Trijod-3,5-diamino-benzoesäure, 2,4,6-Trijod-1,3,5-benzoltricarbonsäure und entsprechender Dimerer.

5 Aus der DE-OS 3 612 504 ist ein Verfahren zur Entfernung von jodierten Verbindungen aus Carbonylierungsprodukten bekannt, worin das organisch gebundene Jod mit Oxidationsmitteln in destillativ leicht abtrennbare Jodverbindungen überführt wird.

10 In der EP 135 085 wird ein Verfahren zur Entfernung von jodierten Verbindungen beschrieben, bei welchen die Carbonylierungsprodukte mit Phosphinen oder heterocyclischen Stickstoffverbindungen in Gegenwart von mindestens einem
15 Metall wie z. B. Kupfer behandelt werden und das Reaktionsprodukt destillativ von den nichtflüchtigen Jodverbindungen abgetrennt wird.

Weitere Verfahren dieser Art sind beschrieben in den europäischen Patentschriften 143 179 und 217 182.

20 Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß die Jod-Eingangskonzentrationen niedrig gehalten werden müssen.

In der EP-A-106 934 wird ein Verfahren zur Rückgewinnung
25 von Jod aus organisch gebundenes Jod enthaltenden Mutterlaugen und Abwässern beschrieben, wobei die technische Weiterentwicklung darin bestehen soll, daß durch den Zusatz von katalytischen Mengen an Kupfer(ionen) im alkalischen Medium das gebundene Jod mineralisiert wird. Dieses Verfahren
30 liefert zufriedenstellende Resultate bei Einsatz von verdünnten Lösungen (S. 6, Zeile 11).

...

Um einerseits den Realitäten moderner Betriebsverfahren Rechnung zu tragen und andererseits die an die Umwelt abzugebenden Mengen so gering wie möglich zu halten, bestand weiterhin eine Forderung nach Verfahren mittels
5 welchen hochkonzentrierte Produktionsrückstände einfach, effektiv und wirtschaftlich enthalogeniert werden können und sowohl Jod als auch die entjodierten organischen Verbindungen zurückgewonnen und erneut der Synthese zugeführt werden können.

10

Diese Forderung wird durch das erfindungsgemäße Verfahren erfüllt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein 3-Stufen-Verfahren zur Rückgewinnung von Jod aus jodierten organischen Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in
15 erster Stufe in einem Reaktor die zu entjodierende Substanz in Wasser suspendiert bzw. gelöst und mit ausreichenden Mengen an organischen und/oder anorganischen Basen versetzt
20 und nach Zugabe eines Katalysators in Gegenwart von Wasserstoff, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck, die Dejodierung bei Raum- oder erhöhter Temperatur durchgeführt wird und nach Abtrennung des Katalysators in

25 zweiter Stufe die Lösung mit einer organischen und/oder anorganischen Säure versetzt wird und danach die ausgefallene entjodierte Verbindung abfiltriert und man in

30 dritter Stufe aus dem sauren Filtrat das vorhandene Jodid mit einem Oxidationsmittel zu Jod oxidiert, welches mit den üblichen Verfahren aus der wässrigen Reaktionsmischung abgetrennt wird.

...

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in der ersten Stufe die zu entjodierende Substanz in wässriger Lösung in Gegenwart von Basen und eines Katalysators hydriert.

5 Hierbei wird das jodhaltige Substrat in mindestens der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst bzw. suspendiert und mit einer organischen und/oder anorganischen Base in einer Menge versetzt, welche ausreicht um die freiwerdende organische Säure nach der Hydrierung in Lösung zu halten.

10

Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Menge so gewählt, daß die freiwerdende Jodwasserstoffsäure sowie die am organischen Molekül gebundenen Säuregruppen neutralisiert werden und der pH-Wert nach der Hydrierung insbesondere im Bereich
15 von 8 - 13 liegt.

Als anorganische und/oder organische Basen können erfindungsgemäß alle Verbindungen mit ausreichender Basizität verwendet werden, welche unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil sind und nicht als Katalysatorgift wirken.
20

Erfindungsgemäß bevorzugt werden anorganische Basen wie Alkali- und/oder Erdalkalimetalle als Oxide, Carbonate bzw. Hydroxide sowie NH_3 eingesetzt. Um die Wassermenge nicht
25 unnötig zu vergrößern, verwendet man die Basen vorzugsweise in fester Form bzw. als konzentrierte Lösungen wie beispielsweise festes Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid.

