



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT 63048

C (45) Patentti myönnetty 11 04 1983  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 J 9/22

**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                           |          |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansöknin                                                      | 762821   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                         | 05.10.76 |
| (23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag                                                        | 05.10.76 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                 | 30.06.77 |
| (44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utskriften publicerad | 31.12.82 |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet                                        | 29.12.75 |
| USA(US) 644355                                                                            |          |

(71) Arco Polymers, Inc., 1500 Market Street, Philadelphia, Pennsylvania  
19101, USA(US)

(72) John Joseph Quinlan, Atco, N.J., James Joseph Garland, Aliquippa, Penn.,  
Jose Esteban Granda, Aliquippa, Penn., USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Paisutettavissa oleva, kokkaroitumaton styreenipolymeeri -  
Expanderbar, icke-ihopklumpande styrenpolymer

Esillä oleva keksintö koskee paisutettavissa olevia styreenipolymeeriosasia, jotka eivät kokkaroidu esipaisutuksen aikana ja joille on tunnusomaista, että ne sisältävät paisutusainetta ja pinnalla 0,02-0,05 paino-%, laskettuna polymeerista, hydratoitua kalsiumpolysilikaattia, joka koostuu 73-83 paino-%:sta piidioksidia, alle 1 paino-%:sta alumiinioksidia, 3-7 paino-%:sta kalsiumoksidia ja 9-20 paino-%:sta vettä. Styreenipolymeeriosasten päällystäminen suoritetaan lisäämällä 0,02-0,05 osaa kalsiumpolysilikaattia 100 osaa polymeeriosasia sisältävään vesipitoiseen suspensioon sen jälkeen kun seos on kyllästetty paisutusaineella tai kuiva sekoittamalla polymeeriosaset polysilikaatin kanssa.

Solurakenteisten, muovattujen alhaisen tiheyden omaavien muoviesineiden valmistaminen paisutettavista styreenipolymeeriosasista on hyvin tunnettua. Tällaiset osaset sisältävät yleensä paisutusainetta, joka kiehuu polymeerin pehmenemispisteen alapuolella ja joka saa aikaan osasten paisumisen niitä kuumennettaessa.

Osaset on yleensä esipaisutettu ennen kuin ne johdetaan muottiin paremman sulamisen ja valetun esineen pienemmän tiheysvaihtelun aikaansaamiseksi. Sellaista esipaisutusta kuvataan US-patenttijulkaisuissa 3 023 175 ja 3 577 360.

Nämä esipaisutetut osaset johdetaan muottionteloon, joka määrittelee toivottujen, valmiiden esineiden muodon. Osaset kuumennetaan sen vuoksi yli pehmenemispisteen, minkä jälkeen osaset paisuvat niin että ne täyttävät muottiontelon ja sulavat yhteen.

Ennen muottiin johtamista ilmenevä esipaisutuksen ei-toivottu seuraus on esipaisutettujen osasten pyrkimys kokkaroitua ja muodostaa paakkuja, jotka tekevät osaset sopimattomiksi puristuskäsittelyyn. Näitä paakkuja ei voida kuljettaa sopivalla tavalla käsittelylaitteistoissa ja paakut ovat sopimattomia panostettavaksi mutkikkaan muodon omaaviin muotteihin johtuen siitä, että puristetut esineet eivät riittävän hyvin täytä muotteja. Vaikkakin kohtuullinen täyttö saavutetaan, puristetun esineen tiheydessä voi syntyä vaihteluja ja rakkuloita voi myös esiintyä.

Erilaisia menetelmiä on ehdotettu esipaisutuksen aikana tapahtuvan kokkaroitumisen estämiseksi, mutta kaikkiin näihin on liittynyt tiettyjä ei-toivottavia piirteitä, kuten paisutusaineen nopea menetys, käsitteltyjen rakeiden huono juoksevuus, pölyongelmat, joihin liittyy höyryaukkojen tukkeutuminen ja puristettaessa usein osasten sulavuuden vakava heikkeneminen. US-patenttijulkaisu 3 520 833 kuvaa lesitiinin lisäämistä kyllästettäessä osasia paisutusaineella. Lesitiini antaa kuitenkin puristetuille esineille ei-toivotun hajun. US-patenttijulkaisu 3 462 293 kuvaa osasten päällystämistä polymeerimateriaalilla leijukerrosmenetelmällä. Tähän menetelmään liittyy osasten leijutuksesta ja polymeerilatekseilla päällystämisestä aiheutuvia lisäkustannuksia.

