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 : C08L 23/06, C08K 5/09, 5/17

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/11315

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juli 1992 (09.07.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02403

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Dezember 1991 (13.12.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 41 453.1 21. Dezember 1990 (21.12.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 1165, D-5210 Troisdorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* KLAAR, Karlo [DE/DE]; Hannoversche Str. 29, D-5210 Troisdorf (DE). SIMM, Manfred [DE/DE]; Güldenbergstr. 1, D-5210 Troisdorf (DE). SCHOEPE, Reiner [DE/DE]; Ulrather Blick 19, D-5210 Troisdorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HÜLS TROISDORF AKTIENGESELLSCHAFT; Patentabteilung, Postfach 1165, D-5210 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), CS, DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, PL, SE (europäisches Patent), SU+,US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: MOULDING COMPOUND AND PROCESS FOR CALENDERING POLYETHYLENE-BASED FILMS

(54) Bezeichnung: FORMMASSE UND VERFAHREN ZUM KALANDRIEREN VON FOLIEN AUF BASIS VON POLYETHYLEN

(57) Abstract

The description relates to a moulding compound for calendering synthetic thermoplastic films or plates and a process for producing films or plates of high-density polyethylene (HDPE) or a mixture of HDPE and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA). The moulding compound consists principally of: a_1) a HDPE or a HDPE mixture; or a_2) a mixture of HDPE and EVA; whereby the moulding compound has: b_1) a melting index MFI (190 °C/21.6 kg) to DIN 53 735 of < 7 g/10 min; or b_2) a melting index MFI (190 °C/21.6 kg) to DIN 53 735 of < 10 g/10 min and contains 0.5 to 3 % wt. bisstearoyl ethylene diamine and/or metal salts of carboxylic acids as processing auxiliaries. The moulding compound is mixed and plasticised at a temperature of about 170 to 180 °C, rolled out to a web at a temperature of 175 to 190 °C and finally calendered at a temperature of < 190 °C.

(57) Zusammenfassung

Es wird eine Formmasse zum Kalandrieren von Folien oder Platten aus thermoplastischem Kunststoff sowie ein Verfahren zur Herstellung von Folien oder Platten aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) bzw. einer Mischung aus HDPE und Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat (EVA) beschrieben. Die Formmasse bestehend überwiegend aus: a_1) einem HDPE bzw. einer HDPE-Mischung oder a_2) einer Mischung aus HDPE und EVA, wobei die Formmasse b_1) einen Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) nach DIN 53 735 von < 7 g/10 min oder b_2) einen Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) nach DIN 53 735 von < 10 g/10 min und einen Gehalt von 0,5 bis 3 Gew.-% Bisstearoylethylendiamin und/oder Metallsalzen von Carbonsäuren als Verarbeitungshilfsmittel aufweist. Die Formmasse wird bei einer Temperatur von ca. 170 - 180 °C gemischt und plastifiziert, danach bei einer Temperatur von 175 - 190 °C zu einem Walzfell ausgewalzt und anschließend bei einer Temperatur < 190 °C kalandriert.

+ Siehe Rückseite

+ BESTIMMUNGEN DER "SU"

Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU+	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		

Formmasse und Verfahren zum Kalandrieren von Folien auf Basis von Polyethylen

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft eine Formmasse zum Kalandrieren von Folien oder Platten aus thermoplastischem Kunststoff sowie ein Verfahren zur Herstellung von Folien oder Platten aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) bzw. einer Mischung aus HDPE und Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat (EVA).

Folien oder Platten aus Polyolefinen werden in überwiegendem Maße unter Anwendung von Extrusionsverfahren hergestellt. Hingegen hat sich die Herstellung von Folien auf dem Kalander, die für andere Kunststoffe, wie PVC, große Bedeutung hat, bei Polyolefinen bisher in der Praxis nicht durchgesetzt.

Stand der Technik

Aus der DE-C1 32 40 338 ist das Kalandrieren einer Polypropylen-Formmasse bekannt, wobei die Formmasse eine definierte Menge an Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmitteln und das Polypropylen einen bestimmten Schmelzindex (MFI), der einen bestimmten Minimalwert nicht unterschreiten darf, aufweisen muß.

Die DE-A1 30 32 851 betrifft ein ähnliches Verfahren für eine Mischung aus Polypropylen mit max. 25 % Polyethylen.