30 Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren haben sich Ni, Pd, Pt, Rh, gegebenenfalls auf Trägermaterialien, bewährt. Üblicherweise werden sie in Mengen von 0,01 - 10

...

Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 1 Gew.-%, des reinen Metalls und bezogen auf jodhaltiges Substrat eingesetzt.

Die Hydrierung wird bei Raumtemperatur bis ca. 150 °C, vorzugsweise zwischen 50 °C - 90 °C, und einem Wasserstoffdruck von ca. 1 - 50 bar durchgeführt. Höhere Drücke sind - falls erforderlich - möglich, erfindungsgemäß werden jedoch Drücke zwischen 1 - 20, insbesondere 1 - 6 bar, bevorzugt.

10 Nach Beendigung der Dejodierung wird der Katalysator durch beispielsweise Filtration abgetrennt und das die Reaktionsprodukte enthaltende Filtrat angesäuert.

Als Säuren werden eine oder mehrere starke organische und/oder anorganische Säuren eingesetzt wie beispielsweise Oxalsäure, Citronensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, vorzugsweise solche mit pKs-Werten $\leq 3,5$. Die eingesetzte Säuremenge muß ausreichend sein für die Neutralisation der in der Reaktionslösung enthaltenden Basen und zur
20 Protonierung der entjodierten Carbonsäuren.

Dabei fällt die jeweilige Carbonsäure nahezu quantitativ als fester Niederschlag aus und wird abgetrennt.

25 In dritter Stufe wird das in der Reaktionslösung verbliebene Jodid mit Oxidationsmitteln zu Jod oxidiert, welches anschließend abgetrennt wird.

Die Oxidation wird nach an sich bekannten mit milden Oxidationsmitteln wie vorzugsweise Wasserstoffperoxid in saurer Lösung oder elektrochemisch durchgeführt.
30

...

Zur Durchführung der Reaktion wird der pH-Wert der Lösung mit einer oder mehreren der o. a. anorganischen bzw. organischen Säuren auf Werte <7 eingestellt. Erfindungsgemäß bevorzugt sind pH-Werte <4, insbesondere <2.

5

Zu der sauren Lösung kann das erfindungsgemäß bevorzugte H_2O_2 bei Raumtemperatur als konzentrierte Lösung kontinuierlich oder portionsweise zugegeben werden. Die Reaktionstemperatur wird gegebenenfalls durch Kühlung auf Temperaturen von vorzugsweise <25 °C gehalten.

10

Falls die Reaktion nicht mit einem großen Säureüberschuß gestartet wurde, läßt sich der Fortgang der Oxidation durch die Steigerung des pH-Wertes verfolgen. Durch kontinuierliche oder portionsweise Zugabe von Säure wird der pH-Wert innerhalb des vorgesehenen Bereichs gehalten. Die Reaktion ist beendet, wenn durch Zugabe des Oxidationsmittels der pH-Wert der Reaktionsmischung nicht weiter steigt.

15

Das bei Reaktionstemperaturen von vorzugsweise <25 °C als kristalliner Niederschlag gebildete Jod wird abfiltriert. Falls erforderlich kann aus dem Filtrat verbliebenes gelöstes Jod durch Extraktion mit Lösungsmitteln wie vorzugsweise Essigsäureethylester oder durch Wasserdampfdestillation/Sublimation entfernt werden.

20

Das verbleibende Filtrat ist so weitgehend frei von Jod in den verschiedenen Oxidationsstufen wie z. B. Jodid, Jodat, Jod und jodierten und dejodierten organischen Verbindungen, daß es nach Neutralisierung problemlos in die biologische Abwasserreinigung gegeben werden kann.

30

...

Einer der Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Möglichkeit, hochkonzentrierte Lösungen verarbeiten zu können, so daß alle Reaktionsprodukte als Niederschläge anfallen und daher in einfacher Weise weitestgehend
5 abtrennbar sind.

Demzufolge ist auch das Volumen der verbleibenden Restlösung vergleichsweise gering, so daß, falls erforderlich, die neutralisierte Lösung kostengünstig ganz oder teilweise
10 eingedampft und die ausfallenden Salze isoliert werden können.

