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 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/09081
C09K 5/00	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. April 1994 (28.04.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02502

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1993 (16.09.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 35 159.6 19. Oktober 1992 (19.10.92) DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: SABET, Huschang [IR/DE]; Maybachstrasse 16, D-70469 Stuttgart (DE).

(74) Anwalt: WOLF, Eckhard; Wolf & Lutz, Hauptmannsreute 93, D-70193 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: LATENT STORE

(54) Bezeichnung: LATENTSPEICHER

(57) Abstract

The invention relates to a latent store with a photosensitive storage medium and a regenerating agent. To this end, an organic storage substance with at least two stable stereoisomeric configurations is used, the first of which is photosensitive and can be converted into the second configuration by photoisomerisation with the release of energy, while the second configuration can be reconverted into the first by contact with a solar radiation absorbing, stereoselective regenerating agent with energy absorption.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Latentspeicher mit einem photosensitiven Speichermedium und einem Regenerationsmittel. Zu diesem Zweck wird eine organische Speichersubstanz mit mindestens zwei stabilen stereoisomeren Konfigurationen verwendet, von denen eine erste Konfiguration photosensitiv ist und durch Photoisomerisation unter Energiefreisetzung in die zweite Konfiguration umsetzbar ist, während die zweite Konfiguration durch Kontakt mit einem sonnenstrahlenabsorbierenden, stereoselektiven Regenerationsmittel unter Energieaufnahme in die erste Konfiguration zurückführbar ist.

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	**MR**	Mauritanien
AU	Australien	**FR**	Frankreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GA**	Gabon	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GN**	Guinea	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**GR**	Griechenland	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**HU**	Ungarn	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IE**	Irland	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**IT**	Italien	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**JP**	Japan	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KR**	Republik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CN	China	**LU**	Luxemburg	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LV**	Lettland	**TG**	Togo
CZ	Tschechischen Republik	**MC**	Monaco	**UA**	Ukraine
DE	Deutschland	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
ES	Spanien	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Latentspeicher

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Latentspeicher zur Speicherung von Strahlungsenergie der Sonne.

Bei Latentwärmespeichern ist es an sich bekannt, Phasenumwandlungsenergie, wie beispielsweise die Schmelzwärme oder die Verdampfungswärme, durch Wärmeeinwirkung bei annähernd konstanter Temperatur zu speichern und bei Bedarf aus dem Speicher in Form von Wärme zu entziehen. Andere Energieformen, wie elektromagnetische Energie, werden hierbei zunächst in Wärmeenergie umgewandelt und in dieser Form gespeichert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Latentspeicher im Sinne eines "Sonnenstrahlenspeichers" zu entwickeln, in welchem die ankommenden sichtbaren oder ultravioletten Sonnenstrahlen unmittelbar und nicht über den Umweg der Wärme latent gespeichert werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird die im Patentanspruch 1 angegebene Merkmalskombination vorgeschlagen. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Die erfindungsgemäße Lösung geht von dem Gedanken aus, daß sichtbare oder ultraviolette Sonnenstrahlen zur Photoisomerisation organischer Moleküle und damit zur Energiespeicherung und zur Auslösung einer Energiefrei-

setzung herangezogen werden kann. Um dies zu erreichen, wird gemäß der Erfindung vorgeschlagen, eine organische Speichersubstanz zu verwenden, die mindestens zwei stabile stereoisomere Konfigurationen aufweist, von denen eine erste Konfiguration photosensitiv ist und durch Photoisomerisation unter Energiefreisetzung in die zweite Konfiguration umsetzbar ist, während die zweite Konfiguration durch Kontakt mit einem stereoselektiven, vorzugsweise Sonnenstrahlen-absorbierenden Regenerationsmittel unter Energieaufnahme in die erste Konfiguration zurückführbar ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bestehen die Stereoisomeren der Speichersubstanz aus einem cis-Retinal, vorzugsweise aus 11-cis-Retinal einerseits und aus all-trans-Retinal andererseits (Retinal = Vitamin A_1 - Aldehyd). Als Regenerationsmittel wird zweckmäßig ein in Regenerationsrichtung stereoselektives Pigment, vorzugsweise Melanin oder ein im Pigment vorhandener Katalysator verwendet. Die photosensitive stereoisomere Konfiguration der Speichersubstanz ist dabei zweckmäßig gegen Lichtzutritt abschirmbar und zur Auslösung der stereoisomeren Umwandlung mit Sonnenlicht beaufschlagbar.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind die stereoisomere Speichersubstanz einerseits und das Regenerationsmittel andererseits auf je einem Träger angeordnet, wobei die Träger unter Herstellung eines Berührungskontakts zwischen Speichersubstanz und

