

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86810553.7

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **A 62 D 3/00**  
**C 07 B 61/00**

22 Anmeldetag: 01.12.86

30 Priorität: 06.12.85 CH 5225/85

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.06.87 Patentblatt 87/25

84 Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel (CH)

72 Erfinder: Bürli, Martin, Dr.  
Juchstrasse 10  
CH-4312 Magden (CH)

Beyrich, Jürgen, Dr.  
Am Tischliweg 3  
D-7859 Huttingen (DE)

Plattner, Kurt  
Baumgärtli 1  
CH-4460 Gelterkinden (CH)

54 Verfahren zur Enthalogenieierung von halogenierten aliphatischen und aromatischen Verbindungen.

57 Verfahren zur Enthalogenieierung von halogenierten, insbesondere polyhalogenierten aliphatischen oder aromatischen Verbindungen durch Behandeln mit metallischem Natrium in einem inerten Lösungsmittel. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Protonendonors durchführt. Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Entchlorierung polychlorierter aromatischer Verbindungen.

## Beschreibung

### Verfahren zur Enthalogenieerung von halogenierten aliphatischen und aromatischen Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Enthalogenieerung von halogenierten, insbesondere polyhalogenierten aliphatischen oder aromatischen Verbindungen durch Behandeln der Organohalogenverbindungen mit aktiviertem Natrium.

Polyhalogenierte Verbindungen, wie z.B. polychlorierte Biphenyle (PCBs) oder Pentachlorophenole haben eine breite Anwendung gefunden. Verbindungen dieser Art werden in der Natur z.T. nur äusserst langsam abgebaut und enthalten zudem oft Spuren hochtoxischer polychlorierter Dibenzofurane oder polychlorierter Dibenzo-p-dioxine. Rückstände dieser Verbindungen oder Abfallstoffe die polychlorierte Aromaten enthalten, z.B. Transformatorenöle, sind daher mit besonderer Sorgfalt zu beseitigen.

Es gibt grundsätzlich drei Möglichkeiten, Rückstände dieser Art zu entsorgen und zwar in Deponien, durch Verbrennen oder mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden. Von diesen drei Methoden gewinnt letztere gerade im Zusammenhang mit der Beseitigung von polychlorierten aromatischen Verbindungen zunehmend an Bedeutung. Zahlreiche Verfahren sind hier in der Vergangenheit entwickelt worden, die sich wie folgt zusammenfassen lassen: Entchlorieren durch Wasserstofftransferkatalyse, siehe z.B. ANWER et al. Tetrahedron Letters 26, 1381 (1985); katalytische Hydrodechlorierung, LA PIERRE et al., J. of Catalysis 52 230 (1978); Natrium-Methode, D.K. PARKER et al., Plant Engineering 8, 133 (1980), Natrium-Sauerstoff-Polyäthylenglykol-Methode (US 4 337 368); Natriumhydroxid-Sauerstoff-Polyäthylenglykol-Methode (US 4 400 552); sowie die elektrochemische Dechlorierung (EP-A-27 745). Von diesen Methoden sind hinsichtlich Verfahrenssicherheit und Vollständigkeit des Umsatzes die Wasserstofftransferkatalyse und die Natrium-Methode am besten geeignet. Beide Methoden sind zudem ohne grossen apparativen Aufwand zu realisieren; der Abbaugrad ist in beiden Fällen praktisch vollständig. Allerdings ist die Natrium-Methode im Vergleich zur Wasserstofftransferkatalyse kostengünstiger.

Bei der Entchlorierung nach der Natrium-Methode geht man im allgemeinen so vor, dass man metallisches Natrium zunächst in einem inerten Lösungsmittel dispergiert und dann Naphthalin zugibt, worauf sich das Natrium-Naphthalid bildet. Dieses Reagenz gibt man dann zu den chlorierten aromatischen Verbindungen, z.B. PCBs, die sich in kontaminiertem Transformatorenöl befinden, und lässt reagieren. Anschliessend wird nicht umgesetztes Natrium-Naphthalid hydrolysiert und der nach Abtrennen des Lösungsmittels anfallende Rückstand verbrannt. Man kann das Natrium auch lediglich in einem inerten Lösungsmittel in der Hitze dispergieren und gleich anschliessend mit der Organochlorverbindung in Kontakt bringen. Bei dieser Verfahrensvariante beobachtet man jedoch deutlich längere Reaktionszeiten, was offenbar darauf zurückzuführen ist, dass das Natriummetall an der Oberfläche passiviert wird.

