

①② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **78100097.1**

⑤① Int. Cl.²: **B 01 J 23/74, C 01 B 1/00**

②② Anmeldetag: **06.06.78**

③① Priorität: **14.06.77 DE 2726710**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78/1

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦② Erfinder: **Schroeder, Wolfgang, Dr.,**
Seebacher Strasse 51,
D-6702 Bad Duerkheim 1 (DE)

⑦② Erfinder: **Franzischka, Wolfgang, Dr.,**
Kranichstrasse 11,
D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑤④ **Herstellung von silikatischen Hydrierkatalysatoren.**

⑤⑦ Hydrierkatalysatoren mit Kupfer, Nickel oder Kobalt als Wirkmetallen werden durch Fällung der Metallsalzlösungen mit Alkalisilikatlösungen, die überschüssiges Alkali enthalten, und Trocknen sowie Reduzieren der erhaltenen Niederschläge gewonnen.

EP 0 000 055 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 32 631 Mu5 Herstellung von silikatischen Hydrierkatalysatoren

Es ist bekannt, Hydrierkatalysatoren mit feiner Verteilung der wirksamen Stoffe in Aluminiumoxid dadurch herzustellen, daß man die hydrierend wirkenden Stoffe aus einer Lösung zusammen mit gelösten Aluminiumsalzen mit Hilfe einer Alkali-carbonatlösung ausfällt und für die Fällung die Kristallstruktur des Mannaseits, in einem anderen Verfahren die Kristallstruktur des Takovits anstrebt (vgl. DT-PS 20 24 282, DT-OS 24 45 303).

15

In einem anderen Fall wird bei der Fällung ein Nickel-Aluminiumoxid-Katalysator mit amorpher Struktur erhalten.

20

In Katalysatorsystemen, die Kieselsäure als Träger bzw. chemisch indifferentes Verteilungsmedium anstelle von Aluminiumoxid enthalten, sucht man die feine Verteilung der wirksamen Stoffe bisher dadurch zu erreichen, daß man entweder einen porösen Träger mit einer Lösung der Stoffe tränkt oder den Träger in feinteiliger Form suspendiert und die Stoffe durch Fällung aufbringt. Methoden zur gemeinsamen Fällung von Aktivkomponente und Inertmaterial sind ebenfalls beschrieben worden.

25

Es wurde nun gefunden, daß Katalysatoren aus gemeinsamen Fällungen von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt mit Kieselsäure bei einem Metallgehalt zwischen etwa 40 und 80 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht, d.h. den geformten, getrockneten, getemperten und reduzierten Feststoff ein deutliches Aktivitätsmaximum zeigen. Ausgeprägt ist das Maximum bei etwa 60 bis 70 %, wobei gewisse Schwankungen je nach Art des Metalls beobachtet wurden. Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Hydrierkatalysatoren, die Kupfer, Nickel oder Kobalt auf einem Kieselsäure-Träger enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wäßrige Lösungen von Salzen des Kupfers, Nickels und/oder Kobalts mit überschüssiges Alkalihydroxid enthaltenden Alkalisilikatlösungen in solchen Mengen vermischt, daß die Mischung etwa neutral reagiert und das Gewichtsverhältnis von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt zu Kieselsäure im fertigen Katalysator 0,5 bis 2 beträgt und die bei der Mischung ausfallenden Niederschläge in üblicher Weise gewinnt, formt, trocknet und mit reduzierenden Mitteln behandelt.

20

Im einzelnen wurden die Aktivitätsmaxima bei folgenden Metallkonzentrationen gefunden

für Kupfer 50 bis 80, insbesondere 60 bis 65 Gew.%,

für Nickel 50 bis 80, insbesondere 65 bis 70 Gew.%,

25 für Kobalt 55 bis 75, insbesondere 65 Gew.%.

Die Katalysatoren werden nach einem für alle Metalle übereinstimmenden Prinzip hergestellt. Als Metallsalz wird eine chlor- und schwefelfreie Verbindung bevorzugt, z.B. Nitrat, Acetat oder Formiat. Hieraus wird eine bevorzugt etwa 1- bis 3-molare wäßrige Lösung hergestellt.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Katalysatoren kann man handelsübliches Wasserglas (Alkalisilikatlösung) verwenden. Dieses Wasserglas kann unterschiedliche Alkalioxid/SiO₂-Verhältnisse aufweisen; das Molverhältnis Me₂O/SiO₂ kann

35

kann z.B. zwischen 0,25 bis 1,4 liegen. Es handelt sich also im allgemeinen nicht um stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen, wobei in der Regel Molverhältnisse um 1 (was dem Metasilikat entspricht) vorliegen. Alkalireiche Silikate lassen sich zwar herstellen, mit zunehmendem Alkaligehalt steigt jedoch die Neigung, in wäßriger Lösung hydrolytisch zu spalten, so daß hier kaum definierbare, längere Zeit stabile Verbindungen vorliegen. SiO_2 -reiche Silikate enthalten polymere Kieselsäureanionen, wie dies für das gewöhnliche Wasserglas bekannt ist. (vgl. Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorg. Chemie).