US-patenttijulkaisu 3 444 104 koskee kokkaroitumatonta koostumasta, joka käsittää styreenipolymeerihelmiä, jotka on päällystetty 0,01-0,25 paino-%:lla hydratoitua kalsiumpiialumiinaattia. Aluminaatti koostuu 47-50 %:sta,  $\text{SiO}_2$ , 6-7 %:sta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 29-31 %:sta  $\text{CaO}$  ja 11-13 %:sta  $\text{H}_2\text{O}$ . Käytettäessä mainittua kalsiumpiialumiinaattia ei voida valmistaa alle noin  $16 \text{ kg/dm}^3$ :n tiheyden omaavaa esipaisutettua materiaalia ja kalsiumpiialumiinaatin kokkareiden muodostumista estävä vaikutus on huomattavasti pienempi kuin esillä olevassa keksinnössä käytetyn polysilikaatin.

63048

US-patenttijulkaisussa 2 861 898 kuvataan menetelmää paisutettavien styreenipolymeeriosasten päällystämiseksi 0,1-5,0 paino-%:lla kalsiumsilikaattia, joka on muodostettu in situ päällystämällä ensin kalsiumkloridilla, minkä jälkeen tämän päällysteen annetaan reagoida vesiliukoisen silikaatin kanssa. Julkaisusta ilmenee, että saadaan epätydyttävä tulos, kun polystyreeniä ja kalsiumsilikaattia suoraan kuivasekoitetaan tai sekoitetaan liuoksessa. Julkaisusta ei ilmene, että pienillä määrillä (0,02-0,05 %) kalsiumsilikaattia saavutettaisiin haluttu vaikutus. Mainittu kalsiumsilikaatti, joka on ortosilikaattia  $\text{Ca}_2\text{SiO}_2$  tai metasilikaattia  $\text{CaSiO}_3$ , eroaa lisäksi koostumukseltaan esillä olevassa keksinnössä käytetystä kalsiumpolysilikaatista.

US-patenttijulkaisussa 3 304 274 kuvatun menetelmän mukaan paisutettavat styreenipolymeeriosaset päällystetään 0,5-5,0 paino-%:lla vedetöntä kalsiumsilikaattia. Julkaisussa korostetaan käytetyn määrän 0,5-5,0 paino-% merkitystä sekä sitä, että menetelmä suoritetaan vedettömissä olosuhteissa.

Nyt on havaittu, että alle  $14 \text{ g/dm}^3$  tiheyden omaavia kokkaroitumattomia esipaisutettuja osasia saadaan päällystämällä polymeeriosaset kalsiumpolysilikaatilla käyttämällä kuivasekoitustekniikkaa tai vesipitoista suspensiota sen jälkeen kun osaset on kyllästetty paisutusaineella. Sopivalla polysilikaatilla on seuraava koostumus: 73-83 paino-%  $\text{SiO}_2$ , 3-7 paino-%  $\text{CaO}$ , alle 1 paino-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lopun ollessa vettä.

Esillä olevan keksinnön mukaan voidaan suuri määrä paisutettavissa olevia termoplastisia homopolymeerejä ja sekapolymeerejä tehdä kokkaroitumattomiksi. Polymeerit voivat olla johdettuja vinyyliaromaattisista monomeereista, mukaan lukien styreeni, vinyylitolueeni, isopropyylistyreeni,  $\alpha$ -metyylistyreeni, nukleaariset metyylistyreenit, klooristyreeni, t-butyylistyreeni jne. sekä vinyyliaromaattisen monomeerin sekapolymeroinnilla monomeerien, kuten butadieenin, alkyylimetakrylaattien, alkyliakrylaattien, akrylonitriilin ja maleiinihappoanhydridin kanssa valmistetuista sekapolymeereistä, jolloin vinyyliaromaattinen monomeeri muodostaa ainakin 50 paino-prosenttia sekapolymeeristä. Seuraavassa näitä polymeerejä ja sekapolymeerejä sanotaan styreenipolymeereiksi.