Beispiel 1:

500 g (0,59 mol) Josimid [2,4,6-Trijod-1,3,5-benzoltricarbonsäure-tris[bis(2-hydroxyethyl)]-triamid] und 142 g (3,55 mol) Natriumhydroxid werden in 1,5 l Wasser gelöst. Nach Zugabe von 20 g Palladium/Kohle-Katalysator (5 % Pd, 54 % Wasser) wird 80 min bei 60 - 70 °C/5 bar Wasserstoff hydriert. Nach 1 h Nachrührzeit wird der Katalysator abfiltriert. Aus dem Filtrat werden durch Zugabe von 290 ml (3,5 mol) konz. Salzsäure 112 g (90 % d. Th.) an weißem Niederschlag K₁ ausgefällt und abfiltriert. Die Mutterlauge wird mit insgesamt 250 ml 35 %igem Wasserstoffperoxid versetzt, währenddessen der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von 300 ml (3,6 mol) konz. Salzsäure im Bereich von pH = 1 - 2 gehalten wird. Die Temperatur wird durch Kühlung auf 25 °C gehalten. Dabei fallen 224 g nutschenfeuchtes, kristallines Jod mit einem Gehalt von 81 % (= 81 % d. Th.) aus. Die Mutterlauge besitzt einen Restjodgehalt von 2 g/l.

Durch Extraktion (2-stufig) mit gleichem Volumen an Ethylacetat wird der Restjodgehalt der Mutterlauge auf 50 mg/l reduziert.

Analyse K₁: Trimesinsäure: Ber.: C 51,4 %, H 2,9 %,
25 Gef.: C 51,1 %, H 3,0 %

Beispiel 2:

500 g (0,9 mol) Jodamsäure (2,4,6-Trijod-5-amino-isophthalsäure) werden in 1,5 l Wasser suspendiert und durch Zugabe von 183 g (4,6 mol) Natriumhydroxid gelöst. Nach Zugabe von 20 g Palladium/Kohle-Katalysator (5 % Pd, 54 % Wasser) wird 60 min bei 60 - 70 °C/5 bar Wasserstoff hydriert. Nach 1 h

...

Nachrührzeit bei 60 °C wird der Katalysator abfiltriert. Aus dem Filtrat werden durch Zugabe von 120 ml (1,4 mol) konz. Salzsäure 191 g an weißem Niederschlag K₁ ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird mit 210 ml konz. Salzsäure versetzt und durch Zugabe von 120 ml 35 %igem Wasserstoffperoxid kristallines Jod freigesetzt. Ausbeute: 343,5 g nutschenfeucht, mit einem Gehalt von 84,2 % (= 85 % d. Th.). Die Mutterlauge besitzt einen Restjodgehalt von 1 g/l.

10

Durch Extraktion (2-stufig) mit dem gleichem Volumen an Ethylacetat wird der Restjodgehalt der Mutterlauge auf 45 mg/l reduziert.

15 Analyse K₁: DC/HPLC-Vergleich: 5-Aminoisophthalsäure

Beispiel 3:

500 g (0,64 mol) Jopamidol [5- α -Hydroxypropionylamino-2,4,6-trijod-isophthalsäure-di-(2-hydroxyisopropylamid)] und 166 g (4,15 mol) Natriumhydroxid werden in 1,5 l Wasser gelöst. Nach Zugabe von 20 g Palladium/Kohle-Katalysator (5 % Pd) wird 120 min bei 85 °C/5 bar Wasserstoff hydriert. Nach 1 h Nachrührzeit bei 75 °C wird der Katalysator abfiltriert. Aus dem Filtrat werden durch Zugabe von 250 ml (3 mol) konz. Salzsäure 110 g (94 % d. Th.) an weißem Niederschlag K₁ ausgefällt und abfiltriert. Die Mutterlauge wird mit 240 ml (2,9 mol) konz. Salzsäure versetzt und durch Zugabe von 120 ml 35 %igem Wasserstoffperoxid kristallines Jod freigesetzt. Ausbeute: 265 g nutschenfeucht, mit einem Gehalt von 81,4 % (= 88 % d. Th.). Die Mutterlauge besitzt einen Restjodgehalt von 1,5 g/l.

...

Durch Extraktion (2-stufig) mit dem gleichen Volumen an Ethylacetat wird der Restjodgehalt der Mutterlauge auf 50 mg/l reduziert.

