

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83201480.7

51 Int. Cl.³: **C 14 C 9/00**

22 Anmeldetag: 17.10.83

30 Priorität: 25.01.83 DE 3302259

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.84 Patentblatt 84/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **Rütgerswerke Aktiengesellschaft**
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt a.Main 1(DE)

72 Erfinder: **Bergmann, Franz-Josef, Dr.**
Südring 63
D-6941 Laudenschbach(DE)

72 Erfinder: **Hockenberger, Lothar, Dr.**
Brahmsstrasse 13
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Endruscheit, Peter, Dr.**
Kohlklinge 11
D-6940 Weinheim(DE)

72 Erfinder: **Schadt, Waltraud**
Reutersgarten 6
D-6840 Lampertheim(DE)

54 **Verfahren zur Lederimprägnierung mit merkaptoundständigen Monomeren oder Oligomeren.**

57 Zur Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit oder Gasdichtigkeit wird Leder mit flüssigen merkaptoundständigen Verbindungen, in denen 0,1 - 1 Gew.-% Hexamethylentetramin gelöst wird, getränkt und bei einer Temperatur im Bereich von 130 - 165°C gehärtet. Die Tränklösung kann zusätzlich noch ein Hydroperoxid, Lösungsmittel und/oder Weichmacher enthalten.

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, D-6000 Frankfurt/Main

EP - 869-R

P a t e n t a n m e l d u n g

15

Verfahren zur Lederimprägnierung mit merkptoendständigen
Monomeren oder Oligomeren

20

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Imprägnierung von
Leder mit flüssigen, merkptoendständigen Monomeren oder Oligomeren.

25

Aufgrund der geringen Durchlässigkeiten für Flüssigkeiten
und Gase sowie der ausgezeichneten Lösungsmittelbeständig-
keit finden vor allem mit organischen Polysulfiden impräg-
nierte Leder in vielen Industriezweigen Anwendung, wie
z.B. bei der Abdichtung von Motoren, hydraulischen Geräten
oder Pumpen, für Treibriemen, Flanschdichtungen oder auch
Gaszählermembranen.

30

Zur Herstellung derartiger imprägnierter Leder, die aus
US-Patent 2 836 972 und aus technischen Merkblättern der

35

1 Thiokol Chemical Corp. bekannt ist, wird das unbehandelte
Leder mit einem Polysulfidoligomer, einem Härtungsmittel und/
oder einem Härtungsbeschleuniger imprägniert und das Oligomer
anschließend entweder bei Raumtemperatur oder in einer Form
bei erhöhter Temperatur vernetzt. Für diesen sog. Härtungs-
5 vorgang kennt man zwei Verfahrensvarianten:

a. Die Sikkativhärtung

Als Härtungsbeschleuniger dienen Trockenstoffe wie Cobalt-
oktoat, Bleinaphthenat u.a., mit denen in einem Vorbad das Leder
10 imprägniert wird. Im Hauptbad wird das Leder mit dem Polysulfid-
oligomer getränkt.

Die Vernetzung der Oligomere erfolgt durch Luftoxidation der
Merkapto- zu Disulfidgruppen, katalysiert durch die Trocken-
stoffe. Diese Reaktion dauert mehrere Tage. Während dieser Zeit
15 bleiben die klebrigen Lederstücke wie Wäschestücke an Leinen
aufgehängt. Eine Härtung in der Form ist nicht möglich.

b. Die Hydroperoxidhärtung

Hierzu wird das unbehandelte Leder mit einer Lösung eines
20 Amins in einem organischen Lösungsmittel getränkt und an-
schließend das Lösungsmittel verdampft. Nach dieser Vorimprä-
gnierung erfolgt die eigentliche Imprägnierung mittels einer
Lösung aus Polysulfidoligomer und einem aminkatalysierten
Härtungsmittel, in der Regel einem Hydroperoxid wie z.B.
25 Cumol- oder tert. Butylhydroperoxid. Die Härtung erfolgt
dann durch Wärmebehandlung. Abgesehen davon, daß auch diese Methode
zwei Imprägnierstufen benötigt, hat sie den Nachteil, daß vor
allem dickes Leder und größere Teile damit nicht vollständig
imprägniert werden können, denn beim Eindringen des Oligomers
30 in das den Härtungskatalysator enthaltene Leder beginnt bereits
eine Vernetzungsreaktion. Das Oligomer geliert in den äußeren
Zonen und verhindert so die Imprägnierung der inneren Partien.

