(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltoorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. November 2005 (03.11.2005)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/102920 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C01B 11/02


(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch


Veröffentlicht:
— mit internationalem Rechenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen ein treten

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF CHLORINE DIOXIDE FOR DISINFECTION PURPOSES AND PREPA RATION THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG VON CHLORDIOXID FÜR DESINFektIONSZWECHE UND ZUBE REITUNG DAFÜR

(57) Abstract: Disclosed are a method and a preparation for producing chlorine dioxide for disinfection purposes using a two-component system in an aqueous solution. According to the invention, the two-component system is formed by a chlorite component and a salt component. The chlorite component is composed of an alkaline earth chlorite or alkaline chlorite while the salt component is composed of an alkaline halide or alkaline earth metal halide or sulfate or nitrate and does not have an acid, oxidative, or catalytic effect on the chlorite in an aqueous solution.

Verfahren zur Erzeugung von Chlordioxid für Desinfektionszwecke und Zubereitung dafür

Beschreibung

5


10

ab ca. 8 g/l Chlordioxid mit überstehendem Gaspolster können explodieren.

Allen genannten Prozessen liegt die Oxidation des Chloritanions zu Chlordioxid zugrunde. Die Oxidation wird entweder durch starke Oxidationsmittel (elektrolytischer Strom, Peroxodisulfat oder Chlor) oder durch den Säurezusatz oder durch die Verwendung eines immobilisierten Katalysators beschleunigt. Wird keine dritte Komponente als StabilisierungsmitTEL eingesetzt, so werden die Ausgangsstoffe in verschiedenen Gebinden verpackt, um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern, oder es wird eine inerte Trennschicht zwischen den beiden Reaktionspartnern eingebracht.


Bei der Regeneration von Ionenaustauschern, die u. a. der Enthärting von Wasser dienen, werden zumeist Natrium- oder Kaliumchlorid, teilweise auch Magnesiumchlorid eingesetzt. Beim Enthärtingsprozess werden Calciumionen und Magnesiumionen gegen Natriumionen oder Kaliumionen ausgetauscht, teilweise auch nur Calciumionen gegen Magnesiumionen. Ein Problem von Ionenaustauschern ist deren Neigung zu verkeimen. Um eine Verkeimung zu verhindern existieren diverse Desinfektionsver-
fahren, die jedoch als separater Schritt im Betrieb des Ionenaustauschers durchgeführt werden müssen.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die im Stand der Technik aufgetretenen Nachteile zu vermeiden und mit einem einfach handhabbaren System eine desinfizierende Wirkung insbesondere in Geräten der Wasseraufbereitung direkt am Einsatzort zu erreichen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird die im Patentanspruch 1 bzw. 11 angegebene Merkmalkombination vorgeschlagen. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.


Der Vorteil dieses Zweikomponentensystems besteht in seiner guten Handhabbarkeit und Einfachheit sowohl hinsichtlich der minimierten Ge-
fährtung durch die eingesetzten Chemikalien (keine Chemikalien, die als Lösungen zu Verätzungen führen) als auch auf deren Verfügbarkeit und Beschaffungskosten. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Oxidation des Chloritans auch ohne zusätzliche Oxidationsmittel oder Säuren oder Katalysatoren in dem für die obigen Anwendungen beschriebenen Rahmen günstig abläuft. Durch die Verwendung von nicht oxidativ bzw. sauer oder katalytisch bezüglich der Oxidation des Chlorits wirken den Salzen wird die Kinetik der Chlordioxidbildung in vorteilhafter Weise verlangsamt, so dass es nicht innerhalb kürzester Zeit zu einem nahezu 100 %igen Umsatz kommt.

Vorteilhafterweise werden die Chloritkomponente und die Salzkomponente als insbesondere homogenes binäres Feststoffgemisch oder als Formling in Wasser gelöst. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, ein kombiniertes Desinfektions- und Regeneriersalz bereitzustellen. Das Chlordioxid bildet sich erst beim Auflösen in Wasser.

Eine alternative Ausführung sieht vor, dass die Chloritkomponente als vorgefertigte wässrige Lösung zu der festen Salzkomponente hinzugefügt wird. Das Chlordioxid bildet sich durch die teilweise schon in den Ausgangssalzen enthaltene Feuchtigkeit und den Wasseranteil der Chloritlösung.