Styreenipolymeerit voidaan tietenkin valmistaa millä tahansa

sa tunnetulla tekniikalla, esimerkiksi suspensio- tai möhkälepolymeroinnilla, niin että osaset saadaan helmien tai rakeiden muodossa.

Polymeeriosasten tekemiseksi paisutettaviksi lisätään paisutusainetta esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 2 983 692 kuvatulla tavalla suspendoimalla osaset veteen suspensointiainesysteemin avulla, esimerkiksi trikalsiumfosfaatilla yhdessä anionisen pinta-aktiivisen aineen kanssa.

Paisutusaineen muodostavat yhdisteet, jotka ovat kaasuja tai jotka tuottavat kaasuja kuumennettaessa. Edullisena pidettyjä paisutusaineita ovat 4-7 hiiliatomia sisältävät alifaattiset hiilivedyt, kuten butaani, pentaani, syklopentaani, heksaani, heptaani, sykloheksaani ja halogenoidut hiilivedyt, joiden kiehumislämpötila on polymeerin pehmenemispisteen alapuolella. Voidaan käyttää näiden aineiden seoksia, esimerkiksi 40-60 % n-pentaania ja 60-40 % trikloorifluorimetaania sisältävää seosta. Kyllästämällä seosta. Kyllästämällä lisätään tavallisesti 3-20 % paisutusainetta 100 osaa kohti polymeeria.

Kyllästäminen suoritetaan yleensä lämpötiloissa, jotka vaihtelevat noin 60-150°C:een. Lämpötilan nousu nopeuttaa kyllästymistä.

Kun kyllästäminen on suoritettu loppuun, polymeeriosasten suspensio jäädytetään huoneenlämpötilaan kyllästettyjen rakeiden erottamiseksi esifaasista. Keksinnössä käyttökelpoinen hydratoitu kalsiumpolysilikaatti on hienojakoista jauhetta, jossa on 73-83 paino-% piidioksidia, 3-7 paino-% kalsiumoksidia, alle 1 paino-% alumiinioksidia, jolloin loppuosa 9-20 paino-% on vettä. Polysilikaatti on käyttökelpoinen määrinä 0,02-0,05 osaa/-100 osaa polymeeriosasia (0,02-0,05 paino-% polymeerin painon perusteella). Paisutettavissa olevat styreenipolymeeriosaset voidaan päällystää hydratoiduilla kalsiumpolysilikaateilla millä tahansa sopivalla tavalla, esimerkiksi kuivasekoittamalla polymeeriosaset polysilikaatin kanssa tavanomaisella kuivasekoituslaitteistolla. Toisen menetelmän mukaan voidaan polysilikaatti lisätä paisutettavissa olevien polymeeriosasten vesipitoiseen suspensioon, jossa osaset on alumperin valmistettu. Edelleen voidaan mistä tahansa polymerointityypistä peräisin olevat kuivatut polymeeriosaset suspendoida vesipitoiseen väliaineeseen osasten kyllästämiseksi paisutusaineella ja polysilikaatti lisä-

tä tähän suspensiolietteeseen kyllästämisen jälkeen mutta ennen kyllästettyjen osasten erottamista.

Päällystetyt, kyllästetyt osaset erotetaan vesipitoisesta faasista tavanomaisilla menetelmillä, kuten suodattamalla, joka suoritetaan varovaisesti niin ettei rakeiden päällyste irtoa. Osaset kuivataan sen jälkeen ilmassa.

Ammattimiehelle on selvää, että esillä olevan keksinnön mukainen päällystysmenettely voidaan soveltaa myös polymeerihiukkasille, jotka sisältävät muita erilaisia lisäaineita, kuten värejä, pigmenttejä, itsesammutusaineita, antistaattisia aineita, pehmentimiä tai sen kaltaisia.