Regenerationsmittel gegeneinander verschiebbar sind und das photosensitive Regenerationsmittel dauernd oder zeitweilig mit Sonnenstrahlung beaufschlagt ist, und wobei die Speichersubstanz während der Kontaktphasen gegen die Sonnenstrahlung abgeschirmt ist und außerhalb der Kontaktphasen zumindest zeitweilig zur Auslösung der Energiefreisetzung mit Sonnenstrahlung beaufschlagt ist.

Vorteilhafterweise weist der Speichersubstanz-Träger eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf. Um die freigesetzte Energie aufnehmen zu können, kann der Speichersubstanzträger als solcher oder ein mit diesem während der Kontaktphasen in Wärmekontakt bringbarer Wärmeleitkörper als flüssigkeits- und/oder gasdurchströmter Wärmeaustauscher ausgebildet sein. Letzterer kann mechanisch mit dem Regenerationsmittelträger gekoppelt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß der Regenerationsmittelträger mindestens einen Ring mit einer Vielzahl von bezüglich einer Zentralachse in Umfangsrichtung einen gleichen Abstand voneinander aufweisenden Regenerationsmittelscheiben aufweist, und daß im Bereich zwischen den Regenerationsmittelscheiben zur Sonne hin ausrichtbare und zur Speichersubstanz hin offene Fenster angeordnet sind, wobei der Speichersubstanzträger gegenüber dem Ring schrittweise um die Zentralachse verdrehbar und in vorgegebenen Schrittpausen der Berührungskontakt zwischen der Speichersubstanz und dem Regenerationsmittel herstell-

bar ist. Die Regenerationsmittelscheiben können dabei als vorzugsweise durch eine Gitterstruktur stabilisierte Scheiben aus vorzugsweise mit einem Bindemittel verpreßtem pulverförmigem Regenerationsmittel ausgebildet sein, die auf ihrer Außenseite mit Sonnenlicht beaufschlagbar und an ihrer Innenseite gegen die Speichersubstanz andrückbar sind.

Der die Speichersubstanz aufnehmende Träger kann auch als Zylinder, Kegel oder Prisma ausgebildet sein, an dessen Außen- oder Umgangsfläche die Speichersubstanz angeordnet ist, während der das Regenerationsmittel aufweisende Träger als den Speichersubstanzträger außen übergreifender Hohlkörper ausgebildet sein kann. Zur Auslösung der Kontaktphase und der Belichtungsphase kann der Regenerationsmittel-Träger relativ zu dem Speichersubstanzträger axial verschoben, vorzugsweise jalousienartig angehoben und abgesenkt werden.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, daß die photosensitive Konfiguration der Speichersubstanz zu Transport- und Lagerzwecken an ein stereospezifisches Bindungssubstrat gebunden ist. Das stereospezifische Bindungssubstrat kann dabei aus Opsin bestehen, das in Verbindung mit 11-cis-Retinal Rhodopsin als photosensitive Konfiguration der Speichersubstanz bildet. Alternativ dazu kann das stereospezifische Bindungssubstrat aus einem Bindeprotein bestehen, das mit 11-cis-Retinal die lichtunempfindliche Verbindung CRALBP·11-cis-Retinal bildet (CRALBP = Cellular-

Retinaldehyde-Binding-Protein).