Aus der AT-PS 211 040 ist bekannt, daß man aus Polyolefinen unter Benützung eines Kalanders dann Folien oder Platten erhalten kann, wenn man die Oberflächen sämtlicher Kalanderwalzen auf einer Temperatur oberhalb des Kristallitschmelzpunktes hält, jede nachfolgende Kalanderwalze gegenüber der vorhergehenden mindestens im Verhältnis 1,1 : 1 voreilen läßt und die Arbeitsbedingungen am Kalander so abstimmt, daß die vor den Walzenspalten sich bildenden Knetkörper in sich rotieren. Dieses Verfahren ist in erster Linie für Polyethylen bestimmt, wobei offensichtlich Probleme auftreten, da Abzugswalzen mit Gummibelag empfohlen wurden. Außerdem weisen die so hergestellten Folien eine hohe monoaxiale Reckung sowie eine mangelhafte

Oberflächenqualität auf. Wegen der großen Klebneigung von Polyethylen und der geringen Viskosität der Schmelze bei der Verarbeitungstemperatur konnte sich dieses Verfahren in der Praxis für Polyethylen-Formmassen nicht durchsetzen.

Aufgabe

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Formmasse bzw. ein Verfahren zur Herstellung von Folien auf Polyethylen-Basis durch Kalandrieren zur Verfügung zu stellen, wobei reproduzierbar qualitativ hochwertige Folien mit guter Oberflächenbeschaffenheit und geringer monoaxialer Reckung hergestellt werden können.

Darstellung der Erfindung

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch die Merkmale des Anspruchs 1 bzw. 5.

Die erfindungsgemäß eingesetzte Formmasse weist einen für Polyethylen extrem niedrigen Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) auf, der < als 7 g/10 min und bevorzugt < als 6 g/10 min ist. Durch den Zusatz von 0,5 bis 3 Gew.-% Bisstearoylethylendiamin und/oder Metallsalzen von Carbonsäuren als Verarbeitungshilfsmittel kann der Schmelzindex auf maximal 10 g/10 min erhöht werden. Besonders gute Oberflächen werden erzielt, wenn die Formmasse einen Schmelzindex (190 °C/21,6 kg) < 6 g/10 min und einen Gehalt von 0,5 bis 3 Gew.-% Bisstearoylethylendiamin und/oder Metallsalzen von Carbonsäuren, insbesondere Kalziumstearat, als Verarbeitunghilfsmittel aufweist. Bevorzugt wird Bisstearoylethylendiamin eingesetzt.

Die Formmasse kann zusätzlich z. B. Gleitmittel, Stabilisatoren, Füllstoffe und Flammschutzmittel aufweisen, wobei füllstofffreie Formmassen (Füllstoffgehalte < 10 Gew.-%) bevorzugt werden.

Bei einer bevorzugten Verfahrensweise wird die Formmasse bei einer Temperatur von ca. 170 - 180 °C gemischt und plastifiziert, danach bei einer Temperatur von 175 - 190 °C zu einem

Walzfell ausgewalzt und anschließend bei einer Temperatur < 190 °C kalandriert.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, einwandfreie ungefüllte Polyethylenfolien durch Kalandrieren mit guten Oberflächen ohne monoaxiale Reckung herzustellen. Ggf. können die kalandrierten, ungefüllten oder gefüllten Polyethylenfolien Antiioxidantien, UV-Absorber, Flammschutzmittel - um besonderen Anforderungen gerecht zu werden - enthalten. Es ist natürlich auch möglich, farbige Folien durch Verwendung von Pigmenten herzustellen.

Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet für die ungefüllten Polyethylenfolien sind Abdichtungen in Erd- und Wasserbau für Grundwasserschutzmaßnahmen sowie zum Abdichten von Auffangwannen und Auffangräumen bei der Lagerung wassergefährdender Stoffe.

Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet für die mit Füllstoffen versehenen kalandrierten Polyethylenfolien sind Verpackungen, Aktenhüllen, Verkleidungen, etc.

Die erfindungsgemäße Verarbeitung erfolgt bevorzugt in der Weise, daß die Masse beispielsweise als Einzelkomponenten oder als Vormischung in einem Innenmischer, einem Stempelkneter oder zweiwelligen Schneckenkneter o. ä. unter Erwärmung gemischt wird, bis die Masse teigig ist und eine Massetemperatur von etwa 175 - 185 °C aufweist. Diese Masse wird dann in einem zweiten Plastifizierungsschritt auf Walzen durch einen Walzenspalt zu Walzfellen ausgezogen, wobei die Walzen eine Temperatur von 170 - 190 °C, bevorzugt wenigstens 180 °C, aufweisen. Diese gut plastifizierten, homogenen Walzfelle werden dann dem Kalander zugeführt, wobei der Kalander wenigstens vier Walzen aufweisen sollte, die in der bekannten Form I, L, F oder Z angeordnet sein können.

Die Kalanderwalzen haben, in Arbeitsrichtung gesehen, bevorzugt leicht abfallende Temperaturen, wobei die ersten Einzugswalzen die höchste Temperatur, vorzugsweise 180 - 200 °C, aufweisen sollten, während die letzte Kalanderwalze eine um

20 - 30 °C niedrigere Temperatur haben kann, da sie im wesentlichen nur der Glättung und Kalibrierung dient.

