



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : A61L 15/00, C08J 3/12</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/00108 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Januar 1992 (09.01.92)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01981 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. November 1990 (20.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 40 20 780.3 29. Juni 1990 (29.06.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN GMBH [DE/DE]; Bäckerpfad 25, D-4150 Krefeld (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : DAHMEN, Kurt [DE/DE]; Von-Velsen-Str. 6, D-4050 Mönchengladbach-Rheydt (DE). MERTENS, Richard [DE/DE]; Dahlerdyk 116a, D-4150 Krefeld (DE). (74) Anwalt: KLÖPSCH, Gerald; An Groß St. Martin 6, D-5000 Köln 1 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: AQUEOUS-LIQUID AND BLOOD-ABSORBING POWDERY RETICULATED POLYMERS, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND THEIR USE AS ABSORBENTS IN SANITARY ARTICLES</p> <p>(54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE, VERNETZTE, WÄSSRIGE FLÜSSIGKEITEN SOWIE BLUT ABSORBIERENDE POLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS ABSORPTIONSMITTEL IN HYGIENEARTIKELN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A powdery, water-insoluble, reticulated resin that absorbs aqueous or serous liquids, as well as blood, is composed of (a) 55-99.9 % by weight of polymerized, insaturated, polymerizable, acid-group containing monomers, of which at least 25 mol. % are neutralized; (b) 0-40 % by weight of polymerized insaturated monomers that can be copolymerized with (a); (c) 0.1-5.0 % by weight of a cross-linking agent and (d) 0-30 % by weight of a water-soluble polymer, the weight percentages of (a) to (d) referring to the water-free polymer. This polymer is characterized by the fact that the resin powder is coated with 0.1 to 5 % by weight of an alkylene carbonate, referring to the resin powder, and is heated up to a temperature between 150 and 300 °C. A process for producing this polymer is also disclosed, as well as its use in sanitary articles such as diapers and the like and in absorbent structures composed of hydrophilic fibres and an absorbent resin.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein pulverförmiges, wasserunlösliches, vernetztes, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Harz, das aus (a) 55-99,9 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol.-% neutralisiert sind, (b) 0-40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit (a) copolymerisierbaren Monomeren, (c) 0,1-5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und (d) 0-30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren gebildet ist, wobei die Gewichtsmengen (a) bis (d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind. Das Polymer ist dadurch gekennzeichnet, daß das Harzpulver mit 0,1 bis 5 Gew.-% eines Alkylencarbonats, bezogen auf Harzpulver, beschichtet und auf eine Temperatur von 150 bis 300 °C erhitzt worden ist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieses Polymers sowie dessen Verwendung in Sanitärartikeln wie Windeln u.dgl. und in Absorberkonstruktionen, die aus hydrophilen Fasern und aus Absorberharz bestehen.</p>		

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		

PULVERFÖRMIGE, VERNETZTE, WÄSSRIGE FLÜSSIGKEITEN SOWIE BLUT
ABSORBIERENDE POLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND
IHRE VERWENDUNG ALS ABSORPTIONSMITTEL IN HYGIENEARTIKELN

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, wässrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere (Superabsorber) mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Quellung und Rückhaltevermögen von wäßrigen Flüssigkeiten unter Belastung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren sowie ihre Verwendung in absorbierenden Sanitärartikeln, wie bei Babywindeln, bei der Erwachseneninkontinenz, der Damenhygiene und der Wundabdeckung.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut, aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikel, wie z.B. in Babywindeln und Damenbinden.

Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbieren handelt es sich um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymerisate, bei denen die Carboxylgruppen teilweise mit Natronlauge oder Kalilauge neutralisiert sind.

Die Herstellung der pulverförmigen Superabsorber erfolgt prinzipiell nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird teilneutralisierte Acrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart eines multifunktionalen

Vernetzers durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgeseibt wird. Diese Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Patentliteratur lehrt ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich Konzentrationsverhältnissen, Temperatur, Art und Menge an Vernetzern und Initiatoren. Typische Verfahren sind z.B. beschrieben in US-PS 4,286,082, DE-PS 27 06 135 und US-PS 4,076,663.

Die zweite Methode ist das inverse Suspensions- oder Emulsionspolymerisationsverfahren. In diesem Prozeß wird eine wäßrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Wasser aus dem Reaktionsgemisch azeotrop entfernt und das Polymerprodukt abfiltriert und getrocknet. Die Vernetzungsreaktion kann durch Einpolymerisieren eines polyfunktionellen Vernetzers, der in der Monomerenlösung gelöst ist, und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen des Polymeren während einer der Herstellungsschritte erfolgen. Das Verfahrensprinzip ist z.B. in US-PS 4,340,706, DE-PS 37 13 601 und DE-PS 28 40 010 beschrieben.

Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit, auch freie Quellkapazität genannt, im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Absorptionsvermögen oder auch Quellvermögen oder freie Quellkapazität

genannt einerseits und Gelfestigkeit bei einem vernetzten Polymeren andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US-PS 3,247,171 bekannt ist, ferner aus der US-PS Re 32, 649. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z.B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und -aufnahme verhindert. Nach der US-PS Re 32,649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Absorptionsvermögen (Gelvolumen) und Gelstärke angestrebt werden, damit bei der Verwendung derartiger Superabsorber in einer Windelkonstruktion Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport, Trockenheit der Windel und der Haut gewährleistet sind. Dabei kommt es nicht nur darauf an, daß das Polymer Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Drucks zurückhalten kann, nachdem das Polymer zunächst frei quellen konnte, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen einen gleichzeitig, d.h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten geschieht, wenn ein Baby oder eine Person auf einem Sanitärartikel sitzt oder liegt oder wenn es, z.B. durch Beinbewegungen, zur Einwirkung von Scherkräften kommt. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP 0 339 461 als Aufnahme unter Druck bezeichnet.

Der zunehmenden Tendenz, aus verständlichen ästhetischen Gründen und aus Umweltaspekten (Verringerung des Deponievolumens) die Sanitärartikel immer kleiner und dünner zu gestalten, kann nur dadurch entsprochen werden, daß man den großvolumigen Fluffanteil in Windeln reduziert und gleichzeitig den Anteil an Superabsorber erhöht. Hierdurch muß der Superabsorber zusätzliche Aufgaben bezüglich Flüssig-

keitsaufnahme und -transport übernehmen, die vorher der Fluff erfüllte, welche die bisher bekannten Superabsorber nicht ausreichend erfüllen können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, superabsorbierende Polymere bereitzustellen, die die charakteristische Eigenschaftskombination wie hohe Retentionskapazität, hohe Gelstärke und hohes Aufnahmevermögen unter Druck in besonderem Maße besitzen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens für die Herstellung solcher Absorptionsmittel.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch die Beschichtung eines teilchenförmigen Absorberharzes mit 0,1 bis 5 Gew% Alkylencarbonaten und anschließende Erhitzung auf 150 bis 300°C eine bedeutende Verbesserung der Aufnahme unter Druck bei gleichzeitig hohen Retentionswerten und hohen Gelstärken erzielt werden kann.

Die Oberflächenbehandlung von wasserabsorbierenden Harzen ist bereits bekannt. So werden in der US-PS 4,043,952 zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in Wasser polyvalente Metallverbindungen und in der US-PS 4,051,086 zur Verbesserung der Aufnahmegeschwindigkeit Glyoxal empfohlen. In den Patentschriften EP 0 083 022 (zur verbesserten Dispergierbarkeit in Wasser und zur Verbesserung des Absorptionsvermögens), DE-OS 33 31 644 (zur Verbesserung der Resistenz gegen Salzlösungen bei hoher Wasseraufnahmegeschwindigkeit), DE-OS 35 07 775 (ebenfalls zur Erhöhung der Salzbeständigkeit bei guter Flüssigkeitsabsorption und Gelfestigkeit), DE-OS 35 23 617 (zur Verbesserung der Fließfähigkeit und dem Verhindern des Zusammenbackens), DE-OS 36 28 482 (zur Verbesserung der Wasseraufnahme bei wiederhol-