Weiter kann das all-trans-Retinal enzymatisch in all-trans-Retinol umgesetzt und unter Verwendung eines zellulären Retinol-Bindungsproteins (CRBP) zur Regeneration durch Berührung mit dem Melanin-Pigment unter cis-Isomerisierung bei Lichtabschluß in die photosensitive 11-cis-Konfiguration zurückgeführt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines in der Zeichnung in schematischer Weise dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 einen Ausschnitt aus einer Versuchsapparatur in senkrecht geschnittener Darstellung;

Fig. 2 eine Draufsicht auf den Regenerationsmittelträger der Versuchsapparatur nach Fig. 1.

Die in der Zeichnung dargestellte Versuchsapparatur soll zum Nachweis von Wärmeübertragungseffekten durch einen mit Sonnenstrahlen beaufschlagten Latentspeicher dienen und ist in ihrem Aufbau noch nicht optimiert. Die Abmessungen der Versuchsapparatur sind in der Zeichnung der Anschaulichkeit halber nicht maßstäblich dargestellt.

Die Versuchsapparatur besteht im wesentlichen aus einer ersten, gehäusefesten Tragstruktur 16 und einer parallel zur Zentralachse 10 des Gehäuses 11 in Richtung des

Doppelpfeils 12 heb- und senkbaren zweiten Tragstruktur 14, die zusätzlich um die Zentralachse 10 in Richtung des Pfeils 13 schrittweise gegenüber der gehäusefesten Tragscheibe 18 drehbar ist. Die zweite Tragstruktur 14 weist in ihrem oberen Bereich 15 einen Kupferring 20 mit einer ringförmigen Vertiefung 22 zur Aufnahme einer stereoisomeren Speichersubstanz 24, vorzugsweise Retinal in 11-cis und all-trans Konfiguration, auf, während die kreisförmige Tragscheibe 18 mit im Winkelabstand voneinander angeordneten kreisrunden Durchbrüchen 26 sowie langgestreckten Fensteraussparungen 28 versehen ist. Die Durchbrüche 26 sind mit Preßscheiben 30 bestückt, die aus pulverförmigem Regenerationsittel, vorzugsweise einem Melanin-Pigment bestehen. Die Tragscheibe 18 ist drehfest in einem gehäusefesten Kunststoffring 34 angeordnet, der über Verbindungsbolzen 33 mit der Tragstruktur 16 verbunden ist. Innerhalb des Kunststoffrings 34 befindet sich ein als Kupferring ausgebildeter Wärmeaustauscher 36, dessen Hohlraum 38 mit einem flüssigen und/oder gasförmigen Kühlmittel beaufschlagbar ist.

Beim Betrieb wird die Versuchsapparatur in Richtung der Pfeile 40 mit Sonnenstrahlung beaufschlagt. Dabei gelangt Sonnenstrahlung sowohl zu den Regenerationsmittel-Scheiben 30 als auch, durch die Fensteröffnungen 28 hindurch, zur Speichersubstanz 24. Durch die Lichteinstrahlung über die Fenster 28 wird in der Speichersubstanz durch Photoisomerisierung Energie freigesetzt und in Form von Wärme an den Kupferkörper 20 abgegeben.

Beim Weiterdrehen der Tragstruktur 14 gelangt der zuvor durch Energiefreisetzung verbrauchte Speichersubstanzbereich in den Bereich der benachbarten Regenerationsmittelscheiben 30 und wird dort durch Anheben der Tragstruktur 14 und Berührungskontakt mit dem durch Sonneneinstrahlung aktivierten Regenerationsmittel regeneriert. Der Bewegungsablauf wird zweckmäßig so eingestellt, daß der Regenerationsvorgang in der Speichersubstanz beim Auftreffen von Sonnenlicht durch das folgende Fenster 28 weitgehend abgeschlossen ist.