Sofern ausschließlich mit Lösungen gearbeitet werden soll, können eine Lösung der Chloritkomponente und eine Lösung der Salzkomponente gemischt werden.
Besonders vorteilhaft ist es, wenn eine Salzkomponente eingesetzt wird, die in wässriger Lösung im Wesentlichen neutral oder alkalisch reagiert. Bevorzugt besteht die Salzkomponente aus Natriumchlorid.


Vorteilhafterweise besteht die Chloritkomponente aus Natriumchlorit. Bei einem Gesamtgehalt von Natriumchlorit kleiner 3 Gew.%. bezüglich des Gesamtsystems ist eine Natriumchlorid-Natriumchlorit-Zubereitung auch nicht kennzeichnungspflichtig im Sinne des Chemikaliengesetzes (EG-Richtlinie 1999/45 EG), was die Akzeptanz deutlich erhöht.

Die Erfindung umfasst auch eine Zubereitung zur Erzeugung von Chlordioxid in wässriger Lösung für Desinfektionszwecke, enthaltend ein Erdalkali- oder Alkalichlorit als Chloritkomponente und ein Alkali- oder Erdalkalimetall-Halogenid oder --Sulfat oder --Nitrat oder eine Mischung davon als Salzkomponente eines Zweikomponentensystems, wobei die Salzkomponente in wässriger Lösung weder sauer noch oxidativ noch katalytisch beżüglich Chlorit wirkt.
Eine bevorzugte Einsatzmöglichkeit der Erfindung besteht in Ionenaustauschern insbesondere in der Wasseraufbereitung oder in Haushaltsgäten, insbesondere Geschirrspülen.

Die Erfindung bietet auch die Möglichkeit, gezielt Rezepturen von Lebensmitteln oder Kosmetika zu entwickeln, in denen das gebildete Chlordioxid einer Verkeimung entgegenwirkt.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Es wurden vier homogene ZweiKomponentenmischungen hergestellt bestehend aus jeweils 26 g Salzkomponente (Natriumchlorid (Qualität p.a.), Kaliumchlorid (Qualität p.a.), Magnesiumsulfatheptahydrat (Qualität p.a.), Regeneriersalz gemäß EN 973) und jeweils 0,75 g Natriumchlorit (Qualität techn.) als Chloritkomponente. Die Mischung mit Magnesiumsulfatheptahydrat diente als Vergleich.

Den vier homogenen ZweiKomponenten-Feststoffmischungen wurden jeweils 75 ml vollentsalztes Wasser zugesetzt. Nach 15 Minuten wurde der pH-Wert der flüssigen Phase und nach 120 Minuten Reaktionszeit die Konzentration an Chlordioxid bestimmt. Die Ergebnisse waren wie folgt:

<table>
<thead>
<tr>
<th>Komponente</th>
<th>pH</th>
<th>ClO₂ (mg/l)</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>Natriumchlorid, p.a.</td>
<td>9,58</td>
<td>1,38</td>
</tr>
<tr>
<td>Kaliumchlorid, p.a.</td>
<td>10,35</td>
<td>30,5</td>
</tr>
<tr>
<td>Magnesiumsulfat, p.a.</td>
<td>8,50</td>
<td>1,86</td>
</tr>
<tr>
<td>Natriumchlorid (Reg-Salz)</td>
<td>9,40</td>
<td>39,2</td>
</tr>
</tbody>
</table>
Für die Zubereitung eines binären homogenen Feststoffgemischs wurde eine Verreibung hergestellt aus 0,01% bis 3% technischem Natriumchlorit und 99,9 bis 97% Regeniersalz für Ionenaustauscher (NaCl).

Anschließend wurde so viel Wasser zu der Verreibung gegeben, dass ein Bodenkörper aus Feststoff bestehen blieb und sich eine gesättigte Salzsole bildete. Innerhalb eines Zeitraumes von mindestens 15 Minuten begann sich Chlordioxid zu bilden. Die Chlordioxidbildung war daran zu erkennen, dass sich die anfänglich farblose Lösung gelbgrün einfärbte. Wurde der Gehalt an Natriumchlorit erhöht, so erhöhte sich die Ausbeute an Chlordioxid.

Die gebildete Chlordioxidmenge war schon nach 15 Minuten um den Faktor 4 höher als das in einer ausschließlich aus technischem Natriumchlorit bestehenden Lösung gebildete Chlordioxid. In Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen kam die Chlordioxidbildung nach einiger Zeit (eineige Stunden) zum Erliegen.