ter Verwendung) und EP 0 349 240 (zur Erzielung eines Gleichgewichtes zwischen Absorptionsvermögen und Absorptionsgeschwindigkeit sowie Gelfestigkeit und Saugkraft) wird die Nachbehandlung von Harzen mit zwei- oder multifunktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzungsmitteln beschrieben, die mit den Carboxyl- oder Carboxylatgruppen oder anderen im Polymer enthaltenen Gruppen reagieren können. Hierbei wird entweder das Pulver direkt mit den Komponenten, ggf. unter Mitverwendung geringer Mengen Wasser und Lösungsmittel, vermischt oder das Pulver in einem inerten Lösungsmittel dispergiert oder 10 bis 40 Gew% Wasser enthaltende Polymere werden in einem hydrophilen oder hydrophoben Lösungsmittel dispergiert und anschließend oder gleichzeitig mit dem Vernetzungsmittel vermischt. Als Vernetzungsmittel können Polyglydicycloether, Haloepoxiverbindungen, Polyole, Polyamine oder Polyisocyanate verwendet werden. Neben diesen werden in DE-OS 33 14 019, EP 0 317 106 (jeweils zur Erreichung von hoher Absorptionsmenge und hoher Absorptionsgeschwindigkeit) und DE-OS 37 37 196 (hohes Absorptionsvermögen und hohe Aufnahmegeschwindigkeit bei gleichzeitiger großer Gelfestigkeit) weiterhin polyfunktionelle Aziridinverbindungen, Alkyl-di-(tri)-halogenide und öllösliche Polyepoxiverbindungen erwähnt. In der DE-OS 35 03 458 (zur Erzielung eines Polymeren mit gutem Wasserabsorptionsvermögen, hoher Wasserabsorptionsrate und hoher Gelfestigkeit bei nicht-klebrigem Gel) erfolgt die Aufbringung eines Vernetzungsmittels auf ein Polymerharz in Gegenwart eines inerten anorganischen Pulvermaterials wie SiO₂ ohne Verwendung organischer Lösungsmittel. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß anschließend eine Temperaturbehandlung der Harze erfolgt, sowie ferner, daß die zur Oberflächenbehandlung verwendeten Vernetzer wenigstens zwei funktionelle Gruppen aufweisen.

Einen Hinweis darauf, daß durch eine Oberflächenbehandlung von Absorberharzen die Aufnahme unter Druck gesteigert werden kann oder daß die Eigenschaftskombination von hoher Retentionskapazität, hoher Gelstärke und hohem Aufnahmevermögen unter Druck gleichzeitig erreicht werden kann, läßt der vorstehend beschriebene Stand der Technik nicht erkennen.

Die meisten der bisher verwendeten Vernetzungsmittel haben nachteilige toxische Eigenschaften. Sie können deshalb auf einem so sensitiven Gebiet wie dem Hygienesektor wegen des gesundheitsgefährdenden Potentials nicht verwendet werden. Neben der noch relativ harmlosen Gefahr einer Hautreizung zeigen Epoxy-, Glycidyl-, organische Halogenverbindungen und Isocyanate sensibilisierende Wirkung und vielfach ein cancerogenes und mutagenes Potential. Der Einsatz von Polyaminen verbietet sich wegen möglicher Nitrosaminbildung. Jedenfalls muß für den Einsatz in Babywindeln und anderen Hygieneartikeln eine sorgfältige Entfernung nicht reagierter Anteile der toxikologisch bedenklichen Vernetzungsmittel aus den Polymerharzen erfolgen. Das bedingt zusätzliche und aufwendige Reinigungsschritte, die die bekannten Herstellungsprozesse von der Kostenseite stark belasten und unwirtschaftlich gestalten.

Erfindungsgemäß können als Alkylencarbonate z.B. eingesetzt werden: 1,3-Dioxolan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4,4-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on, 4-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan-2-on, 1,3-Dioxan-2-on, 4-Methyl-1,3-dioxan-2-on, 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan-2-on oder 1,3-Dioxepan-2-on. Besonders bevorzugt werden 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on.

Das wasserabsorbierende Harz, das zur Beschichtung verwendet werden kann, wird erhalten durch Polymerisation von 55 - 99,9 Gew% Monomeren mit Säuregruppen, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Mischungen dieser Monomeren; die Säuregruppen liegen mindestens zu 25 Mol% neutralisiert vor, so z.B. als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze. Bevorzugt liegt der Neutralisationsgrad bei mindestens 50 Mol%. Besonders bevorzugt ist ein Harz, das aus vernetzter Acrylsäure oder Methacrylsäure gebildet ist, die zu 50 - 80 Mol% neutralisiert ist.

Als weitere Monomere können für die Herstellung der wasserabsorbierenden Harze 0 - 40 Gew% Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)-acrylat, Dimethylaminopropylacrylamid oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid verwendet werden. Höhere Anteile als 40 % dieser Monomere verschlechtern die Quellfähigkeit der Harze.

Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen. Beispielfhaft seien genannt: Acrylate und Methacrylate von Polyolen, wie Butandiol-diacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyglykol-diacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, oder Allylacrylat, Diallylacrylamid, Triallylamin, Diallylether, Methylenbisacrylamid oder N-methylolacrylamid.