Beim Heben der Tragstruktur 14 in Richtung des Pfeils 12 tritt außerdem ein Wärmekontakt zwischen dem Kupferring 20 und dem Wärmetauscherring 36 auf, über den die aus der Speichersubstanz 24 freigesetzte Wärme in das Kühlmittel 38 übertragen wird. Aus der Aufheizung des Kühlmittels 38 lassen sich Rückschlüsse hinsichtlich des ablaufenden Speicherprozesses ziehen.

Zusammenfassend ist folgendes festzustellen: Die Erfindung bezieht sich auf einen Latentspeicher mit einem photosensitiven Speichermedium und einem Regenerationsmittel. Zu diesem Zweck wird eine organische Speichersubstanz mit mindestens zwei stabilen stereoisomeren Konfigurationen verwendet, von denen eine erste Konfiguration photosensitiv ist und durch Photoisomerisation unter Energiefreisetzung in die zweite Konfiguration umsetzbar ist, während die zweite Konfiguration durch Kontakt mit einem Sonnenstrahlen absorbierenden stereoselektiven Regenerationsmittel unter Energieaufnahme in

die erste Konfiguration zurückführbar ist.

Patentansprüche

1. Latentspeicher, **gekennzeichnet durch** eine organische Speichersubstanz mit mindestens zwei stabilen stereoisomeren Konfigurationen, von denen eine erste Konfiguration photosensitiv ist und durch Photoisomerisation unter Energiefreisetzung in eine zweite Konfiguration umsetzbar ist, während die zweite Konfiguration durch Kontakt mit einem sonnenstrahlenabsorbierenden stereoselektiven Regenerationsmittel unter Energieaufnahme in die erste Konfiguration zurückführbar ist.

2. Latentspeicher nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Stereoisomeren aus einem cis-Retinal, vorzugsweise aus 11-cis-Retinal, einerseits und aus all-trans-Retinal andererseits bestehen.

3. Latentspeicher nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Regenerationsmittel aus einem stereoselektiven Pigment, vorzugsweise aus Melanin oder einem in das Pigment eingebetteten stereoselektiven Katalysator besteht.

4. Latentspeicher nach einem der Anprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß die photosensitive stereoisomere Konfiguration der Speichersubstanz gegen Lichtzutritt abschirmbar.

5. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß die photosensitive stereoisomere Konfiguration zur Auslösung der stereoisomeren Umwandlung mit Sonnenstrahlung beaufschlagbar ist.

6. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die stereoisomere Speichersubstanz (24) und das Regenerationsmittel (30) auf je einem Träger (20,18) angeordnet sind, wobei die Träger unter Herstellung eines Berührungskontakts zwischen Speichersubstanz (24) und Regenerationsmittel (30) gegeneinander verschiebbar sind, wobei das photosensitive Regenerationsmittel (30) dauernd oder zeitweilig mit Sonnenstrahlen (40) beaufschlagbar ist und wobei die Speichersubstanz (24) während der Kontaktphasen gegen Sonnenlicht (40) abgeschirmt ist und außerhalb der Kontaktphasen zumindest zeitweilig mit Sonnenlicht (40) beaufschlagt ist.

7. Latentspeicher nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet,** daß der die Speichersubstanz (24) aufnehmende Träger (20) eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist.

8. Latentspeicher nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß der die Speichersubstanz aufnehmende Träger (20) oder ein mit diesem während der Kontaktphase in Wärmekontakt bringbarer Wärmeleitkörper (36) als flüssigkeits- und/oder gasdurch-

strömter Wärmeaustauscher ausgebildet ist.

9. Latentspeicher nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Wärmeaustauscher (36) gegenüber dem Reaktionsmittelträger (18) ausgefluchtet ist.

10. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet,** daß der Regenerationsmittelträger (18) als Platte mit einer Mehrzahl von einen Winkelabstand voneinander aufweisenden Durchbrüchen (26) zur Aufnahme von Regenerationsmittelscheiben (30) sowie im Bereich zwischen den Durchbrüchen angeordneten, zu einer Speichersubstanzschicht hin offenen Fenstern (28) aufweist, daß der Speichersubstanzträger (20) gegenüber der Platte (18) schrittweise verdrehbar ist und daß in vorgegebenen Schrittpausen der Berührungskontakt zwischen der Speichersubstanz (24) und den Reaktionsmittelscheiben (30) herstellbar ist.

11. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Regenerationsmittelscheiben (30) als vorzugsweise durch eine Gitterstruktur stabilisierte Preßscheiben ausgebildet sind, die auf ihrer Außenseite mit Sonnenstrahlen beaufschlagbar und an ihrer Innenseite gegen die Speichersubstanz (24) andrückbar sind.

12. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet,** daß der die Speichersub-

stanz (24) aufnehmende Träger als Zylinder, Kegel oder vorzugsweise pyramidenstumpfförmiges Prisma ausgebildet ist, an dessen Außen- oder Umfangsfläche die Speichersubstanz (24) angeordnet ist, und daß der Regenerationsmittel-Träger als den Speichersubstanzträger außen übergreifender Hohlträger ausgebildet ist.

13. Latentspeicher nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Hohlträger relativ zu dem Speichersubstanzträger axial verschiebbar, vorzugsweise jalousienartig heb- und senkbar ist.

14. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Speichersubtanz und/oder das Regenerationsmittel im Kontakbereich eine oberflächenvergrößernde, vorzugsweise aufgerauhte Oberflächenstruktur aufweist.

15. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet,** daß die photosensitive Konfiguration der Speichersubstanz (24) zu Lager- und Transportzwecken an ein stereospezifisches Bindungssubstrat gebunden ist.

16. Latentspeicher nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das stereospezifische Bindungssubstrat aus Opsin besteht, das in Verbindung mit 11-cis-Retinal Rhodopsin als photosensitive Konfiguration der Speichersubstanz bildet.

17. Latentspeicher nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das stereospezifische Bindungssubstrat aus einem zellulären Bindungsprotein (CRALBP) besteht, das mit 11-cis-Retinal eine lichtabschirmende Verbindung CRALBP·11-cis-Retinal bildet.

18. Latentspeicher nach einem der Ansprüche 3 bis 17, **dadurch gekennzeichnet,** daß das all-trans-Retinal enzymatisch in all-trans-Retinol umsetzbar und zur Regeneration unter selektiver cis-Isomerisierung in die photosensitive 11-cis-Konfiguration zurückführbar ist.