Es wurde nun gefunden, dass durch eine in-situ Aktivierung des Natriums mit einem Protonendonator sowohl auf die Feindispargierung des Natriums, als auch auf die umständliche Herstellung des Natrium-Naphthalids verzichtet werden kann. Das durch Zusatz eines Protonendonators aktivierte Natrium reagiert rasch und vollständig mit (poly)halogenierten aliphatischen oder aromatischen Verbindungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Enthalogenieerung von halogenierten, insbesondere polyhalogenierten aliphatischen oder aromatischen Verbindungen durch Behandeln mit metallischem Natrium in einem inerten Lösungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Protonendonators durchgeführt wird.

Nach diesem Verfahren kann sowohl aliphatischen, wie auch aromatischen Halogenverbindungen nahezu vollständig das Chlor, Brom oder Jod entzogen werden. Die enthalogenierte Substanzgemische können dann gefahrlos deponiert oder verbrannt werden. Eventuell ist auch deren Wiederverwendung nach entsprechenden Reinigungsoperationen möglich. Als Chlorverbindungen kommen in erster Linie die bereits eingangs genannten polyhalogenierten aromatischen Verbindungen, wie die polychlorierten Biphenyle und Pentachlorophenole, polychlorierte Dibenzofurane und Dibenzo-p-dioxine, ferner mono-, di- oder polyhalogenierte gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Halogenalkane oder Halogenalkene, in Betracht. Beispielhaft genannt seien ferner die chlorierten Cyclodiene, wie Aldrin oder Hexachlorocyclopentadiene oder auch die Trichloräthane, Trichloräthylen, 1,6-Dichlorhexan und 1-Chlordodekan. Als Bromverbindungen seien z.B. Tribromäthylen, 1,6-Dibromhexan, Brombenzole oder bromierte Biphenyle genannt. Auch Verbindungen, die sowohl Chlor wie auch Brom enthalten, z.B. Dibromchlorpropan, kommen in Betracht.

Selbstverständlich können auch Gemische dieser Verbindungen oder Substanzgemische und Rückstände, in denen Organohalogenverbindungen enthalten sind, nach vorliegendem Verfahren enthalogenierte werden, vorausgesetzt, dass die anderen Bestandteile mit elementarem Natrium verträglich sind.

Durchgeführt wird die Enthalogenieerung in einem inerten Lösungsmittel, so z.B. in Aethern, wie Dimethyläther, Diäthyläther, Diisopropyläther, Äthylenglykoldimethyläther, Äthylenglykoldiäthyläther oder auch Tetrahydrofuran oder Dioxan; geeignet sind ferner Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, wie Octan, Decan, Dodecan oder auch verzweigte Kohlenwasserstoffe, wie Isooctan, ferner Isoparaffingemische mit einem Siedebereich von 155° bis 175°C, 170° bis 190°C bzw. 160° bis 200°C. In Frage kommen ausserdem aromatische Lösungsmittel, wie z.B. Xylolgemische oder auch entsprechende Abfalllösungsmittel, die so noch einer weiteren Verwendung zugeführt und dann mit

den enthalogenierten Rückständen verbrannt werden.

Natürlich kann auch das nach durchgeführter Enthalogenie vorliegende Gemisch aus Lösungsmittel und halogenfreien Rückständen nach Extraktion mit Wasser und anschliessender Trocknung durch azeotrope Destillation direkt als Reaktionsmedium für einen folgenden Ansatz verwendet werden.

Befinden sich die zur Enthalogenie vorgesehenen Halogenverbindungen z.B. in Ölen, so können diese bereits als inerte Lösungsmittel dienen und ein Zusatz solcher Lösungsmittel ist in der Regel nicht mehr nötig.

Bezogen auf die Organohalogenverbindung wird das Lösungsmittel üblicherweise in einem grossen Ueberschuss eingesetzt. Die Konzentration der halogenierten aliphatischen oder aromatischen Verbindungen im Lösungsmittel liegt zweckmässigerweise zwischen 1 und 10%. Wenn Substanzgemische mit nur geringem Gehalt an Organohalogenverbindungen umgesetzt werden, kann die Konzentration auch unter 1 Gew.-% liegen. Es ist nicht erforderlich, dass sich die Verbindungen vollständig im Lösungsmittel lösen, auch in Suspension findet noch eine hinreichend schnelle und vollständige Reaktion mit dem aktivierten Natrium statt.