Als wasserlösliche Polymere können im wasserabsorbierenden Harz 0 - 30 Gew% teil- oder vollverseifter Polyvinylalko-

hol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäuren enthalten sein. Das Molekulargewicht dieser Polymeren ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Polyvinylalkohol oder Gemische dieser Polymeren. Der bevorzugte Gehalt an solchen wasserlöslichen Polymeren im wasserabsorbierenden Harz liegt bei 1 - 5 Gew%, insbesondere wenn Stärke und/oder Polyvinylalkohol als lösliche Polymere vorhanden sind. Die wasserlöslichen Polymere können als Ppropfpolymeren mit den Säuregruppen enthaltenden Polymeren vorliegen.

Bevorzugt werden neben Harzen, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure erhalten worden sind, solche verwendet, die zusätzlich Anteile von ppropfpolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

Hinsichtlich der Teilchenform des eingesetzten Absorberharzes gibt es keine speziellen Einschränkungen. Das Polymer kann in Form von Kügelchen vorliegen, die durch inverse Suspensionspolymerisation erhalten wurden oder von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Trocknung und Pulverisierung der Gelmasse aus der Lösungspolymerisation stammen. Die Teilchengröße liegt normalerweise zwischen 20 und 2000 μm , bevorzugt zwischen 50 und 850 μm .

Zur Beschichtung können die wasserabsorbierenden Harze mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung des Alkylencarbonats vermischt werden. Die Menge Alkohol wird von der Löslichkeit des Alkylencarbonats bestimmt und wird aus technischen Gründen, wie z.B. Explosionsschutz, so gering wie möglich gehalten. Geeignete Alkohole sind Methanol, Ethanol, Butanol oder Butylglykol sowie Gemische dieser Alkohole. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser, das in einer Menge

von 0,3 - 5,0 Gew.%, bezogen auf Harz, verwendet wird. Es besteht auch die Möglichkeit, das Alkylencarbonat aus einer Pulvermischung, z.B. mit einem anorganischen Trägermaterial wie SiO_2 , aufzubringen.

Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen, ist eine gleichmäßige Verteilung des Alkylencarbonats auf dem Harzpulver erforderlich. Dazu führt man die Vermischung in geeigneten Mischern durch, wie z.B. Wirbelbettmischer, Schaufelmischer, Walzenmischer oder Doppelschneckenmischer.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Beschichtung des Absorberharzes während eines der Verfahrensschritte bei der Herstellung des Polymerharzes vorzunehmen. Hierzu ist besonders der Prozeß der inversen Suspensionspolymerisation geeignet.

Die sich an die Beschichtung anschließende thermische Behandlung wird bei 150 - 300°C durchgeführt, bei Verwendung der bevorzugten Alkylencarbonate bei 180 - 250°C. Sie ist abhängig von der Verweilzeit und der Art des Alkylencarbonats. Bei 150°C muß die thermische Behandlung über mehrere Stunden durchgeführt werden, während bei 250°C wenige Minuten, z.B. 0,5 bis 5 Minuten ausreichen, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbetttrockner, Teller-trockner oder Infrarottrockner genannt.

Die Polymeren gemäß der Erfindung können in großtechnischer Weise nach kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können für weite Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Wenn sie z.B. als Absorbierungsmittel in Damenbinden und Windeln

oder zur Wundabdeckung verwendet werden, dann besitzen sie die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell absorbieren. Die Absorptionsfähigkeit und -geschwindigkeit unter gleichzeitig einwirkender Druckbelastung ist viel höher als bei bekannten Produkten. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten, sind die Mittel besonders anwendungsfreundlich. Sie sind bevorzugt geeignet, in höheren Konzentrationen, bezogen auf hydrophiles Fasermaterial wie z.B. Fluff, eingesetzt zu werden, als dies bisher möglich war, und zeigen ausgezeichnete Absorptionseigenschaften in Konstruktionen, die 98 bis 20 Gew% hydrophile Fasern und 2 bis 80 Gew% des Absorberharzes enthalten.

Die erfindungsgemäß beschichteten Polymeren werden in Absorberartikeln für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt, z.B. durch Mischen mit Papier oder Fluff oder synthetischen Fasern oder Verteilen des Mittels zwischen Substraten aus Papier, Fluff oder nichtgewebten Textilien oder durch Verformung in Trägermaterialien zu einer Bahn.

Die für die Beschichtung von Polymerharzen erfindungsgemäß verwendeten Alkylencarbonate besitzen keine toxikologisch bedenklichen Eigenschaften.