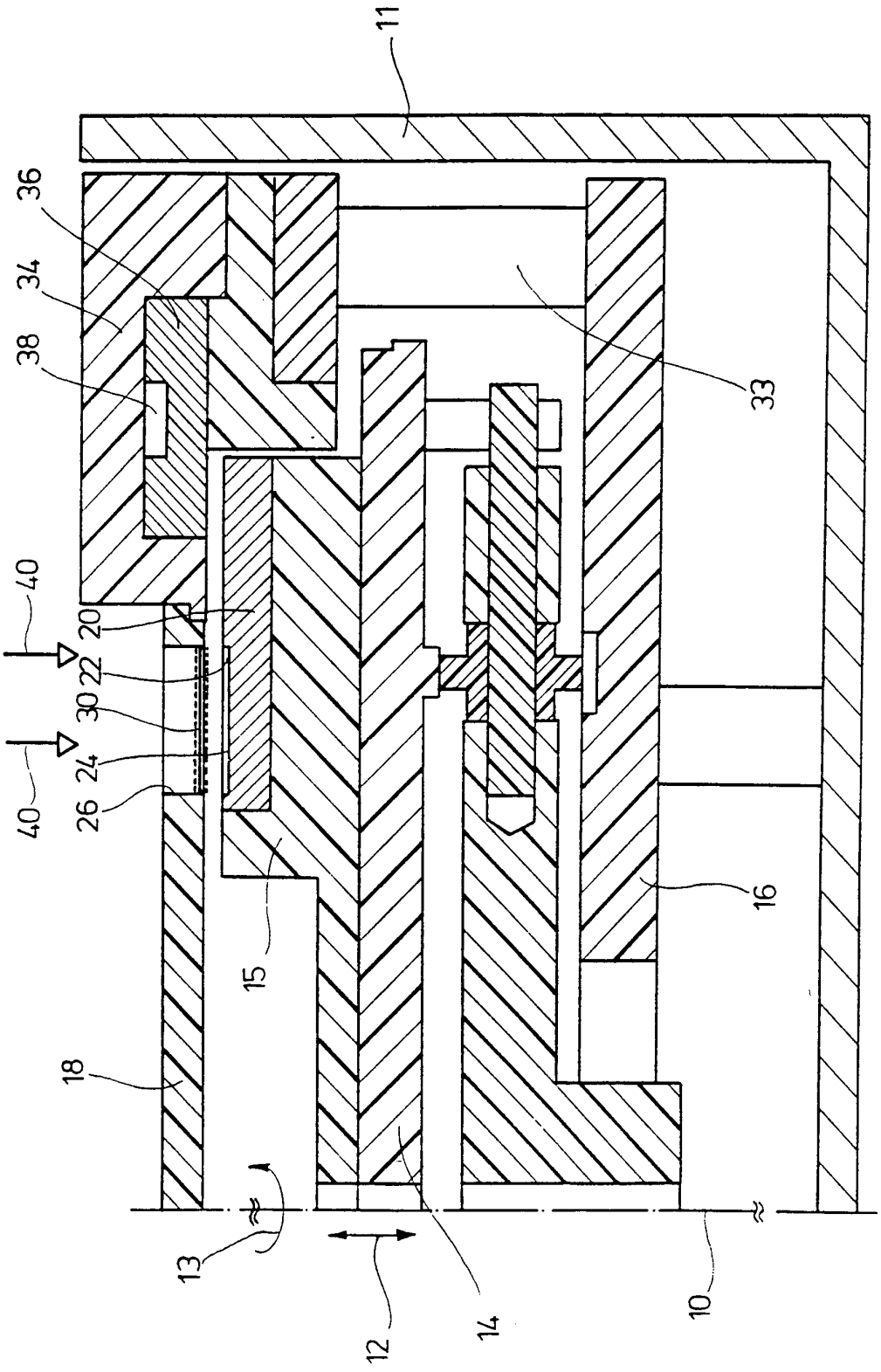


Fig. 1

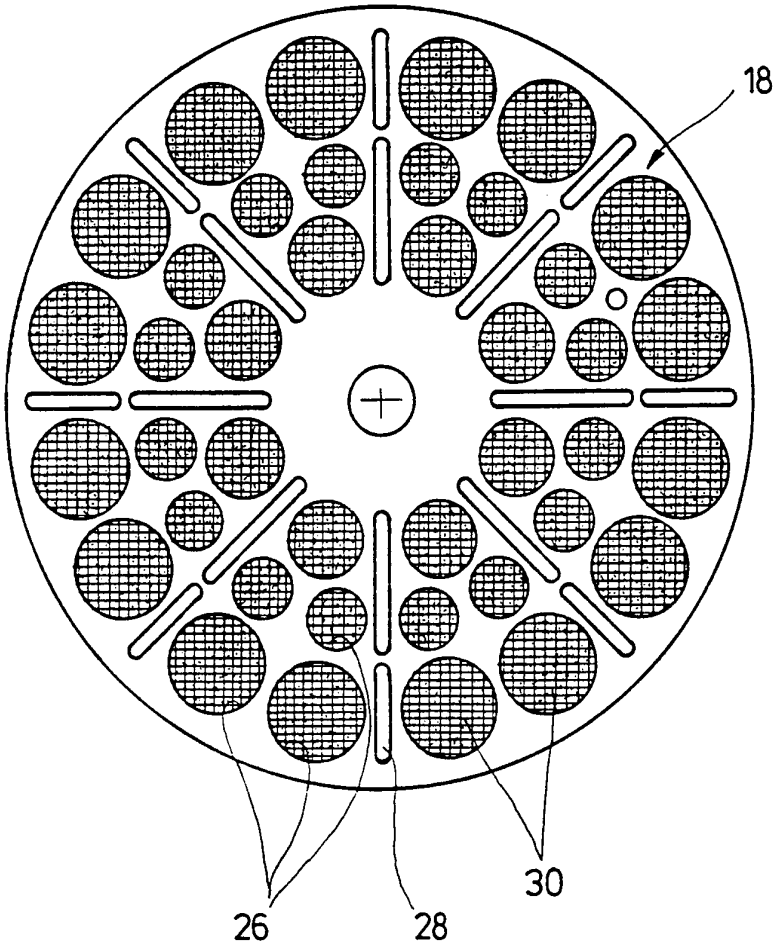


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ..al Application No
PCT/EP 93/02502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C09K5/00

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 C09K

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.
Y	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 1365576 WADDELL W H ET AL 'Observation of high photoisomerization quantum yields forll-cis retinal analogs having 12-s-trans geometries' see abstract & CHEM. PHYS. LETT. (NETHERLANDS), CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 15 APRIL 1979, NETHERLANDS, 62, 3, 431 - 434 ISSN 0009-2614 ---	1-18
Y	CA,A,1 248 907 (GUILLET) 17 January 1989 see claims 1,12,13 see page 13, paragraph 3 - page 14, paragraph 1 --- -/--	1-18

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
15 December 1993	23. 12. 93

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Nicolas, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 767511 BIRGE R R ET AL 'Possible influence of a low-lying 'covalent' excited state on the absorption spectrum and photoisomerization of 11-cis retinal' see abstract & CHEM. PHYS. LETT. (NETHERLANDS), CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 15 MARCH 1975, NETHERLANDS, 31, 3, 451 - 454 ISSN 0009-2614	1-18
A	BE,A,848 047 (BATTELLE DEVELOPMENT CORPORATION) 1 March 1977 see claims 1,2	1-18
A	US,A,4 004 572 (NATHAN) 25 January 1977 see the whole document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. ..al Application No
PCT/EP 93/02502

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA-A-1248907	17-01-89	NONE	
BE-A-848047	01-03-77	NONE	
US-A-4004572	25-01-77	CA-A- 1066223	13-11-79