Zur vereinfachten Dosierung wurde bei 500 bar Pressdruck eine Tablette aus einer homogenen Mischung von 20 g gemahlenem Spülmaschinen-Regeneriersalz (Fa. Henkel, Somat) und 0,2 g NaClO₂, technisch (Fa. Riedel de Haen) gepresst. Die Auflösung dieser Tablette in 800 ml Wasser der öffentlichen Wasserversorgung ergab 28 mg/l ClO₂.

Die theoretische Umsatzberechnung ergibt folgende Werte:
Technische Ware enthält nur 80% an NaClO2, also vorliegend 0,16 g entsprechend 1,78 mmol. Daraus können gemäß der folgenden hypothetischen Reaktion

\[ 5 \text{ClO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 4 \text{ClO}_2 + 4 \text{OH}^- \]

1,78*4/5 mmol ClO₂ gebildet werden. Dies entspricht 95,3 mg (molare Masse ClO₂ : 67g). Daraus ergibt sich ein Umsatz von ca. 24%.


Die Bespiele zeigen, dass trotz des alkalischen pH-Werts der Ausgangskomponenten und deren nicht oxidativer Wirkung und ohne den Zusatz einer katalytisch wirkenden Komponente bzw. eines Katalysators eine signifikante und für Desinfektionszwecke ausreichende Chlordioxidbildung auftritt.
Patentansprüche


2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Salzkomponente ein Natrium− oder Kalium−Halogenid oder −Sulfat oder −Nitrat oder eine Mischung davon als Hauptbestandteil enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Chloritkomponente und die Salzkomponente als insbesondere homogenes binäres Feststoffgemisch oder als Formling in Wasser gelöst werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Chloritkomponente als vorgefertigte wässrige Lösung zu der festen Salzkomponente hinzugefügt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, durch gekennzeichnet, dass eine Lösung der Chloritkomponente und eine Lösung der Salzkomponente gemischt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, durch gekennzeichnet, dass die Salzkomponente in wässriger Lösung im Wesentlichen neutral oder alkalisch reagiert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, durch gekennzeichnet, dass die Salzkomponente aus Natriumchlorid besteht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, durch gekennzeichnet, dass die Salzkomponente zusätzlich Nebenbestandteile wie Fertigungshilfsstoffe oder Verunreinigungen mit einem Anteil von max. 2 Gew% enthält.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, durch gekennzeichnet, dass ein technisches Regeneriersalz für Ionen austauscher z.B. nach EN 973 als Salzkomponente verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, durch gekennzeichnet, dass die Chloritkomponente aus Natriumchlorit vorzugsweise mit einem Gesamtgehalt kleiner 3 Gew.% besteht.

11. Zubereitung zur Erzeugung von Chlordioxid in wässriger Lösung für Desinfektionszwecke, enthaltend ein Erdalkali- und/oder Alkalichlorit als Chloritkomponente und ein Alkali- oder Erdalkalimetall-Halogenid
oder –Sulfat oder –Nitrat oder eine Mischung davon als Salzkomponente eines Zweikomponentensystems, wobei die Salzkomponente in wässriger Lösung weder sauer noch oxidativ noch katalytisch bezüglich Chlorit wirkt.


13. Zubereitung nach Anspruch 11 als vorzugsweise homogenes binäres Feststoffgemisch.


15. Zubereitung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzkomponente zusätzlich Nebenbestandteile wie Fertigungshilfsstoffe oder Verunreinigungen mit einem Anteil von max. 2 Gew.% enthält.


17. Zubereitung nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Chloritkomponente aus Natriumchlorit besteht.
18. Verwendung eines Verfahrens oder Zubereitung nach einem der
vorhergehenden Ansprüche in Ionenaustauschern insbesondere in
der Wasseraufbereitung oder in Haushaltsgeräten, insbesondere
Geschirrspülen.

19. Verwendung eines Verfahrens oder Zubereitung nach einem der
vorhergehenden Ansprüche in Rezepturen von Lebensmitteln oder
Kosmetika.
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevance to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>X</td>
<td>US 4 874 489 A (CALLERAME ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) the whole document</td>
<td>1, 2, 5-7, 11, 13-15, 17-19</td>
</tr>
</tbody>
</table>

X

US 5 885 543 A (KLATTE ET AL) 23 March 1999 (1999-03-23) claims

X

EP 0 832 845 A (JOHNSON & JOHNSON) 1 April 1998 (1998-04-01) claims 1-4

X

WO 03/097526 A (CDG TECHNOLOGY, INC) 27 November 2003 (2003-11-27) page 3, line 27 - line 28; claims; table 2

X

Further documents are listed in the continuation of box C.