Die durch Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Alkylencarbonaten und nachfolgende Erhitzung erhaltenen Superabsorber weisen überraschenderweise eine bedeutende Verbesserung der Aufnahme von Flüssigkeit unter Druck hinsichtlich Geschwindigkeit und Gesamtkapazität bei gleichzeitig hoher Gelstärke und hohen Retentionen auf, wobei insbesondere eine sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck erreicht wird, so daß 80 % der Gesamt-

kapazität bereits nach 15 Minuten erreicht werden. Die Aufnahme unter Druck (AUL) liegt über 25 g/g bei einer Belastung von 20 g/cm², bevorzugt über 27 g/g bei Retentionswerten (TB) von mindestens 28 g/g, vorzugsweise über 30 g/g, wenn die Absorption mit 0,9%iger Natriumchloridlösung gemessen wird. Die Summe aus Retention und Aufnahme unter Druck ist größer als 53 g/g, vorzugsweise größer als 60 g/g. Die Gelfestigkeit der erfindungsgemäßen Produkte beträgt bei einem Gelvolumen von 28 g/g mindestens 2000 N/m².

Testmethoden:

Zur Charakterisierung der wasserabsorbierenden Harze wurden Retention (TB), Aufnahme unter Druck (AUL) und Schermodul gemessen.

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode bestimmt und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Ca. 200 mg Harz werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 5 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Harz läßt man als Blindwert mitlaufen:

$$\text{Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}} \quad (\text{g/g})$$

Die Aufnahme unter Druck (Druckbelastung 20 g/cm²) wird nach der in der EP 0 339 461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt: In einen Zylinder mit Siebboden gibt man die Einwaage an Superabsorber und belastet das Pulver mit einem Stempel, der einen Druck von 20 g/cm² ausübt. Der Zylinder wird anschließend auf einen Demand-Absorbency-Tester (DAT)

gestellt, wo man den Superabsorber eine Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung saugen läßt.

Der Schermodul wird mit einem Carri-Med-Stress-Rheometer mit einer Platte-Platte-Konfiguration gemessen. Zur Bestimmung des Schermoduls läßt man 1 g wasserabsorbierendes Harz in 28 g 0,9%iger NaCl-Lösung für 1 Std. quellen und mißt anschließend an diesem gequollenen Gel den Schermodul in Abhängigkeit von der Frequenz (0,1 - 10 Hz). Der Wert bei 10 Hz wird als Speichermodul G' angegeben.

Die wasserabsorbierenden Harzpulver, die in den nachfolgenden Beispielen zur Beschichtung mit einem Alkylencarbonat verwendet werden, wurden nach den bekannten Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation hergestellt. Alle %-Angaben beziehen sich auf Pulver.

BEISPIEL 1

Eine pulverförmige, mit Trimethylolpropantriacyrlat vernetzte Polyacrylsäure, die zu 70 Mol% als Natriumsalz neutralisiert vorlag, wurde auf 50 - 850 µm abgeseibt (Pulver A).

100 g Pulver A wurden unter kräftigem Rühren mit einer Lösung aus je 2,5 g 1,3-Dioxolan-2-on, Wasser und Ethanol vermischt und anschließend für 1 Std. in einem Ofen, der auf 180°C temperiert war, erhitzt.

Zum Vergleich wurden 100 g Pulver A mit einer Mischung aus 2,5 g Wasser und 2,5 g Ethanol vermischt und ebenfalls 1 Std. bei 180° erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurden die Pulver nochmals auf 50 - 850 µm gesiebt, und es wurden die Retention (TB), die Aufnahme unter Druckbelastung (AUL) sowie der Speichermodul G' bestimmt:

	T B	A U L	Summe	G'
	g/g	g/g	TB+AUL	N/m ²
Pulver A	45	6	51	1200
Beispiel 1	41	33	74	2600
Vergleichsbeispiel ohne 1,3-Dioxolan-2-on	45	6	51	1200

BEISPIELE 2 - 4

Drei pulverförmige, unterschiedlich stark vernetzte Polyacrylsäuren, die zu 70 Mol% als Natriumsalz neutralisiert vorlagen (Pulver B, C, D), wurden entsprechend Beispiel 1 mit 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und für 1 Std. bei 180°C im Ofen erhitzt:

	1,3-Dioxolan- / H ₂ O / Ethanol			T B	AUL	
	2-on	%	%	%	g/g	g/g
Pulver B	---				39	11
Beispiel 2	1,5	2,0	2,0		36	30
Pulver C	---				36	13
Beispiel 3	1,0	2,0	2,0		34	31
Pulver D	---				31	17
Beispiel 4	0,2	1,0	2,0		30	30
Fortsetzung:				Summe	G'	
				TB+AUL	N/m ²	
Pulver B				50	1800	
Beispiel 2				66	3000	
Pulver C				49	2300	
Beispiel 3				65	3200	
Pulver D				48	4000	
Beispiel 4				60	4200	

BEISPIELE 5 - 8

100 g Pulver B wurden mit verschiedenen Carbonaten, gelöst in einer Mischung aus Wasser und Ethanol, vermischt und in einem Ofen bei 215°C erhitzt.