Es können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Folien einer Dicke von 0,2 - 2,0 mm hergestellt werden, wobei Walzenabzugsgeschwindigkeiten und damit Produktionsgeschwindigkeiten von mind. 10 m/min und höher erreicht werden können, in Abhängigkeit von der Dicke der Folie.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Bei den nachfolgend aufgeführten, in der Tabelle dargestellten Beispielen wird aus den Komponenten die Masse gemischt und in einem Schneckenkneter anplastifiziert, bis eine Massetemperatur von 185 °C erreicht ist. Anschließend wird das Plastifikat auf einem Zweiwalzen-Walzwerk, dessen Walzen auf 180 - 185 °C geheizt sind, zu Walzfellen ausgezogen und danach auf einem Vierwalzen-Walzwerk zu einer 1 mm dicken Folie kalandriert, wobei die ersten beiden Walzen eine Temperatur von 195 °C, die dritte Walze eine Temperatur von 180 °C und die vierte Walze eine Temperatur von 175 °C aufweisen.

Als thermoplastische Kunststoffe wurden verwendet:

HDPE1: ein Polyethylen hoher Dichte mit extrem kleinem Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) von ca. 0,5 g/10 min (Lupolen ^{R} 5261 Z);

HDPE2: ein Polyethylen hoher Dichte mit geringem MFI (190 °C/21,6 kg) von 16 g/10 min;

EVA: ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 18 Gew.-% VA-Anteil/Excorene ^{R} AG 0548;

Als Gleitmittel wurden Bisstearoylethylendiamin (Hostalub ^{R} FA1) bzw. Kalzium-Stearat (Ceasit ^{R} 1) verwendet. In Beispiel 10 wurden 21 Gew.-% Aluminiumhydroxid (Martinal ^{R} OL 104 C) zugesetzt.

Tabelle

Beispiel	Anteil HDPE1 *1 [Gew.-%]	Anteil HDPE2 *2	Anteil EVA *3	Anteil Gleitmittel [Gew.-%]	Anteil Füllstoff [Gew.-%]	MFI (190/21,6) Formmasse [g/10 min]	Kalandrier-Ergebnis
1	99			1 *4		0,5	sehr gut
2		99		1 *4		16	schlecht
3	10	89		1 *4		12	schlecht
4	20	79		1 *4		9	befriedigend
5	30	69		1 *4		6	sehr gut
6	30	69		1 *5		6	gut
7	30	70				6	befriedigend
8	50		49	1 *4		6,5	sehr gut
9	50		50			6,5	befriedigend
10	8		70	1 *4	21 *6	6	sehr gut

*1 Lupolen® 5261 Z

*2 Vestolen® A 3512

*3 Escorene® AG 0548
18 Gew.-% VA

*4 Hostalub® FA1

*5 Ceasit® 1 Kalzium-Stearat

*6 Martinal®, OL 104 C
Aluminiumhydroxid

Patentansprüche

1. Formmasse zum Kalandrieren von Folien oder Platten aus thermoplastischem Kunststoff, ***dadurch gekennzeichnet***, daß der thermoplastische Kunststoff wenigstens überwiegend aus
   a_1) einem HDPE bzw. einer HDPE-Mischung oder
   a_2) einer Mischung aus HDPE und EVA
   besteht und daß die Formmasse
   b_1) einen Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) nach DIN 53 735 von < 7 g/10 min oder
   b_2) einen Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) nach DIN 53 735 von < 10 g/10 min und einen Gehalt von 0,5 bis 3 Gew.-% Bisstearoylethylendiamin und/oder Metallsalzen von Carbonsäuren als Verarbeitungshilfsmittel aufweist.

2. Formmasse nach Anspruch 1, ***gekennzeichnet durch*** einen Schmelzindex (190 °C/21,6 kg) < 6 g / 10 min und einen Gehalt von 0,5 bis 3 Gew.-% Bisstearoylethylendiamin und/oder Metallsalzen von Carbonsäuren als Verarbeitungshilfsmittel.

3. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, ***gekennzeichnet durch*** einen Füllstoffgehalt < 10 Gew.-%.

4. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 oder 2, ***dadurch gekennzeichnet***, daß die Formmasse bis 30 Gew.-% Aluminiumhydroxid als Füllstoff enthält.