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 93/02502

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C09K5/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C09K

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.
Y	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 1365576 WADDELL W H ET AL 'Observation of high photoisomerization quantum yields for11-cis retinal analogs having 12-s-trans geometries' siehe Zusammenfassung & CHEM. PHYS. LETT. (NETHERLANDS), CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 15 APRIL 1979, NETHERLANDS, 62, 3, 431 - 434 ISSN 0009-2614 ---	1-18
Y	CA,A,1 248 907 (GUILLET) 17. Januar 1989 siehe Ansprüche 1,12,13 siehe Seite 13, Absatz 3 - Seite 14, Absatz 1 --- -/--	1-18

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 zumVerständnis 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Dezember 1993	23. 12. 93

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Nicolas, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE INSPEC INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB Inspec No. 767511 BIRGE R R ET AL 'Possible influence of a low-lying 'covalent' excited state on the absorption spectrum and photoisomerization of 11-cis retinal' siehe Zusammenfassung & CHEM. PHYS. LETT. (NETHERLANDS), CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 15 MARCH 1975, NETHERLANDS, 31, 3, 451 - 454 ISSN 0009-2614	1-18
A	BE,A,848 047 (BATTELLE DEVELOPMENT CORPORATION) 1. März 1977 siehe Ansprüche 1,2	1-18
A	US,A,4 004 572 (NATHAN) 25. Januar 1977 siehe das ganze Dokument	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 93/02502

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA-A-1248907	17-01-89	KEINE	
BE-A-848047	01-03-77	KEINE	
US-A-4004572	25-01-77	CA-A- 1066223	13-11-79