Carbonat		Menge Car- bonat	Zeit Min.	T B g/g	AUL g/g
Pulver B		-	-	39	11
Beispiel 5	4-Methyl-1,3- dioxolan-2-on	2 g	20	37	31
Beispiel 6	1,3-Dioxan-2-on	2 g	15	37	30
Beispiel 7	4-Methyl-1,3- dioxan-2-on	2 g	30	36	33
Beispiel 8	4-Ethyl-1,3- dioxolan-2-on	2 g	20	37	30
Fortsetzung:			Summe TB+AUL	G' N/m ²	
Pulver B			50	1800	
Beispiel 5			68	2500	
Beispiel 6			67	2600	
Beispiel 7			69	2600	
Beispiel 8			67	2400	

BEISPIELE 9 - 13

Verschiedene Mengen 1,3-Dioxolan-2-on bzw. Wasser wurden mit 100 g Pulver A vermischt und 1 Std. bei 180°C in einem Ofen erhitzt.

	1,3-Dioxolan-2-on / H ₂ O		T B	AUL	Summe	G'
	%	%	g/g	g/g	TB+AUL	N/m ²
Pulver A	-	-	45	6	51	1200
Beispiel 9	0,5	0,5	43	28	71	2350
Beispiel 10	1,0	1,0	41	32	73	2450
Beispiel 11	1,5	1,5	40	34	74	2500
Beispiel 12	2,0	2,0	37	34	71	2700
Beispiel 13	3,5	3,5	32	32	67	2800

BEISPIELE 14 - 19

100 g Pulver B wurden mit einer wäßrigen Lösung 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und mit der erwärmten Luft eines Heißluftgebläses auf verschiedene Temperaturen erwärmt. Die Temperatur des Luftstroms wurde vor Kontakt mit dem Pulver gemessen.

	EC*	H ₂ O	T	Zeit	TB	AUL	Summe TB + AUL
	%	%	° C	Min.	g/g	g/g	
Pulver B	-	-	-	-	39	11	50
Beispiel 14	2,5	2,0	215	5	38	28	66
Beispiel 15	2,5	2,0	215	10	36	29	65
Beispiel 16	2,5	2,5	215	20	34	28	62
Beispiel 17	1,0	1,5	250	2	38	29	67
Beispiel 18	1,0	1,0	250	5	36	29	65
Beispiel 19	1,0	1,0	250	10	34	30	64

* EC = 1,3-Dioxolan-2-on

BEISPIELE 20 - 23

Pulverförmige, vernetzte, Stärke bzw. Polyvinylalkohol enthaltende Polyacrylsäuren, die zu 70 Mol% als Natriumsalz neutralisiert vorlagen (Pulver E, F, G, H), wurden mit wäßrig-alkoholischen Lösungen von 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und 2 Std. bei 170°C in einem Ofen erwärmt:

	PVA ¹ %	Stärke	EC	H ₂ O %	EtOH ²	T B g/g	AUL g/g
Pulver E	3,5	-		---		45	7
Beispiel 20	3,5	-	2	1	0	37	30
Pulver F	4,5	-		---		45	6
Beispiel 21	4,5	-	1	1	1	41	28
Pulver G	-	3,5		---		41	7
Beispiel 22	-	3,5	1,5	1	1	35	29
Pulver H	-	6,0		---		40	7
Beispiel 23	-	6,0	1	1	1	34	29

	Summe TB + AUL	G' N/m ²
Fortsetzung:		

Pulver E	52	1300
Beispiel 20	67	2400
Pulver F	51	1200
Beispiel 21	69	2100
Pulver G	48	1600
Beispiel 22	64	2200
Pulver H	47	1600
Beispiel 23	63	2300

¹ PVA = Polyvinylalkohol

² EtOH = Ethanol

BEISPIELE 24 - 26

Vernetzte, pulverförmige Copolymere aus Acrylsäure/2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (Pulver K), Acrylsäure/-Acrylamid (Pulver L) und Acrylsäure/Dimethylaminopropylacrylamid (Pulver M) wurden mit wäßrig-äthanolischen Lösungen von 1,3-Dioxolan-2-on vermischt und 15 Minuten bei 215°C in einem Ofen erhitzt.