- 5 Analyse K₁: DC/HPLC-Vergleich: 5-Aminoisophthalsäure

Beispiel 4:

500 g ethanolfeuchter Mutterlaugen-Destillationsrückstand
10 aus einer Röntgenkontrastmittel-Synthesezwischenstufe (Jod-
Gehalt: 38 %) und 150 g Natriumhydroxid werden in 1,5 l
Wasser gelöst. Nach Zugabe von 20 g Palladium/Kohle-Kataly-
sator (5 % PD, 54 % Wasser) wird 90 min bei 80 °C/5 bar
Wasserstoff hydriert. Nach 1, h Nachrührzeit wird der Kata-
15 lysator abfiltriert. Aus dem Filtrat werden durch Zugabe
von 200 ml konz. Salzsäure 145 g an cremefarbenem Nieder-
schlag ausgefällt und abfiltriert. Die Mutterlauge wird mit
insgesamt 200 ml 35 %igem Wasserstoffperoxid versetzt, wäh-
renddessen der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von 250 ml
20 konz. Salzsäure im Bereich von pH = 1 - 2 gehalten wird.
Die Temperatur wird durch Kühlung auf 25 °C gehalten. Nach
30 min Nachrührzeit werden 182 g nutschenfeuchtes, kristal-
lines Jod mit einem Gehalt von 84 % (= 80 % d. Th.) abfil-
triert. Die Mutterlauge besitzt einen Restjodgehalt von
25 4 g/l.

Durch Extraktion (2-stufig) mit gleichem Volumen an Ethyl-
acetat wird der Restjodgehalt der Mutterlauge auf 100 mg/l
reduziert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Jod aus jodierten organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß in
5 erster Stufe in einem Reaktor die zu entjodierende Substanz in Wasser suspendiert bzw. gelöst und mit ausreichenden Mengen an organischen und/oder anorganischen Basen versetzt und nach Zugabe eines Katalysators in
10 Gegenwart von Wasserstoff, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck, die Dejodierung bei Raum- oder erhöhter Temperatur durchgeführt wird und nach Abtrennung des Katalysators in zweiter Stufe die Lösung mit einer organischen und/oder anorganischen Säure versetzt wird und danach
15 die ausgefallene entjodierte Verbindung abfiltriert und in dritter Stufe aus dem sauren Filtrat das vorhandene Jodid mit einem Oxidationsmittel zu Jod oxidiert, welches mit den üblichen Verfahren aus der wässrigen Reaktionsmischung abgetrennt wird.
- 20 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Basen Alkali- und/oder Erdalkali-oxide oder Hydroxide eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
25 net, daß als Katalysatoren Ni, Pd, Pt, Rh, gegebenenfalls auf Trägermaterialien, eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet,
30 werden, daß als Säuren solche mit einem pKa-Wert $\leq 3,5$ eingesetzt werden.

...

5. Verfahren gemäß Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert nach der Oxidation in dritter Stufe <7 ist.

5 6. Verfahren gemäß Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuren in zweiter Stufe eine oder mehrere hochkonzentrierte organische oder anorganische Säuren wie Citronensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure eingesetzt werden.

10

7. Verfahren gemäß Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C01B7/14

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.
X	DATABASE WPI Week 8938, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-274993/38 & JP,A,1 201 002 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 14 August 1989 see abstract <p style="text-align: center;">---</p>	1, 3-6
A	DATABASE WPI Week 8942, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-304258/42 & JP,A,1 224 203 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 7 September 1989 see abstract <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-3

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

12 January 1994

Date of mailing of the international search report

21. 01. 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

Van der Poel, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02822

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 106 934 (BRACCO INDUSTRIA CHIMICA SPA) 2 May 1984 cited in the application see page 2, line 25 - page 3, line 11 see page 4, line 1 - line 17 see page 5, line 1 - page 6, line 26 see page 7, line 11 - line 15 -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0106934	02-05-84	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02822

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 C01B7/14</p>		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>		
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p>		
<p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 C01B</p>		
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Week 8938, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-274993/38 & JP,A,1 201 002 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 14. August 1989 siehe Zusammenfassung ---	1,3-6
A	DATABASE WPI Week 8942, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-304258/42 & JP,A,1 224 203 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 7. September 1989 siehe Zusammenfassung ---	1-3
	-/--	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</p>		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>		
<p>* 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. Januar 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 21. 01. 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 Van der Poel, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Jnales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02822

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP,A,0 106 934 (BRACCO INDUSTRIA CHIMICA SPA) 2. Mai 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 25 - Seite 3, Zeile 11 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 17 siehe Seite 5, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 26 siehe Seite 7, Zeile 11 - Zeile 15 -----</p>	1,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0106934	02-05-84	KEINE	