Es konnte festgestellt werden, daß man für die Zwecke der Erfindung am besten von solchen stabilen Polysilikat-Anionen ausgeht. Demzufolge verwendet man als Ausgangsmaterial ein Wasserglas mit einem Molverhältnis $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$, das z.B. zwischen 0,5 und 1 liegt, dem man Alkalihydroxid zusetzt ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$). Als Alkalihydroxid-Überschuß wird die Menge Alkalihydroxid verstanden, durch die das (rechnerische) Molverhältnis $\text{Me}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ in den Bereich über 1 verschoben wird. Die so entstehende Lösung enthält also Silikationen und einen Überschuß Alkali. Die Konzentration an Silikationen ist nicht kritisch.

Die Alkalisilikat- und die Metallsalz-Lösung werden in Mengen, die unter Berücksichtigung der Konzentration das gewünschte Verhältnis ergeben, bevorzugt bei erhöhter Temperatur (z.B. bei 60 bis 90°C vereinigt. Während der Zuführung der beiden Lösungen wird in dem sich ergebenden Gemisch ein pH-Wert von 6 bis 8, bevorzugt um 7, aufrecht erhalten. Die hierzu notwendige Alkalihydroxidmenge wird jeweils in einem Vorversuch ermittelt.

Nach der Fällung wird der Niederschlag alkali- und nitratfrei gewaschen und dann vom Waschwasser abgetrennt.

Die Trocknung des Niederschlags wird bei schonenden Bedingungen durchgeführt. Dazu verwendet man entweder eine Vakuumtrocknung bei 100 bis 120°C oder eine Sprühtrocknung bei 100 bis 150°C.

5

Sprühtrocknung liefert den getrockneten Katalysatorvorläufer in einer für die Hydrierung im Suspensionsverfahren geeigneten Korngröße. Die Produkte aus beiden Trocknungsmethoden sind zur Verformung zu Tabletten oder anderen für
10 die Hydrierung im Festbett geeigneten Körper geeignet.

Beispiel 1

Zur Bereitung einer Lösung 1 wurde Kupfer-(II)-Nitrat-Hydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in Wasser zu einer 1-molaren Lösung
15 gelöst.

Zur Bereitung der Lösung 2 wurde handelsübliches Kaliwasserglas mit 4,45 Mol SiO_2 pro Kilogramm und 1,52 Mol K_2O pro
20 Kilogramm verwendet, und zwar in einer Menge, daß auf 1 Mol des in Lösung 1 gelösten Kupfers 0,67 Mol SiO_2 entfielen. Auf 1 l der Lösung 1 wurden also 150 g Kaliwasserglas verwendet. Dieses enthält nicht genügend K_2O zur Bindung der Nitrationen, so daß dem Wasserglas KOH zugesetzt werden
25 mußte, und zwar 1,544 Mol KOH pro Liter Lösung 1. Für 1 l Lösung 1 enthielt die Lösung 2 als Fälläquivalent also 0,67 Mol SiO_2 und 1 Mol K_2O (= 2 Mol KOH). Die Lösung 2 wurde schließlich auf das der Lösung 1 entsprechende Volumen gebracht, um die Fällung bequem vornehmen zu können.

30

Die beiden Lösungen wurden im Verhältnis 1 : 1 einem Kessel zugeführt, der mit einem wirkungsvollen Rührer ausgestattet war. Im Rührkessel wurde durch äußere Beheizung und durch Vorwärmen der Lösungen eine Temperatur von 80 bis 90°C auf-
35 recht erhalten. Während des Zusammengebens der Lösungen wurde durch Regulierung der Zulaufmenge der Lösung 1 in der

Mutterlauge die Einhaltung eines pH-Wertes von 7 sichergestellt.

5 Nach beendeter Fällung wurde der rein blaue Niederschlag von der Mutterlauge abgetrennt und dann mit kaltem Wasser gewaschen bis im Waschwasser kein Nitrat mehr nachweisbar war.