1 Es bestand demnach die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zur
vollständigen Lederimprägnierung mit merkptoendständigen Ver-
bindungen zu finden, bei dem nur ein Imprägniervorgang notwendig
ist und bei dem die Vernetzungsreaktion in möglichst kurzer Zeit
5 bei freier Lagerung oder während der Formgebung in einer Press-
form erfolgt.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren gemäß der
Ansprüche 1 bis 8.

10 Es wurde gefunden, daß Hexamethylentetramin in geringen Anteilen
mit merkptoendständigen Monomeren oder Oligomeren gelöst werden
kann, wobei nicht geklärt ist, ob sich das Hexamethylentetramin
im Monomer oder Oligomer selbst löst oder in den in diesen Substanzen
immer vorhanden^{en} geringen Mengen an Wasser.

15 Während nun derartige Lösungen von Hexamethylentetramin in merk-
ptoendständigen Verbindungen lagerstabil sind, wurde überraschender-
weise gefunden, daß die Monomere oder Oligomere vernetzen, wenn
man mit derartigen Lösungen imprägniertes Leder auf Temperaturen
20 von 130° und höher erhitzt.

Die Härtingsreaktion der merkptoendständigen Verbindungen erfolgt
offensichtlich durch Reaktion der Mercaptogruppen mit Zersetzungs-
produkten des Hexamethylentetramins und wird durch in Leder
vorhandene Stoffe katalysiert. Dies deckt sich mit der Erfahrung,
25 daß die Härtingsreaktion bei verschiedenen Ledersorten mit unter-
schiedlicher Aktivität erfolgt.

Im allgemeinen erfolgt die Härtingsreaktion im Leder bei

	130°C	innerhalb von 120 min
	150°C	" 20 min
30	160°C	" 10 min
	165°C	" 5 min

1 Je nach Ledersorte kann eine Nachhärtung des in Form gepreßten
Leders bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden, wobei Tempe-
raturen bis 160°C gewählt werden können.

Dabei zeigt sich ein weiterer unerwarteter Vorteil des erfindungs-
gemäßen Verfahrens: Durch diese Härtung wird die Temperatur-
5 stabilität der Oligomere und der bei ihrer Vernetzung entstehenden
Polymere erhöht. So lassen sich auch Oligomere, die sich normaler-
weise ab 130°C zersetzen, ohne Depolymerisation bei 160 - 165°C
härten. Da die Härtung bevorzugt in der formgebenden Presse
erfolgt, erlaubt dies die Einhaltung relativ kurzer Presszeiten.

10

Monomere oder Oligomere für das erfindungsgemäße Verfahren sind
alle Verbindungen, die mindestens zwei Mercaptogruppen besitzen,
die bei Raumtemperatur dünn- bis zähflüssig sind und die nicht
unterhalb 160°C sieden. Sie lassen sich durch Verknüpfung der
15 Merkaptogruppen zu polymeren Verbindungen vernetzen. Dieser
Vorgang wird als Härtung bezeichnet.

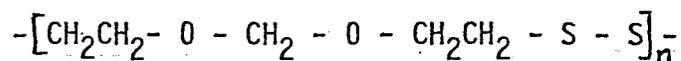
Zwar lassen sich alle Verbindungen, die mindestens 2 freie
Merkaptogruppen besitzen, zu polymeren Verbindungen vernetzen,
20 jedoch ist der Einsatz niedrigsiedender Merkaptoverbindungen
wie etwa niedermolekularer Dimerkaptoalkane aufgrund des ihnen
eigenen, unangenehmen Geruchs auch dann nicht ratsam, wenn die
Härtungsreaktion unter Druck durchgeführt wird. Man wählt daher
merkaptoendständige Oligomere, die sich meist nicht mehr verdampfen
25 lassen oder monomere Mercaptoverbindungen, die einen hohen
Siedepunkt haben, wie etwa 2,2'-Dimercaptodiäthyläther, Glykol-
dimerkaptoacetat, Glycoldimerkaptopropionat, Pentaerythritol-
tetra-(3-merkaptopropionat), Pentaerythritoltetrathioglycolat,
Trimethyloläthan-tri-(3-merkaptopropionat) oder Trimethylolpropan-
30 trithioglycolat.