Keksintöä valaistaan seuraavilla esimerkeillä, joissa osat ovat paino-osia ellei toisin ilmaista.

#### Esimerkki 1

Paisutettavissa olevia polystyreenirakeita valmistettiin lisäämällä kolmisiipisellä sekoittimella varustettuun reaktoriin seuraavassa järjestyksessä sekoittaen 100 osaa styreeniä, 0,33 osaa katalyysaattoria (joka koostui 0,23 osasta bentsoyyliperoksidia ja 0,10 osasta t-butyyliperbentsoaattia), 108 osaa vettä, 0,05 osaa tetranatriumpyrofosfaattia olevaa puskuria ja reaktori kuumennettiin 92°C:seen 1,5 tunnissa. Sen jälkeen lisättiin 0,150 osaa suspendointiainetta, hydroksietyyliselluloosaa, ja seosta pidettiin 92°C:ssa vielä 3,5 tuntia. Sen jälkeen lisättiin 0,2 osaa dispergointiainetta, Tween 20 (polyoksietyleenisorbitaanimonolauraatti), ja 1,5 tunnin aikana 8,5 osaa paisutusainetta, n-pentaania. Suspension lämpötila nostettiin sen jälkeen 115°C:seen 0,5 tunnin aikana ja pidettiin 115°C:ssa 4 tuntia monomeerin polymeroinnin ja osasten paisutusaineella suoritettavan kyllästämisen loppuun saattamiseksi. Liete jaettiin kahteen osaan A ja B.

#### Esimerkki 2

Esimerkin 1 osa A jaettiin 5 annokseen. Annos A1 pantiin syrjään. Toiseen osaan A2 lisättiin 100 osaa kohti polymeeriä 0,02 osaa US-patenttijulkaisun 3 444 104 mukaista, kokkaroitumista estävää ainetta, nimittäin amorfista, hydratoitua kalsiumpiialuminaattia (50 % SiO<sub>2</sub>, 7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30 % CaO, 13 % H<sub>2</sub>O), ja lietettä sekoitettiin kolmisiipisellä sekoittimella 15 minuuttia osasten päällystämiseksi perusteellisesti kokkaroitumista estävälle aineella. Sen jälkeen osasista poistettiin vesi ja ne ilmakuivattiin. Kolmanteen osaan A3 lisättiin 0,04 osaa samaa aluminaattia olevaa kokkaroitu-

mista estävää ainetta 100 osaa kohti polymeeria ja lietettä sekoitettiin 15 minuuttia, minkä jälkeen osasista poistettiin vesi ja ne kuivattiin ilmassa. Neljänteen osaan A4 lisättiin 0,02 osaa esillä olevan keksinnön mukaista kokkaroitumista estävää ainetta, so. hydratoitua kalsiumpolysilikaattia ( $83\% \text{ SiO}_2$ ,  $< 1\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $7\% \text{ CaO}$ ,  $> 9\% \text{ H}_2\text{O}$ ) 100 osaa kohti polymeeria ja lietettä sekoitettiin 15 minuuttia, minkä jälkeen osasista poistettiin vesi ja ne ilmakuivattiin. Viidenteen osaan A5 lisättiin 100 osaa kohti polymeeria 0,04 osaa samaa polysilikaattia, lietettä sekoitettiin 15 minuuttia ja polymeeriosaset valmistettiin kuten edellä. Jokainen annos A1-A5 esipaisutettiin erikseen Rodman-esipaisutuslaitteessa, kuten kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 032 175 käyttäen höyryn painetta 0,15 MPa ylipainetta ja virtausnopeutta 90 kg/h kaikissa tapauksissa. Esipaisutetut rakeet, joiden irtotiheys oli  $23 \text{ g/dm}^3$ , poistettiin rakeiden täyttösuppilosta, annettiin kuivua ilmassa paperisäiliössä noin 18 tuntia ja seulottiin sen jälkeen 3,5 meshin 5,6 mm seulan läpi (US-standardi). Kokkaroitumisprosentti määritettiin niiden rakeiden painosta, jotka jäivät seulalle. Osa A1, jossa oli rakeita, jotka eivät sisältäneet kokkaroitumista estävää ainetta, käsitti 3 paino-% kokkaroita. Osat A2 ja A3, joissa olevia rakeita, jotka sisälsivät 0,02 ja vastaavasti 0,04 paino-% kalsiumpiialuminaattia, käsittivät kumpikin 0,1 paino-% kokkareita. Osat A4 ja A5, joissa oli rakeita, jotka sisälsivät 0,02 ja vastaavasti 0,04 paino-% kalsiumpolysilikaattia, eivät antaneet mitään kokkareita. Tietty määrä esipaisutettujen rakeiden kutakin osaa sijoitettiin  $13 \times 13 \times 1 \text{ cm:n}$  muotteihin ja muotit sijoitettiin lämpötilaan  $120^\circ\text{C}$  kuumennetun siirtopuristimen levyjen väliin, missä rakeet kuumennettiin niin että ne paisuivat ja sulivat yhteen. Tiheyden  $19 \text{ g/dm}^3$  omaavan vaahtokappaleen rakeiden yhteensulamisen oli kaikissa tapauksissa erinomainen.