	AcS / Comonomer ⁽¹⁾ Gew%	EC	H ₂ O %	EtOH ⁽¹⁾	T B g/g
Pulver K	65 / 35 AMPS		---		35
Beispiel 24	"	0,3	1,0	2,0	34
Pulver L	80 / 20 AcA		---		37
Beispiel 25	"	0,5	1,0	1,0	34
Pulver M	90 / 10 DIMAPA		---		39
Beispiel 26	"	0,5	1,0	1,0	36
		AUL	Summe	G'	
Fortsetzung:		g/g	TB+AUL	N/m ²	
Pulver K		7	42	2700	
Beispiel 24		29	63	3450	
Pulver L		6	43	1900	
Beispiel 25		28	62	3000	
Pulver M		6	45	1600	
Beispiel 26		28	64	2350	

- (1) AMPS = 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure
 AcA = Acrylamid
 DIMAPA = Dimethylaminopropylacrylamid
 EC = 1,3-Dioxolan-2-on
 EtOH = Ethanol

BEISPIELE 27 - 30

Die Verwendung der erfindungsgemäßen, wasserabsorbierenden Harze wurde in schichtartig aufgebauten Konstruktionen aus Fluff und wasserabsorbierendem Harz geprüft. Runde Konstruktionen (Durchmesser 5,8 cm) aus 3 Fluff-Schichten und 2 Schichten wasserabsorbierendem Harz wurden in einen Büchnertrichter gelegt und mit 20g/cm² belastet. Der Büchnertrichter ist über einen Schlauch mit einem Reservoir von 0,9%iger NaCl-Lösung verbunden. Man läßt die Konstruktion 15 Minuten bzw. 1 Std. lang saugen, schweißt sie anschließend in einen großen Teebeutel ein und schleudert in einer Trommel mit 23 cm Durchmesser für 5 Minuten bei 1400 Upm. Die Aufnahme des Harzes wird wie folgt berechnet:

$$\text{Aufnahme} = \frac{\text{g (Teebeutel mit Fluff/Harz)} - \text{g (Teebeutel mit Fluff/ohne Harz)}}{\text{Einwaage Harz}}$$

	Wasserabsorbierendes Harz aus Beispiel	% Anteil Harz in der Konstruktion	Aufnahme g/g	
			15 Min	60 Min
Beispiel 27	1	40	26	32
Beispiel 28	11	40	27	34
Beispiel 29	13	40	25	30
Beispiel 30	20	40	25	28
<u>Vergleich :</u>	Pulver B	40	10	16
	Pulver D	40	16	20

PATENTANSPRÜCHE

1. Pulverförmiges, wasserunlösliches, vernetztes, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierendes Harz, gebildet aus

- a) 55 - 99,9 Gew% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 - 5,0 Gew% eines Vernetzungsmittels,
- d) 0 - 30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Harzpulver mit 0,1 bis 5 Gew% eines Alkylencarbonats, bezogen auf Harzpulver, beschichtet und auf eine Temperatur von 150 bis 300°C erhitzt worden ist.

2. Absorbierendes Harz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es

- a) eine Retention von mindestens 28 g an 0,9%iger Natriumchloridlösung pro g Harz,
- b) eine Aufnahme von mindestens 25 g an 0,9%iger Natriumchloridlösung pro g Harz unter einem Druck von 20 g/cm²,

- c) eine Gelstärke, gemessen als Schermodul, von mindestens 2000 N/m² bei einem Gelvolumen von 28 g 0,95iger Natriumchloridlösung pro g Harz aufweist.
3. Absorbierendes Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als säuregruppenhaltigen Monomeren gebildet ist.
 4. Absorbierendes Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenen Monomeren zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind.
 5. Wasserabsorbierendes Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Acrylsäure als einzigem säuregruppenenthaltenden Monomer, die zu 50 - 80 Mol% neutralisiert ist, gebildet ist.
 6. Wasserabsorbierendes Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymere in Konzentrationen von 1 - 5 Gew% eingesetzt sind.
 7. Wasserabsorbierendes Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Stärke und/oder Polyvinylalkohol eingesetzt sind.