Als Protonendonator verwendet man in erster Linie protische, bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. Alkohole, primäre oder sekundäre Amine oder Wasser, insbesondere verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkohole, wie Methanol, Aethanol, Propanol, Isopropanol, tert.-Butanol oder Pentylalkohol. Eine gute Aktivierung des Natriums gelingt vor allem mit den genannten Alkoholen, insbesondere Methanol oder Aethanol sowie Wasser.

Um eine praktisch vollständige Enthalogenie zu erreichen, setzt man das Natrium, bezogen auf das zu entfernende Halogen, im Ueberschuss ein, und zwar verwendet man bevorzugt 2 bis 4 Äquivalente, insbesondere 2 bis 3 Äquivalente, Natrium pro Äquivalent gebundenes Chlor, Brom oder Jod.

Den Protonendonator verwendet man in einer Menge von etwa 0,5 bis 2 Mol, insbesondere in einer Menge von 1 bis 2 Mol oder 1 bis 1,5 Mol pro Äquivalent gebundenes Halogen.

Was die Temperatur anbetrifft, so arbeitet man im allgemeinen in einem Bereich, der sich von Raumtemperatur (~ 20°C) bis zum Siedepunkt des jeweils verwendeten Lösungsmittels erstreckt - üblicherweise 200°C.

Um eine möglichst rasche Enthalogenie zu erreichen, arbeitet man vorzugsweise bei einer Temperatur von 100 bis 150°C. In diesem Temperaturbereich liegt das Natrium in geschmolzener Form vor und ist feindispers im Reaktionsmedium verteilt. Bei Temperaturen unter 90°C arbeitet man mit suspendiertem Natrium, gelangt jedoch auch hier zu vergleichbar guten Ergebnissen. Die Reaktion kann auch unter Druck durchgeführt werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, das sich insbesondere auch für die Enthalogenie von chlorierten Benzofuranen und Dioxinen eignet, geht man zweckmässigerweise im

einzelnen wie folgt vor:

Nach einer Variante (A) wird das Natrium zunächst im heissen Lösungsmittel dispergiert und die polyhalogenierte Verbindung zugegeben. In diese Vorlage gibt man dann kontinuierlich oder diskontinuierlich über einen längeren Zeitraum, je nach Grösse des Ansatzes, den Protonendonator.

Nach einer Variante (B) wird das Natrium im heissen Lösungsmittel dispergiert und dann erfolgt die langsame Zugabe einer Mischung aus Organohalogenverbindung und Protonendonator.

Nach einer Variante (C) wird die polyhalogenierte Verbindung in heissem Lösungsmittel vorgelegt, dann werden flüssiges Natrium und der Protonendonator simultan, aber getrennt, zugegeben.

Von den Varianten ist die Variante (C) bevorzugt, da hier kaum Polymere entstehen und die Reaktion jederzeit unterbrochen werden kann, so dass es zu keiner Anhäufung von nicht umgesetztem Natrium im Reaktor kommt.

Ueberschüssiges Natrium wird in allen Fällen durch eine weitere Zugabe von Protonendonator vernichtet. Anschliessend erfolgt die Aufarbeitung, dazu wird die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt. Bei Verwendung von mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln erhält man ein 2-Phasensystem und kann auf diese Weise mit der wässrigen Phase leicht das gebildete Natriumhalogenid abtrennen. Die organische Phase kann verbrannt oder einer Destillation unterworfen werden unter Rückgewinnung des Lösungsmittels für einen folgenden Ansatz. Wie eingangs erwähnt, kann jedoch die organische Phase nach dem Auswaschen der Natriumsalze nach Trocknung durch azeotrope Destillation gleich anschliessend wieder verwendet werden. Der Destillationsrückstand bzw. das mehrmals gebrauchte Lösungsmittel werden schliesslich verbrannt.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere zur Aufarbeitung von z.B. Altölen (Motorenölen, Transformatorenölen etc.), die mit halogenierten Verbindungen kontaminiert sind bzw. diese enthalten. Bei dieser Aufarbeitung erübrigt sich in der Regel der Zusatz eines inerten Lösungsmittels wie angegeben.