10 Nach mechanischer Abtrennung des Niederschlags vom Waschwasser wurde in einer Vakuum-Trockenkammer bei Lufttemperaturen um 120°C getrocknet.

15 Die Trockenmasse hatte nun eine pastellblaue Farbe. Nach anschließender Temperaturbehandlung bei 300°C hatte die Trockenmasse eine rein grüne Farbe, die Röntgenanalyse ergab einen amorphen Zustand. Ein Teil dieser Trockenmasse wurde mechanisch auf eine Körnung von 60 bis 100 μ gebracht, die zur Durchführung von suspensionskatalytischen Untersuchungen geeignet ist. Ein anderer Teil wurde zu zylinderförmigen Tabletten mit den Hauptmaßen 3 x 3 mm verpreßt und
20 anschließend bei 350°C getempert. In dieser Form ist der Katalysatorvorläufer für Untersuchungen im Festbett geeignet.

Die Kupferkonzentration im reduzierten Zustand betrug
25 62 Gew.%. Nach dieser allgemeinen Herstellvorschrift wurden weitere Katalysatoren hergestellt, deren Zusammensetzung aus folgenden Beispielen ersichtlich ist.

Beispiel Nr.	Zusammensetzung	Gew.% der wirk- samen Stoffe im reduzierten Katalysator	Röntgen- analyse
5	2 CuO . 3SiO ₂	30	amorph
	3 CuO . SiO ₂	51	amorph
	4 2 CuO . SiO ₂	68	amorph
	5 NiO . SiO ₂	50	amorph
	6 2 NiO . SiO ₂	66	amorph
10	7 4 NiO . SiO ₂	80	amorph
	8 CoO . SiO ₂	50	amorph
	9 1,5 CoO . SiO ₂	60	amorph
	10 2 CoO . SiO ₂	66	amorph
	11 2,5 CoO . SiO ₂	71	amorph
15	12 3 CoO . SiO ₂	75	schwach er- kennbarer Anteil kri- stallisier- ten Oxids

20 Anwendungsbeispiel 1

Das zur Suspensionskatalyse vorbereitete Pulver aus Bei-
spiel 1 wurde in einer indirekt beheizten Wirbelschicht im
Stickstoffstrom auf 120°C aufgeheizt. Nach Zumischung von
25 Wasserstoff in einer Menge von 1 bis 2 Vol% des Stickstoffs
beginnt die Reduktion des Kupferoxidanteils im Katalysator-
vorläufer. Das dabei gebildete Wasser wurde kondensiert und
gemessen. Beim Nachlassen der Wasserabscheidung wurde die
Temperatur erhöht, bis schließlich 180°C erreicht waren. Da-
30 bei wurde die rechnerisch zu erwartende Wassermenge gebil-
det. Nunmehr wurde der Stickstoffstrom abgesperrt und die
Wirbelschicht mit reinem Wasserstoff beschickt.

Nach dem Abkühlen unter Wasserstoff wurde der Katalysator
35 in einem Gemisch von Methylestern von C₄- bis C₆-Dicarbon-

säuren suspendiert, so daß in der Suspension 5 Gew.% Katalysator vorhanden waren. Diese Suspension wurde zur Hydrierung in einen beheizbaren Rührautoklaven überführt. Nach Entfernen des Luftsauerstoffs wurden die Hydrierbedingungen
5 eingestellt: 230°C und 250 bar. Das Fortschreiten der Hydrierreaktion wurde durch den Wasserstoffverbrauch und durch die Bestimmung der Esterzahl an gelegentlich entnommenen Proben verfolgt.

10 Das ursprüngliche Estergemisch hatte eine Esterzahl von 700, nach 12 Stunden wurde im Hydriergemisch eine Esterzahl von 60 gefunden.

Vergleichsversuch 1

15

Es wurde verfahren wie im Anwendungsbeispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß als Katalysator ein Kupfer-Chromoxid-Katalysator nach ADKINS verwendet wurde, wie er z.B. von der Firma Girdler-Südchemie unter der Handelsbezeichnung
20 G-13 vertrieben wird.

Nach 12 Stunden Hydrierzeit bei den im Anwendungsbeispiel 1 genannten Bedingungen wurde eine Esterzahl von 480 gefunden.

25 Anwendungsbeispiel 2

Es wurde verfahren wie im Anwendungsbeispiel 1, wobei der Katalysator gemäß Beispiel 2 verwendet wurde. Nach einer Hydrierzeit von 12 Stunden wurde eine Esterzahl von 300 ge-
30 funden.