1 Die wegen der ausgezeichneten Beständigkeit der ausgehärteten
Polymere gegen organische Lösungsmittel und wegen der niedrigen
Gasdurchlässigkeit bevorzugten Oligomere sind die flüssigen Poly-
sulfidoligomere, wie sie unter der Bezeichnung Thiokol[®] LP
im Handel sind.

5

Bei diesen Oligomeren ist die Grundeinheit eine Bisäthylfor-
malgruppe mit einer Disulfidgruppe:

10



15

und n liegt zwischen 5 und 25. Dadurch ergeben sich Molekular-
gewichte zwischen 800 und etwa 4000. Verschiedene Typen sind
bis zu 2 % trifunktionell vernetzt. Bedingt durch die unter-
schiedlichen Molekulargewichte sind auch die Merkaptangehalte
der verschiedenen Oligomeren unterschiedlich. Sie liegen
im Bereich von etwa 1,6 bis etwa 7 %. Außerdem sind die
Viskositäten unterschiedlich.

20

Polysulfidoligomere mit einem Molekulargewicht von 800 - 1000
haben bei Raumtemperatur eine Viskosität von etwa 1000 mPa·s.
Sie sind demnach so flüssig, daß sie bei Raumtemperatur leicht
in Leder eindringen.

25

Polysulfidoligomere mit einem durchschnittlichen Molekularge-
wicht von 4000 haben bei Raumtemperatur eine Viskosität von
etwa $6 \cdot 10^4$ mPa·s. Sie sind zähflüssig. Die Tränkung des
Leders mit diesen Typen erfolgt daher zweckmäßigerweise bei
erhöhter Temperatur, etwa bei 60 - 70°C.

30

Das überraschenderweise als Härtungsmittel wirkende Hexamethy-
lentetramin ist eine handelsübliche Qualität. Es wird je nach

35

1 Merkaptangehalt der Monomeren oder Oligomeren in Mengen von
 0,1 bis 1 Gew.-% in der jeweiligen merkptoendständigen Verbindung
 gelöst. Es wurde gefunden, daß bei einem SH-Gehalt von etwa 1,6 %
 eine Zugabe von 0,1 Gew.-% Hexamethylentetramin ausreichend für
 eine Aushärtung in Leder ist. Bei einem SH-Gehalt von 6 - 7 %
5 erhält man mit 0,5 Gew.-% Hexamethylentetramin eine gute Härtung
 im Leder. Ein Überschuß an Hexamethylentetramin schadet indes
 nicht.

10 Das Hexamethylentetramin kann als Festsubstanz eingegeben
 werden, wobei es zweckmäßigerweise fein im Monomer oder
 Oligomer dispergiert wird und sich nach einiger Zeit löst.
 Es kann aber auch vorab in einem Lösungsmittel wie Methylen-
 chlorid, Alkohol, Chloroform, Glyzerin oder aber auch in
 einem Hydroperoxid gelöst werden und diese Lösung mit dem
15 Monomer oder Oligomer vermischt werden.

20 Die Lösungsmittel können vor dem Tränkvorgang abgedampft
 werden oder aber auch in der Tränklösung verbleiben. Sie
 erniedrigen dabei einerseits die Viskosität der Tränklösung,
 andererseits beeinflussen sie die Qualität des imprägnierten
 Leders, was durchaus erwünscht sein kann.

25 Je nach Anwendungsgebiet des imprägnierten Leders wird auf
 bestimmte Eigenschaften besonderer Wert gelegt. So wird bei
 Flanschdichtungen eine besondere Festigkeit gefordert, bei
 Abdichtungen für hydraulische Geräte oder Pumpen eine ver-
 besserte Flexibilität, bei Abdichtungen gegen Lösungsmittel
 eine erhöhte Lösungsmittelbeständigkeit und bei Gaszählermem-
 branen neben der Gasdichtigkeit eine gewisse Weichheit.