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung; Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

Zu 45 Teilen Octan gibt man 2,94 Teile Natriummetall und heizt unter Rühren auf eine Temperatur von 120°C. Man erhält eine Natriumdispersion, die man innerhalb von 2 Stunden mit einer Mischung aus 2 Teilen eines Polychlorbiphenyls mit einem Chlorgehalt von 57%, 1,54 Teilen Methanol und 45 Teilen Octan versetzt. Nachdem das Gemisch eingetragen ist, wird bei einer Temperatur von 120°C überschüssiges Natrium durch langsame Zugabe von ca. 2 Teilen Methanol zerstört.

Zur Aufarbeitung wird der abgekühlte Ansatz mit Wasser versetzt und das Natriumchlorid extrahiert. Der Entchlorierungsgrad liegt bei über 99,7%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 36 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle von Methanol 2,4 Teile Butanol als Protonendonor und gibt am Ende der Reaktion 4,7 Teile Butanol zur Vernichtung des überschüssigen Natriums hinzu. Der Entchlorierungsgrad liegt hier über 99,3%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 80 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 3

Man arbeitet analog, wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch anstelle eines Alkohols 0,578 Teile Wasser als Protonendonor. Ueberschüssiges Natrium wird am Ende der Reaktion mit einer entsprechenden Menge Wasser zerstört. Der Entchlorierungsgrad liegt bei 86%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 1700 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 4

1,8 Teile 2,4,8-Trichlordibenzofuran werden in 100 Teilen einer Benzinfraktion mit einem Siedebereich von 160 bis 200°C gelöst und mit 0,95 Teilen Methanol versetzt. Diese Lösung gibt man innerhalb von 2 bis 3 Stunden zu 1,8 Teilen Natrium, dispergiert in 23 Teilen der gleichen Benzinfraktion. Die Temperatur beträgt 115 bis 120°C; das Natrium ist im Reaktionsmedium dispergiert. Nachdem die gesamte Menge an Chlorverbindung zudosiert ist, wird überschüssiges Natrium mit ca. 1,5 Teilen Methanol vernichtet.

Zur Aufarbeitung wird aus dem abgekühlten Ansatz mit Wasser das gebildete Natriumchlorid extrahiert. Der Entchlorierungsgrad liegt bei 99,93%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 5,2 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 5

Man führt die Entchlorierung durch, wie im Beispiel 4 beschrieben, arbeitet jedoch bei einer Temperatur von 50°C mit fein suspendiertem Natrium. Der Entchlorierungsgrad liegt bei 98,3%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 100 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 6

22,5 Teile 2,4,8-Trichlordibenzofuran werden in 100 Teilen einer Benzinfraktion mit einem Siedebereich von 160 bis 200°C gelöst. Diese Lösung wird simultan mit 11,9 Teilen Methanol über 3 bis 4 Stunden zu 22,9 Teilen Natrium, dispergiert bei 120°C in 67,7 Teilen der Benzinfraktion, dosiert. Das überschüssige Natrium wird über 6 Stunden mit zusätzlich 15,9 Teilen Methanol unter Wasserstoffentwicklung zerstört. Zur Aufarbeitung wird aus dem abgekühlten Ansatz mit Wasser das gebildete Natriumchlorid extrahiert. Der Entchlorierungsgrad liegt bei 99,97%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 18 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 7

129 Teile 2,4,8-Trichlordibenzofuran werden in 962 Teilen einer Benzinfraktion mit einem Siedebereich von 160 bis 200°C gelöst. Zu dieser Lösung werden

simultan während 1 Stunde bei 120°C 82 Teile geschmolzenes Natrium und 50 Teile Methanol dosiert. Das überschüssige Natrium wird während 30 Minuten durch Zugabe von zusätzlich 20 Teilen Methanol unter Wasserstoffentwicklung zerstört. Zur Aufarbeitung wird aus dem auf Raumtemperatur abgekühlten Ansatz mit Wasser das gebildete Natriumchlorid extrahiert. Der Entchlorierungsgrad liegt bei 99,96%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 24 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 8

Man führt die Entchlorierung wie in Beispiel 7 beschrieben durch, arbeitet jedoch bei einer Temperatur von 150°C. Der Entchlorierungsgrad liegt im gleichen Bereich wie jener von Beispiel 7.