Anwendungsbeispiel 3

Es wurde verfahren wie vorstehend beschrieben, jedoch der
35 Katalysator gemäß Beispiel 3 verwendet. Nach 12 Stunden Hydrierzeit wurde eine Esterzahl von 200 gefunden.

Anwendungsbeispiel 4

Es wurde verfahren wie im Anwendungsbeispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß der Katalysator gemäß Beispiel 1 verwendet wurde. Nach der Hydrierzeit von 12 Stunden wurde eine Esterzahl von 100 gefunden.

Die vorstehenden Anwendungsbeispiele zeigen einmal den Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik und zum anderen den besonderen Vorteil des Katalysators nach Beispiel 1 gegenüber kupferreicheren und -ärmeren, d.h. das Vorhandensein eines Maximums der katalytischen Wirkung.

Beispiel 13

15

Zur Bereitung der Lösung 1 wurde Nickelnitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in Wasser gelöst, so daß eine 1-molare Lösung entstand.

20

Zur Bereitung der Lösung 2 wurde das im Beispiel 1 beschriebene Wasserglas verwendet, und zwar in einer Menge, daß auf 1 Mol des in der Lösung 1 gelösten Nickels 0,5 Mol SiO_2 entfielen. Für 1 l der Lösung 1 wurden also 112 g Kaliwasserglas verwendet. Dieses enthält nicht genügend K_2O zur Bindung der Nitrationen, so daß dem Wasserglas KOH zugesetzt werden mußte, und zwar 1,66 Mol KOH pro Liter Lösung 1. Für 1 l Lösung 1 enthielt die Lösung 2 als Fälläquivalent also 0,50 Mol SiO_2 und 1 Mol K_2O (= 2 Mol KOH).

30

Die Fällung wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Art und Weise hergestellt und behandelt.

35

Die getrocknete Fällung wurde bei 550°C getempert. Ein Teil dieser Masse wurde mechanisch auf eine Körnung von 60 bis 100μ gebracht, die zur Durchführung von suspensionskatalytischen Untersuchungen geeignet ist. Ein anderer Teil wurde

zu zylindrischen Tabletten mit 3 mm Höhe und 5 mm Durchmesser verpreßt. In dieser Form ist der Katalysatorvorläufer für Untersuchungen im Festbett geeignet.

5 Anwendungsbeispiel 5

Das zur Suspensionskatalyse vorbereitete Pulver aus Beispiel 13 wurde in einer indirekt beheizten Wirbelschicht mit umgewälztem Wasserstoff stufenweise bis auf 570°C erhitzt und dadurch reduziert.

Nach dem Abkühlen wurde der Katalysator in einer technischen, rohen Butindiol-Lösung aufgeschlämmt, so daß eine Suspension mit 5 Gew.% Katalysator entstand. Die rohe Butindiol-Lösung hatte nach gaschromatographischer Analyse folgende Zusammensetzung:

Wasser	60,3 Gew.%
Butindiol	38,3 Gew.%
20 Propinol	0,5 Gew.%
Formaldehyd	0,3 Gew.%
Sonstige	0,6 Gew.%

Die Katalysatorsuspension wurde in eine Hochdruck-Blasensäule überführt. Bei 90 bar und 40 bis 50°C wurde die Suspension mit Wasserstoff begast. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in der (leer gedachten) Blasensäule betrug 2 cm/sec. In Zeitabständen von 10 Minuten wurden aus der Blasensäule Proben entnommen und analysiert. Als Ende der Hydrierreaktion wurde das Unterschreiten der Konzentration an intermediär entstandenem Hydroxybutyraldehyd von 0,5 %, bezogen auf die wasserfreie Lösung, definiert; C=C-Mehrfachbindungen sind dann nicht mehr nachweisbar. Dieses Hydrier-Ende wurde jeweils nach 45 Minuten erreicht.

Vergleichsversuch zum Anwendungsbeispiel 5

Verwendet man als Katalysator Raney-Nickel und verfährt im übrigen wie vorstehend beschrieben, so wird das Hydrier-Ende erst nach 130 Minuten erreicht.

Anwendungsbeispiele 6 bis 8

Verfährt man wie vorstehend beschrieben, verwendet jedoch Katalysatoren, die gemäß Beispiel 5 bis 7 erhalten wurden, so findet man die nachstehend zusammengestellten Ergebnisse.

Katalysator gemäß	Gew. % Ni im reduzierten Katalysator	Ende der Hydrier- reaktion
Beispiel 5	49,5	60 Minuten
Beispiel 6	66	45 Minuten
Beispiel 7	80	55 Minuten

Die vorstehenden Anwendungsbeispiele zeigen einmal den Fortschritt gegenüber dem Stande der Technik und zum anderen den besonderen Vorteil des Katalysators nach Beispiel 6 gegenüber nickelärmeren und -reicheren Katalysatoren.