8. Absorbierendes Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 0,2 - 3,5 Gew% Alkylencarbonate verwendet sind.
9. Absorbierendes Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylencarbonate 1,3-Dioxolan-2-on und/oder 4-Methyl-1,3-Dioxolan-2-on verwendet sind.
10. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, wasserunlöslichen, vernetzten, wäßrige und seröse Flüssigkeiten sowie Blut absorbierenden Harzes, das aus
 - a) 55 - 99,9 Gew% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol% neutralisiert sind,
 - b) 0 - 40 Gew% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,1 - 5,0 Gew% eines Vernetzungsmittels,
 - d) 0 - 30 Gew% eines wasserlöslichen Polymeren,wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Harzpulver mit 0,1 - 5,0 Gew% eines Alkylencarbonates, bezogen auf Harzpulver, beschichtet und auf eine Temperatur von 150 bis 300°C erhitzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung des Harzpulvers mit einer Lösung des Alkylencarbonats in Wasser oder einem Alkohol oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch vorgenommen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Lösung beschichtet, die das Alkylencarbonat in einer Konzentration von 0,2 - 3,5 Gew%, bezogen auf Harz, enthält.
13. Verwendung von absorbierenden Harzen nach den Ansprüchen 1 bis 9 in Körperflüssigkeiten absorbierenden Sanitärartikeln wie Windeln, Inkontinenzhilfen, Damenbinden und Wundabdeckungen.
14. Verwendung von absorbierenden Harzen nach Ansprüchen 1 bis 9 in Absorberkonstruktionen, die zu 98 bis 20 Gew% aus hydrophilen Fasern und zu 2 bis 80 Gew% aus Absorberharz bestehen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01981

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 A61L15/00; C08J3/12		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	A61L; C08J; C08K	
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, A, 239223 (ATLANTIC RICHFIELD CO.) 30 September 1987 see page 3, line 9 - page 4, line 10; see page 9, line 21 - page 10, line 6; claims; examples	1-4, 8-10, 13, 14
X	EP, A, 361842 (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 04 april 1990 see page 3, line 15 - page 4, line 40; claims	1-4, 8-10 13, 14
A	EP, A, 339461 (KIMBERLY-CLARK CORP.) 02 November 1989 see pages 7 - 8; examples; claim 1 (cited in the application)	2
A	US, E, 32649 (K.BRANDT) 19 April 1988 (cited in the application)	

<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
15 March 1991 (15.03.91)		24 April 1991 (24.04.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP9001981
SA 42370

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 The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

04/04/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-239223	30-09-87	JP-A- 62218434	25-09-87
		US-A- 4892533	09-01-90
		US-A- 4813945	21-03-89
EP-A-361842	04-04-90	JP-A- 2127033	15-05-90
EP-A-339461	02-11-89	AU-A- 3324789	26-10-89
US-E-32649	19-04-88	US-A- 4654039	31-03-87
		AU-A- 5877586	24-12-86
		EP-A- 0205674	30-12-86
		GB-A, B 2177403	21-01-87
		JP-A- 62054751	10-03-87

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 90/01981

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 A61L15/00 ; C08J3/12		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	A61L ; C08J ; C08K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,239223 (ATLANTIC RICHFIELD CO.) 30 September 1987 siehe Seite 3, Zeile 9 - Seite 4, Zeile 10 siehe Seite 9, Zeile 21 - Seite 10, Zeile 6; Ansprüche; Beispiele ---	1-4, 8-10, 13, 14
X	EP,A,361842 (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 04 April 1990 siehe Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 40; Ansprüche ---	1-4, 8-10, 13, 14
A	EP,A,339461 (KIMBERLY-CLARK CORP.) 02 November 1989. siehe Seiten 7 - 8, Beispiele; Anspruch 1 (in der Anmeldung erwähnt) ---	2
A	US,E,32649 (K. BRANDT) 19 April 1988 (in der Anmeldung erwähnt) ---	
<p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
15. MAERZ 1991	24. 04. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	F.W. HECK	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP9001981

SA 42370

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
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/04/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-239223	30-09-87	JP-A- 62218434	25-09-87
		US-A- 4892533	09-01-90
		US-A- 4813945	21-03-89
EP-A-361842	04-04-90	JP-A- 2127033	15-05-90
EP-A-339461	02-11-89	AU-A- 3324789	26-10-89
US-E-32649	19-04-88	US-A- 4654039	31-03-87
		AU-A- 5877586	24-12-86
		EP-A- 0205674	30-12-86
		GB-A, B 2177403	21-01-87
		JP-A- 62054751	10-03-87

EPO FORM P0473

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