Beispiel 9

330 Teile 1-Chlordodecan werden in 1000 Teilen einer Benzinfraktion mit einem Siedebereich von 160 bis 200°C gelöst. Zu dieser Lösung werden simultan während 1 Stunde bei 120°C 111 Teile geschmolzenes Natrium und 77 Teile Methanol zudosiert. Das überschüssige Natrium wird während 30 Minuten durch Zugabe von zusätzlich 52 Teilen Methanol zerstört. Zur Aufarbeitung wird aus dem auf Raumtemperatur abgekühlten Ansatz mit Wasser das gebildete Natriumchlorid extrahiert. Der Entchlorierungsgrad liegt bei 99,09%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 430 ppm an organisch gebundenem Chlor.

Beispiel 10

3,05 Teile 1,6-Dibromhexan werden in 47 Teilen Octan gelöst. Diese Lösung wird simultan mit 1,2 Teilen Methanol während 2 Stunden zu 2,3 Teilen Natrium, dispergiert bei 115-120°C in 48 Teilen Octan, dosiert. Das überschüssige Natrium wird während 4 Stunden durch Zugabe von zusätzlich 1,6 Teilen Methanol zerstört. Zur Aufarbeitung wird aus dem auf Raumtemperatur abgekühlten Ansatz mit Wasser das gebildete Natriumbromid extrahiert. Der Enthalogenisierungsgrad liegt bei 99,98%. Die Lösungsmittelphase enthält nur noch 4,3 ppm an organisch gebundenem Brom.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Enthalogenisierung von halogenierten aliphatischen oder aromatischen Verbindungen durch Behandeln mit metallischem Natrium in einem inerten Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Protonendonors durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Protonendonor eine protische, bei Raumtemperatur flüssige Verbindung ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Protonendonor ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkohol oder Wasser ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 bis 4 Äquivalente Natrium pro Äquivalent gebundenes Halogen verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man 2 bis 3 Äquivalente Natrium pro Äquivalent gebundenes Halogen verwendet. 5
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,5 bis 2 Mol eines Protonendonors pro Äquivalent gebundenes Halogen verwendet. 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 bis 2 Mol eines Protonendonors pro Äquivalent gebundenes Halogen verwendet. 15
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 150°C durchführt. 20
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Lösungsmittel, Natrium und die halogenierte Verbindung vorlegt und den Protonendonor zudosiert. 25
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Lösungsmittel und Natrium vorlegt und die halogenierte Verbindung zusammen mit dem Protonendonor zudosiert. 30
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die halogenierte Verbindung und das Lösungsmittel vorlegt und Natrium und den Protonendonor simultan aber getrennt zudosiert. 35
12. Anwendung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 zur Entchlorierung von polychlorierten aromatischen Verbindungen.
13. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die polychlorierten aromatischen Verbindungen chlorierte Benzofurane oder Dioxine sind. 40

45

50

55

60

65

5



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 44, Nr. 26, Juni 1979, Seiten 4979-4981, American Chemical Society, Easton, PA., US; B.V. LAP et al.: "Sodium-ethanol: A superior reagent for the reductive dehalogenation of polychlorinated alicyclic Molecules" * Insgesamt *	1-3, 6- 8	A 62 D 3/00 C 07 B 61/00
A	Idem ---	4, 5, 9- 13	
X	JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 29, Nr 1, Januar 1964, Seiten 160-163, Easton, PA., US; P.G. GASSMAN et al.: "The chemistry of 7-substituted norbornenes. The reaction of bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-one with Peracid" * Seite 162, Methode B *	1-3, 8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)  A 62 D C 07 B
A	Idem ---	4-7, 9- 13	
X	DE-A-3 410 239 (HIVOLIN)  * Patentansprüche; Seite 5, Zeile 22 - Seite 6, Zeile 14; Seite 8, Zeile 1 - Seite 10, Zeile 4 * --- -/-	1-3, 8, 12, 13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-03-1987	Prüfer FLETCHER A. S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentedokument, 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, überein- stimmendes Dokument	

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A		4-7, 9-11	
D, A	<p style="text-align: center;">---</p> DE-A-3 033 170 (THE FRANKLIN INSTITUTE) * Patentansprüche * & US-A-4 337 368 (L.L. PYTLEWSKI et al.), & US-A-4 400 552 (L.L. PYTLEWSKI et al.)	1-13	
A	<p style="text-align: center;">---</p> EP-A-0 099 951 (ONTARIO HYDRO) * Patentansprüche *	1-13	
A	<p style="text-align: center;">---</p> EP-A-0 021 294 (VERTAC CHEMICAL CORP.) * Patentansprüche *	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-03-1987	Prüfer FLETCHER A. S.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>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</p> <p>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            &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			