30

35

1 Je nach Anforderung können diese gewünschten Eigenschaften
des imprägnierten Leders durch Variationen des erfindungsgemäßen
Verfahrens erzielt werden.

5 Es wurde gefunden, daß bei alleiniger Verwendung von Hexamethy-
lentetramin und merkaptoendständiger Verbindung zur Imprägnierung
von Leder ein besonders festes Material erhalten wird.

10 Enthält diese Tränklösung zusätzlich Lösungsmittel, das
üblicherweise in einer Menge von 2,5 - 50 Gew.-% zugegeben
wird, so wird auch das Lösungsmittel mit in das Leder aufgenommen
und verdunstet während und nach der Härtung. Die dabei im Leder
entstehenden Hohlräume bedingen eine Erhöhung der Flexibilität.
Andererseits kann die Flexibilität derart erhöht werden, daß
das Leder regelrecht weich wird, wenn der Tränklösung 5 bis 20
15 Gew.-% eines mit dem Monomer oder Oligomer und dem vernetzten
Polymer verträglichen Weichmachers zugegeben werden. Derartige
Weichmacher sind Phthalsäureester oder flüssige Chlorparaffine.

20 Es hat sich gezeigt, daß die Beständigkeit von mit Polysulfid-
oligomeren imprägniertem Leder gegen organische Lösungsmittel
etwas verbessert werden kann, wenn diese Polysulfidoligomere
mit Hydroperoxiden oxidativ vernetzt werden.

25 Auch dies ist beim erfindungsgemäßen Verfahren möglich, wenn
Hexamethylentetramin und 0,5 - 5 Gew.-% eines Hydroperoxids
wie z.B. Cumol-, tert. Butyl-, p-Menthan- oder Pinanhydro-
peroxid mit dem ^{Monomer oder} Oligomer gemischt werden. Dabei dient einer-
seits das Hydroperoxid als Lösungsmittel für Hexamethylentetramin
und während des Härtungsvorganges bevorzugt das Hexamethylen-
30 tetramin bzw. das bei seiner Zersetzung freiwerdende NH_3 als

1 Härtungskatalysator für das Hydroperoxid. Da ein Gemisch aus
merkptoendständigem Oligomer, einem Hydroperoxid und Hexamethy-
lentetramin bei Raumtemperatur mehrere Wochen lang lagerstabil
ist ohne auszuhärten oder zu gelieren, ist es mit Hilfe dieses
5 Verfahrens möglich, auch bei dicken und großen Lederstücken
eine vollständige Imprägnierung und Hydroperoxidvernetzung
zu erzielen.

Obwohl auch hier die Möglichkeit bestünde, Leder zuerst mit
einer Hexamethylentetraminlösung vor- und anschließend mit
10 Oligomer und Hydroperoxid nachzuimprägnieren, ist es das
bevorzugte Verfahren, das Leder nur einem Tränkvorgang zu
unterwerfen und anschließend zu härten.

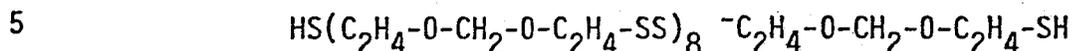
Zum Tränkvorgang wird das zu imprägnierende Leder in die
15 gegebenenfalls erwärmte Tränklösung eingetaucht und etwa
30 - 60 min darin belassen. Zur Verkürzung der Tränkzeit
wird jedoch die Tränkung unter Vakuum durchgeführt. Bei einem
Druck von 1 bis 10 mbar erhält man eine vollständige Tränkung
des Leders innerhalb von 5 - 10 min. Enthält die Tränklösung
20 niedrigsiedende Lösungsmittel, ist es allerdings angebracht,
nur ein geringes Vakuum anzulegen.

Nach dem Tränkvorgang wird überschüssige Tränklösung vom
Leder abgestreift und das so vorbehandelte Leder bei 130 bis 165°C,
25 vorzugsweise bei 160 bis 165°C 10 bis 5 min lang gehärtet, wobei
die Härtung zweckmäßigerweise unter Formgebung in einer Presse
erfolgt. Hierbei ist es möglich, auch kurze Presszeiten von
3 bis 3 min anzuwenden und die Monomere oder Oligomere nicht voll
zu vernetzen. Die endgültige Vernetzung muß dann bei einer sich
30 anschließenden Nachhärtung in einer Wärmekammer erfolgen.