5. Verfahren zur Herstellung von Folien oder Platten aus HDPE bzw. einer Mischung aus HDPE und EVA, ***gekennzeichnet durch*** Kalandrieren einer Formmasse bestehend überwiegend aus:
   a_1) einem HDPE bzw. einer HDPE-Mischung oder
   a_2) einer Mischung aus HDPE und EVA,
   wobei die Formmasse
   b_1) einen Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) nach DIN 53 735 von < 7 g/10 min oder
   b_2) einen Schmelzindex MFI (190 °C/21,6 kg) nach DIN 53 735 von < 10 g/10 min und einen Gehalt von 0,5 bis

3 Gew.-% Bisstearoylethylendiamin und/oder Metallsalzen von Carbonsäuren als Verarbeitungshilfsmittel aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, ***dadurch gekennzeichnet***, daß die Formmasse bei einer Temperatur von ca. 170 - 180 °C gemischt und plastifiziert, danach bei einer Temperatur von 175 - 190 °C zu einem Walzfell ausgewalzt und anschließend bei einer Temperatur < 190°C kalandriert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/02403

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] C 08 L 23/06; C 08 L 5/09, 5/17

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.[5]	C 08 L; C 08 K

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]
X	EP,A2, 0342265 (ALKOR GMBH KUNSTSTOFFE) 23 November 1989, see the examples; page 2, line 20 - page 3, line 20	1-6
X	GB,A, 1044503 (W.R. GRACE & CO.) 05 October 1966, see page 1, line 81 - page 2, line 42; page 3, line 40-line 64	1-6
X	US,A, 3976612 (HIDEHIKO KAJI ET AL) 24 August 1976, see claim 1; column 4, line 6 - line 29; example 3	1-6
X	US,A,4010127 (TOSHIO TAKA ET AL.) 1 March 1977, see claim 1; column 3, line 10 - line 23; column 4, line 21 - line 27	1-6
A	DE,C1, 3240338 (DYNAMIT NOBEL AG) 24 May 1984, see claims 1-2	1-6

* Special categories of cited documents: [10]

"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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
09 March 1992 (09.03.92)	25 March 1992 (25.03.92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
EUROPEAN PATENT OFFICE	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/02403

SA 54060

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 01/02/92
The European Patent office is in no way liable for theseparticulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A2- 0342265	23/11/89	DE-A-	3817223	09/03/89
GB-A- 1044503	05/10/66	NONE		
US-A- 3976612	24/08/76	DE-A-	2359819	27/06/74
		GB-A-	1409508	08/10/75
		JP-C-	956621	14/06/79
		JP-A-	49077947	26/07/74
		JP-B-	51037182	14/10/76
US-A- 4010127	01/03/77	DE-A-	2546237	29/04/76
		FR-A-	2330724	03/06/77
		JP-C-	1348123	13/11/86
		JP-A-	51109051	27/09/76
		JP-B-	60018695	11/05/85
		JP-C-	1128964	24/12/82
		JP-A-	51044147	15/04/76
		JP-B-	57020972	04/05/82
DE-C1- 3240338	24/05/84	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/02403

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klasssifikation und der IPC

Int.Cl.[5] C 08 L 23/06, C 08 K 5/09, 5/17

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.[5]	C 08 L; C 08 K

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	EP, A2, 0342265 (ALKOR GMBH KUNSTSTOFFE) 23 November 1989, Siehe die Beispiele; Seite 2, Zeile 20 - Seite 3, Zeile 20	1-6
	--	
X	GB, A, 1044503 (W.R. GRACE & CO.) 5 Oktober 1966, Siehe Seite 1, Zeile 81 - Seite 2, Zeile 42; Seite 3, Zeile 40 - Zeile 64	1-6
	--	
X	US, A, 3976612 (HIDEHIKO KAJI ET AL) 24 August 1976, Siehe Anspruch 1; Spalte 4, Zeile 6 - Zeile 29; Beispiel 3	1-6
	--	

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. März 1992	25.03.92
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
Europäisches Patentamt	Mme. M. van der Drift

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US, A, 4010127 (TOSHIO TAKA ET AL) 1 März 1977, Siehe Anspruch 1; Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 23; Spalte 4, Zeile 21 - Zeile 27 --	1-6
A	DE, C1, 3240338 (DYNAMIT NOBEL AG) 24 Mai 1984, Siehe Ansprüche 1-2 -- --------	1-6

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 91/02403

SA 54060

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 01/02/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0342265	23/11/89	DE-A-	3817223	09/03/89
GB-A- 1044503	05/10/66	KEINE		
US-A- 3976612	24/08/76	DE-A-	2359819	27/06/74
		GB-A-	1409508	08/10/75
		JP-C-	956621	14/06/79
		JP-A-	49077947	26/07/74
		JP-B-	51037182	14/10/76
US-A- 4010127	01/03/77	DE-A-	2546237	29/04/76
		FR-A-	2330724	03/06/77
		JP-C-	1348123	13/11/86
		JP-A-	51109051	27/09/76
		JP-B-	60018695	11/05/85
		JP-C-	1128964	24/12/82
		JP-A-	51044147	15/04/76
		JP-B-	57020972	04/05/82
DE-C1- 3240338	24/05/84	KEINE		

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