### Esimerkki 3

Esimerkin 1 osa B sentrifugoitiin vesipitoisen väliaineen poistamiseksi. Rakeet pestiin vedellä ja ilmakuivattiin maljoissa. Osan B muodostavat paisutetut polystyreenirakeet jaettiin 5 osaan. Osa B1 pantiin syrjään. Muihin 4 osaan, B2, B3, B4 ja B5 lisättiin taulukossa I esitetyt määrät kokkaroitumista estävää ainetta ja jokainen polystyreenia ja kokkaroitumista estävää ainetta sisältävä osa sekoitettiin huolella nauhasekoittimessa 5 minuut-

tia. Jokainen osa paisutettiin erikseen Rodman-esipaisutuslaitteessa höyrynpaineessa 0,15 Mpa ylipainetta lisäysnopeudella 180 kg/h irtotiheyteen noin 27 g/dm<sup>3</sup>. Esimerkissä 2 esitetyn menetelmän mukaan määritetty kokkareiden määrä on esitetty taulukossa II. Esipaisutettujen rakeiden osat sijoitettiin mitat 13 x 13 x 1 cm:n muotteihin ja muotit sijoitettiin siirtopuristimen levyjen väliin lämpötilassa 120°C, jolloin rakeet kuumentuivat niin että ne paisuivat ja sulivat yhteen. Yhteensulamminen oli hyvä kaikissa tapauksissa.

Taulukko I

| Osa | Lisäys (paino-%)                     | % kokkareita |
|-----|--------------------------------------|--------------|
| B1  | -                                    | 5,0          |
| B2  | aluminaatti <sup>(a)</sup> (0,02)    | 0,8          |
| B3  | " (0,04)                             | 0,5          |
| B4  | polysilikaatti <sup>(b)</sup> (0,02) | 0,1          |
| B5  | " (0,04)                             | 0,0          |

(a) US-patenttijulkaisun 3 444 104 mukainen kalsiumpiialuminaatti

(b) esillä olevan keksinnön mukainen kalsiumpolysilikaatti

Esimerkki 4

Esillä olevassa keksinnössä käytettävällä polysilikaatilla aikaansaadun suuren parannuksen valaisemiseksi on keksintöä verrattu US-patenttiin 3 444 104, jossa käytetään aluminaattia polymeerirakeille, jotka oli päällystetty esimerkissä 3 kuvatulla tavalla. Suoritettiin US-patenttijulkaisun mukainen vakuumiesipaisutus seuraavasti:

Päällystetyt polymeerirakeet sijoitettiin 100-litran sylinterimäiseen vaakasuuntaiseen nauhasekoittimeen, joka oli suunniteltu vakuumia varten ja varustettu höyrykuumennusvaipalla. Päällystettyjen polymeerirakeiden 0,45 kg:n näytteitä syötettiin sekoittimeen määrätyksi ajaksi (taulukko II) 115°C:ssa ja rakeisiin kohdistettiin 640 mm Hg vakuumi, minkä jälkeen vakuumi poistettiin 10 sekunnin aikana, mitä seurasi rakeiden poisotto. Kokkareiden osuus määritettiin seulomalla kuten esimerkissä 2, milloin se oli mahdollista. Näyte 1 ei sisältänyt mitään lisäainetta. Näytteet 2 ja 3 sisälsivät kalsiumpiialuminaattia pitoisuuksina 0,02 ja vastaavasti 0,04 paino-% polymeerista laskettuna. Näytteet 4 ja 5 sisälsivät

kalsiumpolysilikaattia pitoisuuksina 0,02 ja vastaavasti 0,04 paino-%.

Taulukko II

| Aika<br>(min.) | Kokkareita        |     |                   |                           |                   |                           |                   |   |                   |   |
|----------------|-------------------|-----|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---|-------------------|---|
|                | 1                 | 2   | 3                 | 4                         | 5                 |                           |                   |   |                   |   |
|                | g/dm <sup>3</sup> | %   | g/dm <sup>3</sup> | %                         | g/dm <sup>3</sup> | %                         | g/dm <sup>3</sup> | % | g/dm <sup>3</sup> | % |
| 1,50           | -                 | 100 | 23                | 0                         | -                 | -                         | -                 | - | -                 | - |
| 1,75           | -                 | -   | -                 | kiinni-<br>tarttu-<br>nut | -                 | -                         | -                 | - | -                 | - |
| 2,25           | -                 | -   | -                 | -                         | 15,3              | 0                         | -                 | - | -                 | - |
| 2,50           | -                 | -   | -                 | -                         | -                 | kiinni-<br>tarttu-<br>nut | 13,6              | 0 | 13,3              | 0 |

Taulukosta II käy ilmi, että US-patenttijulkaisun 3 444 104 mukainen kokkaroitumista estävä aine on tehoton 1,75 minuutin jälkeen pitoisuuden ollessa 0,02 paino-% ja 2,5 minuutin jälkeen pitoisuuden ollessa 0,04 paino-%. Vaikka aluminaatilla oli kokkaroitumista estävä vaikutus 2,25 minuuttia pitoisuuden ollessa 0,04 paino-%, oli esipaisutetun materiaalin tiheys jatkuvasti korkeampi kuin 14 g/dm<sup>3</sup>. Esillä olevan keksinnön mukainen polysilikaatti antoi kuitenkin 2,5 minuutin kuluttua alle 14 g/dm<sup>3</sup>:n tiheyden omaavaa esipaisutettua materiaalia ja ilman kokkaroitumista.

## Patenttivaatimukset

1. Paisutettavissa olevia styreenipolymeeriosasia, jotka eivät kokkaroidu esipaisutuksen aikana, t u n n e t u t siitä, että ne sisältävät paisutusainetta ja pinnalla 0,02-0,05 paino-%, laskettuna polymeerista, hydratoitua kalsiumpolysilikaattia, joka koostuu 73-83 paino-%:sta piidioksidia, alle 1 paino-%:sta alumiinioksidia, 3-7 paino-%:sta kalsiumoksidia ja 9-20 paino-%:sta vettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaisia styreenipolymeeriosasia, t u n n e t u t siitä, että styreenipolymeeri on polystyreeni.

## Patentkrav

1. Expanderbara styrenpolymerpartiklar, som ej klumpar ihop sig under förexpansion, k ä n n e t e c k n a d e därav, att de innehåller ett jäsmedel och på ytan 0,02-0,05 vikt-% beräknat på polymeren, av ett hydratiserat kalsiumpolysilikat bestående av 73-83 vikt-% kiseldioxid, under 1 vikt-% aluminiumoxid, 3-7 vikt-% kalciumoxid och 9-20 viktprocent vatten.

2. Styrenpolymerpartiklar enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d e därav, att styrenpolymeren är polystyren.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 861 898 (117-100), 3 304 274 (260-2,5), 3 444 104 (C 08 f 47/10).