1 Beispiele

A

Oligomer A ist ein oligomeres Polysulfid der durchschnittlichen Struktur

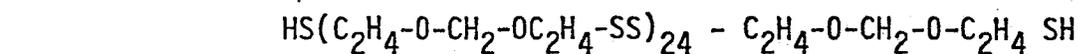


mit etwa 2 % Quervernetzung. Es hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1000, einen durchschnittlichen Merkaptangehalt von 6,2 % und eine Viskosität bei 27°C von 700 - 1200 mPa·s.

10

B

Oligomer B ist ein oligomeres Polysulfid der durchschnittlichen Struktur



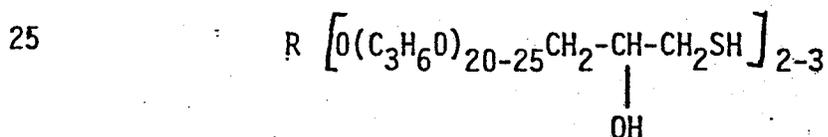
mit etwa 0,5 % Quervernetzung.

Es hat ein mittleres Molekulargewicht von 4000, einen durchschnittlichen Merkaptangehalt von 1,7 % und eine Viskosität bei 27°C von 35000 - 45000 mPa·s und bei 70°C von 5000 - 6000 mPa·s.

20

C

Oligomer C ist ein Polymerkaptan der durchschnittlichen Struktur



wobei R einen aliphatischen Rest bedeutet. Das Oligomer hat ein durchschnittliches Molekulargewicht von 6000 und eine Viskosität bei 25°C von 600 mPa·s.

30

35

1

D

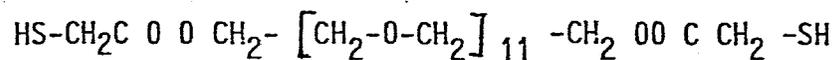
Oligomer D ist ein Poly(oxyalkylen)polyesterpoly(sulfid)polythiol mit einer Viskosität von 7000 mPa·s bei 25°C und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 12000. Es hat einen durchschnittlichen Merkapto-gehalt von 0,9 %.

5

E

Oligomer E ist ein Oligoäthylenglykoldimerkaptoacetat der durchschnittlichen Struktur

10



Es hat ein mittleres Molekulargewicht von 600, einen durchschnittlichen Merkapto-gehalt von 9 % und eine Viskosität bei 25°C von 3000 - 5000 mPa·s.

15

Beispiel 1

Eine runde Lederprobe von 5 cm Durchmesser und einer Dicke von 4 mm wird in eine Lösung von 0,5 g Hexamethylentetramin in 100 g Oligomer A getaucht und so 5 min lang unter Vakuum (2mbar) gehalten. Danach wird die getränkte Probe aus der Tränklösung geholt, von überschüssiger Tränklösung gereinigt, in eine Form gelegt und diese in einer auf 165°C beheizten Presse 5 min gepreßt.

20

Die erhaltene Probe ist voll durchtränkt, außen und innen klebfrei, hart, quillt weder im Wasser noch in Mineralölen und nimmt nach dem Verbiegen sofort wieder die in der Presse aufgeprägte Form ein.

25

30

35

1 Beispiele 2 - 7

Analog Beispiel 1 werden Lederproben mit folgenden Lösungen getränkt und gehärtet:

Beispiel	Hexamethylentetramin	in 100 g	
5	g		
2	0,1	Oligomer B (Tränkung bei 70°C)	
3	0,2	Oligomer C	
4	0,1	Oligomer D	
5	1,0	Oligomer E	
10	6	1,0	2,2'Dimerkaptodiäthyläther
7	1,0	Trimethylolpropantrithio- glykolat	

Die Eigenschaften der gehärteten Proben entsprechen denen der Probe aus Beispiel 1.

15

Beispiel 8

Analog Beispiel 1 wird eine Lederprobe in einer Lösung von 0,7 g Hexamethylentetramin, 2,5 g Methylenchlorid und 100 g Oligomer A bei einem Druck von 400 mbar getränkt und 20 min lang bei 150°C gehärtet.