Anwendungsbeispiele 9 bis 12

Die aus den Beispielen 9 bis 12 erhaltenen Katalysatoren wurden in Korngrößen von 60 bis 100 μ in der indirekt beheizten Wirbelschicht bei Temperaturen bis maximal 550°C im Wasserstoffstrom reduziert. Sie wurden dann in Toluol aufgeschlämmt und in der Hochdruckblasensäure mit Adipinsäuredinitril vermischt. Die Mischung bestand danach aus 76 Gew. % Toluol, 19 Gew. % Adipinsäuredinitril und 5 Gew. % Katalysator. Es wurde dann hydriert bei 90 bar, 100°C, die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bezogen auf die (leer gedachte) Blasensäule betrug 2 cm/sec. Das Fortschreiten der Hy-

drierreaktion, bei der hauptsächlich Hexamethyldiamin entsteht, wurde durch die zeitliche Zunahme der Aminzahl verfolgt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

5

Anwendungs- beispiel	Katalysator gemäß	Gew.% Co im reduzierten Katalysator	stündliche Zunahme der Aminzahl
9	Beispiel 9	60	14
10 10	Beispiel 10	66	42
11	Beispiel 11	71	20
12	Beispiel 12	75	10
Vergleich	Raney-Kobalt	ca. 90	17

15 Die vorstehenden Anwendungsbeispiele zeigen einmal den Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik und zum anderen den besonderen Vorteil des Katalysators nach Beispiel 10 gegenüber kobaltreicheren und -ärmeren Katalysatoren.

20 Anwendungsbeispiel 13

Nach der allgemeinen Vorschrift des Beispiels 13 wurde ein Katalysator mit der formelmäßigen Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ hergestellt, der zu Tabletten mit 5 mm Höhe und 5 mm Durchmesser verformt wurde. Im reduzierten Zustand enthielt der Katalysator also 67 Gew.% aktive Metalle. Ein thermostatierbarer druckbeständiger Reaktor enthielt 500 ml dieses Katalysators. Durch die Katalysatorschüttung wurde von oben nach unten Wasserstoff geleitet, und zwar in einer Menge, die 100 Nl je Stunde am Reaktorausgang entsprach. Dabei wurde im Reaktor ein Druck von 200 bar und eine Temperatur von 75°C eingestellt. Sodann ließ man kontinuierlich ein Gemisch aus Benzonitril und Ammoniak in einer stündlichen Menge von 1,2 l zulaufen, wobei auf 1 Volumenteil Benzonitril 2 Volumenteile Ammoniak (flüssig) verwendet wurden.

Das abgezogene Reaktionsgemisch bestand nach dem Entfernen des überschüssigen Ammoniaks aus 98 Gew.% Benzylamin, 0,05 Gew.% Benzonitril und weniger als 2 % Nebenprodukten oder Verunreinigungen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydrierkatalysatoren, die Kupfer, Nickel oder Kobalt auf einem Kieselsäure-Träger enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man wäßrige Lösungen von Salzen des Kupfers, Nickels und/oder Kobalts mit überschüssiges Alkalihydroxid enthaltenden Alkalisilikatlösungen in solchen Mengen vermischt, daß die Mischung etwa neutral reagiert und das Gewichtsverhältnis von Kupfer, Nickel und/oder Kobalt zu Kieselsäure im fertigen Katalysator 0,5 bis 2 beträgt und die bei der Mischung ausfallenden Niederschläge in üblicher Weise gewinnt, formt, trocknet und mit reduzierenden Mitteln behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalisilikatlösungen verwendet, in denen das Molverhältnis von Me_2O zu SiO_2 , wobei Me Kalium oder Natrium bedeutet, größer als 0,5 ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man etwa 1 bis 3 molare wäßrige Salzlösungen verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungs- bzw. Fällungstemperatur bei 60 bis 90°C liegt.
5. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 3 erhaltenen Katalysatoren zur Hydrierung.



Europäisches
Patentamt

00055
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0097

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	DE - A - 2 620 554 (EXXON) * Patentansprüche 1 bis 3 und 9; Beispiel 1 *	1-3,5	B 01 J 23/74 C 01 B 1/00
A	GB - A - 944 207 (NORSK HYDRO ELEKTRISK) * Patentansprüche 1 bis 4 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			B 01 J 23/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12-09-1978	Prüfer THION