X

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

* A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
* E earlier document but published on or after the international filing date
* L a document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
* O a document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
* P a document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* 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.

* Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search: 24 August 2005

Date of mailing of the international search report: 02/09/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HT Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 egp nl, Fac. (+31-70) 340-3016

Authorized officer
Van der Poel, W
<table>
<thead>
<tr>
<th>Category</th>
<th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th>
<th>Relevant to claim No.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 2 482 891 A (ASTON ROYDEN N) 27 September 1949 (1949-09-27) claims; examples</td>
<td>1,11,18, 19</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 3 585 147 A (GILBERT GORDON) 15 June 1971 (1971-06-15) claim 1</td>
<td>1,11,18, 19</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 2003/080317 A1 (SPERONELLO BARRY K ET AL) 1 May 2003 (2003-05-01) claims</td>
<td>1,11,18, 19</td>
</tr>
<tr>
<td>Patent document cited in search report</td>
<td>Publication date</td>
<td>Patent family member(s)</td>
</tr>
<tr>
<td>---------------------------------------</td>
<td>-----------------</td>
<td>-------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td>US 4874489</td>
<td>17-10-1989</td>
<td>NONE</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2002058006 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 5853689 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6174508 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2003077216 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2003082087 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6423209 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6379643 B1</td>
</tr>
<tr>
<td>EP 0832845</td>
<td>01-04-1998</td>
<td>AT 273926 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 747364 B2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 3930597 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2216767 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69730285 D1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 0832845 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2227653 T3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 10152304 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PT 832845 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 2003295327 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1506134 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 03097526 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2004258607 A1</td>
</tr>
<tr>
<td>US 2482291</td>
<td>27-09-1949</td>
<td>NONE</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2004135116 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 2954901 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 0108058 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2399587 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 14060208 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2003521526 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>MX PA02007468 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 0156923 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 200206116 A</td>
</tr>
</tbody>
</table>
A. KLAUSIFZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 CO1B11/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
IPK 7 CO1B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHEN UNTERLAGEN

<table>
<thead>
<tr>
<th>Kategorie</th>
<th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th>
<th>Betr. Anspruch Nr.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>X</td>
<td>das ganze Dokument</td>
<td>11, 11-13, 17-19</td>
</tr>
</tbody>
</table>

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

** Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
* E* Ältestes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausführlich)
* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. August 2005

Name und Postanschrift der Internationalen Rechenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2200 HJ Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 ego nL, Fax: (+31-70) 340-3016

Absenderdatum des internationalen Recherchenberichts

02/09/2005

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W
<table>
<thead>
<tr>
<th>Kategorie</th>
<th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th>
<th>Beitr. Anspruch Nr.</th>
</tr>
</thead>
<tbody>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 2 482 891 A (ASTON ROYDEN N) 27. September 1949 (1949-09-27) Ansprüche; Beispiele</td>
<td>1,11,18, 19</td>
</tr>
<tr>
<td>A</td>
<td>US 3 585 147 A (GILBERT GORDON) 15. Juni 1971 (1971-06-15) Anspruch 1</td>
<td>1,11,18, 19</td>
</tr>
<tr>
<td>Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument</td>
<td>Datum der Veröffentlichung</td>
<td>Mitglied(e) der Patentfamilie</td>
</tr>
<tr>
<td>-------------------------------------------------</td>
<td>---------------------------</td>
<td>-------------------------------</td>
</tr>
<tr>
<td>US 4874489 A</td>
<td>17-10-1989</td>
<td>KEINE</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2002058006 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 5853689 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6174508 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2003077216 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2003082087 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6423289 B1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 6379643 B1</td>
</tr>
<tr>
<td>EP 0832845 A</td>
<td>01-04-1998</td>
<td>AT 273926 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 747364 B2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 3930597 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2216767 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>DE 69730285 D1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 0832845 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ES 2227653 T3</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 10152304 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>PT 832845 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 2003239257 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>EP 1506134 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 03097526 A2</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2004258607 A1</td>
</tr>
<tr>
<td>US 2482891 A</td>
<td>27-09-1949</td>
<td>KEINE</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>US 2004135116 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>AU 2954901 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>BR 0108058 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CA 2399587 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>CN 1406208 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>JP 2003521526 T</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>MX PA02007468 A</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>WO 0156923 A1</td>
</tr>
<tr>
<td></td>
<td></td>
<td>ZA 200206116 A</td>
</tr>
</tbody>
</table>