20

Die resultierende Probe ist weicher und läßt sich leichter verbiegen als die Probe aus Beispiel 1.

Beispiel 9

Analog Beispiel 1 wird eine Lederprobe in einer Lösung aus 0,4 g Hexamethylentetramin, 2,5 g Cumolhydroperoxid (70%ig in Cumol) und 100 g Oligomer A getränkt und 20 min lang in der Presse bei 150°C gehärtet. Die Eigenschaften der Probe entsprechen denen der aus Beispiel 1. Lediglich die Lösungsmittelbeständigkeit ist, wie die folgende Aufstellung zeigt, verbessert.

30

35

		Probe aus	
	Quellung nach 24 h Lagerung in	Beispiel 1	Beispiel 7
1	Mineralöl	0 %	0 %
	Toluol	10 %	6 %
	Methyläthylketon	6 %	4 %
5	Tetrachlorkohlenstoff	7 %	5 %

Beispiel 10

Analog Beispiel 9 wird eine Lederprobe getränkt und 5 min bei 150°C in der Presse gehärtet, danach aus der Form entfernt und 2 h bei 130°C im Trockenschrank gelagert.

Die Eigenschaften entsprechen denen der Probe aus Beispiel 9.

Beispiel 11

Eine 1 mm dicke Lederfolie wird in einer Lösung aus 0,3 g Hexamethylentetramin, 1,5 g tert. Butylhydroperoxid, 20 g Benzylbutylphthalat und 80 g Oligomer B unter Vakuum (2 m bar) innerhalb von 5 min getränkt und anschließend während 30 min bei 150°C im Ofen vernetzt. Die erhaltene Probe ist flüssigkeits- und gasdicht und dabei nahezu ebenso weich wie entsprechendes unbehandeltes Leder.

25

30

35

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, D-6000 Frankfurt/Main

EP -869-R

P a t e n t a n s p r ü c h e

15

1. Verfahren zur Lederimprägnierung mit merkptoendständigen Monomeren oder Oligomeren, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Leder mit einer Lösung von 0,1 bis 1 Gew.-% Hexamethylentetramin in dem merkptoendständigen Monomer oder Oligomer getränkt und danach 5 bis 90 min bei 20 130 bis 165°C vernetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als merkptoendständige Oligomere flüssige Polysulfidoligomere verwendet werden. 25

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Tränkung des Leders unter Vakuum erfolgt. 30

-2-

35

- 1 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der Vernetzungsvorgang in einer
Presse unter Formgebung erfolgt.
- 5 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß in der Presse unter Formgebung
nur eine Vorvernetzung erfolgt und die restliche Vernetzung
durch eine Lagerung bei einer Temperatur im Bereich von
130 - 160°C erzielt wird.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der Lösung aus Hexamethylentetramin
und merkaptoendständigem Monomer oder Oligomer 0,1 - 5 Gew.-%
eines organischen Hydroperoxids zugegeben werden.
- 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der Lösung von Hexamethylentetramin
in organischem Hydroperoxid und/oder merkaptoendständigem
Monomer oder Oligomer 2,5 - 10 Gew.-% eines verträglichen or-
ganischen Lösungsmittels zugegeben werden.
- 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß der Lösung von Hexamethylentetramin
in organischem Hydroperoxid und/oder merkaptoendständigem
Monomer oder Oligomer 5 - 20 Gew.-% eines Weichmachers zu-
25 gegeben werden.

30

35



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	US-A-3 198 661 (WILLIAM D. JOHNSON) * Seite 2, Anspruch 1 *	1,2	C 14 C 9/00
A,D	US-A-2 836 972 (KEITH R. CRANKER) * Spalte 4, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 2; Spalte 2, Zeilen 19-26 *	1,2,4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 93, Nr. 16, 20. Oktober 1980, Seite 77, Nr. 151698e, Columbus, Ohio, USA & SU - A - 745 954 (M.I. BRUSILOVSKII et al.) 07.07.1980		
A	DE-B-1 078 580 (BASF)		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
A	EP-A-0 066 152 (BAYER) * Zusammenfassung; Seite 4, Zeilen 20-23 *		C 14 C C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-05-1984	Prüfer GIRARD Y.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	